

Theoretische Untersuchungen der
molekularen Mechanismen
der C-C Kupplungsreaktion auf Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„*Doctor rerum naturalium*“

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt dem

Fachbereich 08 Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

JANNIS JUNG

Die Modellsysteme wurden mit dem Programm VESTA, v3.5.8 und Blender, v3.2 visualisiert. Graphen wurden in OriginPro, v2024b und Molekülstrukturen in Chemdraw v22.2.0 erstellt. Für Abbildungen wurden die Programme GIMP, v2.10.38 und Inkscape, v1.3.2 verwendet.

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Angaben zu auf künstlicher Intelligenz (KI) basierender Hilfen wie ChatGPT oder SchulKI von OpenAI oder Gemini von Google zur Erstellung meiner Dissertation (Zutreffendes angekreuzt):

- Ich habe bei der Erstellung dieses Textes kein KI-Tool verwendet.
- Ich habe ein KI-Tool in den folgenden Bereichen eingesetzt (Mehrfachnennungen möglich):
- Ideen finden, meine Kreativität anregen
 - Verstehen von Konzepten, Recherche von Fakten und Definitionen
 - Optimierung eines von mir verfassten Textes
 - Erstellen ganzer Textpassagen nach meinen Vorgaben

Folgende KI-Tools habe ich verwendet, damit aufgeführte Teile meines Textes von dem Tool wie folgt profitiert haben:

Gießen, den 29. Oktober 2025,

Jannis Jung

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich Frau Prof. Dr. Mollenhauer für ihre stetige Unterstützung meiner Forschungsvorhaben und den regelmäßigen fachlichen Austausch danken. Es war mir möglich, diese Arbeit in ihrer Arbeitsgruppe zu schreiben und ich bin dankbar für die wertvollen Erfahrungen, die ich in dieser Arbeitsgruppe machen durfte.

Ich danke Herrn Prof. Dr. André Schirmeisen für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie für den konstruktiven Austausch im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes der Arbeitsgruppen Schirmeisen, Mollenhauer und Wegner. Gleichermaßen danke ich auch Herrn Prof. Dr. Hermann A. Wegner, wie auch für seine Bereitschaft meiner Prüfungskommission anzugehören. Als weiteren Teil der Prüfungskommission bin ich ebenfalls Herrn Prof. Dr. Simone Sanna dankbar.

Insbesondere möchte ich meinen Dank an Herrn Prof. Dr. Qigang Zhong und Herrn Dr. Daniel Kohrs richten, mit welchen ich im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes intensiv zusammengearbeitet habe und die mich mit ihrer Expertise im Bereich der Oberflächenphysik und organischen Chemie bereichert haben.

Für die Finanzierung dieses Forschungsprojektes danke ich an dieser Stelle auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie dem LOEWE Programms des Landes Hessen im Rahmen der LOEWE-Schwerpunktgruppe PriOSS (Principles of On-Surface Synthesis).

Herrn Prof. Dr. Richard Dronskowski gilt mein Dank für seine Unterstützung bei der Anwendung und Auswertung des von ihm mitentwickelten LOBSTER-Programms, welches in dieser Arbeit Verwendung fand. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Tobias Schlöder dafür, dass er mich in die Grundlagen des quantenchemischen Rechnens eingeführt und mich während meiner Studienzeit betreut hat. Seine initialen Untersuchungen bildeten den Ausgangspunkt für meine Forschung im Rahmen dieser Arbeit.

Selbstverständlich geht ein großer Dank an alle meine Arbeitskollegen aus der AG Mollenhauer (Herr Dr. Sebastian Schwan, Herr Dennis S. Pietruschka, Herr Dr. Pascal Henkel, Frau Alix Kaczmarek, Herr Linus Pohl, Herr Dr. Aleksandr Zaichenko, Herr Dr. Andreas Achazi,

Frau Dr. Kangli Wang), die durch viele unterhaltsame Gespräche für eine sehr gute Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Auch haben sie mich bei den verschiedensten Aufgaben unterstützt und beraten. Die gemeinsamen Pausen waren ein Quell intensiver fachlicher Diskussionen und Ideen.

Nicht zuletzt möchte ich auch meiner Familie, Freunden und allen weiteren hier nicht namentlich erwähnten Personen danken, die mich auf meiner universitären Laufbahn begleitet und unterstützt haben.

ZUSAMMENFASSUNG

Dank der Entwicklung der Rastersondenmikroskopie ist es möglich geworden Reaktionen von Molekülen auf Oberflächen zu beobachten und zu steuern. Das daraus erwachsene Feld der oberflächengestützten Chemie ermöglicht es geordnete molekulare Netzwerke zu konstruieren, welche in Zukunftstechnologien wie der molekularen Elektronik Verwendung finden könnten. Durch experimentelle Studien konnten bereits verschiedene geeignete Reaktionsmechanismen zur Konstruktion molekularer Netzwerke, wie beispielsweise die Ullmann-Kupplung, untersucht werden, bei der neue C-C Bindungen geknüpft werden. Allerdings sind noch viele Aspekte auf dem Gebiet dieser zweidimensionalen Reaktionsmechanismen ungeklärt und Gegenstand von Grundlagenforschung. Die Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche und deren Einfluss auf Reaktionsbarrieren, die Stabilität von Intermediaten und mögliche Nebenreaktionen hängen von einer Vielzahl verschiedener Faktoren ab. Dazu zählen neben der Wahl der Moleküle und Metalle auch die Beschaffenheit der Oberfläche, wie das Vorliegen von Adatomen, oder die Adsorptionsposition der Moleküle. In dieser Arbeit wurden am Beispiel verschiedener Modellsysteme aus Arylhalogeniden auf Münzmetalloberflächen die Reaktionsmechanismen von Ullmann-artigen C-C Kupplungsreaktionen untersucht und Adsorptionsstrukturen sowie die organometallischen Bindungen analysiert. Hierzu wurden sowohl Methoden basierend auf der Dichtefunktionaltheorie als auch semiempirische Methoden verwendet, um Adsorptionsstrukturen zu bestimmen, zu analysieren und Reaktionsbarrieren zu berechnen.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte anhand von halogeniertem Naphthalen theoretisch dargelegt werden, dass die Stabilität von organometallischen Netzwerken auf einer Silberoberfläche aufgrund der organometallischen Bindung besonders hoch ist, was folglich die Selbstassemblierung und Ordnung von Netzwerken begünstigt. Gold hingegen zeigt als Resultat aus den relativistischen Effekten ein deutlich anderes Bindungsverhalten der organometallischen Bindung als Kupfer und Silber, was zu einer reduzierten Reaktionsbarriere der C-C Kupplung und somit zu instabilen organometallischen Netzwerken auf Gold führt. Im zweiten Teil wurde eine Methode zur schnellen Bestimmung einer optimalen Adsorptionsposition der Moleküle entwickelt, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur Bestimmung komplexerer molekularer Adsorptionsstrukturen verwendet wurde. Im dritten und vierten Teil konnten die Reaktionsmechanismen von Ullmann-artigen intramolekularen Reaktionen verschiedener Phenyl-naphthalen-Derivate zu Fluoranthren aufgeklärt werden. Hierbei konnte in Kooperation mit experimentellen Arbeiten ein katalytischer Einfluss von Wasserstoffradikalen auf Dehydrierungsreaktionen nachgewiesen werden. Im fünften Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Simulation von AFM-Messungen miteinander und mit experimentellen Messungen der Moleküle aus dem dritten Teil verglichen. Eine vollständige Strukturoptimierung des Modellsystems unter Einfluss der AFM-Spitze konnte die Bewegung des Moleküls während der Messung simulieren.

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Oberflächen bei und erklären unbekannte Reaktionspfade. Sie sind Teil eines Fundaments, das genutzt werden kann, um Arbeitsabläufe zu optimieren und bessere Prognosen zur gezielten Entwicklung molekularer Netzwerke zu ermöglichen.

ABSTRACT

Thanks to the development of scanning probe microscopy, it has become possible to observe and control the reactions of molecules on surfaces. The evolving field of on-surface chemistry makes it possible to construct highly ordered molecular networks, which could be used in future technologies such as molecular electronics. Various suitable reaction mechanisms for the construction of molecular networks, such as the Ullmann coupling, in which new C-C bonds are formed, have already been investigated through experimental studies. However, many aspects in the field of two-dimensional reaction mechanisms are still unclear and subject to basic research. The reaction barriers, the stability of intermediates and possible side reactions from the interaction of molecules with a surface depend on a variety of different factors. In addition to the choice of molecules and metals, these also include the structure of the surface, such as the presence of adatoms, or the adsorption position of the molecules. In this work, the reaction mechanisms of Ullmann-type C-C coupling reactions were investigated and the adsorption structures as well as the organometallic bonds were analyzed using various model systems of aryl halides on coinage metal surfaces. For this purpose, density functional theory as well as semi-empirical methods were used to determine and analyze adsorption structures as well as to calculate reaction barriers.

In the first part of this work, it was theoretically demonstrated using halogenated naphthalene that the stability of organometallic networks on a silver surface is particularly high due to the organometallic bond, which consequently results in highly ordered self-assembled networks. Gold, on the other hand, shows a different bonding behavior of the organometallic bond than copper and silver do. This is a result of the relativistic effects, which leads to a reduced reaction barrier of the C-C coupling and thus to unstable organometallic networks on gold. In the second part, a method was developed for quick determination of an optimal adsorption position of molecules, which was used in the further course of this work to determine more complex molecular adsorption structures. In the third and fourth parts the reaction mechanisms of Ullmann-type intramolecular reactions of various phenylnaphthalene derivatives to fluoranthene could be elucidated. Here, in cooperation with experimental studies, a catalytic influence of hydrogen radicals on dehydrogenation reactions could be demonstrated. In the fifth part of this work, different methods for simulating AFM measurements were compared with each other and with experimental measurements of the molecules from the third part. A full structural optimization of the model system under the influence of an AFM tip was able to simulate the movement of the molecule during the measurement.

The results of this work contribute to the understanding of physical interactions between molecules and surfaces and were able to explain unknown reaction pathways. They are part of a foundation that can be used to optimize workflows and enable better predictions for the development of specialized molecular networks.

PUBLIKATIONSLISTE

a) Publierte Arbeiten:

- [1] C. Gawlig, **J. Jung**, D. Mollenhauer, S. Schindler, Synthesis and characterization of copper complexes with tripodal ligands bearing amino acid groups, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2021), **647**, 951.
- [2] J.-N. Luy, P. Henkel, D. Grigjanis, **J. Jung**, D. Mollenhauer, R. Tonner-Zech, Bonding character of intermediates in on-surface Ullmann reactions revealed with energy decomposition analysis, *J. Comput. Chem.* (2023), **44(3)**, 179.
- [3] E. Franz, **J. Jung**, A. Kunz, H. A. Wegner, O. Brummel, D. Mollenhauer, J. Libuda, How Adsorption Affects the Energy Release in an Azothiophene-Based Molecular Solar–Thermal System, *J. Phys. Chem. Lett.* (2023), **14, 6**, 1470–1477. Kapitel 5.2.3
- [4] **J. Jung**, D. Mollenhauer, Theoretical Studies of the Mechanism of Ullmann Coupling of Naphthyl Halogen Derivatives to Binaphthyl on Coinage Metals, *J. Phys. Chem. C* (2023), **127, 41**, 20284–20300. Kapitel 5.1
- [5] Q. Zhong, **J. Jung**, D. Kohrs, L. A. Kaczmarek, D. Ebeling, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, Deciphering the Mechanism of On-Surface Dehydrogenative C–C Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* (2024), **146, 3**, 1849–1859. Kapitel 5.3

b) Eingereichte Manuskripte:

- [6] **J. Jung**, D. Mollenhauer, Theoretical Analysis of the Organometallic Bond of Naphthyl Radicals in Ullmann Coupling on coinage metal (111) surfaces. Kapitel 5.1

c) Einzureichende Manuskripte:

- [7] **J. Jung**, D. Mollenhauer, Method assessment of GFN1-xTB and GFN-FF on molecule to metal surface interaction and application for a global minimum search algorithm. Kapitel 5.2
- [8] Q. Zhong, **J. Jung**, D. Kohrs, D. Ebeling, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, Intramolecular radical-radical coupling by atomic manipulation and room-temperature annealing on metal surfaces. Kapitel 5.4

FACHKONFERENZBEITRÄGE

- [I] **J. Jung**, T. Ohto, H. Tada, D. Mollenhauer, First Principles Studies of Thermopower Properties of π -Conjugated Organometallic Complexes in Single Molecule Junctions, *Posterpräsentation* bei der „120th Bunsen-Tagung“, Regensburg, Deutschland.
- [II] **J. Jung**, Q. Zhong, D. Kohrs, D. Ebeling, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, D. Mollenhauer, Global Minimum Search of Molecular Adsorption Positions on Metal Surfaces by Combining a Monte Carlo Algorithm and an Extended Tight-binding Approach, *Posterpräsentation* beim “57th Symposium on Theoretical Chemistry”, Würzburg, Deutschland. Kapitel 5.2
- [III] **J. Jung**, Q. Zhong, D. Kohrs, D. Ebeling, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, D. Mollenhauer, Determination of the Best Adsorption Position of Molecules on Metal Surfaces using a Monte Carlo-based Algorithm at the Semiempirical Level of Theory, *Posterpräsentation* bei der “6th Psi-k Conference”, Lausanne, Schweiz. Kapitel 5.2
- [IV] **J. Jung**, D. Mollenhauer, Understanding Organometallic Bonds in On-Surface Ullmann Coupling Reactions by Using the Projected COHP Method, *Vortragspräsentation* bei der „121th Bunsen-Tagung“, Gießen, Deutschland. Kapitel 5.1

INHALTSVERZEICHNIS

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	I
DANKSAGUNG.....	II
ZUSAMMENFASSUNG.....	IV
ABSTRACT	V
PUBLIKATIONSLISTE	VI
FACHKONFERENZBEITRÄGE	VII
INHALTSVERZEICHNIS	VIII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XI
1. EINLEITUNG	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzungen und untersuchte Reaktionen.....	3
2. GRUNDLAGEN DER OBERFLÄCHENSYNTHESE	5
2.1 Ullmann-Kupplung in der Flüssigphase	6
2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM)	8
2.3 Ullmann-Kupplung auf Oberflächen	12
2.4 Weitere C-C Kupplungsreaktionen	16
2.5 Aktueller Stand und Fragestellungen.....	18
3. THEORETISCHE METHODEN DER OBERFLÄCHENSIMULATION	20
3.1 Vielteilchenproblem	21
3.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	23
3.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme	24
3.2.2 Kohn-Sham-Formalismus	25
3.2.3 Austausch-Korrelations-Funktional	27
3.2.4 Dispersionskorrektur	29
3.3 DFT in der Beschreibung periodischer Systeme.....	30
3.3.1 Ebener-Wellen-Ansatz.....	30
3.3.2 Pseudopotentiale.....	32

3.3.3	Projektion.....	33
3.4	Semiempirische <i>Tight Binding</i> Methoden	37
3.5.1	<i>Extended Tight Binding</i> (xTB).....	39
3.5	Simulationen und Optimierungsalgorithmen	40
3.5.1	Strukturrelaxation	40
3.5.2	Reaktions- und Diffusionsbarrieren mittels der NEB-Methode	41
3.5.3	Monte-Carlo Simulationen und simulierte Abkühlung.....	43
3.5.4	Simulation von Rastersondenmikroskopie	45
3.6	Modellierung von Oberflächen.....	48
3.7	Adsorptions-, Reaktions-, und relative Energien.....	49
4.	REAKTIONEN UND MODELLSYSTEME	52
4.1	Einfach halogenierte Naphthalen-Derivate	52
4.2	1-Bromo-8-phenylnaphthalen.....	58
4.2.1	Aufklärung des Reaktionsmechanismus.....	59
4.2.2	Simulation mittels AFM-xTB und AFM-DFT.....	61
4.2.3	Parameter für den GMAPF-Algorithmus	63
4.3	1-Bromo-8-(2-bromophenyl)naphthalen	64
4.4	Weitere molekulare Präkursoren	66
4.4.1	4,4“-diiodo-2‘,5‘-di-(8-bromo-1-naphthyl)-p-terphenyl.....	66
4.4.2	1,3,5-Tri(1-bromo-8-naphthyl)benzol.....	67
4.4.3	Benzo(c)phenanthren-Derivate	68
4.4.4	3-Cyanophenylazothiophen	69
4.4.5	Azaborin-Derivate	69
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	71
5.1	Mechanismus der Ullmann-Kupplung an Naphthylhalogeniden	71
5.1.1	Adsorption des Präkursors	71
5.1.2	Dehalogenierung	76
5.1.3	Oberflächenstabilisierte Radikale	78

5.1.4	Diffusion der oberflächenstabilisierten Radikale	85
5.1.5	Organometallische Dimere	86
5.1.6	C-C Kupplungsreaktion.....	92
5.1.7	Adsorbiertes Binaphthalen und Desorption	95
5.1.8	Bindungsanalyse der organometallischen Bindung	97
5.1.9	Bildung von Adatomen unter dem Einfluss von Radikalen	107
5.1.10	Zusammenfassung und Interpretation	111
5.2	Globales Minimum der Adsorptionsposition organischer Moleküle	114
5.2.1	Der Algorithmus	115
5.2.2	Vergleich mit AFM-Messungen	120
5.2.3	Anwendung auf weitere molekulare Präkursoren	122
5.2.4	Zusammenfassung und Interpretation	128
5.3	Aufklärung der intramolekularen C-C Kupplungsreaktion von BPN.....	129
5.3.1	Adsorption und C-C Kupplung	129
5.3.2	Dehydrierungsreaktion	137
5.3.3	Zusammenfassung und Interpretation	142
5.4	Einfluss der Adsorptionsposition auf den Mechanismus von BBPN.....	144
5.4.1	Intermediate.....	144
5.4.2	Reaktionspfade	148
5.4.3	Zusammenfassung und Interpretation	150
5.5	AFM-Simulationen	151
5.5.1	Vergleich der Abstände zwischen Spitze und Substrat bei AFM-xTB..	151
5.5.2	Vergleich von AFM-xTB, AFM-DFT und AFM-PPM.....	152
5.5.3	Zusammenfassung und Interpretation	157
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	158
	LITERATURVERZEICHNIS	161
	ANHANG	i

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

(E)-syn-AZO	(E)-3-Cyanophenylazothiophen mit cis-Anordnung des S-C-N-N Abschnitts
(E)-anti-AZO	(E)-3-Cyanophenylazothiophen mit trans-Anordnung des S-C-N-N Abschnitts
(Z)-syn-AZO	(Z)-3-Cyanophenylazothiophen mit cis-Anordnung des S-C-N-N Abschnitts
(Z)-anti-AZO	(Z)-3-Cyanophenylazothiophen mit trans-Anordnung des S-C-N-N Abschnitts
1,12BrBcPA	1,12-Dibromobenzo(c)phenanthren
1BrBcPA	1-Bromobenzo(c)phenanthren
AB-Benzol	1,2-Dihydro-1,2-azaborin
AB-Dewar	2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en
AE	engl. <i>all-electron</i>
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
AFM-DFT	AFM-Simulation basierend auf DFT-Rechnungen
AFM-PPM	AFM-Simulation basierend auf dem klassischen <i>Probe Particle Model</i>
AFM-xTB	AFM-Simulation basierend auf GFN1-xTB-Rechnungen
AM-AFM	Amplitudenmodulation (engl. <i>amplitude modulation</i>) AFM
Ar-	Arylgruppe in der Strichformel
B3LYP	Becke-3-parameter-Lee-Yang-Parr
BBPN	1-Bromo-8-(2-bromophenyl)naphthalen
BBPN (cis)	BBPN adsorbiert auf Ag(111) mit (cis)-Orientierung der Bromatome
BBPN (trans)	BBPN adsorbiert auf Ag(111) mit (trans)-Orientierung der Bromatome
BcPA	Benzo(c)phenanthren
BOA	Born-Oppenheimer-Näherung (engl. <i>Born-Oppenheimer approximation</i>)
BPN	1-Bromo-8-phenylnaphthalen
BPN-1R (cis)	Intermediat von BBPN (cis) nach Dissoziation des an Naphthyl gebundenen Bromatoms.
BPN-1R (trans)	Intermediat von BBPN (trans) nach Dissoziation des an Naphthyl gebundenen Intermediats
BPN-2R	Intermediat von BBPN (cis) und BBPN (trans) nach Dissoziation des an Phenyl gebundenen Intermediats
CC	engl. <i>coupled cluster</i>
CCSD(T)	<i>Coupled cluster</i> mit einfacher (<i>singles</i>) und doppelter (<i>doubles</i>) Anregung und störungstheoretisch berechneter dreifachen Anregung (<i>triples</i>)
CG	Konjugierte Gradientenmethode (engl. <i>conjugated gradients</i>)
CHG	Räumliche Verteilung der Ladungsdichte aus einer VASP-Rechnung
CI-NEB	engl. <i>Climbing image nudged elastic band</i>

COHP	Kristallorbital Hamilton-Population (engl. <i>Crystal Orbital Hamilton Population</i>)
COOP	Kristallorbital Überlapp-Population (engl. <i>Crystal Orbital Overlap Population</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i>)
DFTB	engl. <i>density functional tight binding</i>
DFT-D(2,3,4)	Dispersionskorrektur nach Grimme in 1 (2,3,4) Version
DFT-D3 (BJ)	Dispersionskorrektur D3 mit Becke-Johnson Dämpfung (engl. <i>damping</i>)
DIDBrNTP	4,4'-Diiodo-2',5'-Di-(8-bromonaphthyl)-p-terphenyl
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>density of states</i>)
FA	Fluoranthen
fcc	Kubisch-flächenzentriert (engl. <i>face centered cubic</i>)
FM-AFM	Frequenzmodulation (engl. <i>frequency modulation</i>) AFM
GFN	Geometrie, Vibrationsfrequenzen und nicht-kovalente Wechselwirkungen (engl. <i>geometries, vibrational frequencies and noncovalent interactions</i>)
GGA	Verallgemeinerte Gradientennäherung (engl. <i>generalized gradient approximation</i>)
GMAPF	Suchalgorithmus für das Globale Minimum möglicher Adsorptionspositionen (engl. <i>global minimum adsorption position finder</i>)
GP	Brottobesetzung (engl. <i>gross population</i>)
hcp	Hexagonal dichteste Packung (engl. <i>hexagonal close packing</i>)
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LBFGS	<i>Limited-memory</i> Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (engl. <i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LCAO-CO	LCAO-Kristallorbitale (engl. <i>crystal orbitals</i>)
LCAO-MO	LCAO-Molekülorbitale (engl. <i>molecular orbitals</i>)
LDA	Lokale Dichtenäherung (engl. <i>local density approximation</i>)
LDOS	Lokale Zustandsdichte (engl. <i>local density of states</i>)
LSO	Löwdins symmetrische Orthogonalisierung (engl. <i>Löwdin's symmetric orthogonalization</i>)
M_(ad)	(111)-Oberfläche (mit Adatom) eines Münzmetalls (Cu, Ag oder Au)
MC	Monte-Carlo
MD	Molekulardynamik
MEP	Minimaler Energiepfad (engl. <i>minimal energy path</i>)
NEB	engl. <i>nudged elastic band</i>
n,n-BiNp	n,n'-Binaphthyl (n: 1, 2)
nc-AFM	Kontaktloses (engl. <i>non-contact</i>) AFM
Np	Naphthalen/Naphthyl
nR-Np	Naphtylradikale mit dem radikalischem C-Atom an der Position n (n: 1, 2)
nX-Np	Halogenderivate des Naphthalen (n: 1, 2 – X: Br, I)

oop-	Aus der Ebene zeigend (engl. <i>out-of-plane</i>)
PAW	engl. <i>projector augmented wave</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
pDOS	Projizierte Zustandsdichte (engl. <i>projected density of states</i>)
p(I)COHP	Projizierte [integrierte (bis E_F)] Kristallorbital Überlapp-Population
PN-1,2R	Intermediat von BBPN (cis) und BBPN (trans) nach Dissoziation beider Bromatome
PP	Pseudopotential
PPM	engl. <i>Probe Particle Model</i>
PS	Pseudoraum (engl. <i>Pseudospace</i>)
RC-AB-Benzol	2-mesityl-1-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)-1,2-azaborinin
RC-AB-Dewar	3-mesityl-2-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)-2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en
RPA	engl. <i>random phase approximation</i>
RSi-AB-Benzol	1-(tert-butyl dimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-azaborinin
RSi-AB-Dewar	2-(tert-butyl dimethylsilyl)-3-mesityl-2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en
SCC-DFTB	Selbstkonsistente Ladung Erweiterung zweiter Ordnung DFTB (engl. <i>second-order self-consistent charge extension</i>), auch bekannt unter DFTB2
SCF	Selbstkonsistentes Feld (engl. <i>self-consistent-field</i>)
SPM	Rastersondenmikroskopie (engl. <i>scanning probe microscopy</i>)
SQM	Semiempirische quantenmechanische (-Methoden)
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. <i>scanning tunneling microscopy</i>)
TBrNB	1,3,5-Tri(1-bromo-8-naphthyl)benzol
UHV	Ultrahochvakuum
vdW-DF	Van-der-Waal Dichtefunktional
X-	Halogenatom in Strichformel
XC	Austausch-Korrelation (engl. <i>exchange-correlation</i>)
xTB	engl. <i>extended tight binding</i>

1

EINLEITUNG

1.1 Motivation

Die Gesellschaft von heute ist nicht mehr ohne Mikrochips vorstellbar. Von hochmodernen Hochleistungsrechnern über alltägliche Computer und Unterhaltungselektronik bis hin zu simplen Haushaltsgeräten sind Mikrochips heutzutage in nahezu jedem modernen Produkt verbaut. Die Chips basieren auf elektronischen Schaltkreisen, welche aus verschiedenen Einheiten wie Dioden und Transistoren aufgebaut sind. Insbesondere die Anzahl an Transistoren ist ein wichtiger Faktor in der Rechenleistung von Mikrochips. Die Miniaturisierung von Transistoren ist daher seit Beginn der Computertechnologie ein aktives Ziel von Forschung, um die Menge an Transistoren auf einer Fläche zu erhöhen. Dies wurde von Gordon E. Moore in dem bekannten Mooreschen Gesetz verdeutlicht, in welchem er 1965 prognostizierte, dass sich die Komplexität von Schaltkreisen mit minimalen Komponentenkosten jedes Jahr verdoppelt.¹ Diese selbsterfüllende Prophezeiung konnte länger als von den meisten erwartet aufrecht erhalten werden, doch inzwischen kommt das Mooresche Gesetz an seine Grenzen und die Kurve flacht sich ab.^{2,3} Dies liegt darin begründet, dass die Transistoren, welche bisher in einem *top-down* Verfahren mit lithographischen Methoden hergestellt werden, inzwischen eine Größe von nur noch wenigen Nanometern besitzen. Für einen Halbleiter entsteht dadurch das Problem, dass physikalische Eigenschaften auf dem makroskopischen Bereich durch nanoskopische Effekte beeinflusst werden können, wodurch die Bauteile nicht weiter verkleinert werden können, ohne die benötigten physikalischen Eigenschaften zu verlieren.

Eine Möglichkeit die Limitationen konventioneller Halbleitertechnologie zu umgehen, ist der Aufbau elektronischer Schaltkreise durch einen *bottom-up* Ansatz mit molekularen Bauteilen. Diese Idee geht zurück auf Aviram und Ratner, welche bereits 1974 vorgeschlagen haben elektronische Bauteile durch organische Moleküle zu ersetzen.⁴ Dies würde es ermöglichen, Transistoren auf der Angström-Skala zu konstruieren und die Leistungsfähigkeit von Mikrochips massiv zu steigern. Allerdings konnten nach dem Erscheinen ihrer Ideen über viele Jahre hinweg nur wenige Fortschritte in dem Feld der molekularen Nanoelektronik erreicht werden, was unter anderem an den mangelnden Messmethoden zu dieser Zeit lag.

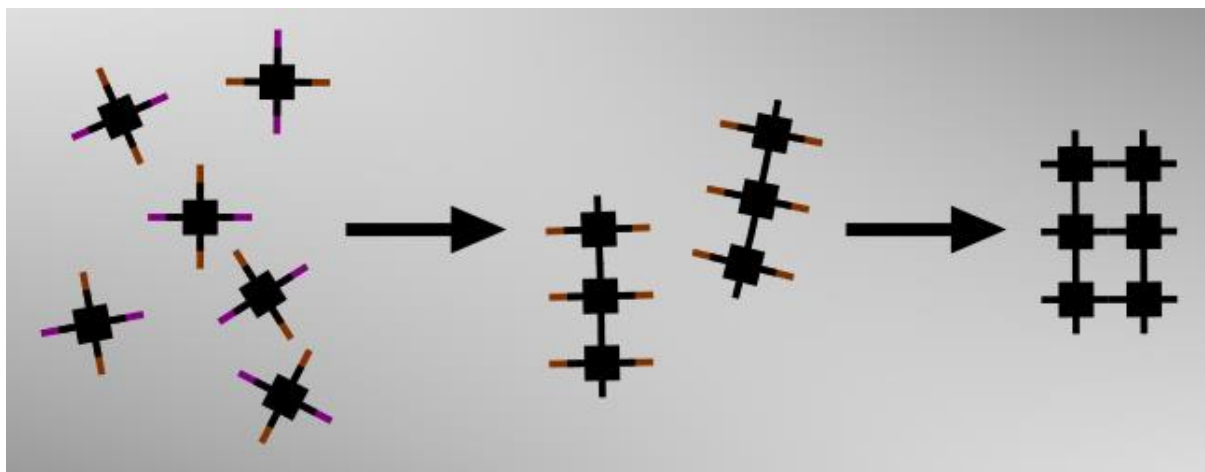


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Bildung zweidimensionaler organischer Netzwerke aus Präkursor-Molekülen auf einer Oberfläche. Die Reaktion kann in mehreren Schritten zunächst aus den einzelnen Molekülen eindimensionale Ketten erstellen, die sich dann zu geordneten zweidimensionalen Netzwerken formieren. Braune und lila Striche stehen repräsentativ für die Halogene Brom und Iod, während Schwarz ein beliebiges Aryl mit C-C Bindungen darstellt

Erst mit der Entwicklung von modernen Methoden in der Rastersondenmikroskopie wurde es möglich einzelne Moleküle auf Oberflächen bis hin zu atomarer Auflösung zu messen und zu visualisieren.⁵ Dadurch kann gezielt der Aufbau molekularer Netzwerke beobachtet und zu Teilen auch kontrolliert werden. Einen wichtigen Schritt zum Aufbau molekularer Schaltkreise stellt dabei die Konstruktion geordneter molekularer Netzwerke aus Präkursor-Molekülen dar, welche mit verschiedenen Reaktionsmechanismen miteinander verbunden werden.⁶

Allerdings liegen die meisten Studien noch immer im Bereich der Grundlagenforschung und untersuchen Reaktionsmechanismen, Bindungsverhalten und Selbstassemblierung auf der Suche nach geeigneten Systemen aus Präkursor-Molekülen und Oberflächen. Eine prominente Methode ist die Ullmann-Kupplung, bei der Arylhalogenide durch gezielte Verwendung verschiedener Halogene über neue C-C Bindungen miteinander verbunden werden können (siehe Abbildung 1.1).⁷ In den letzten Jahren konnten bereits viele Fortschritte bei der Kontrolle von Oberflächenreaktionen, insbesondere der Ullmann-Kupplung, erzielt werden. So zum Beispiel können durch Variation von Temperatur und Oberflächenmaterial verschiedene Nanostrukturen erstellt werden.^{8,9} Jedoch sind die tieferliegenden physikalischen Hintergründe für das Reaktionsverhalten noch weitgehend unerforscht und benötigen die Unterstützung theoretischer Untersuchungen um bessere Prognosen für die Erstellung effizienter Systeme zu ermöglichen. Dies ist die Motivation für dieses Projekt, bei dem die Ullmann-Kupplung und ähnliche C-C Kupplungsreaktionen mit theoretischen Methoden untersucht, die organometallischen Bindungen analysiert und Reaktionsmechanismen auf Metalloberflächen aufgeklärt werden. Um Experiment und Theorie miteinander in Einklang zu bringen, werden ebenfalls Simulationen von Rastersondenmikroskopie durchgeführt.

1.2 Zielsetzungen und untersuchte Reaktionen

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in fünf Abschnitte unterteilt, welche sich teilweise in der Wahl der Modellsysteme überschneiden, jedoch thematisch nach den Forschungsschwerpunkten aufgeteilt sind. Nachdem in Kapitel 2 und 3 die Grundlagen erläutert werden, werden in Kapitel 4 die untersuchten Modellsysteme vorgestellt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse vorgestellt und ausgewertet. Alle Unterpunkte der Untersuchungen sind darauf ausgelegt das Verständnis von C-C Kupplungsreaktionen zu vertiefen und effizientere Untersuchungsmethoden zu entwickeln. Eine Übersicht über die Verknüpfung der einzelnen Abschnitte ist in Abbildung 1.2 visualisiert.

In dem ersten und umfangreichsten Abschnitt (5.1) werden die Untersuchungen des Reaktionsmechanismus von einfach halogenierten Naphthalen-Derivaten auf Cu(111)-, Ag(111)-, und Au(111)-Oberflächen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) dargelegt. Diese können über eine Ullmann-Kupplung zu Binaphthalen reagieren. Das Ziel der Untersuchung war es, ein vollständiges Bild der Reaktionsschritte zu erhalten und Unterschiede in den Trends auf verschiedenen Oberflächen und mit verschiedenen Präkursor-Molekülen herauszuarbeiten. Dazu gehört auch die Analyse der Strukturen und des Bindungsverhaltens. Eine Separation der organometallischen Bindung in ihre orbitalen Bindungsbeiträge ermöglicht detailliertere Informationen über das Verhalten wichtiger Intermediate der oberflächenkatalysierten Ullmann-Kupplung. Zudem wird der Einfluss von Adatomen auf den Mechanismus und deren Bildung während der Reaktion untersucht.

In dem zweiten Abschnitt (5.2) liegt der Fokus auf der Aufklärung der bevorzugten Adsorptionsstruktur. Insbesondere für größere Moleküle kann der Aufwand zur Bestimmung der korrekten energetisch niedrigsten Adsorptionsstruktur erheblich sein. Deshalb wurde ein Algorithmus entwickelt, welcher mittels semiempirischer Methoden und einer simulierten Abkühlung die optimale Adsorptionsstruktur mit geringem Rechenaufwand finden kann. Es war das Ziel, diesen Algorithmus für weitere Projekte an verschiedenen Modellsystemen zu verwenden und somit Projektablaufe zu optimieren. Langfristig könnte dieser auch zum Screening größerer Datensätze verwendet werden.

Die Untersuchungen im dritten Abschnitt (5.3) sind in Kooperation mit den experimentellen Arbeitsgruppen von Prof. André Schirmeisen und Prof. Hermann A. Wegner entstanden.¹⁰ Das Molekül 1-Bromo-8-phenylnaphthalen wurde auf Cu(111)- und Ag(111)-Oberflächen aufgebracht, wodurch eine intramolekulare Reaktion zu Fluoranthen beobachtet werden konnte. Ziel der theoretischen Arbeiten war es, den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Dieser Mechanismus ähnelt der Ullmann-Kupplung, enthält jedoch Reaktionsschritte, die eine Aufarbeitung durch Methoden der Dichtefunktionaltheorie benötigen. Insbesondere die Dehydrierungsreaktion eines überschüssigen Wasserstoffatoms musste detailliert aufgeklärt werden.

In der zuvor genannten Kooperation wurde auch eine weitere Reaktion untersucht, welche im vierten Abschnitt (5.4) vorgestellt wird. Hierbei wurde eine geringe Variation des Präkursor-Moleküls zu 1-Bromo-8-(2-bromophenyl)naphthalen vorgenommen. Obwohl das finale Reaktionsprodukt ebenfalls Fluoranthen ist, zeigten sich bei der Messung der Intermediate deutliche Unterschiede in dem Reaktionsmechanismus. Interessant waren vor allem die experimentell beobachteten verschiedenen Reaktionspfade, die von der initialen Adsorptionsstruk-

tur des Präkursor-Moleküls abhängen. Semiempirische Methoden sowie die Dichtefunktionaltheorie wurden genutzt, um die experimentellen Ergebnisse zu untermauern und den Reaktionspfad aufzuklären.

Der fünfte Abschnitt (5.5) behandelt die Methoden der Simulation von Rasterkraftmikroskopie-Messungen. Diese Simulationen sind wichtig, um experimentell erhaltene Bilder mit theoretischen Modellen zu vergleichen. Dafür ist es aber notwendig, dass die Simulationen die realen Bedingungen der Messung bestmöglich wiedergeben. Obwohl es bereits gute Modelle zur Simulation von Rasterkraftmikroskopie gibt (wie beispielsweise das *probe particle* Modell) haben diese oftmals das Problem, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat und Messspitze rein klassisch berechnet wird. Das Ziel dieses Projektes war es, Simulationen von AFM-Messungen mit Dichtefunktionaltheorie und semiempirischen Methoden durchzuführen und Vor- und Nachteile mit etablierten Methoden zu vergleichen.

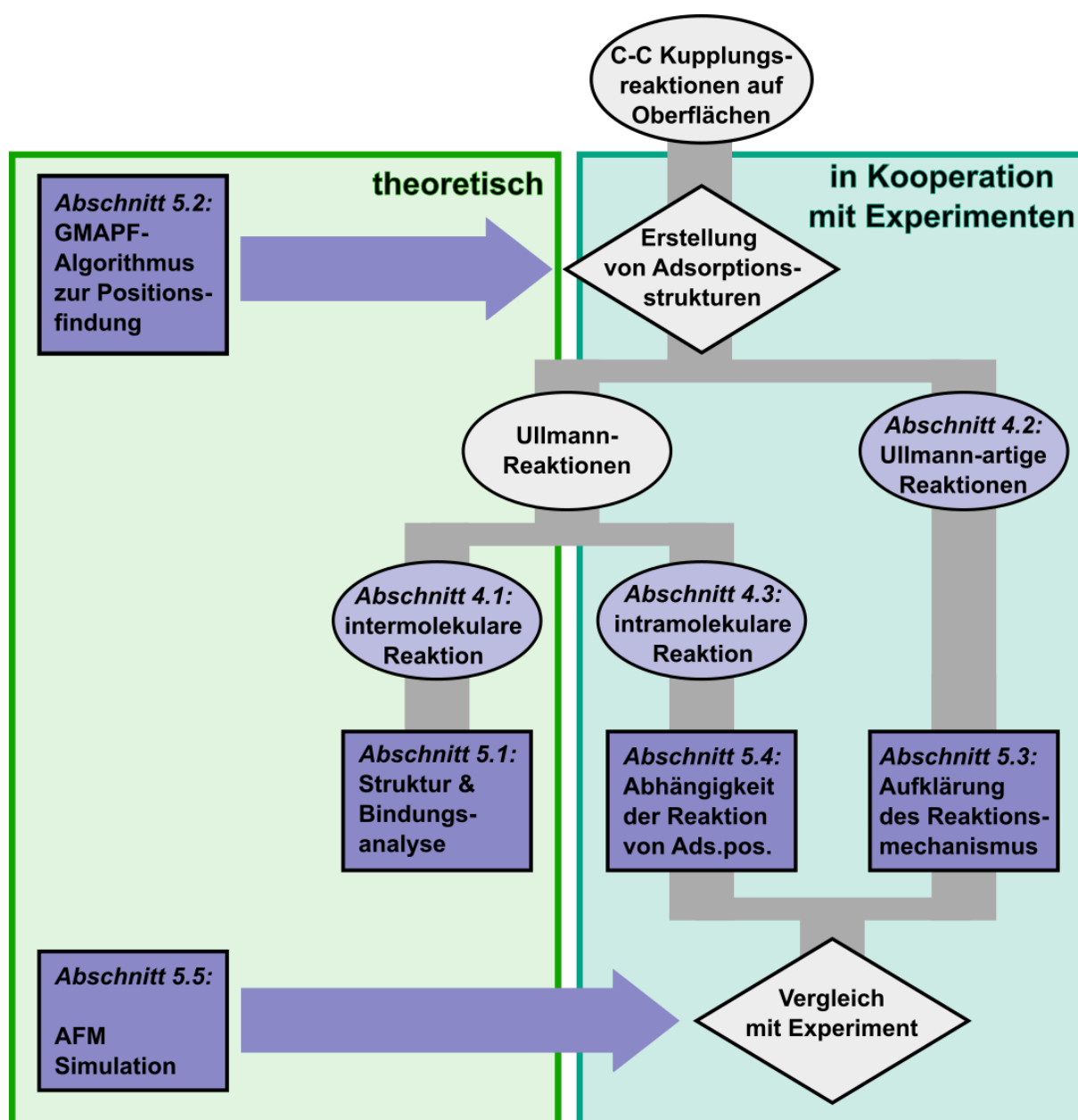


Abbildung 1.2: Übersicht über die Gliederung und Verknüpfung der Untersuchungen.

2

GRUNDLAGEN DER OBERFLÄCHENSYNTHESE

Die Geschichte der Chemie ist geprägt von der Untersuchung und Entwicklung der Reaktionsmechanismen von Molekülen in der flüssigen Phase und der Gasphase. Reaktionen werden dabei oftmals von Katalysatoren unterstützt, wobei diese in den meisten Fällen in flüssiger Form den Reagenzien und dem Lösungsmittel hinzugefügt werden, wodurch ein homogenes Gemisch entsteht. Der Vorteil dieser homogenen Katalyse ist eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit als Resultat der hohen Reaktionsoberfläche der einzelnen Moleküle. Nachteile sind jedoch eine schwierige Separation des Katalysators von dem Produkt nach der Reaktion sowie eine geringe sterische Selektivität während der Reaktion. Eine alternative Variante stellt die heterogene Katalyse dar, bei welcher der Katalysator in Form eines Festkörpers den flüssigen oder gasförmigen Reaktanten hinzugefügt wird, sodass die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators stattfinden kann. Dies vereinfacht die Separation der Stoffe nach der Reaktion.¹¹

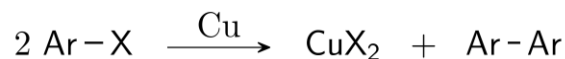
Mit dem Fortschreiten und der Weiterentwicklung moderner Messmethoden entstanden jedoch weitere Anwendungsmöglichkeiten der heterogenen Katalyse, welche zu einem neuen Forschungsgebiet, der Oberflächenchemie (engl. *on-surface chemistry*), geführt haben.^{6,12} Hierbei werden die Moleküle auf einer Oberfläche adsorbiert und mittels chemischer Reaktionen zu neuen Molekülen oder polymeren Netzwerken verknüpft. Durch moderne Rastersondenmikroskope (siehe Abschnitt 2.2 und Abschnitt 3.5.4) ist es möglich diese oberflächenadsorbierten Moleküle und polymere Netzwerke mit atomarer Auflösung zu messen. Durch Ultrahochvakuum und Kühlungsverfahren können zudem Reaktionen auf Oberflächen eingefroren und die einzelnen Reaktionsintermediate untersucht werden. Dies ermöglicht Grundlagenforschung im Bereich der Reaktionsmechanismen, welche zuvor der Chemie nicht in diesem Umfang zugänglich war. Hierzu zählt insbesondere das Gebiet der C-C Kupplungsreaktionen, welches sich in den letzten zwei Dekaden zu einer intensiv studierten Thematik aktueller Forschung entwickelt hat.^{6,12} Zudem kann die sterische Limitierung der Oberfläche dazu genutzt werden geordnete polymere Netzwerke zu formen, welche in der Zukunft Anwendung in der Nanotechnologie wie beispielsweise der molekularen Elektronik finden könnten (siehe Abschnitt 1.1). Um dies zu ermöglichen ist ein tiefgreifendes Verständnis über die Reaktionsmechanismen sowie die Möglichkeiten der Beeinflussung über verschiedene Parameter von Bedeutung. Hierbei sind

enge Kollaborationen zwischen Experimenten und theoretischen Untersuchungen sowie Simulationen ein wichtiger Bestandteil der aktuellen Forschung zur Aufklärung von Oberflächenreaktionen.⁶

Im Folgendem soll in diesem Kapitel auf die historische Entwicklung der Oberflächenchemie eingegangen werden. Da sich das Thema dieser Arbeit insbesondere mit den C-C Kupplungsreaktionen befasst, wovon die Ullmann-Kupplung als die derzeit bedeutsamste betrachtet werden kann, wird zunächst in Abschnitt 2.1 auf die Entwicklung der Ullmann-Kupplung in der Flüssigphase eingegangen. Diese bildet den Ausgangspunkt für die spätere Anwendung der Ullmann-Kupplung in oberflächenkatalysierten Reaktionen. Diese oberflächenkatalysierten Reaktionen und die dabei entstehenden Nanostrukturen können mittels moderner Messmethoden, wie der Rastersondenmikroskopie, untersucht werden. Die Entwicklung der Oberflächenchemie und der Rastersondenmikroskopie verlief dabei weitgehend parallel, es soll jedoch im Weiteren zunächst die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie in Abschnitt 2.2 betrachtet werden. In diesem Kontext werden sowohl die technischen Weiterentwicklungen als auch die unterstützende Theorie beleuchtet. Anschließend wird in Abschnitt 2.3 detailliert die Entwicklung der Ullmann-Kupplung auf Oberflächen vor dem Hintergrund der aktuellen Forschung betrachtet. Neben der Ullmann-Kupplung existieren auch weitere C-C Kupplungsmechanismen, von denen eine Auswahl in Abschnitt 2.4 vorgestellt wird. Diese können auch in Kombination miteinander und mit der Ullmann-Kupplung zu komplexen Reaktionsmechanismen kombiniert werden, um hochspezifische polymere Netzwerke oder Moleküle zu formen.

2.1 Ullmann-Kupplung in der Flüssigphase

Eine Veröffentlichung von Fritz Ullmann und Jean Bielecki¹³ aus dem Jahre 1901 berichtet erstmals von der Synthese von Dinitrobiphenyl aus Bromnitrobenzol unter Zugabe von Kupferpulver. Das Kupferpulver wurde dabei zu Kupferbromid oxidiert. Diese Reaktion wurde mit verschiedenen Bromphenylderivaten erfolgreich durchgeführt, wobei jeweils unter Abspaltung der Bromatome eine neue C-C σ -Bindung entstand. Ebenfalls in dieser Arbeit wurde bereits die Reaktion von Iodnaphthalen zu Binaphthyl unter Zugabe von Kupfer beobachtet. Weitergeführt wurde dies im Jahre 1904 von Fritz Ullmann¹⁴ mit der Untersuchung einer großen Reihe verschiedener iodierter Phenylderivate, wobei erneut auf Kupfer zurückgegriffen wurde. Die Verwendung anderer Metalle, unter anderem Silber, war zu diesem Zeitpunkt nicht erfolgreich.



Schema 2.1: Allgemeine Reaktionsgleichung der klassischen Ullmann-Kupplung.

Die Reaktion erfolgt im Allgemeinen durch Abspaltung des Halogens (X) von einem Aryl (Ar) in der katalytischen Umgebung von Kupfer (Schema 2.1). Der genaue Mechanismus dieser Reaktion und die Form der Intermediate blieb jedoch über viele Jahre der Gegenstand von Debatten.¹⁵⁻¹⁹ Die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen lassen sich wie folgt klassifizieren:

Eine früh geäußerte Theorie vermutet das Auftreten freier Aryl-Radikale nachdem das Halogen an das Kupfer bindet.²⁰ Diese reagieren dann mit anderen Arylhalogeniden zu dem gekuppelten Produkt. Obwohl vieles gegen diese Theorie sprach, beispielsweise eine hohe Selektivität der Reaktion, welche für freie Radikale ungewöhnlich ist, gab es auch experimentelle Ergebnisse, die andere Reaktionsmechanismen aufgrund der Sterik auszuschließen schienen.²¹

Eine andere Theorie postuliert, dass das Aryl nach einem nucleophilen Angriff des Kupfers von dem Halogen getrennt wird, einen Komplex mit einem Kupferatom bildet und als solcher homogen in der Lösung weiter reagiert. Dabei soll der Kupfer-Aryl-Komplex mit einem weiteren Arylhalogenid in einem einzelnen Reaktionsschritt zu dem gekuppelten Produkt und einem Kupferhalogenid reagieren.¹⁵ Diese Theorie wurde anfangs vor allem dadurch gestützt, dass es möglich ist unsymmetrische Verbindungen zu bilden. Dabei bildet zunächst ein reaktives Arylhalogenid mit dem Kupfer einen aktivierten Komplex und erst in einem zweiten Reaktionsschritt ist dieser in der Lage mit einem weniger reaktiven Arylhalogenid zu kuppeln.¹⁶ Ebenso kann die Ullmann-Kupplung statt heterogen mit Kupferpulver auch homogen mittels Kupfer(I)-Salzen durchgeführt werden, was deutlich auf komplexierte Intermediate im Mechanismus hinweist.²²

Weitere Theorien gehen davon aus, dass das Aryl nach der Dissoziation des Halogens auf der Oberfläche verbleibt und dort eine organometallische Bindung mit der Oberfläche eingeht. Der zweite Schritt der Reaktion unterscheidet sich dann in den Theorien. Eine Idee geht davon aus, dass zwei oberflächenstabilisierten Aryl-Radikale miteinander kuppeln.²³ Eine andere Idee hingegen vermutet die Reaktion des chemisorbierten Aryl-Radikals mit einem adsorbierten Arylhalogenid.

Eine Studie aus dem Jahre 1993 untersuchte den Reaktionsmechanismus der Ullmann-Kupplung auf Oberflächen im Ultrahochvakuum (UHV). Noch vor der steigenden Popularität der Rastersondenmikroskopie konnte dort mittels hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie der Mechanismus auf Oberflächen aufgeschlüsselt werden.¹⁹ Die Ergebnisse zeigten, dass bei niedriger Bedeckung der Oberfläche die C-C Kupplung zwischen oberflächenstabilisierten Aryl-Radikalen stattfindet, wohingegen bei hoher Bedeckung von 1-2 Monolagen (engl. *Monolayer*) auch eine direkte Reaktion zwischen dem Aryl-Radikal und einem Arylhalogenid stattfindet. Die Reaktion findet dort mit einer Selektivität von 100 % auf der Oberfläche statt, wobei es sich allerdings auch um eine Untersuchung im UHV handelt. Die Autoren schlussfolgern aus ihren Ergebnissen, dass die oberflächenstabilisierten Aryl-Radikale die Vorstufe von homogen gelösten Kupfer-Aryl-Komplexen sein könnten. Dabei werden die Kupferatome durch die Aryl-Radikale aus der Oberfläche herausgezogen und werden in der Lösung durch Solvatisierung stabilisiert. Die so entstehenden Kupfer-Aryl-Komplexe könnten der Ursprung für die hohe Reaktivität der Ullmann-Kupplung und der Grund für die Bildung unsymmetrischer Verbindungen sein. Ebenso könnten freie Radikale durch Solvathüllen stabilisiert werden.

Folglich ergibt sich ein gemischtes Bild für den Mechanismus der Ullmann-Kupplung, wobei mehrere der vorgeschlagenen Theorien korrekt sein könnten und jeweils von den Reaktionsparametern abhängen. Unabhängig von dem komplexen Mechanismus hat sich die Ullmann-Kupplung in der Flüssigphase zu einer weitverbreiteten Methode entwickelt, die weiter-

hin Thema aktueller Forschung bleibt. So wurde beispielsweise in den letzten Jahren die Ullmann-Kupplung erfolgreich mit verschiedenen Metallen, wie Palladium²⁴ und Gold,^{25–27} als Ersatz für das Kupfer durchgeführt. Die heterogene Reaktion mit Palladium als Katalysator in wässriger Lösung verwendete zudem Arylchloride als Reaktanten, wobei die Ullmann-Kupplung in den meisten Untersuchungen mit Bromiden oder Iodiden durchgeführt wird. Die Durchführung der Ullmann-Kupplung mit Gold wurde ermöglicht, indem Gold Nanopartikel verwendet wurden. Wie eine aktuelle Studie²⁸ aus 2022 zeigt, kann die Reaktion in einem polaren Lösungsmittel durch eine raue Goldoberfläche und dem elektrischen Feld an der Phasengrenze begünstigt werden. Die katalytische Wirkung des Golds beeinflusst die Dissoziation des Halogens von dem Aryl am meisten. Dabei kann die raue Oberfläche, welche zu Adatomen und Stufenkanten führt, zu einer Reduktion der Dissoziationsbarriere beitragen, wie mittels Dichtefunktionaltheorie demonstriert werden konnte.

Es sei anzumerken, dass die Ullmann-Kupplung nicht mit der Ullmann-Kondensation, auch als Ullmann-Typ Reaktion (engl. *Ullmann-type reaction*) bekannt, verwechselt werden sollte. Bei diesen Kreuzkupplung-Reaktionen wird ein einzelnes Arylhalogenid unter Zugabe von Kupfer mit einer C-Heteroatom Verbindung gekuppelt.²⁹ Beispiele für Produkte sind Aryl-Ether,^{30,31} Aryl-Amine³² und Aryl-Thioether.³³ Wenn im Verlauf dieser Arbeit Ullmann-artige Reaktionen besprochen werden, handelt es sich dabei jedoch immer um C-C Kupplungsreaktionen.

2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie begann maßgeblich mit der Arbeit von Binnig und Rohrer aus dem Jahr 1982, in welcher das Konzept eines Rastertunnelmikroskops (engl. *scanning tunneling microscope*, STM) beschrieben wurde.³⁴ Die Idee dieser Technik besteht darin, eine äußerst scharfe Spitze über einer Oberfläche zu positionieren und den Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Oberfläche zu messen [Abbildung 2.1 (a)]. Da dieser näherungsweise von der lokalen Elektronendichte an der Fermi-Kante an der Position der Spitze abhängt, kann durch Abrastern der Oberfläche mit der Spitze ein Bild der Verteilung der Elektronendichte erzeugt werden. Dazu kann die Bewegung der Spitze entweder mit konstantem Abstand zwischen Spitze und Substrat erfolgen (engl. *constant height*) oder mit variablem Abstand und einem dadurch konstant zu haltendem Tunnelstrom (engl. *constant current*).³⁵ Durch

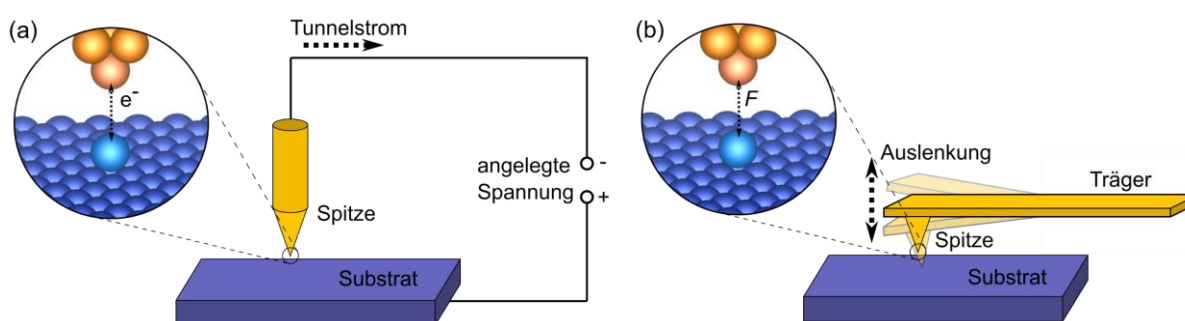


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines STM (a) und eines AFM (b).

ein solches Abrastern der Oberfläche können sowohl Rückschlüsse auf die Struktur der Oberfläche, wie Stufen und Inseln, als auch Rückschlüsse auf vorliegende Elemente gezogen werden. Für weitere Details bezüglich der Berechnung des Tunnelstroms sei auf Abschnitt 3.5.4 verwiesen.

Ein großer Nachteil dieser Technik liegt allerdings in der Notwendigkeit einer elektronisch leitfähigen Oberfläche, was die Untersuchung von Isolatoren ausschließt und somit die Anwendbarkeit stark einschränkt. Eine alternative Methode wurde daher ebenfalls von Binnig als auch Quate und Gerber im Jahr 1986 vorgestellt. Hierbei handelt es sich um das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM).³⁶ Wie bereits durch den Namen deutlich wird, wird hier anstelle des Tunnelstroms die Kraft (F) zwischen der Spitze und einer Oberfläche gemessen [Abbildung 2.1 (b)]. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass die Methode für alle Arten von Oberflächen einsetzbar ist. Zu Beginn wurde dazu die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht und die durch die Pauli-Repulsion entstehende Auslenkung eines Trägers (engl. *cantilever*), an dem sich die Spitze befindet, gemessen. Dieser sogenannte Kontaktmodus hat jedoch den entscheidenden Nachteil, dass die Oberfläche dabei durch den Kontakt mit der Spitze nachhaltig zerstört wird, was zu einer Veränderung des Bilds nach wiederholter Messung führt. Es wurde versucht dieses Problem durch die Entwicklung neuer Moden zu umgehen, welche zunächst unter dem Oberbegriff *Dynamic Force Mode* zusammengefasst werden und jeweils das in Bewegung bringen der Spitze als Ausgangspunkt haben. Bei dem Amplitudenmodulations-Modus (engl. *amplitude modulation mode*, AM-AFM) wird die Spitze mit dem Träger in Schwingung versetzt und die Auslenkung, welche über mehrere hundert Angström reicht, mittels eines Lasers gemessen.³⁷ Die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche wird hierbei über die Veränderung der Amplitude bestimmt. Synonym wird auch der Begriff *tapping mode* (dt. Tippmodus) verwendet, da durch die hohe Amplitude die Spitze die Oberfläche nur vereinzelt antippt und sich nicht mehr in konstantem Kontakt mit der Oberfläche befindet. Dadurch kann eine Degradation der Oberfläche weitgehend verhindert werden.³⁸

Eine alternative Entwicklung zum AM-AFM ist der Frequenzmodulation-Modus (engl. *frequency modulation*, FM-AFM), wie sie 1991 von Albrecht und Grütter vorgestellt wurde.³⁹ Anstelle der Amplitude wird hier die Änderung der Frequenz des Trägers während der Wechselwirkung mit der Oberfläche gemessen. Durch Nutzung eines Vakuums konnte dabei die Auflösung des AFM über mehr als eine Größenordnung verbessert werden. Diese Methode wird auch synonym als kontaktloser Modus (engl. *non-contact-AFM*, nc-AFM) bezeichnet, da im Gegensatz zum *tapping mode* die Spitze nicht mehr in direkten Kontakt mit der Oberfläche kommt und sich die Messung ausschließlich im Bereich der attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche abspielt. Durch Verbesserungen in der Ultrahochvakuum-Technologie (UHV) konnte die Auflösung schrittweise erhöht werden,⁴⁰ wodurch sich die nc-AFM zur Standardmethode entwickelte. In den darauffolgenden Jahren wurde die nc-AFM weiterentwickelt und durch Verbesserungen der Technik immer bessere Auflösungen erzielt, bis in den frühen 2000er sogar Messungen in atomarer Auflösung möglich waren. Zum Beispiel konnte die Gruppe von Wiesendanger im Jahr 2004 eine Nanoröhre (engl. *nanotube*) messen und dabei die einzelnen Kohlenstoffatome auf der Oberseite identifizieren.⁴¹ Allerdings waren solche Messungen äußerst anspruchsvoll und es konnte im besten Fall nur ein kleiner Ausschnitt der Oberfläche gemessen werden.

Einen Durchbruch in der Entwicklung des AFM gelang Gross und Meyer im Jahr 2009 mit der Visualisierung der chemischen Struktur eines Pentacen-Moleküls mit subatomarer Auflösung, die auch die Auflösung eines STM übertraf.⁵ Hierbei konnten die einzelnen Bindungen zwischen den Atomen als repulsive Linien dargestellt werden, wohingegen sich die direkte Umgebung des Moleküls durch einen attraktiven Schatten von dem Rest der Oberfläche abhebt. Dies wurde möglich durch die Funktionalisierung der AFM-Spitze mit einem Kohlenstoffmonoxid-Molekül. Bei dieser Methode wird zunächst ein auf der Oberfläche adsorbiertes CO-Molekül durch Anlegen einer Spannung an die AFM-Spitze gebunden. Dadurch kann eine klar definierte Spitze von nur einem Sauerstoffatom geschaffen werden, welches eine bis dahin unerreichte Auflösung ermöglicht. Die Spitze wird dabei nahe an die Oberfläche gebracht, sodass auch im Bereich der Pauli-Repulsion gemessen werden kann, ohne die Oberfläche dabei zu zerstören. Die Messung findet in der Regel im FM-AFM Modus bei kleinen Schwingungsamplituden statt. Neben Kohlenstoffmonoxid wurden auch andere Funktionalisierungen der AFM-Spitze vorgenommen, wie beispielsweise die Adsorption eines einzelnen Xenon-Atoms. Allerdings ist die CO-Funktionalisierung die populärste Methode, wenn molekularen Oberflächen visualisiert werden. Daher soll im Folgenden primär die CO-Funktionalisierung betrachtet werden. Diese wurde auch für die experimentellen Messungen in dieser Arbeit verwendet und als Modell für theoretische Simulationen genutzt.

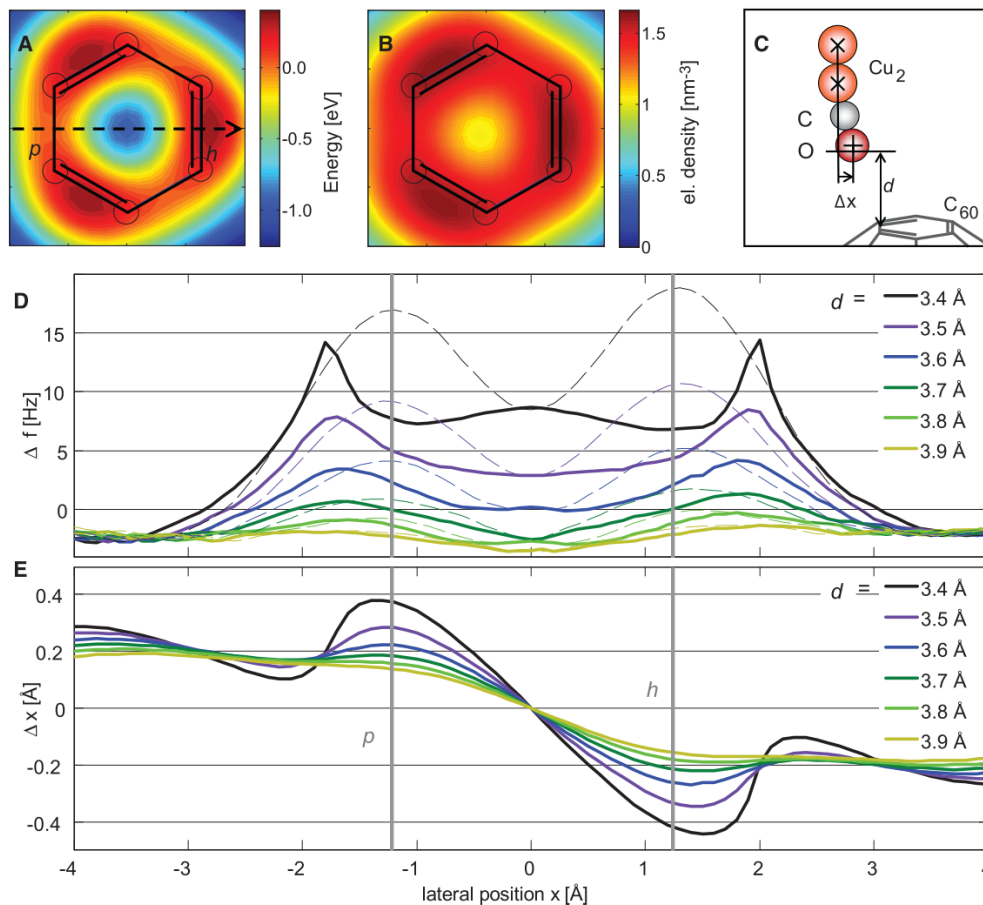


Abbildung 2.2: DFT-Berechnungen von C₆₀ und der Interaktion mit einer CO-Spitze. (A) Wechselwirkungsenergie zwischen CO und C₆₀, (B) Elektronendichte über C₆₀. (C) Darstellung des verwendeten Spitze-Modells. (D) Frequenzverschiebung mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Relaxation des CO-Moleküls. (E) Verschiebung der Spitze in x-Richtung.

From Leo Gross et al., Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy. *Science* 337, 1326-1329 (2012). DOI: 10.1126/science.1225621/ Reprinted with permission from AAAS.⁴²

Mit der Einführung der CO-Funktionalisierung entstanden allerdings auch neue Probleme für die Auswertung der Messungen. Gross und Meyer selbst prognostizierten in einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2012 mittels einer Kombination aus DFT und experimentellen AFM-Messungen, bei der sie die Bindungsordnung in einem C_{60} Ball anhand Bindungslängen bestimmten, dass das CO-Molekül aufgrund seiner Flexibilität während der Messung an den Bindungen gebogen wird. Dies führt zu einer Schärfung und Verzerrung der Bindung in der visuellen Darstellung, da die repulsive Wechselwirkung mit der Bindung das CO-Molekül wegdrückt, wobei die Kraft auf die Spitze reduziert wird (siehe Abbildung 2.2).⁴² Aus diesem Grund haben im Jahr 2014 Hapala, Temirov, Jelinek et al. ein umfassendes theoretisches Modell zur Beschreibung dieser durch die funktionalisierten Spitzen resultierenden Effekte entwickelt.⁴³ Das mathematische Modell wird detaillierter in Abschnitt 3.5.4 beschrieben.

Bei den zuvor genannten Verformungen der visualisierten Molekülstruktur handelt es sich um Naheffekte, die aus der Pauli-Repulsion entstehen. M. Ellner et al. haben zudem elektrostatische Effekte betrachtet, die bei CO-funktionalisierten Spitzen auf größeren Distanzen auftreten.⁴⁴ Dazu gehört zum Beispiel die Kontrastinversion, die beim Annähern der Spitze an die Oberfläche entsteht. Sie konnten mittels Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass durch die Wechselwirkung aus CO-Molekül und Metallspitze ein komplexes multipolares elektrostatisches Feld entsteht, welches nicht mit einem einfachen Dipol beschrieben werden kann. Durch das CO-Molekül befindet sich eine lokal begrenzte negative Ladungsverteilung direkt unterhalb des Sauerstoffatoms, wohingegen durch die Metallspitze ein langreichweitiges positives Feld in der Umgebung des CO-Moleküls vorliegt. Die Kombination dieser beiden gegensätzlichen Potentiale ist notwendig, um die Kontrastinversion bei hohen Abständen zwischen Spitze und Oberfläche zu erklären, wohingegen bei niedrigen Abständen der Anteil der Pauli-Repulsion und die Verformung der Spitze signifikant werden. Dieses Multipol-Modell der Spitze wird auch für die Simulation der elektrostatischen Wechselwirkung von AFM-Messungen im *Probe Particle Model* verwendet (siehe Abschnitt 3.5.4).

Die Rastersondenmikroskopie ist eine noch junge Analysemethode physikalischer Systeme und wird stetig verbessert. Beispielsweise existieren Bemühungen zur Weiterentwicklung der AFM-Technik, wobei das Problem der Topografie eines Moleküls gelöst werden soll.⁴⁵ Derzeit ist es nur möglich planare Moleküle gleichmäßig scharf zu messen, da der Bereich, in dem die CO-funktionalisierte Spitze optimal verwendet werden kann, äußerst schmal ist. Der *constant height* Modus, der bei nc-AFM Messung genutzt wird, soll dafür durch einen *constant current* Modus ersetzt werden, bei dem mittels eines parallel gemessenen Tunnelstroms der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche annähernd konstant gehalten wird. Bei einem Molekül mit einer dreidimensionalen Struktur würde daher die Spitze nicht mit dem Selbigen kollidieren, sondern mit gleichbleibendem Abstand über das Molekül fahren. Durch die zeitgleich verlaufende Messung der Frequenzmodulation ist es weiterhin möglich in atomarer Auflösung die Wechselwirkung mit den Bindungen des Moleküls zu betrachten. Eine solche Weiterentwicklung und Kombination der Rastersondentechniken könnte es ermöglichen neben planaren Systemen wie Arylen auch das breite Spektrum dreidimensionaler molekularer Strukturen mit atomarer Auflösung zu messen und somit auch Reaktionen fern der Oberfläche besser zu beleuchten.

2.3 Ullmann-Kupplung auf Oberflächen

Die Ullmann-Kupplung wurde ursprünglich mit Kupferpulver durchgeführt und kann daher als heterogene Reaktion gewertet werden. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, verläuft der Reaktionsmechanismus oftmals jedoch auch homogen in Lösung an einzelnen Kupferatomen. Er kann aber auch an der Oberfläche direkt stattfinden, wie in 1993 im UHV nachgewiesen werden konnte.¹⁹ Im Folgenden, wenn Oberflächenreaktionen diskutiert werden, wird ausschließlich die Reaktion auf der Oberfläche im UHV betrachtet, wobei weniger als eine Monolage der Oberfläche bedeckt ist. Dieser Aufbau bildet die Grundlage für die *bottom-up* Konstruktion von ein- und zweidimensionalen Netzwerken, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden.

Während die Studien aus 1993 noch die Aufklärung des Mechanismus zum Ziel hatte, wurde erstmals in 2000 ein STM verwendet um die Ullmann-Kupplung auf der Oberfläche manuell durchzuführen.⁴⁶ Dabei wurden nicht nur die Schritte der Reaktion mittels dem STM visualisiert, sondern auch die einzelnen Teilschritte der Reaktion mittels gezielter Spannungsstößen des STM induziert. Bei zwei Iodbenzol-Molekülen wurde so das Iod von dem Phenyl getrennt und mittels der STM-Spitze lateral verschoben. Die Phenylreste wurden anschließend mit der Spitze zueinander gezogen, sodass eine C-C Kupplung stattfinden kann. Dieser Versuch gehört zu einer der ersten experimentellen Anwendungen im Bereich der Molekulartechnik (engl. *molecular engineering*). Ein weiterer wichtiger Meilenstein in der Konstruktion molekularer Netzwerke ist die Veröffentlichung von Grill et al. aus dem Jahre 2007.⁷ Hierbei wurde die Ullmann-Kupplung auf Oberflächen über thermische Aktivierung initiiert. Durch Substitution der molekularen Einheiten mit einer unterschiedlichen Anzahl an Bromatomen und deren Diffusion auf der Oberfläche konnten durch Selbstassemblierung (*self-assembly*) der Monomere auf einer (111)-Goldoberfläche gezielt Dimere, eindimensionale Ketten oder zweidimensionale Netzwerke konstruiert werden. Aufbauend auf dieser Arbeit wurden in der Folge eine Vielzahl verschiedener molekularer Präkursoren und metallischer Oberflächen für die Konstruktion molekularer Netzwerke untersucht.

Im Jahr 2009 untersuchte die Gruppe von Lackinger erstmals das Molekül 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene (TBB),⁴⁷ welches daraufhin häufig für Oberflächenreaktionen untersucht wurde.^{8,48–50} Die Reaktion erfolgte auf einer (111)-Kupferoberfläche, was jedoch zu einer ungeordneten zweidimensionalen Struktur führte und Ringe mit verschiedenem Umfang gebildet wurden. Eine Untersuchung an dem gleichen Molekül im Jahr 2010 von Blunt et al. auf einer (111)-Goldoberfläche zeigte ebenfalls unterschiedliche Ringgrößen, allerdings wurde eine deutlich gleichmäßigere Bedeckung der Oberfläche erreicht.⁵⁰ Der Grund für die verschiedenen Ringgrößen ergab sich aus der relativ hohen Flexibilität des Moleküls, welches seine Seitenarme (einfach gebundene Phenylgruppen) zu einem gewissen Grad biegen kann und daher verschiedene Ringformen ausbildet. Zudem konnte auf Gold eine bessere Koordination der Moleküle erreicht werden, da die Reaktivität der Ullmann-Kupplung auf Gold geringer ist. Der Einfluss der Oberfläche auf die Polymerisierung wurde von Bieri et al. aus der Gruppe von Fasel ebenfalls im Jahre 2010 genauer untersucht.⁵¹ Dabei wurde die Reaktion auf den drei Metallen Kupfer, Silber und Gold theoretisch und experimentell miteinander verglichen. Es konnte mittels Monte-Carlo Simulationen gezeigt werden, dass auf Kupfer die ungeordnetsten molekularen Netzwerke entstehen, gefolgt von Gold und Silber, wobei die höchste Ordnung auf einer

Silberoberfläche zu finden ist. Dies entsprach auch den experimentellen STM-Messungen (siehe Abbildung 2.3). Eine Berechnung der Reaktionspfade mittels Dichtefunktionaltheorie für Kupfer und Silber ergab, dass der unterschiedliche Polymerisierungsgrad aus verschiedenen Aktivierungsenergien für Diffusion und C-C Kupplung resultiert. Während auf Kupfer eine Diffusion der dehalogenierten Moleküle direkt mit einer Kupplung einhergeht, bilden sich auf Silber zuerst durch Diffusion geordnete Netzwerke, bevor eine Erhöhung der Temperatur zur C-C Kupplung führt. In einer weiteren Veröffentlichung aus 2011 knüpften die Autoren daran an, indem sie zeigten, wie auf Silber (unter Verwendung eines anderen Moleküls) zunächst ein organometallisches Koordinationsnetzwerk gebildet wird.⁵² Hierbei werden die molekularen Radikale jeweils durch ein Silberatom voneinander getrennt, und durch anschließende Temperaturerhöhung zu einer C-C Kupplungsreaktion gebracht, was zu einem kovalenten Netzwerk führt. Retrospektiv zeigt sich im Vergleich der Oberflächen zur Reaktion in der Flüssigphase eine Verschiebung in dem Nutzen der Metalle. Während in der Flüssigphase Silber als Katalysator wenig Beachtung findet, da es im Vergleich zu Kupfer nur eine geringe Reaktivität besitzt, ist eben diese Reaktivität auf Oberflächen im UHV maßgeblich für die Entwicklung wohlgeordneter Netzwerke verantwortlich.

Eine Optimierung der Koordination der Netzwerke kann zudem durch Verwendung verschiedener Halogensorten an einem Präkursor erreicht werden.^{49,53} Dabei werden die unterschiedlichen Aktivierungstemperaturen für die Abspaltung der Halogene Iod und Brom ausgenutzt um mehrere Ullmann-Kupplungen geordnet nacheinander durchzuführen. Beispielsweise können bei einem vierfach halogenierten Molekül zunächst zwei Iod-Substituenten abgespalten

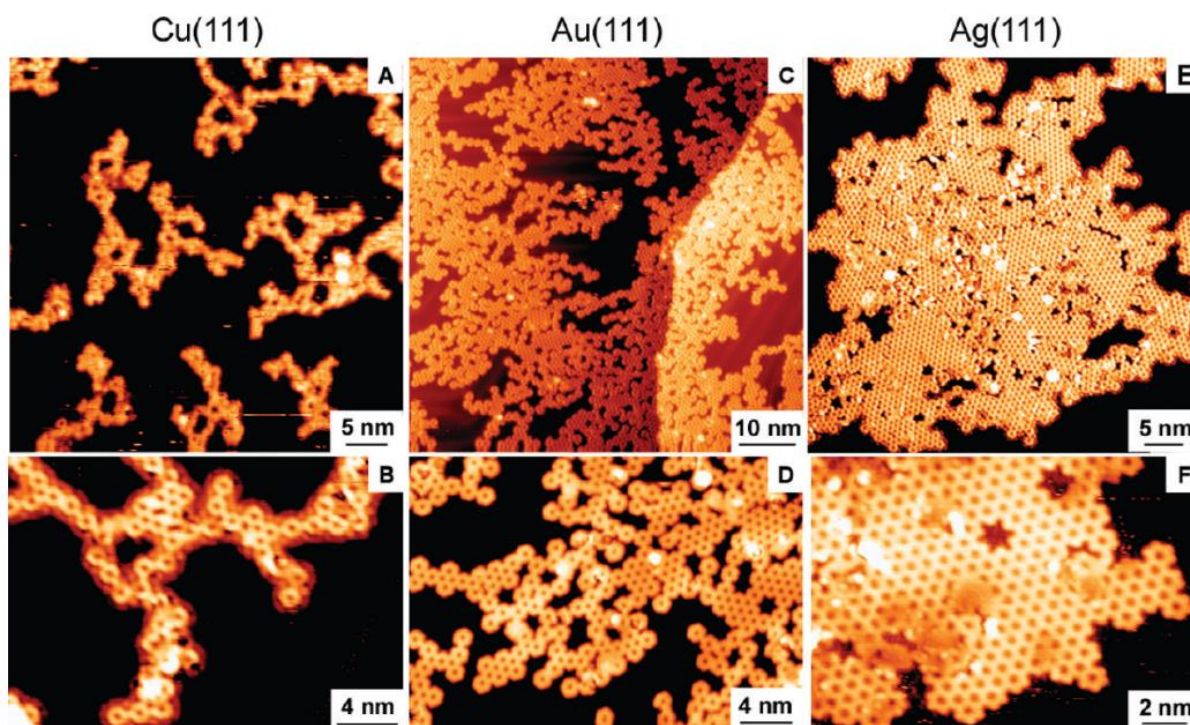


Abbildung 2.3: STM-Bilder von Polyphenylen-Netzwerken in Fern- (A,C,D) und Nahaufnahme (B,D,F) auf Kupfer, Silber und Gold (111)-Oberflächen.

Reprinted with permission from Bieri, M. et al. *Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity*. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16669–16676 (2010). DOI: 10.1021/ja107947z. Copyright 2025 American Chemical Society.⁵¹

werden, um die Moleküle zu Ketten zu verknüpfen. Anschließend werden pro molekularer Einheit je zwei Brom-Substituenten abgespalten, sodass die Ketten zu einem zweidimensionalen Gitter verknüpft werden.⁵³ Dies führt in der Regel zu besser geordneten Netzwerken mit weniger Fehlstellen, als wenn ein zweidimensionales Netzwerk in einem Schritt aus den Molekülen gebildet wird.

Im Jahr 2013 veröffentlichten Björk et al. eine ausschließlich theoretische Studie, in der erstmals der Reaktionsmechanismus von Iod- und Brom- halogenierten Benzole auf Kupfer, Silber und Goldoberflächen systematisch mittels DFT untersucht wurde.⁵⁴ Aus der Studie ergab sich der Trend, dass die Dissoziationsbarriere von Gold über Silber zu Kupfer abnimmt, was zu der hohen Reaktivität auf Kupfer führt. Zudem zeigten die Autoren, dass die C-C Kupplung auf Silber die höchste Barriere hat und gleichzeitig die Phenyl-Reste eine geringe Diffusionsbarriere besitzen. Dies bestätigt vorherige Untersuchungen, dass Silber ein ausgezeichnetes Material ist, um Nanostrukturen mit hoher Ordnung zu erzielen.

Mittels moderner AFM-Techniken konnte die Gruppe von Schirmeisen in Kooperation mit Wegner und Mollenhauer im Jahr 2017 die Intermediate einer Ullmann-Kupplungsreaktion abbilden. Dazu wurde ein CO-funktionalisiertes AFM verwendet, womit es möglich ist die einzelnen Bindungen des Moleküls mit deutlich verbesserter Auflösung gegenüber dem STM abzubilden.⁵⁵ Durch Messung der Bindungsabstände an einer organometallischen C-Cu-C Bindung konnte aufgeklärt werden, dass es sich bei dem als Bindeglied fungierendem Kupferatom um ein Adatom und nicht um ein aus der Oberfläche angehobenes Kupferatom handelt. Hierfür waren theoretisch berechnete Strukturen als Vergleich essenziell, da die Bindungslängen nicht genau bekannt waren. Dies demonstriert die Möglichkeiten bei der Strukturaufklärung, die sich aus den neuen AFM-Messmethoden in Kooperation mit theoretischen Methoden ergeben.

Die Selbstassemblierung kann auch durch die Halogenreste beeinflusst werden, da diese auf der Oberfläche intermolekulare Halogenbindungen ausbilden.⁵⁶ Hierbei findet eine Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche statt, bevor diese dehalogeniert werden und als Aryl-Reste vorliegen. Neben dem bereits mehrfach angesprochenem Intermediatzustand, bei dem zwei Radikale an ein Metallatom binden und dadurch geordnete Netzwerke erzeugen, bevor es zur Bildung kovalenter Bindungen kommt, gibt es auch andere Möglichkeiten der Anordnung der Radikale auf der Oberfläche. Beispiele sind die Bildung kleeblattartiger Intermediate bei denen drei Radikale in Winkeln von 120° an jeweils eines von drei nebeneinanderliegenden Silberatomen binden.⁵⁷ Eine weitere solcher weniger bekannter organometallischer Strukturen wurde für Dibromobenzol gefunden.⁵⁸ Dabei bildete sich unter anderem eine zweidimensionale Phase, die aus Blöcken von vier Adatomen konstruiert wird.

Im Jahr 2019 beschäftigte sich die Gruppe von Lackinger erneut mit dem TBB Molekül, welches eines der ersten Moleküle war, welches für die Ullmann-Kupplung auf Oberflächen untersucht wurde.⁸ In dieser Untersuchung konzentrierten sie sich auf das Zusammenspiel von Thermodynamik und Kinetik während der Debromierung auf unterschiedlichen Metalloberflächen. Auf Silber ist die Debromierung exotherm und läuft bei Erreichen der notwendigen Aktivierungsenergie schnell ab und gehorcht der Kinetik erster Ordnung. Dabei dissoziieren zunächst aller Bromsubstituenten von dem Molekül, bevor es zu C-C Kupplungsreaktionen kommt. Auf Gold hingegen ist die Debromierung ein endothermer Vorgang und verläuft über eine deutlich größere Temperaturspanne, da sie thermodynamisch dominiert ist.

Eine Selektivität der Dehalogenierung bezüglich der Halogensorte ist bereits seit längerem bekannt.^{49,53,54} Eine Selektivität gleicher Halogene untereinander in Abhängigkeit ihrer Position am Molekül wurde neuerdings an Tetrabromobianthracene (TBBA) untersucht.⁵⁹ Es wurde dabei eine Hierarchie zwischen verschiedenen Positionen festgestellt, welche allerdings nicht auf die Bindungsstärke, sondern die Nähe der Halogene zur Oberfläche in der Adsorptionsstruktur zurückgeführt wurde. Die Halogene, die strukturell bedingt näher an der Oberfläche adsorbierten, dissoziierten zuerst, was an dem gebildeten Polymer nachgewiesen werden konnte.

Eine Studie aus dem Jahr 2019 untersuchte den Einfluss von Adatomen auf die Dehalogenierung und C-C Kupplung.⁶⁰ Dafür wurde Chlor als dissoziierendes Halogen verwendet, welches nur selten bei Ullmann-Kupplungen genutzt wird. Es wurde festgestellt, dass die Dechlorierung auf Kupfer an einem Adatom praktisch barrierefrei abläuft, wohingegen ohne Adatom eine Barriere überwunden werden muss. Jedoch endet die Reaktion mit Adatom unter milden Bedingungen an dem organometallischen C-Cu-C Intermediat, da eine Wärmeableitung in das Metall stattfindet und eine hohe Barriere für die C-C Kupplung überwunden werden muss. Das Vorhandensein von Adatomen auf der Oberfläche kann also signifikanten Einfluss auf Intermediate und Reaktionskinetik haben. Dem gegenüber steht eine Studie der Gruppen Schirmeisen, Wegner, Mollenhauer, die die Struktur von Mono- und Diradikalen mittels CO-funktionalisiertem AFM untersuchten.⁶¹ Eine der Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, ist, dass bei niedrigen Temperaturen die Radikale sich zwar als Dimere auf der Oberfläche orientieren, jedoch an unterschiedliche Oberflächenatome binden. Erst nach Erhöhung der Temperatur findet eine Bindung beider Radikale an dasselbe Atom statt, wodurch dieses Atom aus der Oberfläche herausgehoben wird und als Adatom vorliegt. Dies konnte anhand der Krümmung der Phenyrringe im Vergleich mit simulierten AFM-Bildern nachgewiesen werden. Daraus würde folgen, dass das ursprüngliche Vorhandensein von Adatomen auf der Oberfläche nur einen geringen Einfluss auf die Reaktion hat, da weitere Adatome erst durch Herausziehen aus der Oberfläche während der Reaktion gebildet werden.

Fan und Gottfried untersuchten Dibromo-ortho-terphenyl und konnte dabei eine Selektivität der Koordination der Moleküle durch die Oberfläche feststellen, die auf die Adsorptionsstruktur des Molekül zurückgeführt wurde.⁶² Die möglichen Koordinationen bestehen dabei aus einer Zigzag-Kette und einem Trimer als Makrozyklus. Während die Kette sowohl auf einer Silber- als auch auf einer Gold- (111)-Oberfläche nachgewiesen werden konnte, bildete sich der Makrozyklus ausschließlich auf der Silberoberfläche. Dies wurde durch Rotation von einem der Phenyrringe um 60° erklärt, wodurch das Molekül nicht planar ist. Auf Silber ist aber die Bindung des Moleküls mit der Oberfläche so stark, dass der Ring an die Oberfläche gedrückt wird und dadurch eher einer planaren Struktur ähnelt. Diese Planarität erlaubt dann die Kupplung zu einem Zyklus, da die zu kuppelnden Gruppen sich auf ungefähr der gleichen Ebene befinden. Auf Gold hingegen ist die Bindung zur Oberfläche schwächer, weshalb der abgewinkelte und der planare Ring verschiedener Moleküle aufgrund der unterschiedlichen Abstände zur Oberfläche nicht miteinander kuppeln.

Eine aktuelle Veröffentlichung fokussiert sich auf den Bindungszustand der organometallischen Intermediate und der Bindung des radikalischen Aryl-Restes zu einer Kupferoberfläche.⁶³ Die theoretischen Untersuchungen zeigten, dass die Bindung aus einer Mischung von

dispersiven Anteilen und einer kovalenten σ -Bindung mit π -Rückbindung besteht. Der kovalente Anteil resultiert aus der Bindung des radikalischen C-Atoms und ist weitgehend unabhängig von dem restlichen Aryl, wohingegen die dispersive Wechselwirkung mit zunehmender Größe des planaren Aryls ansteigt.

2.4 Weitere C-C Kupplungsreaktionen

In Abschnitt 2.3 wurden die Entwicklungen im Bereich der Ullmann-Kupplung auf Oberflächen detailliert betrachtet. Jedoch existieren neben dieser prominenten Oberflächenreaktion noch verschiedene weitere C-C Kupplungsreaktionen. Diese sollen im folgenden Abschnitt exemplarisch betrachtet werden, um einen breiteren Kontext für die möglichen Oberflächenreaktionen zu schaffen. Zudem können solche Reaktionen auch mit Ullmann-Kupplungsreaktionen verknüpft werden, um komplexere Mechanismen zur Konstruktion molekularer Netzwerke zu kreieren.

Von besonderem Interesse für Oberflächenreaktionen sind „saubere“ Reaktionen, die das Problem der auf der Oberfläche verbleibenden Abgangsgruppen nicht haben. Dazu gehört eine Gruppe von Reaktionen, die Radikale unter Wasserstoffabspaltung bilden. Die Radikale können wie in der Ullmann-Kupplung zu neuen C-C Bindungen koppeln, wohingegen die Wasserstoffatome zu H_2 binden und von der Oberfläche dissoziieren. Zu diesen Reaktionen gehören die Scholl- und die Glaser-Reaktion als aus der Flüssigphase bekannten Reaktionen. Ein generelles Problem dieser Dehydrierungsreaktionen besteht jedoch in der mangelnden Selektivität zur Aktivierung bestimmter Wasserstoffbindungen.

Eine der ersten Entdeckungen einer solchen Dehydrierungsreaktion auf Oberflächen wurde 2008 gemacht, als Porphyrin auf eine (110)-Kupferoberfläche sublimiert und anschließend auf $150\text{ }^\circ\text{C} - 200\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde.⁶⁴ Die Autoren stellten dabei fest, dass die Porphyrin-Moleküle Ketten und zweidimensionale Netze bildeten, die über die Methylgruppen miteinander verbunden waren, welche durch Abspaltung der Wasserstoffe Alkylbindungen bildeten. Ebenfalls im Jahr 2008 versuchte eine Gruppe von Forschern um Martin-Gago und Perez eine effiziente und präzise Methode zur Bildung von Fullerenen, wie C_{60} und dem triazafulleren $C_{57}N_3$ zu entwickeln.⁶⁵ Sie nutzten dafür eine (111)-Platinoberfläche und ein zu diesem Zweck konstruiertes planares Molekül, welches auf der Oberfläche adsorbiert wurde. Durch Erhöhung der Temperatur auf 750 K wurde eine Dehydrierung des Moleküls induziert, wobei Wasserstoff als H_2 desorbiert, während die Kohlenstoffradikale neue C-C Bindungen knüpfen, wodurch ein Fulleren entsteht.

Die Glaser-Kupplung ist eine bekannte Reaktion in flüssiger Phase, welche unter katalytischer Verwendung von Basen und Kupferionen eine Kupplung von Alkinen ermöglicht. Versuche, diese Reaktion zur Polymerisation auf Kupferoberflächen zu übertragen scheiterten zunächst, da die Kupferoberfläche eine zu hohe Reaktivität zeigte, was zu Nebenreaktionen und ungeordneten Netzwerken führte.⁶⁶ Zhang et al. hingegen nutzten eine Silberoberfläche, was zu einer deutlich besseren Polymerisierung weitgehend ohne Nebenreaktion führte.⁶⁷ Dies wird durch die geringere Reaktivität von Silber und auch Goldoberflächen gegenüber Kupfer ermöglicht, was eine selektive Anregung der terminalen C-H Bindungen an Alkingruppen ermöglicht.

Zudem wurde festgestellt, dass die Qualität der Reaktion bezüglich Polymerisierungsgrad, Nebenreaktionen und Ordnung auf Silber höher ist als auf Gold. Dies wurde in einer weiteren Studie derselben Gruppen bestätigt.⁶⁸ Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsmechanismen mittels Dichtefunktionaltheorie untersucht. Es zeigte sich, dass zuerst die Kohlenstoffe miteinander kuppeln und anschließend eine schrittweise Dehydrierung erfolgt. Allerdings verläuft diese Kupplung auf Gold und Silber unterschiedlich ab. Die Goldoberfläche interagiert stärker mit der Alkynylgruppe, was zu einer metastabilen Oberflächenbindung führt, die die Mobilität reduziert und die Gefahr von Nebenreaktionen erhöht. Daher ist Silber am besten für Glaser-Kupplungen geeignet. Eine Studie aus dem Jahr 2015 untersuchte die Bildung kovalenter Ketten mittels Glaser Kupplung auf verschiedenen Silberoberflächen.⁶⁹ Eine überraschende Entdeckung war, dass in Abhängigkeit der Oberflächenebene unterschiedliche Produkte erhalten wurden. Während sich auf einer Ag(111) Oberfläche größtenteils eine kovalente Kette als Glaser-Produkt bildete, entstand auf Ag(110) und Ag(100) Oberflächen ein organometallisches Produkt, wobei die Moleküle in der Kette jeweils durch ein Silberatom getrennt wurden. Es wurde argumentiert, dass dies aus der Periodizität der Ag(110)-Oberfläche resultiert, da diese perfekt mit der Periodizität der organometallischen Kette übereinstimmt, was zu einer Stabilisierung dieses Produktes führt. Für eine gezielte Anwendung der Oberflächenstruktur wurde eine Ag(877) Oberfläche genutzt, welche viele Stufen und Kanten beinhaltet. An diesen Kanten konnten mittels Glaser-Kupplung kovalente molekulare Ketten erzeugt werden, was für die gleiche Molekülsorte auf einer ebenen Oberfläche aufgrund der Nebenreaktionen nicht möglich gewesen wäre, da diese zu weitreichenden Verzweigungen führen.⁷⁰

Die Scholl-Reaktion führt zu einer Kupplung zweier Aryle unter Dissoziation des Wasserstoffs. Im Jahr 2014 haben Sun et al. eine Scholl-Reaktion auf einer (110)-Kupferoberfläche durchgeführt, um Phenylketten miteinander zu verbinden.⁷¹ Ein interessantes Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die Reaktion selektiv an der meta-Position des endständigen Phenylrings stattfand, sodass verzweigte Ketten produziert werden konnten. Eine beliebte Verwendung der Scholl-Reaktion auf Oberflächen ist die Dehydrierung molekularer Systeme zur Bildung von graphenartigen Nanostrukturen. Ein Beispiel für eine solche Synthesemethode wurde 2015 veröffentlicht. Dabei wurde Bipentacen verwendet um Graphen-Nanoflocken (*nanoflakes*) auf einer (111)-Goldoberfläche zu synthetisieren.⁷²

Die Ullmann-Kupplung und die vorgestellten Dehydrierungsreaktionen bilden die wichtigsten und am häufigsten untersuchten C-C Kupplungsreaktionen auf Oberflächen. Daneben gibt es noch verschiedene weitere Methoden, von denen im folgendem einige beispielhaft genannt werden sollen. Darunter fallen auch Reaktionen, die nicht unter C-C Kupplungsreaktionen fallen, jedoch ebenfalls zur Bildung polymerer Netzwerke auf Oberflächen verwendet werden können, weshalb sie hier nur kurz erwähnt werden. Mögliche nachgewiesene Oberflächenreaktionen sind die Peptidbindung aus Carboxy- und Aminogruppe,⁷³ Boroxine und boronische Ester,⁷⁴ die Bildung polymerer Phthalocyanine aus Eisen und Tetracyanobenzene⁷⁵ sowie Polyester.⁷⁶

Neben diesen gibt es allerdings auch C-C Kupplungsreaktionen, die sich nicht direkt in die zuvor beschriebenen Schemata einordnen lassen. In einer Studie wurden zum Beispiel Carboxygruppen zur Dissoziation verwendet. Dicarboxynaphthalen wurde dazu auf verschiedene Kupfer-, Silber- und Goldoberflächen aufgetragen und eine kovalente Verkettung von Naphthalen-Molekülen beobachtet.⁷⁷ Der vorgeschlagene Reaktionsweg besteht aus einer anfänglichen

Dissoziation des Wasserstoffes an den Carboxygruppen und Dissoziation von der Oberfläche als H_2 , mit anschließender Dissoziation von CO_2 und der Bildung organometallischer Netzwerke als Intermediat vor der C-C Kupplungsreaktion.

Eine weitere Synthesemethode stammt aus dem Jahr 2016.⁷⁸ Aryl-Aryl-Kupplungen wurden hierbei auf (111)-Gold- und (111)-Silberoberflächen untersucht. Es wurden Aryle mit Hydroxysubstituenten genutzt, wodurch eine Selektivität der C-C-Kupplung an der ortho-Position zur Hydroxygruppe erreicht wurde. Der erwartete Mechanismus geht von einer Dehydrierung der Hydroxygruppe und einer Keto-Enol-Tautomerisierung zu einem Radikal an der ortho-Position aus. Interessant ist zudem, dass auf Silber nur eine C-C-Kupplung pro Hydroxygruppe stattfindet, wohingegen auf Gold beide ortho-Positionen koppeln, was zu dichteren und geordneten Netzwerken führt. Theoretische Untersuchungen ergaben, dass nach der ersten Dehydrierung, welche auf beiden Oberflächen stattfindet, auf Silber eine Deoxygenierung, also eine Abspaltung des Sauerstoffs, gegenüber einer zweiten Dehydrierung kinetisch und thermodynamisch bevorzugt ist. Auf Gold hingegen ist dies umgekehrt, sodass eine zweite Dehydrierung stattfindet.

Nachdem verschiedene Oberflächenreaktionen getrennt voneinander betrachtet wurden, werden im Folgenden noch einige fortgeschrittene Synthesemethoden durch Verkettung verschiedener Oberflächenreaktionen vorgestellt werden. Die beliebteste Kombination bildet die Verkettung von Ullmann- und Scholl-Reaktionen, indem zunächst über die Halogene ein definiertes polymeres Netzwerk geschaffen wird, was anschließend durch Scholl-Reaktionen zu einer stabilen, planaren, graphenartigen Struktur synthetisiert wird. In einer frühen Veröffentlichung aus 2010 wurde dazu beispielsweise Dibromobianthryl auf einer Au(111) Oberfläche verwendet, um Nanobänder (*nanoribbons*) zu synthetisieren.⁷⁹ Dabei wurden zunächst durch Ullmann-Kupplungen die Moleküle zu Bändern verknüpft und dann mittels Scholl-Reaktionen dehydriert, bis planare Nanobänder entstanden. In den letzten Jahren wurden verschiedene solcher hierarchischen Synthesemethoden aus Ullmann-Kupplung und Dehydrierungsreaktion realisiert. Dazu gehören unter anderem die Synthese von porösen Nanostrukturen,⁸⁰ allotropen Nanobänder⁸¹ und Cycloarene.⁸²

Eine interessante Methode, um die C-H Selektivität mit einer Mischung aus Ullmann- und Scholl-Reaktionen zu verknüpfen, wurde 2018 präsentiert.⁸³ Es wurden Präkursor-Moleküle mit zwei Bromsubstituenten verwendet, welche eine C-H Bindung einschließen. Dadurch konnte diese C-H Position selektiv zur Dehydratation angeregt werden, nachdem die Dissoziation der Bromsubstituenten zu einer Destabilisierung der C-H Bindung führt. Dabei entsteht ein oberflächenstabilisiertes dreifaches Radikal. Eine selektive C-H Aktivierung mit Ullmann-Kupplung konnte mit nachfolgender Scholl-Reaktion zu einem eindeutig definiertem Reaktionsprodukt ohne Nebenreaktionen in signifikanten Umfang beitragen.

2.5 Aktueller Stand und Fragestellungen

Die Erforschung der Oberflächenreaktionen hat in den letzten 16 Jahren eine bemerkenswerte Entwicklung durchgemacht. Während zu Beginn die Übertragbarkeit verschiedener aus der klassischen Chemie bekannten Reaktionen auf Metalloberflächen untersucht wurde, hat

sich in den letzten Jahren der Fokus vermehrt auf eine genauere Betrachtung von Selektivität und der Verknüpfung verschiedener Reaktionsmethoden gerichtet. Von zentraler Bedeutung bleiben dabei die Ullmann-Kupplung, sowie verschiedene Dehydrierungsreaktionen. Während Intermediate innerhalb einer Reaktion durch die Entwicklungen in STM- und AFM-Technologie inzwischen gut erforscht sind, verbleiben besonders in der Kinetik der Reaktionen, dem Diffusionsverhalten und der Reaktionsmechanismen weiterhin blinde Flecken, für die sich besonders theoretische Methoden, wie die Dichtefunktionaltheorie, gut eignen. Jedes neue Molekül bringt dabei neue Fragestellungen mit sich. Während in der Vergangenheit größtenteils planare Moleküle untersucht wurden, bleibt das Reaktionsverhalten größerer dreidimensionaler Moleküle weiterhin ein Rätsel, da eine Untersuchung der Intermediate mittels Rastersondenmikroskopie erschwert wird und die Abstände von Oberflächen und reaktiven Gruppen eine wichtigere Bedeutung in der Selektivität spielen.⁵⁹ Neben möglichen Modellen zur Weiterentwicklung der AFM-Technologie, kann auch hier Hoffnung in theoretische Methoden gesetzt werden, die zur Strukturaufklärung komplexer Systeme beitragen können.

Aus diesem Kontext ergeben sich im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Fragestellungen, die sich alle unter dem Oberthema der molekularen Mechanismen von C-C Kupplungsreaktionen verorten lassen. Ein wichtiger Teil nimmt dabei die systematische Untersuchung eines Reaktionsmechanismus der Ullmann-Kupplung ein, wobei über ein geeignetes Modellsystem möglichst allgemeine Trends abgeleitet werden können. Es wird auch ein genauerer Blick auf das Bindungsverhalten der organometallischen Bindung geworfen, da diese ein zentraler Baustein von oberflächengebundenen C-C Kupplungsreaktionen ist und bisher noch nicht ausreichend in die einzelnen Bestandteile zerlegt und analysiert wurde. Ebenso sind aber auch andere molekulare Präkursoren von Interesse, bei denen einzelne Reaktionen durch strukturelle Einflüsse gehemmt sind und alternative Mechanismen gefunden werden müssen.

Viele der Untersuchungen in diesem Feld basieren auf der Rasterkraftmikroskopie. Daher ist es von großer Bedeutung für die Wissenschaft, dass Daten aus AFM-Messungen korrekt ausgewertet werden. Hierbei kann die Simulation helfen und der Frage nachgehen, wie Artefakte in Messungen zustande kommen und ob es sich um Messungenauigkeiten oder physikalische Prozesse handelt. Dazu ist es jedoch auch erforderlich, dass die Simulationsmethoden ein möglichst vollständiges Abbild der Realität darstellen können.

Teilweise können aus experimentellen AFM-Messungen auch direkt die Adsorptionspositionen der adsorbierten Moleküle ermittelt werden. Dies ist jedoch nicht immer möglich, wodurch sich für die Theorie die Herausforderung ergibt, die Adsorptionsposition zu ermitteln. Geeignete effiziente Methoden, um dies zu erreichen, sind ebenfalls ein wichtiger Baustein der Untersuchungen auf Oberflächen. Der Frage nach der optimalen Struktur von Oberflächensystemen wurde in den letzten Jahren vermehrt nachgegangen und ist auch hier der Antrieb für die Entwicklung geeigneter Algorithmen.

3

THEORETISCHE METHODEN DER OBERFLÄCHENSIMULATION

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Theorien für die Berechnung von elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Oberflächensystemen und deren Modellierung dargestellt. Ausgehend von den grundlegenden Ansätzen zur Lösung des Vielteilchenproblems (Abschnitt 3.1), wird fokussiert auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) eingegangen (Abschnitt 3.2), welche die zentrale Methode zur theoretischen Untersuchung großer ausgedehnter Systeme ist und dementsprechend in dieser Arbeit mannigfaltig Verwendung findet. Details zur Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf periodische Systeme werden in Abschnitt 3.3 weiter ausgeführt.

Ein Nachteil der DFT ist der vergleichsweise hohe Rechenaufwand, welcher die unter realistischen Rahmenbedingungen berechenbare Systeme auf wenige hundert Atome limitiert und für die Berechnung typischer Oberflächen-Modellsysteme mehrere tausend CPU-Sekunden für einen einzelnen SCF-Zyklus benötigt.⁸⁴ Daher wurden zur Bearbeitung von Fragestellungen, für welche eine hohe Anzahl an Systemen berechnet werden musste, effizientere semiempirische Methoden verwendet (Abschnitt 3.4), welche allerdings weniger genau als die DFT sind.

Basierend auf den Energien und Kräften, welche aus der DFT oder semiempirischen Rechnungen resultieren, können weitergehende Algorithmen zur Bestimmung von Strukturen oder für Simulationen verwendet werden (Abschnitt 3.5). Dazu gehören unter anderem *steepest descend* Optimierungsalgorithmen zur Bestimmung lokaler Minima, die *nudged elastic band* Methode (NEB) zur Berechnung von Reaktionsbarrieren, Monte-Carlo Simulationen und die Simulation von Rastersondenmikroskopie (SPM)-Messungen. Abschließend werden in diesem Kapitel Details zu der Modellierung von Oberflächen (Abschnitt 3.6) und der Auswertung von Reaktionsenergien (Abschnitt 3.7) aufgeführt.

3.1 Vielteilchenproblem

In der klassischen Mechanik kann die Energie eines nichtrelativistischen Masseteilchens in einem externen Potential $[V(\vec{r}, t)]$ über die Hamilton-Funktion $[H]$ beschrieben werden (3.1).⁸⁵ Hierbei setzt sich die Energie des Teilchens aus dem kinetischen Anteil $[T]$ und dem Potential zusammen. Basierend auf der Idee des Korrespondenzprinzips⁸⁶ kann aus der Hamilton-Funktion die zeitabhängige Schrödingergleichung in ihrer allgemeinen Form mit dem Hamilton-Operator $[\hat{H}]$ abgeleitet werden (3.2).^{87,88}

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = T + V = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) = E \quad (3.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung ist somit eine Differenzialgleichung in der Zeit $[t]$ und dem Ort $[\vec{r}]$ und gibt die Energie eines Systems unter Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung an. Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ beschreibt dabei den Zustand eines quantenmechanischen Systems. Diese fundamentale Formel der modernen Quantenmechanik stellt den Ausgangspunkt aktueller Methoden zur theoretischen Untersuchung quantenmechanischer Systeme dar.

Für eine praktische Anwendbarkeit der Schrödingergleichung werden jedoch verschiedene Vereinfachungen vorgenommen. So kann oftmals davon ausgegangen werden, dass ein System zeitlich invariant ist, wodurch die zeitabhängige Schrödingergleichung zu der zeitunabhängigen Schrödingergleichung entwickelt werden kann, welche der Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators entspricht (3.3).⁸⁹

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Um diese Eigenwertgleichung zu lösen ist die genaue Kenntnis über den Hamilton-Operator und die Wellenfunktion des Gesamtsystems erforderlich. Für den Fall eines Systems bestehend aus vielen Teilchen, Elektronen wie Kernen, kann der Hamilton-Operator (unter Vernachlässigung relativistischer Effekte) in seine einzelnen Anteile separiert werden (3.4).⁹⁰ Dabei können einzelne Operatoren für die kinetische Energie der Kerne (\hat{T}_K) sowie der Elektronen (\hat{T}_e) von den Potentialen, welche durch die Wechselwirkung der Teilchen entstehen, unterschieden werden. Diese Potentiale können aufgeteilt werden in die Coulomb-Wechselwirkung aller Kernpaare untereinander (\hat{V}_{KK}), aller Elektronenpaare untereinander (\hat{V}_{ee}), sowie die Wechselwirkung jedes Kerns mit jedem Elektron (\hat{V}_{eK}).

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} \quad (3.4)$$

Gegeben als:

$$\begin{aligned} \hat{T}_K &= -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{M_K} \Delta_{\vec{R}_K} \\ \hat{T}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \Delta_{\vec{r}_i} \\ \hat{V}_{KK} &= \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{l>k}^{N_K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \end{aligned}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{eK} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$$

Die Operatoren sind abhängig von den Orten der Kerne (\vec{R}_k) und der Elektronen (\vec{r}_i). Die hierbei verwendeten Parameter sind die Massen (M_k) und Anzahl (N_K) der Kerne und der Elektronen (m_e) (N_e), die Elementarladung (e) und die Kernladungszahl (Z_k), sowie die elektrische Feldkonstante (ϵ_0) und das reduzierte plancksche Wirkungsquantum (\hbar). In der Schreibweise der atomaren Einheiten wird $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ gesetzt. Wenn nicht anders benannt, werden im Folgendem ausschließlich die atomaren Einheiten verwendet.

In dieser Form des Hamilton-Operators (3.4) wäre eine Lösung der Schrödingergleichung äußerst komplex, da alle Elektronen- und Kernkoordinaten als Variablen in den Hamilton-Operator eingehen. Eine Möglichkeit zur Reduktion der Komplexität stellt die Born-Oppenheimer-Näherung (BOA) dar.⁹¹ Diese basiert auf dem Unterschied in der Masse zwischen Elektronen und Kernen, welcher sich in der Größenordnung 10^{-4} - 10^{-5} befindet.⁹⁰ Daraus folgt, dass die kinetische Energie der Kerne signifikant niedriger ist als die kinetische Energie der Elektronen, was dazu führt, dass sich die Elektronenbewegung näherungsweise instantan an die Kernbewegung anpassen kann. Die Kerne können somit für die Elektronen als statisch angenähert werden ($\hat{T}_K = 0$), wodurch deren kinetische Energie verschwindet und die Kernkoordinaten nur als Parameter, nicht als Variablen, in die Gleichung eingehen. Dadurch wird auch das Potential der Kern-Kern-Wechselwirkung zu einem additiven Term ($\hat{V}_{KK} = \text{konst.}$).

Die Schrödingergleichung zu diesem Operator ist dann nur noch eine Differenzialgleichung nach den Elektronenpositionen (\vec{r}) und somit einfacher lösbar. Der Hamilton-Operator wird daher in den Kern-Anteil und den elektronischen Anteil (\hat{H}_{el}) separiert (3.5). Die allgemeine Wellenfunktion $[\Psi(\vec{r}, \vec{R})]$ wird in einen vollständigen Satz (α) Kern-Wellenfunktionen $[\chi_\alpha(\vec{R})]$, welche nur von den Kernkoordinaten abhängen, und elektronischen Wellenfunktionen $[\Psi_{el,\alpha}(\vec{r}; \vec{R})]$, bei welchen die Kernkoordinaten nur als Parameter eingehen, separiert (3.6).⁹⁰

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}, \vec{r}') + \hat{V}_{eK}(\vec{r}; \vec{R})}_{\hat{H}_{el}} + \hat{T}_K(\vec{R}) + \hat{V}_{KK}(\vec{R}, \vec{R}') \quad (3.5)$$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\vec{R}) \Psi_{el,\alpha}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.6)$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung können die elektronische Schrödingergleichung (3.7) und die Schrödingergleichung der Kerne unabhängig voneinander gelöst werden. In der Praxis wird jedoch meistens nur die elektronische Schrödingergleichung zur Ermittlung von Grundzuständen bei fixen Kernkoordinaten gelöst und die Kernbewegung semi-klassisch betrachtet. Die Gesamtenergie ergibt sich näherungsweise durch Minimierung von (3.8) als Funktion der Kernkoordinaten.

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (3.7)$$

$$E_{Ges} \approx E_{el} + V_{KK} \quad (3.8)$$

Auch mit dem nun vorliegendem elektronischen Hamilton-Operator ist eine analytische Lösung der Schrödingergleichung nicht möglich, was aus der Korrelation der Elektronen bei einem Vielteilchensystem resultiert. Daher wurden verschiedene numerische Ansätze entwickelt, um die elektronische Schrödingergleichung unter Zuhilfenahme zusätzlicher Näherungen zu lösen. Zu den ältesten Methoden gehören die Hartree-⁹² und deren Weiterentwicklung, die Hartree-Fock-Methode^{93,94} (HF), welche ein selbstkonsistentes Feld [*self-consistent-field* (SCF)] nutzen, um iterativ die Wellenfunktion und die Energie zu bestimmen. Da dabei jedoch die Korrelationswechselwirkungen nicht berücksichtigt werden, ist diese Methode nicht mehr zeitgemäß. Aufbauend auf der HF-Methode existieren verschiedene Post-HF-Methoden, auf welche hier jedoch nicht detaillierter eingegangen wird. Eine alternative Methode zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung wurde durch die Dichtefunktionaltheorie (DFT) entwickelt, welche in Abschnitt 3.2 weiterführend beschrieben wird.

3.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Um die Grundzustandsenergie eines quantenmechanischen Systems zu ermitteln, ist nach der HF-Methode eine Lösung der elektronischen Schrödingergleichung notwendig. Dazu wird die Gesamtwellenfunktion über einen Satz von Basisfunktionen beschrieben, welches mit der Anzahl der zu beschreibenden Elektronen und der gewünschten Genauigkeit ansteigt. Die Rechenzeit skaliert dabei exponentiell mit N^4 wobei N die Anzahl der Basisfunktionen darstellt.⁹⁵ Moderne post-HF-Methoden wie der „Goldstandard“⁹⁶ in Genauigkeit, die *coupled cluster* methode CCSD(T), haben zudem schlechtere Skalierungen. CCSD skaliert beispielsweise mit N^6 und CCSDT mit N^8 .⁹⁷ Dies führt dazu, dass sich mit solchen Methoden nur kleine molekulare Systeme innerhalb realistischer derzeit verfügbarer Rechenkapazitäten untersuchen lassen.

Eine alternative Methode dazu bildet daher die Dichtefunktionaltheorie-Methode. Der fundamentale Unterschied zur HF-Methode besteht darin, dass nicht die Wellenfunktion eines quantenmechanischen Systems verwendet wird, um daraus die physikalischen und chemischen Eigenschaften abzuleiten, sondern dass dies ausschließlich basierend auf der Elektronendichte des Systems erfolgt. Die Gültigkeit dieser Theorie wird durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme bestätigt, welche die Grundlage der DFT bilden (Abschnitt 3.2.1). Die DFT ermöglicht durch das Ersetzen der hochdimensionalen Gesamtwellenfunktion mit der niederdimensionalen Elektronendichte in der Theorie eine lineare Skalierung der Systemgröße mit N , was es erlaubt größere Systeme zu berechnen. Auch wenn der Rechenaufwand durch den Kohn-Sham-Formalismus (Abschnitt 3.2.2) mit weiteren Näherungen einer N^3 Skalierung entspricht, ist es dank der DFT heutzutage möglich, Systeme mit mehreren tausend Elektronen zu berechnen und dadurch große Moleküle und ausgedehnter Festkörper zu betrachten.⁸⁴ Zudem ist es innerhalb der DFT möglich zumindest teilweise die Korrelationsenergie anzunähern (Abschnitt 3.2.3), was mittels der post-HF-Methoden nur durch hohen Rechenaufwand möglich ist. Diese und andere Gründe haben dazu geführt, dass die DFT derzeit eine der am meisten angewandten Methoden in der theoretischen Chemie ist und vielfach zur Analyse und Prognostizierung von experimentellen Untersuchungen verwendet wird.⁹⁸

3.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Nach dem Ansatz von Hohenberg und Kohn gilt die Dichtefunktionaltheorie als eine exakte Theorie zur Beschreibung von beliebig vielen miteinander wechselwirkenden Teilchen in einem externen Potential $[V_{ext}(\vec{r}_i)]$. Der elektronische Hamilton-Operator für ein solches System (3.9) ist gegeben als die Summe aus der kinetischen Energie der Elektronen (\hat{T}), des externen Potentials (\hat{V}) und der Wechselwirkung der Elektronen untereinander (\hat{U}).⁹⁹

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (3.9)$$

Damit die Grundzustandsenergie über die Elektronendichte bestimmt werden kann, müssen zunächst zwei Eigenschaften erfüllt sein, welche durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme ausgedrückt werden:^{99,100}

1. **Theorem:** Für jedes System miteinander wechselwirkender Teilchen in einem externen Potential $V_{ext}(\vec{r})$ ist dieses Potential, mit Ausnahme einer additiven Konstante, eindeutig durch die Grundzustandsteilchendichte $n_0(\vec{r})$ definiert.
2. **Theorem:** Es kann ein Funktional für die Energie $E[n]$ definiert werden, welches von der Dichte $n(\vec{r})$ abhängt. Dies gilt für jedes externe Potential $V_{ext}(\vec{r})$. Die exakte Grundzustandsenergie für ein bestimmtes $V_{ext}(\vec{r})$ ist ebenfalls das globale Minimum des Funktionals $E[n]$ und die Dichte $n(\vec{r})$, welche dieses Funktional minimiert, entspricht der exakten Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$.

Aus dem ersten Theorem geht hervor, dass ein quantenmechanisches System im Grundzustand vollständig über die Grundzustandsteilchendichte beschrieben werden kann und es nicht notwendig ist die Gesamtwellenfunktion des Systems zu kennen, um chemische und physikalische Eigenschaften zu ermitteln. Aus einem externen Potential ergeben sich alle Zustände eines Systems, zu denen auch der Grundzustand gehört. Aus diesem lässt sich die Grundzustandsteilchendichte bestimmen, welche nach dem ersten Theorem wiederum eineindeutig mit dem externen Potential verknüpft ist (3.10).⁹⁹ Die Teilchendichte ergibt sich aus der Wellenfunktion über $n(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle$.⁹⁰ Die Energie eines Systems kann somit sowohl über ein Dichtefunktional wie über den Hamilton-Operator bestimmt werden (3.11).

$$V_{ext}(\vec{r}) \Rightarrow \Psi_i(\vec{r}) \Rightarrow \Psi_0(\vec{r}) \Rightarrow n_0(\vec{r}) \Rightarrow V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.10)$$

$$E[n(\vec{r})] = E = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle \quad (3.11)$$

Aus dem zweiten Theorem folgt, dass für die Grundzustandsenergie (E_0) das Variationsprinzip (Rayleigh-Ritz-Prinzip)¹⁰¹ gilt (3.12). Die Grundzustandsteilchendichte kann daher durch eine Minimierung der Grundzustandsenergie durch Variation der Teilchendichte ermittelt werden.

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] \leq E[n(\vec{r})] \quad (3.12)$$

Problematisch an dieser Stelle ist jedoch, dass die funktionelle Abhängigkeit zwischen der Teilchendichte und der Energie nicht bekannt ist. Dafür kann im ersten Schritt nach dem

Vorbild des elektronischen Hamilton-Operators das Dichtefunktional in seine einzelnen Bestandteile zerlegt werden (3.13).⁹⁰

$$E[n(\vec{r})] = E_T[n(\vec{r})] + E_V[n(\vec{r})] + E_U[n(\vec{r})] \quad (3.13)$$

Mit

$$E_T[n(\vec{r})] = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \Delta_i \right| \Psi \right\rangle$$

$$E_V[n(\vec{r})] = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) \right| \Psi \right\rangle = \int d^3r V(\vec{r})n(\vec{r})$$

$$E_U[n(\vec{r})] = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \Psi \right\rangle$$

In dieser Form ist nur das Dichtefunktional für die potenzielle Energie $E_V[n(\vec{r})]$ bekannt, da es sich hierbei um ein Einteilchenpotential handelt, welches nur von dem externen Feld der Kerne abhängt. Ein simpler Ansatz für die Wechselwirkungsenergie $E_U[n(\vec{r})]$ der Elektronen untereinander bildet die klassische Beschreibung der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung $E_J[n(\vec{r})]$ (3.14). Diese beinhaltet jedoch keine Quanteneffekte wie die Austauschenergie der Elektronen (E_X), welche durch die Ununterscheidbarkeit der Teilchen entsteht, oder die Korrelationsenergie (E_C), da wie auch bei der HF-Methode die Korrelation der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt wird. Diese Effekte werden in einem eigenen Funktional namens Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[n(\vec{r})]$ zusammengefasst (3.14), welches nicht bekannt ist.⁹⁰ Das Dichtefunktional lässt sich dementsprechend ausgehend von (3.13) weiter zerlegen zu (3.15). Für die kinetische Energie der Elektronen und das Austausch-Korrelations-Funktional müssen also noch die funktionellen Abhängigkeiten von der Dichte gefunden werden, was in Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 weiterführend erläutert wird.

$$E_U[n(\vec{r})] = E_J[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (3.14)$$

$$E[n(\vec{r})] = E_T[n(\vec{r})] + E_V[n(\vec{r})] + E_J[n(\vec{r})] + E_X[n(\vec{r})] + E_C[n(\vec{r})] \quad (3.15)$$

3.2.2 Kohn-Sham-Formalismus

Der Zusammenhang zwischen dem kinetischen Term des Dichtefunctionals und der Teilchendichte ist nicht bekannt. Ein Ansatz zur Bestimmung der kinetischen Energie über ein homogenes Elektronengas ist in der Lage die Thomas-Fermi-Näherung zu reproduzieren, ist jedoch zu ungenau für quantitative Rechnungen von lokalen Elektronen.⁹⁰ Einen besseren Ansatz, um die kinetische Energie zu beschreiben, bilden die Kohn-Sham (KS)-Gleichungen.¹⁰² Dabei werden nach dem Vorbild der Hartree-Fock-Methode Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ verwendet (3.16). Diese sind über eine Slater-Determinante so definiert, dass die Summe aller Betragsquadrate der Einteilchen-Wellenfunktionen die Teilchendichte $n(\vec{r})$ des Gesamtsystems ergibt (3.17). Der KS-Ansatz führt jedoch dazu, dass die Komplexität der Rechnung nun mit N^3 ansteigt.¹⁰³

$$E_{T_{KS}}[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.17)$$

Die hier verwendeten Einteilchen-Wellenfunktionen, welche im Folgendem Kohn-Sham-Orbitale genannt werden, müssen jedoch im Gegensatz zu den in der Hartee-Fock Methode verwendeten Orbitalen nicht zwangsläufig eine physikalische Bedeutung haben, da die KS-Orbitale ausschließlich als Hilfsmittel zur Bestimmung der korrekten Teilchendichte verwendet werden. Da es sich bei den KS-Orbitalen um nicht miteinander wechselwirkende Teilchen in einem effektiven Potential handelt, werden dabei Einflüsse auf die kinetische Energie nicht beschrieben, welche durch die direkte Wechselwirkung zweier Teilchen miteinander resultieren. Dieser kinetische Korrelationsanteil, wird daher zu dem Austausch-Korrelations-Funktional (E_{XC}) hinzugefügt (3.18).⁹⁹

$$E_{XC} = (E_T - E_{T_{KS}}) + (E_U - E_J) \quad (3.18)$$

Mit der so bestimmten kinetischen Energie (3.16) und der Wechselwirkungsenergie (3.14) kann durch Einsetzen in (3.13) das gesamte Energie-Dichte-Funktional dargestellt werden (3.19). Da sich die Teilchendichte aus den KS-Orbitalen zusammensetzt (3.17), können aus diesem Dichtefunktional Differenzialgleichungen mit den KS-Orbitalen und Einteilchen-Energien (Eigenwerte) entwickelt werden. Diese Gleichungen werden Kohn-Sham-Gleichungen genannt (3.20). Wie bei den KS-Orbitalen handelt es sich bei den Einteilchen-Energien um ein mathematisches Hilfsmittel ohne physikalische Bedeutung.⁹⁰ Die KS-Gleichungen sind Einteilchen-Gleichungen mit einem effektiven Potential $V_{\text{eff}}(\vec{r})$.

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (3.19)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta + \underbrace{V(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{\text{eff}}(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.20)$$

Um den Grundzustand zu berechnen, muss das Energie-Dichte-Funktional minimiert werden, was über die KS-Gleichungen erfolgt. Die Teilchendichte geht dabei in die Berechnung des effektiven Potentials mit ein, was zu einem Selbstkonsistenzproblem führt. Die KS-DFT muss daher basierend auf dem zweiten HK-Theorem selbstiterativ gelöst werden. Die einzelnen Iterationsschritte sind dann wie folgt:⁹⁰

1. Wahl eines geeigneten Ansatzes für die Teilchendichte.
2. Berechnung des effektiven Potentials $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ aus der Teilchendichte.
3. Lösung der KS-Gleichungen durch Diagonalisierung des Einteilchen-Hamiltonian, wodurch die Einteilchen-Eigenfunktionen und Eigenwerte bestimmt werden.¹⁰³
4. Berechnung der neuen Teilchendichte (und daraus folgend der Gesamtenergie) aus den Eigenfunktionen

5. Vergleich der Teilchendichte, bzw. Energie mit vorheriger Iteration. Abbruch des Zyklus bei Erreichen des Konvergenzkriteriums. Ansonsten beginnt die nächste Iteration bei Schritt 2 und aus der neuen Teilchendichte wird ein neues effektives Potential bestimmt.

Die KS-DFT ist im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung eine exakte Theorie, soweit alle Austausch- und Korrelationseinflüsse aus der kinetischen Energie und der Wechselwirkungsenergie in dem Austausch-Korrelationsfunktional betrachtet werden.⁹⁰ Dieses ist jedoch weiterhin nicht bekannt, wodurch weitere Ansätze für Näherungen benötigt werden.

3.2.3 Austausch-Korrelations-Funktional

Damit das effektive Potential in der KS-DFT bestmöglich beschrieben werden kann, wird ein Funktional für die Austausch- und Korrelationseffekte benötigt. Während für die Austauschenergie eine exakte Beschreibung aus der HF-Methode bekannt ist,¹⁰⁴ ist eine exakte Beschreibung der Korrelationsenergie noch unbekannt. Daher wurden im Laufe der Entwicklung der DFT-Methode verschiedene Ansätze zur angenäherten Beschreibung des Austausch-Korrelations (XC)-Funktionals entwickelt, welche sich in ihrer Komplexität und Genauigkeit teilweise deutlich voneinander unterscheiden. Daher haben Perdew und Schmidt¹⁰⁵ eine Klassifikation der XC-Funktionale basierend auf dem Bild einer Himmelsleiter (*Jacob's Ladder*) populär in Umlauf gebracht. Bei diesem Bild (Abbildung 3.1) sind die verschiedenen Klassen von XC-Funktionalen Sprossen auf einer Leiter, die von der Erde in den Himmel führt. Die Erde ist dabei die Hartree-Welt, also ohne jegliche Beschreibung von Austausch-Korrelations-Effekten, und der Himmel ist die chemische Genauigkeit. Auf der untersten Stufe dieser Leiter liegt die lokale Dichtenäherung (LDA), welche die einfachste aber auch für die meisten chemischen Probleme ungenaueste Näherung ist. Diese wurde weiterentwickelt über die verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) zur meta-GGA, welche die zweite und dritte Stufe darstellen. Auf der vierten Stufe liegen die Hybrid-Funktionale und auf der fünften Stufe die verallgemeinerte

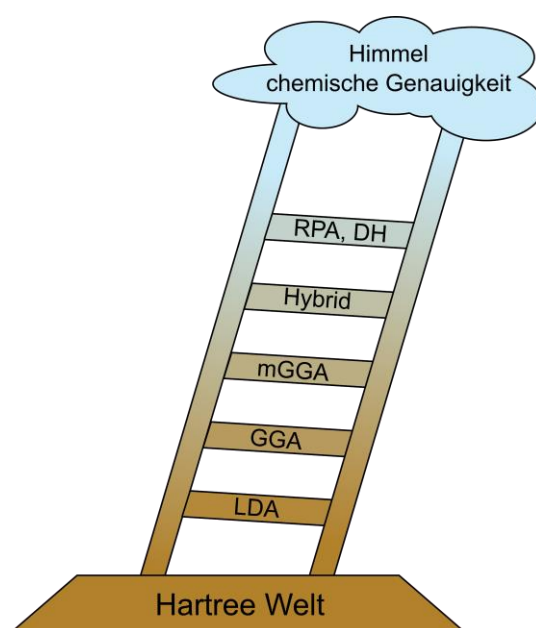


Abbildung 3.1: Jakobs Himmelsleiter der DFT. Die einzelnen Stufen stellen die XC-Funktionale dar.

random phase approximation (RPA) und Doppel-Hybrid-Funktionale. Da höhere Stufen der Leiter äußerst rechenintensiv sind, werden oftmals die unteren Stufen zur Berechnung von ausgedehnten Systemen wie Festkörpern verwendet.

Bei der LDA wird ein homogenes Elektronengas als Näherung verwendet. Die freien Elektronen sind dabei gleichmäßig im Raum verteilt. Das XC-Funktional kann dann über die Teilchendichte $n(\vec{r})$ und ϵ_{XC} beschrieben werden (3.21). Letzteres ist die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron in einem uniformen Elektronengas der Dichte n und ist aus der Theorie des homogenen Elektronengases bekannt.¹⁰²

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n(\vec{r})] \quad (3.21)$$

Die LDA hängt somit nur von der Teilchendichte am Ort \vec{r} ab und beachtet die umliegende Teilchendichte nicht.⁹⁰ Diese simple Vereinfachung kann verhältnismäßig gute Ergebnisse für metallische Festkörper erzielen, bei denen sich die Elektronendichte nicht signifikant ändert und näherungsweise einem homogenem Elektronengas entspricht. Für die meisten Systeme ist dies jedoch nicht ausreichend, da starke Änderungen in der Teilchendichte auftreten können und diese sich auch auf andere Orte auswirkt. Ein typisches Beispiel hierfür sind Moleküle, wo die Teilchendichte in der Umgebung von Bindungen sich stark ändert, wodurch eine Näherung über ein homogenes Elektronengas nicht angebracht ist.

Daher wurde die Klasse der GGA-Funktionale entwickelt, welche die zweite Stufe der Himmelsleiter besetzt. Wie der Name „Gradientennäherung“ vermuten lässt, besteht die zentrale Weiterentwicklung von der LDA darin, dass diese XC-Funktionale auch von dem Gradienten der Teilchendichte abhängig sind und somit auch die Umgebung eines Ortes mit betrachten (3.22).¹⁰⁶ Der funktionelle Zusammenhang $f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$ wird in der Regel aus semiempirischen und nicht-empirischen Ansätzen entwickelt. Das GGA-Funktional PBE ist dabei eines der bekanntesten und hat zahlreiche Ableger. Es wurde von Perdew, Burke und Ernzerhof in 1996 entwickelt.¹⁰⁷ Dieses Funktional wurde auch im Rahmen dieser Arbeit genutzt.

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (3.22)$$

Die meta-GGA-Funktionale unterscheiden sich von GGA-Funktionalen derart, dass nicht nur die erste Ableitung, sondern auch die zweite Ableitung der Teilchendichte erfasst wird (3.23).¹⁰⁶ Alternativ wird jedoch oftmals die Dichte der kinetischen Energie der Kohn-Sham Orbitale verwendet (3.24).^{106,108} Die meta-GGA-Funktionale stellen die dritte Stufe der Leiter dar.

$$E_{XC}^{mGGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r}), \tau(\vec{r})] \quad (3.23)$$

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.24)$$

Die vierte Stufe der Leiter bilden die Hybrid-Funktionale. Diese basieren auf den GGA, bzw. meta-GGA-Funktionalen. Da der exakte Term für die Austauschenergie aus der HF-Methode bekannt ist (3.25),¹⁰⁴ werden für verschiedene Hybrid-Funktionale verschiedene Mischungen aus exaktem Austauschterm und verschiedener GGA oder meta-GGA Austausch-terme genutzt. Eines der bekanntesten Beispiele für Hybrid-Funktionale ist das B3LYP-Funktional.^{104,109–111}

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_e} \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.25)$$

Bei der fünften und derzeit letzten Stufe wird zusätzlich zu dem exakten Austauschterm bei den Hybrid-Funktionalen auch ein teilweise exakter Korrelationsterm, welcher auf störungstheoretischen Rechnungen basiert, hinzugefügt.^{112–114}

3.2.4 Dispersionskorrektur

Auf der fünften Stufe der Himmelsleiter ist die Dispersion als Korrelationseffekt durch die Berücksichtigung der virtuellen Orbitale integriert.^{115,116} Auf den unteren Stufen (LDA und GGA) ist dies jedoch nicht der Fall. Während kurz- und teilweise mittelreichweitige Effekte noch berücksichtigt werden, ist die langreichweitige $-C_6/R^6$ Abhängigkeit der Dispersionswechselwirkung von dem Atomabstand R in diesen Funktionalklassen nicht korrekt beschrieben.¹¹⁶ Da die London'sche Dispersion jedoch oftmals einen signifikanten Einfluss auf die Struktur und Chemie eines Systems hat, insbesondere bei großen Systemen wie beispielsweise großen Molekülen oder Oberflächen, ist es notwendig auch die langreichweite Dispersion adäquat beschreiben zu können.¹¹⁶ Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden entwickelt um Dispersionseffekte zu berücksichtigen, welche in verschiedene Klassen unterteilt werden können.

Die erste Klasse basiert auf der Elektronendichte, wobei die Dispersionswechselwirkungen Teil des XC-Funktional sind. Bei der Gruppe der van-der-Waals Dichtefunktionale (vdW-DF)^{117,118} werden die nichtlokalen Korrelationseffekte nichtempirisch als zusätzlicher Term dem XC-Funktional hinzugefügt (3.26).¹¹⁶ Da auf kurz- und mittelreichweitigen Abständen auch ohne separate Dispersionskorrektur van-der-Waals-Wechselwirkungen zu einem gewissen Grad beschrieben werden, kann es für nicht zu große Systeme auch von Vorteil sein, keine Dispersionskorrektur zu verwenden, sondern die Funktionale optimal zu parametrisieren. Dies ist zum Beispiel bei den hochparametrisierten semilokalen meta-GGA der M0XX Gruppe der Fall.¹¹⁹ Der Nachteil ist jedoch, dass es keine explizite langreichweitige Wechselwirkung gibt und diese Funktionale daher nur mittelreichweitige Effekte emulieren können und nicht für große Systeme geeignet sind.¹¹⁶

$$E_{XC} = E_X^{LDA/GGA} + E_C^{LDA/GGA} + E_C^{NL} \quad (3.26)$$

Eine zweite Klasse von Dispersionkorrekturen besteht aus den Ein-Elektron Korrekturen (1ePOT), welche atomzentrierte nichtlokale Potentiale verwenden, um die Dispersion zu beschreiben. Diese Möglichkeit der Integration von Dispersion durch effektive Ein-Elektron-Potentiale wurde zuerst durch von Lilienfeld beschrieben.¹²⁰ Die Nachteile bestehen jedoch in

einer nicht akkuraten R^{-6} Abhängigkeit und einer komplexen Erstellung der notwendigen Parameter für die einzelnen Atomsorten.¹¹⁶

Die dritte Klasse besteht aus den semiklassischen Dispersionskorrekturen (DFT-D), welche primär in der Grimme Gruppe entwickelt wurden.^{121–126} Hier wird die Dispersionsenergie als ein separater Term nach einem abgeschlossenem SCF-Zyklus berechnet und zu der KS-DFT Energie aufaddiert (3.27). Diese semiklassische Korrektur hat somit keinen direkten Einfluss auf die Elektronendichte des Systems. Die Dispersionskorrektur wird über die Wechselwirkung von Atompaaaren (AB) berechnet (3.28).¹¹⁶

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (3.27)$$

$$E_{disp}^{DFT-D} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (3.28)$$

Hierbei ist C_n^{AB} ein Dispersionskoeffizient für das Atompaar AB mit der Ordnung n und R_{AB} ist der dazugehörige Atomabstand. Ein Skalierungsfaktor s_n kann genutzt werden, um die Dispersionskorrektur an den repulsiven Anteil des jeweiligen Dichtefunktionals anzupassen. Dazu beinhaltet die Gleichung noch einen Dämpfungsfaktor f_{damp} , welcher verwendet wird, um bei kleinen und mittleren Abständen einer doppelten Berücksichtigung der Korrelation entgegenzuwirken. Ohne diesen würde für kleine Atomabstände $R \rightarrow 0$ die Dispersionsenergie $E_{disp} \rightarrow -\infty$ laufen. Durch ein sogenanntes *zero-damping* läuft die Dispersionsenergie stattdessen gegen null. Dies bedeutet jedoch einen repulsiven Effekt bei zu kleinen Atomabständen was unter Umständen zu einer verlängerten Bindung bei Verwendung der Dispersionskorrektur führen kann.¹¹⁶ Alternativ wird nach dem Ansatz von Becke und Johnson die Dämpfung so gewählt, dass für $R \rightarrow 0$ die Dispersionskorrektur gegen einen kleinen konstanten Wert läuft.¹²⁷ Im Verlauf dieser Arbeit wurde die semiklassische Dispersionskorrektur der dritten Generation mit Becke-Johnson Dämpfung [DFT-D3 (BJ)] verwendet.

3.3 DFT in der Beschreibung periodischer Systeme

3.3.1 Ebener-Wellen-Ansatz

Zur Lösung der KS-Gleichungen ist eine geeignete Methode zur Beschreibung der KS-Orbitale notwendig. Hierfür existieren verschiedene Ansätze. Einer dieser Ansätze sind Slater-Funktionen, welche sich aus der exakten Lösung des Wasserstoffatoms ableiten.¹²⁸ Diese atomzentrierten Ein-Elektron-Funktionen (oft durch Gauß'sche-Orbitale angenähert) können dann mittels Linearkombination (LCAO) zu Molekülorbitalen kombiniert werden.¹²⁹ Dieser Ansatz ist daher typischerweise geeignet zur Beschreibung molekularer Systeme. Für Festkörper, bei welchen in einem periodischen Gitter Wechselwirkungen zwischen den Einheitszellen vorliegen, wird stattdessen oftmals ein anderer wellenbasierter Ansatz zur Konstruktion des Basissatzes gewählt.

Dieser ebener-Wellen-Ansatz basiert auf dem Bloch-Theorem, welches besagt, dass das KS-Potential und folglich die Einteilchen-Wellenfunktionen in jeder Zelle eines periodischen

Gitters identisch sind und daher durch eine Funktion mit der Periodizität des Gitters (\vec{R}) beschrieben werden können (3.29).^{130–132}

$$u_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = u_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.29)$$

Die Wellenfunktion hängt dabei neben dem Ortsvektor \vec{r} auch von dem Wellenvektor \vec{k} ab und ist hier für das Band j gegeben. Dieser periodische Anteil kann dann mit einem Phasenfaktor verknüpft werden, um die KS-Orbitale in der Bloch Form darzustellen (3.30).¹³²

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.30)$$

In einem Festkörper, gegeben durch ein konstantes externes Potential, kann die Schrödingergleichung im Bereich zwischen den Atomkernen durch eine ebene Welle beschrieben werden. Da in der Nähe der Atomkerne das Potential jedoch nicht mehr konstant ist, reicht eine einzelne ebene Welle nicht aus, um das System zu beschreiben. Daher wird für den periodischen Anteil der Bloch-Wellenfunktion eine Linearkombination aus mehreren ebenen Wellen gebildet, welche in ihrer Fourier-transformierten Form im reziproken Raum dargestellt werden können (3.31).¹³¹ Allerdings sind die ebenen Wellen in der Fourier-Reihe aufgrund der Bedingung der Periodizität auf solche beschränkt, bei denen ein ganzzahliges Vielfaches des reziproken Gittervektors \vec{G} vorliegt. Daher wird das Integral zu einer unendlichen Summe über \vec{G} mit den Fourier-Koeffizienten $C_{jG}(\vec{k})$ (3.32).^{131,132} Durch Einsetzen von (3.32) in (3.30) resultiert der Basissatz der KS-Orbitale in der Form von ebenen Wellen (3.33).^{132,133}

$$u_j(\vec{k}, \vec{r}) = \int e^{i\vec{g}\vec{r}} \tilde{u}_j(\vec{k}, \vec{g}) d\vec{g} \quad (3.31)$$

$$u_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}=0}^{\infty} C_{jG}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (3.32)$$

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{jG}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3.33)$$

In der Praxis ist es jedoch so, dass nicht über eine unendliche Fourier-Reihe summiert wird. Stattdessen wird ein Abbruchkriterium für \vec{G} und \vec{k} festgelegt. Diese sogenannte *cutoff*-Energie (E_{cut}) bestimmt für jeden \vec{k} -Punkt die möglichen \vec{G} Vektoren bei denen die kinetische Energie niedriger als E_{cut} ist (3.34).^{132,134} Zudem wird der funktionale Zusammenhang zwischen dem Wellenvektor \vec{k} und den KS-Orbitalen oftmals nicht in Form einer Integration über die gesamte Brillouin-Zone angegeben, sondern es wird ein Satz von \vec{k} -Punkten berechnet (3.35).¹³² Diese \vec{k} -Punkte werden mit einem Gewichtungsfaktor $\omega_{\vec{k}}$ angegeben. Es existieren verschiedene Methoden zur Wahl eines effizienten \vec{k} -Punkte Satzes, welches die speziellen Punkte der Brillouin-Zone einschließt. Eine der bekanntesten Methoden, welche auch in dieser Arbeit verwendet wird, ist das Monkhorst-Pack Schema.¹³⁵

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.34)$$

$$\int_{BZ} d\vec{k} \rightarrow \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \quad (3.35)$$

3.3.2 Pseudopotentiale

Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert, werden zur Beschreibung der Wellenfunktion in der Nähe der Kerne mehr ebene Wellen benötigt, da das Potential dort komplexer ist. Dies resultiert aus der repulsiven Wechselwirkung der Elektronen untereinander, der Bedingung der Orthogonalität und der hohen kinetischen Energie der kernnahen Elektronen.^{115,136} Zusätzlich müssen für schwere Atome auch relativistische Effekte in der Nähe der Kerne berücksichtigt werden.¹¹⁵ Die Problematik der kernnahen Elektronen existiert für alle Varianten von Basissätzen. Bei den ebenen Wellen zeigt sich dies durch die Bedingung der *cutoff*-Energie, welche die Größe des Basissatzes über die kinetische Energie bestimmt. Für die exakte Beschreibung der kernnahen Elektronen mit hoher kinetischer Energie wäre hier ein sehr großer Basissatz notwendig.¹¹⁵

Eine Möglichkeit dem entgegenzuwirken ist es, das Potential in der Nähe der Kerne durch ein vereinfachtes Pseudopotential zu ersetzen. Hierbei werden die Kerne mit den kernnahen Elektronen innerhalb eines definierten Kernradius r_c zu einem vereinfachten Potential zusammengefasst. Dies erlaubt die Lösung der KS-Gleichungen für die Valenzelektronen mit einem kleinerem Basissatz. Durch die Wahl des Kernradius kann zwischen „harten“ und „weichen“ Pseudopotentialen unterschieden werden, wobei die „harten“ einen größeren Basissatz benötigen, die „weichen“ jedoch die Qualität der Ergebnisse reduzieren können. Eine Verwendung von Pseudopotentialen ist dadurch möglich, dass die kernnahen Elektronen in der Regel nicht zur chemischen Bindung beitragen und die Wellenfunktion in Kernnähe in guter Näherung unabhängig von der chemischen Umgebung ist.¹¹⁵

Eine häufig genutzte Möglichkeit Pseudopotentiale in der ebenen Wellen Basis zu konstruieren ist die *projector augmented wave* (PAW)-Methode.¹³⁷ Das Besondere an dieser Methode ist, dass die kernnahen Elektronen formal erhalten bleiben.¹¹⁵ Dazu wird die Wellenfunktion $|\psi_j(\vec{k})\rangle$ von Band j in zwei Terme unterteilt, einen Valenz-Term und einen „augmentierten“ Term (3.36).¹³⁸

$$|\psi_j(\vec{k})\rangle = |\tilde{\psi}_j(\vec{k})\rangle + \sum_{\mu\vec{R}} (|\phi_{\mu\vec{R}}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mu\vec{R}}\rangle) \langle \tilde{p}_{\mu\vec{R}} | \tilde{\psi}_j(\vec{k}) \rangle \quad (3.36)$$

Für den Valenzbereich wird die Wellenfunktion in einem Pseudoraum (engl. *pseudospace* (PS)) im ebenen Wellen Basissatz $|\tilde{\psi}_j(\vec{k})\rangle$ dargestellt, welcher Gleichung (3.33) entspricht. Im augmentierten Term werden die genauen *all-electron* (AE) partiellen Funktionen $|\phi_{\mu\vec{R}}\rangle$ mit partiellen Funktionen im Pseudoraum $|\tilde{\phi}_{\mu\vec{R}}\rangle$ verrechnet. Die partiellen Funktionen sind für die kernnahen Bereiche definiert und werden bei der Erstellung eines PAW Datensatzes durch genaue Berechnung der Atome ermittelt.¹³⁸ Diese Terme werden nach dem *frozen-core* Ansatz nicht während der selbstkonsistenten Berechnung der Wellenfunktion verändert. Dadurch ist es möglich durch das Pseudopotential und die Kernfunktionen auch relativistische Effekte teilweise mit zu berücksichtigen.¹¹⁵ Zu jeder PS-partiellen Wellenfunktionen kann eine namensgebende Projektor Funktion konstruiert werden (3.37). Daraus folgt, dass in der augmentierten Region Ω_R aus den PS-partiellen Wellenfunktionen die PS-Wellenfunktion generiert werden kann (3.38).^{137,138}

$$\sum_{\mu\vec{R}} |\tilde{\phi}_{\mu\vec{R}}\rangle \langle \tilde{p}_{\mu\vec{R}}| = 1 \rightarrow \langle \tilde{p}_{\mu\vec{R}} | \tilde{\phi}_{\nu\vec{R}'} \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \quad (3.37)$$

$$\sum_{\mu\vec{R}} |\tilde{\phi}_{\mu\vec{R}}\rangle \langle \tilde{p}_{\mu\vec{R}} | \tilde{\psi}_j(\vec{k}) \rangle = |\tilde{\psi}_j(\vec{k}) \rangle \text{ innerhalb } \Omega_R \quad (3.38)$$

Während der selbstkonsistenten Rechnung werden nur die PS-Wellenfunktionen $|\tilde{\psi}_j(\vec{k})\rangle$ in einem ebenen Wellen Basissatz mit Pseudopotential ermittelt und diese anschließend mit den im Datensatz vorhandenen AE-Kernfunktionen verrechnet um die Wellenfunktion $|\psi_j(\vec{k})\rangle$ zu erhalten.¹³⁸ Diese Methode erlaubt eine hohe Genauigkeit durch die Beschreibung des kernnahen Bereichs mit einem AE-Ansatz bei vergleichsweise geringem Rechenaufwand für die PS-Wellenfunktionen. Daher wird die PAW-Methode auch in dieser Arbeit für die Pseudopotentiale und den Basissatz von DFT-Rechnungen verwendet.

3.3.3 Projektion

Wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, haben KS-Orbitale nicht zwangsläufig eine physikalische Bedeutung. Die Wahl der Konstruktion der KS-Wellenfunktion kann jedoch dazu genutzt werden, Rückschlüsse auf physikalische Eigenschaften zu schließen. So werden zum Beispiel im lokalen Ansatz der Slater-Funktionen Atomorbitale verwendet und mittels eines LCAO-Ansatzes zu Molekülorbitalen, beziehungsweise im Festkörper zu Bändern, kombiniert. Auf diese Weise können Eigenschaften des Systems wie die lokale Verteilung von Ladung und Zuordnung zu Atomen und Bindungen oder die Hybridisierung der Molekülorbitale aus den Atomorbitalen ermittelt werden.^{139–143} Dafür wird eine Basis benötigt, die den atomaren Charakter der Wellenfunktion wiedergibt. In der Festkörperphysik werden jedoch DFT-Rechnungen oftmals mittels dem ebenen Wellen Basissätzen durchgeführt, was ein guter Ansatz für kristalline Systeme ist, allerdings keine lokalen chemischen Informationen in Form von Atomorbitalen enthält.^{133,138} Zur Beschreibung chemischer Eigenschaften sind ebene Wellen daher nicht geeignet.

Eine Möglichkeit dennoch mit Rechnungen basierend auf ebenen Wellen atomare Eigenschaften zu ermitteln, ist die Projektion der ebenen Wellenfunktion auf eine Atomorbital-Basis. Für diese Projektion gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. Im Folgenden soll hier auf die Projektion von ebenen Wellen auf Slater artige Orbitale im LCAO-CO (engl. *crystal orbital*) Ansatz nach Dronskowski et al. eingegangen werden.^{133,138} Gegeben sei die Wellenfunktion $|\psi_j(\vec{k})\rangle$ im ebenen Wellen Basissatz, welche aus einer quantenchemischen Rechnung erhalten wurde. Zu dieser soll eine identische Wellenfunktion $|X_j(\vec{k})\rangle$ im LCAO-CO Basissatz generiert werden, welche sich aus den Atomorbitalen $|\chi_{\nu\vec{R}}\rangle$ und den dazugehörigen Koeffizienten $C_{\nu\vec{R},j}(\vec{k})$ zusammensetzt (3.39). Die Atomorbitale können dabei als Bloch-Summen dargestellt werden (3.40).¹³⁸

$$|\psi_j(\vec{k})\rangle \stackrel{!}{=} |X_j(\vec{k})\rangle = \sum_{\nu\vec{R}} C_{\nu\vec{R},j}(\vec{k}) |\chi_{\nu\vec{R}}\rangle \quad (3.39)$$

$$|\chi_\nu(\vec{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\vec{R}}}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} |\chi_{\nu\vec{R}}\rangle \quad (3.40)$$

Die Projektion erfolgt nun, indem ein einzelnes Atomorbital $|\chi_\mu(\vec{k})\rangle$ auf ein Band $|\psi_j(\vec{k})\rangle$ projiziert, also ein Transfer-Matrix Element $T_{\mu,j}(\vec{k})$ gebildet wird (3.41).¹³³ Wenn die Wellenfunktionen des Atomorbitals und des Bandes überlappen, ist das Transfer-Matrix Element größer null. Durch $T_{\mu,j}(\vec{k})$ lässt sich somit bestimmen, wie hoch der Anteil eines Atomorbitals an einem bestimmten Band ist. Durch Einfügen von $|X_j(\vec{k})\rangle$ in $|\psi_j(\vec{k})\rangle$ kann die Transfer-Matrix $T(\vec{k})$ auch als Produkt einer Überlapp-Matrix $S(\vec{k})$ und einer Bloch-Matrix $B(\vec{k})$ dargestellt werden. Letztere hängt dabei im direkten Zusammenhang mit der Koeffizienten-Matrix $C(\vec{k})$ (3.42).¹³⁸

$$T_{\mu,j}(\vec{k}) = \langle \chi_\mu(\vec{k}) | \psi_j(\vec{k}) \rangle = \langle \chi_\mu(\vec{k}) | X_j(\vec{k}) \rangle = \sum_{\nu} \frac{\langle \chi_\mu(\vec{k}) | \chi_\nu(\vec{k}) \rangle B_{\nu,j}(\vec{k})}{s_{\mu,\nu}(\vec{k})} \quad (3.41)$$

$$C_{\mu\vec{R},j}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\vec{R}}}} e^{i\vec{k}\vec{R}} B_{\mu,j}(\vec{k}) \quad (3.42)$$

Das Ziel der Projektion ist es, die Koeffizienten-Matrix im LCAO-CO Ansatz zu erhalten, da diese für weitere Analysemethoden wie die lokale Zustandsdichte (LDOS), die Kristallorbital Hamilton-Population (COHP) oder die lokale Ladung verwendet werden kann. Dazu wird die Bloch-Matrix benötigt, welche sich aus der Überlapp-Matrix und der Transfer-Matrix berechnen lässt. Die Überlapp-Matrix hängt nur von den Atomorbitalen ab und ist daher aus dem gewählten Ansatz (zum Beispiel Slater-artige Orbitale) ermittelbar. Die Transfer-Matrix benötigt hingegen die Ergebnisse aus der ebenen Wellen DFT-Rechnung. Für eine detaillierte Ausführung über die Bestimmung der Transfer Matrix aus PAW ebenen Wellen sei auf die aktuelle Literatur verwiesen.^{138,144–146}

Bei einer idealen Projektion wäre die Bedingung $|\psi_j(\vec{k})\rangle = |X_j(\vec{k})\rangle$ für alle Bänder j erfüllt und der projizierte Basissatz aus Atomorbitalen wäre orthonormal. Dies ist jedoch in der Praxis meistens nicht möglich, da bei der Projektion abhängig von dem gewählten atomzentrierten Basissatz Informationen verloren gehen. Eine wissenschaftlich fundierte Analyse der projizierten Orbitale ist nur dann möglich, wenn dieser Verlust an Informationen nicht zu hoch ist. Dazu wurde der *spilling*-Parameter S_Q definiert (3.43), welcher von der Überlapp-Matrix der projizierten Bänder $O_{j,j'}(\vec{k})$ abhängt (3.44). Der Parameter S_Q bezieht sich dabei nur auf die besetzten Orbitale, gibt also den prozentualen Verlust an elektronischer Ladungsdichte durch die Projektion an.¹⁴⁵

$$S_Q = \frac{1}{N_j} \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \sum_j^{N_j} \text{abs}(1 - O_{jj}(\vec{k})) \quad (3.43)$$

$$O_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \chi_j(\vec{k}) | \chi_{j'}(\vec{k}) \rangle \quad (3.44)$$

3.3.3.1 Zustandsdichte

Aus der Gesamtwellenfunktion lässt sich die Zustandsdichte (DOS) des Systems angeben, welche die Anzahl elektronischer Zustände als Funktion der Energie angibt. Wenn die Wellenfunktion als Linearkombination von Atomorbitalen vorliegt, kann die DOS auch lokal für die einzelnen Atomorbitale dargestellt werden. Diese lokale Zustandsdichte (LDOS) kann aus der Koeffizienten-Matrix in der LCAO-CO Basis berechnet werden (3.45).¹³⁸

$$LDOS_{\mu\vec{R},\mu'\vec{R}'}(E) = \sum_{j,\vec{k}} C_{\mu\vec{R},j}^*(\vec{k}) C_{\mu'\vec{R}',j}(\vec{k}) \delta(\varepsilon_j(\vec{k}) - E) \quad (3.45)$$

Auf diese Weise kann die Verteilung der Zustandsdichte eines einzelnen Atomorbitals als Funktion der Energie dargestellt werden. Einzelne Peaks in einer DOS können so auf den Einfluss bestimmter Atome oder Orbitale zurückgeführt werden. Wenn mehrere Atomorbitale eine hohe Zustandsdichte im selben Energieintervall zeigen, kann dies auch als Indiz für eine Hybridisierung angesehen werden. Es ist jedoch darauf zu achten, dass diese Definition sich auf eine quantenmechanische Rechnung im LCAO-CO Basissatz bezieht. Wenn stattdessen eine Projektion von einem ebenen Wellen Basissatz vorliegt, wird von der projizierten Zustandsdichte (pDOS, PDOS) gesprochen. An der Berechnung der Zustandsdichte ändert sich dabei nichts, nur die Methode zum Erhalt der Koeffizienten-Matrix.¹³⁸

3.3.3.2 Kristallorbital Hamilton (Überlapp)-Population

Eine alternative Methode zur Beschreibung der elektronischen Zustände in einem quantenmechanischen System ist die Kristallorbital Überlapp Population (COOP). Diese ist von der Definition ähnlich zur LDOS (3.46).¹³⁸ Der Unterschied besteht darin, dass nicht die Verteilung eines Atomorbitals über die Energie betrachtet wird, sondern die Überlapp gewichtete Zustandsdichte von zwei Atomorbitalen als Funktion der Energie. Dazu wird der Funktion das Element der Überlapp-Matrix $S_{\mu\vec{R},\nu\vec{R}'}$ hinzugefügt.

$$COOP_{\mu\vec{R},\nu\vec{R}'}(E) = S_{\mu\vec{R},\nu\vec{R}'} \sum_{j,\vec{k}} C_{\mu\vec{R},j}^*(\vec{k}) C_{\nu\vec{R}',j}(\vec{k}) \delta(\varepsilon_j(\vec{k}) - E) \quad (3.46)$$

Die resultierende Funktion gibt an, ob an einer Energie zwei Orbitale miteinander überlappen. Daraus lässt sich ableiten, ob die Orbitale eine bindende, nichtbindende oder antibindende Wechselwirkung miteinander haben. Bindende Beiträge haben eine positive COOP, antibindende eine negative, und nichtbindende Beiträge Werte nahe null. Die COOP enthält somit im Allgemeinen mehr Informationen als die LDOS, da nicht nur die Position der Zustände, sondern auch deren Wechselwirkungen untereinander betrachtet werden können. Während bei der LDOS zwei Atomorbitale zufällig im selben Energiebereich eine hohen Zustandsdichte haben können und dabei nicht miteinander binden, ohne dass dies aus der LDOS erkenntlich wäre, kann bei der COOP differenziert werden, ob tatsächlich eine Bindung vorliegt. Wie bei der LDOS kann im projizierten Fall von einer pCOOP gesprochen werden.

Nach der gleichen Methode kann eine andere Definition gewählt werden, welche Kristallorbital Hamilton Population (COHP) genannt wird (3.47).^{138,140} Hierbei wird anstelle der Gewichtung mit der Überlapp-Matrix die DOS über das entsprechende Element der Hamilton-

Matrix gewichtet. Dazu muss auch die Hamilton-Matrix in den LCAO-CO Ansatz projiziert werden.¹³⁸

$$COHP_{\mu\bar{R},\nu\bar{R}'}(E) = H_{\mu\bar{R},\nu\bar{R}'} \sum_{j,\vec{k}} f_j(\vec{k}) C_{\mu\bar{R},j}^*(\vec{k}) C_{\nu\bar{R}',j}(\vec{k}) \delta(\varepsilon_j(\vec{k}) - E) \quad (3.47)$$

Während bei der COOP die Beiträge der Elektronen zu den einzelnen Bändern betrachtet werden, wird bei der COHP über die Hamilton-Matrix die Energie der Bänder in die einzelnen Beiträge separiert. Dementsprechend ist das Vorzeichen im Vergleich zur COOP vertauscht und bindende Beiträge zur Energie sind negativ und antibindende positiv. Oftmals wird daher bei Abbildungen die -COHP dargestellt, damit bindende Beiträge wie bei der COOP auf der rechten Seite vorliegen.¹⁴⁷ Ebenso wird bei der COHP formal die Besetzungszahl $f_j(\vec{k})$ hinzugefügt, da nur besetzte Zustände zur Energie beitragen. Allerdings wird dies bei Visualisierung in Graphen ausgelassen, da ansonsten alle Beiträge über der Fermi-Kante verschwinden würden.¹³⁸ Die COHP kann als Maß für die Bindungsstärke angesehen werden, ist jedoch keine quantitativ exakte Methode zur Bestimmung von Bindungsstärken.¹⁴⁸

3.3.3.3 Ladung

Eine weitere Form der Analyse von Elektronenzuständen liegt in der Elektronenbesetzung und Ladungsanalyse. Dabei wird die Gesamtzahl der Elektronen in einem System den Atomorbitalen zugeteilt. Somit kann zum Beispiel die lokale Ladung eines Atoms in einem System im Vergleich zu der Elektronenkonfiguration eines einzelnen ungebundenen Atoms betrachtet werden. Dies kann unter anderem nach Mulliken oder Löwdin umgesetzt werden.^{139,146,149} Nach Mulliken wird hierzu aus der Koeffizienten-Matrix die Dichte-Matrix (P) berechnet (3.48) und mit der Überlapp-Matrix zu der Brottobesetzung GP verrechnet (3.49). Für ein Orbital (μ) werden dazu alle Elemente dieses Orbitals mit allen anderen Orbitalen aufsummiert. Bei dem Ansatz nach Löwdin wird die GP_μ ebenfalls aus der Dichte-Matrix bestimmt (3.50). Hierzu wird allerdings ein neuer Basissatz mit einer neuen Koeffizienten-Matrix über Löwdins symmetrische Orthogonalisierung (LSO) gebildet, woraus sich eine neue Dichte-Matrix P' ergibt.^{146,149} Da dieser neue Basissatz orthogonalisiert ist, entfällt die Überlapp-Matrix zur Berechnung der GP (3.50).

$$P_{\mu\nu,\vec{k}} = \sum_j f_{j\vec{k}} C_{\mu,j\vec{k}}^* C_{\nu,j\vec{k}} \quad (3.48)$$

$$GP_\mu^{\text{Mulliken}} = \sum_{\vec{k}} \sum_\nu P_{\mu\nu,\vec{k}} S_{\nu\nu,\vec{k}} W_{\vec{k}} \quad (3.49)$$

$$GP_\mu^{\text{Löwdin}} = \sum_{\vec{k}} P'_{\mu\mu,\vec{k}} W_{\vec{k}} \quad (3.50)$$

Unabhängig von der Methode zur Bestimmung der GP kann anschließend die Ladung q_A an einem Atom berechnet werden, indem die Summe der GP aller Orbitale, die zu dem Atom (A) gehören, von der Anzahl der Valenzelektronen N im ungebundenen Atom abgezogen wird (3.51).¹⁴⁶

$$q_A = N - \sum_{\mu \in A} GP_{\mu} \quad (3.51)$$

3.4 Semiempirische *Tight Binding* Methoden

Die in den Abschnitten 3.2 und 3.3 diskutierte Dichtefunktionaltheorie ist eine der derzeit wichtigsten Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur von quantenmechanischen Systemen.¹⁵⁰ Dies resultiert aus einer guten Mischung aus Genauigkeit und Effizienz, welche es ermöglicht Systeme mit mehreren hundert Atomen mit nahezu chemischer Genauigkeit zu berechnen. Allerdings kommt die DFT bei größeren Systemen mit über tausend Atomen oder MD-Simulationen über längere Zeiträume an ihre Grenzen, da die Rechenanforderungen die Kapazitäten überschreiten. In diesem Fall könnten klassische Kraftfeld-Modelle angewendet werden.¹⁵¹ Dabei handelt es sich jedoch um eine äußerst ungenaue Methode mit welcher Quanteneffekte nicht beschrieben werden können und folglich die Energien oftmals nicht qualitativ korrekt ermittelt werden. Eine alternative Möglichkeit zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme stellen die semiempirischen quantenmechanischen (SQM) Methoden dar. Diese basieren auf den in Abschnitt 3.1 dargelegten Näherungen wie der Born-Oppenheimer Näherung und der nichtrelativistischen Näherung. Es werden bei den semiempirischen Methoden jedoch noch weitere Annahmen und Näherungen hinzugefügt.¹⁵²

1. Es werden nur Valenzelektronen berücksichtigt und die Kernelektronen werden in das effektive Potential der Kerne eingeschlossen.
2. Elektronen werden als voneinander unabhängige Ein-Elektronen-Orbitale unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips beschrieben.
3. Es wird ein minimaler Basissatz aus Atomorbitalen im LCAO-Ansatz verwendet.
4. Abhängig von der Methode werden verschiedene Integrale bei der Berechnung des Systems weggelassen. Dazu gehört als radikalste Vereinfachung die Vernachlässigung der nicht-diagonalen Einträge der Überlappmatrix $S_{\mu\nu}$.

Zu diesen semiempirischen Methoden zählen unter anderem die auf den Molekülorbitalen aufbauenden Methoden MNDO¹⁵³, AM1¹⁵⁴, PMX^{155,156} und OMX^{157,158}. Daneben existieren jedoch auch semiempirische Methoden, welche direkt auf der DFT aufbauen, wie die Dichtefunktional *tight binding* (DFTB)-Methode.^{159–162}

Die DFTB-Methode basiert auf der Idee, aus einer Superposition von einzelnen sich überlappenden gefrorenen Fragmenten der atomaren Ladungsdichten (n_0) und kleinen Korrekturen $\delta n(\vec{r})$ die Gesamtladungsdichte zusammenzubauen.^{163,164} Das Kohn-Sham Energiefunktional kann so umformuliert werden, dass es nach der Fluktuation der Ladungsdichte $\delta n(\vec{r})$ entwickelt werden kann. In der ursprünglichen Form der DFTB^{159,165} wird die Taylor-Entwicklung zweite Ordnung dabei vernachlässigt und nur die Entwicklung nach nullter Ordnung betrachtet.¹⁶¹ Entsprechend kann das Potential direkt aus der Eingangsladungsdichte (n_0) berechnet werden und es ist kein selbstkonsistenter Zyklus notwendig. Die Gesamtenergie E_0^{TB} wird dann über die Bandstruktur-Energie E_{BS} , welche die Summe der Eigenenergien der besetzten Kohn-Sham Orbitale $\psi_j(\vec{r})$ ist, und einem repulsiven Energieterm E_{rep} zusammengesetzt (3.52).¹⁶¹ Der repulsive Energieterm beinhaltet die kurzreichweitigen zwei-Partikel Wechsel-

wirkungen wie die ionische Repulsion. Dazu werden allerdings auch Einflüsse aus der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung gezählt. Diese werden nach dem Vorbild der LDA angenähert und mit der ionischen Repulsion zu einfachen Funktionen der Atompaare V_{rep}^{AB} in Abhängigkeit zum Abstand R_{AB} zusammengefasst (3.53). Die Parameter dieser Funktionen werden an Berechnungen höherer Theorielevel oder experimentelle Daten gefittet.¹⁵⁰ Für die Bandstruktur-Energie wird die Hamilton-Matrix vereinfacht, sodass nur zweiatomige Matrix-Elemente über die Atomorbitale φ_μ berechnet werden und für diagonale Elemente der Matrix die Eigenwerte des ungebundenen freien Atoms verwendet werden (3.54).¹⁶¹

$$E_0^{TB} = \underbrace{\sum_j^{occ} \langle \psi_j | \hat{H}_0 | \psi_j \rangle}_{E_{BS}} + E_{rep} \quad (3.52)$$

$$E_{rep} = \sum_{A < B} V_{rep}^{AB}(R_{AB}) \quad (3.53)$$

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \varepsilon_\mu^{\text{neutral free atom}} & \text{if } \mu = \nu \\ \langle \varphi_\mu^A | \hat{T} + V_0^A + V_0^B | \varphi_\nu^B \rangle & \text{if } A \neq B \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.54)$$

Eine Weiterentwicklung der DFTB stellt die selbstkonsistente Ladung Erweiterung zweiter Ordnung (SCC-DFTB) dar, welche auch als DFTB2 bekannt ist. Hierbei wird die Taylor Entwicklung zweiter Ordnung nicht vernachlässigt, sodass zu den oben genannten Termen ein weiterer Term hinzugefügt wird (3.55).¹⁶¹ Physikalisch betrachtet bedeuten die Korrekturen der Ladungsdichte $\delta n(\vec{r})$ eine Verschiebung der Ladung in einem gebundenen System im Vergleich zu den einzelnen Fragmenten. Dies ist zum Beispiel bei heteronuklearen Molekülen der Fall, wo eine deutliche Verschiebung der Ladungsdichte stattfindet. Der Energieterm der zweiten Ordnung wird daher über die Mulliken Ladungen Δq_A und einer Funktion γ_{AB} berechnet. Letztere setzt sich aus dem Abstand der Atompaare und der „chemischen Härte“ der Atome zusammen, welches ein Maß dafür ist, wie lokalisiert die Orbitale des Elements sind. Da für die Berechnung der Mulliken Ladungen die Ein-Elektron Wellenfunktionen, welche für die Ladungsdichtefluktuation verantwortlich sind, bekannt sein müssen, ist ein selbstkonsistenter Zyklus zur Berechnung der Energie notwendig.

$$E_2^{TB} = \sum_j^{occ} \langle \psi_j | \hat{H}_0 | \psi_j \rangle + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B}^N \gamma_{AB} \Delta q_A \Delta q_B}_{E_{2nd}} + E_{rep} \quad (3.55)$$

Eine Weiterentwicklung von SCC-DFTB ist die DFTB3 Methode. Diese baut auf den drei Termen der SCC-DFTB auf und erweitert und optimiert sie in zwei Bereichen. Zum einen wird die Berechnung des repulsiven Energieterms optimiert, indem die Coulomb-Wechselwirkung zwischen lokalen Ladungen über eine γ Funktion beschrieben wird. Zum anderen wird zu der nullten und zweiten Entwicklung der Taylor-Reihe eine Erweiterung durch Terme der dritten Ordnung hinzugefügt. Für weitere Informationen zu den Details moderner DFTB Varianten sei auf die aktuelle Literatur verwiesen.¹⁶²

3.5.1 Extended Tight Binding (xTB)

Die GFN-xTB Methode ist eine neue Entwicklung im Bereich der SQM-Methoden. GFN steht für „Geometries, vibrational Frequencies and Noncovalent interactions“, was die primären Anwendungsgebiete dieser Methode im Bereich energetischer Minima bezeichnen soll. Wie das Kürzel xTB erkennen lässt, handelt es sich hierbei um eine semiempirische Methode aus dem Bereich der *tight binding* Ansätze und ist nah an die DFTB3 Methode angelegt. Dies zeigt sich an der Beschreibung der Energie (3.56).¹⁵¹ Der Term für die repulsive Energie E_{rep} ist aus der DFTB Methode bekannt. Die elektronische Energie E_{el} setzt sich zusammen aus der Bandstruktur Energie, bekannt aus der nullten Ordnung DFTB, der zweiten Ordnung der Taylor-Entwicklung, bekannt aus SCC-DFTB, und der dritten Ordnung, bekannt aus DFTB3 (Γ_A ist die Ableitung des Hubbard-Parameters nach der Ladung). Dabei ist zu erwähnen, dass die Näherungen bei der zweiten und dritten Ordnung sich zwischen xTB und DFTB unterscheiden.¹⁵¹ Zusätzlich beinhaltet E_{el} einen Term für die elektronische freie Energie $T_{el}S_{el}$, welcher durch das Verschmieren der Besetzung von Orbitalen mittels der Fermi-Funktion bestimmt wird.¹⁶⁶ Zusätzlich zu den ersten beiden Energie-Termen wird noch ein Term für die Dispersionsenergie E_{disp} und eine Korrektur für Halogenbindungen E_{XB} hinzugefügt. Die Dispersionsenergie wird über die D3(BJ) Dispersionskorrektur (Abschnitt 3.2.4) beschrieben. Die Korrektur für Halogenbindungen basiert auf angepassten Lennard-Jones Potentialen. Diese Korrektur ist notwendig, da die in den DFTB-Methoden verwendeten Punktladungen die Halogen-Wechselwirkungen nur schlecht beschreiben.¹⁵¹

$$E = E_{el} + E_{rep} + E_{disp} + E_{XB}$$

$$E_{el} = \sum_j^{occ} n_j \langle \psi_j | \hat{H}_0 | \psi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \sum_{l(A)} \sum_{l'(B)} p_l^A p_{l'}^B \gamma_{AB, ll'} + \frac{1}{3} \sum_A \Gamma_A q_A^3 - T_{el} S_{el} \quad (3.56)$$

Zu den Besonderheiten der xTB-Methode zählt, dass im Gegensatz zu den meisten semiempirischen Methoden nicht nur ein minimaler Basissatz verwendet wird. Stattdessen wird für Wasserstoff die minimale Basis mit einer zweiten s-Funktion augmentiert und für größere Elemente werden d-Polarisation Funktionen hinzugefügt, um komplexe Bindungen besser beschreiben zu können. Im Gegensatz zu der DFTB-Methode, welche mit Atompaar-Parametern arbeitet, werden bei der xTB-Methode soweit möglich globale und elementspezifische Parameter verwendet. Dies erlaubt kleine, einfach zu parametrisierende Parameter-Sätze. Mit einer Abdeckung aller Elemente bis zur Kernladung $Z = 86$, kann die Methode zudem flexibel für eine Vielzahl von Systemen verwendet werden.

Eine Weiterentwicklung der GFN-xTB-Methode stellt GFN2-xTB dar.¹⁶⁷ Zu den wichtigsten Neuerungen dieser Methode gehört eine Erweiterung der Multipolentwicklung zur zweiten Ordnung für die elektrostatischen und Austausch-Korrelations-Wechselwirkungen. Zudem wird die Integration der Dispersionskorrektur durch die neue D4 Methode ersetzt.¹²⁴⁻¹²⁶ Zur Unterscheidung von GFN2-xTB wird im Folgenden die zuvor beschriebene Methode, welche auch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, als GFN1-xTB bezeichnet.

3.5 Simulationen und Optimierungsalgorithmen

3.5.1 Strukturrelaxation

Eine der ersten Näherung, die zur Berechnung quantenmechanischer Systeme angewendet wird, ist die Born-Oppenheimer-Näherung, siehe Abschnitt 3.1. Diese führt dazu, dass die Grundzustandselektronendichte, welche aus einer selbstkonsistenten Rechnung ermittelt wurde, sich immer auf ein fixiertes, vordefiniertes Atomkerngitter bezieht. Eine schlechte Wahl der Position der Atomkerne kann daher auch nicht zu einer physikalisch korrekten Beschreibung eines Systems führen. Aus diesem Grund ist es notwendig die Position der Atomkerne zu optimieren, sodass die Gesamtenergie aus Atomstruktur und elektronischer Ladungsdichte minimiert wird. Dieser Prozess wird Strukturoptimierung genannt und ist notwendig, um beispielsweise die Bindungslängen oder auch Bindungswinkel zu berechnen.

Um die Strukturoptimierung durchzuführen, werden die Kräfte benötigt, welche auf die Atomkerne wirken. Eine optimierte Struktur zeigt sich daran, dass die Kräfte gegen null laufen und sich die Gesamtenergie in einem Minimum befindet. Die Kräfte können dabei mittels des Hellmann-Feynman-Theorems¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ (3.57) mittels klassischer Elektrostatik aus der quantenmechanisch bestimmten Grundzustandsdichte berechnet werden (3.58).^{171,172}

$$\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_j \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi_j \right\rangle \quad (3.57)$$

$$\vec{F}_J = \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial \vec{R}_J} = - \int n(\vec{r}) \frac{\partial V_{ext}(\vec{r} - \vec{R}_J)}{\partial \vec{R}_J} d\vec{r} + \sum_{J' \neq J}^P Z_J Z_{J'} \frac{\vec{R}_J - \vec{R}_{J'}}{|\vec{R}_J - \vec{R}_{J'}|^3} \quad (3.58)$$

Das Hellmann-Feynman-Theorem beschreibt den Zusammenhang zwischen der Ableitung der Eigenwerte nach einem Parameter λ und dem Erwartungswert der Ableitung des elektronischen Hamilton-Operators. Dementsprechend kann die Kraft als negative Ableitung der Energie nach einer Kernkoordinate R_J über die Änderung des Hamilton-Operators, beziehungsweise im Fall der DFT über den Gradienten des Elektron-Kern und Kern-Kern Potentials beschrieben werden.

Basierend auf den so berechneten Kräften können dann neue Atompositionen gewählt werden, für welche erneut im Rahmen der BOA die Grundzustandsdichte berechnet wird. Dieser Prozess wird iterativ wiederholt bis entweder die auf die Atome wirkenden Kräfte verschwinden oder die Änderung der Energie ein Konvergenzkriterium unterschreitet. Für diese sogenannte ionische Relaxation existieren verschiedene numerische Algorithmen. Zu diesen Optimierungsverfahren gehören unter anderem die konjugierte Gradienten (CG)¹⁷³ Methode und die *Limited-memory* Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (LBFGS)¹⁷⁴ Methode, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Dabei ist zu betonen, dass es sich bei der hier vorgestellten Form der iterativen Minimierung von Kräften lediglich um eine Relaxation in lokale Minima ausgehend von einer vordefinierten Startstruktur handelt. Eine großflächige Untersuchung der Potentiallandschaft mit dem Ziel das globale Minimum der ionischen Struktur zu finden, ist mit diesen Lösungsalgorithmen nicht möglich, da sie nicht in der Lage sind Potentialbarrieren zu überspringen.

3.5.2 Reaktions- und Diffusionsbarrieren mittels der NEB-Methode

Mittels der Algorithmen zur Strukturrelaxation aus Abschnitt 3.5.1 werden Strukturen zu lokalen Minima optimiert. Diese Strukturen stellen stabile oder metastabile Zustände dar, in denen sich quantenmechanische Systeme im Grundzustand befinden. Jedoch können Systeme selten ausschließlich über die stabilen Zustände beschrieben werden. Oft ist es notwendig weitere Bereiche der Potentiallandschaft eines Systems zu kennen als nur die Minima. Die wichtigsten Bereiche in der Potentiallandschaft sind die minimalen Energiepfade (MEP), welche die Minima mittels eines energetisch minimalen Weges über Sattelpunkte miteinander verbinden.¹⁷⁵ Aus diesen Sattelpunkten lassen sich Reaktions- oder Diffusionsbarrieren ablesen. Diesen MEP und insbesondere den Sattelpunkt, welcher auch als Übergangszustand bezeichnet werden kann, zu ermitteln, ist daher notwendig für die Interpretation von kinetischen Fragestellungen in der Quantenchemie.

Für die Theorie der Übergangszustände werden drei Annahmen vorausgesetzt.¹⁷⁶ Die erste Annahme entspricht der Born-Oppenheimer-Näherung und besagt, dass die Bewegung der Kerne während der Reaktion signifikant langsamer ist als die Bewegung der Elektronen, sodass für jeden Zustand entlang des MEP ein Grundzustand in der BOA berechnet werden kann. Die zweite Annahme ist, dass die Bewegung der Kerne ausreichend genau mittels klassischer Mechanik beschrieben werden kann. Die dritte Annahme beschreibt den Aufbau der Potentiallandschaft im Bereich des Reaktionspfades. Hierbei werden der Startzustand und der Endzustand der Reaktion durch eine Oberfläche voneinander getrennt, welche die Dimensionalität $D - 1$ bei D Freiheitsgraden hat. Der Reaktionspfad durchläuft diese Oberfläche dabei nur einmal und dieser Übergang definiert die Reaktionsgeschwindigkeit.¹⁷⁷

Um die Reaktionsbarrieren zu bestimmen, existieren verschiedene Methoden.^{175,178} Die ausführlichste aber auch aufwendigste ist eine vollständige Berechnung der Potentiallandschaft entlang aller Freiheitsgrade. Da diese Methode aber insbesondere für große Systeme ein äußerst aufwendiges Unterfangen ist, eignet sie sich in den meisten Fällen nicht für die Berechnung von Reaktionsbarrieren. Effizientere Methoden beinhalten unter anderem Methoden des geringsten Anstiegs, bei denen von einem lokalen Minimum der Pfad mit dem geringsten ansteigenden Gradienten gewählt wird. Diese Methoden führen jedoch nicht zwangsläufig zu einem Sattelpunkt. Andere Methoden berechnen die Schwingungen eines Zustands und folgen den Moden bis ein Sattelpunkt gefunden wird. Wieder andere Methoden „ziehen“ (engl. *drag*) das System von einem Minimum zu dem nächsten, wobei ein Freiheitsgrad entlang der Reaktionskoordinate schrittweise fixiert wird, während alle anderen Freiheitsgrade relaxiert werden. Auch diese Methoden sind bei komplexeren Systemen oftmals nicht in der Lage den korrekten Sattelpunkt des MEP zu finden.¹⁷⁵

Eine weitere Variante stellen die „Zustandsketten“ (engl. *chain-of-states*) dar, welche zwischen optimierten Start- und Endzuständen weitere Zwischenzustände erstellen und diese gleichzeitig und mit gegenseitiger Abhängigkeit optimieren kann.¹⁷⁵ Dies erfolgt, indem die Zustände in der Kette über Federpotentiale miteinander gekoppelt werden, sodass ein elastisches Band simuliert wird (siehe Abbildung 3.2). Dies entspricht einer *elastic band* Methode. Hierbei werden die Kräfte für jeden Zwischenzustand (im folgenden „Bild“ genannt) durch Strukturrelaxation minimiert.¹⁷⁷ Der Unterschied zu einer Standardstrukturrelaxation ist, dass

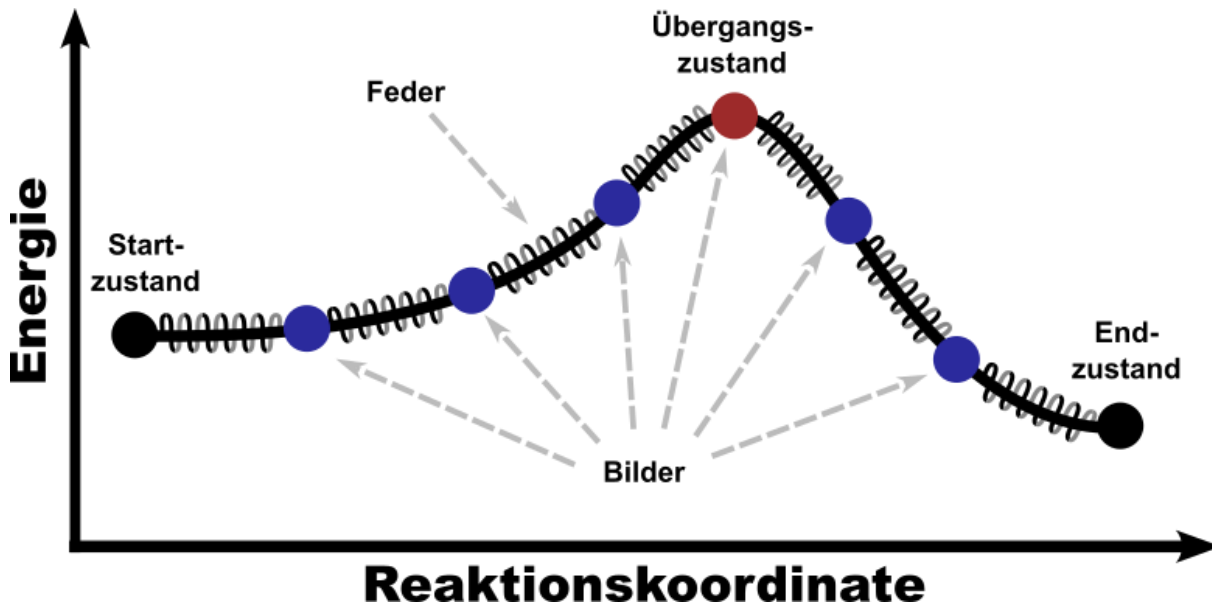


Abbildung 3.2: 2D-Schaubild eines elastischen Bandes mit den Zuständen (Bildern) entlang einer Reaktionskoordinate und den symbolischen Federn.

neben den realen Kräften $-\nabla E(\vec{R}_i)$ auch die Kräfte durch die Federn (engl. *spring*) F_i^s minimiert werden müssen. Die Optimierung des elastischen Bands führt dann zu dem MEP. Der Nachteil ist jedoch, dass je nach Wahl der Federkonstanten k der Sattelpunkt entweder überschätzt wird oder zu wenig Bilder in der Nähe des Sattelpunktes vorliegen und dieser daher nicht gut beschrieben wird.

Dieses Problem wird mittels der *nudged elastic band* (NEB)-Methode^{175,179,180} behoben, indem die Kräfte projiziert werden und nur der parallele Anteil der Federkraft und nur der senkrechte Anteil der realen Kraft zur Optimierung der Bilder verwendet wird (3.59).

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^s|_{\parallel} - \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} \quad (3.59)$$

Durch diese Aufteilung beeinflussen die Federkräfte nur den Abstand zwischen den Bildern und haben keinen Einfluss auf den Verlauf des MEP. Die realen Kräfte hingegen führen durch Weglassen der parallel zum Pfad wirkenden Kräfte nicht mehr dazu, dass die Bilder nahe des Sattelpunktes in Richtung des Minimums gezogen werden. Die parallel wirkenden Federkräfte auf ein Bild \vec{R}_i (3.60) berechnen sich aus der Federkonstante k , den Koordinaten der benachbarten Bilder $\vec{R}_{i\pm 1}$ und der Tangenten des Pfades \hat{t}_i .¹⁸¹ Diese Tangente wird ebenfalls genutzt um die parallelen Anteile der realen Kräfte von den senkrechten abzuspalten (3.61). Die Summe beider Kräfte wird dann durch einen Optimierungsalgorithmus minimiert.

$$\vec{F}_i^s|_{\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \hat{t}_i \quad (3.60)$$

$$\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \hat{t}_i \quad (3.61)$$

Der Nachteil der NEB-Methode besteht darin, dass der Abstand zwischen den Bildern gleichbleibend ist und daher nur mit geringer Wahrscheinlichkeit ein Bild direkt auf dem Sattelpunkt liegt. Dieser wird stattdessen durch eine kubisch polynomiale Interpolation abgeschätzt.¹⁷⁷ Eine Weiterentwicklung der NEB stellt die *climbing image* (CI)-NEB dar, welche das Ziel hat ein Bild exakt auf den Sattelpunkt zu optimieren. Dies wird erreicht indem nach

den ersten Optimierungszyklen das Bild mit der höchsten Energie i_{max} ausgewählt wird für welches eine alternative Methode zur Berechnung der Kraft angewendet wird (3.62).¹⁷⁷ Bei dieser wird das Bild nicht mehr von den Federkräften beeinflusst. Stattdessen wird die reale parallel wirkende Kraft invertiert, sodass das Bild den Potentialhang „hochgedrückt“ wird, bis es den Sattelpunkt erreicht hat.

$$\vec{F}_{i_{max}} = -\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i_{max}})|_{\parallel} \quad (3.62)$$

Eine weitere Optimierung der CI-NEB kann durch variable Federkonstanten erreicht werden. Da die Federkonstanten den Abstand der Bilder zueinander bestimmen, kann durch höhere Federkonstanten im Bereich des Sattelpunktes eine genauere Beschreibung der für die Reaktion wichtigen Bereich erhalten werden. Dies kann implementiert werden, indem die Federkonstante an einem Bild linear von der Energie abhängig ist. Dadurch befinden sich in Bereichen hoher Energie nahe des Sattelpunktes mehr Punkte durch stärkere Federkonstanten und in Bereichen niedriger Energie nahe dem Minimum nur wenige Bilder.¹⁷⁷

3.5.3 Monte-Carlo Simulationen und simulierte Abkühlung

Bei den in Abschnitt 3.5.1 vorgestellten Methoden zur Strukturrelaxation wie der CG-Methode handelt es sich um Optimierungsverfahren, die zu einem lokalen Minimum konvergieren. Das gefundene lokale Minimum ist abhängig von der Position der initialen Struktur auf der Potentialhyperfläche. Diese Algorithmen sind nicht in der Lage das globale Minimum zu finden, da sie Potentialbarrieren nicht überwinden können. Dementsprechend werden für eine Optimierung in das globale Minimum andere Algorithmen benötigt, welche in der Lage sind, die gesamte Potentialhyperfläche zu untersuchen und effizient auf das globale Minimum hinzusteuern. Ein solcher Algorithmus basiert auf der Monte-Carlo (MC) Methode¹⁸² und soll im Folgenden erläutert werden.

Es existieren inzwischen eine Vielzahl verschiedener Algorithmen, die unter dem Begriff Monte-Carlo beschrieben werden. Die grundlegende Idee dieser Methoden besteht darin, durch wiederholte Betrachtung von zufällig generierten Datensätzen eine Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erhalten. Aus dieser können abhängig von der Aufgabenstellung beispielsweise physikalische Eigenschaften ermittelt werden. Oftmals werden die Datensätze jedoch nicht vollständig zufällig neu generiert, sondern basierend auf einer sogenannten Markow-Kette.¹⁸³ Bei einer Markow-Kette handelt es sich um eine Sequenz von Zuständen bei denen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens des nächsten Zustandes nur von dem aktuellem Zustand abhängt. Monte-Carlo Verfahren, die auf Markow-Ketten basieren, werden Markow-Ketten-Monte-Carlo-Verfahren genannt. Zu diesen gehört auch der Metropolis-Algorithmus.¹⁸⁴

Der Metropolis-Algorithmus kann genutzt werden, um die Wahrscheinlichkeitsverteilung von Zuständen auf einer Potentialhyperfläche abhängig von der Energie der Zustände und einer festgesetzten Temperatur zu bestimmen. Zum besseren Verständnis soll dies im Kontext der Strukturoptimierung am Beispiel eines beliebigen Partikels in einem externen Potential erläutert werden. Es sei \vec{x}_i der Ort des Partikels auf der Potentialhyperfläche mit der Energie $E(\vec{x}_i)$. Um einen neuen Ort \vec{y} mittels der Markow-Kette zu bestimmen, werden die einzelnen

Komponenten von \vec{x}_i ausgehend verschoben, wobei sich die Verschiebung innerhalb eines maximal erlaubten Bereichs \vec{r} befindet und über einen Zufallswert \vec{q} im Bereich -1 bis 1 definiert wird (3.63).¹⁸⁴

$$\vec{y} = \vec{x}_i + \vec{r} \cdot \vec{q} \quad (3.63)$$

Ob die Struktur mit dem neuen Ort \vec{y} als nächster Schritt in der Markow-Kette x_{i+1} angenommen wird, hängt von der Energiedifferenz ΔE zwischen dem aktuellen und dem neuen Ort ab (3.64). Wenn der neue Ort eine niedrigere Energie hat als der aktuelle ($E(\vec{y}) \leq E(\vec{x}_i)$) wird der neue Ort angenommen ($\vec{x}_{i+1} = \vec{y}$). Ist die Energie des neuen Ortes höher, wird eine Wahrscheinlichkeit p_A basierend auf einer definierten Temperatur T berechnet (3.65).¹⁸⁴ Eine neue Zufallszahl q_A zwischen 0 und 1 entscheidet, ob die neue Position angenommen wird oder nicht (3.66). In letzterem Fall wird stattdessen der aktuelle Ort als nächster Ort gesetzt ($\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i$).

$$\Delta E = E(\vec{y}) - E(\vec{x}_i) \quad (3.64)$$

$$p_A = \min\left(1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right) \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} \Delta E \leq 0 & : & \vec{x}_{i+1} = \vec{y} \\ \Delta E > 0 \wedge q \leq p & : & \vec{x}_{i+1} = \vec{y} \\ \Delta E > 0 \wedge q > p & : & \vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i \end{aligned} \quad (3.66)$$

Der Metropolis Algorithmus in dieser Form würde bei hoher Anzahl von Iterationen dazu führen, dass Orte auf der Potentialhyperfläche mit niedriger Energie öfter akzeptiert werden würden als Orte mit hoher Energie. Da es aber auch möglich ist, dass Orte mit höherer Energie angenommen werden, ist es möglich Potentialbarrieren zu überschreiten und somit zwischen den Minima zu springen. Somit würde sich eine Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten der Orte einstellen, die von der gewählten Temperatur abhängt. Niedrige Temperaturen würden ein Überschreiten der Potentialbarrieren nahezu unmöglich machen und dadurch das Partikel in einem Minimum festhalten, hohe Temperaturen hingegen würden dafür sorgen, dass jeder Ort akzeptiert wird, sodass sich eine gleichmäßige Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte unabhängig von dem Potential einstellt.

Bei dieser Anwendung des Metropolis-Algorithmus handelt es sich um eine Monte-Carlo Simulation. Aufbauend darauf kann eine Methode zur Strukturoptimierung entworfen werden, die das globale Minimum finden soll. Diese wird simulierte Abkühlung (engl. *simulated annealing*)¹⁸⁵ genannt und orientiert sich an dem physikalischen Konzept der Wärmebehandlung. Durch das Erhöhen der Temperatur kann ein System aus dem lokalen Minimum entfernt werden und sich über die gesamte Potentialhyperfläche bewegen. Anschließend führt eine langsame Reduktion der Temperatur dazu, dass hohe energetische Zustände und Barrieren nicht mehr überwunden werden können und das Partikel somit schrittweise weiter eingeschlossen wird und final am Zustand der niedrigsten möglichen Energie, dem globalen Minimum, vorliegt. Ob das globale Minimum gefunden werden kann, hängt von der Abkühlrate ab, da es bei zu schnellem Abkühlen durchaus möglich ist, das System in einem lokalen Minimum einzuschlie-

ßen.¹⁸⁵ Im Kontext des *simulated annealing* wird dementsprechend der Metropolis-Algorithmus mit einer fixen Anzahl von Iterationen durchgeführt, wobei mit einer hohen Temperatur T begonnen wird und nach jeder Iteration die Temperatur schrittweise reduziert wird.

3.5.4 Simulation von Rastersondenmikroskopie

Im Abschnitt 2.2 wurden bereits die Grundlagen und die historische Entwicklung der Rastersondenmikroskopie beschrieben. Mittels dieser Methoden ist es heutzutage möglich Oberflächen in subatomarer Auflösung zu visualisieren und damit die Struktur von Molekülen und deren Positionierung und Selbstanordnung auf Oberflächen zu untersuchen. Allerdings handelt es sich bei einer solchen Visualisierung in der Regel um einen Schatten, der bestimmte Wechselwirkungen der Oberfläche mit einer Sonde beschreibt. Es ist daher nicht immer eindeutig möglich von einem Bild auf die exakte molekulare Struktur zurückzuschließen. Eine erhöhte Sicherheit solch einer Auswertung kann dadurch erreicht werden, dass eine Simulation der Messung durchgeführt wird. Bei dieser Simulation ist im Gegensatz zum Experiment die exakte Struktur bekannt und das resultierende simulierte Bild kann mit dem experimentellen Bild abgeglichen werden.^{61,186–188} Im Folgenden soll auf die in dieser Arbeit verwendete Rastertunnelmikroskopie (AFM) eingegangen werden.

3.5.4.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie basiert auf der Messung eines Tunnelstroms, der zwischen der Oberfläche einer Probe und der Spitze einer Sonde entsteht, wenn eine Spannung an das System angelegt wird. Zu unterscheiden ist hierbei zwischen einer Messung mit konstanter Höhe der Spitze (engl. *constant height*) und sich änderndem Tunnelstrom I oder einer Messung mit konstantem Tunnelstrom und sich ändernder Höhe der Spitze (engl. *constant current*).³⁵ Um den Tunnelstrom theoretisch Beschreiben zu können wird die Störungstheorie erster Ordnung genutzt. Der Tunnelstrom wird dann über die Wechselwirkung der Orbitale der Oberfläche ψ_ν und der Spitze ψ_μ beschrieben (3.67).^{35,189,190}

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.67)$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d\vec{S} \quad (3.68)$$

Hierbei handelt es sich um den Bardeen Formalismus. Der erste Teil der Formel besteht aus der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion der Orbitale unter Einfluss eines äußeren Potentials V , welche beschreibt, dass die Elektronen von besetzten in unbesetzte Orbitale tunneln. Der zweite Teil ist das Tunnel-Matrixelement $M_{\mu\nu}$ (3.68)^{190,191} zwischen Spitze und Probe mit \vec{S} als die Spitze und Probe separierende Fläche. Die Delta-Funktion beschreibt die Energieerhaltung während des Tunnelprozesses.³⁵ Der am schwierigsten zu lösende Teil dieser Gleichung ist die Tunnel-Matrix. Dies kommt daher, dass die Wellenfunktionen der Spitze nicht bekannt sind. Eine moderne Anwendung des Bardeen Formalismus verwendet Chen's Näherung¹⁹² zur Be-

stimmung der Tunnel-Matrix und das *probe particle* Modell von Hapala et al.⁴³ zur Beschreibung der Spitze für hochauflösende STM Simulationen.¹⁹³ Eine erste Version dieser Methode wurde Anfang 2022 veröffentlicht,¹⁹⁴ findet jedoch in dieser Arbeit noch keine Anwendung.

Eine alternative Möglichkeit aus dem Bardeen Formalismus eine anwendbare Theorie zur Simulation von STM Bildern zu entwickeln ist der Tersoff-Hamann Ansatz.^{189,191} Hierbei wird das Modell der Spitze vereinfacht als ein atomares *s*-Orbital des äußersten Atoms der Spitze betrachtet. In einer Näherung mit Betrachtung der Spitze als Punkt und der Annahme niedriger Spannung und Temperatur (letztere zwei sind bei den meisten STM Messungen von Metalloberflächen der Fall) vereinfacht sich der proportionale Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Probe deutlich (3.69).¹⁸⁹

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (3.69)$$

Die Matrixelemente sind dann proportional zur Amplitude der Wellenfunktion der Probe $|\psi_{\nu}|^2$ an der Position der Spitze r_0 . Diese Formel entspricht dabei der lokalen Ladungsdichte an der Fermi-Kante E_F . Somit kann eine Simulation eines STM-Bildes erfolgen unter Vernachlässigung der Spitze und ausschließlich basierend auf der LDOS. In der Praxis erfolgt dies unter Visualisierung der orts aufgelösten Ladungsdichte wobei nur die Zustände in einem Bereich $E_F + eV$, mit V als angelegte Spannung während der Messung, betrachtet werden. Anschließend kann aus diesem 3D-Datensatz eine 2D-Visualisierung als STM Simulation extrahiert werden, wobei entweder im *constant height* Ansatz eine Ebene bei definierter Höhe durch den Datensatz gelegt wird oder im *constant current* Ansatz eine Isofläche gleicher Ladungsdichte projiziert wird.^{188,195} Die Ladungsdichte wird hierbei als proportional zum Tunnelstrom angenommen. Das Tersoff-Hamann Modell wurde in dieser Arbeit zur Simulation von STM-Messungen verwendet.

Zur Vollständigkeit sei erwähnt, dass es auch andere theoretische Ansätze zur Berechnung des Tunnelstroms für STM-Simulation existieren. So kann zum Beispiel basierend auf dem Landauer-Büttiker Formalismus der Tunnelstrom mittels der Greenschen Funktion berechnet werden.¹⁹⁶ Dieser und weitere alternative Ansätze werden hier jedoch nicht weiter ausgeführt.

3.5.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie basiert auf der Messung der Kraft, welche zwischen der Spitze und der Probe wirkt. In modernen Varianten der AFM wird dabei meistens die Spitze in Schwingung versetzt, wobei die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche zu einer Veränderung der Frequenz führt, welche gemessen und in AFM-Bildern dargestellt wird. Für die Simulation reicht es aber in der Regel die Kraft zu simulieren, da der formale Zusammenhang zwischen Kraft und Frequenz bekannt ist und nur von der Federkonstante k_L und der effektiven Masse m des Cantilever (Träger der Spitze) abhängt (3.70).³⁹

$$\omega_0^2 = \frac{k_L + \frac{\partial F}{\partial z}}{m} \quad (3.70)$$

Die Berechnung der auf die Spitze wirkenden Kraft ergibt sich nach der klassischen Mechanik aus der Änderung der Gesamtenergie bei Variation des Abstands zwischen Spitze und Oberfläche (3.71). Dieser Zusammenhang kann genutzt werden, um die Kraft aus einer Energie-Abstand-Kurve eines Systems bestehend aus einer Spitze und einer Oberfläche zu ermitteln. Dazu kann eine beliebige Methode zur Berechnung der Energie (beispielsweise DFT oder xTB) verwendet werden, was in unterschiedlichen Genauigkeiten der Simulation resultiert. Zudem können für die einzelnen Abstände und Positionen der Spitze Strukturoptimierungen durchgeführt werden, sodass auch dynamische Veränderungen, die bei einer Messung auftreten könnten, betrachtet werden. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit in Kombination mit xTB und DFT genutzt, um Vor- und Nachteile dieser Methode abzuschätzen.

$$F_z = -\frac{dE}{dz} \quad (3.71)$$

Eine andere Methode zur Simulation von AFM Messungen kommt ohne Berechnung des Gesamtsystems aus und basiert auf einem rein klassischen Modell der Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche.¹⁹⁷ Dieses *Probe Particle* Modell (PPM), welches bereits im Rahmen moderner STM Simulationen erwähnt wurde, berechnet die Kräfte zwischen einer Oberfläche und einer funktionalisierten Spitze, wobei das Atom oder Molekül mit dem die Metallspitze funktionalisiert ist, das *Probe Particle* ist.⁴³ Bei diesem Modell sind sowohl die metallische Spitze als auch das zu messende System vollständig fixiert. Es wird jedoch die geometrische Verformung des *Probe Particle* berechnet, sodass Schärfungseffekte, die beispielsweise bei CO-funktionalisierten Spitzen auftreten, korrekt simuliert werden können. Zwischen dem *Probe Particle* und der metallischen Spitze wirken harmonische Federkräfte, welche das *Probe Particle* ohne äußere Einflüsse in einer Gleichgewichtsposition unterhalb des letzten Atoms der Spitze halten (3.72).¹⁹⁸ Die Kraft zwischen der Spitze und der Oberfläche, welche aus der Pauli Repulsion und der attraktiven Dispersionswechselwirkung resultiert, wird durch paarweise Lennard-Jones Potentiale angenähert (3.73).¹⁹⁸ Für die Gesamtkraft werden dazu die paarweisen Wechselwirkungen mit allen Atomen der Oberfläche aufsummiert. Zudem werden auch die elektrostatischen Kräfte berechnet (3.74), wobei es innerhalb der Methode verschiedene Möglichkeiten zu deren Berechnung gibt. Entweder werden lokale Ladungen aus einem Parametersatz verwendet oder ein Hartree Potential aus einer DFT Rechnung.¹⁹⁸ Für das elektrostatische Potential der Spitze können verschiedene Multipole als Modell verwendet werden.⁴⁴

$$F(\Delta x) = -k_x \Delta x \quad (3.72)$$

$$F(\vec{R}) = \vec{R} \left(\frac{C_{12}}{|\vec{R}|^{14}} - \frac{C_6}{|\vec{R}|^8} \right) \quad (3.73)$$

$$F(\vec{R}) = \partial_{\vec{R}} \int_{\vec{r}} \rho_{TIP}(\vec{r} - \vec{R}) V_{SAMPLE}(\vec{r}) \quad (3.74)$$

Abschließend können aus den berechneten Kräften die Auslenkung des *Probe Particle*, die Kräfte und daraus resultierend die Frequenzverschiebungen in simulierten AFM-Bildern visualisiert werden. Da es sich nach einer initialen DFT-Rechnung zur Erstellung des Hartree Potentials um eine rein klassische Methode handelt, können AFM-Simulationen effizient durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde das PPM für den Vergleich mit experimentellen Messungen genutzt.

3.6 Modellierung von Oberflächen

In der Berechnung periodischer Systeme werden, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, ebene Wellen genutzt, um eine periodische Fortsetzung einer Struktur in einem dreidimensionalen Gitter zu beschreiben. Die ionische Struktur wird dementsprechend nach dem Vorbild perfekter Kristalle durch ein Gitter, definiert durch Gittervektoren, und einer Basis, welche die Atome innerhalb einer Einheitszelle des Gitters beschreibt, definiert.¹⁹⁹ Bei dieser Beschreibung eines Festkörpers handelt es sich zwangsweise um ein Modell, welches die Realität nur unvollständig wiedergibt. Es können Störungen in der Kristallstruktur, wie Defekte, Korngrenzen oder Amorphität nur innerhalb einer Einheitszelle beschrieben werden. Aus diesem Grund werden oftmals Superzellen zur Modellierung verwendet, bei denen mehrere primitive Einheitszellen zu einer großen Einheitszelle zusammengefasst werden, in welcher dann das Einfügen einer Störung möglich ist, ohne die ideale Struktur signifikant zu verändern.^{200,201}

Es ist ebenfalls möglich die Periodizität einer Struktur zu reduzieren, ohne dabei die dreidimensionale Periodizität der Rechenmethode zu verändern. Dazu werden einer oder mehrere Gittervektoren vergrößert, ohne die Position der Atome in der Basis zu verändern, um somit ein Vakuum zu simulieren. Ein Vakuum in eine einzelne Raumrichtung entspricht der Berechnung einer zweidimensionalen Struktur wie beispielsweise Graphen oder einer dünnen Schicht eines sonst dreidimensionalen Festkörpers (engl. *slab*), siehe Abbildung 3.3.^{202–205} Ein Vakuum in zwei Raumrichtungen erlaubt die Simulation einer Struktur mit eindimensionaler Periodizität, wie beispielsweise eine Nanoröhre.²⁰⁶ Ein Vakuum in alle drei Raumrichtungen entspricht einer nulldimensionalen Periodizität, wie dies bei allen Molekülen in Gasphase und Clustern der Fall ist.^{203,205,207}

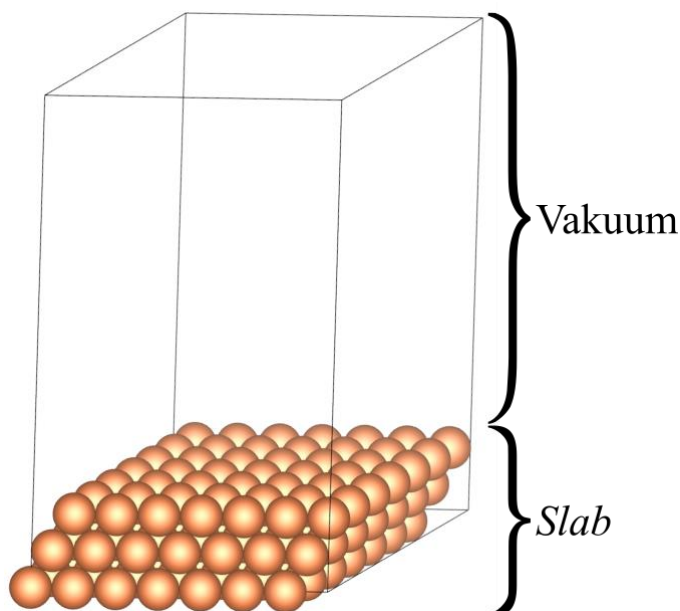


Abbildung 3.3: Modell einer Cu(111)-Oberfläche als 7x7 Superzelle mit drei Atomlagen und einem Vakuum von 25 Å in z-Richtung.

Im speziellen Fall einer Oberfläche besteht ein Problem bei der Modellierung darin, dass die Periodizität nur auf einer Seite der Raumrichtung gebrochen ist, also unter der Oberfläche ein idealer dreidimensionaler Festkörper und über der Oberfläche ein Vakuum vorliegt. Ein solches System kann daher nicht ohne weiteres über ein Gitter mit dreidimensionaler Periodizität beschrieben werden. Eine Näherung für eine Oberfläche kann modelliert werden, indem mehrere Atomschichten zur Bildung eines *slab* übereinandergestapelt werden und die unteren Schichten in einer dem Festkörper entsprechenden Struktur fixiert werden. Dadurch repräsentieren die unteren Schichten näherungsweise den Festkörper, während die oberen Schichten entsprechend einer Oberfläche optimiert werden können. Die Genauigkeit eines solchen Modells hängt dabei von der Anzahl der verwendeten Schichten ab und die Anzahl der Schichten richtet sich nach der zu untersuchenden Eigenschaft der Oberfläche. Für die Untersuchung von Adsorptionsphänomenen sind Systeme mit drei bis sechs Schichten üblich.^{56,59–61,63,67,69,83,208}

Zudem können durch einen clusterbasierten Ansatz auch Rechenmethoden ohne explizite Periodizität genutzt werden um periodische Systeme näherungsweise zu beschreiben. Dazu wird ein ausreichend großer Cluster modelliert und die Störungen an den Grenzen des Clusters werden bei der Interpretation der Ergebnisse vernachlässigt.²⁰⁹

3.7 Adsorptions-, Reaktions-, und relative Energien

In diesem Abschnitt sollen verschiedene Begrifflichkeiten erklärt, beziehungsweise definiert werden, so wie sie im Verlauf der Diskussion der Ergebnisse verwendet werden. Die Problematik ergibt sich dadurch, dass es eine Vielzahl verschiedener Energiedifferenzen gibt, die oftmals nicht uneindeutig definiert sind und in verschiedenen Kontexten auf unterschiedliche Weisen berechnet werden.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass wie üblich bei quantenchemischen Rechnungen auf die Angabe der absoluten Energie für ein gegebenes System verzichtet wird, da diese oftmals vom Programm und den verwendeten Parametern abhängig und daher wenig aussagekräftig ist. Stattdessen wird in diesen Fällen eine relative Energie ΔE_{rel} angegeben. Relative Energien werden immer als Differenz der absoluten Energie des zu beschreibenden Systems zu der Energie eines definierten Systems berechnet. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um verschiedene Zustände E_j innerhalb eines Reaktionsmechanismus, wie Intermediate oder das Produkt, relativ zu dem Edukt-Zustand der Reaktion E_0 (3.75). Es kann sich aber auch um den Vergleich verschiedener Strukturen handeln, wobei alle anderen Energien E_k relativ zu der Energie der energetisch niedrigsten Struktur E_{min} ausgedrückt werden (3.76). Welcher Zustand als relativer Fixpunkt definiert wird, wird an gegebener Stelle im Verlauf der Diskussion der Ergebnisse erläutert. Wichtig ist bei der Berechnung der relativen Energie, dass beide Zustände, die miteinander verglichen werden, dieselbe Anzahl Atome und Elektronen besitzen, damit die absoluten Energien miteinander vergleichbar sind. Ist diese Bedingung erfüllt, können auch die Energien mehrere Strukturen zu einem Zustand aufsummiert werden. Dies kann am Beispiel einer Halogendissoziation von einem Arylhalogenid (Ar-Hal) auf einer Metalloberfläche (M_{OF}) vorgestellt werden, bei welcher verschiedene Modelle für die Berechnung der Teilenergien der dissoziierten Systeme verwendet werden (3.77).

$$\Delta E_{\text{rel}} = E_j - E_0 \quad (3.75)$$

$$\Delta E_{\text{rel}} = E_k - E_{\text{min}} \quad (3.76)$$

$$\Delta E_{\text{rel}} = \Delta E_{\text{R}} = (E_{\text{Hal-M}_{\text{OF}_2}} + E_{\text{Ar-M}_{\text{OF}}}) - (E_{\text{A-Hal-M}_{\text{OF}}} + E_{\text{M}_{\text{OF}_2}}) \quad (3.77)$$

Neben der relativen Energie ist auch die Reaktionsenergie (ΔE_{R}) ein häufig verwendeter Begriff. Hierbei handelt es sich um eine Unterklasse der relativen Energien, wobei die Energiedifferenz von einem Zustand zu einem anderen betrachtet wird. Da eine Reaktion sowohl als von Edukt zu Produkt, als auch von Intermediat 1 zu Intermediat 2 definiert sein kann, also Zwischenschritte überspringen kann, werden immer beide Zustände der Reaktion benannt. Im Kontext dieser Arbeit wird der Begriff so genutzt, dass die Energiedifferenz zwischen einzelnen Intermediaten eines Mechanismus jeweils als Reaktionsenergien bezeichnet werden und die Energiedifferenz der Intermediate zu dem Edukt-Zustand als relative Energie. Daraus ergibt sich, dass beispielsweise die Reaktionsenergie von Zustand 2 zu Zustand 3 als Differenz der relativen Energien beider Zustände dargestellt werden kann (3.78).

$$\Delta E_{\text{R}} = \Delta E_{\text{rel}}(3) - \Delta E_{\text{rel}}(2) \quad (3.78)$$

Ein weiterer häufig verwendeter Begriff ist die Adsorptionsenergie (ΔE_{Ads}). Diese ist als die Energiedifferenz zwischen einem Molekül im Vakuum und einer reinen Oberfläche zu dem gleichen auf der Oberfläche adsorbierten Molekül definiert (3.79). Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass die Adsorptionsenergie in den meisten Fällen nicht mit der relativen Energie gleichgesetzt werden kann, da ein Molekül, das bereits Reaktionen durchlaufen hat, diese Struktur auch im Vakuum behält. Als ein Beispiel kann die Adsorptionsenergie eines Aryl-Radikals betrachtet werden, welche das Radikal im Vakuum als Referenzenergie annimmt, wohingegen bei der relativen Energie ein Arylhalogenid im Vakuum als Edukt-Zustand der Reaktion verwendet werden würde.

$$\Delta E_{\text{Ads}} = E_{\text{Mol-M}_{\text{OF}}} - (E_{\text{Mol}}(\text{g}) + E_{\text{M}_{\text{OF}}}) \quad (3.79)$$

Im Gegensatz zu den bisher erläuterten Begriffen handelt es sich bei der Bindungsenergie (ΔE_{Bind}) nicht um den Vergleich verschiedener Zustände zueinander, sondern um die Energie, die bei der Wechselwirkung einzelner Teilsysteme bei starrer ionischer Struktur entsteht. Dies wird berechnet, indem ausgehend von einem gebundenen Zustand die Energie der separierten Teilsysteme ohne Strukturoptimierung durchgeführt wird. Dem entgegen steht die Deformationsenergie (ΔE_{Def}), die nur die Änderung der Energie durch Verformung der ionischen Struktur beschreibt, ohne die Wechselwirkung mit dem anderen Teilsystem zu beachten. Eine Adsorptionsenergie, die sich aus in der Gasphase und auf der Oberfläche optimierten Teilsystemen berechnet, setzt sich somit aus der Summe der Bindungsenergie und der Deformationsenergie zusammen (3.80).

$$\Delta E_{\text{Ads}} = \Delta E_{\text{Bind}} + \Delta E_{\text{Def}} \quad (3.80)$$

Abschließend sollen noch einige spezielle Bezeichnungen erläutert werden, bei denen es sich jeweils um Varianten von Reaktionsenergien handelt. Die Dissoziationsenergie (ΔE_{Diss}) wird im Folgenden verwendet, um die Dissoziation einer Seitengruppe von einem Molekül zu beschreiben. Eine weitere Spezifizierung von Dissoziationsenergie kann durch die Begriffe Dehalogenierung (Dissoziation eines Halogen-Atoms von dem Molekül) und Dehydrierung (Dissoziation eines Wasserstoff-Atoms von dem Molekül) erreicht werden. Das Entfernen eines

Moleküls von einer Oberfläche wird hingegen nicht als Dissoziation bezeichnet, sondern als Desorption, da es sich um eine Rückreaktion der Adsorption handelt.

4

REAKTIONEN UND MODELLSYSTEME

In diesem Kapitel werden die Grundzüge der untersuchten Systeme und Reaktionsmechanismen vorgestellt. Diese wurden genutzt, um die in Kapitel 1.2 beschriebenen Fragestellungen zu untersuchen. Im Folgenden wird die Struktur der einzelnen Untersuchungen hinsichtlich der Reaktionsschritte ausführlich erläutert. Zudem werden in den jeweiligen Abschnitten die Modellsysteme und deren Aufbau vorgestellt, sowie die Details der computergestützten Rechnungen dargelegt.

4.1 Einfach halogenierte Naphthalen-Derivate

Die erste der hier vorgestellten Reaktionen ist die Ullmann-Kupplung an halogenierten Derivaten des Naphthalen-Moleküls auf verschiedenen Münzmetalloberflächen. Das Ziel der DFT basierten Untersuchungen ist eine umfassende Betrachtung des gesamten Reaktionsmechanismus der Ullmann-Kupplung zu Binaphthyl mit einer Analyse der Trends für verschiedene Halogene und Metalle. Zudem werden auch unterschiedliche Positionen der Halogene im Molekül miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionspfade ausgehend von den vier Molekülen 1-Bromonaphthalen (**1Br-Np**), 2-Bromonaphthalen (**2Br-Np**), 1-Iodonaphthalen (**1I-Np**) und 2-Iodonaphthalen (**2I-Np**) untersucht. Als Oberflächen wurden reine (111)-Oberflächen der Metalle Kupfer, Silber und Gold verwendet. Zudem wurde die Reaktion unter Einfluss eines Adatoms untersucht. Als Sammelbegriffe werden im Folgenden die Abkürzung **nX-Np** (n: 1, 2 – X: Br, I) für die Naphthalen-Derivate, **M** (M: Cu, Ag, Au) für die (111)-Oberflächen ohne Adatom und **M_{ad}** für die (111)-Oberflächen mit einem einzelnen Adatom verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abschnitt 5.1 dokumentiert und nach den einzelnen Reaktionsschritten gegliedert, welche in Abbildung 4.1 exemplarisch dargestellt sind.

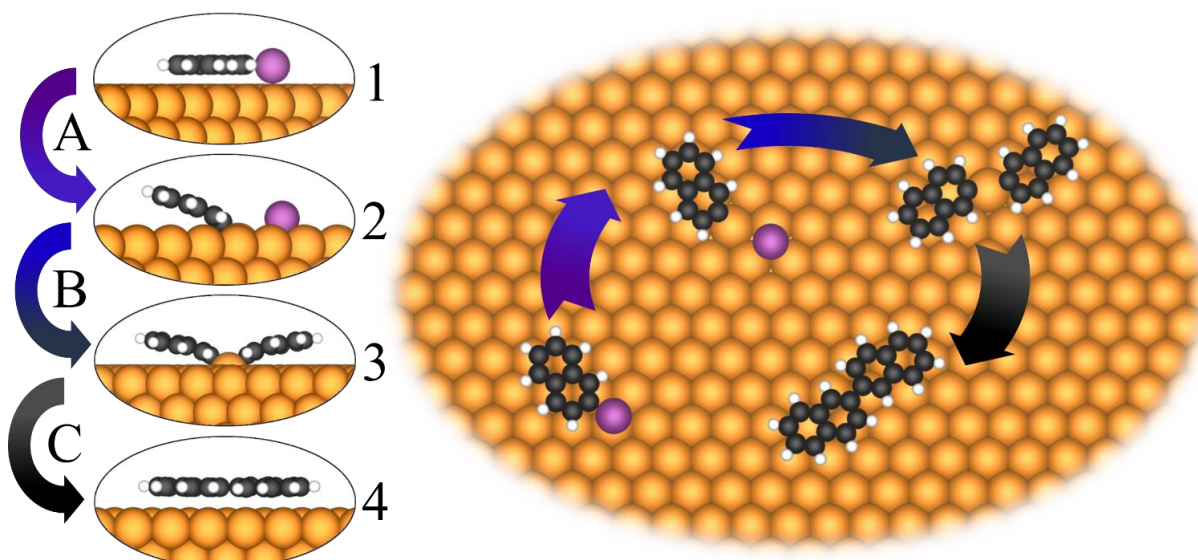


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte der Ullmann-Kupplung auf Oberflächen am Beispiel von 2-Iodonaphthalen auf einer Cu(111)-Oberfläche. Die Intermediate sind das adsorbierte Edukt [1 (Cu-2I-Np)], die oberflächenstabilisierten Radikale [2 (Cu-2R-Np & Cu-I)], das organometallische Dimer [3 (Np-2R-Cu-2R-Np)] und das adsorbierte Produkt [4 (2,2-BiNp)]. Zwischen diesen Intermediaten liegen als relevante Reaktionsschritte die Dissoziation des Halogens (A), die Diffusion der Naphthylradikale über die Oberfläche (B) und die C-C Kupplungsreaktion (C). Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, I - lila.

Im ersten Unterpunkt wird die Adsorption der Präkursor-Moleküle auf die Oberfläche analysiert, was mittels der Modellsysteme M-nX-Np untersucht wurde. An diesem Reaktionsschritt wird insbesondere die Wahl der optimalen Adsorptionsposition fokussiert betrachtet. Zudem werden, wie auch in allen folgenden Reaktionsschritten, die Wechselwirkung mit der Oberfläche sowohl energetisch als auch strukturell analysiert und verglichen. Anschließend wird die Diffusion der Moleküle auf den Oberflächen über Berechnung der Diffusionsbarrieren betrachtet.

Im zweiten Schritt wird die Dissoziation des Halogens von dem Naphthyl untersucht. Eine Berechnung der Dissoziationsbarriere ermöglicht die Interpretation der Kinetik der Dehalogenierung. Die Intermediate nach der Dissoziation werden anhand der Modellsysteme M-X und $\text{M}_{(\text{ad})}\text{-nR-Np}$ bestimmt, welche jeweils die Bindung der Halogenatome und der Naphthyl-Radikale zur Oberfläche repräsentieren. Dabei wird unterschieden zwischen einer Bindung der Naphthyl-Radikale zu einem Metallatom der Oberfläche und der Bindung zu einem Adatom. Diese Bindungen der Radikale zur Oberfläche können über die Anteile der dispersiven Wechselwirkung und der kovalenten und ionischen Wechselwirkung interpretiert werden. Eine detailliertere Analyse der organometallischen Bindungen wird separat in Abschnitt 5.1.8 durchgeführt. Nach Berechnung der Struktur der Intermediate wird zudem die Diffusionsbarriere der oberflächenstabilisierten Radikale betrachtet.

Über die Diffusion der Naphthyl-Radikale auf der Oberfläche kommt es zu einer Bildung von organometallischen Dimeren. Wie auch bei den Monomeren kann hier energetisch und strukturell zwischen der Bindung zu einem Atom in der Ebene und zu einem Adatom unterschieden werden. Zudem ergeben sich durch die Kombination verschiedener Monomere

multiple mögliche Dimere der Form $\text{Np-nR-M}_{(\text{ad})}\text{-nR-Np}^{(6)}$, wobei punktsymmetrische als auch achsensymmetrische ⁽⁶⁾ organometallische Verbindungen möglich sind. Ausgehend von den organometallischen Dimeren wird die C-C Kupplungsreaktion über die Berechnung der Reaktionsbarriere analysiert. Anschließend wird die Adsorption des finalen Produktes Binaphthyl M-n,n-BiNp untersucht und die Desorption bestimmt.

Separiert von der Betrachtung des Reaktionsmechanismus wird die kovalente Bindung der organometallischen Intermediate in Abschnitt 5.1.8 mittels der COHP-Methode analysiert. Dabei kann neben dem verwendeten Metall und der Position des Radikals auch zwischen Monomeren und Dimeren, sowie zwischen der Bindung zu einem Adatom und zu einem Atom in der Ebene, unterschieden werden.

Zudem wird in Abschnitt 5.1.9 die Thermodynamik und Kinetik der Bildung von Adatomen durch Herausziehen aus der Oberfläche unter Einfluss von Naphthyl-Radikalen untersucht. Ziel dieser Untersuchung ist es abzuschätzen, ob eine Bildung von Adatomen unter üblichen Reaktionsbedingungen möglich ist, oder ob die Reaktion auf bereits auf der Oberfläche existierende Adatome angewiesen ist.

Das Modell der Metalloberfläche wurde als eine hexagonale Einheitszelle mit einer Basis aus drei Metallatomen für die drei Lagen der (111)-Oberfläche konstruiert. Die Gitterparameter wurden basierend auf den Bindungslängen der Metallatome im kristallinen Festkörper berechnet. Die Berechnungen der Festkörper wurden mittels der *fcc*-Einheitszellen der verschiedenen Münzmetallen mit einem $20 \times 20 \times 20$ k-Punkte Gitter durchgeführt und ergaben Bindungslängen von 2,518 Å (experimenteller Literaturwert: 2,556 Å)²¹⁰ für Kupfer, 2,879 Å (exp. Lit. 2,889 Å)²¹⁰ für Silber und 2,898 Å (exp. Lit. 2,884 Å)²¹⁰ für Gold. Die Bindungslängen von Silber und Gold stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein, während für Kupfer die Bindungslänge leicht unterschätzt wird. Eine Differenz von 0,04 Å ist jedoch ebenfalls akzeptabel. Über der dreilagigen Oberfläche wurde der Einheitszelle ein Vakuum von der vierfachen Breite der Platte (~25 Å) hinzugefügt.

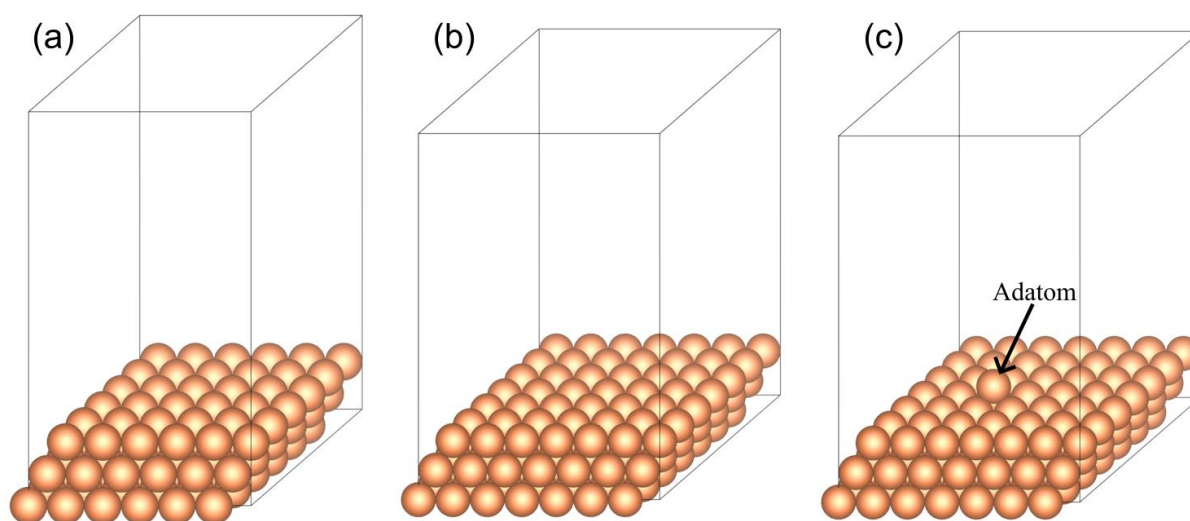


Abbildung 4.2: Oberflächenmodelle beispielhaft für die Cu(111)-Oberfläche. (a) Eine 6x6 Superzelle, (b) eine 7x7 Superzelle und (c) eine 7x7 Superzelle mit Adatom. Farblegende: Cu - orange.

Aus der dreiatomigen Einheitszelle wurden Superzellen konstruiert, auf denen die Moleküle adsorbiert werden können, ohne dass intermolekulare Wechselwirkungen über die periodischen Grenzen der Einheitszelle einen signifikanten Einfluss auf das System haben. Für die Monomere (**M-nX-Np**, **M_(ad)-nR-Np**, **M-X**) wurde daher eine 6x6 Superzelle verwendet und für die Dimere (**Np-nR-M_(ad)-nR-Np**, **M-n,n-BiNp**) wurde eine 7x7 Superzelle verwendet. Für die Systeme mit einem Adatom auf der Oberfläche wurde dieses in einer vierten Schicht auf einer *fcc*-Lücke platziert. Aus diesen Parametern ergibt sich eine 6x6 Superzelle mit 108 Metallatomen ohne Adatom und 109 Atomen mit Adatom und mit 15,109 Å (Cu), 17,271 Å (Ag) oder 17,390 Å (Au) Länge für die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} und 30,842 Å (Cu), 35,255 Å (Ag) und 35,500 Å (Au) Länge für den Gittervektor \vec{c} . Für die 7x7 Superzellen steigt die Anzahl der Atome auf 147, beziehungsweise 148 mit Adatom, an und die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} sind 17,628 Å (Cu), 20,150 Å (Ag) und 20,288 Å (Au). Für die strukturelle Relaxation von Oberflächen werden die Gittervektoren fixiert. Beispiele für die Oberflächen sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die initiale Struktur der Moleküle wurde basierend auf der Lewis Struktur konstruiert und in Gasphase (kubische 20 Å x 20 Å x 20 Å Einheitszelle) relaxiert. Anschließend wurden Moleküle auf der Oberfläche an spezifischen Positionen platziert und das Gesamtsystem relaxiert, wobei die Atome der untersten Schicht der Oberfläche fixiert wurden.

Die möglichen Adsorptionsstrukturen von **M-nX-Np** Systemen werden anhand der symmetrischen Positionen der Oberfläche definiert: *top*, *hcp-hollow*, *fcc-hollow*, *bridge*. Zudem wird die Orientierung des Arylhalogenids berücksichtigt. Beispiele für die Adsorption des Moleküls werden in Abbildung 4.3 für **Cu-2Br-Np** vorgestellt. Die Position wird durch das Zentrum des Naphthalen-Rings definiert, an welchem auch das Halogen gebunden ist. Da es sich um ein planares Molekül handelt, ist bei der Orientierung nur auf die Rotation entlang der kartesischen z-Achse zu achten. Hier wurden zwei Orientierungen berücksichtigt. Die Erste ist parallel zur kartesischen y-Achse, die zweite Richtung ist um 30° rotiert und somit parallel zum Gittervektor einer primitiven Oberflächeneinheitszelle, siehe Abbildung 4.3. Weitere Rotationen in 30°-Schritten führen zu weitgehend äquivalenten Positionen. Nach Bestimmung einer optimalen Adsorptionsstruktur für **M-nX-Np** (siehe Abschnitt 5.1.1), wurden weitere Intermediate der Reaktion (**M_(ad)-nR-Np**, **Np-nR-M_(ad)-nR-M**) darauf basierend erstellt, entsprechend angepasst (Entfernung des Halogens, Spiegelung des Naphthyl), und neu relaxiert.

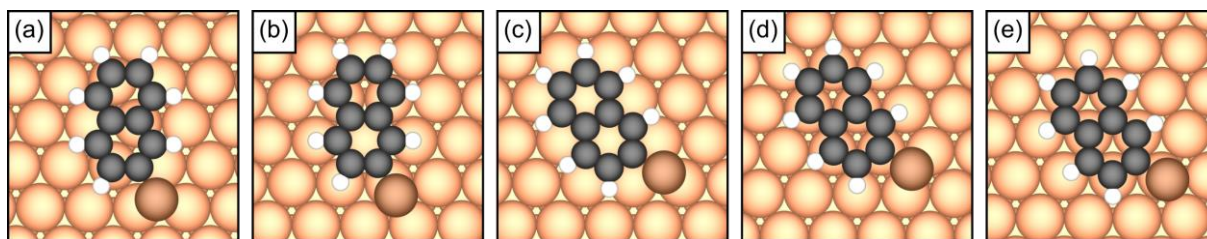


Abbildung 4.3: Verschiedene exemplarische Adsorptionspositionen von **Cu-2Br-Np**. Die Positionen sind *bridge-0°* (a), *top-0°* (b), *top-30°* (c), *fcc-30°* (d) und *hcp-30°* (e). Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Für den organometallischen Dimer wurden zu Beginn jeweils zwei verschiedene Strukturen betrachtet. Da es sich bei den Molekülen der Form $nX-Np$ um prochirale Moleküle handelt, kommt es bei der Adsorption auf der Oberfläche zu zwei verschiedenen enantiomeren Adsorptionsstrukturen, je nachdem mit welcher Seite das planare Molekül adsorbiert. Dies wird relevant, wenn eine Desorption von der Oberfläche unter den gegebenen Rahmenbedingungen nicht mehr möglich ist und sich Dimere bilden. Wenn beide Monomere mit der gleichen Seite adsorbiert sind, bildet sich ein punktsymmetrischer organometallischer Dimer, wohingegen zwei verschieden adsorbierte Monomere ein achsensymmetrisches organometallisches Dimer bilden. Dies ist in Abbildung 4.4 am Beispiel $Np-1R-Cu-1R-Np$ visualisiert. Nach der C-C Kupplung und der Desorption ist diese Unterscheidung nicht weiter relevant, da die Naphthylgruppen freier rotieren können als auf der Oberfläche. Zudem wurden Dimere aus einem $1R-Np$ und einem $2R-Np$ berücksichtigt, um zu untersuchen, ob diese gemischten Dimere qualitative energetische Unterschiede zu den reinen Dimeren aus zwei $1R-Np$ oder zwei $2R-Np$ aufweisen.

Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome in der Analyse der Ergebnisse bezieht sich auf eine Nummerierung des Naphthyls, welche in Abbildung 4.5 beispielhaft dargestellt ist.

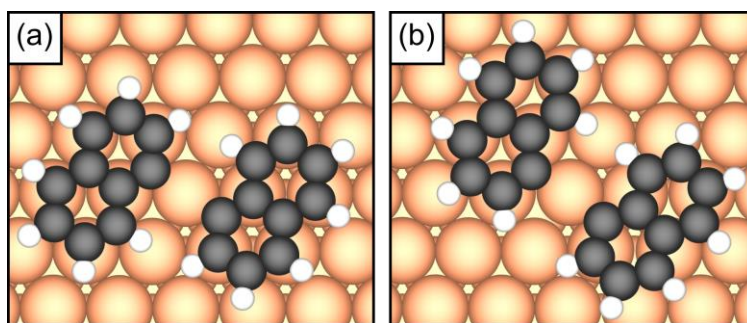


Abbildung 4.4: Visualisierung der Systeme $Np-1R-Cu-1R-Np$ (a) und $Np-1R-Cu-1R-Np'$ (b). Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

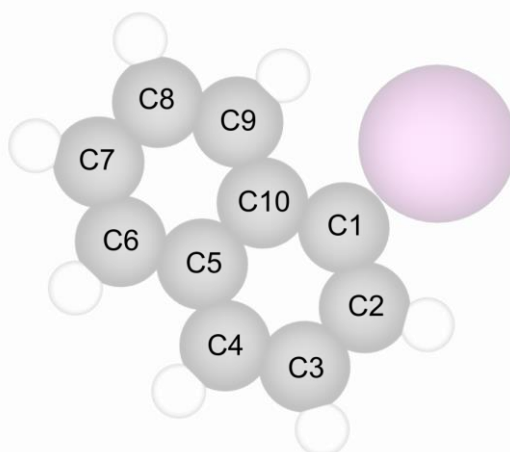


Abbildung 4.5: Nummerierung der Kohlenstoffatome in Naphthyl am Beispiel von $1I-Np$. Farblegende: C - schwarz, H - weiß.

Der mittlere Abstand zwischen Molekül und Oberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$) wird durch die Subtraktion des Mittelwerts der z-Koordinate aller Kohlenstoffatome (\overline{C}) und des Mittelwerts der Metallatome in der obersten Lage der Oberfläche ($\overline{M_{surf}}$) berechnet. Das Herausziehen des bindenden Metallatoms ($M-M_{surf}$) in den Systemen **M-nR-Np** und **Np-nR-M-nR-Np** wird als Differenz zwischen $\overline{M_{surf}}$ und der z-Koordinate des bindenden Metallatoms berechnet. Der Bindungswinkel α ist der Winkel zwischen der Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms und dem bindenden Metallatom ($\overline{C_{Rad}-M}$) und der auf den Abstand der Bindung verschobenen Oberflächenebene. Eine visuelle Darstellung befindet sich in Abbildung 4.6 (a). Der Diederwinkel β zwischen den Naphthylen in **n,n-BiNp** ist ebenfalls in Abbildung 4.6 (b) exemplarisch dargestellt.

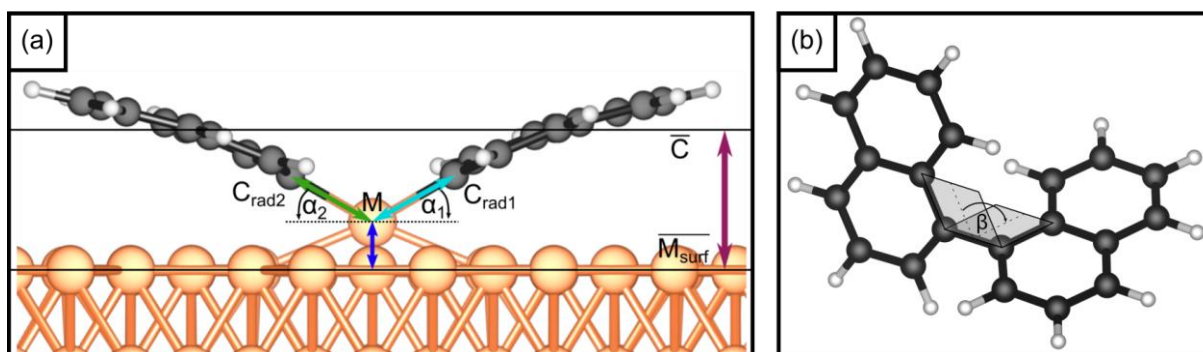


Abbildung 4.6: (a) Definition relevanter Strukturparameter der Intermediate am Beispiel **Np-2R-Cu-2R-Np**. Die gefärbten Pfeile sind die Abstände $\overline{C-M_{surf}}$ (lila Pfeil), $M-M_{surf}$ (dunkelblauer Pfeil), $\overline{C_{Rad1}-M}$ (hellblauer Pfeil) und $\overline{C_{Rad2}-M}$ (grüner Pfeil). Zudem sind die Winkel α_1 und α_2 markiert. (b) Definition des Diederwinkels β am Beispiel von **1,1-BiNp**. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

Die Berechnung der Modelle wurde unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt, wie sie im Softwarepaket Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)²¹¹⁻²¹⁴, Version 5.4.4, implementiert ist. Die Ebene-Wellen PAW-PP Methode^{137,215} wurde mit einer *cutoff*-Energie von 425 eV verwendet. Testrechnungen zeigten, dass der Energieunterschied für *cutoff*-Energien zwischen 425 eV und 750 eV unter 10 meV liegt. 425 eV wurde auch in Studien vergleichbarer Systeme erfolgreich verwendet.^{55,56,61} Als Austauschkorrelationsfunktional wurde das PBE-Funktional¹⁰⁷ in Kombination mit der D3-(BJ) Dispersionskorrektur gewählt.^{123,127} Die D3-Korrektur kann als Abschätzung der mittel- und langreichweitigen Dispersionswechselwirkung in dem System betrachtet werden.

Für die Strukturoptimierung und die separate Berechnung der finalen Energie wurden verschiedene Monkhorst-Pack¹³⁵ k-Punkte Gitter getestet. Die beste Kombination aus Leistung und Präzision wurde für eine 6x6 Superzelle mit einem 7x7x1 k-Punkte Gitter für die Berechnung der Energie und einem 3x3x1 k-Punkte Gitter für die Strukturoptimierung gefunden. Als Vergleich wurde ein 7x7x1 k-Punkte Gitter auch für die Optimierung verwendet. Die Unterschiede in der Adsorptionsenergie und der Dissoziationsenergie betragen dabei nur 1 meV. Gitter mit mehr k-Punkten als 7x7x1 waren aufgrund der Größe der Einheitszelle nicht effizient zu berechnen. Folglich wurde für die Strukturoptimierung ein Γ -zentriertes 3x3x1 k-Punkte Gitter verwendet. Die Berechnung der Energie wurde nach der Optimierung mit einem 7x7x1 k-

Punkte Gitter (6x6 Superzellen) beziehungsweise einem 6x6x1 k-Punkte Gitter (7x7 Superzellen) wiederholt. Für die strukturelle Optimierung der Adsorbate und der Oberflächen wurde das Methfessel-Paxton-Verfahren erster Ordnung mit einem entsprechenden σ -Wert (*smearing*) von 0,2 eV verwendet. Die strukturellen Unterschiede bei Testoptimierungen mit σ -Werten von 0,1 eV und 0,5 eV waren unter 0,001 Å. Die Moleküle im Vakuum wurden mit einem σ -Wert von 0,05 eV berechnet. Für die finale Berechnung der Energie wurde die *tetrahedron*-Methode mit Blöchl-Korrekturen²¹⁶ verwendet. Weiterhin wurde für die Optimierung die konjugierte Gradientenmethode mit einem Konvergenzkriterium von 10^{-4} eV und einem SCF-Konvergenzkriterium von 10^{-5} eV verwendet. Für die finale Berechnung der Energie wurde das SCF-Konvergenzkriterium auf 10^{-6} eV präzisiert. Zudem wurde für alle Oberflächenberechnungen eine Dipolkorrektur entlang der z-Achse angewandt.

Die Reaktionsbarrieren wurden mit der CI-NEB-Methode der Henkelman-Gruppe^{177,181,217-219} berechnet. Die Anzahl der Strukturen zwischen Anfangs- und Endstruktur des Reaktionspfades wurde auf sieben festgelegt. Mit diesem Parameter konnten die meisten Reaktionspfade berechnet werden. In manchen Fällen konnten keine Konvergenz erreicht werden, weshalb die Anzahl der Bilder auf 15 erhöht wurde, um den Abstand zwischen den Bildern zu verringern. Für die Optimierung des CI-NEB-Pfades wurde der kraftbasierte LBFGS-Optimierungsalgorithmus verwendet und ein Konvergenzkriterium von 10 meV/Å angewendet. Für manche Reaktionspfade wurden Vorooptimierungen unter Verwendung des kraftbasierten CG-Optimierungsalgorithmus und eines Konvergenzkriteriums von 100 meV/Å durchgeführt.²¹⁹

Die projizierte Zustandsdichte (pDOS), die Löwdin-Ladung und die projizierte Kristallorbital Hamilton Population (pCOHP) wurden mit dem Programm LOBSTER^{133,138,140,144-146}, Version 4.0.0, basierend auf den VASP Wellenfunktionen berechnet. Für die Projektion wurde der Basissatz „pbeVaspFit2015“ verwendet. Es wurden Basisfunktionen für die folgenden Valenzorbitale der verschiedenen Elemente betrachtet: Cu (4s, 3d), Ag (5s, 4d), Au (6s, 5d), C (2s, 2p) und H (1s). Die zu untersuchenden pCOHP-Wechselwirkungen wurden mit dem „cohpGenerator“ ausgewählt, wobei alle Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen und den Metallatomen, welche sich in einem Radius von 0,8 Å bis 10,0 Å zueinander befinden, der Auswertung hinzugefügt wurden.¹³⁸ Die Obergrenze von 10,0 Å wurde festgelegt, nachdem verschiedene Werte von 3,0 Å bis 15,0 Å in Schritten von 1,0 Å getestet wurden. Die absolute integrierte pCOHP an der Fermi-Kante ist ab einem Abstand von 10,0 Å ausreichend konvergiert und Wechselwirkungen über 10 Å können als durch die Projektion induzierte Fehler vernachlässigt werden.

4.2 1-Bromo-8-phenylnaphthalen

Dieses Projekt wurde in Kooperation mit experimentellen Untersuchungen der Gruppen von Prof. André Schirmeisen und Prof. Hermann A. Wegner durchgeführt.¹⁰ Ziel war es den Reaktionsmechanismus der intramolekularen C-C Kupplungsreaktion von 1-Bromo-8-phenylnaphthalen (**BPN**, **1**) zu Fluoranthen (**FA**, **5**) auf Cu(111) und Ag(111) Oberflächen aufzuklären. Die Strukturen der einzelnen Intermediate und deren Adsorptionsposition wurden dabei mittels AFM-Messungen bestimmt und auf Modellsysteme für DFT-Rechnungen übertragen. Dabei wurden die relativen Energien der einzelnen Intermediate sowie die Reaktionsbarrieren bestimmt. Im Gegensatz zu dem Projekt aus Abschnitt 4.1 und 5.1 handelt es sich hierbei nicht

um eine Ullmann-Kupplung, da an der C-C Kupplung nur ein radikalisches Kohlenstoffatom teilnimmt und anschließend eine Dehydrierungsreaktion stattfindet. Die Strukturen der Intermediate sind in Abbildung 4.7 zusammengefasst und werden im Folgenden weiter erläutert. Die Ergebnisse der computergestützten Untersuchungen sind in Abschnitt 5.3 zu finden.

Zudem dienen die Strukturen, für welche die Adsorptionsposition aus den AFM-Messungen bekannt ist, als Referenz für die Funktionalität des GMAPF Algorithmus in Abschnitt 5.2.2.

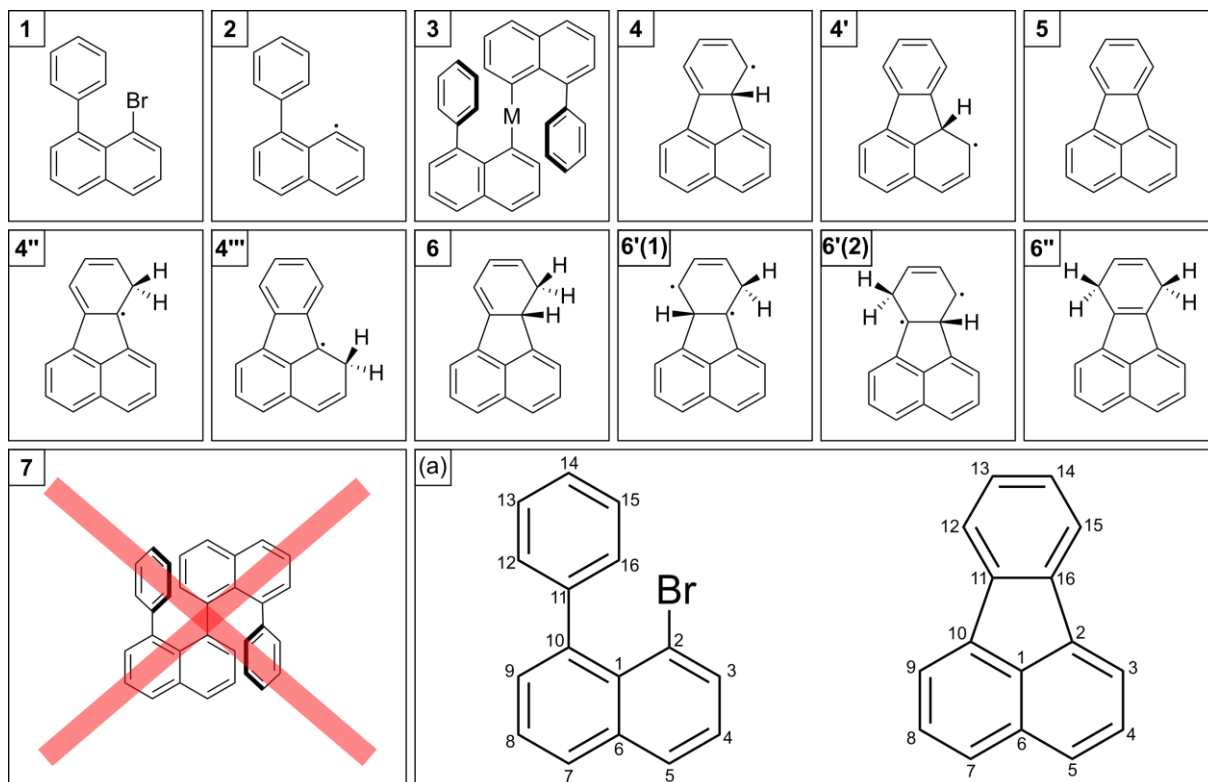


Abbildung 4.7: Strukturformeln der untersuchten Intermediate der Reaktion von **BPN** zu **FA**. Die Bezeichnungen der Intermediate sind **1**, **2**, **3**, **4**, **4'**, **5**, **4''**, **4'''**, **6**, **6'(1)**, **6'(2)**, **6''** und **7**. Das System **7** entstand bei der Reaktion nicht. Eine Nummerierung der Kohlenstoffatome ist in (a) exemplarisch für **1** und **5** gegeben.

4.2.1 Aufklärung des Reaktionsmechanismus

In Abschnitt 5.3.1 werden die Intermediate betrachtet, welche als erstes und am häufigsten in den AFM-Messungen gefunden wurden. Dazu gehört als erstes der adsorbierte Präkursor **BPN (1)**. Abhängig von der Oberfläche wurden die Modellsysteme **Cu-1** und **Ag-1** erstellt. Diese Schreibweise wird im Folgenden für die Kombination von Oberfläche und Molekül benutzt, wenn zwischen den verschiedenen Metalloberflächen unterschieden wird. Ansonsten wird zur besseren Lesbarkeit nur die Nummer des Intermediat genannt. Ausgehend von **1** findet wie bei der Ullmann-Kupplung eine Dissoziation des Bromatoms von dem Molekül zur Oberfläche statt. Dabei entsteht das oberflächengebundenen Radikal **2**. Durch Diffusion der Monomere kann das organometallische Dimer **3** entstehen, bei dem zwei **2** durch ein Adatom verknüpft sind. Dieses Intermediat ist in den AFM-Messungen nach kurzer Erhitzung der Oberfläche häufig zu finden. Allerdings kann von diesem Zustand keine Reaktion zu **7** stattfinden, da die Phenylgruppen die C-C Kupplung sterisch blockieren. Da eine Reaktion zu **7** nicht möglich

ist, stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen **2** und **3** ein. Ausgehend von **2** kann ebenfalls eine intramolekulare C-C Kupplung zu **4** stattfinden. Hierbei greift das radikalische Kohlenstoffatom das nächstliegende Kohlenstoffatom des Phenylrings an und bildet eine neue σ -Bindung. Das sich an diesem Kohlenstoffatom befindende Wasserstoffatom zeigt aus der Ebene heraus (oop, engl. *out-of-plane*) und von der Oberfläche weg (vergleiche Abbildung 5.28). Ebenfalls wurde das Intermediat **4'** auf der Oberfläche entdeckt, bei welchem das oop-Wasserstoffatom an dem Naphthyl platziert ist. Das Intermediat **4'** wurde jedoch deutlich seltener in den AFM-Messungen entdeckt. Durch Entfernen des oop-Wasserstoffatoms entsteht das Produkt **FA (5)**.

In Abschnitt 5.3.2 wird die Dehydrierungsreaktion zwischen **4**⁽⁶⁾ und **5** untersucht. Der Reaktionsmechanismus für diese Dehydrierung ist nicht bekannt, weshalb verschiedene Reaktionswege untersucht wurden. Einer dieser Reaktionswege verläuft über einen Positionswechsel des oop-Wasserstoff, sodass das Intermediat **4''**, beziehungsweise **4'''** gebildet wird. Von diesen ausgehend kann das zur Metalloberfläche orientierte Wasserstoffatom dissoziieren, was zu dem Produkt **5** führt. Eine andere Variante wurde durch umfassende AFM-Messungen prognostiziert, bei denen Intermediate mit einem zusätzlichem oop-Wasserstoffatom an verschiedenen Positionen (**6**, **6'**, **6''**) gefunden wurden. Diese Wasserstoffatome könnten im Verlauf der Reaktion durch Verunreinigung oder durch die Dehydratation anderer Moleküle gebildet werden. Durch Positionswechsel eines Wasserstoffatoms kann das Intermediat **6''** gebildet werden, von welchem zwei Dehydrierungsreaktionen zu dem Produkt **5** führen. Neben diesen beiden Mechanismen zur Dehydrierung wurden noch verschiedene weitere untersucht, welche in Anhang A3.2 behandelt werden.

Die Oberflächen entsprechen den in Abschnitt 4.1 beschriebenen 7x7 Superzellen für die Cu(111) und Ag(111) Oberflächen. Die Struktur der Intermediate wurde basierend auf den Lewis-Formeln erstellt, welche aus den AFM-Messungen abgeleitet wurden, und im Vakuum optimiert. Anschließend wurden die Intermediate entsprechend der experimentell ermittelten Adsorptionsposition auf der Oberfläche positioniert, soweit diese Information vorhanden war. Für Systeme, bei denen die Adsorptionsposition nicht durch die AFM-Messung ermittelt werden konnte, wurde eine Struktur gewählt, welche nahe an dem vorigen Intermediat liegt. Ein Beispiel hierfür ist die Position von **4''**, welche auf der Position von **4'** basiert, da diese nicht selbst auf der Oberfläche gemessen werden konnte. Anschließend wurde das Gesamtsystem aus Oberfläche und adsorbiertem Molekül erneut optimiert, wobei die unterste Schicht der Metallatome fixiert wurden.

Die Strukturoptimierung und Berechnung der Gesamtenergien in Abschnitt 5.3 wurden auf DFT-Theorieniveau durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, entsprechen die verwendeten Parameter denen aus Abschnitt 4.1. Für die Strukturoptimierung wurde ein gamma-zentriertes 3x3x1 k-Punkte Gitter verwendet, während für die Berechnung der Energie aufgrund der verwendeten 7x7 Superzellen ein 6x6x1 k-Punkte Gitter gewählt wurde. Für die Optimierung der CI-NEB-Berechnungen wurde der kraftbasierte LBFGS-Optimierungsalgorithmus mit Standardparametern und einem Konvergenzkriterium von 100 meV/Å verwendet. Üblicherweise wurden sieben Bilder zwischen Start- und Endzustand interpoliert, wobei die Bildzahl auf 15 erhöht wurde, wenn die Konvergenz schwer zu erreichen war.

Eine detailliertere Betrachtung der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Oberfläche wurde für die Systeme **4** und **4'** durchgeführt. Dazu wurde die pICOHP einzelner Bindungen sowie die Ladungsdichtedifferenz (ΔCHG) betrachtet. Die Berechnung der pICOHP erfolgte entsprechend zu Abschnitt 4.1, wobei hier nur einzelne Bindungen zwischen Atomen betrachtet wurden. Für die Projektion wurden die Basisfunktionen Cu ($4s, 4p, 3d$), Ag ($5s, 5p, 4d$), C ($2s, 2p$) und H ($1s$) verwendet. Um die Ladungsdichtedifferenz zu berechnen, die sich aus der Bindung beziehungsweise der Interaktion zwischen dem Molekül und der Oberfläche ergibt, wurden die Systeme **4** und **4'** in Molekül und Oberfläche getrennt und Energieberechnungen ohne Optimierung der Teilsysteme durchgeführt. Die Ladungsdichte des Moleküls (CHG_{Mol}) und der Oberfläche (CHG_{Surf}) wurden von der Ladungsdichte des Gesamtsystems (CHG) abgezogen (4.1).

$$\Delta CHG = CHG - (CHG_{Mol} + CHG_{Surf}) \quad (4.1)$$

Simulationen von AFM-Messungen in Abschnitt 5.3 wurden mit dem *Probe Particle Model* von Hapala et al.^{43,186,197} durchgeführt. Als Eingabe wurden die optimierten Strukturen, sowie das elektrostatische Potential aus den DFT-D3 Rechnungen verwendet. Die Parameter für die Sonde bestehen aus einer CO-Spitze mit elektrostatischem Quadrupol, einer Steifigkeit von (0,25 0,25 20,0) N/m, einer Gleichgewichtslage von (0,0 0,0 3,0) Å und einer effektiven Ladung von -0,05 e. Eine Oszillationsamplitude von 2,0 Å wurde zum Darstellen der AFM-Bilder mit Frequenzverschiebung verwendet. Die Simulation wurde mit periodischen Randbedingungen durchgeführt.

Für die STM-Simulationen wurde der Tersoff-Hamann Ansatz verwendet, indem die partielle Ladungsdichte berechnet wurde. Dabei wurde ein Bereich für die Fermi-Energie von 0,0 eV bis zu -0,1 eV in die partielle Ladungsdichte aufgenommen, da 0,1 V eine typische angelegte Spannung in experimentellen STM-Messungen ist und auch in diesen Messungen verwendet wurde. Die Visualisierung erfolgt im *constant-current* Modus, wobei der Wert der visualisierten Isofläche 0,001 e/Å³ beträgt.

4.2.2 Simulation mittels AFM-xTB und AFM-DFT

In Abschnitt 5.5 wurden ebenfalls Simulationen von AFM-Messungen durchgeführt. Hierbei wurde jedoch ein alternativer Ansatz verwendet, der die Kraft aus der Änderung der Gesamtenergie des Systems berechnet (siehe Abschnitt 3.5.4.2), und mit dem Modell von Hapala (AFM-PPM) verglichen. Ziel dabei war es, über die Berechnung des gesamten Systems auf quantenmechanischer Basis mit Strukturoptimierung eine genauere Simulation der AFM-Messung zu erhalten als durch ein rein klassisches Modell. Dazu mussten jedoch einige Kompromisse gemacht werden, um den Rechenaufwand in einem moderaten Rahmen zu halten.

Als Modell wurde für das Substrat eine Oberfläche mit Molekül verwendet, wobei aufgrund der hohen Anzahl an Rechnungen und der daher benötigten kurzen Rechenzeit nur eine Schicht Metallatome in dem Modell vorhanden war. Ein Vergleichstest mit drei Schichten hat ergeben, dass es hierbei zu keinen signifikanten Unterschieden in den simulierten AFM-Bildern gekommen ist (siehe Anhang A5.1). In diesem Abschnitt werden nur Simulationen von den Systemen **Cu-2**, **Cu-4** und **Cu-5** betrachtet. Für die Spitze wurde ein Modell aus vier Kupferatomen und einem CO-Molekül verwendet. Ein Beispiel für ein System aus Substrat und Spitze

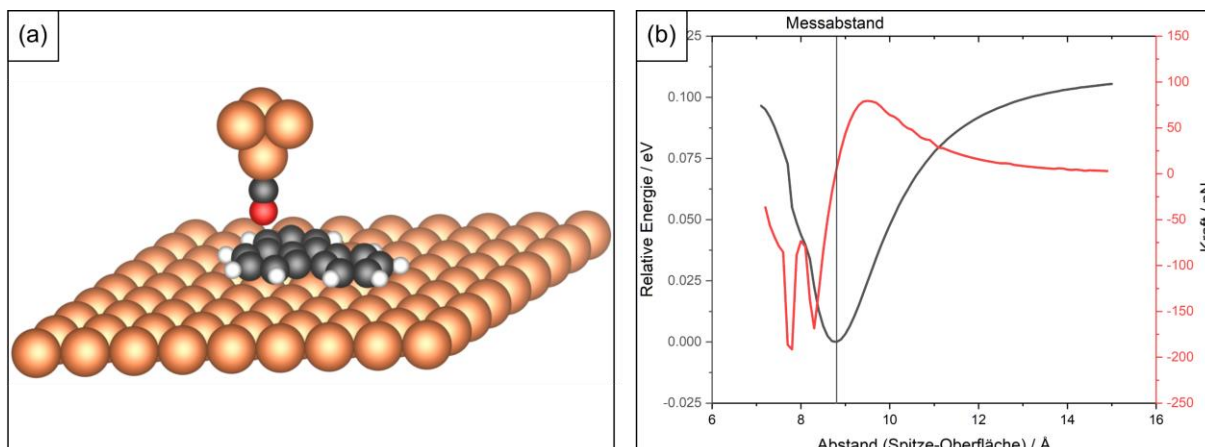


Abbildung 4.8: Aufbau der Simulation mittels AFM-xTB und AFM-DFT. (a) Modell des Systems aus CO-funktionalisierter Spitze und Substrat aus Cu(111)-Oberfläche und adsorbierten Molekül. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, O - rot. (b) Energie-Abstand-Kurve (schwarz) und Kraft-Abstand-Kurve (weiß) aus verschiedenen Abständen zwischen Spitze und Oberfläche.

ist in Abbildung 4.8 (a) gegeben. Während den Optimierungen wurden die Kupferatome fixiert, sodass nur das CO-Molekül und das adsorbierte Molekül auf dem Substrat relaxieren konnten.

Das Verfahren zur Simulation der AFM-Messung ist wie folgt: Zunächst wird eine Energie-Abstands-Kurve mit $0,1 \text{ \AA}$ Intervallen berechnet, wobei die Spitze über einem Kohlenstoffatom positioniert wurde. Aus der Ableitung der berechneten Energiewerte lässt sich eine Kraft-Abstands-Kurve entwickeln. Als Messabstand zwischen Spitze und Oberfläche wird der Punkt mit der höchsten Steigung gewählt, da hier kleine Änderungen der Distanz einen großen Einfluss auf die wechselwirkende Kraft haben. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.8 (b) graphisch visualisiert. Die Messung des AFM-Bildes selbst erfolgt dann im *constant height* Modus. Die Spitze wird nacheinander auf den Punkten eines vordefinierten Gitters mit $0,1 \text{ \AA}$ Abstand zwischen den Gitterpunkten positioniert und die Energie des Systems wird berechnet. Durch zwei weitere Messpunkte mit jeweils $0,1 \text{ \AA}$ kürzerem und längerem Abstand zur Oberfläche, wird durch lineare Regression die Kraft an diesem Punkt berechnet. Diese Kräfte an den jeweiligen Gitterpositionen ergeben das simulierte AFM-Bild.

Die Methode zur Berechnung der Energie kann variabel gewählt werden. Das System **Cu-5** wurde mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet (AFM-DFT). Dazu wurde das Programm VASP verwendet. Die Parameter entsprechen weitgehend den zuvor beschriebenen, sodass an dieser Stelle nur die Unterschiede erwähnt werden, die für die AFM-Simulation verwendet wurden. Es wurde ein $3 \times 3 \times 1$ k-Punkte Gitter verwendet ohne eine zusätzliche Berechnung der Energie mit höherer Genauigkeit. Das Konvergenzkriterium für die konjugierte Gradientenmethode wurde auf 10^{-3} eV und das SCF-Konvergenzkriterium auf 10^{-4} eV gesetzt. Zudem wurden für die DFT-Rechnungen ebenfalls das auf dem Substrat adsorbierte Molekül fixiert, sodass nur das CO-Molekül relaxiert werden konnte. Diese Anpassungen waren notwendig, um die ca. 30.000 DFT-Rechnungen in einem angemessenen Zeitraum durchzuführen.

Für die Modelle **Cu-2**, **Cu-4** und **Cu-5** wurden die Energien im clusterbasierten Ansatz (ohne periodische Randbedingungen) mit der semiempirischen Methode GFN1-xTB mit Stan-

dardparametern berechnet, wie sie in dem Programm xTB^{151,220,221}, Version 6.3.3, implementiert sind (AFM-xTB). Für die Strukturoptimierung wurden dabei alle Metallatome fixiert, so dass nur das CO-Molekül und das auf dem Substrat adsorbierte Molekül frei relaxieren konnten.

4.2.3 Parameter für den GMAPF-Algorithmus

Für die Bestimmung der Adsorptionsposition über den GMAPF Algorithmus (Abschnitt 5.2.1), wie er in Abschnitt 5.2.2 angewendet wird, wurde dieselbe 7x7 Superzelle wie bei den DFT-Rechnungen verwendet, jedoch ohne periodische Randbedingungen (siehe Abbildung 4.9). Das in der Gasphase optimierte Molekül wurde zufällig über der dreilagigen Oberfläche positioniert. In dem Metropolis-Algorithmus mit simulierter Abkühlung wurden insgesamt 5000 Iterationen durchgeführt, wobei eine Starttemperatur von 5000 K festgelegt wurde, welche im Laufe der Simulation auf 0 K absinkt. Die Rate der Temperatursenkung ist in Abschnitt 5.2.1 gegeben. Das Molekül wurde innerhalb der Monte-Carlo (MC)-Simulation auf einen Bereich von 2,56 Å (Cu) [2,89 Å (Ag)] für die x-Achse und 4,43 Å (Cu) [5,00 Å (Ag)] für die y-Achse und 5,00 Å für die z-Achse eingeschränkt, damit es sich bei hohen Temperaturen nicht von der Oberfläche entfernt. Die Werte für x- und y-Achse entsprechen einer 2D-Einheitszelle der Oberfläche, damit die Periodizität für das Molekül gewahrt bleibt. Die Berechnung der Energie erfolgt mit der GFN1-xTB Methode mit einem clusterbasierten Ansatz für die Oberfläche. Es wurden sowohl eine Molekulardynamik (MD)-Simulation als auch eine Strukturoptimierung nach 60 % der Iterationsschritte basierend auf xTB durchgeführt. Zudem erfolgte nach 100 % der Iterationsschritte eine weitere Strukturoptimierung mit xTB, sowie eine finale Optimierung mit DFT (VASP) entsprechend der zuvor genannten Parameter für DFT-Optimierungen. Die Energiewerte der DFT-Rechnungen werden miteinander verglichen.

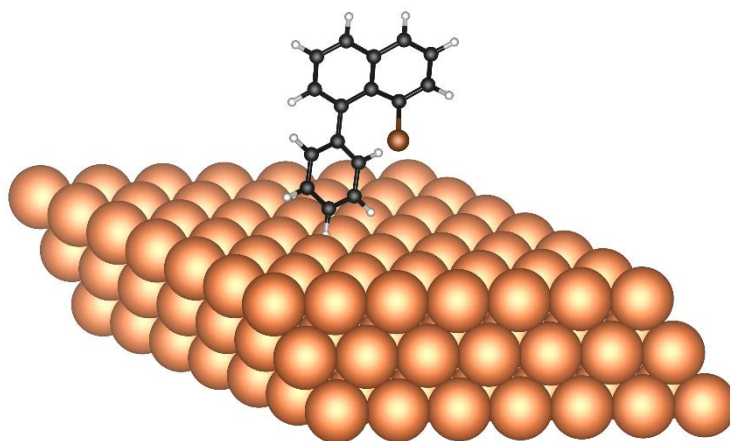


Abbildung 4.9: Exemplarisches initiales System vor dem Start des GMAPF-Algorithmus. Das verwendete Molekül (in diesem Beispiel **BPN**) wurde zufällig über der Cu(111)-Oberfläche platziert. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Für die Strukturoptimierung innerhalb des GMAPF-Algorithmus wurde ebenfalls das Programm xTB, Version 6.3.3, verwendet. Wo nicht anders angegeben, wurden die Standardparameter verwendet. Während der Strukturoptimierung wurde die unterste Schicht der Metallatome fixiert und die oberen zwei Schichten wurden mit einer Kraftkonstante von 1,0 Ha Bohr⁻² in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt, um nicht die Oberfläche während der

Strukturoptimierung zu deformieren. Für die MD-Simulation wurde ebenfalls die Implementation in dem Programm xTB verwendet. Da in dieser Implementation vollständig fixierte Atome nicht möglich sind, wurden alle Oberflächenatome mit einer Kraftkonstante von $1,0 \text{ Ha Bohr}^{-2}$ eingeschränkt. Die MD-Simulation wurde bei einer Temperatur von 300 K in einem NVT-Ensemble für 50 ps bei einer Schrittweite von 4,0 fs durchgeführt. Die Masse der Wasserstoffatome wurde auf die vierfache Masse der tatsächlichen Wasserstoffe festgelegt und der *shake*-Algorithmus wurde verwendet, um die Bindungen während der Simulation zu fixieren.

4.3 1-Bromo-8-(2-bromophenyl)naphthalen

Dieses Projekt baut auf den Untersuchungen von **BPN** (Abschnitt 4.2 und 5.3) auf. Die Variation von **BPN** besteht in dem Hinzufügen eines weiteren Bromatoms an den Phenylring (siehe Abbildung 4.10), wodurch sich das Molekül **BBPN** (1-Bromo-8-(2-bromophenyl)naphthalen) ergibt. Dementsprechend ist die zu erwartende Reaktion eine intramolekulare Ullmann-Kupplung. Auch hier wurden Untersuchungen in Kooperation mit den experimentellen Gruppen von Prof. André Schirmeisen und Prof. Hermann A. Wegner durchgeführt.²²² Die theoretischen Berechnungen basieren auf den Ergebnissen der Experimente auf einer Ag(111)-Oberfläche. Die Reaktionsintermediate wurden durch Niedrigtemperatur nc-AFM-Messungen bestimmt. Der Reaktionsmechanismus und die Bildung der Intermediate wurden auf zwei unterschiedliche Arten vorgenommen. Zum einen wurde die Dissoziation der Bromatome durch gezielte Spannungsstöße mittels einer STM-Spitze induziert und zum anderen wurde die Dissoziation durch Wärmebehandlung der Oberfläche auf Raumtemperatur angeregt. Die Ergebnisse der jeweiligen Verfahren mit den gefundenen Intermediaten sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst dargestellt. Eine zentrale Beobachtung dabei ist, dass der Reaktionsmechanismus und das vorläufige Endprodukt bei niedrigen Temperaturen von der initialen Orientierung des Moleküls bei der Adsorption abhängen.

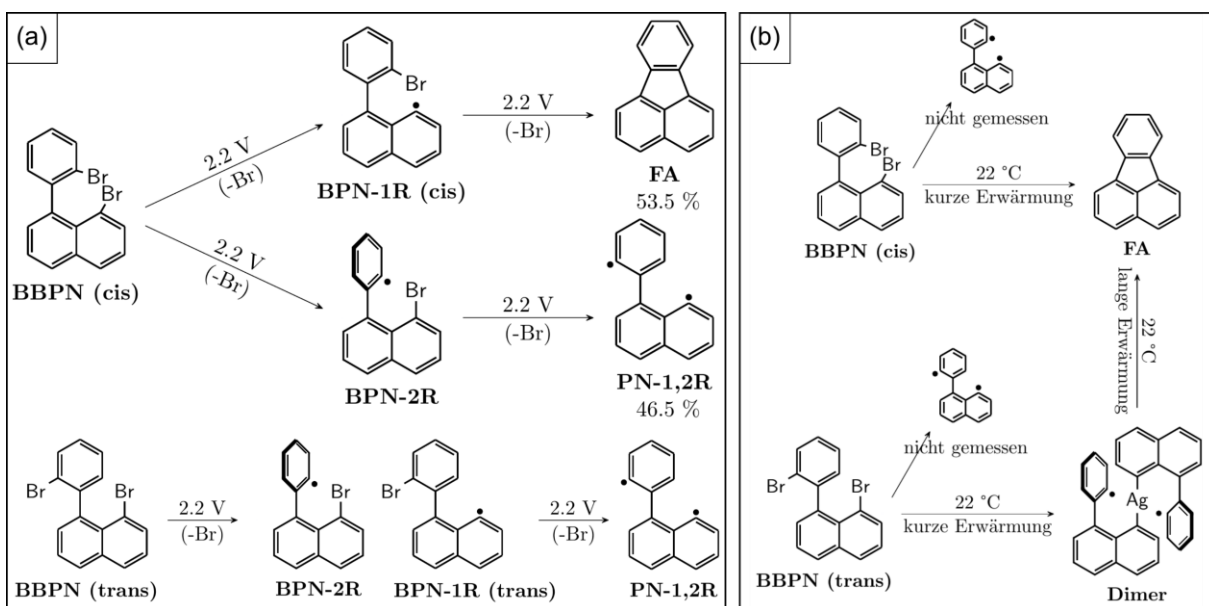


Abbildung 4.10: Strukturformeln der experimentell beobachteten Intermediate der Reaktion von **BBPN** zu **FA**. Die Reaktionen in (a) wurden durch einen Spannungsstoß mit STM-Spitze induziert, wohingegen die Reaktionen in (b) durch thermische Behandlung erreicht wurden.

Für die Adsorption des **BBPN** gibt es zwei mögliche Konformere, die sich durch die Position des phenylgebundenen Bromatoms unterscheiden, im Folgenden bezeichnet als **BBPN (cis)** und **BBPN (trans)**. Bei **BBPN (cis)** ist nur das phenylgebundene Bromatom in direktem Kontakt mit der Oberfläche und bei **BBPN (trans)** sind beide Bromatome in Kontakt mit der Oberfläche. Ausgehend von diesen Konformeren können durch die Spitze jeweils einzelne Bromatome dissoziiert werden. Wenn das Bromatom, welches am Naphthyl gebunden ist, zuerst dissoziiert wird, können zwei Radikale gebildet werden ausgehend von der Konformation des ursprünglichen Moleküls. Diese werden entsprechend **BPN-1R (cis)** und **BPN-1R (trans)** genannt. Dissoziiert zuerst das Bromatom am Phenyl gibt es hingegen keine zwei unterschiedlichen Konformere, da dieses Intermediat, im Folgenden **BPN-2R** genannt, mit dem Phenylring vertikal an die Oberfläche bindet. Nach Dissoziation des zweiten Bromatoms bildet sich ausgehend von **BPN-1R (trans)** und **BPN-2R** ein oberflächengebundenes Diradikal **PN-1,2R** und ausgehend von **BPN-1R (cis)** das Produkt Fluoranthen (**FA**). Wird die Dissoziation hingegen durch Wärmebehandlung bei 22 °C angeregt, können Intermediate mit nur einem Radikal nicht beobachtet werden. Stattdessen bildet sich aus **BBPN (cis)** direkt das Produkt **FA** und aus **BBPN (trans)** bildet sich ein Diradikal, welches mit einem zweiten Diradikal und einem Adamatom einen **Dimer** bildet. Nach längerer Wärmebehandlung reagieren die zum **Dimer** gebundenen **PN-1,2R** weiter zu **FA**.

Die Molekülstrukturen der Intermediate wurden basierend auf den experimentell abgeleiteten Lewis-Strukturen konstruiert und im Vakuum optimiert. Da die Adsorptionsposition der auf der Silberoberfläche schwach bindenden Intermediate mittels AFM nicht exakt bestimmt wurde, wurden die Adsorptionspositionen mittels des GMAPF-Algorithmus und mittels MD-Simulationen mit GFN1-xTB untersucht. Dazu wurden aus den MD-Simulationen und dem GMAPF-Algorithmus häufig auftretende Adsorptionsstrukturen manuell gefiltert und auf dem DFT-Niveau nachoptimiert, um die energetisch möglichst günstige Adsorptionsstruktur zu ermitteln. Für das **Dimer** entfällt dies aufgrund der geringen Mobilität auf der Oberfläche. Die Adsorptionsstruktur von **FA** ist bereits aus den Untersuchungen von **BPN** bekannt (Abschnitt 4.2, 5.2 und 5.3). Die untersuchten Adsorptionsstrukturen sind im Anhang A4.1 aufgelistet.

Die Vorooptimierungen, der GMAPF-Algorithmus, die MD-Simulationen, sowie der metadynamische *Reaction path finder* (Path) wurden mittels des Programms xTB, Version 6.3.3, und der semiempirischen Methode GFN1-xTB durchgeführt. Es wurde eine Ag(111)-Oberfläche mit einer 10x10 Superzelle und zwei Atomlagen verwendet. Die Berechnungen wurden nicht mit periodischen Randbedingungen durchgeführt, sodass der 200 Atome große Cluster als Näherung für eine Oberfläche verwendet wird. Für die Strukturoptimierungen wurden die Oberflächenatome fixiert und das Molekül mit Standardparametern relaxiert. Für den GMAPF-Algorithmus wurden 5000 Iterationen mit einer Starttemperatur von 3000 K durchgeführt. In den MD-Simulationen wurden die Atome der Oberfläche mit einer Kraftkonstante von 1,0 Ha Bohr⁻² an einer freien Relaxation gehindert. Die Simulationen liefen über eine Zeit von 100 ps mit einer Schrittweite von 2 fs. Es wurden unterschiedliche Temperaturen basierend auf der Anzahl der Radikale in den Intermediaten gewählt, da diese die Mobilität auf der Oberfläche signifikant einschränken. **BBPN (cis)** und **BBPN (trans)** wurden bei 200 K simuliert, **BPN-1R (cis)**, **BPN-1R (trans)** und **BPN-2R** wurden bei 300 K simuliert und **PN-1,2R** bei 400 K. Alle weiteren Parameter entsprechen den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Parametern für xTB-Rechnungen. Der *Reaction path finder* ist eine einfachere, schnellere aber weniger genaue Methode

als die NEB-Methode.²²³ Hierbei wurde die Oberfläche ebenfalls mit einer Kraftkonstante von $1,0 \text{ Ha Bohr}^{-2}$ in der Relaxation eingeschränkt. Es wurde die „Path“ Methode mit den empfohlenen Parametern mit einem Durchlauf mit 25 Punkten verwendet.

Die finalen Strukturoptimierungen und Berechnungen der Gesamtenergien wurden auf Basis der DFT mittels des Softwarepakets Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), Version 5.4.4, durchgeführt. Es wurde eine Ag(111)-Oberfläche durch eine 7×7 Superzelle mit drei Atomlagen (49 Metallatome pro Lage) und mit einem Vakuum von 25 \AA simuliert. Die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} betragen $20,150 \text{ \AA}$ und der Gittervektor \vec{c} beträgt $35,255 \text{ \AA}$. Die Winkel der Superzelle betragen 90° für α und β und 60° für γ . Die Position der Intermediate wurde aus den xTB-Rechnungen auf die Einheitszelle überführt. Wenn nicht anders erwähnt, entsprechen die Parameter für die DFT-Rechnungen den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Einstellungen. Für die CI-NEB Simulationen wurde der kraftbasierte LBFGS-Optimierungsalgorithmus mit einem Konvergenzkriterium von 100 meV/\AA angewendet.

Die Simulation der SPM-Messungen erfolgte wie in Abschnitt 4.2 dargelegt mittels dem *Probe Particle* Model für die AFM-Simulationen und dem Tersoff-Hamann Ansatz für die STM-Simulationen. Die verwendeten Parameter entsprechen den Angaben in Abschnitt 4.2.

4.4 Weitere molekulare Präkursoren

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Modellsysteme gehören zu verschiedenen Projekten, welche entweder nicht weiter fortgesetzt wurden oder als Nebenprojekte nicht primärer Bestandteil dieser Arbeit sind. Sie werden hier im Folgenden erwähnt, da der in Abschnitt 5.2 vorgestellte GMAPF-Algorithmus verwendet wurde, um die Adsorptionsposition der Modellsysteme zu bestimmen.

4.4.1 4,4'-diiodo-2',5'-di-(8-bromo-1-naphthyl)-p-terphenyl

Das erste System besteht aus dem 4,4'-diiodo-2',5'-di-(8-bromo-1-naphthyl)-p-terphenyl (**DIDBrNTP**), welches auf einer Metalloberfläche adsorbiert werden soll. Der ursprüngliche Zweck dieses Moleküls war es über die Iod-Seitengruppen Ullmann-Kupplungen zu erzeugen, welche Ketten bilden und anschließend über die Abspaltung von Brom nach dem Vorbild des BPN-Projektes (Abschnitt 4.2 und 5.3) intramolekulare C-C Kupplungen auszulösen. Während dies bisher experimentell nicht weiter untersucht wurde, war die Größe und komplexe Struktur des Moleküls ein gutes Testsystem für die Funktionsfähigkeit des GMAPF Algorithmus.

Für das Modellsystem wurde das Molekül zunächst basierend auf der Lewis-Formel erstellt und dann mittels CREST²²⁴ die optimale Struktur im Vakuum ermittelt. Als Oberflächen wurden jeweils einlagige 15×15 Metalloberflächen [Cu(111), Ag(111), Au(111)] mit je 225 Atomen verwendet. Die Reduzierung der Oberfläche auf eine Lage war notwendig, da ansonsten selbst mit einer semiempirischen Methode zur Berechnung der Energie der Ressourcenaufwand für das gewünschte Ziel der Untersuchung zu groß geworden wäre. Der Nachteil dieser Reduk-

tion der Oberfläche liegt in einer insgesamt schwächeren dispersiven Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche, sowie einem Verlust der Unterscheidbarkeit von *fcc*- und *hcp*-Positionen. Das Gesamtsystem aus Molekül und Oberfläche ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

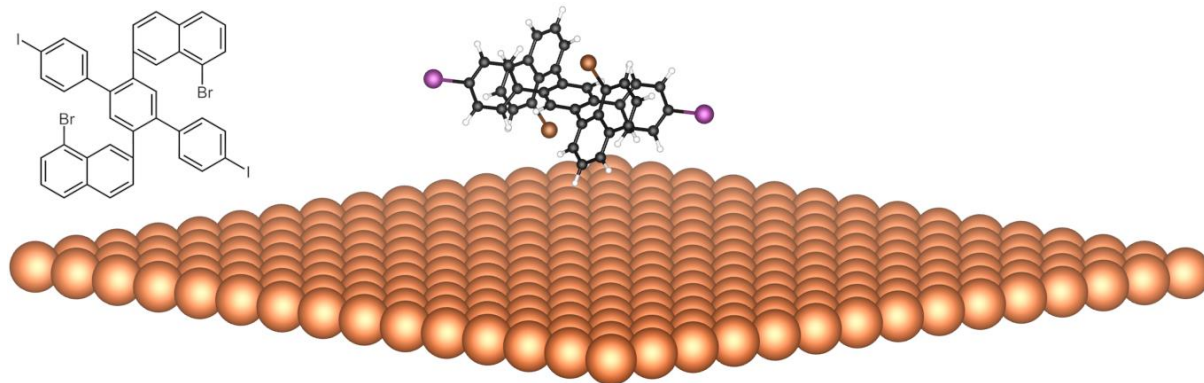


Abbildung 4.11: Exemplarische Startstruktur des GMAPF-Algorithmus für das System aus **DIDBrNTP** (Lewis-Struktur links) und einer Cu(111)-Oberfläche. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

Für CREST wurde die Version 2.10.1 und die Methode GFN2-xTB verwendet. Alle weiteren Parameter wurden auf den Voreinstellungen belassen. Für den GMAPF-Algorithmus wurden weitgehend die gleichen Parameter verwendet, wie in Abschnitt 4.2 für **BPN** beschrieben. Die maximale Bewegungsreichweite in x- und y-Richtung wurde ebenfalls auf eine 2D-Einheitszelle der Oberfläche festgelegt, was auf Au(111) 2,88 Å in x-Richtung und 4,99 Å in y-Richtung entspricht. Zudem wurde aufgrund der Größe des Moleküls und der allgemein höheren dispersiven Wechselwirkungen, intramolekular und mit der Oberfläche, eine Temperatur von 800 K während der MD-Simulation verwendet um das System in der begrenzten Dauer der Simulation ausreichend zu Bewegung anzuregen.

4.4.2 1,3,5-Tri(1-bromo-8-naphthyl)benzol

Ein ähnlicher Fall besteht für das Molekül 1,3,5-Tri(1-bromo-8-naphthyl)benzol (**TBrNB**). Dieses war ursprünglich für intramolekulare C-C Kupplungen ausgewählt worden, eignet sich aber aufgrund der dreidimensionalen Struktur und der drei möglichen Adsorptionsorientierungen zur Untersuchung mit dem GMAPF-Algorithmus. Die Erstellung des Modells unterscheidet sich nicht von der Erstellung von **DIDBrNTP**. Auch die Parameter für den GMAPF-Algorithmus sind weitgehend gleich. Der einzige Unterschied liegt in einer auf 500 K reduzierten Temperatur während der MD-Simulation. Das System vor dem GMAPF-Algorithmus ist in Abbildung 4.12 visualisiert.

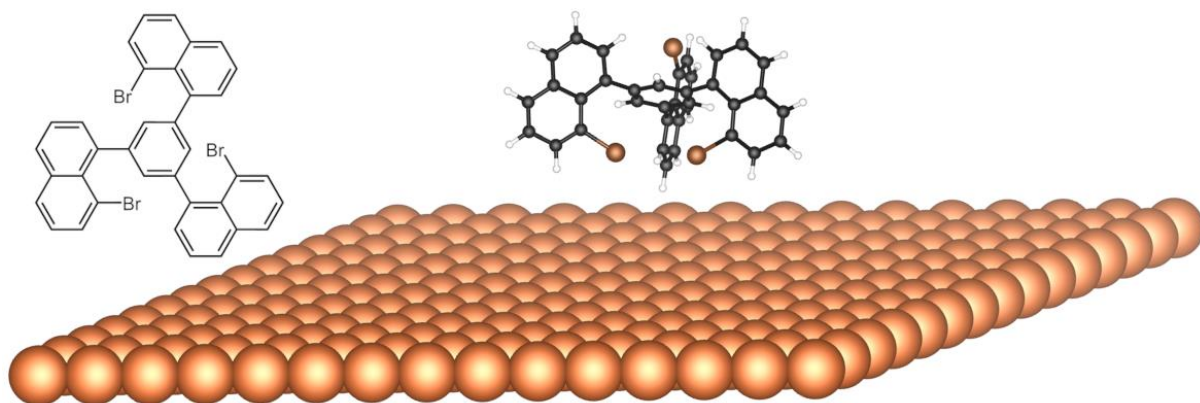


Abbildung 4.12: Exemplarische Startstruktur des GMAPF-Algorithmus für das System aus **TBrNB** (Lewis-Struktur links) und einer Cu(111)-Oberfläche. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

4.4.3 Benzo(c)phenanthren-Derivate

Ein weiterer Satz von untersuchten Molekülen basiert auf Benzo(c)phenanthren, welches jeweils unterschiedlich mit Brom halogeniert wurde. Die drei Verbindungen sind Benzo(c)phenanthren (**BcPA**), 1-Bromobenzo(c)phenanthren (**1BrBcPA**) und 1,12-Dibromobenzo(c)phenanthren (**1,12BrBcPA**). Im Gegensatz zu **DIDBrNTP** und **TBrNB** sind diese Moleküle vergleichsweise einfach aufgebaut. Interessant ist hierbei die spiralförmige Struktur des Moleküls und insbesondere bei **1BrBcPA** die Orientierung des Moleküls bei der Adsorption. Im Vergleich zu den vorherigen zwei Molekülen wurden hier nur eine 10x10 Oberflächen mit 100 Atomen verwendet. Zudem wurde aufgrund der Größe des Moleküls die Temperatur während der MD-Simulation auf 300 K gesetzt. Alle weiteren Parameter bleiben gleich zu den vorherigen Molekülen. Die Struktur der Modelle ist exemplarisch in Abbildung 4.13 dargestellt.

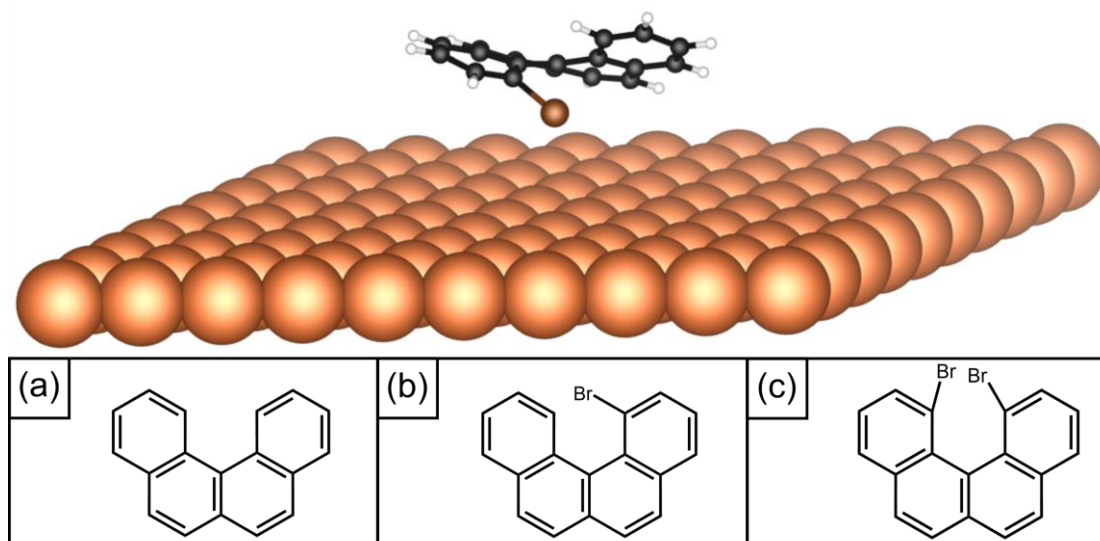


Abbildung 4.13: Exemplarische Startstruktur des GMAPF-Algorithmus für das System aus **1BrBcPA** und einer Cu(111)-Oberfläche. Die Lewis-Strukturen für **BcPA** (a), **1BrBcPA** (b) und **1,12BrBcPA** (c) sind unten dargestellt. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

4.4.4 3-Cyanophenylazothiophen

Eine andere Klasse von Molekülen, welche mit dem entwickelten GMAPF-Programm untersucht werden, sind die Heteroarylazothiophene. Hiervon wird die Adsorption von verschiedenen Isomeren des 3-Cyanophenylazothiophen genauer untersucht (Publikation [3]).²²⁵ Das Molekül kann verwendet werden, um Solarenergie chemisch zu speichern und sie katalytisch induziert in thermische Energie abzugeben. Das Molekül wurde zunächst auf einer Pt(111)-Oberfläche adsorbiert. Somit konnte überprüft werden, ob der GMAPF-Algorithmus auch mit anderen Atomsorten und Bindungstypen als den aus der Ullmann-Kupplung üblichen in der Lage ist, die korrekte Adsorptionsposition zu ermitteln. Die verschiedenen isomeren Strukturen des Moleküls [(**E**)-**syn-AZO**, (**E**)-**anti-AZO**, (**Z**)-**syn-AZO**, (**Z**)-**anti-AZO**] wurden aus vorherigen Arbeiten übernommen und mittels CREST überprüft. Als Oberfläche wurde eine zweilagige 9x9 Supercelle der Pt(111) Oberfläche mit 162 Atomen verwendet. Für den GMAPF-Algorithmus wurde die Translation des Moleküls auf einen Raum von 2,77 Å in die x-Richtung, 4,80 Å in die y-Richtung und 5,00 Å in die z-Richtung beschränkt. Die Starttemperatur wurde auf 3000 K bei insgesamt 5000 Iterationen festgelegt. Da die Adsorptionsstruktur von unterschiedlichen Isomeren betrachtet werden sollte, wurde hier bei dem GMAPF-Algorithmus die MD-Simulation ausgelassen, da diese zu einer Transformation der Isomere ineinander führen würde. Bei der Strukturoptimierung mit der CG-Methode wurden alle Oberflächenatome fixiert. Die verschiedenen Isomere über der Oberfläche vor dem GMAPF-Algorithmus sind in Abbildung 4.14 zusammengefasst.

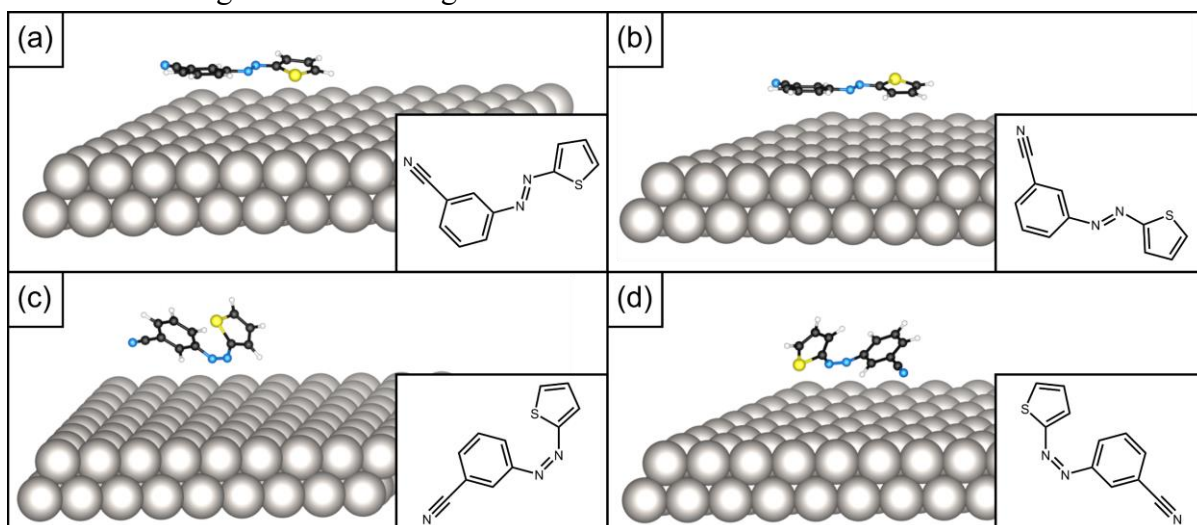


Abbildung 4.14: Startstrukturen des GMAPF-Algorithmus für die Systeme (**E**)-**syn-AZO** (a), (**E**)-**anti-AZO** (b), (**Z**)-**syn-AZO** (c) und (**Z**)-**anti-AZO** (d) auf einer Pt(111)-Oberfläche. Farblegende: Pt - grau, C - schwarz, H - weiß, N - blau, S - gelb.

4.4.5 Azaborin-Derivate

Ebenfalls aus dem Forschungsbereich der chemischen Speicher von Solarenergie wurden verschiedene Modelle basierend auf dem Azaborin untersucht. Dieses kann sowohl in hochenergetischer Dewar-Form als auch in niederenergetischer Benzol-Form vorliegen. Für beide Formen wurde jeweils die Adsorptionsposition auf einer Goldoberfläche bestimmt. Im Rahmen einer Bachelorthesis von Maximilian Lauer²²⁶ wurden anhand von Modellsystemen 1,2-Dihydro-1,2-Azaborin (**AB-Benzol**), beziehungsweise 2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en

(**AB-Dewar**) die Adsorptionspositionen analytisch untersucht. Dazu wurden verschiedene mögliche Orientierungen des Moleküls auf der Oberfläche ausgewählt und die relative Energie der Adsorptionspositionen in einem 3D-Raster berechnet. Diese Ergebnisse können mit dem GMAPF-Algorithmus verglichen werden. Da für dieses Modellsystem allerdings die Seitengruppen entfernt wurden (siehe Abbildung 4.15), wurde auch das vollständige Molekül mit dem GMAPF-Algorithmus untersucht, wo eine analytische Untersuchung einen zu hohen Rechenaufwand bedeutet hätte. Das vollständige Molekül ist 1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-azaborinin (**RSi-AB-Benzol**), beziehungsweise 2-(tert-butyldimethylsilyl)-3-mesityl-2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en (**RSi-AB-Dewar**). Da der GMAPF-Algorithmus für dieses Molekül, wie in Abschnitt 5.2.3 weiter ausgeführt, nicht zum erwarteten Ergebnis führte, wurde ein alternatives Modell verwendet, in dem das Silizium durch ein Kohlenstoffatom getauscht wurde. Dadurch ergeben sich die Strukturen 2-mesityl-1-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)-1,2-azaborinin (**RC-AB-Benzol**), beziehungsweise 3-mesityl-2-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)-2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en (**RC-AB-Dewar**). Als Modell für die Au(111)-Oberfläche wurde eine dreilagige 7x7 Superzelle mit insgesamt 147 Atomen verwendet. Die Strukturen der Modellsysteme sind in Abbildung 4.15 abgebildet.

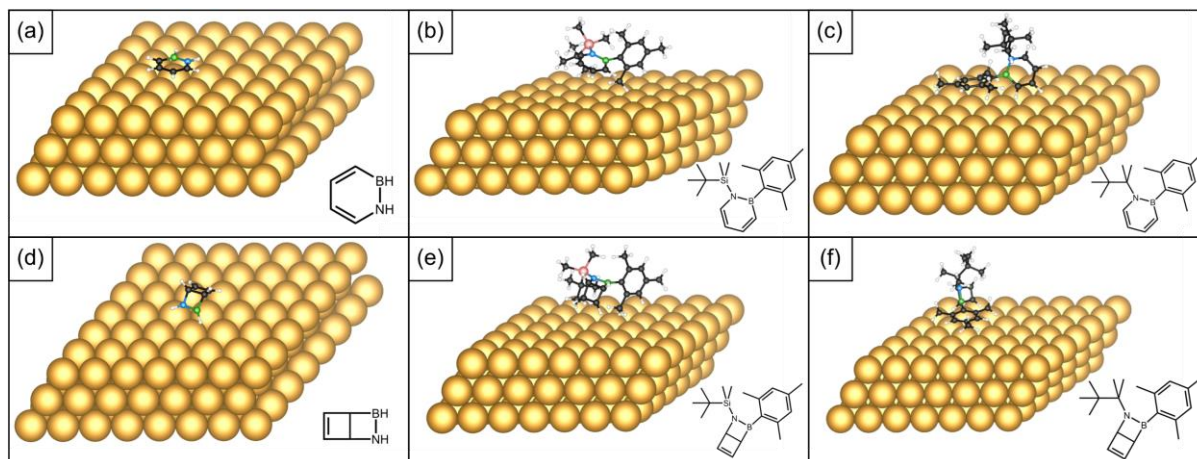


Abbildung 4.15: Startstrukturen des GMAPF-Algorithmus für die Systeme **AB-Benzol** (a), **RSi-AB-Benzol** (b), **RC-AB-Benzol** (c), **AB-Dewar** (d), **RSi-AB-Dewar** (e) und **RC-AB-Dewar** (f) auf einer Au(111)-Oberfläche. Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, N - blau, B - grün, Si - rot.

Für den GMAPF-Algorithmus wurde der Bereich der Translation auf eine Au(111) 2D-Einheitszelle angepasst. Für die Modelle **AB-Benzol** und **AB-Dewar** wurden 10.000 Iterationen bei einer Starttemperatur von 5000 K durchgeführt. Für die größeren Modelle **RSi-AB-Benzol** und **RSi-AB-Dewar** wurden 5000 Iterationen mit einer Starttemperatur von 5000 K als Parameter gesetzt. Da die Starttemperatur basierend auf den vorherigen Modellen als zu hoch interpretiert wurde, was zu Beginn zu vielen redundanten Strukturen bei hoher Temperatur führt, wurde die Starttemperatur für **RC-AB-Benzol** und **RC-AB-Dewar** auf 1000 K reduziert und die Anzahl der Iterationen auf 5000 gesetzt. Optimierungen wurden durchgeführt, wobei die unterste Lage der Oberfläche fixiert und die zwei oberen Lagen mit einer Kraftkonstante $1,0 \text{ Ha Bohr}^{-2}$ eingeschränkt wurden. Auf eine Verwendung von MD-Simulationen wurde für alle Modelle verzichtet, da einerseits die Moleküle rigide sind und zum anderen eine Transformation von der Dewar- und die Benzol-Form verhindert werden sollte.

5

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Mechanismus der Ullmann-Kupplung an Naphthylhalogeniden

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Reaktionsmechanismus von **nX-Np** Präkursoren zu **n,n-BiNp** auf Münzmetall-Oberflächen, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, vorgestellt. Die Ergebnisse sind in den Abschnitten 5.1.1 bis 5.1.7 in die einzelnen Reaktionsschritte eingeteilt und folgen dem Verlauf der Reaktion angefangen bei der Adsorption des Präkursors. Der Abschnitt 5.1.8 präzisiert die Untersuchungen aus Abschnitt 5.1.3 und 5.1.5 indem der Charakter der organometallischen Bindung aus den einzelnen Orbitalwechselwirkungen hergeleitet wird. In Abschnitt 5.1.9 werden die Bildung von Adatomen durch die einzelnen Reaktionsschritte des Mechanismus genauer beleuchtet.

5.1.1 Adsorption des Präkursors

Eine erste Untersuchung der unterschiedlichen Adsorptionspositionen der Arylhalogenide auf den Münzmetall-Oberflächen hat ergeben, dass die Adsorption auf *top*-Positionen schwächer ist als auf *hollow*-Positionen [Bsp.: ΔE_{Ads} (**Cu-2Br-Np**): -1,52 eV (Cu-*top*-0°) und -1,46 eV (Cu-*top*-30°) im Vergleich zu -1,59 eV (Cu-*fcc*-30°) und -1,61 eV (Cu-*hcp*-30°)]. Dieser Trend resultiert aus der Position der Kohlenstoffatome in adsorbierten Systemen und gilt für alle untersuchten Münzmetalle (siehe Abbildung 5.1). Wenn die Zentren der Aryl-Ringe sich auf *hollow*-Positionen befinden, sind die Kohlenstoffatome der Ringe direkt über den Metallatomen positioniert, was die dispersive Wechselwirkung mit der Oberfläche verstärkt. Die energetischen Unterschiede zwischen der Adsorption auf den verschiedenen *hollow*-Positionen sind jedoch schwächer, weshalb ein Vergleich für alle Präkursoren durchgeführt wurde. Eine vollständige Liste der Adsorptionsenergien auf den ausgewählten *hollow*-Positionen ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Die Strukturen mit der stärksten Adsorption des jeweiligen Moleküls zu den Oberflächen sind in Abbildung 5.1 visualisiert. Eine Darstellung horizontal zur Oberfläche befindet sich im Anhang A1.1.

Tabelle 5.1: Adsorptionsenergien ausgewählter Adsorptionspositionen von $M-nX-Np$. Die jeweils niedrigste Adsorptionsenergie pro Präkursor ist grau hervorgehoben.

	$\Delta E_{\text{Ads}} / \text{eV}$			
	$fcc-0^\circ$	$fcc-30^\circ$	$hcp-0^\circ$	$hcp-30^\circ$
Cu-1Br-Np	-1,59	-1,61	-1,55	-1,60
Cu-1I-Np	-1,81	-1,79	-1,77	-1,84
Cu-2Br-Np	-1,59	-1,59	-1,53	-1,61
Cu-2I-Np	-1,81	-1,83	-1,77	-1,80
Ag-1Br-Np	-1,30	-1,35	-1,28	-1,31
Ag-1I-Np	-1,43	-1,48	-1,42	-1,45
Ag-2Br-Np	-1,29	-1,30	-1,28	-1,34
Ag-2I-Np	-1,44	-1,45	-1,43	-1,47
Au-1Br-Np	-1,41	-1,47	-1,39	-1,42
Au-1I-Np	-1,55	-1,63	-1,54	-1,56
Au-2Br-Np	-1,40	-1,42	-1,38	-1,47
Au-2I-Np	-1,55	-1,56	-1,54	-1,63

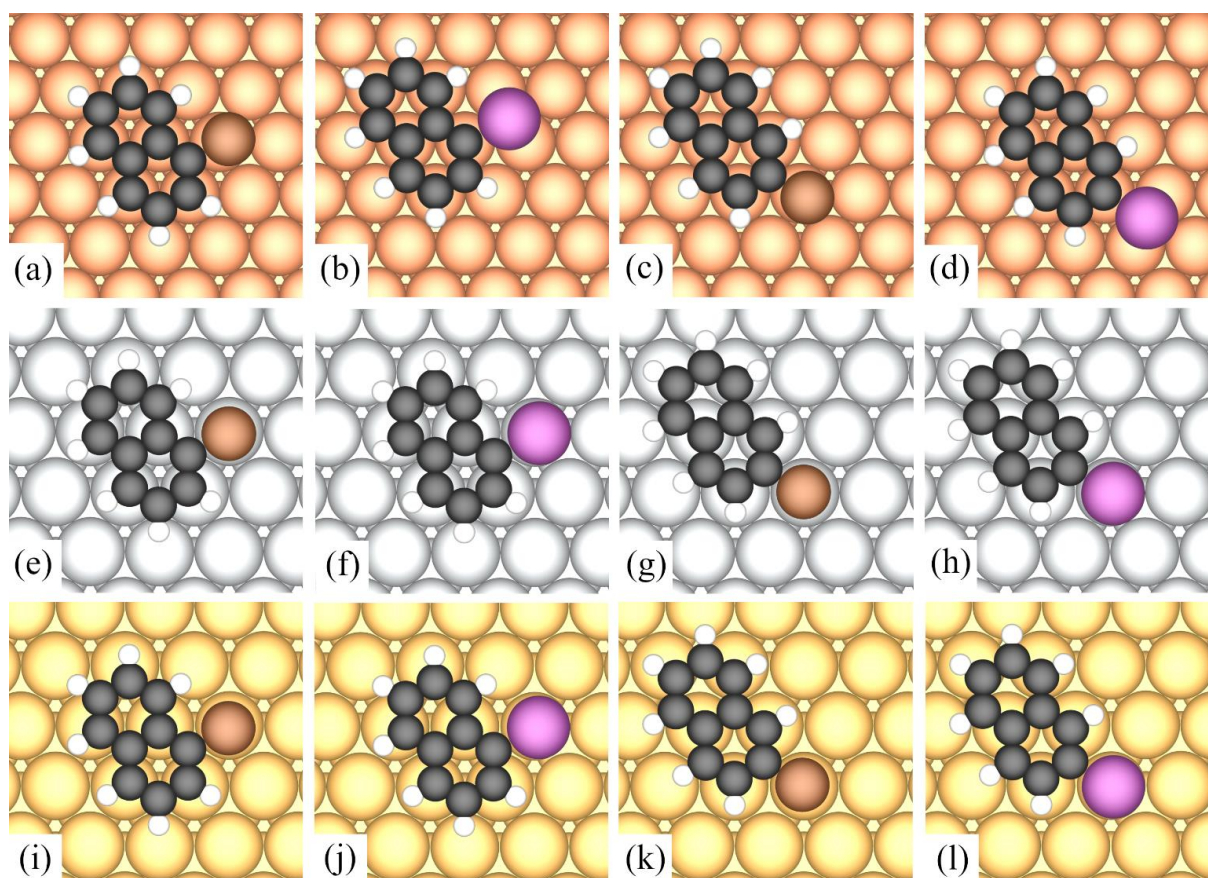


Abbildung 5.1: Bevorzugte Adsorptionspositionen der Präkursoren an der Cu(111)-Oberfläche (a-d), der Ag(111)-Oberfläche (e-h) und der Au(111)-Oberfläche (i-l). Die adsorbierten Moleküle sind **1Br-Np** (a,e,i), **1I-Np** (b,f,j), **2Br-Np** (c,g,k) und **2I-Np** (d,h,l). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

Zwischen den verschiedenen Adsorptionsstrukturen können zunächst allgemeine Trends ausgelesen werden. Erstens zeigen die Positionen mit 30° Rotation immer die niedrigste Adsorptionsenergie. Dieser Effekt hat seinen Ursprung im zweiten Ring des Naphthyls, der sich bei 30° Rotation ebenfalls über einer *hollow*-Position befindet, was für 0° nicht der Fall ist. Die Positionierung über der *hollow*-Position ist am deutlichsten auf der Cu(111)-Oberfläche. Für die Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen ist der zweite Ring aufgrund der Größe der Gitterparameter nicht exakt über der *hollow*-Position platziert. Dennoch zeigen Positionen mit einer Orientierung des Aryls entlang der Gittervektoren der M(111)-Oberflächen die stärkste Adsorption.

Ein zweiter Trend zeigt sich in der Unterscheidung der energetisch günstigsten *hollow*-Positionen. Für die Oberflächen Ag(111) und Au(111) adsorbieren die Präkursoren **1Br-Np** und **1I-Np** auf *fcc*-Positionen, wohingegen die energetisch günstigsten Adsorptionspositionen für **2Br-Np** und **2I-Np** die *hcp*-Position sind. Diese Unterscheidung resultiert hauptsächlich aus der Position des Halogens auf den Oberflächen. Für **1X-Np** mit den Naphthyl-Ringen über *fcc*-Positionen befindet sich das jeweilige Halogen direkt über einem Metallatom. Für **2X-Np** ist dies der Fall, wenn die Naphthyl-Ringe auf *hcp*-Positionen liegen. Sowohl für das Halogenatom als auch für die Kohlenstoffatome ist eine Position direkt über den Metallatomen aufgrund des kürzeren Abstands und der größeren dispersiven Wechselwirkungen energetisch günstiger.

Im Folgenden werden ausschließlich die Adsorptionspositionen mit der niedrigsten Adsorptionsenergie betrachtet, welche in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Der Vergleich der Adsorptionsenergien der **M-nX-Np** Systeme untereinander zeigt, dass die Stärke der Adsorption in der Ordnung Cu(111) > Au(111) > Ag(111) abnimmt. Die Moleküle mit dem Iod-Substituenten zeigen generell eine stärkere Wechselwirkung mit den Metalloberflächen als die mit Brom substituierten Moleküle. Die Differenz zwischen **nI-Np** und **nBr-Np** in der Adsorptionsenergie nimmt von Cu(111) mit 0,23 eV auf Ag(111) mit 0,13 eV ab. Die Unterschiede zwischen den Substituenten lassen sich durch die Größe des Iodatoms im Vergleich zu dem Bromatom und der daraus resultierenden stärkeren dispersiven Wechselwirkung mit der Oberfläche erklären. Die Unterschiede zwischen den Oberflächen lassen sich am besten durch das Zusammenspiel von Valenzelektronen und Atomradien erklären. Die Kupferatome haben den kleinsten Atomradius von den drei Münzmetallen, weshalb mehr Atome mit dem Molekül wechselwirken als bei den Silber- und Goldoberflächen. Gold und Silber haben aufgrund der Lanthanoidenkontraktion und relativistischer Effekte bei Gold fast den gleichen Atomradius.^{227,228} Letztere führen bei Gold zu einer Kontraktion der 6s-Orbitale und einer Expansion der 5d-Orbitale, was die dispersive Wechselwirkung mit dem Molekül erhöht. In Bezug auf die Position des Halogens (1, 2) sind die Unterschiede in den Adsorptionsenergien vernachlässigbar.

Darüber hinaus wurden die Adsorptionsenergien in die dispersive mittel- und langreichweitige Wechselwirkung, welche durch die D3 (BJ)-Beiträge abgeschätzt werden kann, und die Energiebeiträge aus der DFT aufgeteilt. Ohne Verwendung der Dispersionskorrektur wäre die Adsorption der Reaktanten an der Oberfläche in dieser Struktur ein endothermer Prozess, welcher auf die Pauli-Abstoßung zurückzuführen ist. Die Adsorption wird folglich hauptsächlich durch die Dispersionswechselwirkung bestimmt, womit es sich um eine Physisorption des Moleküls handelt. Die Bindungs- und Adsorptionsenergien sind näherungsweise gleich, was aus Deformationsenergien unter 0,1 eV resultiert.

Tabelle 5.2: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien sowie Abstände zwischen Adsorbat und Oberfläche von den bevorzugten Adsorptionspositionen der Systeme **M-nX-Np**. Die Adsorptionsenergien wurden in die DFT-Energien und die mittel- und langreichweitigen dispersiven Wechselwirkungen zerlegt, welche aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur resultieren. Bei den Abständen sind die mittleren Abstände der Kohlenstoffatome zur obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$) sowie die Abstände der Halogenatome zur obersten Schicht der Metalloberfläche ($X-\overline{M_{surf}}$) angegeben.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			$\Delta E_{Bind} / \text{eV}$	$\Delta E_{Def} / \text{eV}$	Abstände / Å	
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\overline{C-M_{surf}}$	$X-\overline{M_{surf}}$
Cu-1Br-Np (fcc-30°)	-1,61	0,17	-1,78	-1,62	0,02	3,004	2,968
Cu-2Br-Np (hcp-30°)	-1,61	0,17	-1,78	-1,62	0,01	3,002	2,981
Cu-1I-Np (hcp-30°)	-1,84	0,14	-1,99	-1,90	0,06	2,980	2,583
Cu-2I-Np (fcc-30°)	-1,83	0,16	-1,99	-1,90	0,06	2,992	2,556
Ag-1Br-Np (fcc-30°)	-1,35	0,18	-1,53	-1,39	0,04	3,093	3,126
Ag-2Br-Np (hcp-30°)	-1,34	0,25	-1,59	-1,39	0,05	3,036	3,062
Ag-1I-Np (fcc-30°)	-1,48	0,13	-1,61	-1,52	0,04	3,120	3,058
Ag-2I-Np (hcp-30°)	-1,47	0,21	-1,68	-1,52	0,05	3,044	3,025
Au-1Br-Np (fcc-30°)	-1,47	0,13	-1,59	-1,50	0,03	3,092	3,102
Au-2Br-Np (hcp-30°)	-1,47	0,17	-1,63	-1,50	0,03	3,059	3,088
Au-1I-Np (fcc-30°)	-1,63	0,11	-1,74	-1,67	0,04	3,070	2,979
Au-2I-Np (hcp-30°)	-1,63	0,12	-1,76	-1,67	0,04	3,061	2,990

Der durchschnittliche Adsorptionsabstand des molekularen Kohlenstoffgerüsts von **nX-Np** zur Oberfläche beträgt etwa 3,0 Å bis 3,1 Å mit geringfügig kürzeren Abständen auf der Cu(111)-Oberfläche. Bei Cu(111)- und Au(111)-Oberflächen ist der durchschnittliche Kohlenstoff-Adsorptionsabstand für **nI-Np** etwas geringer als für **nBr-Np**, da sich die Kohlenstoff-

atome mit dem Iodatome in Richtung Oberfläche verschieben. Außerdem hat das Kohlenstoffgerüst für die Halogene an Position 2 des Naphthyl tendenziell einen geringeren Abstand zur Oberfläche, weil das Halogenatom einen geringeren Einfluss auf den zweiten Kohlenstoffring ausübt, welcher sich der Oberfläche anpasst. Auf Ag(111) und Au(111) ist der Abstand zwischen der Oberfläche und dem Bromatom etwas größer als zu den Kohlenstoffatomen, während der Abstand zwischen der Oberfläche und den Iodatomen kleiner ist. Dies lässt sich durch eine Kombination aus sterischen Hindernissen für Brom und dispersiven Wechselwirkungen für Iod erklären. Brom hat einen größeren Atomradius als das Kohlenstoffgerüst und adsorbiert daher mit etwas größerem Abstand. Iod ist ebenfalls größer als die Atome des Kohlenstoffgerüsts, aber die starke dispersive Wechselwirkung mit der Oberfläche führt zu einem geringeren Abstand zwischen Iod und der Metalloberfläche. Zusätzlich könnte die Wechselwirkung zwischen dem Sigma-Loch des Iods und der Metalloberfläche diesen Effekt verstärken.⁵⁶

Die Diffusionsbarrieren von $nX-Np$ auf den untersuchten Oberflächen befinden sich in einem Bereich von 10 bis 90 meV, siehe Anhang A1.2. Hierbei wurde nur die Diffusion in Richtung eines Gittervektors betrachtet. Diese Barrieren sind klein im Vergleich zur Genauigkeit der DFT-Methode und der komplexen Potentialhyperfläche. Dies zeigt, dass die Diffusion des Präkursors bereits bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann. Die optimierten Adsorptionspositionen an dem Maximum der Diffusionsbarriere befinden sich in der Nähe einer *hollow*-Position, welche nicht die energetisch bevorzugte Position ist. Das Naphthyl diffundiert jedoch nicht direkt über eine *hollow*-Position, da dies dazu führen würde, dass sich das Halogenatom ebenfalls über einer *hollow*-Position befinden würde, was für das Halogenatom energetisch ungünstig ist. Die optimale Bewegungsrichtung des Naphthyls auf den M(111)-Oberflächen wäre "*fcc* \rightarrow *bridge* \rightarrow *hcp* \rightarrow *bridge* \rightarrow *fcc*" oder alternativ "*hcp* \rightarrow *bridge* \rightarrow *fcc* \rightarrow *bridge* \rightarrow *hcp*", wohingegen die optimale Bewegungsrichtung des Halogenatoms "*top* \rightarrow *bridge* \rightarrow *top*" wäre. Diese beiden bevorzugten Bewegungen widersprechen einander und führen daher zu einer gekrümmten Bewegung, wie sie in Abbildung 5.2 dargestellt ist.

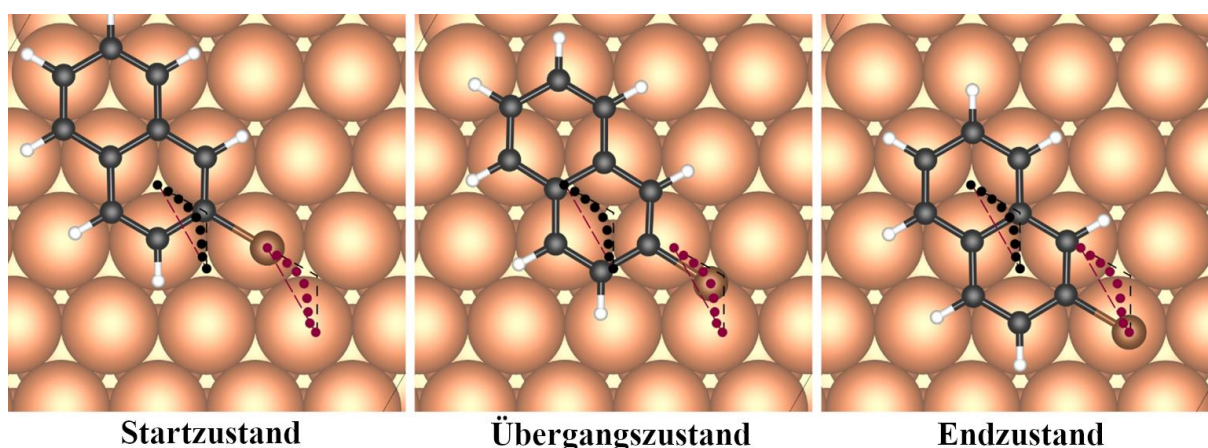


Abbildung 5.2: Exemplarische Darstellung der Diffusion von $nX-Np$ über M(111)-Oberflächen am Beispiel von $Cu-2Br-Np$. Die schwarzen Punkte repräsentieren das Zentrum des ersten Kohlenstoffrings in den einzelnen CI-NEB-Bildern, die roten Punkte entsprechen den Positionen des Bromatoms. Die schwarze Linie zeigt die optimale Diffusionsrichtung des Naphthyls (*hcp* \rightarrow *bridge* \rightarrow *fcc* \rightarrow *bridge* \rightarrow *hcp*), wohingegen die rote Linie die optimale Diffusionsrichtung des Halogenatoms zeigt (*top* \rightarrow *bridge* \rightarrow *top*).

5.1.2 Dehalogenierung

Die Dissoziationsenergien für die Dissoziation des Halogenatoms von **M-nX-Np** sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Das Halogen bindet nach der Dissoziation direkt an die Metalloberfläche, sodass die Systeme **M-nR-Np** und **M-X** entstehen. Details zu diesen oberflächenstabilisierten Radikalen sind in Abschnitt 5.1.3 aufgeführt. Die Thermodynamik der Dissoziation der Halogenatome ist auf der Cu(111)-Oberfläche exotherm und auf der Au(111)-Oberfläche endotherm. Auf der Ag(111)-Oberfläche ist die Differenz zwischen dem dissoziierten Zustand und dem Naphthylhalogenid vergleichsweise klein. Bei einem Iod-substituiertem Präkursor ist die Dissoziation leicht exotherm, wohingegen sie bei Verwendung eines Brom-substituiertem Präkursors leicht endotherm ist. Der Trend zwischen den Metallen entspricht den experimentellen Beobachtungen von STM- und AFM-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. So erfolgt beispielsweise die Dissoziation der Bromatome von Triphenylen auf Cu(111)-Oberflächen schnell und bereits bei niedrigen Temperaturen.⁵⁵ Auf Au(111)-Oberflächen ist eine vergleichbare Dissoziation langsam und thermodynamisch kontrolliert, da Energie in das System eingebracht werden muss. Auf Ag(111)-Oberflächen hängt die Dissoziation hingegen hauptsächlich von der Kinetik ab, was in TP-XPS-Experimenten beobachtet wurde.⁸ Ein Vergleich mit der Dissoziation in Vakuum zeigt, dass die Metalloberfläche notwendig ist um die Radikale nach der Dissoziation zu stabilisieren.

Tabelle 5.3: Dissoziationsenergien von **M-nX-Np** zu **M-nR-Np** und **M-X**. Zum Vergleich sind zudem die Dissoziationsenergien im Vakuum angegeben.

	$\Delta E_{\text{Diss}} / \text{eV}$			
	Cu	Ag	Au	Vac
1Br-Np	-0,68	0,12	0,63	4,60
1I-Np	-0,80	-0,08	0,27	4,05
2Br-Np	-0,63	0,11	0,51	4,62
2I-Np	-0,76	-0,09	0,15	4,07

Die generell niedrigere Dissoziationsenergie der iodierten Naphthylhalogenide ist auf die schwächere kovalente Bindung zwischen dem Iodatom und dem Kohlenstoffatom im Vergleich zur Brom-Kohlenstoff-Bindung zurückzuführen. Die exotherme Reaktion auf Cu(111) wird durch die starke Bindung der oberflächenstabilisierten Radikale mit der Kupferoberfläche möglich (siehe Abschnitt 5.1.3 und 5.1.8). Die endotherme Reaktion auf Gold resultiert größtenteils aus der schwachen Wechselwirkung der dissoziierten Halogenatome mit der Goldoberfläche (siehe Abschnitt 5.1.3.1).

Die Kinetik der Dehalogenierung wurde durch Berechnung der Dissoziationsbarriere mittels CI-NEB ermittelt. In Tabelle 5.4 sind die Maxima der Barriere aufgelistet und in Abbildung 5.3 visualisiert. Der vollständige Pfad mit exemplarischen Übergangsstrukturen ist Anhang A1.3 zu finden.

Die Dissoziationsbarrieren steigen von Cu(111) über Ag(111) zu Au(111) an. Dieser Trend entspricht nicht den Trends der Adsorptionsenergien von **M-nX-Np** (Abschnitt 5.1.1) und **M-nR-Np** (Abschnitt 5.1.3), stimmt aber mit dem Trend der berechneten Dissoziationsenergien überein. Eine Erklärung hierfür findet sich in der Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Halogenatomen und der Oberfläche. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Wechselwirkung der Halogenatome mit der Au(111)-Oberfläche ist die zum Bindungsbruch der C-Br beziehungsweise der C-I Bindung erforderliche Energie größer als auf der Ag(111)-Oberfläche. Interessanterweise zeigen die Dissoziationsbarrieren einen scheinbar "linearen" Trend entlang der Münzmetallgruppe des Periodensystems. Die Dissoziationsbarrieren von Iodnaphthalen sind kleiner als die entsprechende Barriere von Bromnaphthalen, was mit experimentellen Beobachtungen^{49,53,61} von AFM- und STM-Messungen anderer Moleküle bei verschiedenen Temperaturen übereinstimmt. Aus den Berechnungen ergibt sich unabhängig von der Metalloberfläche eine konstante Differenz von 0,25 eV bis 0,30 eV. Die Position des Halogens an dem Naphthyl hat keinen signifikanten Einfluss auf die Dissoziationsbarriere.

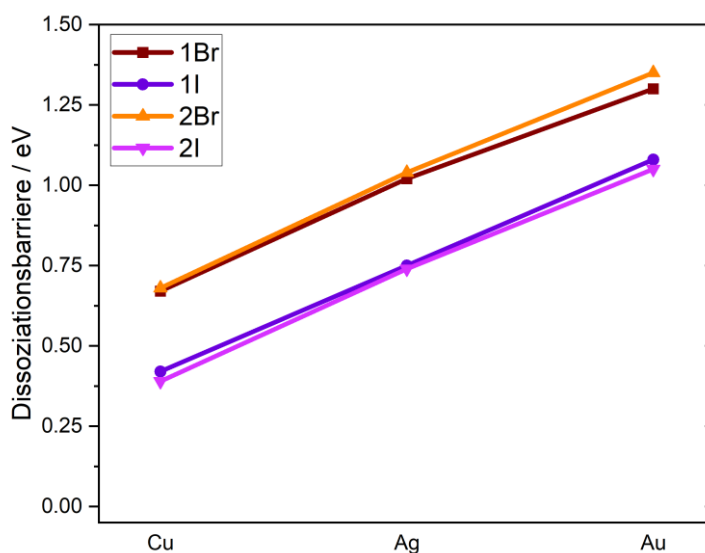


Abbildung 5.3: Grafische Darstellung der Dissoziationsbarrieren der Dehalogenierung von **M-nX-Np** in Abhängigkeit von dem Metall der (111)-Oberfläche.

Tabelle 5.4: Dissoziationsbarrieren (ΔE_{Barr}) für die Dehalogenierung des Naphthylhalogenids von **M-nX-Np** zu den **M-nR-Np** und **M-X**.

	$\Delta E_{\text{Barr}} / \text{eV}$		
	Cu	Ag	Au
1Br-Np	0,67	1,02	1,30
1I-Np	0,42	0,75	1,08
2Br-Np	0,68	1,04	1,35
2I-Np	0,39	0,74	1,05

5.1.3 Oberflächenstabilisierte Radikale

5.1.3.1 Halogenatome

In diesem Abschnitt werden die Systeme des Typs **M-X** betrachtet, welche nach der Dissoziation des Halogens von dem Naphthyl entstehen. Hierbei handelt es sich um ein radikalische Halogenatom, welches auf einer (111)-Oberfläche adsorbiert ist. Zunächst wurden die Adsorptionsenergien für das Halogenatom auf den möglichen hochsymmetrischen Punkten der Oberfläche berechnet, welche in Tabelle 5.5 zusammengefasst sind. Die Visualisierung der optimalen Adsorptionsstrukturen ist im Anhang A1.4 zu finden.

Tabelle 5.5: Adsorptionsenergien von Brom- und Iodatomen an verschiedenen Positionen der *M*(111)-Oberflächen in den Systemen **M-X**. Die jeweils niedrigste Adsorptionsenergie ist grau hervorgehoben.

	$\Delta E_{\text{Ads}} / \text{eV}$			
	<i>top</i>	<i>bridge</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>
Cu-Br	-3,14	-3,45	-3,52	-3,52
Cu-I	-2,96	-3,27	-3,33	-3,33
Ag-Br	-2,86	-3,15	-3,21	-3,21
Ag-I	-2,65	-2,94	-3,00	-3,00
Au-Br	-2,47	-2,66	-2,71	-2,68
Au-I	-2,33	-2,60	-2,68	-2,65

Die besten Adsorptionspositionen für dissoziierte Halogenatome sind *hollow*-Positionen. Die Unterschiede zwischen den Adsorptionsenergien der *hollow*-Positionen sind vernachlässigbar gering. Die Stärke der Adsorption der Halogenatome auf den Oberflächen nimmt in der Ordnung Cu(111) > Ag(111) > Au(111) ab. Ähnliche Energiewerte für die Halogen-Oberflächenwechselwirkung wurden von Björk et al.⁵⁴ unter Verwendung des Van-der-Waals-Dichtefunktional von Langreth und Lundqvist (vdW-DF) erhalten. In dessen Arbeit sind die Adsorptionsenergien für Cu(111)- und Ag(111)-Oberflächen jedoch nahezu gleich [Cu: 3,19 eV (Br), 2,97 eV (I); Ag: 3,23 eV (Br), 3,01 eV (I); Au: 2,80 eV (Br), 2,76 eV (I)]. Die Aufteilung der Adsorptionsenergien in DFT-Beiträge und dispersive Wechselwirkungen (Tabelle 5.6) zeigt, dass die dispersive Wechselwirkung zwischen dem Halogen und den Oberflächen für das Iodatom stärker ist als für das Bromatom. Die Unterschiede in den Adsorptionsenergien werden jedoch am stärksten durch die DFT-Beiträge bestimmt, welche für Iodatome eine schwächere Bindungsstärke mit der Oberfläche zeigen als für Bromatome. Im Vergleich zu **M-nX-Np** ist die Adsorption der Halogenradikale deutlich stärker, was aus der kovalenten und elektrostatischen Wechselwirkung des Radikals mit der Oberfläche resultiert.

Der Abstand zwischen den Halogenatomen und der Metalloberfläche in **M-X** Systemen ist im Vergleich zu den Halogenatomen in **M-nX-Np** um 0,335 Å (**Cu-2I-Np**) bis 1,112 Å (**Au-1Br-Np**) kleiner. Dies resultiert aus der Adsorption an einer *hollow*-Position und der stärkeren Wechselwirkung mit der Oberfläche aufgrund des ungepaarten Elektrons. Für Iodatome sind die Abstände zu der Oberfläche aufgrund des größeren Atomradius etwa 0,2 Å größer als für

Bromatome. Die Deformationsenergie ist auf Au(111) deutlich größer als auf den anderen Münzmetallen, was aus einer Deformation der Goldatome um das Halogen resultiert, welche von dem Halogen weggedrückt werden.

Tabelle 5.6: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien sowie Abstände zwischen Halogen und Oberfläche der Systeme $M-X$. Die Adsorptionsenergien wurden in die DFT-Energien und die mittel- und langreichweitigen dispersiven Wechselwirkungen zerlegt, welche aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur resultieren. Bei den Abständen ist der Abstand des Halogenatoms zur obersten Schicht der Metalloberfläche ($X-\overline{M}_{surf}$) angegeben.

	$\Delta E_{Ads} / eV$			$\Delta E_{Bind} / eV$	$\Delta E_{Def} / eV$	Abstände / Å $X-\overline{M}_{surf}$
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			
Cu-Br	-3,52	-3,08	-0,44	-3,57	0,05	2,046
Cu-I	-3,33	-2,77	-0,56	-3,37	0,04	2,221
Ag-Br	-3,21	-2,84	-0,37	-3,29	0,08	2,153
Ag-I	-3,00	-2,53	-0,47	-3,07	0,07	2,322
Au-Br	-2,71	-2,31	-0,39	-2,95	0,25	1,990
Au-I	-2,68	-2,15	-0,53	-2,94	0,26	2,111

5.1.3.2 Naphthylradikale an ebenen Oberflächen

Die optimierten Strukturen der Systeme $M-nR-Np$ der an den Oberflächen chemisorbierten Radikale sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Adsorptionsenergien und charakteristische Strukturparameter sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Adsorptionsposition entspricht hier der in Abschnitt 4.1.1 ermittelten Position ohne das Halogen. Die stärkste Adsorption zwischen dem Naphthylradikal und der Oberfläche ist mit der Cu(111)-Oberfläche, gefolgt von der Au(111)-Oberfläche und der Ag(111)-Oberfläche. Dieser Trend entspricht dem für $M-nX-Np$ berechneten Trend der Adsorptionsenergien. Das Radikal $1R-Np$ zeigt eine etwas stärkere Adsorption auf Cu(111) als $2R-Np$, wohingegen für Ag(111) und Au(111) der umgekehrte Trend vorliegt. Die Unterschiede in den Adsorptionsenergien bezüglich der Position des radikalischen Kohlenstoffatoms sind jedoch gering. Im Vergleich zu $M-nX-Np$ ist die disperse Wechselwirkung für alle Systeme reduziert, der Trend bleibt jedoch unverändert. Der Trend der Adsorptionsstärke $Cu > Au > Ag$ tritt ebenfalls für den DFT-Anteil der Adsorptionsenergie auf, welcher im Gegensatz zu $M-nX-Np$ ebenfalls negativ ist. Dies weist auf eine kovalente Bindung zwischen Kohlenstoff und der Metalloberfläche hin.

Die Trennung der Adsorptionsenergie in DFT und D3 zeigt, dass einerseits der DFT-Anteil bei $2R-Np$ für alle Oberflächen um 0,11 eV bis 0,16 eV stärker bindend ist als bei $1R-Np$. Der Grund hierfür liegt in der geometrischen Struktur der Radikale. Bei $2R-Np$ befindet sich das ungepaarte Elektron am zweiten Kohlenstoffatom des Moleküls. Dies macht das Molekül an der C-M Bindung flexibler und ermöglicht eine bessere Überlappung der Orbitale des

Tabelle 5.7: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien sowie strukturelle Eigenschaften von **M-nR-Np** Systemen. Die Adsorptionsenergien werden in den DFT-Anteil und die dispersive Wechselwirkung zerlegt, die sich aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur ergibt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und der obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$), die Bindungslänge zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom (C_{Rad-M}), und die Distanz (z-Richtung) um die das bindende Metallatom aus der Oberfläche herausgezogen wird ($M-\overline{M_{surf}}$) sind angegeben. Der Winkel (α) liegt zwischen dem Vektor $\overline{C_{Rad-M}}$ und der Oberflächenebene am bindenden Metallatom.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			$\Delta E_{Bind} / \text{eV}$	$\Delta E_{Def} / \text{eV}$	Abstände / Å			Winkel / ° α
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\overline{C-M_{surf}}$	C_{Rad-M}	$M-\overline{M_{surf}}$	
Cu-1R-Np	-3,36	-1,64	-1,72	-4,08	0,72	2,664	2,009	0,253	48,8
Cu-2R-Np	-3,33	-1,80	-1,53	-3,92	0,59	2,954	1,980	0,196	52,5
Ag-1R-Np	-2,61	-1,23	-1,38	-3,15	0,55	3,049	2,234	0,335	52,9
Ag-2R-Np	-2,63	-1,34	-1,30	-3,10	0,47	3,173	2,188	0,189	55,6
Au-1R-Np	-2,72	-1,30	-1,42	-3,73	1,00	2,858	2,106	0,545	46,7
Au-2R-Np	-2,87	-1,55	-1,32	-3,57	0,70	3,158	2,090	0,252	50,3

Kohlenstoffatoms mit dem Metallatom als bei **1R-Np**, wo die Deformation orthogonal zur Längsrichtung des Moleküls verteilt ist (siehe Abbildung 5.4). Dies spiegelt sich auch in der kürzeren Bindungslänge (C_{Rad-M}) des radikalischen Kohlenstoffatoms mit dem bindenden Metallatom im Vergleich zu **1R-Np** wider. Im Gegensatz dazu ist auf allen Oberflächen die Dispersionsenergie zwischen **1R-Np** und der Oberfläche stärker als bei **2R-Np**. Diese Differenz ist für die Kupferoberfläche am größten (Ag: 0,08 eV, Au: 0,10 eV, Cu: 0,19 eV). Neben dem kovalenten Beitrag zur organometallischen Bindung des Kohlenstoffradikals wird die Adsorptionsenergie auch von der Wechselwirkung der nichtradikalischen Kohlenstoffatome mit der Oberfläche beeinflusst. Aufgrund der unterschiedlichen Flexibilität der molekularen Struktur in **M-nR-Np** Systemen ist der durchschnittliche Abstand zwischen den Metallatomen und der Oberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$) bei **1R-Np** kleiner als bei **2R-Np**. Dies verstärkt die dispersive Wechselwirkung der Oberflächen mit **1R-Np**, führt aber auch zu einer Pauli-Abstoßung, welche auf Kupfer aufgrund des kleineren Atomradius am wenigsten Einfluss auf die Adsorption hat.

Die Deformationsenergien sind mit Werten zwischen 0,47 eV bis 1,00 eV deutlich stärker als bei **M-nX-Np** Systemen, was zum Teil aus der Deformation des Kohlenstoffgerüsts aufgrund der Orientierung zur Oberfläche resultiert. Diese Deformationsenergie ist bei **2R-Np** für alle Oberflächen geringer als bei **1R-Np**, da das Radikal flexibler ist und an der Oberfläche weniger Spannung in das System gebracht werden muss, um eine Bindung mit einem Atom in der Metalloberfläche zu ermöglichen.

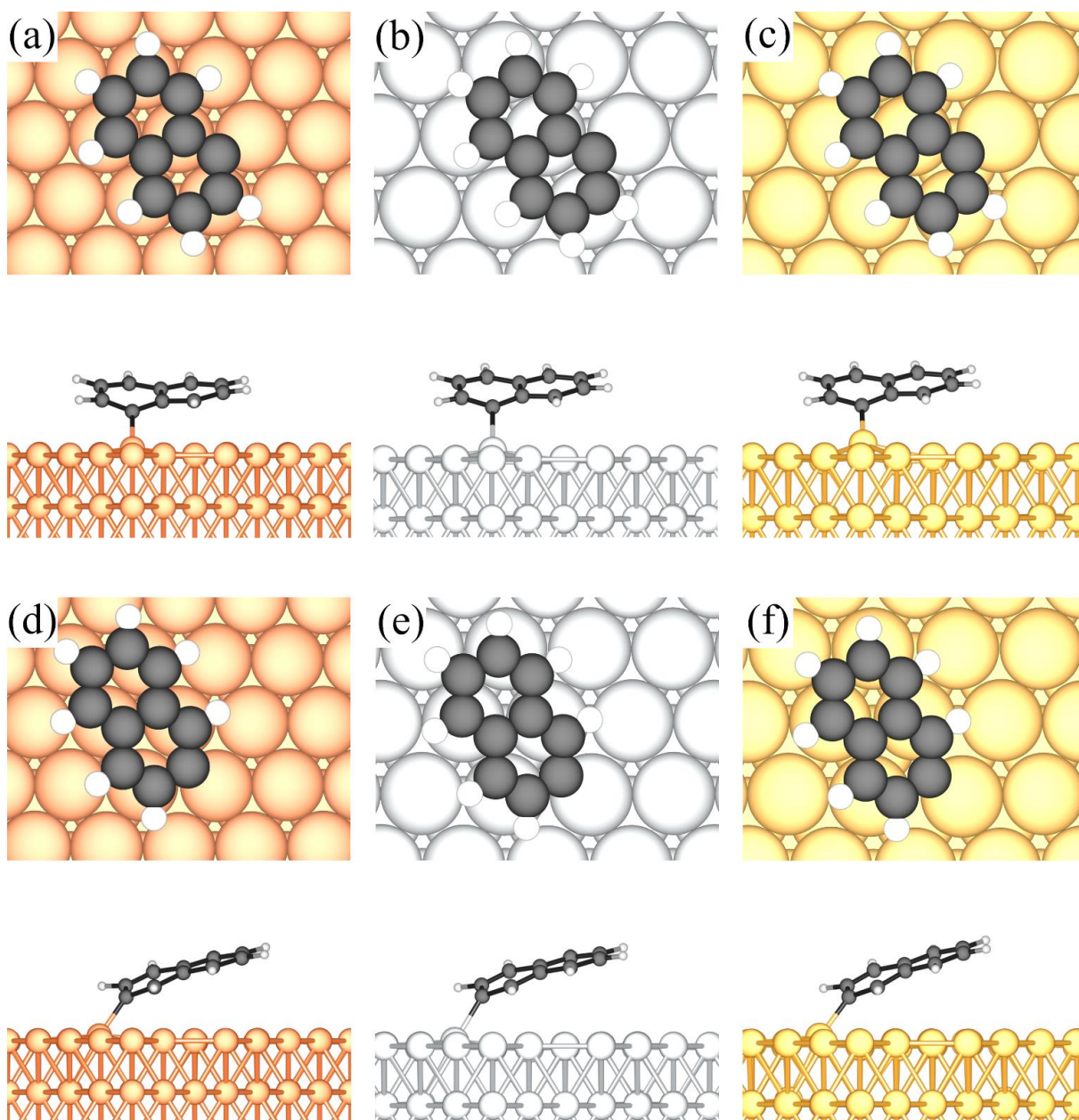


Abbildung 5.4: Strukturen von **M-1R-Np** (a-c) und **M-2R-Np** (d-f) auf Cu(111)- (a,d) und Ag(111)- (b,e) und Au(111)-Oberflächen (c,f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Die Seitenansicht ist gegenüber der Draufsicht um 120° im Uhrzeigersinn gedreht. Farbcode: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

Ein weiteres strukturelles Merkmal der **M-nR-Np** Systeme ist die Reorganisation der Metalloberfläche. Hier kommt es zu einem Herausziehen des bindenden Metallatoms aus der ebenen Oberfläche durch die Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffradikal ($M-\overline{M}_{\text{surf}}$). Dies erfolgt, um eine bessere Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffradikal zu ermöglichen und Spannung im System zu reduzieren. Durch das Herausziehen nimmt der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche zu, was die Pauli-Repulsion verringert. Zudem wird der Winkel, um den das Molekül deformiert werden muss, reduziert. Da **2R-Np** flexibler ist als **1R-Np** wird das bindende Metallatom auch weniger aus der Oberfläche herausgezogen. Die Stärke dieses Effektes hängt zudem von der Stärke der kovalenten Bindung und der Kohäsionsenergie des Metalls ab (Cu: 3,49 eV, Ag: 2,95 eV, Au: 3,81 eV)²²⁹. Das Herausziehen des bindenden Metallatoms ist

auf der Au(111)-Oberfläche am stärksten, obwohl diese eine hohe Kohäsion besitzt. Daraus würde folgen, dass die kovalente Bindung zwischen dem Kohlenstoffradikal und dem Goldatom deutlich stärker ist als mit den anderen Metallen. Dies kann nicht direkt aus der DFT-Energie abgelesen werden, da diese alle Wechselwirkungen der Atome summiert darstellt. Daher wird in Abschnitt 5.1.8 eine Separation der kovalenten Wechselwirkungen vorgenommen, welche bestätigt, dass die kovalente Bindung zwischen dem Kohlenstoffradikal und dem bindenden Goldatom am stärksten ist. Auf Ag(111) ist die kovalente Bindung zwar schwächer als auf Cu(111) oder Au(111), allerdings ist die Kohäsion von Silber am geringsten, sodass das Silberatom weiter aus der Oberfläche herausgezogen wird als das Kupferatom.

Die Deformationsenergie wird neben der Deformation von **nR-Np** auch durch das Herausziehen des Metallatoms aus der ebenen Oberfläche beeinflusst. Dementsprechend liegen die höchsten Deformationsenergien auf Au(111) vor, gefolgt von Cu(111) und Ag(111). Auf Ag(111) ist die Deformationsenergie aufgrund der geringen Kohäsion kleiner als auf Cu(111), obwohl das Metallatom stärker aus der Oberfläche herausgezogen wird.

5.1.3.3 Naphthylradikale an Adatomen

Neben der Bindung des **nR-Np** an einer ebenen Metalloberfläche, kann die Bindung auch an weniger geordneten Punkten der Oberfläche binden, wie beispielsweise Stufenkanten oder Adatome. Insbesondere Adatome wurden in experimentellen Untersuchungen häufig als wichtige Elemente der organometallischen Netzwerke identifiziert (siehe Abschnitt 2.3). Deshalb wurden in dieser Studie auch Systeme des Typs **M_{ad}-nR-Np** untersucht, bei denen das Radikal an ein Adatom bindet. Die Adsorptionsenergien und strukturellen Parameter sind in Tabelle 5.8 dargestellt und die Strukturen sind in Abbildung 5.5 abgebildet.

Die Adsorptionsenergien von **M_{ad}-nR-Np** Systemen entsprechen dem Trend von **M-nR-Np** mit der Ordnung der Adsorptionsstärke von $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$. Die Adsorption an einem Adatom ist für alle Systeme stärker als die Bindung zu einem Atom in der Metallschicht. Die Differenzen betragen hier zwischen 0,60 eV (Kupfer) und 0,94 eV (Gold). Dieser Unterschied in der Adsorptionsenergie resultiert zu einem großen Anteil aus der reduzierten Deformation des Systems, da das Naphthylradikal näherungsweise planar an das Adatom binden kann und weniger stark gebogen werden muss. Zudem wird bei dieser Berechnung der Adsorptionsenergie das Adatom als bereits auf der Oberfläche vorhanden angenommen, sodass eine Deformation durch das Herausziehen eines Metallatoms aus der Oberfläche entfällt. Eine Diskussion der Situation, wenn das Adatom erst während dem Reaktionsmechanismus gebildet wird, ist in Abschnitt 5.1.9 zu finden. Die Deformationsenergie ist um 0,24 eV – 0,79 eV für **M_{ad}-nR-Np** im Vergleich zu **M-nR-Np** reduziert. Zusätzlich wird die Adsorptionsenergie von einer erhöhten Bindungsstärke zwischen dem Adatom und dem Radikal beeinflusst. Die Differenzen befinden sich dabei zwischen 0,14 eV und 0,43 eV. Die verstärkte Adsorption resultiert folglich zu verschiedenen Anteilen aus der reduzierten Deformation und der erhöhten Bindungsstärke. Die Separation der Adsorptionsenergie in dispersive Wechselwirkung [D3 (BJ)-Korrektur] und die DFT-Energie zeigt, dass diese Unterschiede größtenteils in den von der DFT beschriebenen Effekten ihren Ursprung haben. Die Dispersionswechselwirkung ist für **M_{ad}-nR-Np** nur geringfügig stärker als für **M-nR-Np**. Die Zunahme der dispersiven Wechselwirkung für **M_{ad}-nR-Np**

resultiert aus der Planarität des Moleküls, welche eine bessere Wechselwirkung mit der Oberfläche erlaubt, insbesondere für die von dem Radikal entfernten Kohlenstoffatome (vergleiche Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5). Die Änderung der DFT-Energie resultiert aus einer verstärkten kovalenten Bindung mit dem reaktiveren Adatom als mit einem Atom in der Metallebene (siehe Abschnitt 5.1.8).

Tabelle 5.8: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien sowie strukturelle Eigenschaften von $M_{ad-nR-Np}$ Systemen. Die Adsorptionsenergien werden in den DFT-Anteil und die dispersive Wechselwirkung zerlegt, die sich aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur ergibt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und der obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$) und die Bindungslänge zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom (C_{Rad-M}) sind angegeben. Der Winkel (α) liegt zwischen dem Vektor $\overrightarrow{C_{Rad-M}}$ und der Oberflächenebene am bindenden Metallatom.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			$\Delta E_{Bind} / \text{eV}$	$\Delta E_{Def} / \text{eV}$	Abstände / Å		Winkel / °
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\overline{C-M_{surf}}$	C_{Rad-M}	α
Cu_{ad-1R-Np}	-3,96	-2,21	-1,75	-4,30	0,34	2,783	1,932	19,6
Cu_{ad-2R-Np}	-3,96	-2,22	-1,73	-4,29	0,33	2,784	1,931	18,1
Ag_{ad-1R-Np}	-3,32	-1,79	-1,53	-3,58	0,25	2,985	2,143	17,3
Ag_{ad-2R-Np}	-3,28	-1,79	-1,49	-3,51	0,23	3,029	2,134	17,0
Au_{ad-1R-Np}	-3,66	-2,13	-1,52	-3,87	0,21	3,101	2,038	25,4
Au_{ad-2R-Np}	-3,60	-2,09	-1,51	-3,81	0,21	3,109	2,032	24,6

Die Unterschiede zwischen **1R-Np** und **2R-Np** sind für die Systeme **M_{ad-nR-Np}** im Vergleich zu **M-nR-Np** deutlich reduziert. Dies gilt sowohl für die Energien als auch für die Struktur der Systeme. Beispielsweise unterscheidet sich die Dispersionsenergie zwischen den beiden **Cu-nR-Np** Systemen um 0,19 eV, wohingegen die Unterschiede bei **Cu_{ad-nR-Np}** auf 0,02 eV schrumpfen. Dasselbe gilt für den durchschnittlichen Abstand zwischen Molekül und Oberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$), wobei 2,66 Å (**Cu-1R-Np**) und 2,95 Å (**Cu-2R-Np**) eine deutlich größere Differenz aufweisen als 2,78 Å (**Cu_{ad-nR-Np}**). Dies resultiert aus der geringeren Deformation der Struktur, welche für die größten Unterschiede zwischen **1R-Np** und **2R-Np** sorgt. Dementsprechend ist das Bindungsverhalten zwischen den beiden Radikalen bei einer Bindung mit einem Adatom gleichmäßiger. Der durchschnittliche Abstand zwischen dem Kohlenstoffgerüst des Moleküls und der Oberfläche ändert sich zwischen **M-nR-Np** und **M_{ad-nR-Np}** jedoch nicht signifikant. Die Bindungslänge C_{Rad-M} ist bei **M_{ad-nR-Np}** kürzer, was mit einer stärkeren kovalenten Bindung erklärt werden kann. Der Winkel α wäre 0°, wenn das Naphthylradikal exakt auf einer Ebene mit dem bindenden Metallatom wäre. Bei **M-nR-Np** Systemen resultiert

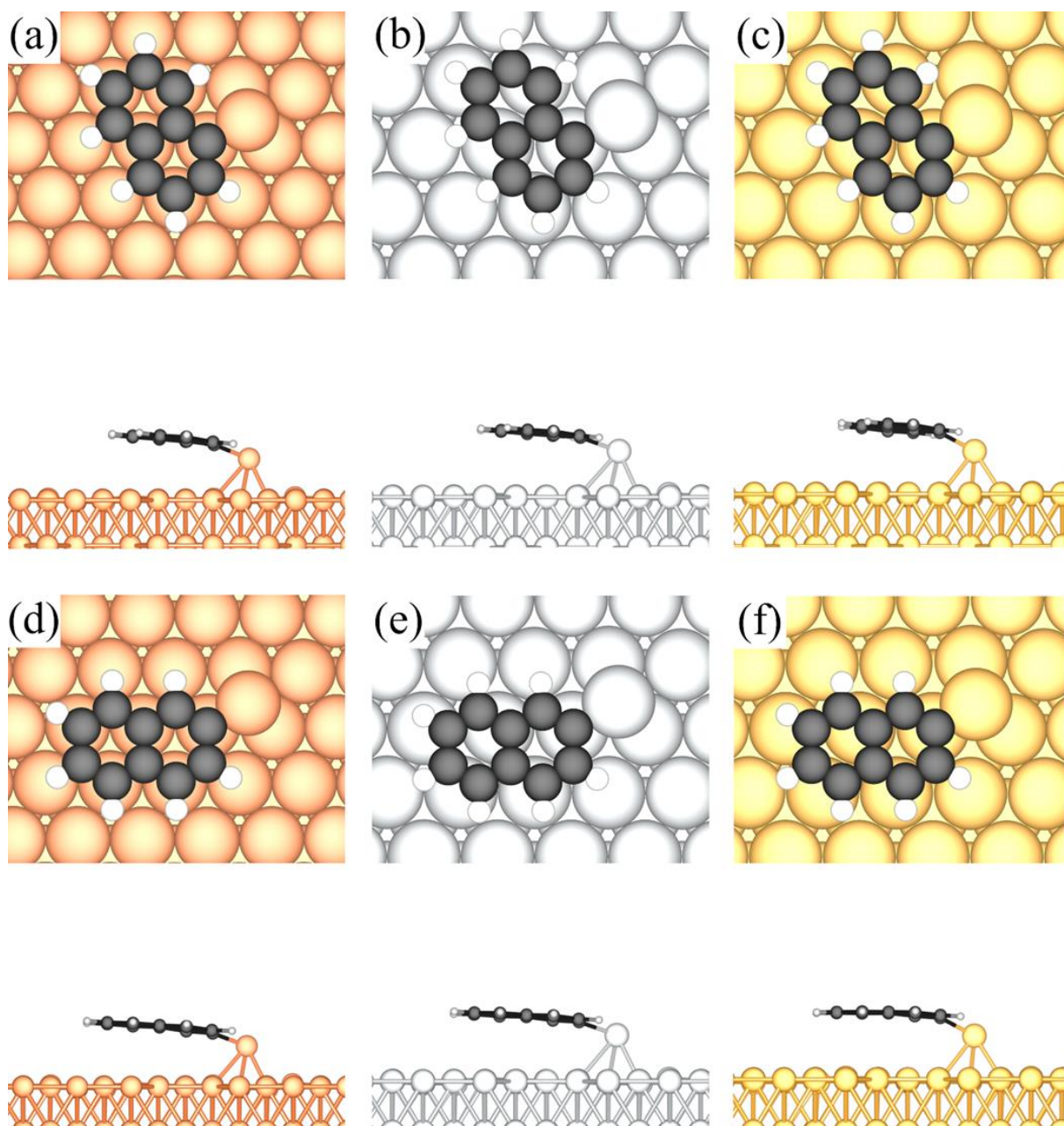


Abbildung 5.5: Strukturen von $M_{ad-1R-Np}$ (a-c) und $M_{ad-2R-Np}$ (d-f) auf Cu(111)- (a,d), Ag(111)- (b,e) und Au(111)-Oberflächen (c,f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farbcode: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

der große Winkel größtenteils aus der Pauli-Repulsion mit der Oberfläche, die auch ein Herausziehen des Atoms aus der Oberfläche notwendig macht. Für das Adatom wäre hingegen ein Winkel von 0° prinzipiell möglich und würde theoretisch auch den optimalen kovalenten Orbitalüberlapp und eine stärkere dispersive Wechselwirkung zwischen Metall und Naphthylradikal ermöglichen, während die Deformation des Moleküls minimiert werden würde. Der kleinste gefundene Winkel betrug jedoch $17,0^\circ$ auf Ag(111). Dies resultiert am wahrscheinlichsten aus der Pauli-Repulsion zwischen Molekül und Oberfläche, für welche kleinere Adsorptionsabstände ungünstig wären. Das Molekül wird dadurch im Vergleich zum Adatom versetzt adsorbiert und bindet leicht gewinkelt an das Adatom. Auf Cu(111) ist dieser Winkel mit $19,6^\circ$ und $18,1^\circ$ etwas größer als auf Silber. Grund dafür könnte sein, dass der Atomradius des Adatoms von Kupfer kleiner ist als von Silber. Allerdings ist dieser Unterschied im Vergleich zu Gold

gering. Auf Gold ist der Winkel $>7^\circ$ größer als auf Silber, obwohl beide Metalle einen in etwa gleichen Atomradius besitzen. Dieser Unterschied kann nicht aus dispersiven Effekten oder der Pauli-Repulsion erklärt werden, weshalb der Ursprung in der kovalenten Bindung zu suchen ist. Dies wird in Abschnitt 5.1.8 weiter ausgeführt.

5.1.4 Diffusion der oberflächenstabilisierten Radikale

Die Diffusion der dissoziierten Intermediate auf der Oberfläche ist ein wichtiger Aspekt des Reaktionsmechanismus. Zum einen müssen die Halogenatome nach der Dissoziation von den Naphthylresten getrennt werden, um eine Rekombination zu vermeiden. Dies ist insbesondere auf der Goldoberfläche wichtig, da die Dissoziation hier thermodynamisch ungünstig ist. Außerdem müssen die Naphthylradikale sich auf der Oberfläche bewegen, um organometallische Dimere zu bilden, welche die Vorstufe zur C-C Kupplung darstellen. Tabelle 5.9 beinhaltet die Diffusionsbarrieren für die Halogenatome (**M-X**) und die Naphthylreste (**M-nR-Np**). Die CI-NEB Reaktionspfade, sowie exemplarische Übergangsstrukturen sind im Anhang A1.5 aufgeführt.

Tabelle 5.9: Diffusionsbarrieren (ΔE_{Diff}) der Systeme **M-nR-Np** und **M-X**. Die Diffusionsbarrieren resultieren aus CI-NEB-Rechnungen der Diffusion von Halogenatomen und Naphthylradikalen entlang *M*(111)-Oberflächen.

	$\Delta E_{\text{Diff}} / \text{eV}$		
	Cu	Ag	Au
1R-Np	0,45	0,34	0,55
2R-Np	0,50	0,45	0,93
Br	0,07	0,06	0,05
I	0,06	0,06	0,09

Die Halogenatome diffundieren entlang der *hollow*-Positionen mit *bridge*-Positionen als Barriere. Die Barrieren für die Diffusion der Halogenatome sind vergleichsweise klein und reichen von 0,05 eV bis 0,09 eV. Da diese Barrieren deutlich kleiner sind als die Dissoziationsbarrieren, ist mit einer direkten und schnellen Diffusion der Halogenatome nach der Dissoziation zu rechnen, was die Möglichkeit einer Rekombination der Radikale verringert.

Die Diffusionsbarrieren der Naphthylradikale sind deutlich höher als die der Halogenatome. Die untersuchten Diffusionspfade verlaufen entlang der Gittervektoren der (111)-Oberfläche, wobei sich das radikalische Kohlenstoffatom zum nächstliegenden Oberflächenatom bewegt. An der Diffusionsbarriere befindet sich das radikalische Kohlenstoffatom näherungsweise über einer *bridge*-Position und ist daher schwächer an die Oberfläche gebunden. Die kleinsten Diffusionsbarrieren sind auf der Ag(111)-Oberfläche vorhanden, gefolgt von der Cu(111)-Oberfläche, und die höchsten Diffusionsbarrieren wurden für die Au(111)-Oberfläche berechnet. In der Arbeit von Björk et al.⁵⁴ wurde ein zweiter Diffusionsweg für adsorbierte Phenylradikale gefunden, wobei das Phenyl im Übergangszustand aufrecht auf der Oberfläche

steht und dann in die andere Richtung umklappt. Dies führt zu kleinen Diffusionsbarrieren, da die kovalente Bindung im Übergangszustand weniger stark geschwächt wird. Für Naphthylradikale und allgemein größere Arylradikale ist dieser Diffusionsweg in der Regel nicht möglich, da die Adsorptionsstärke aus der Dispersionswechselwirkung mit der Oberfläche und folglich die zunehmend planare Adsorptionsstruktur zu hohen energetischen Barrieren bei einem Umklappen der Struktur führen würden.

Der Vergleich zwischen **M-1R-Np** und **M-2R-Np** zeigt, dass **2R-Np** generell eine größere Diffusionsbarriere auf den Oberflächen aufweist als **1R-Np**. Dies kann auf die kovalente Wechselwirkung des Moleküls und der Oberfläche zurückgeführt werden, wie in Tabelle 5.7 (DFT-Energie) dargelegt. Obwohl die Adsorptionsenergien der gesamten Moleküle zwischen **1R-Np** und **2R-Np** ähnlich sind, ist die dispersive Wechselwirkung bei **1R-Np** stärker und die kovalente und elektrostatische Wechselwirkung bei **2R-Np**. Da das Molekül während der Diffusion jedoch nicht von der Oberfläche dissoziiert und sich daher die dispersive Wechselwirkung nur geringfügig ändert, resultiert die Barriere größtenteils aus dem Bindungsbruch der kovalenten Bindung zwischen dem Kohlenstoffradikal und dem bindenden Metallatom.

Die Diffusionsbarrieren der Naphthylradikale sind für die meisten untersuchten Systeme kleiner als die entsprechenden Dissoziationsbarrieren während der Dehalogenierung, wodurch auch die Naphthylradikale nach der Dissoziation direkt diffundieren können, wenn auch in deutlich geringerem Maße als die Halogenatome. Zwei Ausnahmen ergeben sich aus den vorliegenden Ergebnissen. **Cu-II-Np** hat eine Dissoziationsbarriere von nur 0,42 eV, jedoch eine Diffusionsbarriere von 0,45 eV. Ebenso ist für **Cu-2I-Np** die Dissoziationsbarriere bei 0,39 eV und die Diffusionsbarriere bei 0,50 eV. Folglich wäre es bei geeigneter Wahl der Temperatur theoretisch möglich, das Iod vom **Cu-nI-Np** zu dissoziieren aber das **Cu-nR-Np** an seiner Position zu fixieren und Dimerbildung damit zu verhindern. In experimentellen Untersuchungen kann dies in der Regel nur durch manuelle Abspaltung des Halogens mittels gezielter STM-Spannungspulse erreicht werden.

5.1.5 Organometallische Dimere

5.1.5.1 Dimere an ebenen Oberflächen

Die Dimere bilden sich durch Diffusion von **nR-Np** Radikalen, wenn zwei Radikale an ein einzelnes Metallatom binden und somit ein organometallisches System des Typs **Np-nR-M-nR-Np**⁽⁶⁾ entsteht.⁵⁵ Die vollständige Liste der untersuchten Dimere und deren Strukturen sind im Anhang A1.6 zu finden. In Tabelle 5.10 sind die Systeme mit gemischter Chiralität²³⁰ sowie **Np-1R-M-2R-Np** ausgelassen, da sich die Trends zwischen den Systemen nicht signifikant voneinander unterscheiden und sich die Tabelle hier auf die wesentlichen Systeme beschränkt. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 5.6 angegeben. Um einen direkten Vergleich zu den Systemen **M-nR-Np** zu ermöglichen, wurden die Adsorptionsenergien der Dimere auf eine einzelne Naphthyleinheit normiert (also halbiert).

Aus den Ergebnissen der Adsorptionsenergien und der Adsorptionsstrukturen der organometallischen Dimere ergibt sich kein eindeutig definierbarer Trend bezüglich des Einflusses der Positionen der radikalischen Kohlenstoffatome in **1R-Np** und **2R-Np**. Dies resultiert wie

Tabelle 5.10: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien pro Naphthyleinheit sowie strukturelle Eigenschaften von **Np-nR-M-nR-Np** Systemen. Die Adsorptionsenergien werden in den DFT-Anteil und die dispersive Wechselwirkung zerlegt, die sich aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur ergibt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und der obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$), die Bindungslängen zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom (C_{Rad-M}), und die Distanz (z-Richtung) um die das bindende Metallatom aus der Oberfläche herausgezogen wird ($M-\overline{M_{surf}}$) sind angegeben. Die Winkel (α) liegen zwischen den Vektoren $\overline{C_{Rad}-M}$ und der Oberflächenebene am bindenden Metallatom. Die Definition der Abstände ist in Abbildung 4.6 visualisiert.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			$\Delta E_{Bind} / \text{eV}$	$\Delta E_{Def} / \text{eV}$	Abstände / Å				Winkel / °	
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\overline{C-M_{surf}}$	C_{Rad1-M}	C_{Rad2-M}	$M-\overline{M_{surf}}$	α_1	α_2
Np-1R-Cu-1R-Np	-3,31	-1,62	-1,68	-4,11	0,80	2,617	1,996	1,997	0,717	35,8	35,5
Np-2R-Cu-2R-Np	-3,25	-1,75	-1,50	-4,08	0,83	2,867	1,997	1,996	0,992	29,6	29,5
Np-1R-Ag-1R-Np	-2,63	-1,31	-1,32	-3,32	0,69	2,957	2,197	2,197	1,139	31,1	31,1
Np-2R-Ag-2R-Np	-2,64	-1,48	-1,17	-3,66	1,02	3,064	2,153	2,153	1,733	14,5	14,5
Np-1R-Au-1R-Np	-2,73	-1,32	-1,40	-3,43	0,70	3,020	2,094	2,095	1,137	38,1	38,1
Np-2R-Au-2R-Np	-2,68	-1,39	-1,28	-3,30	0,63	3,181	2,075	2,076	1,055	41,2	41,2

bereits bei **M-nR-Np** aus den gegeneinander verlaufenden Trends von dispersiver und kovalenter oder elektrostatischer Wechselwirkung. **Np-1R-M-1R-Np** zeigt eine stärkere dispersive Wechselwirkung als **Np-2R-M-2R-Np**, da die Kohlenstoffatome näher an der Oberfläche gebunden sind. Allerdings ist die DFT basierte Bindung schwächer, was vermutlich aus Pauli-Repulsion oder schlechterer Orbitalüberlappung an der kovalenten Bindung resultiert.

Die deutlichsten Unterschiede finden sich in Bezug auf die Art des Münzmetalls. Die Adsorptionsenergie pro Naphthyleinheit des Dimersystems ist in etwa gleich mit **M-nR-Np** Systemen. Auf Cu(111)-Oberflächen nimmt die Stärke der Adsorption geringfügig ab, was sich aus einer verstärkten Bindungsenergie mit allerdings auch einer zunehmenden Deformationsenergie resultiert. Auf Ag(111)-Oberflächen nimmt die Bindungsenergie deutlich zu, allerdings auch die Deformationsenergie. Im Gegensatz zu Cu(111) resultiert dies aber in einer insgesamt geringen Zunahme der Adsorptionsstärke von Dimeren im Vergleich zu den Monomeren. Auf Au(111)-Oberflächen sind sowohl Deformationsenergie als auch Bindungsenergie abgeschwächt, sodass sich insgesamt eine geringe Abnahme der Adsorptionsstärke ergibt. Daraus folgt, dass die Bildung von organometallischen Dimeren, die an ein Metallatom in der Oberflächenschicht binden, auf Ag(111) energetisch im Vergleich zum Monomer bevorzugt ist, und für Cu(111) und Au(111) eher energetisch ungünstig ist.

Die Abstände zwischen den Molekülen und den Oberflächen und die Bindungslängen zwischen den radikalischen Kohlenstoffatomen und dem bindenden Metallatom unterscheiden sich zwischen Monomeren und Dimeren nicht signifikant. Der größte Unterschied, welcher auch maßgeblich die Deformationsenergie beeinflusst, ist das Herausziehen des bindenden Metallatoms aus der Oberfläche. Dieser nimmt durch die Bindung zu einem zweiten Naphthylradikal zu. Auf Cu(111) wird das Kupferatom bei einem Dimer zwischen 0,7 Å und 1,0 Å aus der Oberfläche herausgezogen. Bei einem Monomer beträgt dieser Effekt nur zwischen 0,2 Å und 0,3 Å. Für einen Dimer auf Ag(111) nimmt die Distanz, um die das Metallatom aus der Oberfläche gezogen wird, stark zu und liegt zwischen 1,1 Å und 2,1 Å, was zu der hohen Deformationsenergie, aber auch der starken Bindung resultiert. Auf Au(111) befinden sich die Werte zwischen 1,1 Å und 1,3 Å. Die vergleichsweise niedrige Deformationsenergie weist hier auf strukturell relaxierte Naphthylradikale hin.

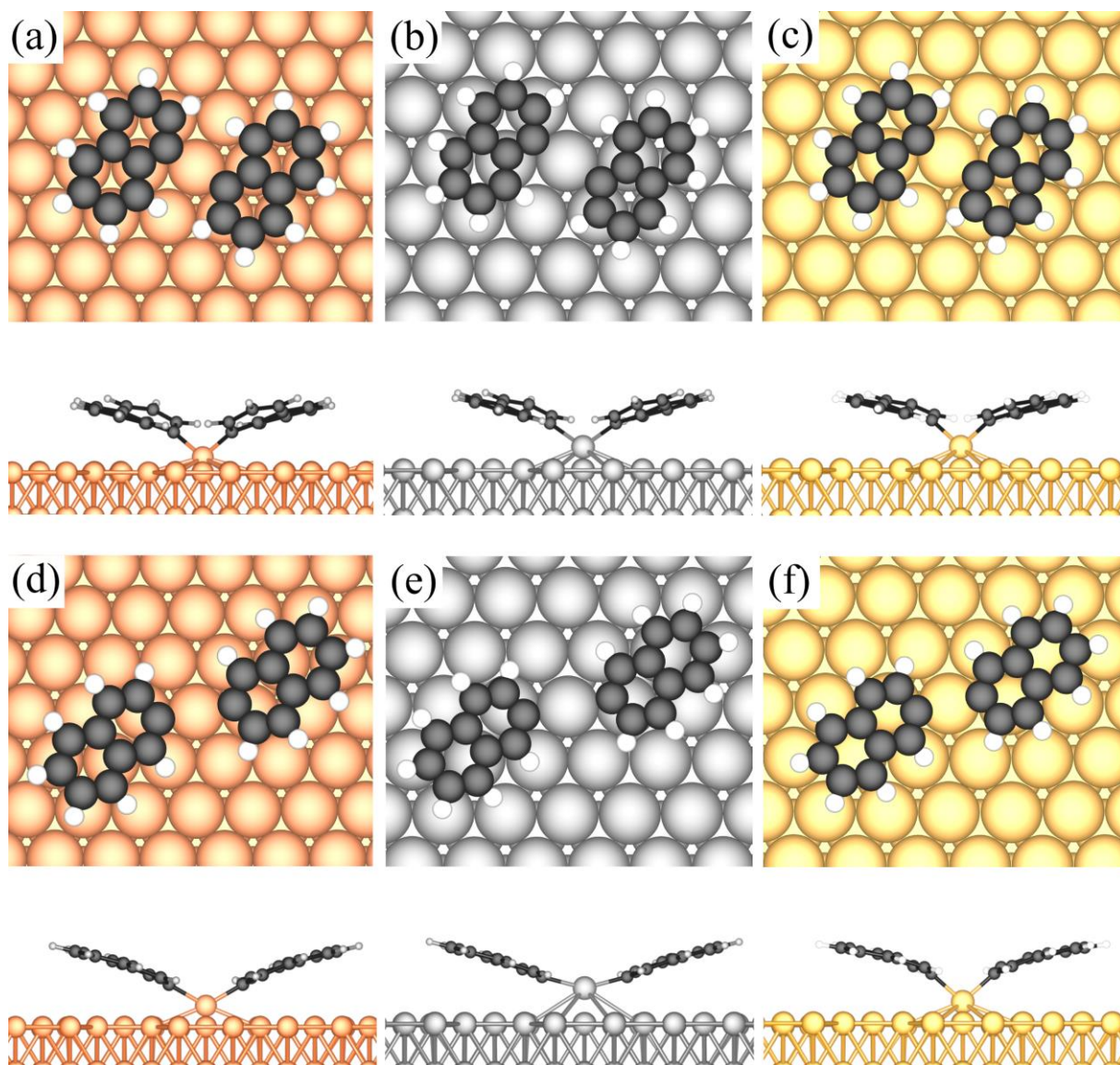


Abbildung 5.6: Strukturen von **Np-1R-M-1R-Np** (a-c) und **Np-2R-M-2R-Np** (d-f) auf Cu(111)- (a,d), Ag(111)- (b,e) und Au(111)-Oberflächen (c,f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farbcode: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

Der Bindungswinkel (α) nimmt bei den Dimeren ab, was auf Cu(111) und Ag(111) direkt mit dem Herausziehen des bindenden Metallatoms korreliert. Die Ausnahme bildet hierbei die Goldoberfläche, wo der Winkel von $\sim 50^\circ$ auf $\sim 40^\circ$ abnimmt, wobei auf Cu(111) und Ag(111) trotz vergleichbarer Werte für $M-\overline{M}_{\text{surf}}$ eine deutlich stärkere Abnahme des Winkels auf $\sim 30^\circ$ gefunden wurde. Dies, in Kombination mit der vergleichsweise geringen Deformationsenergie, lässt darauf schließen, dass bei der Bindung des **nR-Np** mit Gold eine gewinkelte Bindung energetisch von Vorteil ist.

Allgemein fällt bei der Analyse des gesamten **Np-nR-M-nR-Np** Datensatzes auf, dass die Daten großen Schwankungen unterliegen. Während die Adsorptionsenergien für ein Münzmetall nur in einem Bereich von 0,1 eV schwanken, unterliegen Deformationsenergie und Bindungsenergie einem größerem Schwankungsbereich, was sich insbesondere auf Silber durch ein deutliches Herausziehen des Metalls aus der Oberfläche während der Relaxation der Strukturen zeigt. In diesem Kontext wird in Abschnitt 5.1.9 betrachtet, inwieweit aus diesem Herausziehen auch ein Adatom und ein Dimer der Form **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** entstehen kann.

5.1.5.2 Dimere an Adatomen

Wie für die Monomere wurden auch für die Dimere Systeme der Form **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** mit der Bindung zu einem Adatom untersucht. Tabelle 5.11 und Abbildung 5.7 zeigen die Energien und Struktur der Systeme **Np-1R-M_{ad}-1R-Np** und **Np-2R-M_{ad}-2R-Np**. Die vollständige Liste der untersuchten Systeme ist im Anhang A1.7 zu finden. Wie in Abschnitt 5.1.5.1 sind die Energien durch zwei dividiert, um Adsorptionsenergien vergleichbar zu den Monomeren anzugeben. Im Vergleich der Metalloberflächen untereinander sind die Adsorptionsenergien für Silber und Gold nahezu gleich, mit einer um 0,03 eV bis 0,07 eV schwächeren Adsorption auf Gold. Hier verstärkt sich der Trend aus **Np-nR-M-nR-Np**, dass die organometallischen Dimere auf Silber eine starke Adsorption aufweisen, während auf Gold die Adsorption der Dimere im Vergleich zu den Monomeren geschwächt ist. Noch deutlicher wird dieser Trend beim Vergleich der Bindungsenergien. Hier beträgt der Unterschied zwischen Gold und Silber bei **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** zwischen 0,23 eV und 0,28 eV.

Der direkte Vergleich zwischen **Np-nR-M-nR-Np** und **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** zeigt Unterschiede der Adsorptionsenergien von 0,62 eV (Gold) bis 0,87 eV (Kupfer). Unabhängig von der Oberfläche ist die Adsorption an einem Adatom deutlich stärker als an einem Atom in der Oberfläche, da ersteres reaktiver ist. Dies gilt hier allerdings für den Fall, dass das Adatom bereits auf der Oberfläche vorliegt (siehe Abschnitt 5.1.9 für die Bildung von Adatomen). Der Unterschied in der Adsorptionsstärke ist auf Au(111) am kleinsten, obwohl er für **Au-nR-Np** und **Au_{ad}-nR-Np** am größten ist. Dies kann auf die Dispersionswechselwirkung zurückgeführt werden. Bei den Dimeren **Np-nR-Au_{ad}-nR-Np** sind die Moleküle etwa 0,2 Å weiter von der Oberfläche entfernt und die Dispersionswechselwirkung ist im Vergleich zu **Np-nR-Au-nR-Np** reduziert. Auf **Np-nR-Cu_{ad}-nR-Np** und **Np-nR-Ag_{ad}-nR-Np** ist dieser durchschnittliche Abstand geringfügig ($< 0,1$ Å) reduziert. Dies ist eine Folge aus dem Bindungswinkel zwischen den radikalischen Kohlenstoffatomen und dem bindenden Metallatom, welcher auf Au(111) deutlich größer ist als auf Cu(111) und Ag(111). Die Dispersionswechselwirkung ist jedoch nicht der einzige Grund für die schwächere Bindung von organometallischen Dimeren auf Gold. Die DFT-basierte Wechselwirkung ohne Dispersionskorrektur ist für **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** auf

Tabelle 5.11: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien pro Naphthyleinheit sowie strukturelle Eigenschaften von **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** Systemen. Die Adsorptionsenergien werden in den DFT-Anteil und die dispersive Wechselwirkung zerlegt, die sich aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur ergibt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und der obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$) und die Bindungslängen zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom (C_{Rad-M}) sind angegeben. Die Winkel (α) liegen zwischen den Vektoren $\overline{C_{Rad}-M}$ und der Oberflächenebene am bindenden Metallatom. Die Definition der Abstände ist in Abbildung 4.6 visualisiert.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			$\Delta E_{Bind} / \text{eV}$	$\Delta E_{Def} / \text{eV}$	Abstände / Å			Winkel / °	
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\overline{C-M_{surf}}$	C_{Rad1-M}	C_{Rad2-M}	α_1	α_2
Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np	-4,14	-2,36	-1,78	-4,60	0,46	2,715	1,953	1,941	5,8	7,7
Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np	-4,12	-2,41	-1,71	-4,56	0,44	2,786	1,934	1,960	8,7	4,0
Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np	-3,47	-2,04	-1,43	-3,82	0,35	2,991	2,143	2,117	4,7	7,0
Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np	-3,46	-2,05	-1,41	-3,80	0,34	2,993	2,109	2,139	6,6	3,5
Np-1R-Au_{ad}-1R-Np	-3,42	-2,06	-1,36	-3,56	0,14	3,284	2,052	2,058	31,0	32,1
Np-2R-Au_{ad}-2R-Np	-3,39	-2,06	-1,33	-3,52	0,14	3,295	2,044	2,040	33,2	32,9

Gold minimal stärker als auf Silber (0,01 eV – 0,05 eV), aber die Monomere **M_{ad}-nR-Np** zeigten deutlich größere Differenzen (0,40 eV – 0,44 eV) zwischen Gold und Silber. Zusammenfassend ergibt die Analyse der Systeme das Bild, dass die kovalente Bindung eines einzelnen **nR-Np** (Monomer) auf einer Au(111)-Oberfläche stark und auf einer Ag(111)-Oberfläche schwach ist. Aber die Zugabe eines zweiten **nR-Np** (Dimer) ist günstig für Silber, aber ungünstig für Gold, was in Folge für beide Oberflächen zu ähnlichen Ergebnissen der Gesamtadsorptionsenergie für die Dimere führt. Hierbei sollte beachtet werden, dass die Bindungsstärke einer einzelnen organometallischen Bindung für Dimere auf Kupfer- und Silberoberflächen zunimmt, was auf einen synergetischen Effekt hindeutet. Durch Polarisierung oder Hybridisierung kann hier die Bindung und damit die Gesamtstabilität in Dimeren verstärkt werden, was auf Goldoberflächen nicht möglich ist.

Die Deformationsenergien zeigen einen ähnlichen Trend wie bei **M_{ad}-nR-Np**. Die Deformation ist im Vergleich zu **Np-nR-M-nR-Np** deutlich reduziert, da kein Metallatom aus der Oberfläche herausgezogen werden muss. Die Deformation geht daher zentral von dem Naphthylradikal aus und ist auf Gold am geringsten.

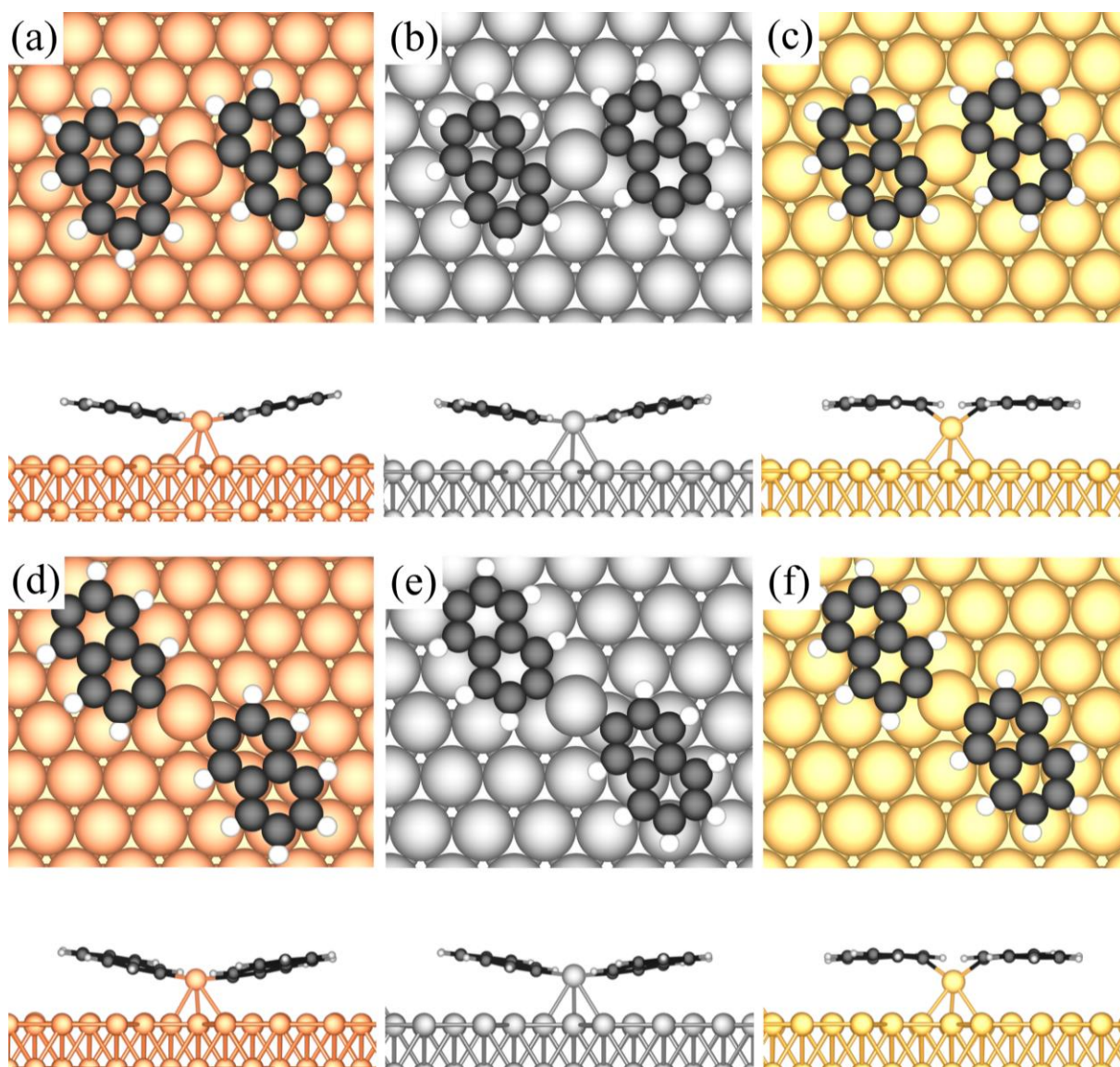


Abbildung 5.7: Strukturen von $Np-1R-M_{ad}-1R-Np$ (a-c) und $Np-2R-M_{ad}-2R-Np$ (d-f) auf $Cu(111)$ - (a,d), $Ag(111)$ - (b,e) und $Au(111)$ -Oberflächen (c,f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farbcode: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

Die Unterschiede zwischen $Np-1R-M_{ad}-1R-Np$ und $Np-2R-M_{ad}-2R-Np$ sind sehr gering ($\sim 0,01 \text{ \AA}$, $\sim 2^\circ$, $\sim 0,03 \text{ eV}$), da im Gegensatz zu $M-nR-Np$ die Pauli-Repulsion der Oberfläche nur geringen Einfluss auf die Struktur der Naphthylradikale hat und somit die Position des radikalischen Kohlenstoffatoms an Relevanz verliert.

Die Bindungslängen zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom unterscheiden sich nicht signifikant von den jeweiligen Bindungslängen, die für $M_{ad}-nR-Np$ berechnet wurden. Wie bereits erwähnt ist der Winkel α auf $Au(111)$ mit über 32° deutlich größer als auf $Cu(111)$ und $Ag(111)$, wo der Winkel im Bereich von 3° bis 9° liegt. Während also auf $Cu(111)$ und $Ag(111)$ das Vorhandensein eines Adatoms eine planare Bindung ermöglicht und auch in der relaxierten Struktur erhalten wird, verbleibt das Dimer auf $Au(111)$ in einer angewinkelten Struktur, obwohl sterisch eine planare Bindung möglich wäre. Dies resultiert aus der kovalenten Bindung zwischen Gold und dem Naphthylradikal wie in Abschnitt 5.1.8 beschrieben.

5.1.6 C-C Kupplungsreaktion

5.1.6.1 Reaktion an ebenen Oberflächen

Nach der Bildung der organometallischen Dimere findet eine Kupplung der Kohlenstoffradikale statt, wodurch eine neue C-C Einfachbindung und somit das adsorbierte Produkt **M-n,n-BiNp** entsteht. Die Eigenschaften dieses Produktes werden in Abschnitt 5.1.7 betrachtet. Im Folgenden werden die thermodynamische Kupplungsenergie sowie die kinetische Kupplungsbarriere betrachtet, wobei von einem organometallischen Dimer der Form **Np-nR-M-nR-Np** ausgegangen wird. Die Kupplungsenergien für die Systeme **Np-1R-M-1R-Np**, **Np-1R-M-2R-Np** und **Np-2R-M-2R-Np** zu den entsprechenden Produkten sind in Tabelle 5.12 dargelegt. Die Reaktion der achsensymmetrischen Dimere der Form **Np-nR-M-nR-Np'** wurden nicht untersucht, da sich aus der Betrachtung der organometallischen Dimere keine signifikanten energetischen oder strukturelle Unterschiede ergeben hatten (siehe Anhang A1,6 und A1,7). Allerdings wurde die Reaktion zu M-1,2-BiNp aufgenommen, da sich in der Adsorption des Produktes deutliche Unterschiede zeigen.

Die Kupplungsenergien beschreiben den Energieunterschied der Zustände **Np-nR-M-nR-Np** und **M-n,n-BiNp**. Erwartungsgemäß sind alle C-C Kupplungsreaktionen exotherm, da die Kohlenstoffbindung mit einem deutlichen Energiegewinn einhergeht und die deformierte Oberfläche wieder relaxiert. Zudem sind die adsorbierten Produkte das energetische Minimum innerhalb des hier untersuchten Reaktionsmechanismus. Die Unterschiede zwischen den Molekülen resultieren größtenteils aus der Planarität des gebildeten Produktes (siehe Abschnitt 5.1.7). Die dispersive Wechselwirkung mit der Oberfläche nimmt nach der Kupplung deutlich ab, was bei **M-1,1-BiNp** stärker ausgeprägt ist als bei **M-2,2-BiNp**. Der Energiegewinn von dem organometallischen Dimer zum adsorbierten organischen Dimer ist auf Cu(111) am geringsten, da die organometallische Bindung mit Kupfer am stärksten ist. Auf Ag(111) und Au(111) ist der Energiegewinn ähnlich, aber tendenziell größer auf Au(111).

Tabelle 5.12: Kupplungsenergie von **Np-nR-M-nR-Np** zu **M-n,n-BiNp**. Wegen der geringen Energieunterschiede zwischen den axial- und punktsymmetrischen Dimeren ($< 0,05$ eV) werden nur die punktsymmetrischen Dimere angegeben.

	$\Delta E_{\text{Kupp}} / \text{eV}$		
	Cu	Ag	Au
1,1-BiNp	-1,43	-2,41	-2,36
1,2-BiNp	-1,95	-2,52	-2,64
2,2-BiNp	-2,40	-3,14	-3,24

Die Kupplungsbarrieren von **Np-nR-M-nR-Np** zu **M-n,n-BiNp** sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst. Reaktionspfade und Übergangszustände sind im Anhang A1.8 aufgelistet. Bei dieser Reaktion findet ein komplexes Wirken verschiedener Änderungen der Struktur statt. Das herausgezogene Oberflächenatom bewegt sich zurück in die Oberflächenschicht, die radikalischen Kohlenstoffatome bewegen sich zueinander und die Naphthyle müssen rotieren, da ansonsten eine Pauli-Repulsion der Wasserstoffe entsteht. Insbesondere letzteres führt zu einer vergleichsweise hohen Barriere für **Cu-1,1-BiNp**, da der Radius des Kupferatoms kleiner ist

als bei Silber und Gold, was in einer sterischen Hinderung zwischen den Naphthylen während der Reaktion resultiert.

Dieser kleine Radius und das wenig herausgezogene Oberflächenatom führen aber auch zu einem kürzeren Reaktionsweg als auf der Ag(111)-Oberfläche für die Kupplung. Somit werden für die Bildung von **Cu-1,2-BiNp** und **Cu-2,2-BiNp** kleinere Barrieren als auf der Ag(111)-Oberfläche erhalten, da hier eine geringere Pauli-Repulsion der Wasserstoffatome erfolgt. Auf Silber ist die Ordnung der Barrieren entgegengesetzt zu Kupfer. Ursache für die hohen Barrieren ist hier vor allem die starke kovalente Bindung des organometallischen Dimers auf Silber und dem weit aus der Oberfläche herausgezogenem Silberatom, was den Reaktionspfad auf Ag(111) verlängert und die Barriere erhöht. Im Fall von **Ag-2,2-BiNp**, wo das Silberatoms weiter aus der Oberfläche herausgezogen wird als bei **Ag-1,1-BiNp**, liegt daher auch eine größere Barriere vor.

Auf der Au(111)-Oberfläche sind die Kupplungsbarrieren kleiner als auf Cu(111) und Ag(111), obwohl der Radius der Goldatome näherungsweise gleich zu Silber ist und das bindende Goldatom weiter aus der Oberfläche gezogen wird als auf Cu(111), wenn auch nicht so weit wie auf Ag(111). Diese niedrigen Barrieren resultieren zum einen aus der schwächeren kovalenten Bindung des organometallischen Dimers auf Gold, zum anderen spielt aber auch die geometrische Struktur von **Np-nR-Au-nR-Np** eine Rolle. Aufgrund des Winkel α liegen die radikalischen Kohlenstoffatome oberhalb des Goldatoms und näher beieinander, was den Reaktionspfad verkürzt und die Barriere senkt.

Tabelle 5.13: C-C-Kupplungsbarrieren (ΔE_{Bar}) für die Kupplung von **Np-nR-M-nR-Np** zu **M-n,n-BiNp**.

	$\Delta E_{\text{Bar}} / \text{eV}$		
	Cu	Ag	Au
1,1-BiNp	0,65	0,50	0,31
1,2-BiNp	0,23	0,69	0,21
2,2-BiNp	0,25	0,70	0,18

5.1.6.2 Reaktion an Adatomen

Wie bereits für die organometallischen Dimere, wurde auch die C-C Kupplungsreaktion an einem Adatom untersucht. Die Kupplungsenergien sind in Tabelle 5.14 und die Kupplungsbarrieren in Tabelle 5.15 zu finden. Reaktionspfade und Übergangsstrukturen befinden sich im Anhang A1.9.

Im Vergleich mit **Np-nR-M-nR-Np** ist der Energiegewinn der Kupplungsreaktion von **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** deutlich reduziert. Dies resultiert aus der bereits starken organometallischen Bindung zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem Adatom, sowie der dispersiven Wechselwirkung der planaren Moleküle. Diese Bindung ist auf Kupferoberflächen am stärksten, was zu den geringsten Energiegewinnen durch die Kupplung führt. Die Bildung von **Cu-1,1-BiNp** aus **Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np** verläuft aufgrund der Kombination aus starker organometallischer Bindung und schwacher dispersiver Wechselwirkung des stark gewinkeltem **1,1-BiNp** als endotherme Reaktion. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn die Adatome ungesättigt

auf der Oberfläche verbleiben. Des Weiteren ist der Energiegewinn von **Np-nR-Ag_{ad}-nR-Np** geringer als von **Np-nR-Au_{ad}-nR-Np**, da die organometallischen Dimere mit Silber-Adatomen außergewöhnlich stabil sind.

Tabelle 5.14: Kupplungsenergie von **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** zu **M-n,n-BiNp**. Wegen der geringen Energieunterschiede zwischen den axial- und punktsymmetrischen Dimeren ($< 0,05$ eV) werden nur die punktsymmetrischen Dimere angegeben.

	$\Delta E_{\text{Kupp}} / \text{eV}$		
	Cu_{ad}	Ag_{ad}	Au_{ad}
1,1-BiNp	0,23	-0,73	-0,97
1,2-BiNp	-0,25	-1,17	-1,37
2,2-BiNp	-0,66	-1,51	-1,82

Die Kupplungsbarrieren an den Adatomen sind im Allgemeinen größer als an den ebenen Oberflächen. Dies resultiert zum einen aus der niedrigen Energie der Systeme **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** aufgrund der starken kovalenten und dispersiven Wechselwirkungen, aber auch aus der Geometrie der Adatom-gebundenen Strukturen. Bei diesen sind die radikalischen Kohlenstoffatome näherungsweise planar an das Adatom gebunden und befinden sich in einem größeren Abstand voneinander, sodass der Reaktionspfad bis zur C-C Kupplung deutlich länger ist als bei den bereits angewinkelten Strukturen von **Np-nR-M-nR-Np**.

Wie bei den Systemen **Np-nR-M-nR-Np** ist die Kupplungsbarriere von **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** auf Kupfer und Silber größer als auf Gold. Allerdings gibt es quantitativ eine größere Differenz zwischen Kupfer und Silber, wo die Barriere im Vergleich zu **Np-nR-M-nR-Np** um über 1 eV erhöht ist, und der Goldoberfläche, wo sie nur um $\sim 0,3$ eV erhöht ist. Der Grund für die konstant kleineren Barrieren auf den Goldoberflächen ist unter anderem der Bindungswinkel der organometallischen Dimere. Bei größeren Winkeln liegen die radikalischen Kohlenstoffatome näher beieinander und werden weniger von dem bindenden Metallatom blockiert. Dies verkürzt den Reaktionspfad und reduziert die Reaktionsbarriere. Zudem könnte eine Wechselwirkung mit dem Au[dz^2]-Orbital die Energie des Übergangszustandes zusätzlich reduzieren, da die organometallischen Bindungen mit Gold einen deutlichen kovalenten Anteil der d -Orbitale besitzen, siehe Abschnitt 5.1.8.

Tabelle 5.15: C-C-Kupplungsbarrieren (ΔE_{Bar}) für die Kupplung von **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** zu **M-n,n-BiNp**.

	$\Delta E_{\text{Bar}} / \text{eV}$		
	Cu_{ad}	Ag_{ad}	Au_{ad}
1,1-BiNp	1,75	1,96	0,49
1,2-BiNp	1,64	1,57	0,54
2,2-BiNp	1,67	1,64	0,54

5.1.7 Adsorbiertes Binaphthalen und Desorption

Abhängig von der Kombination von **1R-Np** und **2R-Np** können drei mögliche **n,n-BiNp** Produkte erhalten werden. Für die Berechnung der Adsorptionsenergie wurden die in der Gasphase relaxierten Strukturen auf der Oberfläche platziert, sodass die Wechselwirkung mit der Oberfläche optimiert ist. Die Adsorptionsstrukturen der Produkte sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Energien sowie strukturelle Eigenschaften der adsorbierten Binaphthalene sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst.

Wie für die Systeme **M-nX-Np** resultiert die Adsorptionsstärke nur aus der Dispersionskorrektur D3 (BJ), wohingegen die DFT-Energie zwischen dem Molekül und der Oberfläche repulsiv ist. Der Trend der Adsorptionsstärke auf verschiedenen Metallen ist der gleiche wie für **M-nX-Np** mit der Ordnung: Cu(111) > Au(111) > Ag(111). Die Ordnung der Adsorptionsstärke zwischen den verschiedenen Molekülen ist **2,2-BiNp** > **1,2-BiNp** > **1,1-BiNp**. Dieser Trend entspricht dem Trend der Diederwinkel zwischen den Naphthylen. Aufgrund der starken Pauli-Repulsion zwischen den Wasserstoffatomen der Naphthyle kann **M-1,1-BiNp** nicht planar auf der Oberfläche adsorbieren, sodass die dispersive Wechselwirkung signifikant reduziert ist. Zudem führt die nicht planare Adsorption zu deutlich größeren Adsorptionsabständen der Kohlenstoffatome. Das **1,1-BiNp** hat einen Diederwinkel von 71,6° im Vakuum und 51,3° bis 43,6° auf Münzmetalloberflächen, welche das Molekül durch die dispersive Wechselwirkung deformieren. Der Diederwinkel zwischen den beiden Naphthylen beträgt 52,7° für **1,2-BiNp** und 33,2° für **2,2-BiNp** im Vakuum. Die Deformationsenergien sind für **M-1,2-BiNp** am größten,

Tabelle 5.16: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien sowie Abstände zwischen Adsorbat und Oberfläche von den bevorzugten Adsorptionspositionen der Systeme **M-n,n-BiNp**. Die Adsorptionsenergien wurden in die DFT-Energien und die dispersiven Wechselwirkungen zerlegt, welche aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur resultieren. Der mittlere Abstand der Kohlenstoffatome zur obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$) sowie der Diederwinkel zwischen den Naphthylen (β) sind angegeben.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			$\Delta E_{Bind} / \text{eV}$	$\Delta E_{Def} / \text{eV}$	Abstände / Å $\overline{C-M_{surf}}$	Winkel / ° β
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)				
Cu-1,1-BiNp	-1,86	0,47	-2,33	-1,95	0,09	3,76	51,3
Cu-1,2-BiNp	-2,31	0,63	-2,95	-2,62	0,31	3,04	28,0
Cu-2,2-BiNp	-2,61	0,44	-3,05	-2,70	0,08	2,97	5,6
Ag-1,1-BiNp	-1,49	0,25	-1,73	-1,58	0,09	3,97	50,7
Ag-1,2-BiNp	-1,86	0,24	-2,10	-1,97	0,11	3,44	33,9
Ag-2,2-BiNp	-2,14	0,31	-2,45	-2,20	0,06	3,16	6,1
Au-1,1-BiNp	-1,63	0,42	-2,05	-1,76	0,13	3,75	43,6
Au-1,2-BiNp	-2,00	0,37	-2,38	-2,19	0,18	3,33	26,8
Au-2,2-BiNp	-2,30	0,25	-2,55	-2,39	0,08	3,20	2,8

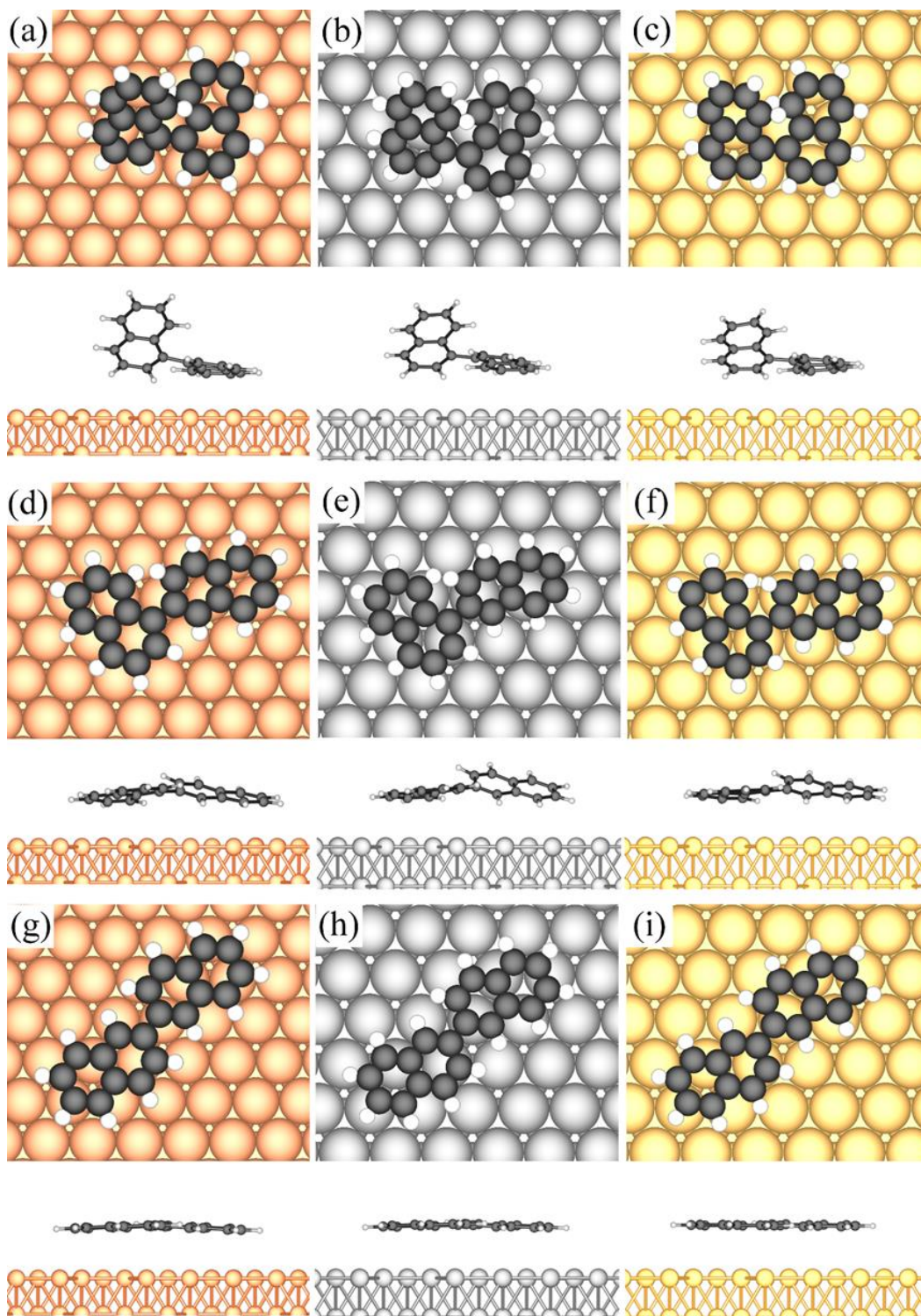


Abbildung 5.8: Strukturen von **M-1,1-BiNp** (a-c), **M-1,2-BiNp** (d-f) und **M-2,2-BiNp** (g-i) auf Cu(111)- (a,d), Ag(111)- (b,e) und Au(111)-Oberflächen (c,f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

obwohl die Diederwinkel zwischen **M-1,1-BiNp** und **M-2,2-BiNp** liegen. Dies liegt daran, dass für **M-2,2-BiNp** die Pauli-Repulsion zwischen Wasserstoffatomen klein ist und eine Reduzierung des Diederwinkels nicht viel Energie benötigt. Für **M-1,1-BiNp** ist hingegen der Diederwinkel zwischen den Naphthylen so groß, dass nur eine geringe Wechselwirkung des zweiten Naphthyls mit der Oberfläche erreicht wird, was die Deformation des Systems reduziert.

Um die Produkte nach der Ullmann-Kupplung von der Oberfläche zu entfernen, wird die negative Adsorptionsenergie als Desorptionsenergie benötigt. Diese Desorption in die Gasphase wäre dementsprechend am einfachsten für **Ag-1,1-BiNp**, da hier die geringe Reaktivität der Ag(111) Oberfläche und die geringe Planarität des 1,1-BiNp in Kombination auftreten. Eine Desorption des **Cu-2,2-BiNp** ist hingegen um über 1 eV energetisch aufwendiger.

5.1.8 Bindungsanalyse der organometallischen Bindung

5.1.8.1 pICOHP und Löwdin Ladung

Die organometallischen Bindungen der Systeme $\mathbf{M}_{(ad)}\text{-nR-Np}$ und $\mathbf{Np-nR-M}_{(ad)}\text{-nR-Np}$ wurden in den Abschnitten 5.1.3 und 5.1.5 strukturell untersucht und die Adsorptionsenergie in disperse und aus der DFT resultierende Wechselwirkungen separiert. Für die Zusammensetzung der DFT-Energie aus elektrostatischen und kovalenten Wechselwirkungen werden in diesem Abschnitt die Bindungen mittels Projektion der Gesamtwellenfunktion detaillierter untersucht. Dazu werden die projizierte und integrierte COHP an der Fermi-Kante (pICOHP) als Maß für die kovalente Wechselwirkung und die Löwdin-Ladung als Maß für die Ladungsdichteverchiebung in Tabelle 5.17 für die Monomere ($\mathbf{M}_{(ad)}\text{-nR-Np}$) und in Tabelle 5.18 für die Dimere angegeben ($\mathbf{Np-nR-M}_{(ad)}\text{-nR-Np}$). Die pICOHP gibt die hamiltonsche Überlappung zwischen den Orbitalen des Kohlenstoffs und dem Metall an. Sie kann daher als Maß für die kovalente Bindungsstärke¹⁴⁰ des Moleküls mit der Metalloberfläche betrachtet werden. Sie sollte aber nicht mit der Bindungsstärke gleichgesetzt werden.

Die Ladung wurde für das gesamte Molekül aufsummiert, sodass der angegebene Wert der gesamten Elektronendichte entspricht, die von der Oberfläche zu dem Molekül verschoben wird. Dabei ist zu beachten, dass der summierte Ladungstransfer von der Metalloberfläche zum Molekül groß ist, was möglicherweise aus einer Überschätzung der Ladungsverchiebung bei der Löwdin-Methode zurückzuführen ist. Die Ladungsverteilung kann aber dennoch für qualitative Trends verwendet werden. Die pICOHP wurde zudem zur besseren Übersicht in zwei Gruppen mit jeweils zwei Untergruppen gruppiert. Zum einen wurden alle pICOHP Wechselwirkungen, die zwischen den Kohlenstoffatomen und den Metallatomen wirken (C-M), aufsummiert, um ein qualitatives Maß für die gesamte kovalente Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche zu erhalten. Wasserstoffatome wurden hierbei aufgrund vernachlässigbarer Wechselwirkung mit der Oberfläche nicht aufgeführt. Zum anderen wurde nur die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen, dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom ($\text{C}_{\text{Rad}}\text{-M}_{\text{Bind}}$), betrachtet, da diese Bindung einen Großteil der Stärke der kovalenten Wechselwirkung ausmacht. Zudem wurden diese beiden Gruppen jeweils in ihre orbitalen Anteile separiert. In der ersten Untergruppe sind nur die orbitalen Wechselwirkungen des Kohlenstoffs mit den *s*-Orbitalen des Metalls enthalten und in der zweiten Untergruppe nur die Wechselwirkungen des Kohlenstoffs mit den *d*-Orbitalen des Metalls. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Orbitalwechselwirkungen befindet sich im Anhang A1.10.

Tabelle 5.17: Zusammenfassung der $pICOHP$ und Löwdin-Ladung von $M_{(ad)}-nR-Np$. Die erste Spalte [$pICOHP$ (C-M)] ist die summierte $pICOHP$ aller Kohlenstoff (C)- und Metall (M)-Wechselwirkungen, wohingegen die zweite Spalte [$pICOHP$ ($C_{Rad}-M_{Bind}$)] nur die Orbital-Wechselwirkung eines Atompaares enthält, dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom. Diese beiden Spalten sind jeweils in Untergruppen unterteilt: Alle Wechselwirkungen mit den s -Orbitalen des Metalls [$C-M(s)$] und alle Wechselwirkungen mit den d -Orbitalen des Metalls [$C-M(d)$]. Die Ladung ist die Ladungsdichteverchiebung von der Oberfläche zum Molekül und wird über die Löwdin-Ladungen aller Kohlenstoffe und Wasserstoffe aufsummiert.

	pICOHP (C-M)		pICOHP ($C_{Rad}-M_{Bind}$)		Ladung nR-Np / e
	<i>C-M(s)</i>	<i>C-M(d)</i>	<i>C-M(s)</i>	<i>C-M(d)</i>	
Cu-1R-Np	-13,04		-1,37		-3,88
	-7,06	-5,98	-0,85	-0,52	
Cu-2R-Np	-11,96		-1,43		-3,80
	-6,27	-5,68	-0,86	-0,57	
Ag-1R-Np	-7,52		-1,27		-2,19
	-4,47	-3,05	-0,81	-0,45	
Ag-2R-Np	-7,13		-1,30		-2,24
	-4,17	-2,96	-0,80	-0,51	
Au-1R-Np	-9,31		-2,13		-3,29
	-4,30	-5,01	-1,09	-1,04	
Au-2R-Np	-9,28		-2,06		-3,36
	-4,26	-5,02	-1,02	-1,04	
Cu_{ad}-1R-Np	-11,54		-1,84		-3,61
	-6,30	-5,23	-1,25	-0,58	
Cu_{ad}-2R-Np	-11,58		-1,80		-3,65
	-6,29	-5,28	-1,19	-0,61	
Ag_{ad}-1R-Np	-7,12		-1,65		-2,11
	-4,28	-2,84	-1,13	-0,52	
Ag_{ad}-2R-Np	-7,12		-1,66		-2,13
	-4,26	-2,86	-1,12	-0,54	
Au_{ad}-1R-Np	-8,95		-2,55		-3,22
	-4,17	-4,78	-1,39	-1,16	
Au_{ad}-2R-Np	-8,85		-2,61		-3,17
	-4,14	-4,71	-1,44	-1,17	

Tabelle 5.18: Zusammenfassung der pICOHP und Löwdin-Ladung von $Np-nR-M_{(ad)}-nR-Np$. Die erste Spalte [pICOHP (C-M)] ist die summierte pICOHP aller Kohlenstoff (C)- und Metall (M)-Wechselwirkungen, wohingegen die zweite und dritte Spalte [pICOHP (C_{Rad}-M_{Bind})] jeweils nur die Orbital-Wechselwirkung eines Atompaars enthält, dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom. Diese Spalten sind jeweils in Untergruppen unterteilt: Alle Wechselwirkungen mit den s-Orbitalen des Metalls [C-M(s)] und alle Wechselwirkungen mit den d-Orbitalen des Metalls [C-M(d)]. Die Ladung ist die Ladungsdichteververschiebung von der Oberfläche zu den Molekülen und wird über die Löwdin-Ladungen aller Kohlenstoffe und Wasserstoffe aufsummiert.

	pICOHP (C-M)		pICOHP (C _{Rad1} -M _{Bind})		pICOHP (C _{Rad2} -M _{Bind})		Ladung 2 nR-Np / e
	C- M(s)	C- M(d)	C- M(s)	C- M(d)	C- M(s)	C- M(d)	
Np-1R-Cu-1R-Np	-21,28		-1,47		-1,46		-6,30
	-11,55	-9,73	-0,91	-0,55	-0,90	-0,56	
Np-2R-Cu-2R-Np	-19,17		-1,61		-1,61		-6,16
	-10,35	-8,83	-1,04	-0,57	-1,04	-0,57	
Np-1R-Ag-1R-Np	-12,83		-1,46		-1,46		-3,85
	-7,60	-5,22	-0,93	-0,53	-0,93	-0,53	
Np-2R-Ag-2R-Np	-13,48		-1,80		-1,81		-3,87
	-7,87	-5,61	-1,09	-0,70	-1,10	-0,71	
Np-1R-Au-1R-Np	-17,62		-2,20		-2,23		-5,62
	-7,54	-10,08	-0,99	-1,22	-1,01	-1,22	
Np-2R-Au-2R-Np	-16,60		-2,26		-2,25		-5,60
	-6,74	-9,86	-0,91	-1,35	-0,91	-1,35	
Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np	-20,68		-2,02		-2,09		-6,19
	-11,51	-9,17	-1,31	-0,70	-1,37	-0,71	
Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np	-20,45		-2,09		-1,97		-6,19
	-11,22	-9,22	-1,35	-0,73	-1,25	-0,72	
Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np	-13,57		-1,89		-2,00		-3,88
	-7,88	-5,69	-1,13	-0,75	-1,20	-0,80	
Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np	-13,58		-2,00		-1,88		-3,89
	-7,87	-5,71	-1,17	-0,83	-1,10	-0,77	
Np-1R-Au_{ad}-1R-Np	-15,83		-2,18		-2,14		-5,63
	-6,19	-9,63	-0,90	-1,28	-0,89	-1,26	
Np-2R-Au_{ad}-2R-Np	-15,74		-2,17		-2,22		-5,59
	-6,07	-9,67	-0,84	-1,33	-0,85	-1,37	

Zunächst werden die Monomere **M_(ad)-nR-Np** betrachtet. In allen untersuchten Systemen wird die Ladungsdichte von der Oberfläche auf das Molekül übertragen, was in Übereinstimmung mit früheren Analysen der metallorganischen Bindung in Ullmann-Kupplungsreaktionen⁶³ steht, welche eine Polarisierung der Bindung am Molekül zeigten. Die relative Ladung der Moleküle an verschiedenen Metalloberflächen folgt dem Trend der Adsorptionsenergien (Cu > Au > Ag). Die Polarisierung aus dieser Elektronenverschiebung resultiert, wie im Folgenden gezeigt, aus einer schwachen kovalenten Wechselwirkung der C[2p_z]-Orbitale mit den metallischen Oberflächenatomen. Die Ladungsverschiebung bei den Systemen **M_{ad}-nR-Np** unterscheidet sich kaum von der Ladungsverschiebung von **M-nR-Np**, beziehungsweise ist minimal niedriger. Dies entspricht nicht dem Trend der Adsorptionsenergien, wo ein deutlicher Anstieg der Bindungsstärke gefunden wurde. Der Grund dafür ist, dass die Elektronendichteverchiebung von der Oberfläche sich auf alle Atome des adsorbierten Moleküls verteilt, wohingegen der Unterschied zwischen **M_{ad}-nR-Np** und **M-nR-Np** weitgehend in der kovalenten Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms begründet ist. Die Unterschiede zwischen den Ladungsverschiebungen von Systemen mit **1R-Np** oder **2R-Np** sind vernachlässigbar gering und eignen sich nicht für eine fundierte Analyse eines Trends.

Die Interpretation der pICOHP ist komplex, da sich hier mehrere Trends überlagern und nicht immer quantitativ mit der Adsorptionsenergie vergleichbar sind. Die summierte pICOHP (C-M) zeigt den gleichen Trend wie die Ladungsdichteverchiebung in Bezug auf das Metall der Oberfläche. Die stärkste Wechselwirkung wird für Kupfer gefunden, gefolgt von Gold und Silber, was auch dem Trend der Adsorptionsenergie entspricht.

Die radikalische Bindung zwischen den zwei Atomen (C_{Rad}-M_{Bind}) zeigt einen interessanten Unterschied im Trend der Bindungsstärken im Vergleich zur Gesamtwechselwirkung (C-M). Die zweiatomige Bindung hat eine niedrigere pICOHP (stärkere Wechselwirkung) auf der Goldoberfläche als auf der Kupferoberfläche, obwohl die Gesamtwechselwirkung auf Kupfer stärker ist. Dies kann als stärkere kovalente Bindung des Radikals mit Gold als mit Kupfer interpretiert werden. Auch die kurze Bindungslänge der kovalenten Bindung (C_{Rad}-M_{Bind}) an der Goldoberfläche (**Au_{ad}-1R-Np**: 2,038 Å) im Vergleich zur Silberoberfläche (**Ag_{ad}-1R-Np**: 2,143 Å) signalisiert eine stärkere kovalente Bindung mit Gold als mit Silber. Da die Metallradien in der kristallinen Struktur ungefähr gleich sind (Au: 1,449 Å; Ag: 1,439 Å), können diese nicht der Ursprung für die verschiedenen Bindungslängen sein. Bindungslängen mit Kupfer sind aufgrund des kleineren Atomradius von Kupfer im Vergleich zu Gold weniger vergleichbar. Die Separation in die Beiträge der *s*- und *d*-Orbitale zeigt, dass der Ursprung dieser stärkeren Radikalbindung mit Gold die verstärkte Wechselwirkung des Kohlenstoffradikals mit den *d*-Orbitalen von Gold ist, welche doppelt so stark ist wie die Wechselwirkung des Kohlenstoffradikals mit den *d*-Orbitalen von Kupfer und Silber. Dieser Effekt kann durch die Lanthanoidenkontraktion und die relativistischen Effekte in Gold erklärt werden, was zu einer Kontraktion der 6*s*-Orbitale und einer kompensierenden Expansion der 5*d*-Orbitale führt.²³¹

Dementsprechend ist die Orbitalüberlappung und damit die kovalente Bindungsstärke der Kohlenstoffatome mit den *d*-Orbitalen von Gold deutlich größer als bei den anderen Münzmetallen. Aufgrund des geringen Abstands zwischen Molekül und Oberfläche und des kleineren Atomradius von Kupfer ist die Wechselwirkung der Kohlenstofforbitale mit den Kupferorbitalen jedoch über das gesamte Molekül verteilt, weshalb die Bindung insgesamt stärker ist als mit den Silber- und Goldoberflächen, insbesondere mit den *s*-Orbitalen der Metalle. Folglich ist für

das gegebene Molekül die Wechselwirkung mit Kupfer am stärksten, gefolgt von Gold wegen des starken $5d$ -Orbitalbeitrags. Die schwächste Wechselwirkung liegt bei Silber vor, wo die geringste Orbitalüberlappung berechnet wurde. Der pICOHP aller Kohlenstoff-Metall-Wechselwirkungen (C-M) setzt sich hauptsächlich aus der $M[vs] \leftrightarrow C[2s]$ Wechselwirkung ($v = \text{Valenz}$) und der $M[vs] \leftrightarrow C[2p_z]$ Wechselwirkung zusammen. Zudem resultieren signifikante Beiträge aus weiteren z-orientierten d -Orbitalen ($vd_{xz}, vd_{yz}, vd_{z^2}$), wie in Anhang A1.10 aufgelistet. Die kovalente Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms ($C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$) hat zudem eine starke Wechselwirkung mit dem $2p_x$ -Orbital und dem $2p_y$ -Orbital. Für die Systeme **M-nR-Np** hat das $2p_z$ -Orbital auch für das $C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$ Atompaar die stärkste Wechselwirkung der $2p$ -Orbitale. Für die Systeme **M_{ad}-nR-Np** ist jedoch die Wechselwirkung mit dem $2p_z$ -Orbital deutlich zugunsten des $2p_x$ -Orbitals abgeschwächt. Dies resultiert aus der Struktur des Moleküls. In **M-nR-Np** bindet das Molekül gewinkelt an die Oberfläche, was zur Wechselwirkung aller $2p$ -Orbitale mit der Metalloberfläche führt. Durch die Bindung mit dem Adatom in **M_{ad}-nR-Np** liegt das Molekül und damit die kovalente σ -Bindung näherungsweise planar mit dem Adatom auf einer Linie, was zu einer guten Überlappung mit dem $2p_x$ -Orbital und damit zu einer starken kovalenten Bindung führt. Dies ist auch einer der Gründe für die hohe Adsorptionsstärke bei Bindungen mit Adatomen.

Eine Schwäche der hier verwendeten Analysemerhode zeigt sich im direkten Vergleich der Gesamtwechselwirkung (C-M) zwischen **M-nR-Np** und **M_{ad}-nR-Np**. Dieser zeigt für **M-nR-Np** eine geringere pICOHP als für **M_{ad}-nR-Np**, was nicht mit der berechneten Adsorptionsstärke übereinstimmt. Der Grund dafür liegt darin, dass bei der aufsummierten Gesamtwechselwirkung (C-M) die Beiträge der schwachen Wechselwirkungen der π -Orbitale des Naphthyl mit der Oberfläche überschätzt werden. Diese π -Orbitale haben bei **M_{ad}-nR-Np** eine geringe Wechselwirkung mit der Oberfläche aufgrund des größeren Adsorptionsabstands. Da deren Wechselwirkung insgesamt bei C-M überschätzt wird, verschiebt sich hier der Trend. Letztendlich kann die pICOHP nicht als äquivalent zu der Bindungsenergie behandelt werden und steht nicht notwendigerweise in einem linearen quantitativen Zusammenhang mit der Bindungsenergie. Dies trifft insbesondere für kleine pICOHP zu, die in Summe zwar zu einem großen pICOHP (C-M) Wert führen, aber ihr tatsächlicher Einfluss auf die Bindungsstärke schwächer ist als ein einzelner starker pICOHP-Wert ($C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$).

An dieser Stelle wird keine qualitative Analyse hinsichtlich der Unterscheidung zwischen 1R-Np und 2R-Np durchgeführt. In einigen Fällen stimmen die Trends zwischen Adsorptionsenergie und pICOHP zwar überein, aber es können auch Gegenbeispiele gefunden werden, und die Unterschiede sind meist vernachlässigbar.

Als nächstes werden die dimeren Systeme **Np-nR-M_(ad)-nR-Np** betrachtet. Die Ladungsverschiebung pro Naphthyl ist für die Dimere im Vergleich zu den Monomeren verringert, folgt aber ansonsten dem gleichen Trend wie bei den Monomeren. Die reduzierte Ladungsdichteverchiebung pro Naphthyl lässt sich durch die erhöhte Nachfrage in der Umgebung durch das zweite Naphthyl erklären, die durch die Oberfläche nicht kompensiert werden kann.

Für die pICOHP der gesamten Kohlenstoff-Metall Wechselwirkung der Systeme (C-M) zeigt sich auch für die Dimere eine Überschätzung der kleinen Wechselwirkungen. Dadurch wird der Trend der Adsorptionsstärke zwischen **Np-nR-M-nR-Np** und **Np-nR-M_{ad}-nR-Np**

nicht korrekt durch die pICOHP (C-M) wiedergegeben. Die Analyse der pICOHP (C-M) im Vergleich zu den berechneten Adsorptionsstärken lässt darauf schließen, dass die Werte hilfreich für den Vergleich der Bindungsstärke verschiedener Oberflächenmetalle sind. Durch die pICOHP (C-M) kann verglichen werden, wie die nichtradikalischen Kohlenstoffatome mit verschiedenen Metallen unterschiedlich stark wechselwirken. Aber für den Vergleich verschiedener Arten der organometallischen Bindung auf der gleichen Oberfläche (**M-nR-Np** vs. **M_{ad}-nR-Np** vs. **Np-nR-M-nR-Np** vs. **Np-nR-M_{ad}-nR-Np**) eignet sich eine Analyse der kovalenten Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms ($C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}}$) besser.

Die Systeme **Np-nR-Cu-nR-Np** zeigen geringfügig stärkere kovalente Bindungen [$p\text{ICOHP}(C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}})$] als ihre monomeren Äquivalente **Cu-nR-Np**, was auch der stärkeren Bindungsenergie in Tabelle 5.10 im Vergleich zu Tabelle 5.7 entspricht. Die Wechselwirkungen mit dem *s*-Orbital des Kupfers nimmt zu, während die Wechselwirkung mit den *d*-Orbitalen weitgehend unverändert bleibt. Die leicht stärkere Bindungsenergie wird jedoch durch eine höhere Deformationsenergie ausgeglichen. Die Systeme **Np-nR-Ag-nR-Np** zeigen deutlich stärkere kovalente Bindungen [$p\text{ICOHP}(C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}})$] als **Ag-nR-Np**, sowohl bei der Interaktion mit den *s*-Orbitalen als auch mit den *d*-Orbitalen des Silberatoms. Dies äußert sich in einer deutlich stärkeren Bindungsenergie, welche allerdings auch durch eine starke Deformationsenergie ausgeglichen wird. Die Systeme **Np-nR-Au-nR-Np** zeigen auch eine stärkere Bindung [$p\text{ICOHP}(C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}})$], allerdings resultiert diese aus einer Abnahme der Wechselwirkungen mit dem *s*-Orbital von Gold und einer Zunahme der Wechselwirkungen mit den *d*-Orbitalen von Gold. Daraus resultiert eine geringe Abnahme der Bindungsenergie, aber auch der Deformationsenergie. In Folge haben die Systeme **Np-nR-M-nR-Np** ungefähr die gleichen Adsorptionsenergien wie **M-nR-Np** (bezogen auf eine Naphthyl).

Für die Systeme **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** im Vergleich zu **M_{ad}-nR-Np** sind die Unterschiede deutlich größer. Die pICOHP der kovalenten Bindungen ($C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}}$) zu Adatomen steigen von -1,8 auf -2,0 (-2,1) auf Kupfer und von -1,7 auf -1,9 (-2,0) auf Silber. Auf Gold hingegen nimmt die pICOHP von -2,6 (**Au_{ad}-nR-Np**) auf -2,2 (**Np-nR-Au_{ad}-nR-Np**) ab. Dieser anormale Trend tritt nur bei Gold auf. Die Separation in die Orbitalbeiträge zeigt, dass die schwächere pICOHP nur aus den reduzierten Wechselwirkungen mit dem *s*-Orbital von Gold resultieren, während die Wechselwirkung mit den *d*-Orbitalen geringfügig zunimmt. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus den Adsorptionsenergien und der Adsorptionsstruktur überein. Für eine Oberfläche mit Adatomen ist die Bildung von Dimeren auf Cu(111) und Ag(111) bevorzugt, wohingegen auf Au(111) die Bildung von Dimeren energetisch eher ungünstig ist. Eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise schwach gebundenen Dimere könnte die Kontraktion des *s*-Orbitals durch die relativistischen Effekte sein. Durch die Kontraktion könnte es dem *s*-Orbital nicht in gleicher Weise wie für Kupfer oder Silber möglich sein, zu hybridisieren und σ -Bindungen mit den radikalischen Kohlenstoffatomen zu bilden. Daher ist das Goldatom nicht in der Lage, eine zweite ähnlich stabile Bindung mit einem zweiten Naphthyl einzugehen, wie mit dem Ersten, was bei dem Dimer die Bindungsstärke beider Bindungen reduziert. Für **Np-nR-Cu_{ad}-nR-Np** und **Np-nR-Ag_{ad}-nR-Np** hingegen bleiben die Wechselwirkungen mit dem *s*-Orbital ungefähr gleich und ein Anstieg der Wechselwirkungen mit den *d*-Orbitalen führt zu einer stärkeren Bindung ($C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}}$) im Vergleich zu **Cu_{ad}-nR-Np** und **Ag_{ad}-nR-Np**.

Insgesamt liegen für die Systeme **Np-nR-M_{ad}-nR-Np** die pICOHPs aller kovalenten Bindungen ($C_{\text{Rad-M}_{\text{Bind}}}$) in einem ähnlichen Bereich von -1,9 bis -2,2. Darüber hinaus zeigte

die Analyse der detaillierten Orbital-Orbital-Wechselwirkungen der Dimere (siehe Anhang A1.10), dass die stärkste Wechselwirkung der Kohlenstofforbitale mit den d-Orbitalen der Metalle mit dem vd_{xz} -Orbital besteht, insbesondere für Gold. Wie in Abschnitt 5.1.8.3 noch näher beschrieben wird, führt die starke Wechselwirkung mit diesem Orbital zu den hohen Bindungswinkeln, welche für organometallische Systeme auf Gold berechnet wurden.

5.1.8.2 pDOS der Kohlenstoffatome

Eine weitere Methode zur Interpretation der organometallischen Bindung ist die projizierte Zustandsdichte (pDOS). In Abbildung 5.9 ist die pDOS für eine Auswahl von Systemen exemplarisch zur Interpretation der Ergebnisse dargestellt. Der vollständige Satz aller untersuchten Systeme kann im Anhang A1.11 nachgeschlagen werden. Es konnten keine signifikanten qualitativen Unterschiede in der pDOS zwischen den Monomeren und den Dimeren festgestellt werden, weshalb diese nur im Anhang aufgeführt sind. Für jedes System $\mathbf{M}_{(ad)}\text{-nR-Np}$ werden jeweils die pDOS von dem radikalischen Kohlenstoffatom (C1) und einem sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff des Naphthyls (C7), welches möglichst weit von dem Radikal entfernt ist, verglichen. Dabei werden sowohl die Gesamtzustandsdichte der Atome direkt miteinander verglichen (Abbildung 5.9, A) als auch in ihre einzelnen Orbitalbeiträge separiert (Abbildung 5.9, B).

Der auffälligste Unterschied zwischen dem radikalischen und einem nicht-radikalischen Kohlenstoffatom ist ein deutlicher Peak in der pDOS für das radikalische Kohlenstoffatom (C1) nahe der Fermi-Energie im Bereich von -2 eV bis 0 eV. Dieser Peak ist charakteristisch für die radikale Bindung mit der Metalloberfläche in diesen Systemen und tritt bei allen drei untersuchten Metallen auf. Andere nichtradikalische Kohlenstoffatome (exemplarisch dargestellt an C7), adsorbieren näherungsweise planar auf der Metalloberfläche und zeigen eine Delokalisierung der Zustände im Bereich von -7 eV bis -1 eV, jedoch ohne den für das Radikal charakteristischen Peak nahe der Fermi-Energie. Die Trennung der pDOS in die Orbitalbeiträge deutet auf die Natur der Bindungen hin. Die Delokalisierung für das nicht-radikalische Kohlenstoffatom (Abbildung 5.9, B-b) stammt ausschließlich aus dem $C[2p_z]$ -Orbital. Dieses überlappt aufgrund der Orientierung des Moleküls mit den Orbitalen der Metallatome und ist daher delokalisiert. Im Gegensatz dazu sind die Beiträge des $C[2p_x]$ -Orbital und des $[2p_y]$ -Orbitals in scharfen Peaks konzentriert, welche die σ -Bindungen des Moleküls signalisieren. Für das radikalische Kohlenstoffatom ist die Verteilung der Orbitalbeiträge eine andere. Auch hier liegen delokalisierte $C[2p_z]$ -Orbitale vor. Der charakteristische Peak nahe der Fermi-Energie wird hingegen größtenteils aus dem $[2p_x]$ -Orbital gebildet. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den aus den pICOHP-Werten gewonnenen Informationen aus Abschnitt 5.1.8.1 überein.

Zusätzlich lassen sich im Vergleich der Metalloberflächen Trends erkennen. Zum einen kann das am stärksten delokalisierte $C[2p_x]$ -Orbital in Wechselwirkung mit einer Kupferoberfläche und das am wenigsten delokalisierte (der schärfste Peak bei -1 eV) in Wechselwirkung mit der Silberoberfläche gefunden werden. Dies stimmt auch mit dem Trend der Adsorptionsenergien überein. Die schwächere Wechselwirkung mit der Silberoberfläche führt zu einer reduzierten Delokalisierung des Molekülorbitals und somit zu einer reduzierten Adsorptionsstärke. Zum anderen ist der Peak bei -1 eV im Allgemeinen für die untersuchten Systeme schärfer bei einer Bindung an ein Adatom als an ein Atom in der Oberflächenschicht (vergleiche

Abbildung 5.9, II & IV). Dies resultiert aus der Geometrie der organometallischen Bindung an einem Adatom und dem erhöhten molekularen Charakter dieser Bindung. Der gleiche Trend trifft auch für das C[2p_z]-Orbital des nichtradikalischen Kohlenstoffatoms zu, was aus einer verbesserten Überlappung aufgrund der planaren Geometrie resultiert. Weitere Details bezüglich der Goldoberfläche (Abbildung 5.9, III) sind in Anhang A1.12 zu finden.

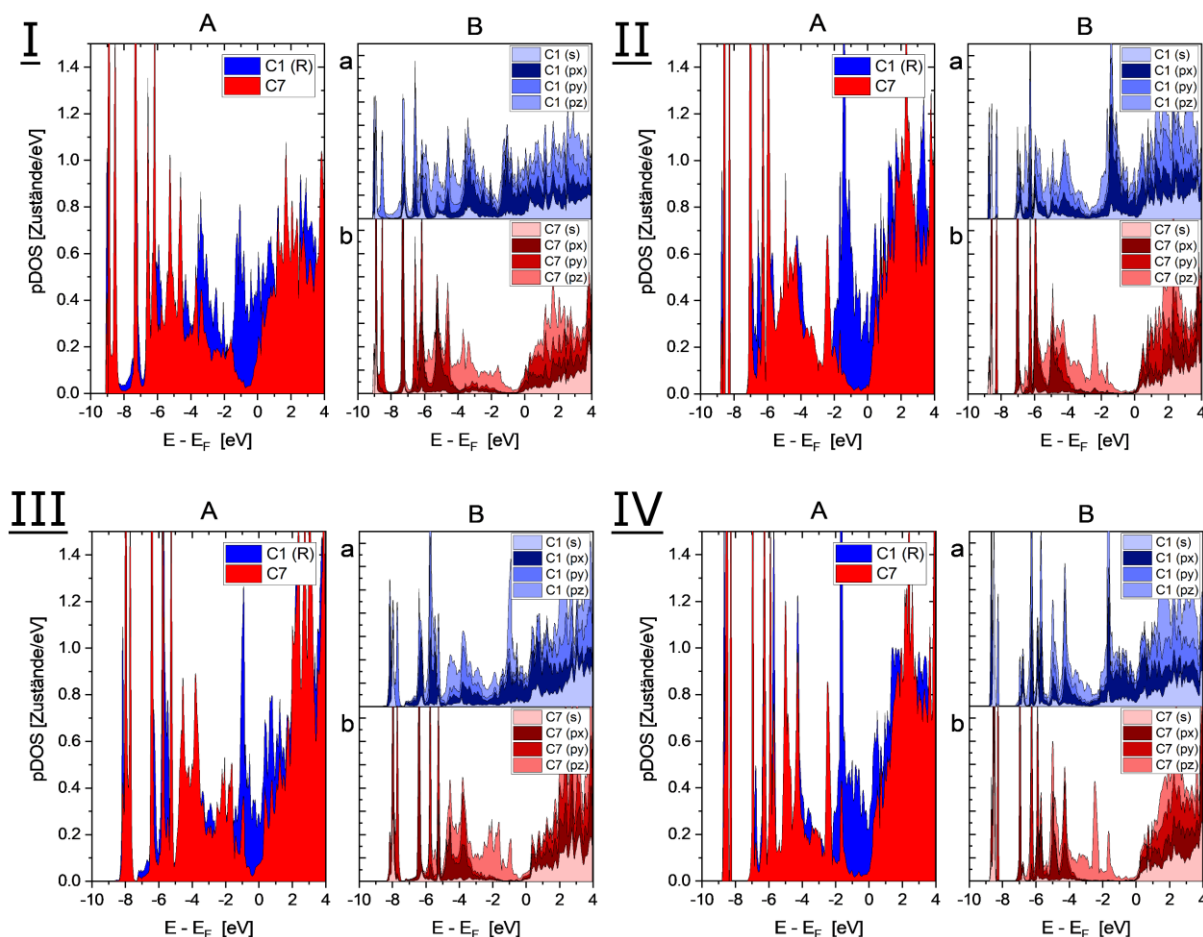


Abbildung 5.9: pDOS des radikalischen Kohlenstoffatoms [C1 (R)] und eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms (C7) der Systeme **Cu-1R-Np** (I), **Ag-1R-Np** (II), **Au_{ad}-1R-Np** (III) und **Ag_{ad}-1R-Np** (IV). Grafik A zeigt die summierte Zustandsdichte aller Orbitale des jeweiligen Atoms und B zeigt die separaten pDOS-Beiträge der s- und p-Orbitale von C1 (R) (a) und C7 (b).

5.1.8.3 Zusammenfassung der Bindungsanalyse

In diesem Abschnitt wurde die chemische Natur der metallorganischen Bindung zwischen Naphthylradikalen und (111)-Münzmetalloberflächen durch Projektion der Gesamtwellenfunktion auf die Orbitalbeiträge untersucht. Es wurde festgestellt, dass die metallorganische Bindung maßgeblich aus drei Beiträgen resultiert. Der erste Beitrag ist die Dispersionswechselwirkung, welche über das gesamte Molekül und die gesamte Oberfläche wirkt. Diese wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 und 5.1.5 diskutiert.

Der zweite Beitrag zur organometallischen Bindung ist eine schwache kovalente Wechselwirkung zwischen den nichtradikalischen Kohlenstoffatomen und der Metalloberfläche. Die zentralen Orbitalbeiträge dieser Wechselwirkung sind die M[vs]- und die C[2p_z]- und C[2s]-

Orbitale. Auch Wechselwirkungen mit den z-orientierten d -Orbitalen ($M[vd_{xz}]$, $M[vd_{yz}]$, $M[vd_z^2]$) haben teilweise bindenden Charakter. Für die $C[2p_z]$ -Orbitale ist eine Delokalisierung der Zustandsdichte durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche aus den Daten zu entnehmen. Diese Wechselwirkung ist auf der Kupferoberfläche am stärksten, gefolgt von Gold und Silber ($Cu > Au > Ag$), was der Ordnung der Adsorptionsstärke entspricht. Die Unterschiede zwischen den Oberflächenmetallen sind für diese Wechselwirkung stark ausgeprägt, wohingegen die Unterschiede zwischen einer Adatom-Bindung und einer Bindung an die Oberflächenschicht gering sind. Dies resultiert daraus, dass die nichtradikalischen Kohlenstoffatome nur geringfügig von der Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms beeinflusst werden. Zu der schwachen kovalenten Wechselwirkung der $C[2p_z]$ -Orbitale gehört auch eine Verschiebung der Elektronendichte von der Metalloberfläche zu dem Naphthyl, was zu einer Polarisierung in dem System führt.

Der dritte Beitrag zur organometallischen Bindung ist eine starke kovalente Wechselwirkung des radikalischen Kohlenstoffatoms und eines bindenden Metallatoms. Für die Bindung an ein Atom in der Oberflächenschicht besteht diese Wechselwirkung hauptsächlich aus den $M[vs]$ -, den $C[2s]$ -, $C[2p_z]$ - und den $C[2p_x]$ -Orbitalen sowie den d -Orbitalen des Metallatoms. Für die Bindung an ein Adatom wird der Einfluss des $C[2p_z]$ -Orbitals reduziert und der Einfluss des $C[2p_x]$ -Orbitals erhöht, was auch an der Bindungsgeometrie abgelesen werden kann. In der pDOS liegt ein für diese Bindung charakteristischer Peak, welcher hauptsächlich aus dem $C[2p_x]$ -Orbital besteht, im Bereich von -2 eV bis 0 eV unterhalb der Fermi-Energie vor. Der Energieunterschied der Adsorption zwischen einer Bindung in der Ebene und einer Bindung an ein Adatom resultiert zum größten Teil aus dieser starken kovalenten Wechselwirkung. Die Reihenfolge der Bindungsstärke der verschiedenen Metalle ist $Au > Cu > Ag$. Die starke kovalente Bindung mit Gold resultiert hauptsächlich aus einer signifikant stärkeren Wechselwirkung mit den d -Orbitalen von Gold, insbesondere dem $Au[5d_{xz}]$ -Orbital. Dies kann als Resultat der Lanthanoidenkontraktion und der relativistischen Effekte in Gold betrachtet werden. Für die Dimere an Adatomen verringert sich dieser Unterschied zwischen den Metallen durch eine zunehmende stärkere Wechselwirkung mit der Silber- und der Kupferoberfläche und einer abnehmenden Stärke der Wechselwirkung mit Gold. Daraus kann abgeleitet werden, dass das zweite Naphthyl auf Kupfer und Silber zu einer Synergie führt, welche beide Bindungen verstärkt, entweder durch eine zunehmende Polarisierung oder durch eine verstärkte Hybridisierung der Metallorbitale, welche mit Gold, möglicherweise ebenfalls aufgrund der Lanthanoidenkontraktion, nicht im gleichen Maße möglich ist.

5.1.8.4 Bedeutung für Struktur und Mechanismus

Im Folgenden werden die Einflüsse der organometallischen Bindung auf den Reaktionsmechanismus der Ullmann-Kupplung erläutert.

Ein strukturelles Merkmal der Systeme $M_{(ad)}-nR-Np$ und $Np-nR-M_{(ad)}-nR-Np$ ist der Bindungswinkel zwischen den Naphthylen und dem bindenden Metallatom. Die Unterschiede zwischen den Bindungswinkeln auf verschiedenen Metalloberflächen ist für die Dimere $Np-nR-M_{(ad)}-nR-Np$ deutlich zu erkennen. Hier zeigt die Bindung mit Gold einen größeren Winkel als die Bindung mit Kupfer oder Silber, was basierend auf der pICOHP Analyse auf die

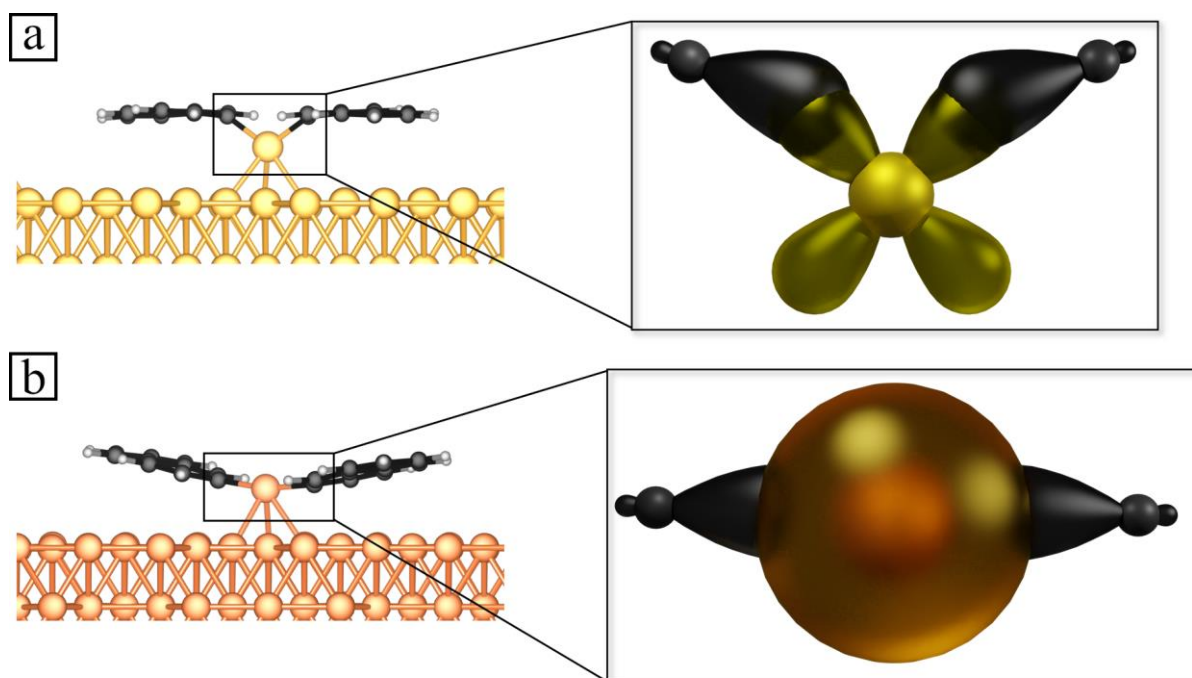


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von einem σ -Orbital mit einem $Au[5d_{xz}]$ -Orbital (a) und einem $Cu[3s]$ -Orbital (b) am Beispiel von **Np-2R-M_{ad}-2R-Np**. Das σ -Orbital des radikalischen Kohlenstoffatoms ist schwarz, das $Au[5d_{xz}]$ -Orbital dunkelgelb und das $Cu[3s]$ -Orbital orange dargestellt. Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, Cu - orange.

vergleichsweise starke bindende Wechselwirkung mit dem $Au[5d_{xz}]$ -Orbital zurückgeführt werden kann. Dies fördert eine im Vergleich zum bindenden Metallatom höhere Adsorptionsposition der Naphthyl-Radikale und damit eine weniger planare Bindung, um den Orbitalüberlapp zu optimieren. Dies ist in Abbildung 5.10 schematisch dargestellt. Im Vergleich zwischen **Np-nR-Au_{ad}-nR-Np** und **Au_{ad}-nR-Np** nimmt die pICOHP der kovalenten Bindung zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem Gold-Adatom beim Dimer im Vergleich zum Monomer ab. Diese Abnahme resultiert aus einer schwächeren Wechselwirkung mit dem $Au[6s]$ -Orbital, wohingegen die Wechselwirkung mit den d -Orbitalen verstärkt ist, was zu größeren Winkeln der Bindung beim Dimer im Vergleich zum Monomer führt.

Ein anderes Strukturmerkmal ist das Herausziehen des bindenden Goldatoms aus der Ebene bei den Systemen **Au-nR-Np** und **Np-nR-Au-nR-Np**. Für **Au-nR-Np** wird das bindende Goldatom um 0,545 Å und 0,252 Å aus der Oberfläche herausgezogen, was unter Berücksichtigung der Kohäsionsenergie von Gold eine überraschend große Veränderung der Goldoberfläche ist. Im Vergleich wird das bindende Atom auf Kupfer und Silber nur zwischen 0,189 Å und 0,335 Å aus der Oberfläche herausgezogen. Dies kann durch die stärkere kovalente Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms mit dem Goldatom (pICOHP von -2,13) im Vergleich zu dem Kupferatom (-1,37) und dem Silberatom (-1,26) erklärt werden. Um diese starke kovalente Bindung zu formen, ist es günstiger, das Goldatom aus der Oberfläche herauszuziehen. Im Gegensatz zum Monomer wird das Goldatom bei den Systemen **Np-nR-Au-nR-Np** nur um durchschnittlich 1,1 Å aus der Oberfläche herausgezogen, wohingegen dieser Wert auf Kupfer 0,8 Å und auf Silber 1,7 Å beträgt. Die Oberfläche, bei welcher das Metallatom am weitesten aus der Oberfläche herausgezogen wird, wechselt somit von Gold (Monomer) zu Silber (Dimer). Dies stimmt auch mit dem pICOHP [Werte in Klammern von 1R-Np und (2R-Np)]

der kovalenten Bindung überein, da von **Au-nR-Np** [-2,13 (-2,06)] auf **Np-nR-Au-nR-Np** [-2,20 (-2,26)] die Wechselwirkung auf Gold nur leicht, aber auf Silber von **Ag-nR-Np** [-1,26 (-1,30)] zu **Np-nR-Ag-nR-Np** [[-1,48 (-1,80)] stärker zunimmt. Zusätzlich führt die verstärkte Wechselwirkung mit den *d*-Orbitalen auf Gold zu größeren Bindungswinkeln (α), was die Notwendigkeit des Herausziehens des Goldatoms zum Bilden organometallischen Bindungen reduziert.

Die verschiedenen Beiträge zur organometallischen Bindung können auch verwendet werden, um die unterschiedlichen Trends zwischen den Metallen innerhalb des Reaktionsmechanismus zu erklären. Die Diffusionsbarrieren der Systeme **M-nR-Np** entlang der (111)-Oberfläche wurden in Abschnitt 5.1.4 berechnet und zeigen besonders hohe Diffusionsbarrieren für Au(111), obwohl die Adsorption auf Cu(111) stärker ist. Allerdings haben die verschiedenen Beiträge zur organometallischen Bindung einen unterschiedlichen Einfluss auf die Diffusion. Die Dispersionswechselwirkung ändert sich während der Diffusion nur geringfügig, da das Molekül nicht desorbiert und energetische Unterschiede nur aus der Positionierung über *top*-, *hcp*-, *fcc*- oder *bridge*-Positionen resultiert. Selbiges gilt für die schwache kovalente Wechselwirkung der C[2p_z]-Orbitale und die Ladungsdichterverschiebung. Die Barriere resultiert zum größten Teil aus dem Bindungsbruch der starken kovalenten Bindung zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und einem Metallatom der Oberfläche. Da dieser Anteil der Bindung für **Au-nR-Np** am stärksten ist, werden dementsprechend auch die höchsten Diffusionsbarrieren für Au(111) gefunden und nicht für Cu(111).

Ein weiterer Aspekt ist die Stabilität der organometallischen Dimere. Wie in Abschnitt 5.1.6 beschrieben, ist die Kupplungsbarriere von **Np-nR-M_(ad)-nR-Np** zu **M-n,n-BiNp** auf Goldoberflächen niedriger als auf Kupfer- und Silberoberflächen. Dies ist insbesondere für an Adatom gebundene Systeme der Fall. Diese niedrige Reaktionsbarriere für Gold folgt zum einen aus der vergleichsweise schwachen Wechselwirkung der radikalischen Kohlenstoffatome mit dem Au[6s]-Orbital. Als Folge davon ist auch der Abstand zwischen den radikalischen Kohlenstoffatomen reduziert, da sie durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Au[5d_{xz}]-Orbital nicht planar an das Adatom binden. Ebenso könnte durch die generell vergleichsweise starke Wechselwirkung mit den *d*-Orbitalen von Gold auch das Au[5d_z²]-Orbital für eine Senkung der Reaktionsbarriere verantwortlich sein, indem das Orbital den Übergangszustand stabilisiert.

5.1.9 Bildung von Adatomen unter dem Einfluss von Radikalen

In den Abschnitten 5.1.3 bis 5.1.8 wurden Systeme mit Adatomen betrachtet, bei welchen die Adatome zusätzlich auf einer ebenen Oberfläche aufliegen. Dies führt dazu, dass bei Modellen mit einem Adatom ein zusätzliches Atom in der Einheitszelle vorliegt, was den direkten Vergleich mit Oberflächen ohne Adatom erschwert. Berücksichtigt wird dabei nicht, ob es während dem Mechanismus möglich ist, dass ein Atom aus der Oberfläche herausgezogen wird und wie der Energieaufwand zur Bildung des Adatoms sich auf die Gesamtenergie auswirkt.

Deshalb wird in diesem Abschnitt die Reaktionsbarriere und die relative Energie für das Herausziehen eines Atoms aus der Metalloberfläche betrachtet. Hierfür wurden die 7×7 Supercellen verwendet. Der Reaktionspfad für das entsprechende Atom ist in Abbildung 5.11 exemplarisch dargestellt. Der Nachteil bei diesem Modell liegt darin, dass nach der Bildung des Adatoms eine *hollow*-Störstelle in der Oberfläche direkt neben dem Adatom zurückbleibt. Es kann davon ausgegangen werden, dass unter den für die Ullmann-Kupplung typischen Reaktionstemperaturen Diffusionen der Adatome sowie der Leerstellen dazu führen, dass die Systeme $M_{ad}-nR-Np$ und $Np-nR-M_{ad}-nR-Np$ im Allgemeinen eine gute Repräsentation der Bindungssituation wiedergeben. Dementsprechend ist zu erwarten, dass auch die Energien aus diesem Abschnitt die Bildung von Adatomen nicht exakt beschreiben. Allerdings ergibt sich aus der Untersuchung der Reaktionsbarriere ein erster Überblick über die Trends der Adatombildung.

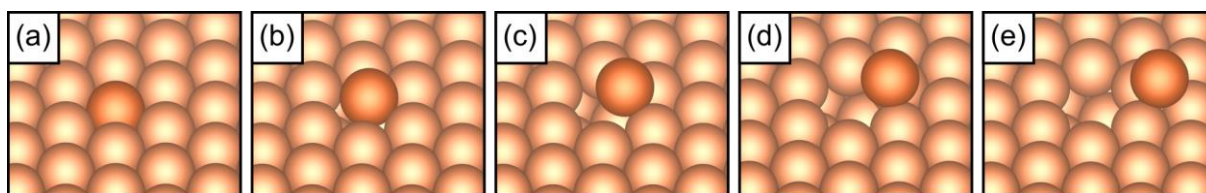


Abbildung 5.11: Bildung eines Adatoms und einer Leerstelle durch Herausziehen eines Oberflächenatoms auf Cu(111). Die Strukturen sind Teil eines CI-NEB Reaktionspfades mit der Startstruktur (a), Übergangszustand (c) und finaler Struktur (e). Das Adatom ist farblich hervorgehoben.

Es wurden drei Varianten der Adatombildung betrachtet: In der ersten Variante wurde nur ein Atom ohne äußeren Einfluss aus der (111)-Oberfläche herausgezogen [M (Cu, Ag, oder Au)]. Die Reaktionsbarriere und Reaktionsenergie entsprechen hierbei einer spontanen Bildung eines Adatoms und dienen als Referenzpunkt. In der zweiten Variante wurde ein $nR-Np$ an das Metallatom gebunden ($M-1$, $M-2$). Hiermit wird untersucht, ob das Radikal, welches das bindende Metallatom geringfügig aus der Oberfläche herauszieht, in der Lage ist die Reaktionsbarriere zu reduzieren und eine vollständige Bildung des Adatoms zu ermöglichen. Die Startstruktur in dieser Variante ist ein lokales Minimum, bei welchem das bindende Metallatom bereits etwas aus der Oberfläche herausgezogen wurde (vergleiche Abschnitt 5.1.3). Die dritte Variante entspricht der zweiten Variante, allerdings wurde dabei ein organometallisches Dimer gebildet, indem zwei $nR-Np$ an dem bindenden Metallatom platziert wurden ($M-11$, $M-22$). Die Reaktionspfade der CI-NEB Untersuchungen sind in Abbildung 5.12 aufgetragen. Die Start- und Endstrukturen sind exemplarisch in Abbildung 5.13 visualisiert.

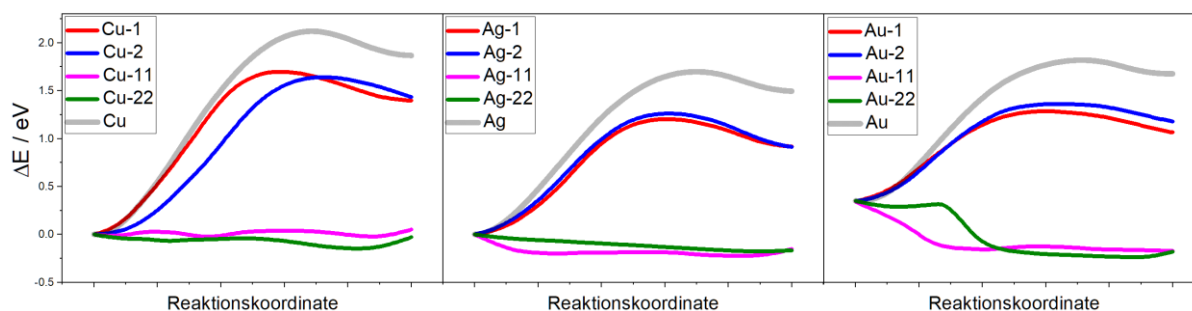


Abbildung 5.12: Reaktionspfad der Adatom-Bildung unter Einfluss organometallischer Bindungen. Die Reaktionspfade auf der Cu(111)-Oberfläche sind links, auf der Ag(111)-Oberfläche in der Mitte und auf der Au(111)-Oberfläche rechts dargestellt. Farblegende: Die Oberfläche ohne Molekül ist grau, mit $1R-Np$ Monomer rot, mit $2R-Np$ Monomer blau, mit $1R-Np$ Dimer violett und mit $2R-Np$ Dimer grün.

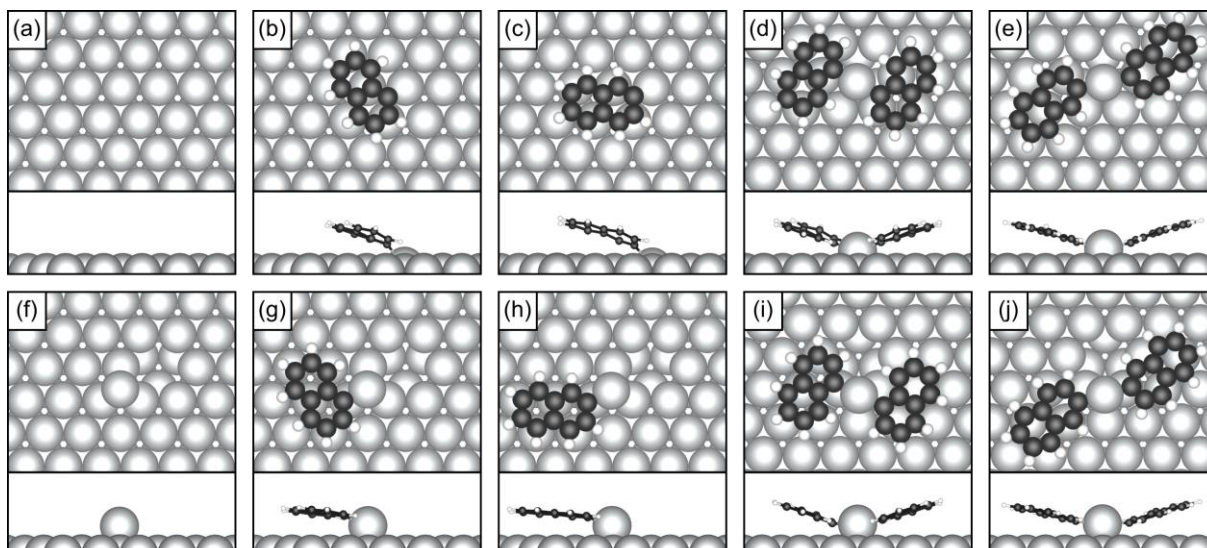


Abbildung 5.13: Start- (a-e) und Endstrukturen (f-j) der CI-NEB der Adatombildung auf einer Ag(111)-Oberfläche. Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

Die erste Variante resultiert in hohen Reaktionsbarrieren von 2,12 eV (Cu), 1,70 eV (Ag) und 1,73 eV (Au). Zudem ist die Gesamtenergie des Systems bei der Bildung einer Leerstelle in der Oberfläche und eines Adatoms um 1,87 eV (Cu), 1,50 eV (Ag) und 1,56 eV (Au) erhöht. Die Reaktionsbarrieren sind somit im Vergleich zu den anderen Reaktionsbarrieren innerhalb des Mechanismus der Ullmann-Kupplung deutlich höher. Dies schließt eine spontane Bildung von Adatomen aus der ebenen Oberfläche weitgehend aus. Zudem würde die relative Energie eine direkte Rekombination begünstigen.

Für die zweite Variante wurde jeweils ein **1R-Np** (1) oder ein **2R-Np** (2) an dem Metallatom befestigt. Dies senkt die Reaktionsbarriere um etwa 0,5 eV ab. Auf der Kupferoberfläche ist die Abnahme der Reaktionsbarriere (-0,42 eV, -0,48 eV) etwas geringer als auf der Goldoberfläche (-0,62 eV, -0,54 eV). Ähnliches kann auch für die relativen Energien beobachtet werden. Auch hier nimmt die Energie etwa 0,6 eV ab, wobei die Differenz auf der Kupferoberfläche (-0,47 eV, -0,44 eV) niedriger ausfällt als auf der Goldoberfläche (-0,71 eV, -0,58 eV). Letzteres kann durch die stärkere organometallische Bindung des Kohlenstoffradikals mit dem Goldatom erklärt werden. Generell sind jedoch auf allen untersuchten Metalloberflächen die Barrieren zur Bildung eines Adatoms weiterhin vergleichsweise hoch. Auf der Goldoberfläche wäre es basierend auf den Reaktionsbarrieren möglich, dass während der Dissoziation des Halogens von **Au-nBr-Np** zu **Au-nR-Np** ($\Delta E_{\text{Barr}} \sim 1,3$ eV) anschließend das System **Au_{ad}-nR-Np** ($\Delta E_{\text{Barr}} \sim 1,1$ eV) gebildet werden kann. Allerdings ist auch hierbei die relative Energie des Adatom gebundenen Zustands deutlich höher [+0,85 eV (Au) bis +1,43 eV (Cu)] als die des in der Ebene gebundenen Zustands. Dementsprechend ist selbst bei spontaner Bildung eines Adatoms eine Rekombination mit der Leerstelle energetisch günstiger, sodass abgesehen von bereits auf der Oberfläche existierenden Adatomen keine weiteren gebildet werden sollten. Der Spezialfall von Kanten wurde in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt.

Bei der dritten Variante wurden zwei **1R-Np** (11) oder zwei **2R-Np** (22) an ein Metallatom gebunden, was organometallischen Dimeren entspricht. Für diese Systeme wurden signifikante Veränderungen in den Reaktionsbarrieren und den relativen Energien berechnet. Zunächst ist die Definition einer Reaktionsbarriere kompliziert, da die Reaktionspfade mehreren kleinen

Schwankungen unterliegen. Dies kann ein Resultat der vielen Wechselwirkungen zwischen den Naphthylen und den Oberflächenatomen sein. Die Barrieren, soweit auswertbar, liegen unter $\sim 0,1$ eV, was in jedem Fall eine starke Reduktion im Vergleich zu den Monomeren ist. Da bereits bei den Startstrukturen das bindende Metallatom weit aus der Oberfläche herausgezogen ist und wie in Abschnitt 5.1.5 dargestellt deutlichen Schwankungen unterliegt, kann angenommen werden, dass die Barriere zur Bildung der Adatome sehr klein, flexibel, abhängig von der exakten Struktur und unter experimentellen Bedingungen weitgehend vernachlässigbar ist.

Die relative Energie zwischen einem Adatom-Leerstellen Paar und der ebenen Oberfläche ist auf der Kupferoberfläche ungefähr gleich. Auf der Silberoberfläche ist die Bildung eines Adatoms um etwa $-0,2$ eV und auf der Goldoberfläche um etwa $-0,6$ eV energetisch günstiger. Allerdings sollte bei diesen Werten die finale Struktur des Adatom gebundenen Dimers beachtet werden (Abbildung 5.14). Im Vergleich zu den Strukturen aus Abschnitt 5.1.5 sind die Naphthylradikale nicht planar oder oberhalb des Adatoms gebunden, sondern gehen eine zweite Bindung mit einem Oberflächenatom ein. Dies ist wahrscheinlich auf die direkt angrenzende Leerstelle zurückzuführen. Durch die Leerstelle werden die Oberflächenatome in der Umgebung reaktiver, was eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Naphthylradikal ermöglicht und die Gesamtenergie des Systems weiter reduziert. Dies ist insbesondere auf Gold günstig, da die organometallischen Bindungen mit Gold schwächer sind, wenn zwei Radikale an ein Goldatom binden. Der zusätzliche Bindungspartner entlastet somit das Gesamtsystem. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, ist auch dieses Modellsystem nur bedingt aussagekräftig und kann nicht direkt mit den Strukturen $\text{Np-nR-M}_{\text{ad}}\text{-nR-Np}$ verglichen werden, wo keine Leerstelle in der Oberfläche vorhanden ist.

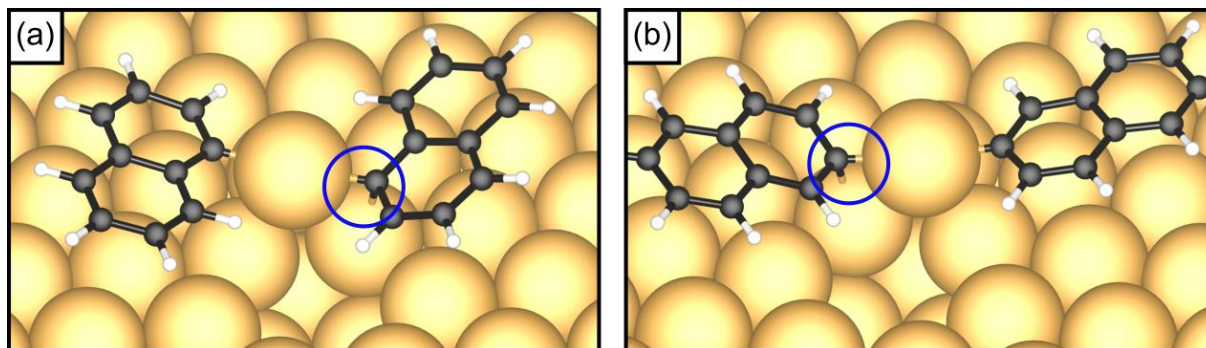


Abbildung 5.14: Endstrukturen von **Au-11** und **Au-22** aus der Adatombildung. Der blaue Ring markiert das mit zwei Goldatomen wechselwirkende radikalische Kohlenstoffatom. Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

Was aus der Untersuchung der Dimere geschlussfolgert werden kann, ist, dass die Reaktionsbarriere auf einen sehr niedrigen Wert abfällt, sodass unter den notwendigen Reaktionsbedingungen der Ullmann-Kupplung die Barriere einfach überwunden werden kann. Die relative Energie ist schwierig allgemeingültig zu benennen, da sowohl die Systeme mit angrenzender Leerstelle als auch Systeme ohne Leerstellen Extremfälle darstellen, welche unter Berücksichtigung von Diffusion der Adatome nur bedingt mit dem Experiment vergleichbar sind. Es wird jedoch aus den Untersuchungen deutlich, dass die organometallischen Dimere zu einer deutlichen Absenkung der Adatom-Bildungsenergie führen, was die Bildung von Adatomen begünstigt.

Es sollte angemerkt werden, dass diese Untersuchungen sich nur auf den Einfluss von Naphthylradikalen beziehen. Inwiefern größere planare Moleküle einen stärkeren Effekt auf die Reduzierung der Reaktionsbarriere zur Adatombildung haben, lässt sich aus diesen Daten nicht ableiten und würde eine größer angelegte Studie benötigen.

5.1.10 Zusammenfassung und Interpretation

In diesem Abschnitt werden die zentralen Ergebnisse aus den Abschnitten 5.1.1 bis 5.1.9 zusammengefasst und hinsichtlich der Bedeutung für experimentelle Untersuchungen der Ullmann-Kupplung aufgearbeitet. Dazu wurden die vollständigen Reaktionspfade ohne Berücksichtigung von zusätzlichen Adatomen exemplarisch an **1Br-Np** in Abbildung 5.15 energetisch aufgetragen. Eine vollständige Auflistung für die übrigen Systeme befindet sich im Anhang A1.13.

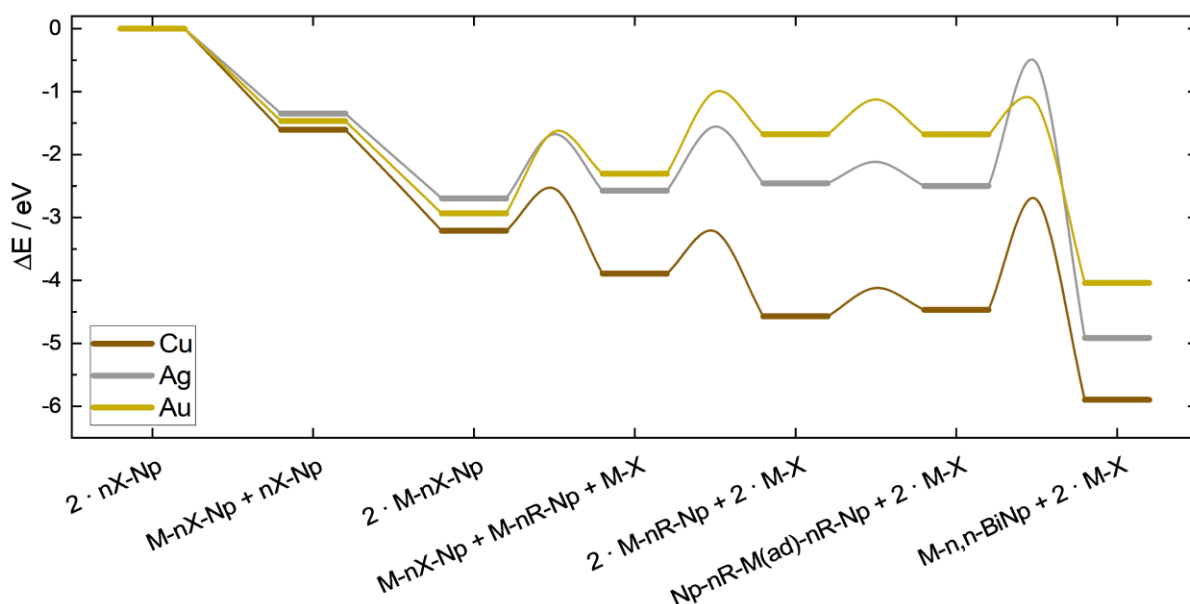


Abbildung 5.15: Reaktionspfad von **1Br-Np** zu **1,1-BiNp** auf verschiedenen (111)-Oberflächen. Die erste und zweite Reaktionsbarriere gehören zu der Dissoziation des Halogens, die dritte ist die Diffusionsbarriere und die vierte die C-C Kupplung nach der Bildung eines Adatom-gebundenen Dimers.

Zunächst erfolgt die Adsorption von **nX-Np** auf den Metalloberflächen. Diese Adsorption ist auf der Cu(111)-Oberfläche am stärksten. Im Gegensatz zu Reaktionen in flüssiger Phase spielt die Adsorptionsstärke an diesem Schritt aber nur eine geringe Rolle, da im Vakuum auf allen Oberflächen eine Physisorption stattfindet. Aufgrund der schwachen ausschließlich dispersiven Bindung mit der Oberfläche hat die Diffusion der adsorbierten Moleküle eine sehr kleine Barriere und ist somit auch bei niedrigen Temperaturen möglich. Dies erlaubt eine Selbstassemblierung der Moleküle vor dem Start der Reaktion.

Durch Erhitzung des Systems findet eine Dissoziation des Halogens von dem Naphthyl statt, wobei die dabei zu überwindende Reaktionsbarriere auf Cu(111) am niedrigsten ist und auf Au(111) am höchsten. Zudem sind die Dissoziationsbarrieren von Iod generell niedriger als von Brom. Dies kann genutzt werden um in einzelnen Reaktionsschritten die Halogene gezielt

nacheinander abzuspalten. Auf Kupfer ist die Dissoziation der Halogenatome exotherm, da sowohl die Halogenatome als auch die Naphthylradikale stark an die Cu(111)-Oberfläche binden. Auf Gold hingegen ist die Reaktion endotherm, da die Halogenatome nur schwach an die Au(111)-Oberfläche binden.

Nach der Dissoziation können die an der Oberfläche gebundenen Halogenatome **M-X** aufgrund der Diffusionsbarriere problemlos diffundieren, sodass die Naphthylradikale und Halogenatome voneinander getrennt werden, was eine Rekombination verhindern kann. Die oberflächengebundenen Naphthylradikale selbst haben deutlich höhere Diffusionsbarrieren, was die Beweglichkeit auf der Oberfläche einschränkt. Diese Barrieren sind jedoch in den allermeisten Fällen niedriger als die Dissoziationsbarrieren, sodass mit dem Beginn der thermisch aktivierten Ullmann-Kupplung auch eine Diffusion der Naphthylradikale einhergeht. Die Naphthylradikale binden an ein Metallatom der Oberfläche und ziehen dieses leicht aus der Oberfläche heraus. Sie sind aber als Monomere nicht in der Lage das Metallatom so weit aus der Oberfläche herauszuziehen, dass ein neues Adatom entsteht. Soweit also nicht bereits Adatome auf der Oberfläche vorliegen, an welches ein Naphthylradikal diffundiert, sind Adatom-gebundene Monomere unwahrscheinlich. Die Bindung des Naphthylradikals mit der Oberfläche resultiert aus einer dispersiven Wechselwirkung, aus einer schwachen kovalenten Wechselwirkung des π -Systems des Naphthyls mit den Metallatomen und aus einer starken kovalenten Wechselwirkung des radikalischen Kohlenstoffatoms mit dem bindenden Metallatom. Während die schwache kovalente Wechselwirkung auf Cu(111) besonders stark ausgeprägt ist, was zu der insgesamt stärksten Bindung des Naphthylradikals führt, ist die starke kovalente Wechselwirkung auf Au(111) am stärksten. Dies ist ein Resultat aus der bindenden Wechselwirkung mit den *d*-Orbitalen von Gold. Dementsprechend ist auch die Diffusionsbarriere von **Au-nR-Np** am höchsten, wodurch die Beweglichkeit der Naphthylradikale auf Gold eingeschränkt ist. Die höchste Beweglichkeit liegt für **Ag-nR-Np** vor, was einer der Gründe für hochgradig organisierte organische Netzwerke auf Silberoberflächen in experimentellen Untersuchungen ist.

Während der Diffusion der Naphthylradikale über die (111)-Oberfläche kann es dazu kommen, dass zwei Radikale an das gleiche Metallatom binden. In diesem Fall entsteht ein organometallischer Dimer. Die Barriere zur Bildung eines Adatoms verschwindet dabei nahezu vollständig, sodass es sehr wahrscheinlich ist, dass Naphthyl-basierte organometallische Dimere das Metallatom aus der Oberfläche herausziehen und über Adatome miteinander gebunden sind. Für andere größere Aryle könnte diese Bevorzugung von Adatomen als verknüpfende Einheiten noch deutlicher ausgeprägt sein. Dadurch wird auch eine optimierte Selbstassemblierung von organometallischen Netzwerken ermöglicht.

Nach der Bildung der organometallischen Dimere folgt eine C-C Kupplungsreaktion der zwei Naphthylradikale zu Binaphthyl. Während diese Barrieren bei Dimeren, welche an ein Atom in der Ebene gebunden sind, vergleichsweise niedrig sind und zu einer schnellen C-C Kupplung führen, besitzen Adatom-gebundene Dimere eine deutlich höhere Kupplungsbarriere. Diese resultiert aus der starken kovalenten Bindung der Naphthylradikale mit dem Adatom und der strukturellen Trennung der radikalischen Kohlenstoffatome voneinander. Eine Ausnahme davon bilden die Dimere **Np-nR-Au_{ad}-nR-Np**. Die Bindung von zwei Naphthylradikalen an ein Gold-Adatom ist vergleichsweise schwach und die Wechselwirkung mit dem Au[5*d_{xz}*]-Orbital resultiert in einer räumlichen Nähe der Kohlenstoffradikale zueinander. Dadurch ist die Kupplungsbarriere auf Gold niedrig, was eine schnelle Reaktion zu dem organischen Produkt

ermöglicht und die Stabilität des organometallischen Intermediats senkt. Im Gegensatz dazu sind Kupfer- und Silber-gebundenen Dimere deutlich stabiler. Die Produkte **n,n-BiNp** unterscheiden sich in ihrer Adsorptionsstärke zur Oberfläche basierend auf der Position der gebundenen Kohlenstoffradikale, was zu verschiedener Planarität führt. **1,1-BiNp** hat dabei die geringste und **2,2-BiNp** die stärkste Bindung zu den Metalloberflächen.

Im Folgenden sollen zur besseren Einordnung die Ergebnisse aus der Untersuchung des Naphthyls auf Ullmann-Kupplungsreaktionen verallgemeinert werden. Die hohe Stabilität ermöglicht es auf Kupfer und Silber geordnete organometallische Netzwerke mit Adatomen als Verknüpfungseinheiten zu bilden, welche sich auf der Oberfläche selbst organisieren können.^{8,9,52,62,77,80} Dies funktioniert besonders gut auf Silberoberflächen, wo die Diffusionsbarrieren klein sind und die Kohäsionsenergie der Oberfläche niedrig ist, sodass Atome einfach aus der Oberfläche herausgezogen werden können. Diese Interpretation wird auch durch experimentelle Ergebnisse der letzten Jahre validiert. Polymernetzwerke zeigen die beste Selbstassemblierung auf Silberoberflächen, gefolgt von Gold und Kupfer.⁵¹ Aber für die Selbstassemblierung muss auch die Dehalogenierung mit einbezogen werden. Kupfer zeigt aufgrund der kleinen Dissoziationsbarrieren der Halogene in der Regel die schlechteste Selbstorganisation und die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit. Dennoch gibt es Beispiele für stabile metallorganische Netzwerke mit verknüpfenden Kupferatomen.⁹ Auf Gold ist die Dehalogenierung ein endothermer Prozess mit hoher Barriere und daher vergleichsweise langsam. Dies führt zu einer Selbstorganisation noch vor der Dehalogenierung,^{8,232} was die Qualität des polymeren Netzwerks im Vergleich zu Kupfer verbessert. Durch Adatome verbundene organometallische Netzwerke sind meist auf Silberoberflächen zu finden. Im Gegensatz dazu wird über organometallische Netzwerke auf Goldoberflächen bei der Ullmann-Kupplung selten bis gar nicht berichtet. Dies würde mit den niedrigen Kupplungsbarrieren und hohen Dissoziationsbarrieren auf Goldoberflächen übereinstimmen, da es schwierig wäre, ein stabiles organometallisches Netzwerk auf Gold zu erstellen, ohne die C-C Kupplung zu initialisieren.

5.2 Globales Minimum der Adsorptionsposition organischer Moleküle

Basierend auf den Untersuchungen aus Abschnitt 5.1 hat sich gezeigt, dass die Bestimmung der energetisch optimalen Adsorptionsposition ein aufwendiges Unterfangen darstellt. Insbesondere für größere Moleküle entsteht eine komplexe Potentialhyperfläche für die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül, was eine analytische Herleitung der Adsorptionsposition verkompliziert. Daher wurde ein Programm basierend auf dem Metropolis-Algorithmus mit simulierter Abkühlung entworfen, welches eine Vielzahl von Strukturen untersucht und davon die energetisch Beste in vergleichsweise kurzer Zeit ermittelt. Da Monte-Carlo-Algorithmen randomisiert sind, besteht bei der gefundenen Adsorptionsposition jedoch immer die Möglichkeit, dass es sich nicht um das globale Minimum handelt.

In Abschnitt 5.2.1 wird zunächst der entworfene Algorithmus GMAPF (engl. *global minimum adsorption position finder*) beschrieben und anhand eines Beispielmoleküls [4,4'-diiodo-2',5'-di-(8-bromo-1-naphthyl)-p-terphenyl (**DIDBrNTP**)] verdeutlicht. Die Berechnung der Energie eines Systems aus Molekül und Oberfläche erfolgt für alle in dieser Arbeit verwendeten Anwendungsfälle mittels der semiempirischen GFN1-xTB Methode wie in Abschnitt 4 detaillierter ausgeführt.

Eine Validierung der GFN1-xTB Methode im Vergleich zu DFT-Ergebnissen wurde basierend auf den in Abschnitt 5.1 untersuchten Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse der Validierung sind im Anhang A2.1 hinterlegt und zeigen, dass für Systeme mit den Atomen Cu, Ag, Au, C, H, Br und I die Methode GFN1-xTB gute Ergebnisse liefert. Die optimierten Strukturen entsprechen weitgehend den DFT-Strukturen. Die quantitativen Energiewerte weichen im Allgemeinen zwar stark von den DFT-Ergebnissen mit PBE-D3(BJ) ab, der qualitative Vergleich der Energien zeigt jedoch eine hohe Übereinstimmung in den energetischen Trends. Dementsprechend kann die Methode verwendet werden, um für ein gegebenes System die energetisch niedrigste Struktur zu finden. Qualitative Unterschiede in der relativen Energie verschiedener Positionen sind zum Teil im Vergleich zwischen *fcc*- und *hcp*-Positionen zu finden, da sich diese energetisch sehr ähnlich sind. Für andere Atomsorten können diese Aussagen nicht generalisierend getroffen werden, was sich auch an Beispielen in Abschnitt 5.2.3 erkennen lässt.

In Abschnitt 5.2.2 werden die Strukturen, welche mit dem GMAPF Algorithmus gefunden wurden, mit experimentellen Adsorptionsstrukturen verglichen und jeweils beide Strukturen auf Basis der DFT überprüft. Als Systeme werden dazu die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Intermediate verwendet, da für diese die experimentelle Adsorptionsposition aus AFM-Messungen vorlag.

Zusätzlich werden in Abschnitt 5.2.3 verschiedene andere Moleküle auf unterschiedlichen Oberflächen vorgestellt, wo der GMAPF-Algorithmus genutzt wurde, um die Adsorptionsposition zu bestimmen. Dabei werden die besonderen Herausforderungen der verschiedenen Modellsysteme vorgestellt.

5.2.1 Der Algorithmus

Für die allgemeine Erläuterung des Metropolis-Algorithmus und der simulierten Abkühlung sei auf Abschnitt 3.5.3 verwiesen. Im Folgenden soll nur die Anwendung innerhalb des GMAPF-Algorithmus beschrieben werden. Ein Schema des GMAPF-Algorithmus mit den einzelnen Schritten ist in Abbildung 5.16 visualisiert. Der Kern von GMAPF ist eine Monte-Carlo Simulation basierend auf dem Metropolis Algorithmus mit simulierter Abkühlung. Dieser wird jedoch von einer kurzen Molekuldynamik Simulation und zwei Strukturoptimierungen mittels der konjugierte Gradientenmethode unterbrochen. Der Grund dafür wird an einem späteren Punkt aufgegriffen.

Zunächst erfolgt eine Beschreibung der Monte-Carlo Simulation. Als initiale Struktur wird ein System aus Oberfläche und Molekül verwendet, wobei das Molekül zuvor im Vakuum relaxiert wurde, und anschließend willkürlich über der Oberfläche platziert wird. Die Berechnung der Energie dieser Struktur erfolgt ohne Relaxation der Struktur. Eine neue Struktur wird erstellt, indem die aktuelle Position des Moleküls (\vec{x}_i) mittels der Vektoren \vec{r} und \vec{q} zu der

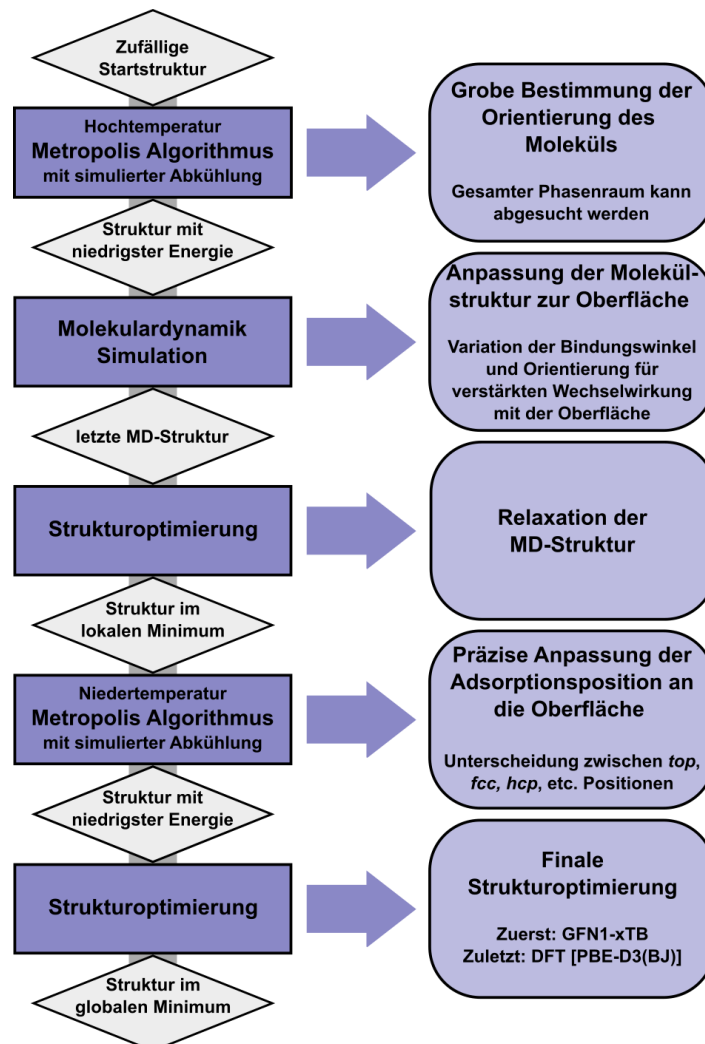


Abbildung 5.16: Schema des GMAPF-Algorithmus. Blaue Felder beschreiben die einzelnen Sektionen des Algorithmus und graue Felder beschreiben die Wahl der Struktur, die zwischen den einzelnen Sektionen transferiert wird. Eine kurze Beschreibung des Ziels der Sektionen im Algorithmus ist auf der rechten Seite angegeben.

neuen Position \vec{y} verändert wird (siehe dazu Abschnitt 3.5.3). Der Vektor \vec{q} besteht aus sechs Komponenten (q_1 bis q_6), welche jeweils Zufallswerte von -1 bis 1 annehmen können. Der Vektor \vec{r} besteht aus den kartesischen Ortskomponenten x (r_1), y (r_2) und z (r_3), sowie aus den Winkeln α (r_4), β (r_5) und γ (r_6), wobei die Winkel jeweils eine Rotation um eine der kartesischen Achsen beschreiben. Hiermit wird das gesamte Molekül translatiert und rotiert. Es erfolgt keine separate Bewegung der einzelnen Atome des Moleküls, da dies die möglichen Freiheitsgrade und somit auch die notwendige Dauer der Simulation signifikant erhöhen würde. Die Struktur des Moleküls bleibt also während der Monte-Carlo Simulation fixiert. Die damit einhergehenden Nachteile werden später diskutiert. In Abbildung 5.17 ist die Generation einer neuen Struktur anhand von **DIDBrNTP** dargestellt. Die Werte der Komponenten von \vec{r} sind variabel und werden im Verlauf der Simulation angepasst.

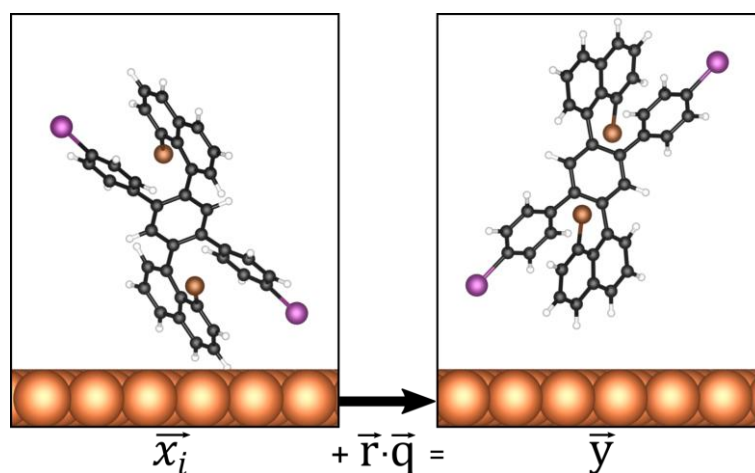


Abbildung 5.17: Strukturgeneration im GMAPF-Algorithmus. Eine Struktur (\vec{x}_i) wird mittels der Parameter \vec{r} und einem Zufallsvektor \vec{q} zu der neuen Struktur \vec{y} transformiert. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

Zu Beginn der Simulation sollten r_1 und r_2 auf die halben Gitterparameter der Einheitszelle der Oberfläche festgelegt werden, sodass das Molekül bei der Erstellung einer neuen Position jeden energetisch relevanten Punkt erreichen kann. Für die Komponente r_3 kann ein beliebiger Wert gewählt werden, wobei er nicht zu groß sein sollte, um eine Desorption von der Oberfläche zu verhindern, und nicht zu klein, da dies die Beweglichkeit des Moleküls auf der Oberfläche einschränken könnte. Die Startwerte dieser drei Komponenten dienen gleichzeitig als Schranken für den Simulationsbereich um eine zu große Entfernung des Moleküls von der Oberfläche insbesondere im clusterbasierten Ansatz auszuschließen. Die Startwerte für die Winkel sind 180° , sodass nach Multiplikation mit \vec{q} jeder mögliche Winkel erreicht werden kann. Nachdem die neue Struktur erstellt wurde, wird deren Energie berechnet und weiter nach dem Metropolis Algorithmus verfahren.

Alle 50 Iterationsschritte wird überprüft, wie viele der erstellten Strukturen angenommen wurden. Wenn weniger als 20 angenommen wurden, wird der Vektor \vec{r} halbiert. Dies reduziert die maximal mögliche Veränderung der Struktur innerhalb eines Iterationsschrittes, was die Energiedifferenz reduziert und damit die Möglichkeit der Annahme einer neuen Struktur erhöht. Umgekehrt wird der Vektor \vec{r} mit dem Faktor 1,5 multipliziert, wenn mehr als 30 Struk-

turen angenommen wurden, um ein ausreichendes Maß an Variabilität in die erstellten Strukturen zu bringen. Der Vektor \vec{r} kann jedoch nicht über die festgelegten Startwerte hinaus ansteigen. Da es sich hierbei um eine Simulation mit simulierter Abkühlung handelt, bei der die Temperatur jede Iteration reduziert wird, sinkt dementsprechend auch die Beweglichkeit des Moleküls im Verlauf der Simulation.

Die Temperaturkurve ist in drei Abschnitte unterteilt, in denen die Temperatur jeweils linear abnimmt. Aufgrund der exponentiellen Natur von Formel (3.65) würde die Verwendung einer einzigen linearen Abkühlungsrate bei hohen Temperaturen nur zu kleinen Änderungen in der berechneten Wahrscheinlichkeit (p_A) und bei niedrigen Temperaturen zu großen Änderungen führen, was ineffizient wäre und das Risiko erhöht, dass Strukturen in einem lokalen Minimum gefangen werden. Umgekehrt zeigt die Verwendung einer exponentiellen Kühlrate ein extremes Verhalten bei den höchsten und niedrigsten Temperaturen, sodass drei lineare Kühlraten als Kompromiss verwendet wurden.

Der Grad der Abkühlung orientiert sich hierbei an der Starttemperatur (T_{\max}) und der Anzahl der Iterationen (I_{\max}) innerhalb der Simulation. Für die ersten 20 % der Simulation wird eine schnelle Abkühlrate ΔT_1 (5.1) verwendet, für die Iterationen zwischen 20 % und 60 % wird eine mittlere Abkühlrate ΔT_2 (5.2), und für die letzten 40 % wird eine langsame Abkühlrate ΔT_3 (5.3) verwendet.

$$\Delta T_1 = [T_{\max} - (\Delta T_2 \cdot 0.4 I_{\max} + \Delta T_3 \cdot 0.4 I_{\max})] / (0.2 I_{\max}) \quad (5.1)$$

$$\Delta T_2 = T_{\max} / I_{\max} \quad (5.2)$$

$$\Delta T_3 = T_{\max} / (4 I_{\max}) \quad (5.3)$$

Die Simulation erreicht somit nach einer zuvor definierten Anzahl an Iterationen den Nullpunkt der Temperatur. Wie dies für den Energieverlauf innerhalb der Monte-Carlo Simulation aussieht, ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Zudem sind Start- und Endstrukturen visualisiert. Die Energie schwankt zunächst sehr stark, da bei hohen Temperaturen nahezu jede neu generierte Struktur angenommen wird. Dadurch kann die gesamte Potentialhyperfläche der Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche erreicht werden. Mit abnehmender Temperatur orientiert sich das Molekül in einem energetisch günstigen Winkel zur Oberfläche, was einer groben Bestimmung der Adsorptionsposition entspricht. Diese wäre zum Beispiel bei planaren Molekülen die flache Seite, sodass die stärkste Wechselwirkung mit der Oberfläche erreicht wird. Anschließend erlauben die niedrigen Temperaturen nur noch kleine Bewegungen des Moleküls auf der Oberfläche, sodass die präzise Positionierung auf der Oberfläche erfolgen kann. Hierbei handelt es sich oftmals um die symmetrischen Positionen auf der Oberfläche wie *top*- oder *hollow*-Positionen. Die vollständige Monte-Carlo Simulation entspricht den Sektionen 1 und 4 in der Abbildung 5.16.

Die finale Adsorptionsposition von **DIDBrNTP** aus der Monte-Carlo Simulation ist primär gekennzeichnet durch die planare Adsorption eines Phenylrings mit einem Iodatome sowie einer Naphthylgruppe mit einem Bromatom auf der Oberfläche. Aufgrund der fixierten Struktur des Moleküls sind weitere Interaktionen mit der Oberfläche nicht möglich. Das Iodatome befindet sich dabei auf einer *hollow*-Position mit Tendenz zur *bridge*-Position. Dies stimmt mit dem Trend für Iodatome auf Kupfer aus Abschnitt 5.1.1 überein. Ebenso entspricht die *top*-Position des Bromatoms den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.1. Der Phenylring und die Ringe des mit der

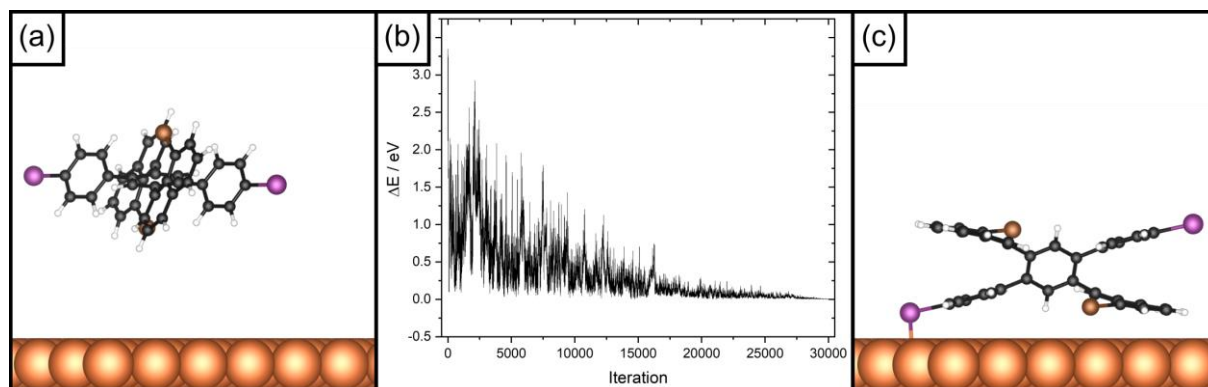


Abbildung 5.18: Energetischer Verlauf des Metropolis-Algorithmus mit simulierter Abkühlung (b) für DIDBrNTP auf einer 111-Kupferoberfläche mit Startstruktur (a) und finaler Struktur (b). Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

Oberfläche wechselwirkenden Naphthyls sind jeweils auf *hollow*-Positionen gesetzt, was dem generellen Trend für Aryle entspricht. Aus dieser Betrachtung der Struktur und auch des Energieverlaufs ergibt sich, dass für die gegebene Struktur eine energetisch niedrige Adsorptionsposition gefunden wurde, welche möglicherweise dem globalen Minimum entspricht.

Problematisch an diesem Ergebnis ist, dass die Molekülstruktur, wie sie im Vakuum optimiert wurde, über den gesamten Verlauf der Simulation fixiert wurde. Es ist allerdings selten der Fall, dass sich die Molekülstruktur durch die Interaktion mit der Oberfläche nicht verändert. Aus diesem Grund wurde eine CG-Strukturoptimierung nach dem Ende der Monte-Carlo-Simulation hinzugefügt. Dadurch kann sich das Molekül an die Oberfläche anpassen, sodass die Energie minimiert wird. Für ein Naphthylhalogenid kann diese Optimierung beispielsweise darin bestehen, dass das Halogenatom näher an die Oberfläche bindet als das Naphthyl. Da bei der CG-Optimierung jedoch in ein lokales Minimum optimiert wird, ist diese Methode allein unzureichend, wenn große, komplexe molekulare Strukturen betroffen sind. Dabei können nämlich größere strukturelle Veränderungen auftreten, welche die Gesamtenergie des Systems deutlich reduzieren, jedoch durch Barrieren voneinander abgeschirmt sind.

Aus diesem Grund wurde dem Algorithmus eine kurze MD-Simulation hinzugefügt. Bei dieser wird auch die Form des Moleküls verändert, sodass sich die Struktur des Moleküls der Oberfläche anpassen kann. Die MD-Simulation kann dabei vergleichsweise kurz sein, da nicht das physikalische Verhalten des Systems untersucht, sondern lediglich die initiale Anpassung des Moleküls an die Oberfläche erreicht werden soll. Wichtig zu beachten ist die Position innerhalb des Algorithmus, an der eine MD-Simulation durchgeführt wird. Wenn die MD-Simulation der erste Schritt des Algorithmus beginnend von einer zufälligen Startstruktur aus wäre, würde das Molekül sich von seiner aktuellen zufälligen Position aus an die Oberfläche anpassen. Dies kann dazu führen, dass das System bereits vor der MC-Simulation eine bestimmte Orientierung präferiert. Die Temperatur wird in der MD-Simulation so gewählt, dass es für das Molekül möglich ist, kleinere Potentialbarrieren in der eigenen Struktur zu überwinden, ohne dabei vollständig von der Oberfläche zu dissoziieren oder die Orientierung zu der Oberfläche signifikant zu verändern. Auch eine MD-Simulation am Ende des Algorithmus wäre problematisch, da durch die hohe Temperatur das Molekül die optimale Adsorptionsposition wieder verlassen würde. Die Veränderung der Struktur des Moleküls durch die MD-Simulation ist an dem Beispiel von DIDBrNTP in Abbildung 5.19 (c) gezeigt. Das Iodatome, welches durch die sterische

Hinderung zuvor nicht in der Lage war mit der Oberfläche zu wechselwirken, bewegt sich während der MD-Simulation an der Naphthylgruppe vorbei, sodass am Ende der Simulation alle Halogene mit der Oberfläche interagieren. Diese Struktur ist energetisch stabiler und an die Oberfläche angepasst.

Der vollständige Algorithmus ist daher wie folgt aufgebaut: Zunächst werden die ersten 60 % der MC-Simulation mit simulierter Abkühlung durchgeführt. Hierbei wird ausgehend von der Struktur des Moleküls in der Gasphase die optimale Orientierung zur Oberfläche ermittelt, indem zunächst die gesamte Potentialhyperfläche untersucht wird und durch Abkühlung das Molekül in einer günstigen Orientierung fixiert wird. In Abbildung 5.19 (a,b) ist die initiale Struktur und die Struktur nach 60 % der MC-Simulation von **DIDBrNTP** gezeigt. Das Molekül ist bereits günstig zur Oberfläche orientiert. Nach den ersten 60 % der MC-Simulation wird ausgehend von der aktuellen Struktur eine MD-Simulation durchgeführt, wobei sich die Struktur des Moleküls an die Oberfläche anpasst [siehe Abbildung 5.19 (c)]. Die letzte Struktur der MD-Simulation wird als Ausgangspunkt für die letzten 40 % der MC-Simulation verwendet. Da diese Struktur aber durch die MD-Simulation noch deformiert ist, wird zunächst eine CG-Optimierung durchgeführt, um eine energetisch günstigere Molekülstruktur zu erhalten [siehe Abbildung 5.19 (d)]. In den letzten 40 % der MC-Simulation, welche nun durch die simulierte

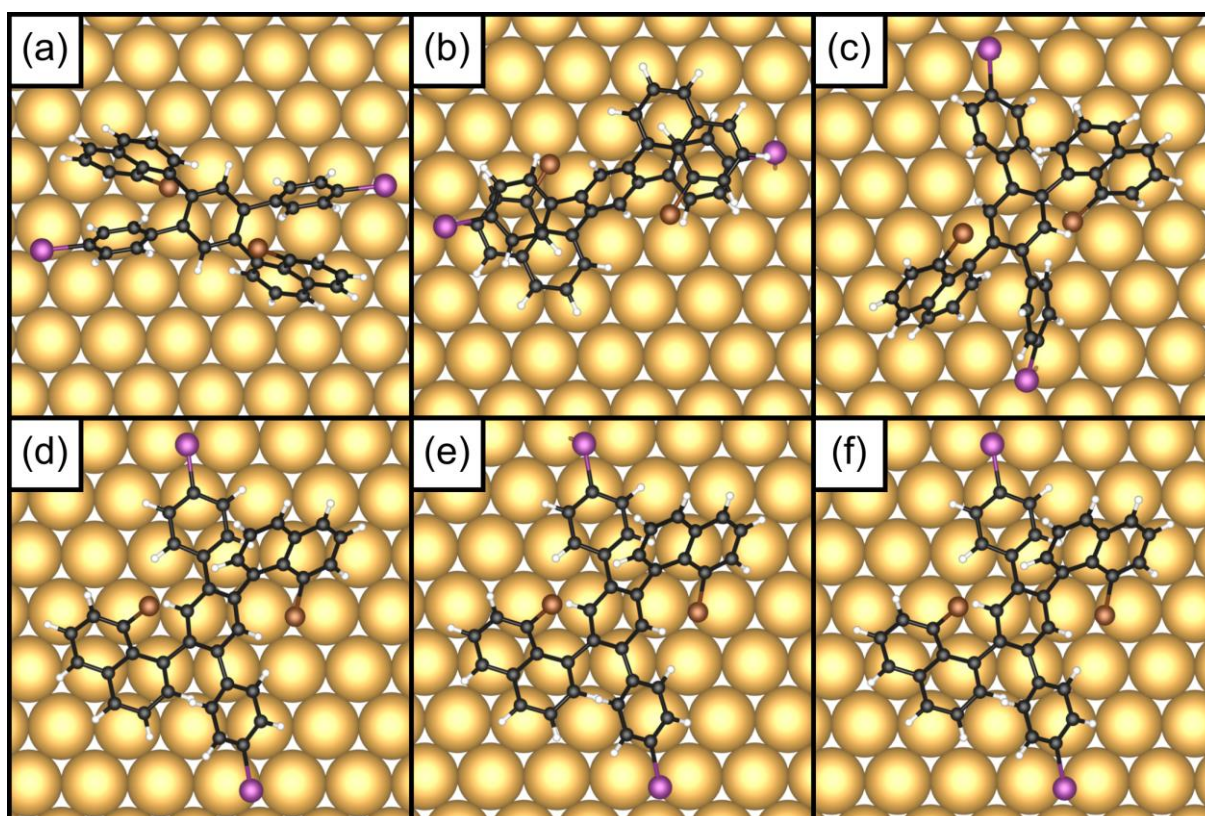


Abbildung 5.19: Strukturen innerhalb des GMAPF Algorithmus am Beispiel von **DIDBrNTP** auf Au(111). Die Strukturen sind die zufällige Startstruktur (a), die Struktur nach 60 % der Iterationen (b), nach der MD-Simulation (c), nach Optimierung von Struktur c (d), nach 100 % der Iterationen (e) und nach der finalen Optimierung (f).

Abkühlung bei niedrigen Temperaturen stattfindet, wird die detaillierte Adsorptionsposition gesucht, wobei größere Veränderung der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche nicht mehr möglich sind. Die letzte Struktur der MC-Simulation sollte dann nahe dem globalen Minimum liegen [siehe Abbildung 5.19 (e)]. Eine weitere finale CG-Optimierung ermöglicht es nun, die Molekülstruktur exakt auf die aktuelle Position auf der Oberfläche anzupassen [siehe Abbildung 5.19 (f)]. Bei erfolgreichem Abschluss der Simulation entspricht dies dem globalen Minimum oder einem tief liegenden lokalen Minimum der Adsorptionsposition.

5.2.2 Vergleich mit AFM-Messungen

Durch AFM-Messungen der AG Schirmeisen konnten die Adsorptionspositionen von verschiedenen Intermediaten des **BPN** auf den Oberflächen Cu(111) und Ag(111) bestimmt werden.¹⁰ Dies war jedoch nicht für jedes Intermediat auf jeder Oberfläche möglich. Infolgedessen werden hier nur solche Intermediate betrachtet, für die eine Ermittlung der Adsorptionsposition über AFM-Messungen möglich war. Eine Auflistung der experimentell ermittelten und mit DFT optimierten Adsorptionspositionen im Vergleich zu den mit DFT nachoptimierten Ergebnissen des GMAPF-Algorithmus ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die relativen Energien der GMAPF Struktur im Vergleich zu der experimentellen Struktur sind in Tabelle 5.19 zusammengefasst. Zudem sind in dieser Tabelle die Position von strukturellen Merkmalen der Intermediate, also das Zentrum der Ringe und die Halogenatome, aufgelistet, um einen besseren Vergleich der Adsorptionspositionen zu ermöglichen.

Aus dem Vergleich der Adsorptionsenergien der optimierten experimentell beobachteten Adsorptionsposition und der optimierten von GMAPF bestimmten Adsorptionsposition in Tabelle 5.19 ist ersichtlich, dass die Energieunterschiede größtenteils unter 50 meV liegen und daher vergleichsweise gering sind, wenn man beachtet, dass die Energien innerhalb der Positionssuche mit einer semiempirischen Methode berechnet wurden.

Die durch GMAPF erhaltenen Strukturen der Systeme **Cu-1** und **Cu-5** haben bezüglich der hochsymmetrischen Punkte die gleiche Position auf der Oberfläche wie in Experimenten

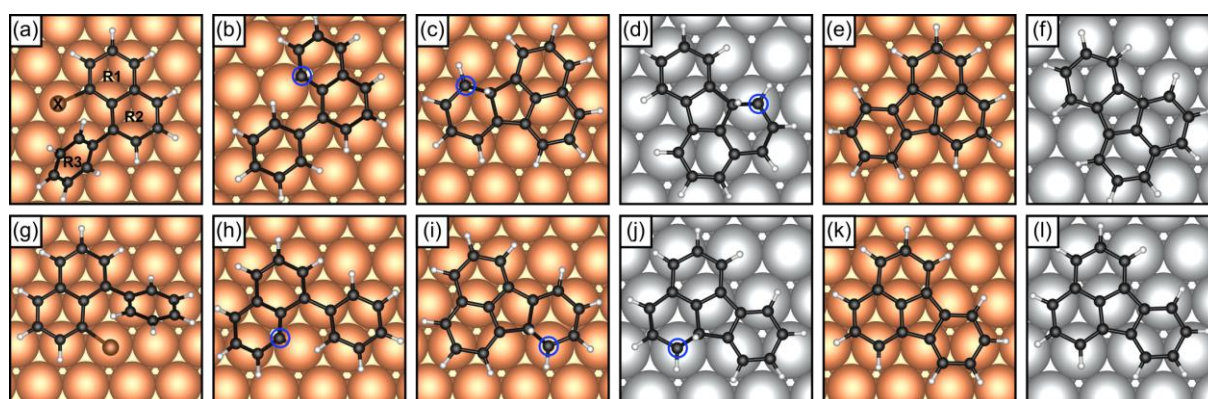


Abbildung 5.20: Adsorptionsstruktur der DFT-optimierten Minima aus dem GMAPF-Algorithmus (a-f) und basierend auf experimentellen AFM-Messungen (g-l). Die Strukturen sind **Cu-1** (a,g), **Cu-2** (b,h), **Cu-4** (c,i), **Ag-4'** (d,j), **Cu-5** (e,k), **Ag-5** (f,l). Radikalische Kohlenstoffatome sind mit blauen Ringen markiert. Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Tabelle 5.19: Relative Energie und Position der vom GMAPF-Algorithmus gefundenen Adsorptionsposition im Vergleich zur experimentell beobachteten Adsorptionsposition. Die Position wird durch die Ausrichtung der Ringzentren (R1-R3) und das Halogenatom (X) beschrieben.

System	Cu-1	Cu-2	Cu-4	Ag-4'	Cu-5	Ag-5
ΔE / meV	-7	74	172	47	-3	31
R1 GMAPF	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	<i>hcp</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>	<i>fcc</i>
R2 GMAPF	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	<i>bridge</i>	<i>bridge</i>	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>
R3 GMAPF	(-)	<i>hcp</i>	<i>hcp</i>	<i>hcp</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>
X GMAPF	<i>top</i>	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
R1 EXP	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>	<i>hcp</i>	<i>hcp</i>
R2 EXP	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	<i>hcp</i>	<i>bridge</i>	<i>hcp</i>	<i>hcp</i>
R3 EXP	(-)	<i>hcp</i>	<i>hcp</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>
X EXP	<i>top</i>	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

ermittelt wurde, wobei die Adsorptionsenergie sogar etwas geringer ist als die berechnete Adsorptionsenergie der experimentellen Struktur. Im Gegensatz dazu ist für **Cu-2** die Adsorptionsposition die gleiche, aber die Energie der GMAPF ermittelten Struktur ist um 74 meV höher als von der experimentell ermittelten Struktur. Energieunterschiede in dieser Größenordnung können dementsprechend auch aus kleinen Abweichungen im Optimierungsalgorithmus oder kleinen Verschiebungen der Struktur resultieren und deuten nicht zwangsläufig auf eine qualitative Ordnung hin. Die Systeme **Ag-4'** und **Ag-5** weisen ebenfalls geringe Energieunterschiede von 47 meV und 31 meV auf, aber bei den Adsorptionspositionen sind *fcc*- und *hcp*-Positionen zwischen GMAPF und experimentell ermittelter Struktur vertauscht. Dies zeigte sich bereits in der Methodvalidierung von xTB als Problem der GFN1-xTB-Methode. Der größte Energieunterschied wurde für **Cu-4** mit 172 meV beobachtet. In diesem Fall sind zwar auch die *fcc*- und *hcp*-Positionen vertauscht, aber der Hauptgrund für den Energieunterschied ist die Position des radikalischen Kohlenstoffatoms, welches für eine maximale Wechselwirkung mit der Oberfläche über einer *top*-Position ausgerichtet sein sollte, sich jedoch in der GMAPF Struktur über einer *fcc*-Position befindet. Dies könnte auf eine Unterschätzung der kovalenten Bindungsstärke bei der GFN1-xTB-Methode zurückzuführen sein. Die Methodvalidierung mit **M-nR-Np** und **M_{ad}-nR-Np** (siehe Anhang A2.1) deutete jedoch nicht auf eine sonderlich schlechte Beschreibung dieser Art von Systemen hin. Es ist wahrscheinlicher, dass der GMAPF-Algorithmus in dieser Durchführung nicht in der Lage war, das globale Energieminimum zu finden, was angesichts der Zufallskomponente eines Monte-Carlo-basierten Algorithmus innerhalb einer festen Anzahl von Iterationen immer möglich ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass von den sechs Systemen, für die experimentelle Adsorptionspositionen verfügbar waren, für drei Systeme die richtige Adsorptionsposition gefunden wurde, für zwei Systeme energetisch ähnliche Strukturen mit Vertauschung der *fcc*- und *hcp*-Positionen erhalten wurden und nur ein System eine signifikant höhere Energie und eine qualitativ falsche Adsorptionsposition zeigte.

5.2.3 Anwendung auf weitere molekulare Präkursoren

Die in diesem Abschnitt erhaltenen Adsorptionspositionen für die vorgestellten Modellsysteme wurden weitgehend nicht mit experimentellen AFM-Messungen oder ausführlichen DFT-Untersuchungen bestätigt, was die Ergebnisse weniger absichert. Sie werden mit dem Ziel vorgestellt einen besseren Einblick in die Möglichkeiten, Anwendungsbeispiele und Probleme des GMAPF Algorithmus zu erlangen.

Für das Molekül **DIDBrNTP** sind neben der Position der Ringe insbesondere die Positionen der Halogenatome markant. Bromatome sind über *top*-Positionen lokalisiert, während Iodatome sich auf *hollow-/bridge*-Positionen befinden. Dies stimmt mit der Untersuchung von **M-nX-Np** aus Abschnitt 5.1.1 überein, welche auf Kupfer eine Adsorption von Iod auf *hollow*-Positionen ergeben hat. Ebenfalls zeigte diese Untersuchung eine *top*-Position für das Iodatome auf Ag(111) und Au(111) als die energetisch günstigere. Der GMAPF-Algorithmus kommt auf Ag(111) zu dem gleichen Ergebnis, dass sich die Iodatome auf *top*-Positionen orientieren. Das oberflächennahe Bromatom hingegen ist aufgrund der Sterik des Moleküls auf einer *bridge*-Position lokalisiert. Allerdings zeigt die von GMAPF gefundene Struktur auf Au(111) wiederum eine Positionierung sowohl von Brom- als auch von Iodatomen auf *hollow-/bridge*-Positionen, was nicht dem Trend aus Abschnitt 5.1.1 entspricht. Dieser Fehler könnte verschiedene Ursachen haben. Neben der Zufallskomponente, die bei Monte-Carlo Algorithmen immer eine Rolle spielt, könnte hier auch die schwache Wechselwirkung zwischen den Halogenen und Gold einen wichtigen Einfluss auf die Positionssuche haben. Wie aus den Untersuchungen in Abschnitt 5.1.3 hervorgeht, ist nämlich die Wechselwirkung von den Halogenen mit Gold am schwächsten von den drei untersuchten Edelmetallen. Die Strukturen nach dem GMAPF-Algorithmus sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist die generelle Struktur des Moleküls und die Orientierung auf der Oberfläche für alle untersuchten Metalle

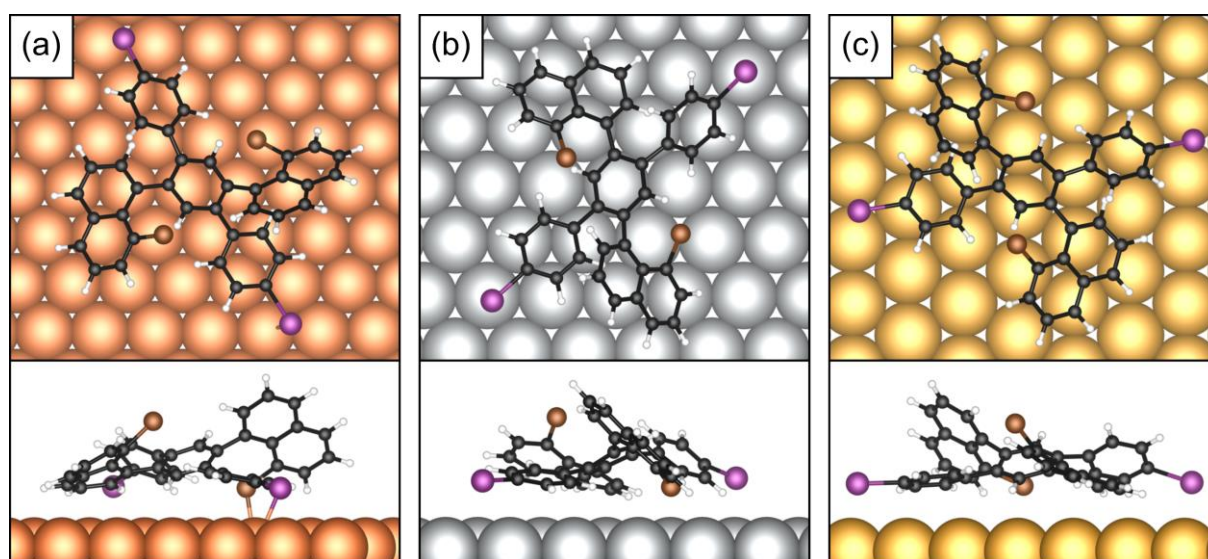


Abbildung 5.21: Finale Adsorptionsstruktur von **DIDBrNTP** aus dem GMAPF-Algorithmus auf Cu(111) (a), Ag(111) (b), Au(111) (c). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

gleich. Folglich zeigt der GMAPF-Algorithmus für dieses Molekül eine generell gute Beschreibung der Adsorptionsposition mit Ausnahme des Modells mit der Au(111)-Oberfläche.

Das Molekül **TBrNB** hat drei halogenierte Naphthylgruppen, die jeweils näherungsweise vertikal zu dem zentralen Phenylring orientiert sind. Dementsprechend sind zwei Bromatome nah beieinander, während das dritte weit von den anderen Bromatomen entfernt ist. Die durch den GMAPF-Algorithmus gefundene Adsorptionsposition zeigt auf allen untersuchten Oberflächen eine Orientierung des Moleküls zur Oberfläche, bei der die Seite mit den zwei nah beieinander liegenden Bromatomen in direktem Kontakt mit der Oberfläche steht. Das dritte Bromatom hingegen befindet sich fern von der Oberfläche im Vakuum. Eine andere mögliche Orientierung wäre es gewesen, wenn zwei weit voneinander entfernte Bromatome direkt mit der Oberfläche wechselwirken. Dies zeigt, dass auch bei Molekülen mit verschiedenen möglichen Orientierungen mit potenziell ähnlichen Adsorptionsenergien eine Orientierung von dem Algorithmus klar bevorzugt wird. Die durch den GMAPF-Algorithmus erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 5.22 visualisiert. Neben der generellen Orientierung ist auch die Position der oberflächennahen Bromatome und Naphthyle von Interesse. Die Ringe der Naphthyle sind auf allen Oberflächen näherungsweise über *hollow*-Positionen lokalisiert, während die Bromatome sich näherungsweise auf *top*-Positionen befinden. Auf Ag(111) und Au(111) sind die Atome, über denen sich die Bromatome befinden, direkt benachbart entlang des Gittervektors. Auf Cu(111) hingegen befinden sich die Bromatome über Kupferatomen, die auf der diagonalen der Einheitszelle liegen, also nicht direkt benachbart sind. Dies ist ein Resultat aus den unterschiedlichen Gittervektoren von Kupfer und Silber, beziehungsweise Gold (Cu-Cu: 2,56 Å; Ag-Ag: 2,89 Å; Au-Au: 2,88 Å). Folglich ist es für die Bromatome energetisch günstiger sich über zwei Kupferatomen zu positionieren, die 4,43 Å voneinander entfernt sind, als solche, die 2,56 Å Abstand zueinander haben. Ebenso ist es beispielsweise auf Silber energetisch besser, wenn die Bromatome sich entlang eines 2,89 Å Abstandes orientieren, als entlang eines 5,00 Å Abstandes. Auch der Abstand der Bromatome zueinander passt sich entsprechend

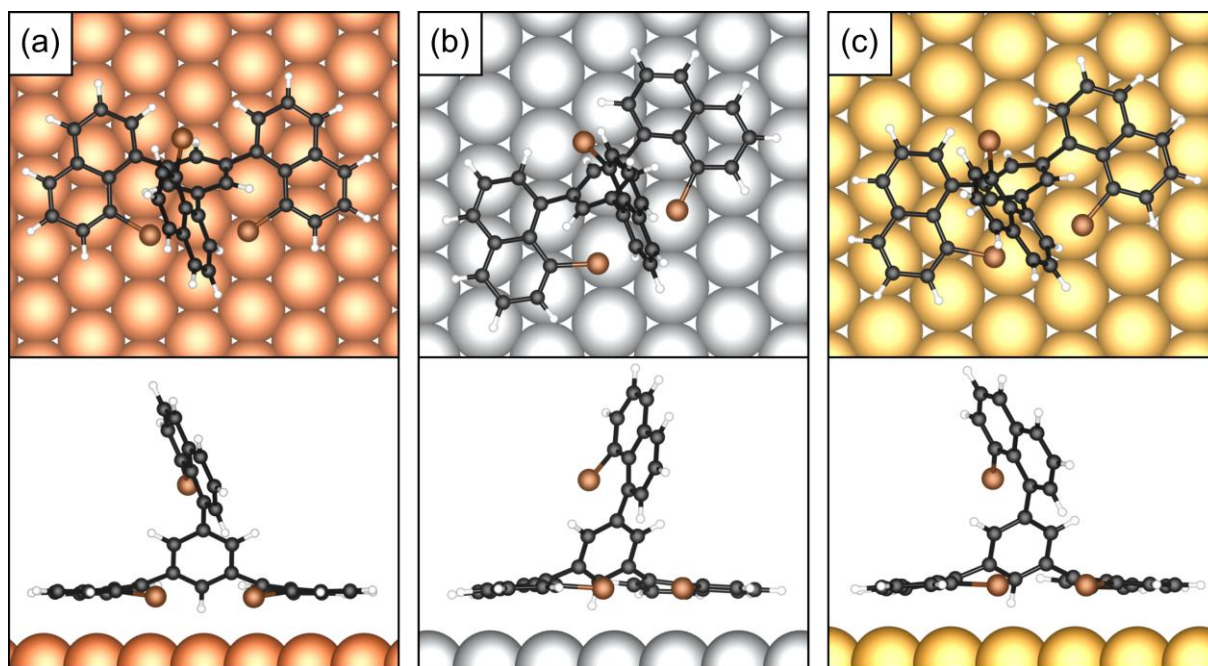


Abbildung 5.22: Finale Adsorptionsstruktur von **TBrNB** aus dem GMAPF-Algorithmus auf Cu(111) (a), Ag(111) (b), Au(111) (c). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

der Oberfläche an. Auf Cu(111) beträgt der Abstand zwischen den Bromatomen $4,07 \text{ \AA}$, während er auf Silber $3,85 \text{ \AA}$ und auf Gold $3,76 \text{ \AA}$ beträgt. Diese Untersuchung ist daher ein weiteres Indiz dafür, dass der GMAPF-Algorithmus in der Lage ist, solche Nuancen in der Adsorptionsstärke zu erfassen und die Adsorptionsposition und Molekülstruktur detailliert an die Oberfläche anzupassen.

Die Moleküle **BcPA**, **1BrBcPA** und **1,12BrBcPA** wurden jeweils auf Cu(111), Ag(111) und Au(111) mit dem GMAPF-Algorithmus untersucht. Da sich die gefundenen Adsorptionspositionen für **BcPA** und **1,12BrBcPA** jedoch auf den drei Oberflächen nicht signifikant voneinander unterscheiden, sind in Abbildung 5.23 nur die Moleküle auf Cu(111) dargestellt, während sich die Abbildungen der anderen Positionen im Anhang A2.2 befinden. Für das Molekül **1BrBcPA** sind die Cu(111)- und die Ag(111)-Oberflächen visualisiert. Das spiralförmige Molekül **BcPA** orientiert sich bestmöglich planar zur Oberfläche und positioniert sich so, dass die Kohlenstoffringe über *hollow*-Positionen lokalisiert sind. Bei **1,12BrBcPA** ist ein Bromatom in Kontakt mit der Oberfläche und befindet sich auf einer *top*-Position, während das andere Bromatom keinen direkten Kontakt mit der Oberfläche hat. Die Ringe sind hierbei aufgrund der Positionierung des Bromatoms nicht direkt auf *hollow*-Positionen, sondern eher auf *bridge*-Positionen.

Für **1BrBcPA** bestehen im Gegensatz zu den anderen beiden Molekülen, zwei unterschiedliche relevante Orientierungen zur Oberfläche. Eine Orientierung mit dem Bromatom in Kontakt mit der Oberfläche und eine mit dem Bromatom im Vakuum ohne Oberflächenkontakt. Hier hat der GMAPF-Algorithmus auf Cu(111) und Au(111) die zweite Variante gefunden, wohingegen auf Ag(111) die erste Variante, also ein direkter Kontakt zwischen Bromatom und Oberfläche, vorliegt. Für diese unterschiedlichen Ergebnisse gibt es mehrere mögliche Begründungen. Aus den anderen Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit geht hervor, dass die Halogenatome generell einen direkten Kontakt mit der Oberfläche präferieren. Für dieses Molekül ist es jedoch aufgrund der spiralförmigen Struktur so, dass die Orientierung mit dem Bromatom zur Oberfläche gleichzeitig die Wechselwirkung der äußeren Kohlenstoffringe mit der Oberfläche reduziert (vergleiche Abbildung 5.23). Es existiert also ein Konflikt zwischen der Wechselwirkung des Halogens mit der Oberfläche und des Kohlenstoffs mit der Oberfläche. Wie aus

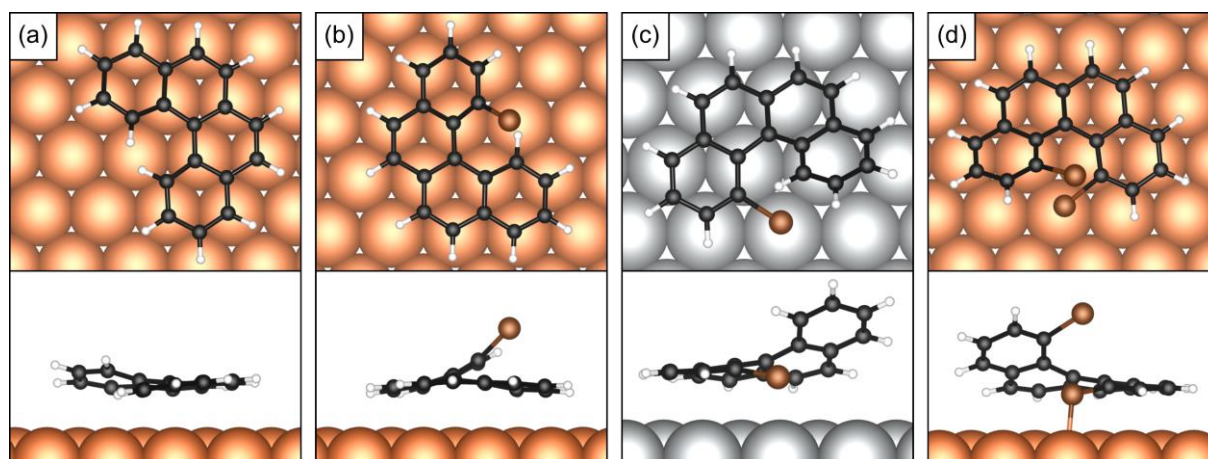


Abbildung 5.23: Finale Adsorptionsstruktur von **BcPA** (a), **1BrBcPA** (b,c) und **1,12BrBcPA** (d) aus dem GMAPF-Algorithmus auf Cu(111) (a,b,d) und Ag(111) (c). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Abschnitt 5.1.3.2 und 5.1.1 hervorgeht, ist die Wechselwirkung von Kohlenstoff mit einer Ag(111)-Oberfläche im Vergleich zu den anderen Metallen die schwächste, wodurch eine Orientierung, welche die Wechselwirkung mit dem Bromatom präferiert, durchaus logisch und konsistent erscheint.

Es ist jedoch auch möglich, dass die zwei Orientierungen für dieses Molekül jeweils hohe Potentialtöpfe darstellen, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass bei gegebener Abkühlungsrate das Molekül in einer Orientierung gefangen wird, die nicht das globale Minimum beinhaltet. Die Unsicherheit bei der Interpretation dieser Daten zeigt die Problematik des GMAPF-Algorithmus in seiner aktuellen Form für bestimmte Systeme. Die Fragestellung nach der korrekten Adsorptionsposition ließe sich hier am besten durch eine manuelle Strukturgenerierung und Untersuchung der verschiedenen Adsorptionspositionen lösen.

Im Folgenden werden die Isomere des Azothiophenes auf einer Pt(111)-Oberfläche untersucht. Die Ergebnisse des GMAPF-Algorithmus sind in Abbildung 5.24 visualisiert. Die planaren (**E**)-Isomere liegen planar auf der Oberfläche, wobei die Adsorptionsposition sowohl von den Kohlenstoffringen als auch von der Azo-Gruppe und der Sulfid-Gruppe bestimmt wird. Bei (**E**)-*syn*-AZO liegen die Ringe näherungsweise auf *hcp*-Positionen, während die Azo-Gruppe auf einer *bridge*-Position liegt, sodass beide Stickstoffatome mit ihrem freien Elektronenpaar jeweils mit einem Platinatom (näherungsweise *top*-Position) wechselwirken können. Das Schwefelatom ist ebenfalls optimal über einer *top*-Position platziert. Bei (**E**)-*anti*-AZO ist der Benzolring auf einer *hcp*-Position, der Thiophenylring ist auf einer *fcc*-Position und das Schwefelatom ist näherungsweise auf einer *top*-Position. Die Azo-Gruppe liegt hierbei auf einer *top*-Position, sodass beide Stickstoffatome mit demselben Platinatom wechselwirken. Die (**Z**)-Isomere sind nicht planar und binden auch nicht planar auf die Oberfläche, obwohl es durchaus möglich wäre, dass nur einer der Ringe trotzdem planar auf der Oberfläche aufliegt. Stattdessen ist die Oberflächenwechselwirkung auf die Azo-Gruppe fokussiert. Bei (**Z**)-*syn*-AZO haben beide Stickstoffatome in etwa den gleichen Abstand zur Oberfläche und sind ebenfalls über einer *bridge*-Position gebunden. Bei (**Z**)-*anti*-AZO ist das benzolgebundene Stickstoffatom näher an der Oberfläche. Für die (**Z**)-Isomere ist also eine vertikale Orientierung der Stickstoffatome aufgrund der freien Elektronenpaare gegenüber der dispersiven Wechselwirkung von nur

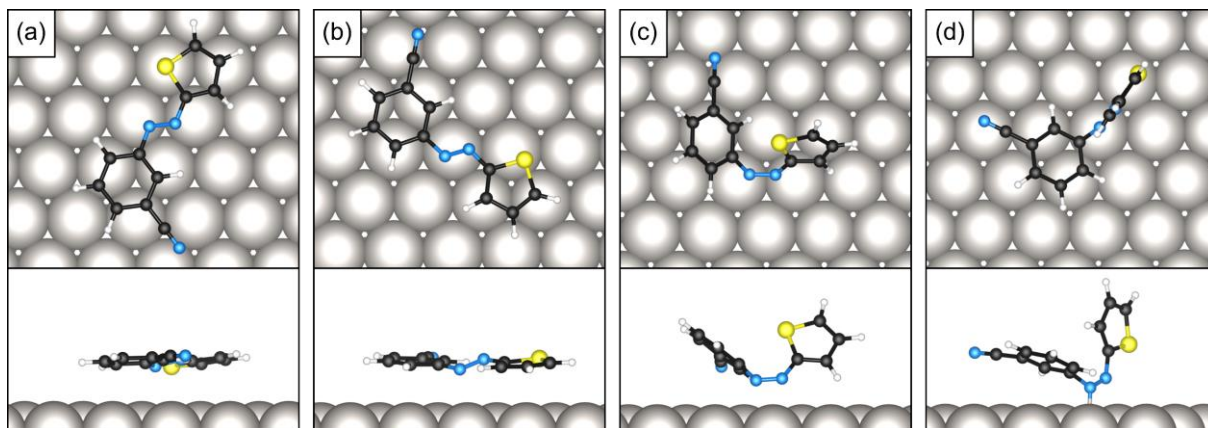


Abbildung 5.24: Finale Adsorptionsstruktur von (**E**)-*syn*-AZO (a), (**E**)-*anti*-AZO (b), (**Z**)-*syn*-AZO (c) und (**Z**)-*anti*-AZO (d) aus dem GMAPF-Algorithmus auf Pt(111). Farblegende: Pt - grau, C - schwarz, H - weiß, N - blau, S - gelb.

einem Kohlenstoffring bevorzugt. Allerdings wurden im Rahmen dieses Projektes auch DFT-basierte Rechnungen dieser Moleküle vorgenommen.²²⁵ Hierbei zeigte sich, dass der Abstand zwischen dem Molekül und der Platinoberflächen mit GFN1 auf dem Niveau von Kupfer oder Gold ist, mit der DFT-Methode allerdings deutlich kleiner ist. Insbesondere bei den (**E**)-Isomeren ist die Bindungsstärke zu Platin so groß, dass die Molekülstruktur stark deformiert auf der Oberfläche aufliegt. Hier zeigt sich, dass obwohl die vom GMAPF-Algorithmus erhaltenen Trends für die Adsorptionsposition sinnvoll erscheinen (bezogen auf Münzmetalloberflächen), die Wechselwirkung mit Platin von der GFN1-Methode signifikant schlechter beschrieben wird. Dementsprechend können auch die Ergebnisse des GMAPF-Algorithmus nicht unkritisch übernommen werden.

Von den verschiedenen Azaborin-Modellen wurden zunächst die Moleküle **AB-Benzol** und **AB-Dewar** untersucht. Diese sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Adsorptionsposition von **AB-Benzol** ist weitgehend trivial. Das Zentrum des Rings befindet sich auf einer *hcp*-Position und das Stickstoffatom ist näherungsweise auf einer *top*-Position lokalisiert. Für **AB-Dewar** gibt es mehrere mögliche Orientierungen des Moleküls, unter anderem als Dachkonstruktion, auf einer der flachen Seiten auf der Oberfläche liegend oder als „V“ auf der Oberfläche stehend. Der GMAPF-Algorithmus findet für dieses Modellsystem die Dachkonstruktion als energetisch am günstigsten, wobei erneut das Stickstoffatom näherungsweise auf einer *top*-Position gebunden ist. Die Wasserstoffe sind dabei so orientiert, dass die meisten in Richtung einer *hollow*-Position orientiert sind, was wahrscheinlich zur Reduktion der Pauli-Repulsion dient. Diese Struktur wurde auch im Rahmen einer Bachelorthesis durch analytische Untersuchung der Potentialhyperfläche bestätigt.²²⁶

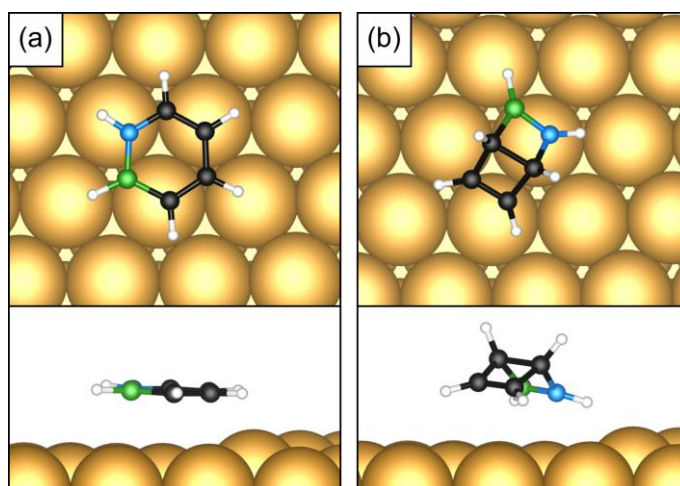


Abbildung 5.25: Finale Adsorptionsstruktur von **AB-Benzol** (a) und **AB-Dewar** (b) aus dem GMAPF-Algorithmus auf Au(111). Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, N - blau, B - grün.

Allerdings sind **AB-Benzol** und **AB-Dewar** nur simplifizierte Modelle von **RSi-AB-Benzol** und **RSi-AB-Dewar**, welche im zweiten Schritt ebenfalls mit dem GMAPF-Algorithmus untersucht wurden. Für diese Moleküle konnte der GMAPF-Algorithmus jedoch nicht abgeschlossen werden, da die MD-Simulation nicht konvergierte. Deshalb ist in Abbildung 5.26 die letzte Struktur der simulierten Abkühlung vor Start der MD-Simulation dargestellt. Was

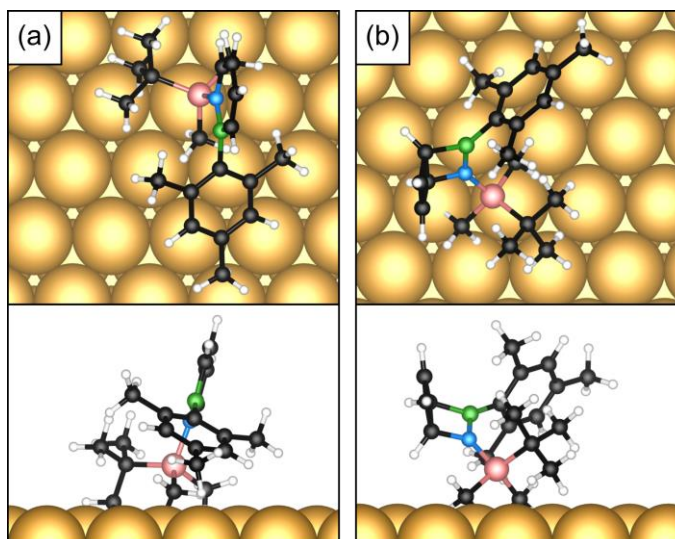


Abbildung 5.26: Finale Adsorptionsstruktur von **RSi-AB-Benzol** (a) und **RSi-AB-Dewar** (b) aus dem GMAPF-Algorithmus auf Au(111). Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, N - blau, B - grün.

direkt auffällt, ist die starke Wechselwirkung zwischen dem Siliziumatom und der Goldoberfläche. Diese Bindung dominiert die Adsorption des Moleküls mit der Oberfläche, wobei die Methylgruppen in die Oberfläche gedrückt werden und der Benzolring kaum Kontakt mit der Oberfläche hat. Diese Bindungsstärke ist für gesättigtes Silizium äußerst ungewöhnlich und nicht realistisch. Es ist daher davon auszugehen, dass für die Wechselwirkung dieser Atomsorten die GFN1-Methode nicht funktioniert und qualitativ falsche Ergebnisse liefert. Dies ist kein Fehler des GMAPF-Algorithmus, sondern der verwendeten Methode zur Berechnung der Energie, und könnte entsprechend durch eine andere ersetzt werden.

Da die Wechselwirkung zwischen Gold und Silizium von der GFN1-Methode schlecht beschrieben wird, aber dennoch eine Adsorptionsposition gefunden werden sollte, wurden abgewandelte Moleküle verwendet. Hierzu wurde das Siliziumatom durch ein Kohlenstoffatom ersetzt. Da diese in der gleichen Hauptgruppe sind und chemisch ähnlich binden, kann diese

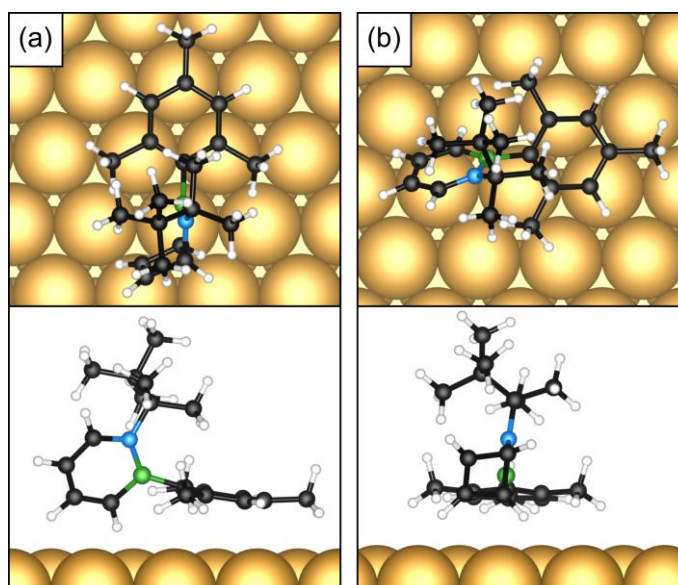


Abbildung 5.27: Finale Adsorptionsstruktur von **RC-AB-Benzol** (a) und **RC-AB-Dewar** (b) aus dem GMAPF-Algorithmus auf Au(111). Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, N - blau, B - grün.

Näherung verwendet werden, ohne dass sie die finale Adsorptionsposition signifikant beeinflussen sollte. Die gefundenen Strukturen für **RC-AB-Benzol** und **RC-AB-Dewar** sind in Abbildung 5.27 visualisiert. Interessanterweise adsorbieren beide Moleküle mit der Mesityl-Gruppe planar auf der Oberfläche, sodass das aktive Azaborin-Zentrum sich kaum in Kontakt mit der Oberfläche befindet. Die Modellsysteme **AB-Benzol** und **AB-Dewar** waren daher unzulängliche Reduktionen. Dass die Mesityl-Gruppe als größte planare Sektion des Moleküls die Adsorption dominiert und auf einer *fcc*-Position lokalisiert ist, entspricht den Erwartungen. Eine verstärkte Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom, wie sie bei den Azothiophenen zu beobachten war, wird bei diesem Molekül durch die zusätzlichen Methylgruppen blockiert. Das durch Kohlenstoff ausgetauschte Siliziumatom, hat hier im Gegensatz zu **RSi-AB** keinen Kontakt mehr mit der Oberfläche, was der chemischen Intuition und der durch die Pauli-Repulsion physikalischen Erwartung deutlich besser entspricht.

5.2.4 Zusammenfassung und Interpretation

Mit der GFN1-xTB-Methode konnte der GMAPF-Algorithmus, welcher auf dem Metropolis-Algorithmus mit simulierter Abkühlung basiert, in den meisten Fällen die experimentell beobachtete Adsorptionsposition oder eine durch analytische Interpretation logische Adsorptionsposition bestimmen. Wird eine andere Adsorptionsstruktur gefunden, bleiben die Energieunterschiede zur experimentell beobachteten Struktur meist unter 0,1 eV. Am häufigsten treten strukturelle Abweichungen aufgrund einer Vertauschung von *fcc*- und *hcp*-Positionen oder einer leichten Verschiebung hin zu Brückenpositionen auf, welche auf die Genauigkeit der GFN1-xTB-Methode zurückzuführen sind. Zudem ist aufgrund der Natur des Metropolis-Algorithmus das Finden des globalen Minimums innerhalb einer angemessenen Anzahl von Iterationsschritten nicht garantiert.

Die Betrachtung verschiedener Moleküle hat gezeigt, dass der GMAPF-Algorithmus eine hohe Genauigkeit besitzt, wenn die Methode zur Berechnung der Energie die Wechselwirkungen zwischen den Atomen ausreichend gut beschreibt. Dies ist bei der GFN1-Methode für Kohlenstoff, Wasserstoff, den Münzmetallen und den Halogenen der Fall, nicht aber beispielsweise für Silizium und Platin. Problematisch sind vor allem solche Systeme, bei denen verschiedene Orientierungen zur Oberfläche möglich sind, die energetisch ähnlich sind, aber durch hohe Energiebarrieren voneinander getrennt werden. Dadurch kann das Molekül früh in der Simulation in einer Orientierung gefangen werden. Dies ist beispielsweise für große planare Moleküle, wie **1BrBcPA**, der Fall.

In Fällen, in denen keine experimentellen Daten verfügbar sind, ist es wahrscheinlich, durch den GMAPF Algorithmus eine Adsorptionsposition mit niedrigerer Energie zu finden, als dies durch eine zufällige Wahl einer Struktur möglich wäre. Zudem ist der GMAPF Algorithmus effizienter als die Durchführung eines vollständigen Scans aller möglichen Adsorptionspositionen. Neuartiger Ansätze wie maschinelles Lernen würden wiederum auf großen Trainingsdatensätzen basieren und dementsprechend viel Vorwissen benötigen, was für eine schnelle Suche der Adsorptionsposition eines unbekanntes Systems ungünstig wäre.

5.3 Aufklärung der intramolekularen C-C Kupplungsreaktion von BPN

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung des Reaktionsmechanismus von **BPN** auf Cu(111)- und Ag(111)-Oberflächen vorgestellt. Diese ist in zwei Blöcke unterteilt, da die Untersuchung des Mechanismus über einen längeren Zeitraum stattfand und zusätzliche experimentelle Ergebnisse den Fokus der Untersuchung verändert haben. In Abschnitt 5.3.1 wird daher zunächst auf den groben Mechanismus eingegangen und ein besonderer Fokus auf die Intermediate gelegt, die im Experiment häufig auf den Oberflächen vorlagen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um die organometallischen Intermediate nach der C-C Kupplung und vor der Dehydrierungsreaktion (**1** bis **4**). In Abschnitt 5.3.2 wird der Mechanismus der Dehydrierungsreaktion genauer betrachtet. Da dieser nicht bekannt ist, wurden verschiedene mögliche Reaktionswege theoretisch untersucht. Zusätzliche experimentelle Untersuchungen fanden zudem Intermediate der Form **6**, was Anlass für weitere Reaktionswege gab. Diese Intermediate werden ebenfalls betrachtet. Da die AFM-Messungen jedoch zeigten, dass die Reaktivität auf Ag(111) vergleichsweise niedrig ist und die Mehrheit der Moleküle in Intermediat **3** gefangen sind, wurden die Untersuchungen an **6** nur auf der Cu(111)-Oberfläche durchgeführt. Dementsprechend verschob sich auch der Fokus der theoretischen Untersuchungen auf die Kupferoberfläche.

5.3.1 Adsorption und C-C Kupplung

Die optimierten Strukturen von **1** bis **5** sind in Abbildung 5.28 visualisiert. Die Adsorptionsenergien sowie einige strukturelle Parameter sind in Tabelle 5.20 zusammengefasst. In **Cu-1** und **Ag-1** sind die Bromatome auf einer *top*-Position über einem Metallatom adsorbiert. Das Naphthyl liegt planar auf der Oberfläche mit den Ringen über *hcp*-Positionen. Das Phenyl ist aufgrund der sterischen Blockade des Bromatoms angewinkelt und der Diederwinkel β zwischen den Atomen C1, C10, C11 und C16 (siehe Abbildung 4.7) beträgt $49,2^\circ$ für **Cu-1** und $55,0^\circ$ für **Ag-1**. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Kupfer aufgrund der stärkeren dispersiven Wechselwirkung den Phenylring stärker an die Oberfläche bindet. Der gemittelte Abstand der Kohlenstoffatome zur Oberfläche ist vergleichsweise hoch, da die Kohlenstoffatome des Phenyls weit von der Oberfläche entfernt sind. Die Adsorption resultiert in diesem Schritt aus der mittel- und langreichweitigen dispersiven Wechselwirkung mit der Oberfläche, da der DFT-Anteil an der Adsorptionsenergie repulsiv ist.

Nach der Dissoziation des Bromatoms liegen die organometallischen Intermediate **Cu-2** und **Ag-2** jeweils auf den Oberflächen vor. Das Kohlenstoffatom C2 bindet dabei seitlich an ein Metallatom aus der Oberfläche, wodurch die Ringe des Naphthyl zwischen *bridge*- und *fcc*-Positionen liegen und der Phenylring näherungsweise auf einer *hcp*-Position vorliegt. Der Diederwinkel ist mit unter 20° deutlich reduziert, da der Phenylring nun planar auf der Oberfläche aufliegt. Allerdings ist das Naphthyl nun durch die organometallische Bindung in Richtung der Oberfläche deformiert. Durch die organometallische Bindung nimmt der kovalente Anteil der Adsorptionsenergie deutlich zu, aber auch der dispersive Anteil der Bindung nimmt um $0,20$ eV (Cu) und $0,32$ eV (Ag) zu. Letzteres resultiert aus dem kleineren Abstand zwischen Molekül und Oberfläche und der insgesamt eher planaren Struktur. Insgesamt ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche sowohl für den kovalenten als auch für den dispersiven Anteil auf Kupfer stärker als auf Silber.

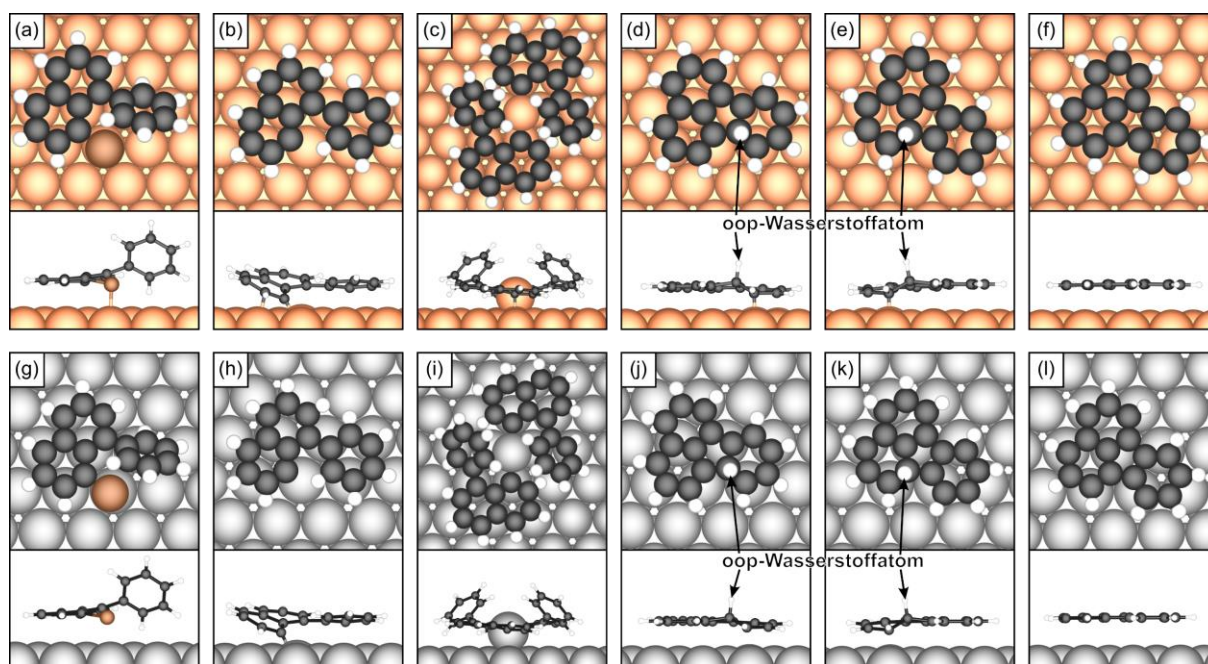


Abbildung 5.28: Adsorptionsstrukturen der Intermediate von **BPN** zu **FA** auf **Cu(111)** (a-f) und **Ag(111)** (g-l). Die Systeme sind **1** (a,g), **2** (b,h), **3** (c,i), **4** (d,j), **4'** (e,k) und **5** (f,l). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Wenn die Reaktion thermisch durchgeführt wird, liegen die Intermediate **2** bei den AFM-Messungen nur zu einem geringen Anteil einzeln auf der Oberfläche vor. Stattdessen sind die Intermediate zu organometallischen Dimeren an Adatomen gebunden (**3**). Bei diesen Strukturen ist die Adsorption zur Oberfläche (normiert auf ein Molekül) deutlich stärker als bei **2**. Grund dafür ist die stärkere kovalente Bindung mit dem Adatom, während es bei der dispersiven Wechselwirkung keine nennenswerten Unterschiede gibt. Die stärkere kovalente Wechselwirkung zeigt sich neben dem DFT-Anteil auch an der verkürzten Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms mit dem bindenden Metallatom. Der gemittelte Abstand zwischen Molekül und Oberfläche ist bei **3** wieder etwas höher als bei **2**. Dies liegt zum einen an dem Naphthyl, welches planar an das Adatom bindet und zum anderen an dem Phenylring, welcher aufgrund der sterischen Interaktion mit dem Adatom wieder einen größeren Diederwinkel zu dem Naphthyl einnehmen muss.

Die Systeme **1** bis **3** sind sehr ähnlich zu den in Abschnitt 5.1 untersuchten Systemen. Eine C-C Kupplung von einem organometallischen Dimer zu einem organischen Dimer (**7**) wie in Abschnitt 5.1 kann hier allerdings nicht erfolgen, da die Phenyle diesen Reaktionsschritt sterisch blockieren. Stattdessen findet eine intramolekulare C-C Kupplung statt, bei der das radikalische Kohlenstoffatom C2 das Phenylatom C16 angreift. Auf der Oberfläche konnten experimentell zwei verschiedene Intermediate **4** und **4'** gefunden werden, wobei **4'** jedoch seltener auftrat. Bei **Cu-4** liegen der Phenyl- und ein Naphthylring auf einer *hcp*-Position, während der andere Naphthylring auf einer *fcc*-Position lokalisiert ist. Für das System **Ag-4** ist aufgrund der größeren Gitterparameter ein Naphthylring stattdessen auf einer *bridge*-Position. Durch die C-C Kupplung liegt das Radikal an dem Atom C15 [Abbildung 4.7 (a)]. Dieses befindet sich auf einer *top*-Position über einem Metallatom und bildet eine schwache Bindung mit dem Atom. Dies ist zum einen an dem DFT-Anteil der Adsorptionsenergie zu erkennen, welches weiterhin

Tabelle 5.20: Adsorptionsenergien sowie strukturelle Eigenschaften der Intermediate von **BPN**. Die Adsorptionsenergien werden in den DFT-Anteil und die dispersive Wechselwirkung zerlegt, die sich aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur ergibt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und der obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$), die Bindungslänge zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom (C_{Rad-M}) und der Diederwinkel (β) zwischen Phenyl und Naphthyl sind ebenfalls angegeben.

	$\Delta E_{Ads} / \text{eV}$			Abstände / Å		Winkel / °
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)	$\overline{C-M_{surf}}$	C_{Rad-M}	β
Cu-1	-2,02	0,33	-2,35	3,42	(-)	49,2
Cu-2	-3,77	-1,23	-2,55	2,75	2,00	19,9
Cu-3	-4,39	-1,87	-2,53	3,14	1,97 / 1,97	42,2 / 41,3
Cu-4	-3,03	-0,24	-2,79	2,58	2,14	10,5
Cu-4'	-3,14	-0,44	-2,70	2,66	2,10	0,1
Cu-5	-2,14	0,43	-2,57	2,82	(-)	0,5
Ag-1	-1,70	0,11	-1,81	3,67	(-)	55,0
Ag-2	-2,98	-0,85	-2,13	2,94	2,22	16,3
Ag-3	-3,71	-1,62	-2,09	3,37	2,15 / 2,15	44,2 / 43,6
Ag-4	-2,40	-0,21	-2,19	2,90	2,49	9,6
Ag-4'	-2,52	-0,34	-2,17	2,90	2,35	0,3
Ag-5	-1,82	0,12	-1,94	3,12	(-)	0,2

bindend ist, jedoch deutlich weniger als **2** und **3**. Ebenso ist die Bindungslänge zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem nächstliegenden Metallatom länger, was auch auf eine schwächere kovalente Bindung hindeutet. Aufgrund der Position des radikalischen Kohlenstoffatoms liegt der Diederwinkel zwischen dem Phenylring und dem Naphthyl bei ungefähr 10°. Dies ist jedoch eine Folge der gewählten Atome zur Berechnung des Diederwinkels. Für **4'** sinkt der Winkel auf nahe 0° ab, was einer planeren Struktur entspricht. Diese Planarität ist auch in der Seitenansicht in Abbildung 5.28 (d,e,j,k) zu erkennen, bei der nur wenige Atome die Molekülebene in **4** und **4'** verlassen. In **Cu-4'** und **Ag-4'** liegt der Phenylring auf einer *fcc*-Position und die zwei Naphthylringe liegen auf *hcp*-Positionen. Das radikalische Kohlenstoffatom C3 am Naphthyl ist hierbei ebenfalls über einer *top*-Position lokalisiert. Energetisch fällt auf, dass auf beiden Oberflächen die Adsorption von **4'** etwa 0,1 eV stärker ist als die Adsorption von **4**. Dies kann auf eine bessere Stabilisierung des Radikals am Naphthyl zurückgeführt werden und darauf, dass die Aromatizität des Phenyls erhalten bleibt.

Nach der Dissoziation des oop-Wasserstoffatoms (siehe Abbildung 5.28) liegt das finale Produkt FA auf der Oberfläche vor (**Cu-5** und **Ag-5**). Da bei diesem alle Kohlenstoffbindungen sp^2 -hybridisiert sind, ist das Molekül vollständig planar. Der dispersive Anteil der Wechselwirkung mit der Oberfläche ist allerdings schwächer als bei **4** und **4'**, da das Molekül nicht mehr durch eine kovalente Bindung zur Oberfläche gezogen wird und der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche deshalb größer ist. Der DFT-Anteil ist wie bei **1** repulsiv.

Es wurden Simulationen von STM- und AFM-Messungen der Systeme mit bewährten Methoden, wie dem *Probe Particle* Model und dem Tersoff-Hamann Ansatz, durchgeführt. Die Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Messergebnissen¹⁰ sind in Abbildung 5.29 zusammengefasst. Insgesamt ist eine hohe Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu erkennen. Dies spricht zum einen für die Anwendbarkeit der Modelle, als auch dafür, dass aus den Messungen die korrekten Molekülstrukturen abgeleitet wurden.

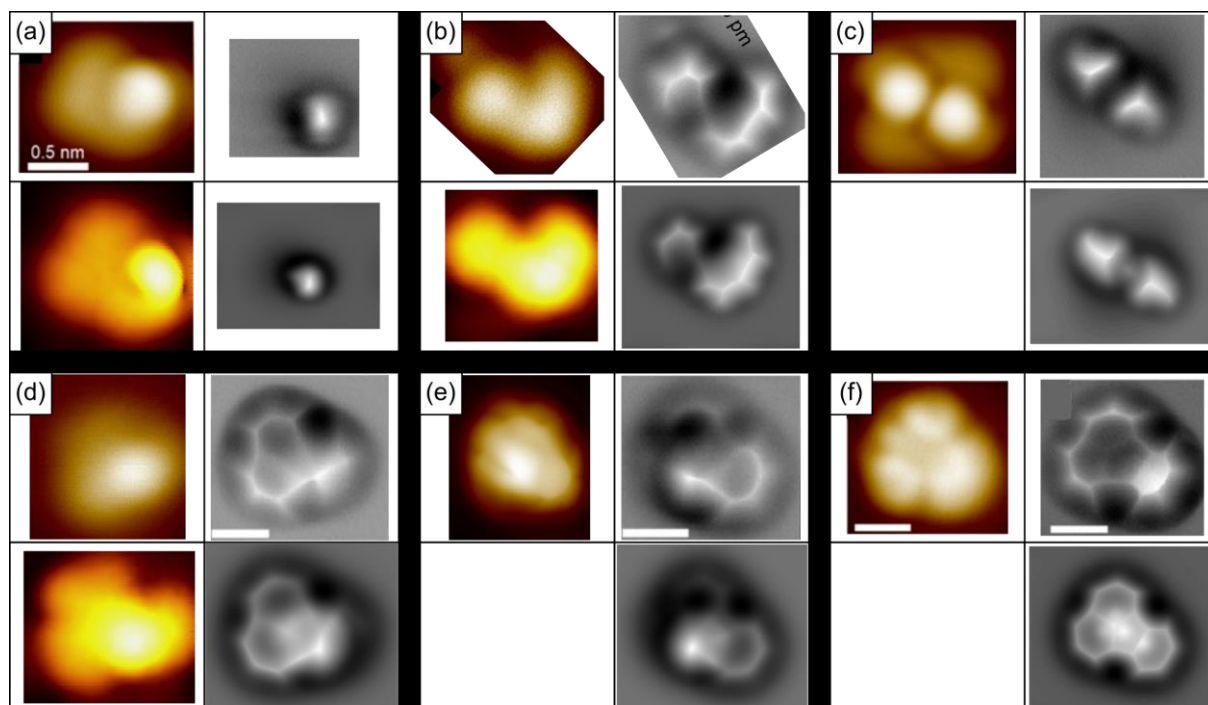


Abbildung 5.29: STM- (links) und AFM- (rechts) Messungen (oben) (Publikation [5]) und Simulationen (unten) der Systeme **Cu-1** (a), **Cu-2** (b), **Cu-3** (c), **Cu-4** (d), **Cu-4'** (e) und **Cu-5** (f).

Nachdem bisher die Adsorptionsenergien betrachtet wurden, werden im Folgenden die relativen Energien analysiert, um den Reaktionsmechanismus besser zu verstehen. Hierbei sind die Energien immer relativ zu dem Molekül **BPN** im Vakuum und einer reinen Metalloberfläche (**1-vac**) definiert. Es wird dabei davon ausgegangen, dass alle Abgangsgruppen (Br, H) nach der Dissoziation von **BPN** als Atome gebunden auf der Oberfläche vorliegen (vergleiche Abschnitt 5.1.3.1). Zudem wird für die Berechnung der relativen Energie angenommen, dass sich die Oberfläche nicht verändert. Das bedeutet, dass Adatome bereits zu Beginn auf der Oberfläche vorlagen und nicht durch die Reaktion neu gebildet werden. Inwieweit diese Annahme gültig ist, wurde in Abschnitt 5.1.9 diskutiert. Die relativen Energien sind in Tabelle 5.21 zusammengefasst und in Abbildung 5.30 in Form eines hypothetischen Reaktionsweges visualisiert.

Tabelle 5.21: Energien der Intermediate relativ zum Eduktzustand aus **BPN** im Vakuum und der sauberen Oberfläche (**1-vac**).

	$\Delta E_R / \text{eV}$	
	Cu(111)	Ag(111)
1-vac	0,00	0,00
1	-2,02	-1,70
2	-3,07	-1,97
3	-3,69	-2,70
4	-3,63	-2,67
4'	-3,80	-2,86
5	-4,38	-3,71
5-vac	-2,23	-1,48

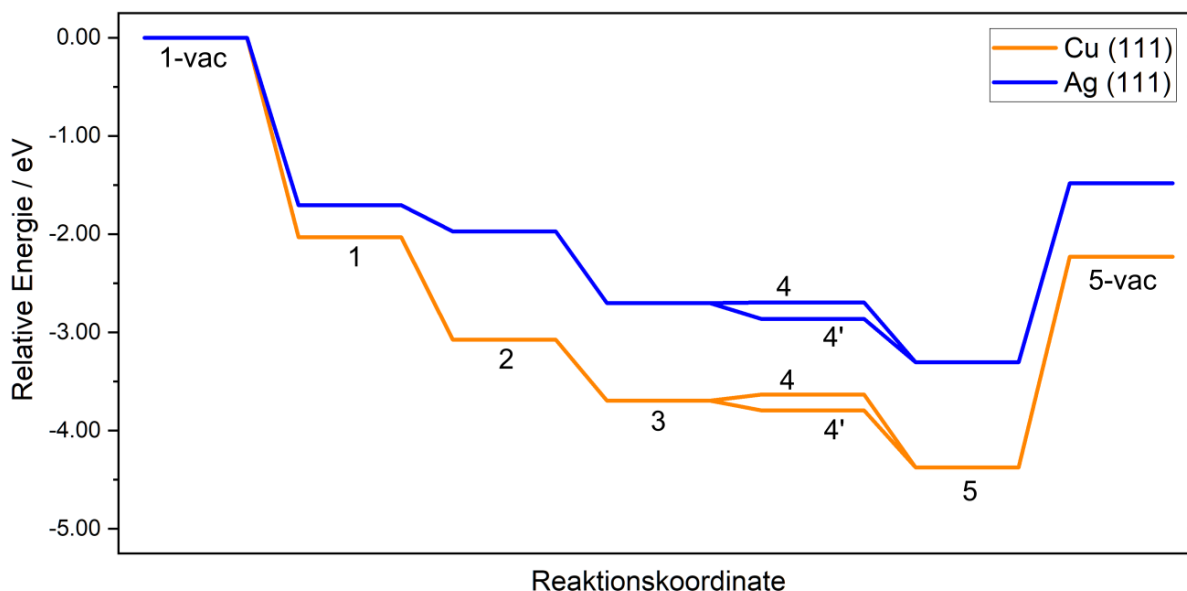


Abbildung 5.30: Reaktionspfad basierend auf den experimentell gefundenen Intermediaten **1** bis **5** ohne Reaktionsbarrieren.

Die relative Energie der Adsorption von **BPN** entspricht der Adsorptionsenergie von **1**. Bei der Dissoziation des Bromatoms unterscheidet sich die Entwicklung der relativen Energie. Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 analysiert, ist die Dissoziation auf Kupfer deutlich exothermer als auf Silber, was dazu führt, dass die Energie von **1** zu **2** auf Ag(111) nur um 0,27 eV abnimmt, während sie auf Cu(111) um 1,05 eV abnimmt. Die Bildung von organometallischen Dimeren an einem Adatom geht auf Cu(111) mit einem Energiegewinn von 0,62 eV einher. Auf Ag(111) ist diese Differenz mit 0,73 eV etwas größer. Hierbei gilt es allerdings zu beachten, dass davon ausgegangen wird, dass zuvor ein ungebundenes Adatom auf der Oberfläche vorlag. Da Kupfer reaktiver ist, könnte hierbei der Energiegewinn auf Kupfer im Vergleich zu Silber überinterpretiert werden. Dies würde auch zu den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1 passen, bei dem sich herausgestellt hat, dass die Bildung organometallischer Dimere auf Silber energetisch sehr günstig

ist und Oberflächenatome einfach aus der Oberfläche herausgezogen werden können. Zudem wurde experimentell festgestellt, dass die Reaktivität auf Silber nach der Dissoziation des Bromatoms deutlich reduziert ist und die meisten Moleküle in **Ag-3** gefangen sind. Wenn es zu einer C-C Kupplung kommt, sind die Intermediate **4** und **4'** jeweils energetisch nahe an der relativen Energie des Dimers, wobei sie nicht mehr an ein Atom gebunden sind, sondern planar auf der Oberfläche aufliegen. Interessant ist hierbei, dass **4'** auf beiden Oberflächen jeweils ungefähr 0,2 eV energetisch günstiger ist als **4**. Dies würde die Vermutung nahelegen, dass die Struktur von **4'** häufiger auf der Oberfläche vorliegt als **4**. Dies konnte allerdings experimentell nicht bestätigt werden. Auf der Kupferoberfläche wurde deutlich öfter **4** gefunden als **4'**. Auf der Silberoberfläche ist eine statistische Auswertung aufgrund der geringen Reaktivität schwieriger, aber es wurde tendenziell öfter **4'** gefunden als auf Kupfer. Der Zusammenhang von **4** und **4'** wurde deshalb anschließend detaillierter untersucht. Durch die Entfernung des oop-Wasserstoffatoms kommt es zu einem weiteren deutlichen Energiegewinn bei **5** mit der Ausbildung des finalen Reaktionsproduktes. Für eine hypothetische Desorption des Produktes **FA** in das Vakuum muss dem System wieder Energie hinzugefügt werden. Hier wird allerdings für die Berechnung der relativen Energie davon ausgegangen, dass das Bromatom und das Wasserstoffatom auf der Oberfläche adsorbiert bleiben, was in der Realität durch Diffusion und Desorption als Br₂ und H₂ oder HBr eher unwahrscheinlich ist.

Um den Reaktionsmechanismus besser zu verstehen wurden verschiedene potenzielle Reaktionsbarrieren mittels CI-NEB untersucht. Auf eine Berechnung der Dissoziationsbarrieren von **1** zu **2** wurde verzichtet, da davon auszugehen ist, dass diese sich nicht signifikant von den Barrieren aus Abschnitt 5.1.2 unterscheiden würden, welche 0,67 eV für Cu(111) und 1,02 eV für Ag(111) betragen. Interessant ist der Übergang zu **4** und **4'**.

Die erste Frage in diesem Kontext ist, ob die Reaktion von **3** nach **4^(s)**, oder ob sie von **2** nach **4^(s)** stattfindet. Letzteres würde bedeuten, dass die Intermediate in einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen **2** und **3** wechseln. Gegen die Möglichkeit einer Reaktion von **3** spricht die sterische Anordnung im Dimer, welche eine Reaktion zu **4^(s)** blockieren könnte. Zudem würde eine Reaktion ausgehend von **2** die geringe Reaktivität auf Silber gut erklären, da die Dimere auf Silber stabiler sind und somit eine Rückreaktion zu **2** weniger wahrscheinlich. In diesem Projekt wurde sich dazu entschieden nur die Reaktion ausgehend von **2** zu betrachten. Ein weiterer Grund für diese Entscheidung war die schwierige Durchführung einer CI-NEB für ein komplexes System wie **3**. Es kann daher nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Reaktion von **3** zu **4^(s)** stattfindet, aber die generellen Trends zwischen den Oberflächen sollten sich auch in diesem Fall nicht zu sehr voneinander unterscheiden.

Die zweite Frage ist, ob eine Reaktion direkt von **2** zu **4'** stattfindet, oder ob die Reaktion zunächst von **2** zu **4**, und anschließend von **4** zu **4'** verläuft. Bei der Reaktion von **2** zu **4** wird die Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms C2 gebrochen und eine neue Bindung mit C16 wird geknüpft. Dadurch wird eine Doppelbindung aufgebrochen und das Radikal ist an C15 lokalisiert. Das Wasserstoffatom an C16 wird aus der Ebene geschoben (oop), verbleibt aber an C16. Bei der Reaktion von **4** zu **4'** wird das oop-Wasserstoffatom von C16 nach C2 verschoben, was auch mit einer Änderung des Radikals nach C3 einhergeht. Für eine Reaktion von **2** zu

4' in einem Schritt müssten C-C Kupplung und Wasserstoffverschiebung in einer Reaktionsbarriere ablaufen. Dieser Fall wurde mittels einer CI-NEB simuliert, wobei **2** und **4'** als Start- und Endstrukturen verwendet wurden. Der Reaktionspfad ist allerdings selbstständig in zwei Barrieren konvergiert, wobei zunächst die C-C Kupplung und anschließend die Wasserstoffverschiebung stattfand. Deshalb wurde dieser Reaktionsweg nicht weiterverfolgt und die einzelnen Schritte von **2** nach **4** und von **4** nach **4'** wurden detaillierter betrachtet. Die Reaktionsbarrieren sind in Tabelle 5.22 zusammengefasst. Der vollständige Reaktionspfad und die Übergangsstrukturen sind in Anhang A3.1 zu finden. Neben den Reaktionen auf Cu(111) und Ag(111) wurde derselbe Reaktionspfad auch für ein Molekül im Vakuum durchgeführt um den Einfluss der Oberflächen besser einordnen zu können.

Tabelle 5.22: Reaktionsbarrieren der C-C Kupplungsreaktion (**2** → **4**) und der Wasserstoffverschiebung (**4** → **4'**) auf verschiedenen Oberflächen und im Vakuum.

	$\Delta E_{\text{Bar}} / \text{eV}$		
	Cu(111)	Ag(111)	Vakuum
2 → 4	0,76	0,83	0,09
4 → 4'	1,10	0,90	0,86

Wenig überraschend hat die Reaktion von **2** zu **4** im Vakuum nur eine sehr kleine Barriere, da das Radikal ungebunden vorliegt. Auf den Metalloberflächen wird das Radikal in Form einer organometallischen Bindung stabilisiert, wodurch die Barriere ansteigt. Die Barriere auf Silber ist etwas höher als auf Kupfer, was möglicherweise ein Resultat des größeren Adsorptionsabstands auf Silber ist, wodurch der Übergangszustand weniger stabilisiert ist. Auffällig ist auch, dass die Barriere auf Silber mit 0,83 eV niedriger ist als die Dissoziationsbarriere des Bromatoms für Naphthalen in Abschnitt 5.1.2. Unter der Annahme, dass die Dissoziationsbarriere sich durch das zusätzliche Phenyl nicht signifikant ändert, würde das bedeuten, dass mit der Dissoziation des Bromatoms auch direkt eine C-C Kupplung auf Silber möglich wäre. Da sich experimentell aber zum größten Anteil zunächst Dimere bilden, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Dimeren direkt nach der Dissoziation des Bromatoms stattfindet. Dies kann allerdings an dieser Stelle nicht gesichert angenommen werden und würde weitere Untersuchungen benötigen.

Bei der Reaktion von **4** zu **4'** unterscheiden sich die Reaktionsbarrieren auf den Oberflächen voneinander, obwohl sich das oop-Wasserstoffatom in keinem direkten Kontakt mit der Oberfläche befindet. Im Vakuum ist die Barriere für die Verschiebung des Wasserstoffatoms am geringsten, während sie auf Ag(111) etwas höher ist (+0,04 eV). Auf der Cu(111)-Oberfläche ist die Barriere hingegen deutlich höher als auf Ag(111) (+0,20 eV). Dies würde erklären, weshalb auf Kupfer tendenziell weniger **4'** gefunden wurde als auf der Silberoberfläche. Auf Ag(111) liegt der Unterschied zwischen der C-C Kupplung und der Verschiebung des Wasserstoffatoms bei nur 0,07 eV, wohingegen er auf Cu(111) bei 0,34 eV liegt. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit **4'** auf Silber zu messen höher als auf Kupfer. Der Grund für die unterschiedlichen Barrieren auf den Oberflächen wurde im Folgenden genauer untersucht.

In Abbildung 5.31 ist die Verschiebung der Ladungsdichte durch die Wechselwirkung von Oberfläche und Molekül für **4** und **4'** visualisiert. Die Ladungsdichte wird auf der Kupferoberfläche von den Metallatomen auf das Molekül übertragen, wobei sich der Großteil der Ladung zwischen Molekül und Oberfläche in der Nähe der organometallischen Bindung ansammelt. Zudem ist eine geringe Verschiebung der Ladung von den in der Ebene liegenden Wasserstoffatomen zu den Kohlenstoffatomen zu sehen. Das oop-Wasserstoffatom ist hierbei eine Ausnahme, da die Ladungsdichte an diesem Atom und der dazugehörigen C-H_{oop} Bindung durch den Kontakt mit der Oberfläche deutlich zunimmt. Die Kupferoberfläche hat somit durch die Ladungsübertragung auf das Molekül einen stabilisierenden Effekt auf das oop-Wasserstoffatom. Auf der Silberoberfläche ist dieser Effekt ebenfalls sichtbar, allerdings ist der Umfang der Ladungsdichteverchiebung im Vergleich zur Kupferoberfläche deutlich reduziert.

Für ein quantitativ vergleichbares Ergebnis wurde die Bindungsenergie der C-H_{oop} Bindung für **4** und **4'** berechnet und für die verschiedenen Oberflächen und im Vakuum in Tabelle 5.23 zusammengefasst. Zudem wurde die projizierte integrierte COHP als Maß für die kovalente Bindungsstärke für die C-H_{oop} Bindung und die C_{Rad}-M_{Bind} Bindung berechnet. Die Ergebnisse stützen die Beobachtungen aus der Ladungsdichtedifferenz. Im Vakuum ist die C-H_{oop} Bindung am schwächsten und wird durch Kontakt des Moleküls mit einer Metalloberfläche stabilisiert, wobei die Bindung auf Kupfer stärker ist als auf Silber. Zudem ist die C-H_{oop} Bindung für **4'** jeweils stärker als für **4**, was dem Trend der relativen Energien entspricht und auf eine bessere Stabilisierung am Naphthyl als am Phenyl zurückgeführt werden kann. Auch die kovalente Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms mit der Metalloberfläche ist auf Kupfer stärker als auf Silber.

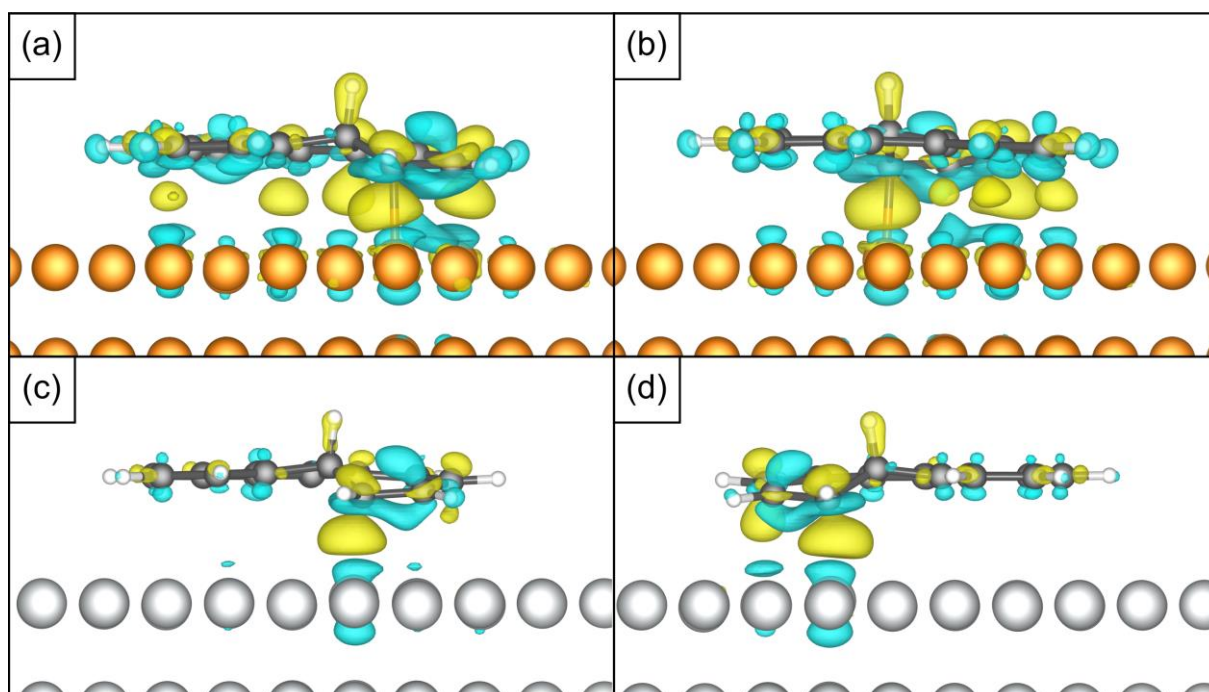


Abbildung 5.31: Ladungsdichtedifferenz von **Cu-4** (a), **Cu-4'** (b), **Ag-4** (c) und **Ag-4'** (d) aus der Interaktion zwischen Molekül und Oberfläche. Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Ladungsdichtezunahme - gelb, Ladungsdichteabnahme - blau.

Tabelle 5.23: Bindungsenergie und integrierte COHP der C-H_{oop} Bindung und integrierte COHP der organometallischen Bindung zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem Metallatom.

	$\Delta E_{\text{Bind}} (\text{C-H}_{\text{oop}}) /$ eV	pICOHP (C-H _{oop})	pICOHP (C _{Rad} -M _{Bind})
Cu-4	-4,03	-6,54	-2,17
Cu-4'	-4,11	-6,56	-2,48
Ag-4	-3,74	-6,13	-1,41
Ag-4'	-4,00	-6,16	-1,98
4-vac	-2,95	-4,94	(-)
4'-vac	-3,07	-5,05	(-)

Die Unterschiede in den Reaktionsbarrieren von **4** zu **4'** kann folglich auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen wird die C-H_{oop} Bindung durch die Kupferoberfläche stärker stabilisiert, wodurch eine höhere Reaktionsbarriere überwunden werden muss, um die Bindung zu brechen und eine neue Bindung zu knüpfen. Zum anderen wird aber in Folge der Formation und des Bruchs der Doppelbindungen bei der Verschiebung des oop-Wasserstoffatoms auch die Position des Radikals geändert. Daher könnte auch die stärkere kovalente Bindung zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem Metallatom ein Grund für die höhere Reaktionsbarriere auf der Kupferoberfläche sein, da diese organometallische Bindung an einer Position gebrochen und an einer anderen Position neu geknüpft werden muss.

5.3.2 Dehydrierungsreaktion

Nach der C-C Kupplung muss die Dissoziation des oop-Wasserstoffatoms stattfinden, damit das Fluoranthen gebildet wird. Dieses Wasserstoffatom befindet sich jedoch nicht in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Es ist daher unbekannt, wie der Reaktionsmechanismus der Dissoziation abläuft. Im Rahmen dieses Projekts wurden daher eine Vielzahl von Hypothesen für den Mechanismus untersucht, von denen jedoch nur zwei im Folgenden detaillierter vorgestellt werden. Die erste Hypothese geht davon aus, dass neben den Systemen **4** oder **4'** aus ebener Oberfläche und Molekül keine äußeren Einflüsse katalytisch auf die Reaktion wirken. Die zweite Hypothese wurde erarbeitet, nachdem eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bedeckung der Oberfläche experimentell gefunden wurde. Daraus wurde schlussfolgert, dass die dissoziierten und auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffatome die Reaktion katalytisch beeinflussen. Alle weiteren Hypothesen, welche aufgrund hoher Reaktionsbarrieren oder niedriger Stabilität der Intermediate verworfen wurden, sind im Anhang A3.2 aufgeführt.

5.3.2.1 Erste Hypothese

Bei dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus nach der ersten Hypothese findet zunächst eine Verschiebung des oop-Wasserstoffatoms von C16 nach C15 (**4** zu **4''**) oder von C2 nach C3 (**4'** zu **4'''**) statt [Abbildung 4.7 (a)]. In Abbildung 5.32 sind die Strukturen von **4''** und **4'''** dargestellt und die relativen Energien sind in Tabelle 5.24 zusammengefasst. Durch diese Wasserstoffverschiebung liegen an einem der Kohlenstoffatome zwei Wasserstoffatome, von denen eines zur Metalloberfläche hin orientiert ist. Im zweiten Schritt ist eine Dissoziation des zur Oberfläche orientierten Wasserstoffatoms von dem Molekül möglich, wodurch sich **5** mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffatom bildet. Die Energie der Intermediate nimmt bei diesem Mechanismus durchgehend ab (siehe Tabelle 5.21). Somit ist der Reaktionsmechanismus aus thermodynamischer Sicht problemlos möglich.

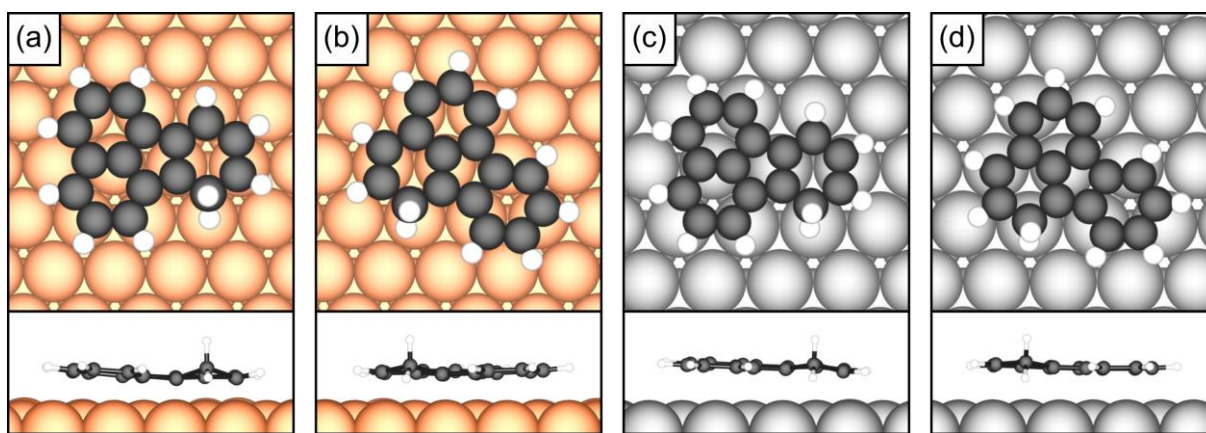


Abbildung 5.32: Adsorptionsstrukturen der Intermediate **4''** (a,c) und **4'''** (b,d) auf Cu(111) (a-b) und Ag(111) (c-d). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Tabelle 5.24: Energien der zusätzlichen Intermediate nach der ersten Hypothese relativ zum Eduktzustand aus **BPN** im Vakuum und der sauberen Oberfläche (**1-vac**).

	$\Delta E_R / \text{eV}$	
	Cu(111)	Ag(111)
4''	-3.84	-2.72
4'''	-4.06	-3.03

Wichtiger als die relative Energie der Intermediate sind die Reaktionsbarrieren für diesen Mechanismus, welche in Tabelle 5.25 aufgelistet sind. Zum Vergleich ist für die Wasserstoffverschiebung ebenfalls die Barriere im Vakuum mit aufgenommen worden. Die Reaktionspfade und die Übergangszustände sind im Anhang A3.3 zu finden. Die Dissoziation des Wasserstoffatoms ist mit unter 0,5 eV für die zwei Reaktionspfade auf den jeweiligen Oberflächen niedrig im Vergleich zu den anderen Barrieren innerhalb des Mechanismus, einschließlich der C-C Kupplung. Es ist daher davon auszugehen, dass dieser Schritt der Reaktion schnell erfolgt, weshalb die Intermediate **4''** und **4'''** nicht durch SPM-Messungen gefunden wurden. Wie auch bei den anderen Barrieren in diesem Mechanismus sind die Barrieren auf der Silberoberfläche

tendenziell niedriger als auf der Kupferoberfläche, was auf die stärkere Stabilisierung des Moleküls durch die Kupferoberfläche zurückgeführt werden kann.

Tabelle 5.25: Reaktionsbarrieren der Wasserstoffverschiebungen ($4 \rightarrow 4''$ und $4' \rightarrow 4'''$) und der Wasserstoffdissoziation ($4'' \rightarrow 5$ und $4''' \rightarrow 5$) auf verschiedenen Oberflächen und im Vakuum.

	$\Delta E_{\text{Bar}} / \text{eV}$		
	Cu(111)	Ag(111)	Vakuum
$4 \rightarrow 4''$	1,45	1,35	1,20
$4'' \rightarrow 5$	0,43	0,27	(-)
$4' \rightarrow 4'''$	1,52	1,40	1,03
$4''' \rightarrow 5$	0,46	0,24	(-)

Allerdings hat der Reaktionsschritt vor der eigentlichen Dissoziation, nämlich die Verschiebung des Wasserstoffatoms, deutlich höhere Barrieren auf den verschiedenen Oberflächen. Diese sind im Bereich von 1,4 eV bis 1,5 eV und damit die höchsten Barrieren innerhalb des Reaktionsmechanismus. Auch hier haben die Oberflächen einen stabilisierenden Effekt auf die Intermediate, wie der Vergleich mit der Reaktion im Vakuum zeigt. Diese hohe Barriere könnte theoretisch dennoch eine Reaktion ermöglichen und würde auch eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit von **4** nach **5** erklären, wie sie im Experiment beobachtet wurde. Allerdings hat die konkurrierende Reaktion von **4** zu **4'** deutlich niedrigere Barrieren (vergleiche Tabelle 5.22) und **4'** ist auch stabiler als **4**, weshalb nach diesem Mechanismus zunächst eine deutliche Zunahme von **4'** zu erwarten wäre, bevor es zur Reaktion zu **5** kommt. Das dies experimentell nicht beobachtet wurde und stattdessen **4'** über den gesamten Verlauf der Reaktion nur zu einem geringen Anteil auf der Oberfläche vorlag, ist der größte Kritikpunkt an diesem hypothetischem Reaktionsmechanismus. Deshalb wurde ein möglicher Mechanismus gesucht, dessen höchste Barriere bestenfalls niedriger ist als die Barriere von **4** zu **4'**.

5.3.2.2 Zweite Hypothese

Wie bereits zuvor erwähnt, basiert die zweite Hypothese auf der Annahme, dass Wasserstoffradikale die Reaktion katalytisch beeinflussen. Weitere experimentelle Untersuchungen haben neben den bereits vorgestellten Intermediaten auch Systeme der Form **6** gefunden. Dabei ist ein zusätzliches Wasserstoffatom an dem Kohlenstoffatom C15 gebunden, wodurch die Gesamtzahl der Wasserstoffatome in dem Molekül auf 12 ansteigt. Dementsprechend kann **6** nicht aus einer intramolekularen Reaktion resultieren. Da sich in den vorherigen Untersuchungen bereits gezeigt hat, dass die Reaktivität auf der Silberoberfläche sehr gering ist und ein Großteil der Moleküle in **3** verbleiben, wurde sich für diese Untersuchungen auf die Kupferoberfläche fokussiert. Das Wasserstoffatom stammt entweder aus Verunreinigungen der Oberfläche oder aus der Reaktion **4** zu **5** von anderen auf der Oberfläche vorliegenden Molekülen. Es wird vermutet, dass dieses zusätzliche Wasserstoffatom die Reaktionsbarriere für die Wasserstoffverschiebung reduziert und eine Reaktion von **6** nach **6'** (**1**) und anschließend nach **6''** zulässt. Ausgehend von **6''** können die zwei zur Oberfläche orientierten Wasserstoffatome, ähnlich der

Reaktion von **4''** zu **5**, dissoziieren und so auch das Produkt **5** bilden, wobei das katalytisch wirkende Wasserstoffatom wieder auf der Oberfläche adsorbiert ist. Das System **6** konnte nach thermischer Aktivierung auf der Oberfläche gefunden werden und **6' (1)** wurde nach einer spannungsinduzierten Wasserstoffverschiebung gemessen, da **6' (1)** vermutlich zu instabil ist, um bei hohen Temperaturen ausreichend lange auf der Oberfläche vorzuliegen und gemessen zu werden. Strukturen der zusätzlichen Systeme sind in Abbildung 5.33 visualisiert und die relativen Energien sind in Tabelle 5.26 zusammengefasst. Bei den relativen Energien wird davon ausgegangen, dass das katalytisch wirkende Wasserstoffatom vor Beginn des Mechanismus bereits adsorbiert auf der Oberfläche vorlag und sich in keinem Kontakt mit dem Molekül befand.

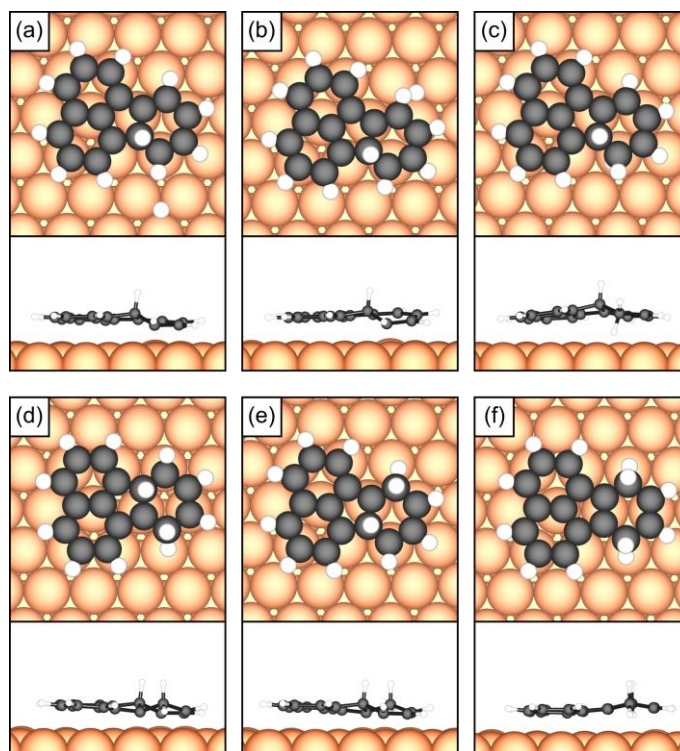


Abbildung 5.33: Adsorptionsstrukturen der zusätzlichen Intermediate von **BPN** zu **FA** auf **Cu(111)**. Die Systeme sind **4 + H (1)** (a), **4 + H (2)** (b), **6** (c), **6' (1)** (d), **6' (2)** (e) und **6''** (f). Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Tabelle 5.26: Energien der zusätzlichen Intermediate nach der zweiten Hypothese relativ zum Eduktzustand aus **BPN** im Vakuum und der sauberen Oberfläche (**1-vac**).

	$\Delta E_R / \text{eV}$
	Cu(111)
4 + H (1)	-3,28
4 + H (2)	-3,41
6	-3,62
6' (1)	-3,25
6' (2)	-3,25
6''	-3,92

Theoretische Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Reaktion von **6** nach **6'** mit einer Reaktionsbarriere von 1,52 eV deutlich zu hoch ist, wie dies bereits bei der ersten Hypothese der Fall war. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass auf der Oberfläche adsorbierte Wasserstoffradikale nicht ausschließlich an das Kohlenstoffatom C15 binden, sondern auch andere Kohlenstoffatome angreifen können. Wenn das Wasserstoffradikal stattdessen das Atom C12 von **4** angreift, entsteht das Intermediat **6' (2)**. Dieses ist achsensymmetrisch zu **6' (1)** und hat einen Energieunterschied von 0,002 eV, kann also als energetisch identisch betrachtet werden. Die Reaktion von **6' (2)** nach **6''** verläuft ebenso identisch zu **6' (1)**.

Die Aktivierungsbarrieren der untersuchten Reaktionsschritte aus den CI-NEB-Berechnungen sind in Tabelle 5.27 zusammengefasst. Reaktionspfade und Übergangszustände befinden sich im Anhang A3.4. Für die Anbindung des adsorbierten Wasserstoffatoms an **4** ist zu beachten, dass dieses Atom vor der Reaktionsbarriere sich zunächst dem Molekül annähern muss, wodurch sich die Gesamtenergie des Systems je nach Position des Wasserstoffatoms verändert. Die Startstrukturen und relativen Energien für diese Reaktion sind daher auch in Abbildung 5.33 und Tabelle 5.26 beigefügt.

Die Reaktionsbarrieren zur Anbindung des Wasserstoffradikals sind verhältnismäßig gering, sodass dies nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Da bei der Reaktion von **4** zu **6** das Wasserstoffradikal mit einem Kohlenstoffradikal kuppelt, ist die Reaktionsbarriere erwartbar gering. Die Barriere von **4** zu **6' (2)** ist deutlich höher, aber dennoch im Bereich der anderen Reaktionsbarrieren in dem Mechanismus. Wie bereits zuvor erwähnt, hat die Reaktion von **6** zu **6' (1)** eine hohe Barriere, da aus einem Molekül ohne ungepaarte Elektronen durch die Reaktion ein zur Oberfläche gebundenes Diradikal wird, was energetisch äußerst ungünstig ist. Umgekehrt ist dieser Effekt aber von Vorteil für die Reaktion von **6' (2)** zu **6''**. Hierbei wird durch die Verschiebung des oop-Wasserstoffatoms aus einem katalytisch erzeugtem Diradikal wieder ein Molekül ohne ungepaarte Elektronen. Dementsprechend ist die Reaktionsbarriere mit 1,15 eV auch deutlich niedriger als die Barriere von **4** zu **4''**. Diese Barriere liegt nahe an der Barriere von **4** zu **4'**, was eine Bedingung ist, damit der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang ist. Eine Berechnung der Reaktion von **6''** zu **4''** wurde ausgelassen, da davon ausgegangen werden kann, dass sich die Barriere der Wasserstoffdissoziation nicht sehr stark von den bereits berechneten unterscheidet und ungefähr zwischen 0,4 eV und 0,7 eV liegen sollte.

Tabelle 5.27: Reaktionsbarrieren zur Dissoziation des oop-Wasserstoffatoms auf Cu(111), welches durch katalytische Addition eines Wasserstoffradikals initiiert wird.

	$\Delta E_{\text{Bar}} / \text{eV}$ Cu(111)
4 (1) → 6	0,32
6 → 6' (1)	1,52
6' (1) → 6''	1,15
4 (2) → 6' (2)	0,70
6' (2) → 6''	1,15

5.3.3 Zusammenfassung und Interpretation

Es wurde die Reaktion von **BPN** zu **FA** auf Cu(111)- und Ag(111)-Oberflächen untersucht. In Abbildung 5.34 sind die vollständigen Reaktionspfade auf der Kupferoberfläche von beiden vorgestellten Hypothesen für die Dehydrierung graphisch visualisiert. Eine entsprechende Darstellung der Daten für die Silberoberfläche ist in Anhang A3.5 zu finden.

Nach der Dissoziation des Bromatoms kommt es zur Bildung von organometallischen Dimeren, welche auf der Silberoberfläche so stabil sind, dass die Reaktionsrate der folgenden Reaktionen sehr niedrig ist. Eine Bildung eines organischen Dimers ist aufgrund der sterischen Hinderung durch das Phenyl nicht möglich. Stattdessen kommt es nach thermischer Aktivierung über einen längeren Zeitraum zu einer C-C Kupplung des radikalischen Kohlenstoffatoms mit einem Kohlenstoffatom des Phenyls. Dadurch verbleibt ein oop-Wasserstoffatom an dem Molekül, welches noch dissoziieren muss, um Fluoranthen zu bilden.

Von dem Intermediat mit dem oop-Wasserstoffatom gibt es zwei experimentell beobachtete Strukturen (**4** und **4'**), wovon **4'** eine um etwa 0,2 eV niedriger Energie hat. Diese können durch eine Wasserstoffverschiebung ineinander umgewandelt werden. Berechnungen von Aktivierungsbarrieren haben gezeigt, dass keine direkte Reaktion von dem Intermediat **2**

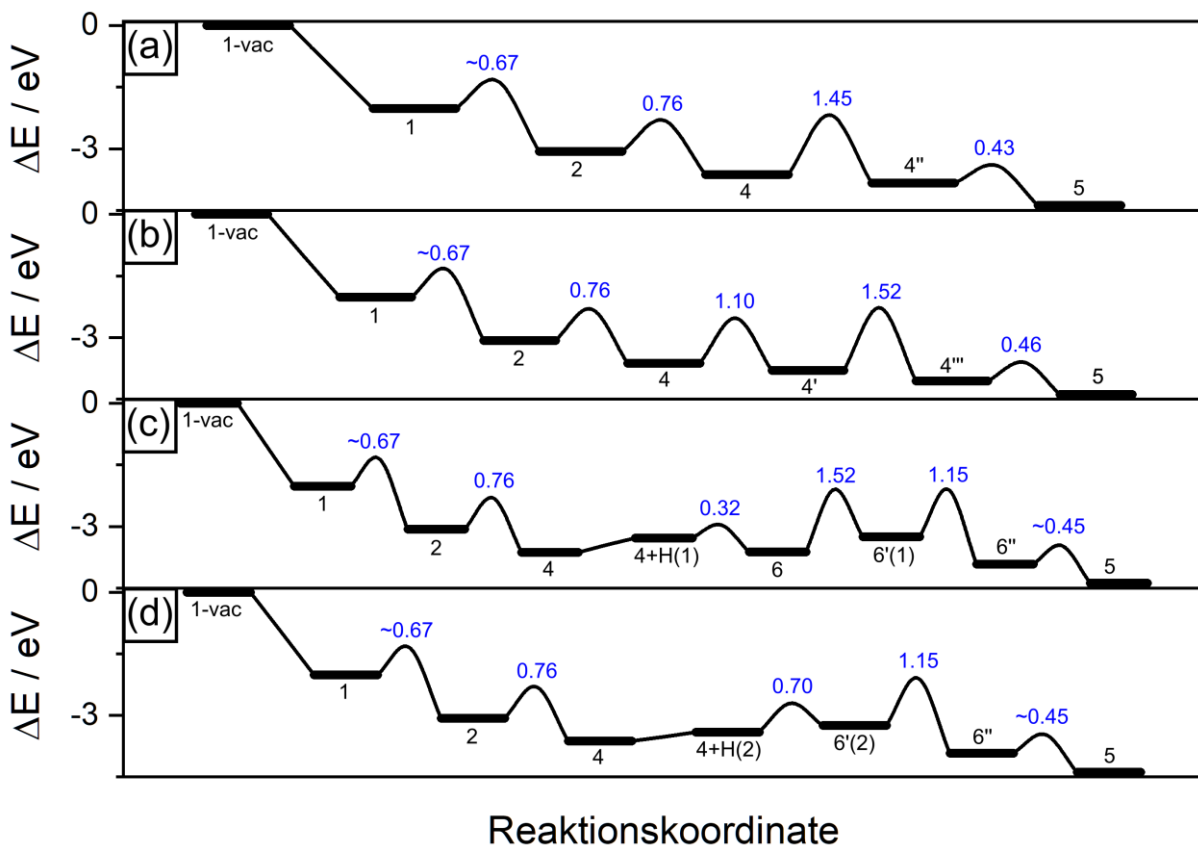


Abbildung 5.34: Reaktionspfade von **BPN** im Vakuum zu **FA** auf einer Cu(111)-Oberfläche. Die Reaktionsbarrieren sind in blau angegeben. (a) und (b) entsprechen der ersten Hypothese zur Dissoziation mit (b) und ohne (a) $4 \rightarrow 4'$ Wasserstoffverschiebung. (c) und (d) entsprechen der zweiten Hypothese mit dem katalytischen Angriff an C15 (c) oder an C12 (d). Die Reaktion $1 \rightarrow 2$ wurde nicht für **BPN** berechnet, sondern von **IBrNp** übernommen, da nur geringe Unterschiede in der Barriere zu erwarten sind. Auch $6'' \rightarrow 5$ wurde nicht berechnet, da ähnliche Barrieren zu erwarten sind wie für $4'' \rightarrow 5$, $4''' \rightarrow 5$ und $6'(2) \rightarrow 4+H(2)$.

zu $4'$ stattfindet, sondern zunächst 4 gebildet wird. Die darauffolgende Wasserstoffverschiebung zu $4'$ hat eine Aktivierungsbarriere von 0,90 eV auf Ag(111) und 1,10 eV auf Cu(111). Die Wechselwirkung mit der Metalloberfläche sorgt dabei für eine Stabilisierung der Systeme, was die Barriere erhöht.

Um ein Wasserstoffatom von dem Molekül zur Oberfläche zu dissoziieren und das Fluoranthren zu erhalten, muss sich ein Wasserstoffatom in der Nähe der Oberfläche befinden. Dies ist für das oop-Wasserstoffatom allerdings nicht der Fall, da es von der Oberfläche weg zeigt. Die erste Hypothese zum Dehydrierungsmechanismus verläuft daher zunächst über eine Verschiebung des oop-Wasserstoffatoms (4 zu $4''$ oder $4'$ zu $4'''$). Dadurch wird ein anderes Wasserstoffatom zur Oberfläche gedrückt und kann über eine kleine Aktivierungsbarriere zur Oberfläche dissoziieren. Allerdings liegen die Barrieren für die initiale Verschiebung des oop-Wasserstoffatoms im Bereich von 1,4 eV und sind daher zu hoch, um die experimentellen Beobachtungen zu erklären.

Eine andere Möglichkeit zur Dehydrierung verläuft über eine katalytische Aktivierung von 4 durch ein auf der Oberfläche gebundenes Wasserstoffradikal. Solch ein Atom kann an das radikalische Kohlenstoffatom des Moleküls binden, wodurch 6 experimentell beobachtet werden konnte. Wenn das zusätzliche Wasserstoffatom stattdessen an ein anderes Kohlenstoffatom bindet, kann das Diradikal $6'$ gebildet werden. Dadurch wird das Molekül destabilisiert und die Barriere für die Wasserstoffverschiebung des oop-Wasserstoffatoms wird auf Kupfer auf 1,15 eV reduziert und $6''$ kann gebildet werden. Bei dieser Barriere liegt die Halbwertszeit dieser Reaktion erster Ordnung basierend auf der Eyring Gleichung bei ungefähr 642 Stunden, wohingegen sie bei einer Barriere von 1,45 eV bei 70 Millionen Stunden liegen würde.¹⁰ Die Barrieren für die Anbindung und die Dissoziation der Wasserstoffatome sind vergleichsweise gering. Unter den untersuchten potenziellen Reaktionsmechanismen für die Dissoziation des oop-Wasserstoffatoms erscheint dieser Mechanismus daher als der Vielversprechendste. Er erklärt auch, warum die Reaktionsrate bei einem höheren Bedeckungsgrad zunimmt, weil im Verlauf der Reaktion mehr Wasserstoffradikale auf der Oberfläche vorliegen und sich die Reaktion daher bis zu einem gewissen Grad selbst beschleunigt.

5.4 Einfluss der Adsorptionsposition auf den Mechanismus von BBPN

In diesem Abschnitt wird die Reaktion von **BBPN** zu **FA** auf Ag(111)-Oberflächen betrachtet. Dabei werden zunächst die einzelnen Intermediate in Abschnitt 5.4.1 basierend auf der relativen Energie der Systeme miteinander verglichen. Dies wird in Abschnitt 5.4.2 zu einzelnen Reaktionspfaden zusammengeführt und im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen analysiert. Die Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 5.4.3.

5.4.1 Intermediate

Von den im Anhang A4.1 dargestellten Adsorptionsstrukturen werden hier nur die jeweils energetisch niedrigsten Strukturen betrachtet. Eine Ausnahme ist dabei das **PN-1,2R**, da hierbei zwei Adsorptionsstrukturen in der MD-Simulation regelmäßig auftreten, welche für den Reaktionsmechanismus beide bedeutsam sind. Die relativen Energien der Intermediate ausgehend von **BBPN** im Vakuum und einer reinen Ag(111)-Oberfläche sind in Tabelle 5.28 zusammen mit relevanten strukturellen Eigenschaften der Systeme zusammengefasst. Die entsprechenden Strukturen der Systeme sind in Abbildung 5.35 visualisiert.

Die zentrale Beobachtung aus den experimentellen Untersuchungen der Reaktion von **BBPN** zu **FA** ist, dass die initiale Orientierung des Moleküls bei der Adsorption den weiteren Verlauf der Reaktion bestimmt. Die möglichen adsorbierten Intermediate **BBPN (cis)** und **BBPN (trans)** haben relative Energien zum Eduktzustand von -1,69 eV und -1,61 eV, wobei die relative Energie hierbei der Adsorptionsenergie entspricht, da noch keine Dissoziation der Halogene stattgefunden hat. Die beiden Adsorptionsstrukturen liegen daher energetisch nahe beieinander, wobei **BBPN (cis)** aufgrund der dispersiven Wechselwirkungen der planaren und oberflächennahen Struktur energetisch etwas günstiger ist als **BBPN (trans)**. Zudem ist die Deformation von **BBPN (trans)** stärker ausgeprägt, da eine sterische Repulsion zwischen dem phenylgebundenen Bromatom und der Oberfläche vorliegt. Allerdings ist bei niedrigen Temperaturen eine Transformation von **BBPN (trans)** in **BBPN (cis)** äußerst unwahrscheinlich, da dafür das Molekül um 180° rotiert werden müsste, was eine nahezu vollständige Desorption von der Oberfläche erfordern würde. Dementsprechend sollten beide Adsorptionsstrukturen nach Auftragen der Moleküle auf der Oberfläche ungefähr gleichmäßig verteilt vorliegen.

Wenn das erste Bromatom, welches durch thermische Anregung oder einen Spannungstoß durch das STM von dem Molekül dissoziiert wird, sich zuvor an dem Naphthyl befand, entstehen die Intermediate **BPN-1R (cis)** und **BPN-1R (trans)**. Welches Intermediat gebildet wird hängt dabei von der initialen Adsorptionsstruktur ab. Die relative Energie unter Berücksichtigung des abgetrennten Bromatoms als **Ag-Br** (siehe Abschnitt 5.1.3.1) beträgt -1,71 eV und -1,75 eV. Dementsprechend ist der Energiegewinn durch die Dissoziation dieses Bromatoms gering. Dies entspricht auch den Untersuchungen aus Abschnitt 5.1.2, wobei für dieses Molekül die Dissoziationsenergie niedriger ist als für **Ag-1Br-Np**, da durch die Entfernung des Bromatoms eine deutliche Relaxation des Phenyls erreicht werden kann. Bei **BPN-1R (cis)** liegt das am Phenyl gebundene Bromatom über dem oberflächengebundenen Kohlenstoffradikal, wohingegen bei **BPN-1R (trans)** das Bromatom direkt mit der Oberfläche wechselwirkt, weshalb **BPN-1R (trans)** energetisch leicht günstiger ist als **BPN-1R (cis)**.

Tabelle 5.28: Energien relativ zum Eduktzustand sowie strukturelle Eigenschaften der Intermediate von **BBPN**. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und der obersten Schicht der Metalloberfläche ($\overline{C-M_{surf}}$), die Abstände der Halogenatome zur obersten Schicht der Metalloberfläche ($X-M_{surf}$), die Bindungslänge zwischen den radikalischen Kohlenstoffatomen und den bindenden Metallatomen ($C_{Rad}-M$) und die Distanz (z-Richtung) um die das bindende Metallatom aus der Oberfläche herausgezogen wird ($M-M_{surf}$) sind angegeben.

	$\Delta E_R /$ eV	Abstände / Å						
		$\overline{C-}$ $\overline{M_{surf}}$	$C_{Rad1}-M$	$C_{Rad2}-M$	X_1- $\overline{M_{surf}}$	X_2- $\overline{M_{surf}}$	M_1- $\overline{M_{surf}}$	M_2- $\overline{M_{surf}}$
BBPN (cis)	-1,69	3,710	(-)	(-)	3,020	6,436	(-)	(-)
BBPN (trans)	-1,61	4,163	(-)	(-)	3,115	2,663	(-)	(-)
BPN-1R (cis)	-1,71	3,133	2,233	(-)	(-)	4,618	0,330	(-)
BPN-1R (trans)	-1,75	3,275	2,245	(-)	(-)	2,552	0,293	(-)
BPN-2R	-2,19	3,385	(-)	2,171	2,982	(-)	(-)	0,145
PN-1,2R (1)	-2,06	3,191	2,263	2,177	(-)	(-)	0,485	0,016
PN-1,2R (2)	-2,23	3,079	2,162	2,226	(-)	(-)	0,106	0,155
Dimer (1)	-4,32	3,243	2,145	2,123	(-)	(-)	(-)	(-)
Dimer (2)	-4,32	3,309	2,163	2,164	(-)	(-)	(-)	(-)
FA	-5,34	3,117	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

Wenn allerdings zuerst das Bromatom am Phenylring dissoziiert wird, entsteht das Intermediat **BPN-2R** unabhängig von der initialen Adsorptionsstruktur. Dieses ist auch mit einer relativen Energie von -2,19 eV energetisch deutlich günstiger als die **BPN-1R** Intermediate. Der Grund dafür liegt in der Struktur des organometallischen Intermediats. Der kleinere Phenylring hat keine starke dispersive Wechselwirkung mit der Oberfläche und kann vertikal an die Oberfläche binden, was für den Orbitalüberlapp zwischen dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindendem Silberatom äußerst günstig ist. Dies zeigt sich an der Bindungslänge zwischen diesen beiden Atomen ($C_{Rad}-M$), welche für **BPN-2R** kürzer ist als für die beiden

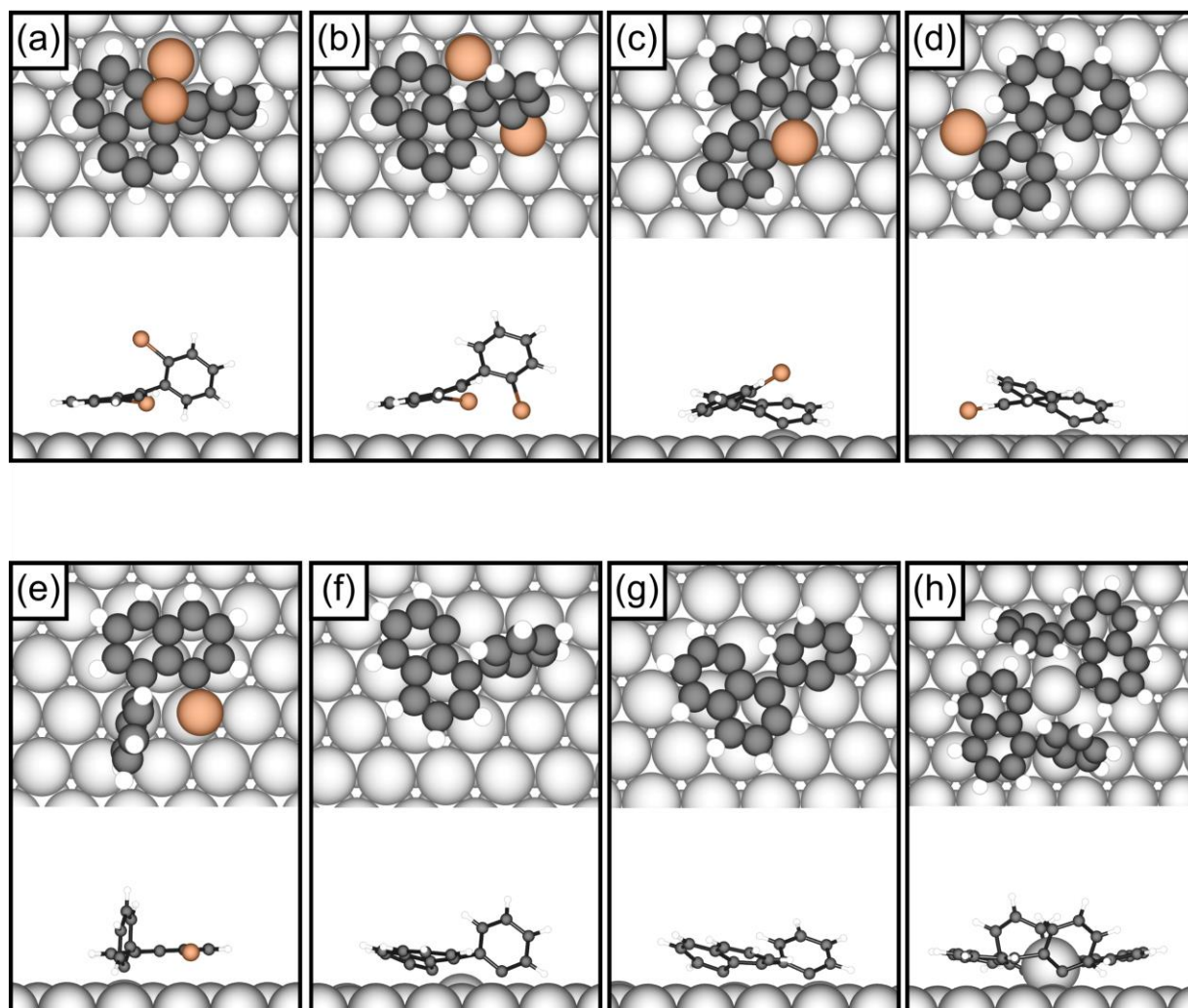


Abbildung 5.35: Adsorptionsstrukturen der Intermediate von **BBPN**. Die Systeme sind **BBPN (cis)** (a), **BBPN (trans)** (b), **BPN-1R (cis)** (c), **BPN-1R (trans)** (d), **BPN-2R** (e), **PN-1,2R (1)** (f), **PN-1,2R (2)** (g), **Dimer** (h). Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

BPN-1R. Zudem wird das bindende Metallatom deutlich weniger aus der Oberfläche herausgezogen ($M_1 - \overline{M}_{\text{surf}}$), was aus der besseren Orientierung des radikalischen Kohlenstoffatoms resultiert. Des Weiteren liegt das Naphthyl planar auf der Oberfläche ohne signifikante Deformation, was für eine optimale dispersive Wechselwirkung sorgt.

Nach Dissoziation beider Bromatome liegt das oberflächenstabilisierte Diradikal **PN-1,2R** vor. Hierbei zeigten sich in der MD-Simulation zwei verschiedene Adsorptionsstrukturen, welche regelmäßig auftraten. Bei **PN-1,2R (1)** ist das Radikal am Phenyl an ein Silberatom gebunden, welches direkt neben dem Silberatom liegt, an welches das Radikal am Naphthyl gebunden ist. Beide Radikale liegen somit nur ein Silberatom voneinander entfernt. Bei **PN-1,2R (2)** hingegen liegen die zwei bindenden Silberatome diagonal zueinander und sind keine direkten Nachbarn. Der Übergang von **PN-1,2R (1)** zu **PN-1,2R (2)** und umgekehrt erfolgt durch Rotation des Phenylrings um die Einfachbindung zu dem Naphthyl. Beide Intermediate sind energetisch günstiger als **BPN-1R** und ungefähr gleich zu **BPN-2R**. Von den beiden Diradikalen hat jedoch **PN-1,2R (1)** eine um 0,17 eV höhere Energie, da mehr mechanische Spannung in der Struktur vorhanden ist als in der energetisch günstigeren **PN-1,2R (2)** Struktur.

Die Diradikale können im weiteren Verlauf durch thermische Anregung auf der Oberfläche diffundieren und organometallische **Dimere** bilden, welche über ein Adatom miteinander verbunden sind. Die relative Energie von $-4,32$ eV ist der gemittelte Wert für ein Monomer. Dies zeigt, dass das **Dimer** im Vergleich zu **PN-1,2R** enorm stabil ist. Dafür gibt es mehrere Gründe. Zum einen binden die Naphthyle an ein Adatom, was bereits eine stärkere Bindung ist als die Bindung zu einem Atom in der Ebene. Aber, wie in Abschnitt 5.1.5.2 dargelegt, haben insbesondere über Silberadatom gebundene organometallische Dimere eine besonders starke Bindung. Zudem erlaubt der größere Adsorptionsabstand zwischen Naphthyl und Oberfläche, dass die Phenyle nahezu vertikal auf der Oberfläche stehen können, was wie bei **BPN-2R** energetisch günstig ist. Daraus folgt auch, dass die Deformation der Diradikale niedriger ist als bei **PN-1,2R**, was ebenfalls die Stabilität des Systems erhöht. Dementsprechend entstehen experimentell bei thermischer Anregung des Systems nach kurzer Zeit **Dimere**, welche erst nach einer langen Phase der Erwärmung in das Reaktionsprodukt **FA** übergehen. Eine intermolekulare C-C Kupplung ist hier aufgrund der sterischen Repulsion durch die Phenyle nicht möglich.

Die relative Energie von auf Ag(111) adsorbiertem **FA** beträgt in diesem System $-5,34$ eV, was energetisch günstiger ist als das organometallische **Dimer** und somit über längeren Zeitraum eine langsame Umwandlung von dem **Dimer** nach **FA** ermöglicht. Auf eine detaillierte Betrachtung von **FA** wird im Folgenden aus Gründen der Redundanz verzichtet, da dieses Molekül bereits in Abschnitt 5.3 untersucht wurde.

Des Weiteren kann auch die Adsorptionsenergie von einigen der Intermediate betrachtet werden. In Tabelle 5.29 ist die Adsorptionsenergie separiert in den dispersiven Anteil aus der D3 (BJ) Korrektur und Anteil der DFT-Energie dargestellt. Da für die Adsorptionsenergie das jeweilige Intermediat relaxiert im Vakuum als Referenz verwendet wird, entfallen die Intermediate von **PN-1,2R**, da diese im Vakuum direkt zu **FA** relaxiert sind.

BBPN (cis), **BBPN (trans)** und **FA** sind jeweils nur physisorbiert an die Oberfläche gebunden, sodass der DFT-Anteil repulsiv ist und die Bindung ausschließlich aus der dispersiven Wechselwirkung erfolgt. Bei **BPN-1R (cis)** und **BPN-1R (trans)** ist der Anteil aus der Dispersionskorrektur gegenüber **BBPN (cis)** und **BBPN (trans)** verstärkt, was aus der kleineren Adsorptionsdistanz resultiert. Zusätzlich liegt zudem eine kovalente Wechselwirkung durch die

Tabelle 5.29: Adsorptionsenergien der Intermediate von **BBPN**. Die Adsorptionsenergien werden in den DFT-Anteil und die dispersive Wechselwirkung zerlegt, die sich aus der D3 (BJ)-Dispersionskorrektur ergibt.

	$\Delta E_{\text{Ads}} / \text{eV}$		
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)
BBPN (cis)	-1,69	0,15	-1,84
BBPN (trans)	-1,62	0,14	-1,77
BPN-1R (cis)	-2,85	-0,75	-2,10
BPN-1R (trans)	-2,87	-0,77	-2,10
BPN-2R	-3,63	-1,51	-2,12
FA	-1,82	0,12	-1,94

Bindung des Kohlenstoffradikals mit dem Silberatom vor, was sich in der negativen DFT-Energie zeigt. Bei **BPN-2R** ist die dispersive Wechselwirkung sehr ähnlich zu **BPN-1R (cis)** und **BPN-1R (trans)**, die DFT-Energie ist jedoch deutlich niedriger, was auf eine stärkere kovalente Bindung hinweist. Diese ergibt sich aus der vertikalen Orientierung des Phenylrings.

5.4.2 Reaktionspfade

Nachdem bisher auf die Eigenschaften der Intermediate weitestgehend unabhängig voneinander eingegangen wurde, werden im Folgenden einige Reaktionswege und die Thermodynamik der Reaktionen betrachtet. Die vier Reaktionswege ergeben sich aus Abbildung 4.10 (a) und unterscheiden sich in der Anfangsorientierung [**BBPN (cis)** oder **BBPN (trans)**] und der ersten Dissoziation eines Halogens (**BPN-1R** oder **BPN-2R**). Die Energetik der Reaktionswege ist in Abbildung 5.36 dargestellt. In Reaktionsweg A ist das System nach der Adsorption zunächst im Zustand **BBPN (cis)**. Durch Entfernung des am Naphthyl gebundenen Bromatoms entsteht **BPN-1R (cis)**. Dies führt in der Energie des Systems zu einer nur geringen Änderung, da das Intermediat bei **BPN-1R (cis)** vergleichsweise schwach an die Ag(111)-Oberfläche bindet. Basierend auf den experimentellen Beobachtungen (siehe Abbildung 4.10) führt eine Dissoziation des zweiten Bromatoms zur direkten Bildung des Produkts **FA** und es konnte kein cis-Diradikal gefunden werden. Um dies theoretisch zu überprüfen, wurde das verbleibende Brom-

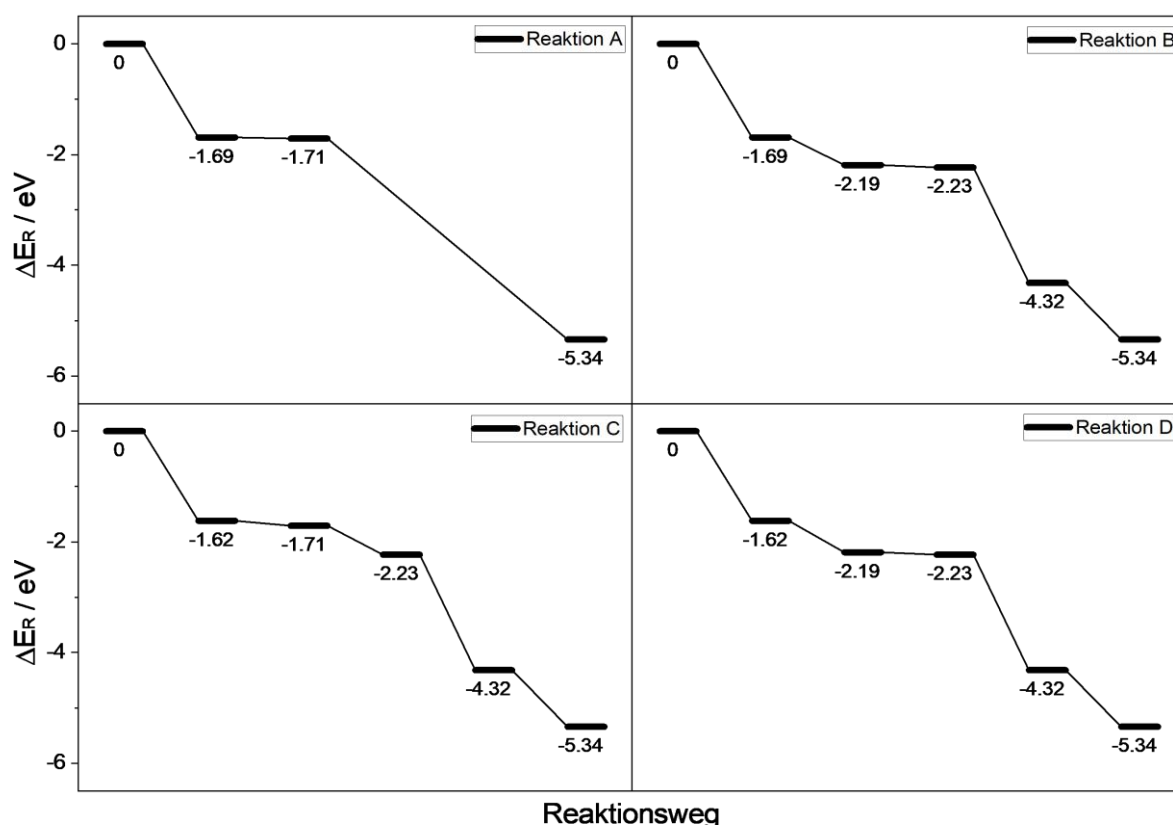


Abbildung 5.36: Reaktionspfade der Reaktion von **BBPN** in Gasphase zu **FA** ohne Reaktionsbarrieren. (a) **BBPN (cis)** → **BPN-1R (cis)**, (b) **BBPN (cis)** → **BPN-2R**, (c) **BBPN (trans)** → **BPN-1R (trans)**, (d) **BBPN (trans)** → **BPN-2R**.

atom von **BPN-1R (cis)** entfernt und eine Relaxation der Struktur durchgeführt. Diese resultierte nicht in der Bildung eines an der Oberfläche gebundenen Diradikals, sondern direkt in der Bildung des Produkts **FA**. Der Vorgang ist in Abbildung 5.37 schematisch dargestellt. Durch die räumliche Nähe der Radikale miteinander ist eine Reaktionsbarriere zur C-C Kupplung praktisch nicht existent.

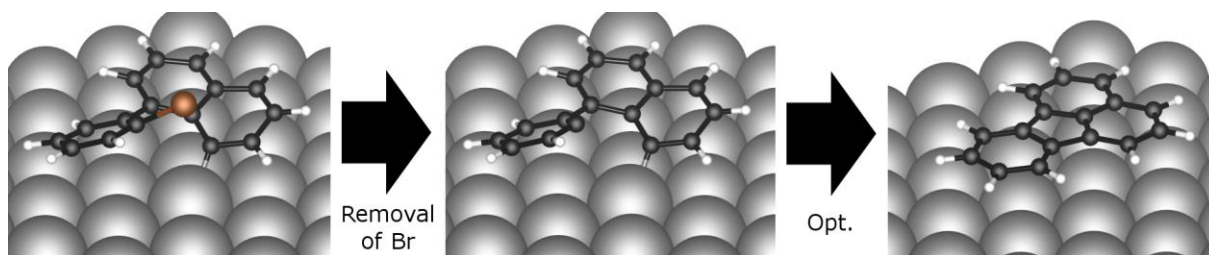


Abbildung 5.37: Struktur von **BPN-1R (cis)** (a) und nach Entfernung des Bromatoms (b). Optimierung von (b) mit CG-Algorithmus führt zu **FA** (c). Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Reaktion B beginnt ebenfalls mit der Adsorption als **BBPN (cis)**, jedoch wird als erstes das Bromatom am Phenyl dissoziiert. Dies wäre die thermodynamisch bevorzugte Reaktion, da das System **BPN-2R** eine niedrigere Energie hat als **BPN-1R (cis)**. Allerdings ist das Bromatom am Phenyl in **BBPN (cis)** nicht im direkten Kontakt mit der Oberfläche, weshalb es fraglich ist, ob diese Reaktion auch thermisch induziert werden kann. Durch spannungsinduzierte Dissoziation liegen die Intermediate **BPN-1R (cis)** und **BPN-2R** experimentell in etwa gleichem Verhältnis vor. Für die thermisch induzierte Reaktion kann dieses Verhältnis aufgrund der Diffusion der Moleküle nicht ermittelt werden. Es kann jedoch aufgrund der Entfernung zur Oberfläche davon ausgegangen werden, dass die Bildung von **BPN-2R** aus **BBPN (cis)** eher unwahrscheinlich ist.

Nach der Bildung von **BPN-2R** wird das zweite Bromatom dissoziiert. Experimentell wurde an dieser Stelle nur die Bildung von **PN-1,2R (2)** gefunden, obwohl prinzipiell durch Rotation des Phenylrings in die andere Richtung auch die direkte Bildung von **FA** möglich sein könnte. Die Vermutung liegt nahe, dass durch die Geometrie von **BPN-2R** kein direkter Kontakt zwischen den zwei Radikalen nach der Dissoziation des zweiten Bromatoms erfolgt (im Gegensatz zu **BPN-1R (cis)**) und sich daher ein oberflächenstabilisiertes Diradikal bildet. Eine MD-Simulation ausgehend von **BPN-2R**, von dem das Bromatom entfernt wurde, scheint dies zu bestätigen. Das Naphthyl krümmt sich zur Oberfläche, wodurch Spannung im Molekül entsteht, die durch ein Abknicken des Phenyls in die trans-Orientierung reduziert wird. Die Bewegung des Moleküls in der MD-Simulation ist in Ausschnitten in Abbildung 5.38 dargestellt.

Reaktion C und Reaktion D starten beide von der Adsorptionsstruktur **BBPN (trans)**, bei welchem beide Bromatome direkt mit der Oberfläche wechselwirken. In Reaktion C erfolgt zuerst die Dissoziation von dem an dem Naphthyl gebundenem Bromatom, was zu **BPN-1R (trans)** führt. Von hier führt die Dissoziation des zweiten Bromatoms eindeutig zum Intermediat **PN-1,2R (2)**. In Reaktion D dissoziiert zuerst das am Phenyl gebundene Bromatom, was zu **BPN-2R** und damit demselben Reaktionsverlauf wie in Reaktion B führt.

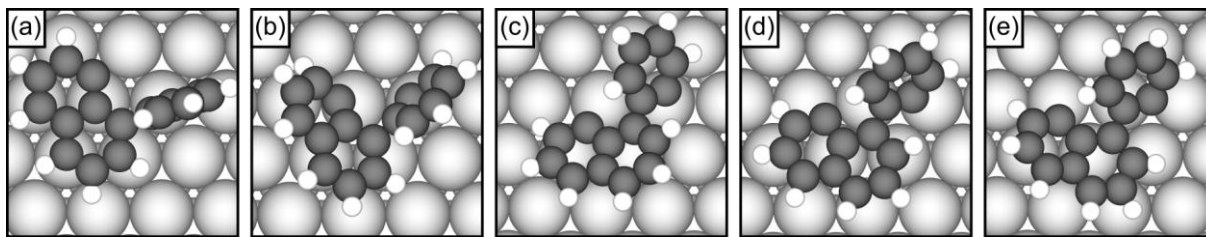


Abbildung 5.38: Strukturen einer MD-Simulation von **PN-1,2R**. Zunächst liegt die Struktur von **BPN-2R** ohne das Bromatom vor (a); das radikalische Kohlenstoffatom orientiert sich zur Oberfläche (b); das Naphthyl rotiert und das Phenyl wechselt in *trans*-Orientierung [**PN-1,2R (1)**] (c); das Naphthyl wechselt das bindendes Metallatom (d,f). Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

Alle drei Reaktionen B bis D führen zu dem Intermediat **PN-1,2R (2)**. Bei den spannungsinduzierten Untersuchungen bei Tieftemperatur ist die Reaktion an dieser Stelle vorbei. Bei der thermisch angeregten Reaktion diffundieren die Diradikale über die Oberfläche und bilden dabei organometallische **Dimere**, welche über ein Adatom gebunden sind. Theoretisch erklärt sich die Bildung von Dimeren aus dem großen Energiegewinn, der dadurch erreicht wird. Die relative Energie im Vergleich zu einem an der ebenen Oberfläche gebundenen **PN-1,2R** ist über 2 eV niedriger für das im Dimer gebundene Diradikal.

Als letzter Schritt der Reaktionen B bis D muss das Diradikal durch C-C Kupplung zum Produkt **FA** reagieren. Vorläufige Untersuchungen dieser Reaktionsbarriere sind in Anhang A4.2 aufgeführt. Es ist aus den experimentellen Untersuchungen nicht ersichtlich, ob diese Reaktion am Adatom stattfindet oder nach erfolgter Dissoziation vom Adatom auf der ebenen Oberfläche.

5.4.3 Zusammenfassung und Interpretation

Es wurde die Reaktion von **BBPN** zu **FA** auf einer Ag(111)-Oberfläche untersucht. Basierend auf den experimentellen Messungen der Intermediate wurden Adsorptionsstrukturen der Intermediate erstellt und miteinander verglichen. Es wurden die strukturellen und energetischen Unterschiede der verschiedenen Intermediate betrachtet, wobei insbesondere der Vergleich zwischen **BPN-1R (cis)** und **BPN-2R** starke Unterschiede in der relativen Energie basierend auf der Stärke der kovalenten Wechselwirkung zeigt. Die verschiedenen Reaktionswege wurden thermodynamisch miteinander verglichen und diskutiert. Es konnte nachgewiesen werden, dass die direkte Bildung von **FA** ausgehend von **BPN-1R (cis)** auf die strukturelle Anordnung der Radikale zurückzuführen ist. Weiterhin legen MD-Simulationen (GFN1-xTB) nahe, dass **BPN-2R** aufgrund von Spannungen im Molekül nach der zweiten Dissoziation zu **PN-1,2R (2)** relaxiert und nicht direkt **FA** bildet, was den experimentellen Beobachtungen entspricht.

5.5 AFM-Simulationen

In den Abschnitten 5.3 und 5.4 wurden bereits Simulationen von AFM- und STM-Messungen basierend auf wissenschaftlichen Standardmethoden, wie dem *Probe Particle Model* und dem Tersoff-Hamann Ansatz, durchgeführt. Dabei werden statische Strukturen aus DFT-Rechnungen verwendet. Im Folgenden soll eine Variante der AFM-Simulation getestet werden, bei der die Energien eines Systems aus Substrat und Spitze für verschiedene Positionen der Spitze verwendet werden. Dabei wird das Molekül für die verschiedenen Positionen der Spitze mit relaxiert, was beispielsweise bei dem *Probe Particle Model* nicht der Fall ist.

5.5.1 Vergleich der Abstände zwischen Spitze und Substrat bei AFM-xTB

Zunächst wird der Einfluss der Position der Spitze für AFM-xTB auf das resultierende Bild betrachtet. Dazu wurde das Modellsystem **Cu-5** verwendet, da dieses sich aufgrund der planaren Struktur gut visualisieren lässt. In Abbildung 5.39 sind die AFM-Bilder für Simulationen auf drei verschiedenen Abständen zwischen Spitze und Oberfläche dargestellt. Der Abstand wurde durch eine Kraft-Abstand-Kurve der Spitze über dem niedrigsten Kohlenstoffatom ermittelt und beträgt $8,9 \text{ \AA}$. Der Abstand ist definiert zwischen dem untersten Kupferatom der AFM-Spitze und der obersten Kupferlage der Oberfläche. Die anderen Bilder wurden mit einem jeweils $0,2 \text{ \AA}$ größerem oder kleinerem Abstand simuliert.

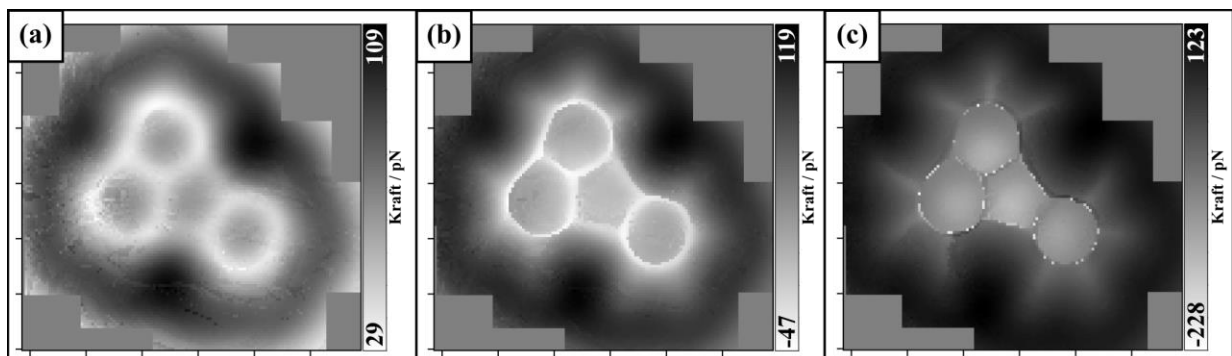


Abbildung 5.39: AFM-Bilder von **Cu-5**, welche mittels AFM-xTB simuliert wurden. Der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche beträgt $9,1 \text{ \AA}$ (a), $8,9 \text{ \AA}$ (b) und $8,7 \text{ \AA}$ (c).

Wie an Abbildung 5.39 zu erkennen ist, ist die Simulation sehr empfindlich bezüglich des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche und geringe Unterschiede haben einen deutlichen Einfluss auf die Bilder. Für den größeren Abstand [Abbildung 5.39 (a)] sind die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen verschwommen und die Wasserstoffatome sind nicht sichtbar. Der van-der-Waals Schatten, bei dem es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche kommt, ist hier um den Nahbereich des Moleküls beschränkt und daher gut sichtbar. In Abbildung 5.39 (b) ist das Molekül mit dem optimalen Abstand dargestellt. Die Bindungen der Kohlenstoffatome sind hier klar erkennbar und auch die Wasserstoffatome werden als schwächere repulsive Wechselwirkungen erkannt. Die repulsiven Kräfte sind mit max. -47 pN stärker als für den größeren Abstand mit -29 pN . Bei dem geringeren Abstand in Abbildung 5.39 (c) nimmt die Anzahl der Bildartefakte zu. Die Kohlenstoffbindungen können nicht mehr durchgehend dargestellt werden, da die Deformation der Spitze durch Abknicken des CO-Moleküls über der Bindung direkt die Richtung ändert. Dadurch kann nicht für jeden

Punkt die maximale Kraft gemessen werden, bei der das CO-Molekül senkrecht über der Bindung positioniert wäre. Für die Punkte, für welche das möglich ist, beträgt die maximale repulsive Kraft -228 pN, was deutlich über den anderen Werten liegt. Die maximale attraktive Kraft ändert sich hingegen für die drei Abstände von 109 pN bis 123 pN nicht signifikant. Zudem wirkt eine repulsive Kraft ebenfalls auf die Spitze, wenn diese sich innerhalb einer der Ringe bei geringerem Abstand befindet. Die Positionen der Wasserstoffe sind bei geringem Abstand sehr deutlich als repulsive Linien zu erkennen. Basierend auf diesen Ergebnissen hat sich die Vermutung bestätigt, dass der durch die Kraft-Abstand-Kurve ermittelte Abstand in dem besten AFM-Bild resultiert, da die kovalenten Bindungen klar erkennbar und scharf dargestellt sind und ohne ersichtliche Bildartefakte.

5.5.2 Vergleich von AFM-xTB, AFM-DFT und AFM-PPM

Nun werden die mit verschiedenen Methoden simulierten AFM-Bilder miteinander und mit experimentellen Ergebnissen¹⁰ verglichen. Für AFM-xTB und AFM-DFT ist die Kraft geplottet und für die experimentellen Messungen und AFM-PPM die Frequenzverschiebung, welche von der Kraft abhängt (siehe Abschnitt 3.5.4.2). In Abbildung 5.40 sind die simulierten und experimentellen AFM-Bilder für **Cu-2** dargestellt.

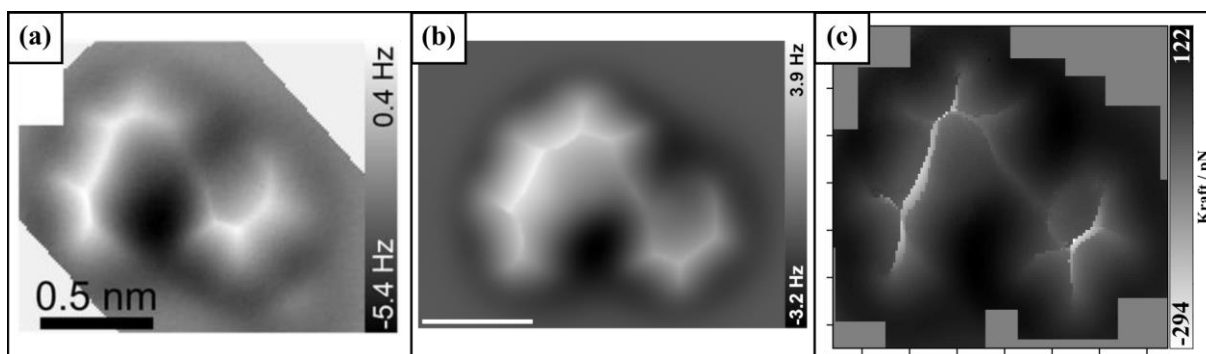


Abbildung 5.40: AFM-Bilder von **Cu-2**. (a) experimentelle AFM-Messung, (b) AFM-PPM, (c) AFM-xTB.

Das Grundgerüst des oberflächengebundenen Phenyl-naphthyl in **Cu-2** ist auf allen AFM-Bildern ersichtlich. Die Kohlenstoffatome an den Rändern sind deutlich als weiße Linien zu erkennen und das Phenyl und das Naphthyl können voneinander unterschieden werden. Auch die Wasserstoffatome sind in allen drei Bildern zu erkennen. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich bei den attraktiven Kräften, für die im Experiment und in der Simulation mit dem *Probe-Particle-Model* ein deutlicher schwarzer Schatten an der Position des Radikals, welches an die Oberfläche bindet, zu erkennen ist. Die Umgebung des Moleküls ist entsprechend heller in der Darstellung. In der AFM-xTB Simulation ist die attraktive Kraft der Spitze über dem Radikal nicht signifikant stärker als in der Umgebung des Moleküls, wodurch der Hintergrund dunkler dargestellt ist. Zudem ist die Auflösung bei AFM-xTB geringer als bei AFM-PPM und stärker verpixelt. Im direkten Vergleich gibt die AFM-PPM Simulation die experimentelle Messung besser wieder.

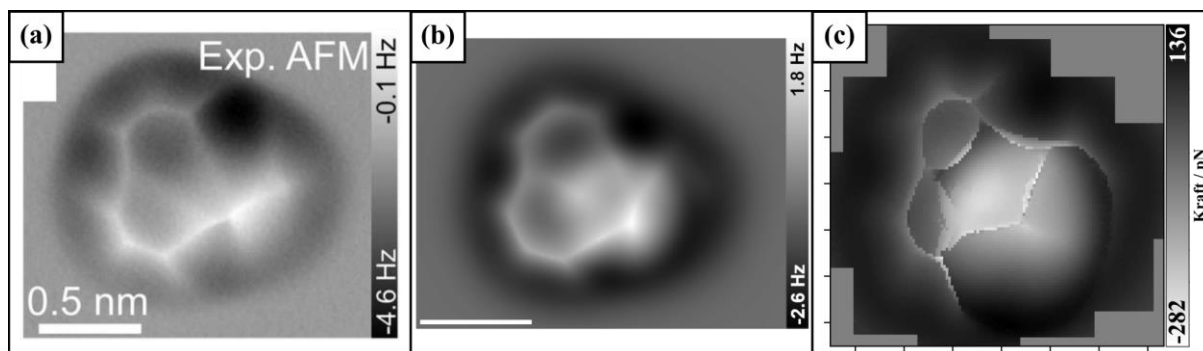


Abbildung 5.41: AFM-Bilder von **Cu-4**. (a) experimentelle AFM-Messung, (b) AFM-PPM, (c) AFM-xTB.

In Abbildung 5.41 sind die AFM-Bilder **Cu-4** dargestellt. Im Gegensatz zu den Bildern von **Cu-2** gibt es hier deutliche Unterschiede zwischen der Visualisierung des Kohlenstoffgerüsts. Das adsorbierte Molekül besitzt ein Wasserstoffatom, welches aus der Molekülebene herausragt und näherungsweise senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist. Dies sorgt in der experimentellen Messung dafür, dass ein heller Punkt im Bild zu sehen ist und das Phenyl darunter nicht sichtbar ist. In der Folge sind auch die Bindungen des Naphthyls zum Phenyl verzerrt und verblassen unter der stark repulsiven Wechselwirkung mit dem Wasserstoffatom. Mit AFM-PPM kann eine vergleichsweise gute Reproduktion des AFM-Bildes simuliert werden. Das Wasserstoffatom ist als weißer Punkt zu erkennen, der von einem weißen Schatten repulsiver Wechselwirkung umgeben ist und den Ansatz von weiteren Bindungen aufweist. Auch in der AFM-PPM ist das Phenyl nicht mehr erkennbar. Jedoch sind die Bindungen des Naphthyls zum Phenyl weniger verzerrt und die sich in der Ebene befindenden Wasserstoffatome sind nur schwach zu erkennen. Ein deutlich anderes Bild ergibt sich für AFM-xTB. Das senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Wasserstoffatom ist durch den weißen Schatten repulsiver Wechselwirkung zu erkennen. Allerdings nimmt dieser Bereich bei AFM-xTB einen deutlich größeren Teil des Bildes ein. Dadurch sind alle Bindungen in der Umgebung stark verzerrt und manche Bindungen werden deutlicher dargestellt als in der experimentellen Messung sichtbar. Eine Vermutung wäre, dass diese deutliche Verzerrung des Bildes aus einer zu starken Interaktion des Sauerstoffatoms der Spitze mit dem oop-Wasserstoffatom in der GFN1-xTB-Methode resultiert, wodurch der Einfluss des Wasserstoffatoms auf das Gesamtbild deutlich überschätzt wird. Daraus ergibt sich für AFM-xTB insgesamt ein Bild, das sich zwar einzelne Aspekte mit der experimentellen Darstellung teilt, aber auf den ersten Blick ein deutlich anderes Bild ergibt. Die AFM-PPM Simulation eignet sich im Vergleich dazu deutlich besser zur Reproduktion der experimentellen Ergebnisse.

In Abbildung 5.42 sind die AFM-Bilder von **Cu-5** mit verschiedenen Methoden zusammengefasst. Für dieses System wurde auch eine Simulation mittels dem AFM-DFT Ansatz durchgeführt, um einen direkten Vergleich zwischen verschiedenen Methoden der Energieberechnung von dem AFM-xTB und dem AFM-DFT-Ansatz anstellen zu können. Aufgrund des hohen Rechenaufwands wurde eine Simulation basierend auf DFT nur für ein System durchgeführt. Die AFM-DFT-Simulation wurde mit einem Abstand von $9,0 \text{ \AA}$ durchgeführt ($8,9 \text{ \AA}$ für AFM-xTB und AFM-PPM), was jeweils aus einer Energie-Abstand-Kurve als optimaler Abstand ermittelt wurde.

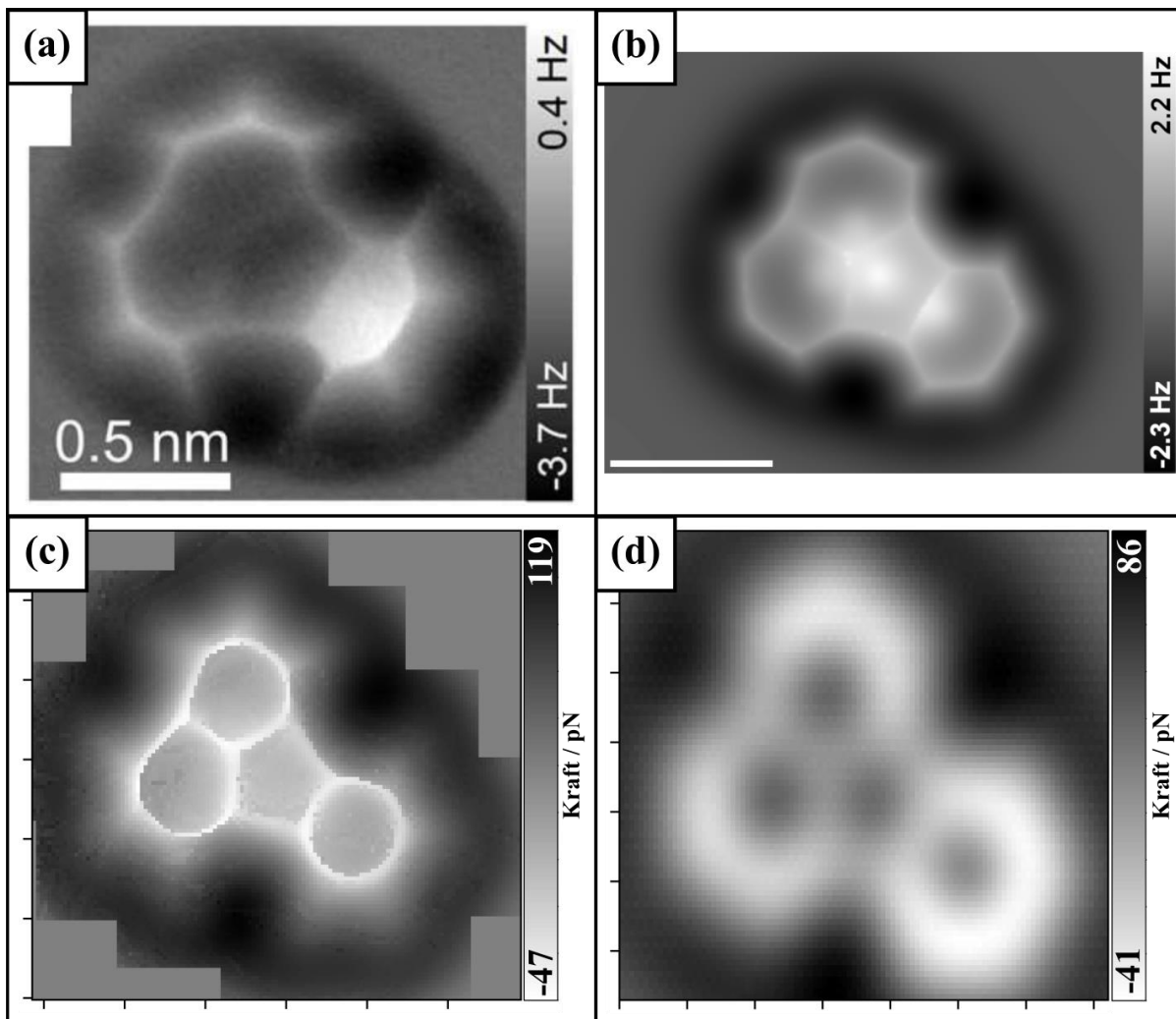


Abbildung 5.42: AFM-Bilder von **Cu-5**. (a) experimentelle AFM-Messung, (b) AFM-PPM, (c) AFM-xTB, (d) AFM-DFT.

In allen vier Bildern ist die Kohlenstoffstruktur gut zu erkennen und für den van-der-Waals Schatten ergeben sich nur geringfügige Unterschiede. Das Molekül Fluoranthene adsorbiert auf der Cu(111)-Oberfläche planar. Dies wird allerdings in dem experimentellen Bild nicht wiedergegeben. Die Bindungen in der Mitte des Moleküls haben eine deutlich reduzierte repulsive Wechselwirkung und sind nur schwach zu erkennen. Dagegen sind die äußeren Bindungen und insbesondere der Phenylbereich stärker repulsiv. Zudem sind die Ringe verzerrt und wirken flach. In der AFM-PPM Simulation kann diese Verzerrung der Ringe gut simuliert werden. Allerdings ist die repulsive Kraft zwischen Bindung und Spitze überall im Molekül ungefähr gleich stark, sodass die schwach repulsiven Bindungen im Zentrum des Moleküls aus dem experimentellen Bild nicht mit AFM-PPM simuliert werden. Im Gegenteil, der Bereich zwischen den Ringen in der AFM-PPM Simulation ist ebenfalls repulsiv, sodass ein heller Fleck in der Mitte des Moleküls sichtbar ist.

In dem Bild von AFM-xTB ist wie auch in der Simulation mit AFM-PPM kein Unterschied in der repulsiven Wechselwirkung der einzelnen Bindungen erkennbar. Die repulsiven Kräfte innerhalb der Ringe sind allerdings im Vergleich zu AFM-PPM reduziert. Ein auffälliger Aspekt der AFM-xTB sind die Verzerrung der Bindungen. Diese führen nicht wie bei AFM-PPM zu einer Abflachung der Ringe, sondern zu einer Abrundung. Die klar erkennbaren Kanten

in dem experimentellen Bild und der AFM-PPM Simulation sind in der AFM-xTB kaum vorhanden und die hexagonalen Ringe wirken in der Darstellung rund. Der genaue Ursprung dieses Effektes ist nicht sicher bekannt, aber es kann vermutet werden, dass er aus der Beweglichkeit des Moleküls auf der Oberfläche resultiert. In den hier verwendeten Methoden und Parametern wird das Molekül nur bei AFM-xTB mit relaxiert, sodass es der Spitze bis zu einem gewissen Grad ausweichen kann, was zu einer Abrundung der Ecken führt. Dieser Effekt müsste dann aber auch im Experiment sichtbar sein. Es ist daher wahrscheinlich, dass GFN1-xTB die Bindung des Moleküls mit der Oberfläche unterschätzt und die Verwendung von nur einer Lage von Kupferatomen die Oberflächenbindung in dem Modellsystem ebenfalls reduziert. Dadurch wäre das Molekül in der Simulation beweglicher als experimentell möglich ist.

Das Bild von AFM-DFT ist generell deutlich gleichmäßiger mit weniger Bildartefakten als AFM-xTB, was auf die höhere Genauigkeit der Methode zurückzuführen ist. Es fällt allerdings auf, dass die Bindungen nicht so scharf dargestellt sind, wie bei den anderen Methoden. Der Abstand zwischen der Oberfläche und Spitze wurde hierbei, wie bei AFM-xTB, aus einer Energie-Abstand-Kurve als der ideale Abstand ermittelt. Allerdings ist nach der vorherigen Optimierung des Systems mit DFT der Abstand zwischen dem Molekül und der Oberfläche $\sim 0.3 \text{ \AA}$ kleiner als nach der Optimierung mit xTB. Dadurch ist der Abstand zwischen Spitze und Molekül größer, was ein Grund für die weniger scharfen Bindungen sein könnte. Dagegen spricht allerdings, dass der optimale Abstand mit dieser Struktur durch einer Energie-Abstands-Kurve ermittelt wurde. Es ist daher wahrscheinlicher, dass der Effekt der unscharfen Bindungen aus einem zu geringen Abknicken des CO-Moleküls der Spitze resultiert, da die Konvergenz der Strukturoptimierung auf 10^{-3} eV reduziert wurde, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Dadurch konvergiert die Strukturoptimierung, bevor das CO-Molekül der repulsiven Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen ausweicht, was der Grund für die scharfen Bindungen in der CO-funktionalisierten AFM ist. Dieser Unterschied zu AFM-xTB und AFM-PPM-Simulationen ist daher wahrscheinlich kein systematisches Problem der Methode, sondern basiert auf mangelnder Genauigkeit der Rechenparameter. Das Bild aus der AFM-DFT-Simulation zeigt aber noch eine weitere Besonderheit. Die Bindungen in der Mitte des Moleküls haben eine schwächere repulsive Wechselwirkung mit der Spitze als die Bindungen am Rand des Moleküls und insbesondere der Bereich des Phenyls ist deutlich heller im Vergleich zum Naphthyl. Dies entspricht exakt dem experimentell beobachteten Trend, der mit AFM-xTB und AFM-PPM-Simulationen bei diesem Abstand zwischen Molekül und Spitze nicht reproduziert werden konnte. Dies könnte ein Resultat der genaueren Beschreibung der Wellenfunktion sein, welche mit DFT basierten Rechnungen möglich ist. Mit AFM-DFT könnten dementsprechend quantenmechanische Effekte korrekt simuliert werden, die der klassischen AFM-PPM und der semiempirischen AFM-xTB nicht zugänglich sind. Es kann allerdings auch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Unterschiede aus dem verschiedenen Abstand zwischen Molekül und Spitze resultieren.

Um die verschiedenen Methoden auf ihren Nutzen hin zu bewerten, bietet sich an dieser Stelle ein Vergleich des Rechenaufwandes der unterschiedlichen Methoden an. Dazu wurden die aufgewendeten Kernstunden auf dem verwendeten Rechencluster „justHPC“²³³ für Teile der Simulationen ermittelt und hochgerechnet. Die Werte sind also nicht exakt und geben einen groben Rahmen des zu erwartenden Aufwandes wieder. Die AFM-PPM Simulationen sind sehr schnell und benötigen in etwa 0,1 - 1 Kernstunden für die hier gezeigten Bilder, sind also auf

einem Knoten eines Hochleistungsrechners in wenigen Minuten abgeschlossen. Die AFM-xTB Simulation benötigt für die hier verwendeten Systeme mit nur einer Schicht von Kupferatomen ca. 7000 Kernstunden. Dies entspricht bei effizienter Parallelisierung unter Verwendung mehrerer Knoten einer Rechenzeit von 1-5 Tagen. Die AFM-DFT Simulation hat einen geschätzten Rechenaufwand von ca. 1.300.000 Kernstunden, was selbst unter optimalen Bedingungen mehreren Monaten entspricht.

Ein Vorteil des AFM-xTB-Ansatz, welcher für den AFM-PPM-Ansatz nicht gegeben und mit dem AFM-DFT-Ansatz nur unter erheblichem Rechenaufwand möglich ist, ist die Betrachtung der Bewegung des Moleküls auf der Oberfläche während der Simulation. Dabei kann es zwar je nach verwendeten Parametern zu einer Überschätzung der Beweglichkeit des Moleküls aufgrund der schwächeren Bindung zur Oberfläche kommen, aber die Daten können dennoch für die Darstellung von qualitativen Trends verwendet werden. In Abbildung 5.43 sind die Verschiebungen in x-Richtung von zwei Atomen aufgetragen. Die Verschiebung des Sauerstoffatoms der Spitze kann auch mit AFM-PPM betrachtet werden. Die gleichzeitige Bewegung des Moleküls, was hier für ein Kohlenstoffatom repräsentativ dargestellt ist, kann allerdings nur betrachtet werden, wenn eine Relaxation des Substrats während der Simulation durchgeführt wird.

Das CO-Molekül ist in Abbildung 5.43 zunächst aufgrund der attraktiven langreichweitigen Wechselwirkung zum Molekül ausgerichtet. Bei Annäherung an das Molekül nimmt die Anziehung ab und das CO-Molekül wird von der C-C Bindung abgestoßen. Sobald die Spitze die Bindung passiert hat, wechselt sich die Auslenkung des CO-Moleküls instantan und wird in die andere Richtung abgestoßen. Auch innerhalb des Rings wiederholt sich dieser Prozess und die Spitze verlässt den Ring nach der zweiten Bindung und dem zweiten instantanem Richtungswechsel. Die Auslenkung in x-Richtung beträgt für das Sauerstoffatom bis zu 0,6 Å. Das Molekül auf der Oberfläche verhält sich zu diesem Trend entgegengesetzt und abgeschwächt. Wenn die Spitze von dem Molekül abgestoßen wird, wird auch das Molekül von der Spitze

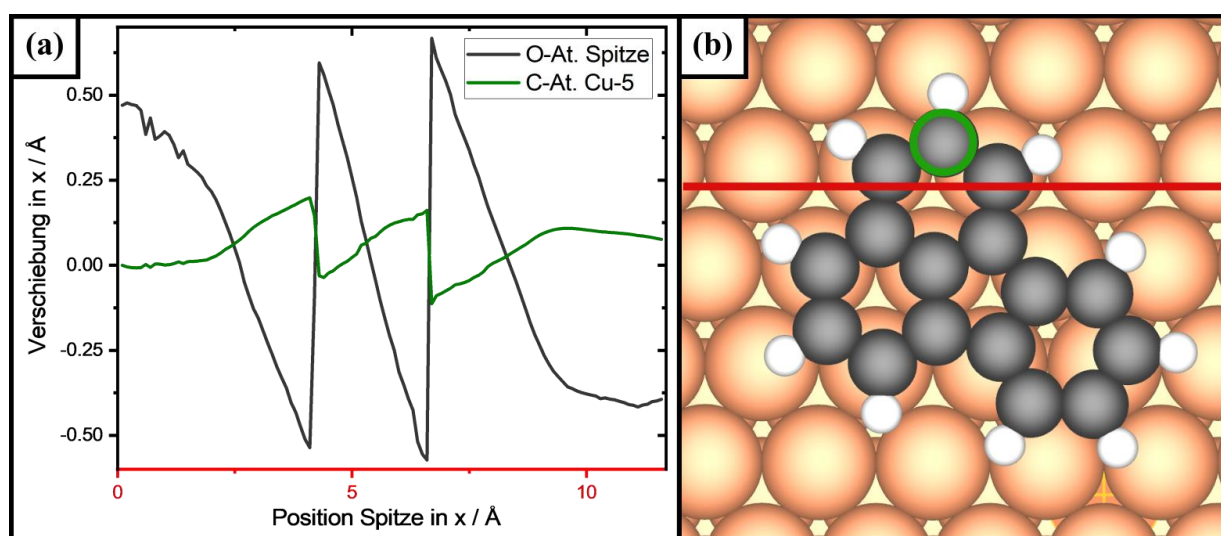


Abbildung 5.43: Verschiebung des Sauerstoffatoms in Referenz zum untersten Kupferatom der Spitze in x-Richtung und Verschiebung des in (b) markierten Kohlenstoffatoms in Referenz zu seiner Ursprungsposition für ein Rastern der Spitze entlang der in (b) markierten Linie. (b) Struktur von **Cu-5** ohne Einfluss der Spitze. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

abgestoßen und beide bewegen sich voneinander weg. Die Auslenkung beträgt für das Molekül allerdings nur maximal $0,2 \text{ \AA}$, da das Molekül von der Oberfläche fixiert wird. Diese Auslenkung kann allerdings bereits ausreichen, um das Ergebnis einer AFM-Simulation zu verändern. Fraglich ist, wie stark sich diese Auslenkung ändert, wenn ein System verwendet wird, welches die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche besser beschreibt. Vorstellbar sind allerdings auch andere Systeme, bei denen das Molekül schwächer an die Oberfläche bindet oder einzelne Teile des Moleküls nicht mit der Oberfläche wechselwirken. Für solche Systeme könnte der Effekt der Bewegung des Moleküls wichtig für die Interpretation von AFM-Messungen sein.

5.5.3 Zusammenfassung und Interpretation

Die mit der AFM-xTB Methode simulierten Bilder wurden mit anderen Methoden der Simulation wie dem *Probe Particle Model* (AFM-PPM) und einer Simulation auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (AFM-DFT) sowie mit experimentellen Messungen verglichen. Alle Methoden haben ihre Vor- und Nachteile und beschreiben einzelne Aspekte (Verzerrung, Kraft, Bewegung des Moleküls) besser oder schlechter, was auch von dem gewählten System und den Rechenparametern abhängt. Für eine effiziente Nutzung der Simulationen in der Forschung muss jedoch auch der Leistungsaspekt in die Betrachtung mit einbezogen werden. Hier schneidet die Methode auf Basis der Dichtefunktionaltheorie am schlechtesten ab, da der enorme Rechenaufwand für die meisten Situationen nicht zu rechtfertigen ist. Eine Simulation einzelner Punkte bei spezifischen Fragestellungen kann sinnvoll sein, da diese Methode für Oberflächensysteme das höchste realistisch zu erreichende Theorieniveau ist. Aber für die Darstellung eines vollständigen gerasterten Bildes eignet sich die Methode nicht. Die AFM-xTB hat einen vertretbaren Rechenaufwand, liefert aber im Vergleich mit AFM-PPM unterdurchschnittliche Ergebnisse. Hier ist einzig die Verwendung zur Untersuchung der Bewegung des Moleküls während des Rasterns zu empfehlen, da AFM-xTB die einzige der untersuchten Methoden ist, bei dem dies innerhalb eines vertretbaren Rechenaufwands möglich ist. In der AFM-PPM ist das Molekül auf der Oberfläche nämlich vollständig fixiert. Für die meisten Systeme liefert die AFM-PPM aber die beste Leistung, da mit einem geringen Rechenaufwand eine überraschend gute Übereinstimmung der simulierten Bilder mit den experimentellen Ergebnissen erreicht werden kann.

6

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die oberflächengestützte Chemie ist ein noch junger Forschungszweig und hat das Potential durch neuartige und hochpräzise konstruierte molekulare Netzwerke einen Sprung in der Entwicklung von Zukunftstechnologien, wie beispielsweise der molekularen Elektronik, auszulösen. Hierzu ist es wichtig die fundamentalen Reaktionsmechanismen und energetischen Wechselwirkungen zu verstehen. Die Untersuchung der Ullmann-Kupplung und ähnlichen C-C Kupplungsreaktionen mittels theoretischer Methoden war daher das Ziel dieser Arbeit.

Zunächst wurde der vollständige Reaktionsmechanismus für die Reaktion von halogeniertem Naphthalen zu Binaphthalen aufgeklärt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei der Ullmann-Kupplung die Bildung von Adatomen durch organometallische Dimere erfolgen kann. Dabei wird ein Metallatom aus der Ebene herausgezogen, wodurch ein neues Adatom entsteht. Diese Adatome stabilisieren die dadurch erzeugten organometallischen Netzwerke, was zu einer besseren Selbstassemblierung der Netzwerke führt als eine direkte C-C Kupplung. Allerdings ist die Stabilität der organometallischen Netzwerke abhängig von dem verwendeten Metall, wobei Silber besonders stabile Netzwerke erzeugt und Gold besonders instabile Netzwerke. Letzteres ist auf eine geringe Reaktionsbarriere der C-C Kupplung zurückzuführen, was wiederum eine Folge der organometallischen Bindung ist. Mit Gold wurde ein deutlich höherer Beitrag der *d*-Orbitale an der organometallischen Bindung gefunden, was auf die relativistischen Effekte in Gold zurückgeführt werden kann. Dies führt zu einer angewinkelten Bindung und einer kleineren C-C Kupplungsbarriere der Dimere auf Gold. Es bleibt die Frage offen, inwieweit die Ergebnisse von Naphthalen-Derivaten sich auf andere Präkursoren übertragen lassen. Hier wäre eine groß angelegte Untersuchung einer Vielzahl von Molekülen angebracht, um die Trends zu verallgemeinern und die Ergebnisse zu festigen.

Mit dem GMAPF-Algorithmus wurde eine effiziente Methode entwickelt, um die Adsorptionsposition eines beliebigen Moleküls auf einer Oberfläche schnell zu ermitteln. Anstatt wie bei einer manuellen Suche wenige analytisch ausgewählte Strukturen miteinander zu vergleichen, erlaubt es diese Methode den gesamten Raum möglicher Strukturen abzutasten und dabei auch nicht triviale Strukturen mit einzuschließen. Dadurch kann das globale Minimum

aller möglichen Adsorptionsposition genauer und schneller gefunden werden als bei einer manuellen Suche. Die Qualität der Methode hängt primär davon ab, wie die Energie des Systems berechnet wird. Die GFN1-xTB Methode hat sich für Oberflächensysteme, bestehend aus Münzmetallen und Arylhalogeniden, wie sie bei der Ullmann-Kupplung verwendet werden, als äußerst zuverlässig erwiesen. Ungenauigkeiten gibt es hinsichtlich der Positionierung von Molekülen über hcp- und fcc-Lücken, da diese Energieunterschiede für das semiempirische Theorieniveau zu gering sind. Bei anderen Systemen mit selteneren Atomwechselwirkungen (wie Platin oder Silizium mit Kohlenstoff) hat GFN1-xTB noch qualitative Fehler in der Energieberechnung, die sich dann auch auf die Ergebnisse des GMAPF-Algorithmus auswirken. Dies ist aber kein Fehler des GMAPF-Algorithmus und kann durch Verwendung neuerer universell einsetzbarer semiempirischer Methoden zur Berechnung der Energie behoben werden.

In Kooperation mit den experimentellen Arbeitsgruppen von Prof. André Schirmeisen und Prof. Hermann A. Wegner konnte der Reaktionspfad von 1-Bromo-8-phenylnaphthalen zu Fluoranthen auf einer Cu(111)-Oberfläche aufgeklärt werden. Nach einer Dehalogenierung und einer intramolekularen C-C Kupplungsreaktion entstand ein radikalische Intermediat mit einem überschüssigem von der Oberfläche abstehendem Wasserstoffatom. Um die Entfernung dieses Wasserstoffatoms und die Bildung von Fluoranthen aufzuklären, wurde eine Vielzahl möglicher Dehydrierungsmechanismen theoretisch untersucht. Das Problem bei dem Dehydrierungsmechanismus ist, dass das abzusplattende Wasserstoffatom zunächst zu einem nächstgelegenen Kohlenstoffatom verschoben werden muss. Da dadurch auch die organometallische Bindung des radikalischen Kohlenstoffatoms zur Oberfläche gebrochen wird, sind diese Barrieren vergleichsweise hoch. Es zeigte sich, dass in dem System vorliegende Wasserstoffradikale katalytisch auf die Reaktion Einfluss nehmen können, indem ein Wasserstoffradikal an das Intermediat bindet und es somit destabilisiert. Die Reaktionsbarriere der Wasserstoffverschiebung (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) wird gesenkt, da das resultierende Intermediat nicht mehr radikalisch ist. Dies ermöglicht es der Dehydrierungsreaktion auch bei Raumtemperatur stattzufinden.

Die Reaktion von 1-Bromo-8-(2-bromophenyl)naphthalen zu Fluoranthen kann entlang unterschiedlicher Reaktionspfade verlaufen, die von der initialen Adsorptionsposition des Moleküls abhängig sind. Für die cis-Adsorptionsposition ist eine direkte C-C Kupplung zum Produkt möglich, ohne dass ein oberflächenstabilisiertes Diradikal entsteht. Ausgehend von der trans-Adsorptionsposition kommt es hingegen zu einem oberflächenstabilisierten Diradikal, welches auf der Oberfläche in Form von stabilen organometallischen Dimeren vorliegt. Es konnte gezeigt werden, dass diese an ein Adatom gebundenen organometallischen Dimere eine deutlich höhere Stabilität aufweisen als die auf der ebenen Oberfläche gebundenen Monomere. Die Dimere können daher als eine Art von Fallenzustand betrachtet werden, von dem eine Reaktion zum Produkt nur schwierig möglich ist. Der Reaktionsverlauf hängt dementsprechend von der initialen Orientierung des Moleküls bei der Adsorption ab und kann auch nicht nachträglich geändert werden, da dies eine vollständige Desorption des Moleküls benötigen würde. Die C-C Kupplungsreaktion bedarf noch weiterer Untersuchungen, da hier noch unklar ist, ob die Bildung von Fluoranthen aus den Dimeren direkt an dem Adatom stattfindet oder auf der ebenen Oberfläche. Dazu müssten an geeigneten Modellsystemen die Reaktionsbarrieren sowohl für die Kupplungsreaktion als auch für die Abspaltung eines Diradikals vom Adatom untersucht werden.

Die AFM-Simulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und der semiempirischen GFN1-xTB Methode ermöglichen es, das Verhalten eines adsorbierten Moleküls während des Messvorganges mit einer AFM-Spitze zu untersuchen. Bei solchen AFM-Messungen besteht die Gefahr, dass die Spitze selbst Einfluss auf das zu messende System nimmt. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit Simulationen durchgeführt, bei denen sowohl ein Modell einer Spitze als auch der Oberfläche in einem System zusammen optimiert wurden. Dies ist ein Vorteil zu rein klassischen AFM-Simulationen, bei denen das Modell der Oberfläche während der Simulation statisch ist und das Verhalten der Spitze klassisch berechnet wird. Entscheidend für die Qualität der Simulationen ist auch hier das verwendete Theorielevel zur Berechnung der Systemenergie und der Strukturoptimierung, sodass die Simulation basierend auf der DFT ein besseres Ergebnis liefert als die Simulation basierend auf GFN1-xTB. Der Nachteil dieser Methode ist daher ein deutlich höherer Ressourcenaufwand als die klassische Methode. Die hier verwendete Methode zur AFM-Simulation sollte daher gezielt auf spezifische Problemfragen angewendet werden. Dies wäre der Fall, wenn angenommen wird, dass Spitze und Substrat eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung aufeinander ausüben.

Insgesamt verbleibt die oberflächengestützte Chemie noch weitgehend im Bereich der Grundlagenforschung und obwohl dieses Projekt einige der wirkenden Energien und Kräfte genauer herausgearbeitet hat, verbleiben noch viele unbekannte Effekte und Einflüsse, die bei der Wechselwirkung von Molekülen und Oberflächen auftreten können. Der Einfluss von Adatomen auf die Stabilität organometallischer Bindungen und die Bildung von Adatomen aus der ebenen Oberfläche wurden hier erläutert. Ausgeklammert wurden Reaktion an Kanten und die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und den dortigen Metallatomen. Auch der Prozess der Selbstassemblierung stellt eine große Hürde auf dem Weg zu großflächigen molekularen Netzwerken dar. Hier wirken neben der Molekül-Substrat-Wechselwirkungen auch die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen, welche sich von System zu System unterscheiden. Es ist daher zu erwarten, dass dieses Forschungsgebiet noch lange aktiv untersucht und optimiert wird, denn das Potential für die Zukunft kann gewaltig sein.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38**, 49–60 (1965).
2. Burt, J. The View From On High: How To Beat Moore's Law. *The Register* (2019).
3. Shalf, J. The future of computing beyond Moore's Law Subject Areas : *Philos. Trans. R. Soc.* **378**, 1–14 (2020).
4. Aviram, A. & Ratner, M. A. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277–283 (1974).
5. Gross, L. *et al.* The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* (80-.). **325**, 1110–4 (2009).
6. Held, P. A., Fuchs, H. & Studer, A. Covalent-Bond Formation via On-Surface Chemistry. *Chem. - A Eur. J.* **23**, 5874–5892 (2017).
7. Grill, L. *et al.* Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 687–691 (2007).
8. Fritton, M. *et al.* The Role of Kinetics versus Thermodynamics in Surface-Assisted Ullmann Coupling on Gold and Silver Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 4824–4832 (2019).
9. Fan, Q. *et al.* Oberflächengestützte Synthese von Hyperbenzol-Nanogehegen. *Angew. Chemie* **125**, 4766–4770 (2013).
10. Zhong, Q. *et al.* Deciphering the Mechanism of On-Surface Dehydrogenative C–C Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 1849–1859 (2024).
11. *Catalysis: An Integrated Approach.* (Elsevier, Amsterdam, 1999).
12. *On-Surface Synthesis.* (Springer Cham, 2016).
13. Ullmann, F. & Bielecki, J. Ueber Synthesen in der Biphenylreihe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **34**, 2174–2185 (1901).
14. Ullmann, F., Meyer, G. M., Loewenthal, O. & Gilli, E. Ueber symmetrische Biphenyl-derivate. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **332**, 38–41 (1904).
15. Fanta, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Chem. Rev.* **38**, 139–196 (1946).
16. Fanta, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls, 1945-1963. *Chem. Rev.* **64**, 613–632 (1964).
17. Fanta, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Synthesis (Stuttg).* **1974**, 9–21 (1974).
18. Goshav, M., Otroshchenko, O. S. & Sadykov, A. S. The Ullmann Reaction. *Russ. Chem. Rev.* **41**, 1046–1059 (1972).
19. Xi, M. & Bent, B. E. Mechanisms of the Ullmann coupling reaction in adsorbed monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7426–7433 (1993).
20. Rapson, W. S. & Shuttleworth, R. G. Free Aryl Radicals in the Fittig and Ullmann Reactions. *Nature* **147**, 675 (1941).
21. Bell, F. & Morgan, W. H. D. The optical resolution of 1 : 1'-dinaphthyl-5 : 5'-dicarboxylic acid. *J. Chem. Soc.* 1716–1718 (1954).

22. Cohen, T. & Cristea, I. Kinetics and mechanism of the copper(I)-induced homogeneous Ullmann coupling of o-bromonitrobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 748–753 (1976).
23. Bacon, R. G. R. & Hill, H. A. O. Copper-promoted reactions in aromatic chemistry. *Q. Rev. Chem. Soc.* **19**, 95–125 (1965).
24. Yuan, B., Pan, Y., Li, Y., Yin, B. & Jiang, H. A highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki-Miyaura and Ullmann coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 4054–4058 (2010).
25. Karimi, B. & Kabiri Esfahani, F. Unexpected golden Ullmann reaction catalyzed by Au nanoparticles supported on periodic mesoporous organosilica (PMO). *Chem. Commun.* **47**, 10452–10454 (2011).
26. Layek, K., Maheswaran, H. & Kantam, M. L. Ullmann coupling of aryl iodides catalyzed by gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 1147–1150 (2013).
27. Stone, I. B. *et al.* Interfacial electric fields catalyze Ullmann coupling reactions on gold surfaces. *Chem. Sci.* **13**, 10798–10805 (2022).
28. Stone, I. B. *et al.* Interfacial electric fields catalyze Ullmann coupling reactions on gold surfaces. *Chem. Sci.* **13**, 10798–10805 (2022).
29. Ribas, X. & Güell, I. Cu(I)/Cu(III) catalytic cycle involved in Ullmann-type cross-coupling reactions. **86**, 345–360 (2014).
30. Ullmann, F. & Sponagel, P. Ueber die Phenylirung von Phenolen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **38**, 2211–2212 (1905).
31. Ullmann, F. & Kipper, H. Ueber Methoxy-chlor-benzoësäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **38**, 2120–2126 (1905).
32. Goldberg, I. Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **39**, 1691–1692 (1906).
33. Adams, R., Reifschneider, W. & Ferretti, A. 1,2-BIS(n-BUTYLTHIO)BENZENE. *Org. Synth.* **42**, 22 (1962).
34. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178–180 (1982).
35. Hamers, R. J. Scanned probe microscopies in chemistry. *J. Phys. Chem.* **100**, 13103–13120 (1996).
36. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
37. Martin, Y., Williams, C. C. & Wickramasinghe, H. K. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *J. Appl. Phys.* **61**, 4723–4729 (1987).
38. Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K. & Elings, V. B. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688–L692 (1993).
39. Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D. & Rugar, D. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.* **69**, 668–673 (1991).
40. Giessibl, F. J. Atomic force microscopy in ultrahigh vacuum. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3726–3734 (1994).

41. Ashino, M., Schwarz, A., Behnke, T. & Wiesendanger, R. Atomic-resolution dynamic force microscopy and spectroscopy of a single-walled carbon nanotube: Characterization of interatomic van der waals forces. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 11–14 (2004).
42. Gross, L. *et al.* Bond-order discrimination by atomic force microscopy. *Science (80-.)*. **337**, 1326–1329 (2012).
43. Hapala, P. *et al.* Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 1–9 (2014).
44. Ellner, M. *et al.* The Electric Field of CO Tips and Its Relevance for Atomic Force Microscopy. *Nano Lett.* **16**, 1974–1980 (2016).
45. Martin-Jimenez, D. *et al.* Bond-level imaging of the 3D conformation of adsorbed organic molecules using atomic force microscopy with simultaneous tunneling feedback. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 196101 (2019).
46. Hla, S.-W., Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K.-H. Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777–2780 (2000).
47. Gutzler, R. *et al.* Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks: 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), Cu(111), and Ag(110). *Chem. Commun.* 4456–4458 (2009).
48. Peyrot, D. & Silly, F. On-Surface Synthesis of Two-Dimensional Covalent Organic Structures versus Halogen-Bonded Self-Assembly: Competing Formation of Organic Nanoarchitectures. *ACS Nano* **10**, 5490–5498 (2016).
49. Eichhorn, J. *et al.* On-surface ullmann coupling: The influence of kinetic reaction parameters on the morphology and quality of covalent networks. *ACS Nano* **8**, 7880–7889 (2014).
50. Blunt, M. O., Russell, J. C., Champness, N. R. & Beton, P. H. Templating molecular adsorption using a covalent organic framework. *Chem. Commun.* **46**, 7157–7159 (2010).
51. Bieri, M. *et al.* Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16669–16676 (2010).
52. Bieri, M. *et al.* Surface-supported 2D heterotriangulene polymers. *Chem. Commun.* **47**, 10239–10241 (2011).
53. Lafferentz, L. *et al.* Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth. *Nat. Chem.* **4**, 215–220 (2012).
54. Björk, J., Hanke, F. & Stafström, S. Mechanisms of halogen-based covalent self-assembly on metal surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5768–5775 (2013).
55. Zint, S. *et al.* Imaging Successive Intermediate States of the On-Surface Ullmann Reaction on Cu(111): Role of the Metal Coordination. *ACS Nano* **11**, 4183–4190 (2017).
56. Tschakert, J. *et al.* Surface-controlled reversal of the selectivity of halogen bonds. *Nat. Commun.* **11**, 5630 (2020).
57. Zhou, X. *et al.* Steering Surface Reaction Dynamics with a Self-Assembly Strategy: Ullmann Coupling on Metal Surfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 12852–12856 (2017).
58. Galeotti, G. *et al.* An unexpected organometallic intermediate in surface-confined Ullmann coupling. *Nanoscale* **11**, 7682–7689 (2019).

59. Merino-Díez, N. *et al.* Hierarchy in the Halogen Activation During Surface-Promoted Ullmann Coupling. *ChemPhysChem* **20**, 2305–2310 (2019).
60. Moreno-López, J. C. *et al.* Roles of Precursor Conformation and Adatoms in Ullmann Coupling: An Inverted Porphyrin on Cu(111). *Chem. Mater.* **31**, 3009–3017 (2019).
61. Ebeling, D. *et al.* Adsorption Structure of Mono- and Diradicals on a Cu(111) Surface: Chemoselective Dehalogenation of 4-Bromo-3"-iodo- p -terphenyl. *ACS Nano* **13**, 324–336 (2019).
62. Fan, Q. & Gottfried, J. M. Topology-Selective Ullmann Coupling on Metal Surfaces by Precursor Design and Adsorbate-Substrate Interaction: Towards the Control over Polymer versus Macrocyclic Formation. *ChemPhysChem* **20**, 2311–2316 (2019).
63. Luy, J.-N. *et al.* Bonding character of intermediates in on-surface Ullmann reactions revealed with energy decomposition analysis. *J. Comput. Chem.* **44**, 179–189 (2023).
64. In't Veld, M., Iavicoli, P., Haq, S., Amabilino, D. B. & Raval, R. Unique intermolecular reaction of simple porphyrins at a metal surface gives covalent nanostructures. *Chem. Commun.* 1536–1538 (2008).
65. Otero, G. *et al.* Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation. *Nature* **454**, 865–868 (2008).
66. Eichhorn, J., Heckl, W. M. & Lackinger, M. On-surface polymerization of 1,4-diethynylbenzene on Cu(111). *Chem. Commun.* **49**, 2900–2902 (2013).
67. Zhang, Y. Q. *et al.* Homo-coupling of terminal alkynes on a noble metal surface. *Nat. Commun.* **3**, 1–8 (2012).
68. Gao, H. Y. *et al.* Effect of metal surfaces in on-surface glaser coupling. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18595–18602 (2013).
69. Liu, J. *et al.* Lattice-Directed Formation of Covalent and Organometallic Molecular Wires by Terminal Alkynes on Ag Surfaces. *ACS Nano* **9**, 6305–6314 (2015).
70. Cirera, B. *et al.* Synthesis of extended graphdiyne wires by vicinal surface templating. *Nano Lett.* **14**, 1891–1897 (2014).
71. Sun, Q., Zhang, C., Kong, H., Tan, Q. & Xu, W. On-surface aryl—aryl coupling via selective C—H activation. *Chem. Commun.* **50**, 11825–11828 (2014).
72. Rogers, C. *et al.* Closing the Nanographene Gap: Surface-Assisted Synthesis of Peripentacene from 6,6'-Bipentacene Precursors. *Angew. Chemie* **127**, 15358–15361 (2015).
73. Weigelt, S. *et al.* Covalent interlinking of an aldehyde and an amine on a Au(111) surface in ultrahigh vacuum. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 9227–9230 (2007).
74. Zwaneveld, N. A. A. *et al.* Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6678–6679 (2008).
75. Abel, M., Clair, S., Ourdjini, O., Mossoyan, M. & Porte, L. Single layer of polymeric Fe-phthalocyanine: An organometallic sheet on metal and thin insulating film. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1203–1205 (2011).
76. Marele, A. C. *et al.* Formation of a surface covalent organic framework based on polyester condensation. *Chem. Commun.* **48**, 6779–6781 (2012).
77. Gao, H. Y. *et al.* Decarboxylative polymerization of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid at surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9658–9663 (2014).

78. Li, Q. *et al.* Surface-Controlled Mono/Disselective ortho C-H Bond Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2809–2814 (2016).
79. Cai, J. *et al.* Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **466**, 470–473 (2010).
80. Ammon, M., Sander, T. & Maier, S. On-Surface Synthesis of Porous Carbon Nanoribbons from Polymer Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12976–12984 (2017).
81. Fan, Q. *et al.* Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 17713–17720 (2019).
82. Fan, Q. *et al.* On-Surface Synthesis and Characterization of a Cycloarene: C108 Graphene Ring. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 894–899 (2020).
83. Fan, Q. *et al.* Precise Monoselective Aromatic C-H Bond Activation by Chemisorption of Meta-Aryne on a Metal Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 7526–7532 (2018).
84. Adhikari, K. *et al.* Benchmarking the performance of plane-wave vs. localized orbital basis set methods in DFT modeling of metal surface: a case study for Fe-(110). *J. Comput. Sci.* **29**, 163–167 (2018).
85. Goldstein, H., Charles P. Poole, J. & John L. Safko, S. *Klassische Mechanik*. vols 3., vollst (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
86. Bohr, N. Über die Serienspektren der Elemente. *Zeitschrift für Phys.* **2**, 423–469 (1920).
87. Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **384**, 361–376 (1926).
88. Fließbach, T. *Quantenmechanik: Lehrbuch Zur Theoretischen Physik III*. (2018).
89. Einfache Modellsysteme. in *Grundkurs Theoretische Physik 5/1* (ed. Nolting, W.) 245–330 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
90. Czocholl, G. *Theoretische Festkörperphysik: Von Den Klassischen Modellen Zu Modernen Forschungsthemen. Theoretische Festkörperphysik* (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
91. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
92. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 111–132 (1928).
93. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys.* **61**, 126–148 (1930).
94. Hartree, D. R. & Hartree, W. Self-consistent field, with exchange, for beryllium. *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* **150**, 9–33 (1935).
95. Strout, D. L. & Scuseria, G. E. A quantitative study of the scaling properties of the Hartree–Fock method. *J. Chem. Phys.* **102**, 8448–8452 (1995).
96. Řezáč, J. & Hobza, P. Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the “Gold Standard,” CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit? *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2151–2155 (2013).
97. Bartlett, R. J. & Musiał, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 291–352 (2007).
98. Haunschuld, R., Barth, A. & Marx, W. Evolution of DFT studies in view of a scientometric perspective. *J. Cheminform.* **8**, 52 (2016).

99. Density functional theory: foundations. in *Electronic Structure* (ed. Martin, R. M.) 119–134 (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
100. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
101. Ritz, W. Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik. **1909**, 1–61 (1909).
102. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
103. Woods, N. D., Payne, M. C. & Hasnip, P. J. Computing the self-consistent field in Kohn-Sham density functional theory. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
104. Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).
105. Perdew, J. P. & Schmidt, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.* **577**, 1–20 (2001).
106. Perdew, J. P. *et al.* Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.* **123**, 62201 (2005).
107. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
108. Adamo, C., Ernzerhof, M. & Scuseria, G. E. The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* **112**, 2643–2649 (2000).
109. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
110. Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211 (1980).
111. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
112. Grimme, S. & Neese, F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. *J. Chem. Phys.* **127**, 154116 (2007).
113. Gomes, J. *et al.* Density functional treatment of interactions and chemical reactions at surfaces. in *Density Functional Theory: Principles, Applications and Analysis* Density functional treatment of interactions and c (2013).
114. Chen, G. P., Voora, V. K., Agee, M. M., Balasubramani, S. G. & Furche, F. Random-Phase Approximation Methods. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **68**, 421–445 (2017).
115. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. (Wiley, 2017).
116. Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 211–228 (2011).
117. Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. & Lundqvist, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).

118. Román-Pérez, G. & Soler, J. M. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 96102 (2009).
119. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **41**, 157–167 (2008).
120. von Lilienfeld, O. A., Tavernelli, I., Rothlisberger, U. & Sebastiani, D. Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 153004 (2004).
121. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).
122. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
123. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
124. Caldeweyher, E., Bannwarth, C. & Grimme, S. Extension of the D3 dispersion coefficient model. *J. Chem. Phys.* **147**, 34112 (2017).
125. Caldeweyher, E. *et al.* A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *J. Chem. Phys.* **150**, 154122 (2019).
126. Caldeweyher, E., Mewes, J.-M., Ehlert, S. & Grimme, S. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 8499–8512 (2020).
127. Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465 (2011).
128. Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **36**, 57–64 (1930).
129. Lennard-Jones, J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Trans. Faraday Soc.* **25**, 668–686 (1929).
130. Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Phys.* **52**, 555–600 (1929).
131. Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
132. Marx, D. & Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
133. Deringer, V. L., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets. *J. Phys. Chem. A* **115**, 5461–5466 (2011).
134. Bockstedte, M., Kley, A., Neugebauer, J. & Scheffler, M. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. *Comput. Phys. Commun.* **107**, 187–222 (1997).
135. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
136. Pseudopotentials. in *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (ed. Martin, R. M.) 204–232 (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).

137. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
138. Maintz, S., Deringer, V. L., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids. *J. Comput. Chem.* **34**, 2557–2567 (2013).
139. Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833–1840 (1955).
140. Dronskowski, R. & Bloechl, P. E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *J. Phys. Chem.* **97**, 8617–8624 (1993).
141. Hoffmann, R. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **39**, 1397–1412 (1963).
142. Hoffmann, R. Extended Hückel Theory. II. σ Orbitals in the Azines. *J. Chem. Phys.* **40**, 2745 (1964).
143. Hoffmann, R. Extended Hückel Theory. III. Compounds of Boron and Nitrogen. *J. Chem. Phys.* **40**, 2474–2480 (1964).
144. Maintz, S., Esser, M. & Dronskowski, R. Efficient Rotation of Local Basis Functions Using Real Spherical Harmonics. *Acta Phys. Pol. B* **47**, 1165 (2016).
145. Maintz, S., Deringer, V. L., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. *J. Comput. Chem.* **37**, 1030–1035 (2016).
146. Nelson, R. *et al.* LOBSTER: Local orbital projections, atomic charges, and chemical-bonding analysis from projector-augmented-wave-based density-functional theory. *J. Comput. Chem.* **41**, 1931–1940 (2020).
147. COHP.de - Theory. Date accessed: 10.01.2023. <http://schmeling.ac.rwth-aachen.de/cohp/index.php?menuID=2>.
148. COHP.de - FAQ. Date accessed: 10.01.2023. <http://schmeling.ac.rwth-aachen.de/cohp/index.php?menuID=3>.
149. Löwdin, P. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *J. Chem. Phys.* **18**, 365–375 (1950).
150. Koskinen, P. & Mäkinen, V. Density-functional tight-binding for beginners. *Comput. Mater. Sci.* **47**, 237–253 (2009).
151. Grimme, S., Bannwarth, C. & Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements (Z = 1–86). *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1989–2009 (2017).
152. Zülicke, L. Molekulare Elementarprozesse BT - Molekulare Theoretische Chemie: Eine Einführung. in (ed. Zülicke, L.) 579–600 (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015).
153. Dewar, M. J. S. & Thiel, W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899–4907 (1977).
154. Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902–3909 (1985).

155. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comput. Chem.* **10**, 209–220 (1989).
156. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* **13**, 1173–1213 (2007).
157. Kolb, M. & Thiel, W. Beyond the MNDO model: Methodical considerations and numerical results. *J. Comput. Chem.* **14**, 775–789 (1993).
158. Weber, W. & Thiel, W. Orthogonalization corrections for semiempirical methods. *Theor. Chem. Acc.* **103**, 495–506 (2000).
159. Porezag, D., Frauenheim, T., Köhler, T., Seifert, G. & Kaschner, R. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Phys. Rev. B* **51**, 12947–12957 (1995).
160. Seifert, G., Porezag, D. & Frauenheim, T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme. *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 185–192 (1996).
161. Elstner, M. *et al.* Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* **58**, 7260–7268 (1998).
162. Gaus, M., Cui, Q. & Elstner, M. DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method (SCC-DFTB). *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931–948 (2011).
163. Harris, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Phys. Rev. B* **31**, 1770–1779 (1985).
164. Foulkes, W. M. C. & Haydock, R. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B* **39**, 12520–12536 (1989).
165. Seifert, G., Eschrig, H. & Bieger, W. An approximation variant of LCAO-X-ALPHA methods. *Zeitschrift Fur Phys. Chemie-Leipzig* **267**, 529–539 (1986).
166. Mermin, N. D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **137**, A1441–A1443 (1965).
167. Bannwarth, C., Ehlert, S. & Grimme, S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 1652–1671 (2019).
168. Pauli, W. Principles of wave mechanics. *Handb. der Phys.* **24**, 162 (1933).
169. Hellmann, H. *Einführung in Die Quantenchemie.* (Deuticke, 1937).
170. Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **56**, 340–343 (1939).
171. Quantum molecular dynamics (QMD). in *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (ed. Martin, R. M.) 371–386 (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
172. First-principles molecular dynamics (Car–Parrinello). in *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* (ed. Kohanoff, J.) 323–338 (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
173. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing.* (Cambridge university press, 2007).

174. Liu, D. C. & Nocedal, J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Math. Program.* **45**, 503–528 (1989).
175. JÓNSSON, H., MILLS, G. & JACOBSEN, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* 385–404.
176. Wigner, E. The transition state method. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 29–41 (1938).
177. Henkelman, G., Uberuaga, B. P. & Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901–9904 (2000).
178. Henkelman, G. & Jónsson, H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J. Chem. Phys.* **111**, 7010–7022 (1999).
179. Mills, G. & Jónsson, H. Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1124–1127 (1994).
180. Mills, G., Jónsson, H. & Schenter, G. K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surf. Sci.* **324**, 305–337 (1995).
181. Henkelman, G. & Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **113**, 9978–9985 (2000).
182. Metropolis, N. & Ulam, S. The Monte Carlo Method. *J. Am. Stat. Assoc.* **44**, 335–341 (1949).
183. Hastings, W. K. Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. *Biometrika* **57**, 97–109 (1970).
184. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. & Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087–1092 (1953).
185. Jerrum, M. & Sinclair, A. The Markov chain Monte Carlo method: an approach to approximate counting and integration. *Approx. Algorithms NP-hard Probl. PWS Publ.* (1996).
186. Hapala, P., Temirov, R., Tautz, F. S. & Jelínek, P. Origin of High-Resolution IETS-STM Images of Organic Molecules with Functionalized Tips. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 226101 (2014).
187. Gallardo, A., Fanfrlík, J., Hobza, P. & Jelínek, P. Nature of Binding in Planar Halogen-Benzene Assemblies and Their Possible Visualization in Scanning Probe Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **123**, 8379–8386 (2019).
188. Kumagai, T. *et al.* Quantum tunneling in real space: Tautomerization of single porphycene molecules on the (111) surface of Cu, Ag, and Au. *J. Chem. Phys.* **148**, 102330 (2017).
189. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985).
190. Bardeen, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57–59 (1961).

191. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (1983).
192. Chen, C. J. Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule. *Phys. Rev. B* **42**, 8841–8857 (1990).
193. Krejčí, O., Hapala, P., Ondráček, M. & Jelínek, P. Principles and simulations of high-resolution STM imaging with a flexible tip apex. *Phys. Rev. B* **95**, 45407 (2017).
194. Probe-Particle PPSTM - Date accessed: 03.02.2023. <https://github.com/Probe-Particle/PPSTM>.
195. VASP STM Tutorial: STM of graphite - Date accessed: 10.10.2025. https://www.vasp.at/wiki/index.php/STM_of_graphite.
196. Cerdá, J., Van Hove, M. A., Sautet, P. & Salmeron, M. Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism. *Phys. Rev. B* **56**, 15885–15899 (1997).
197. Probe Particle - PPAFM. Date accessed: 04.02.2023. <https://github.com/Probe-Particle/ppafm>.
198. Probe Particle - PPAFM. Date accessed: 08.08.2025. <https://github.com/Probe-Particle/ppafm/wiki>.
199. Makov, G. & Payne, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **51**, 4014–4022 (1995).
200. Henkel, P., Janek, J. & Mollenhauer, D. Influence of the POuN4–u structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 22567–22588 (2021).
201. Henkel, P. *et al.* Temperature-dependent Li vacancy diffusion in Li₄Ti₅O₁₂ by means of first principles molecular dynamic simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 5301–5316 (2022).
202. Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.* **29**, 2044–2078 (2008).
203. Sun, G. *et al.* Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **624**, 37–45 (2003).
204. Björk, J. *et al.* Adsorption of Aromatic and Anti-Aromatic Systems on Graphene through π – π Stacking. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3407–3412 (2010).
205. Heimel, G., Romaner, L., Brédas, J.-L. & Zojer, E. Interface Energetics and Level Alignment at Covalent Metal-Molecule Junctions: π -Conjugated Thiols on Gold. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 196806 (2006).
206. Wen, X.-D. *et al.* Graphane Nanotubes. *ACS Nano* **6**, 7142–7150 (2012).
207. Pueyo Bellafont, N., Viñes, F., Hieringer, W. & Illas, F. Predicting core level binding energies shifts: Suitability of the projector augmented wave approach as implemented in VASP. *J. Comput. Chem.* **38**, 518–522 (2017).
208. Bauer, U. *et al.* Catalytically Triggered Energy Release from Strained Organic Molecules: The Surface Chemistry of Quadricyclane and Norbornadiene on Pt(111). *Chem. - A Eur. J.* **23**, 1613–1622 (2017).

209. Petrantoni, M. *et al.* Periodic boundary versus quantum cluster approaches in the simulation of a nanoenergetic metallic model-system: Ni/Al(111) surface reactions. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 130–133 (2010).
210. Zemann, J. Crystal structures, 2nd edition. Vol. 1 by R. W. G. Wyckoff. *Acta Crystallogr.* **18**, 139 (1965).
211. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **49**, 14251–14269 (1994).
212. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamcis for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
213. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
214. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, 11169–11186 (1996).
215. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 11–19 (1999).
216. Blöchl, P. E., Jepsen, O. & Andersen, O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994).
217. Sheppard, D., Xiao, P., Chemelewski, W., Johnson, D. D. & Henkelman, G. A generalized solid-state nudged elastic band method. *J. Chem. Phys.* **136**, 74103 (2012).
218. Sheppard, D. & Henkelman, G. Paths to which the nudged elastic band converges. *J. Comput. Chem.* **32**, 1769–1771 (2011).
219. Sheppard, D., Terrell, R. & Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **128**, 134106 (2008).
220. Bannwarth, C. *et al.* Extended tight-binding quantum chemistry methods. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **n/a**, e01493 (2020).
221. xTB - Grimme-Lab. Date accessed: 08.08.2025. <https://github.com/grimme-lab/xtb>.
222. Zhong, Q. *et al.* *Intramolecular Radical-Radical Coupling by Atomic Manipulation and Room-Temperature Annealing on Metal Surfaces (Manuscript in Preparation)*.
223. xTB-docs - Reaction Path Finder. Date accessed: 08.08.2025. <https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/path.html#setting-up-the-path-input>.
224. Pracht, P., Bohle, F. & Grimme, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 7169–7192 (2020).
225. Franz, E. *et al.* How Adsorption Affects the Energy Release in an Azothiophene-Based Molecular Solar–Thermal System. *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 1470–1477 (2023).
226. Lauer, M. Bachelorthesis. (Justus Liebig Universität Giessen, 2022).
227. Bartlett, N. Relativistic effects and the chemistry of gold. *Gold Bull.* **31**, 22–25 (1998).
228. Corti, C. W. & Holliday, R. Gold : science and applications. in (CRC Press, 2009).
229. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. (Wiley, 2004).

230. Baddeley, C. J. & Richardson, N. V. Chirality at Metal Surfaces. in *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science* 1–27 (Wiley, Weinheim, Germany, 2009).
231. Blaber, M., Ford, M. & Cortie, M. The Physics and Optical Properties of Gold. in *Gold: Science and Applications* 13–30 (2009).
232. Peyrot, D., Silly, M. G. & Silly, F. Temperature-triggered sequential on-surface synthesis of one and two covalently bonded porous organic nanoarchitectures on au(111). *J. Phys. Chem. C* **121**, (2017).
233. hkhlr - JustHPC. Date accessed: 08.08.2025. <https://www.hkhlr.de/en/clusters/justhpc-giessen>.

ANHANG

A1.1 Adsorptionsstrukturen: M-nX-Np

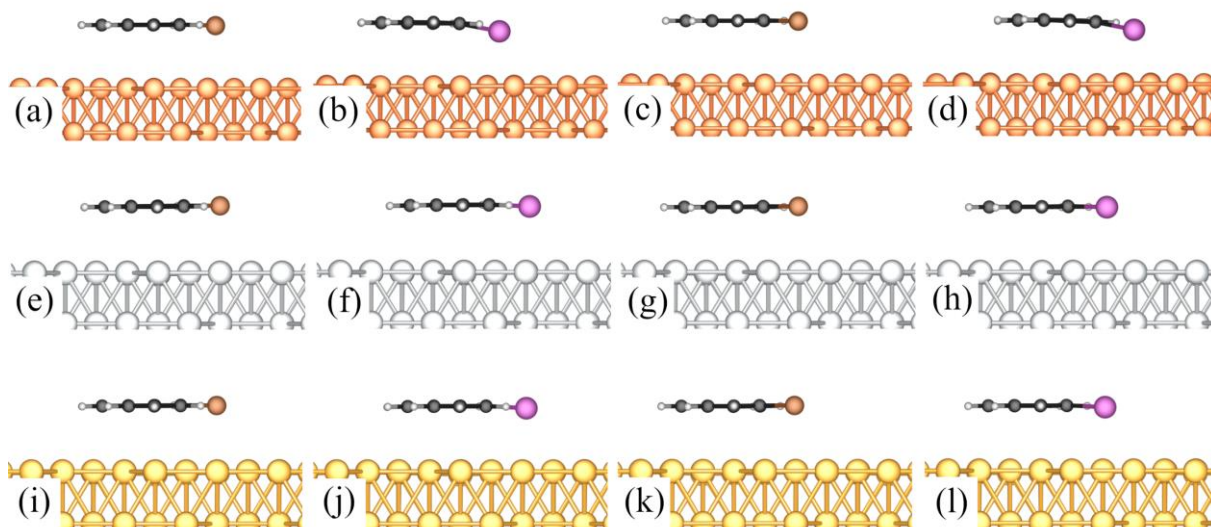


Abbildung A1.1: Bevorzugte Adsorptionspositionen der Präkursoren an der Cu(111)-Oberfläche (a-d), der Ag(111)-Oberfläche (e-h) und der Au(111)-Oberfläche (i-l) aus horizontaler Perspektive. Die adsorbierten Moleküle sind **1Br-Np** (a,e,i), **1I-Np** (b,f,j), **2Br-Np** (c,g,k) und **2I-Np** (d,h,l). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

A1.2 CI-NEB Diffusionsbarrieren: M-nX-Np

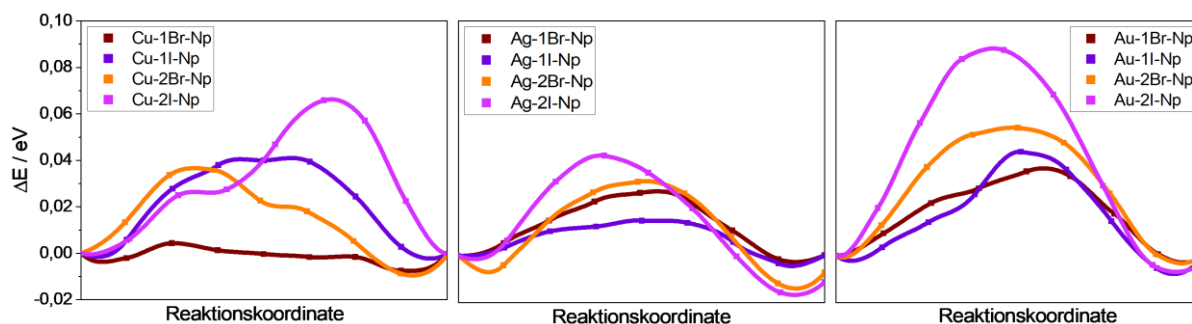


Abbildung A1.2: Diffusionspfade der Moleküle **nX-Np** über die Oberflächen. Die Diffusionspfade auf der Cu(111)-Oberfläche sind links, auf der Ag(111)-Oberfläche in der Mitte und auf der Au(111)-Oberfläche rechts dargestellt. Farblegende: **1Br-Np** - braun, **1I-Np** - violett, **2Br-Np** - orange, **2I-Np** - lila.

A1.3 CI-NEB Dissoziationsbarrieren: M-nX-Np

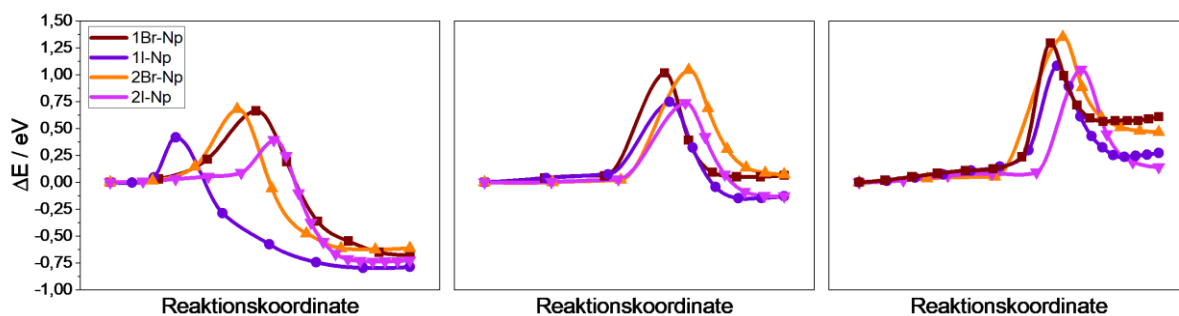


Abbildung A1.3.1: Reaktionspfade der Dehalogenierung von **M-nX-Np**. Die Reaktionspfade auf der Cu(111)-Oberfläche sind links, auf der Ag(111)-Oberfläche in der Mitte und auf der Au(111)-Oberfläche rechts dargestellt. Farblegende: **1Br-Np** - braun, **1I-Np** - violett, **2Br-Np** - orange, **2I-Np** - lila.

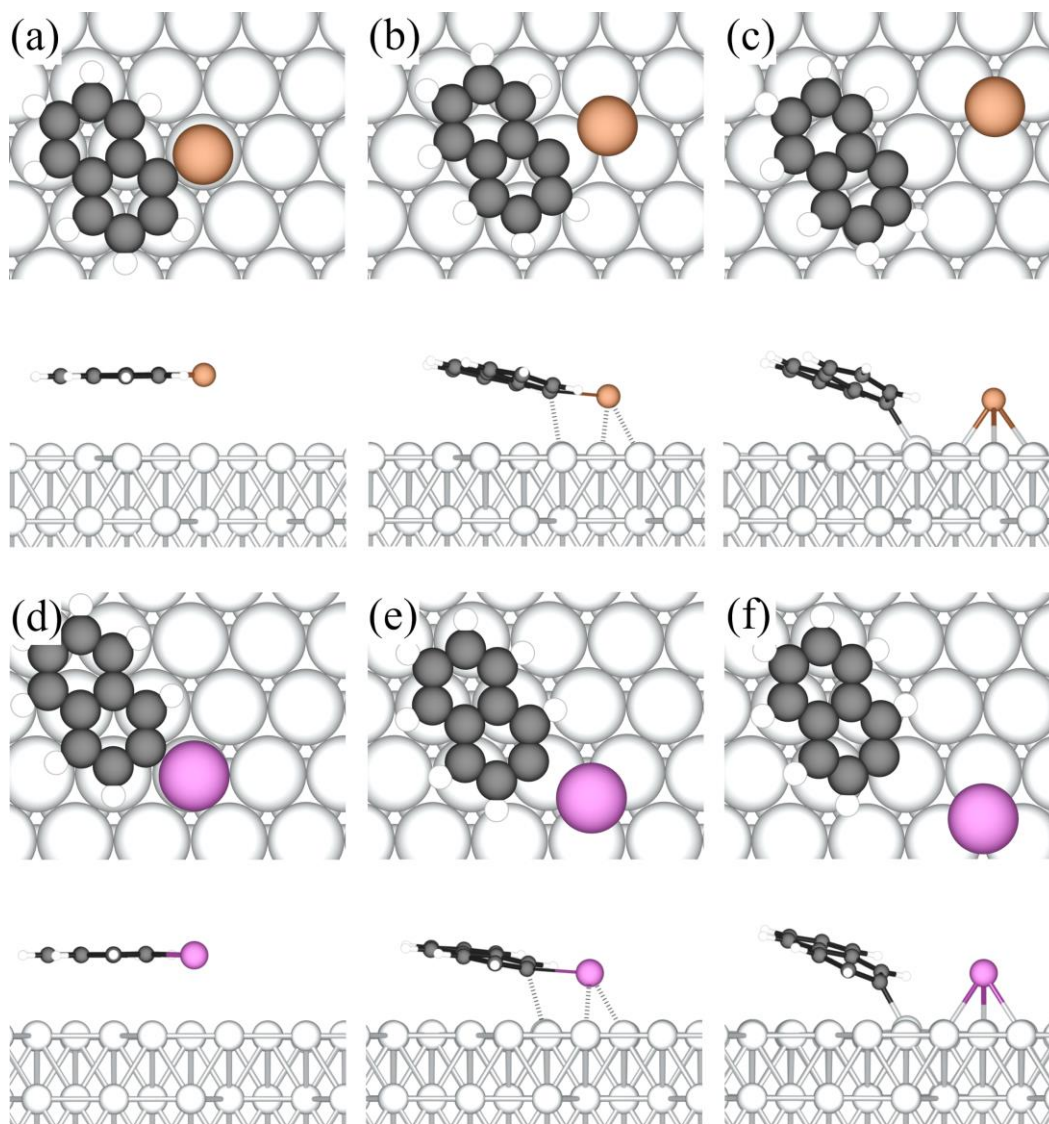


Abbildung A1.3.2: Exemplarische Darstellung der Dehalogenierung von **Ag-1Br-Np** (a-c) und **Ag-2I-Np** (d-f). Die abgebildeten Strukturen sind Startzustand (a,d), Übergangszustand (b,e) und Endzustand (c,f). Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun, I - lila.

A1.4 Adsorptionsstrukturen: M-X

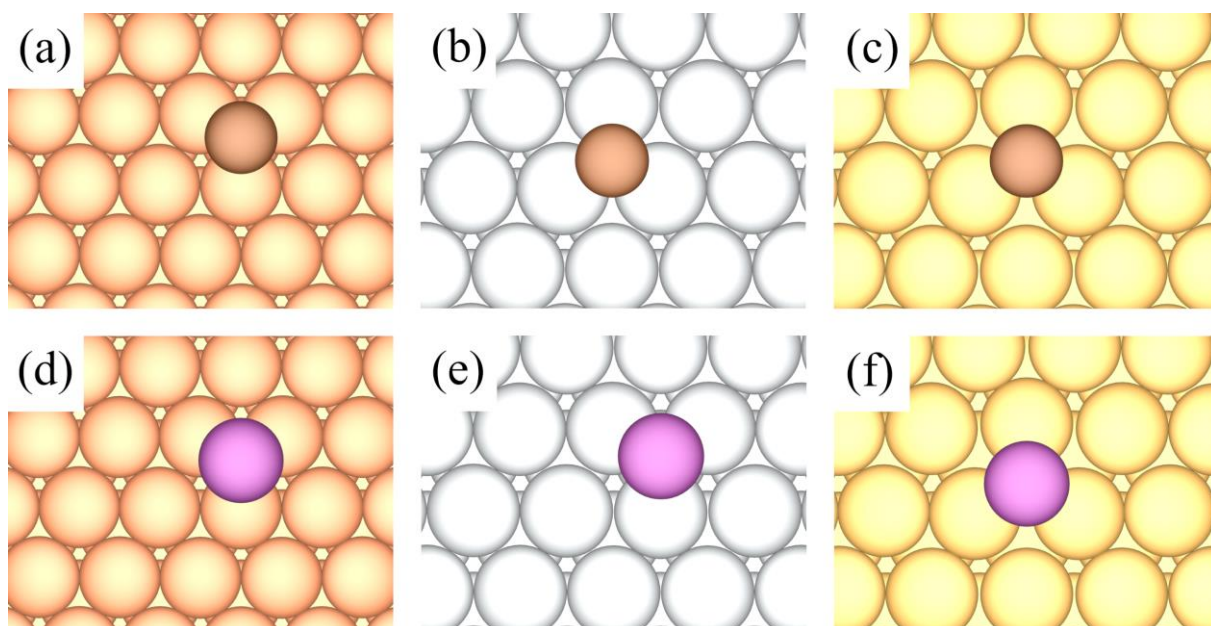


Abbildung A1.4: Bevorzugte Adsorptionspositionen der Halogenatome **Br** (a-c) und **I** (e-f) an der Cu(111)-Oberfläche (a,d), der Ag(111)-Oberfläche (b,e) und der Au(111)-Oberfläche (c,f). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - gelb, Br - braun, I - lila.

A1.5 CI-NEB Diffusionsbarrieren: M-X und M-nR-Np

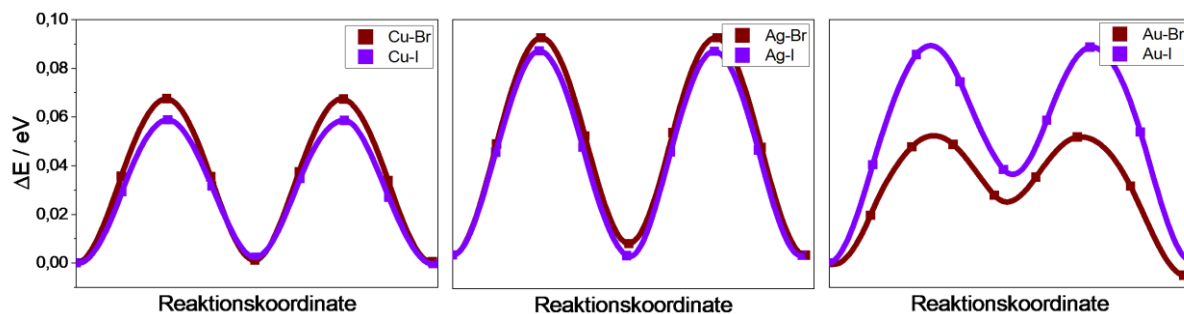


Abbildung A1.5.1: Diffusionspfade der Halogenatome **Br** (braun) und **I** (lila) auf einer Cu(111)-Oberfläche (links), Ag(111)-Oberfläche (mitte) und Au(111)-Oberfläche (rechts).

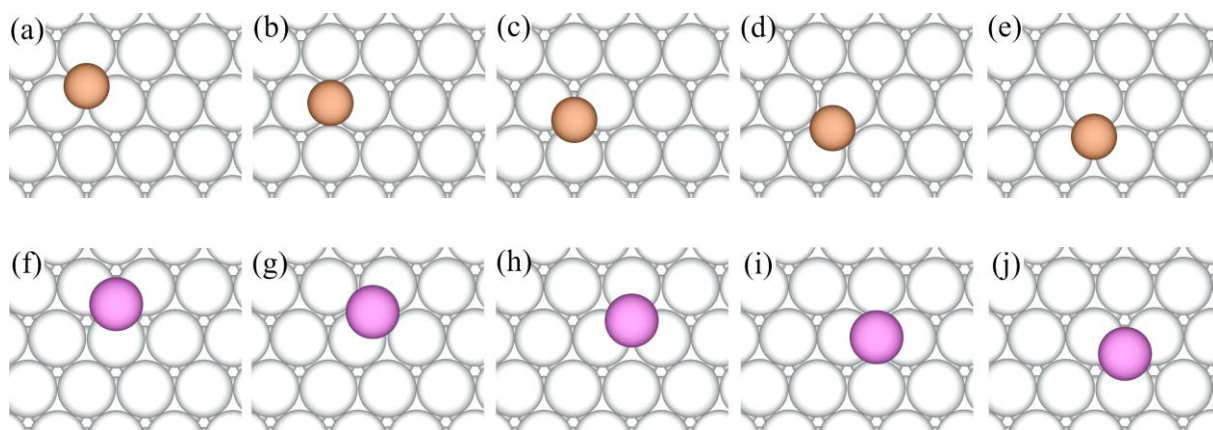


Abbildung A1.5.2: Exemplarische Darstellung der Diffusion von **Ag-Br** (a-e) und **Ag-I** (f-j). Die abgebildeten Strukturen sind Startzustand (a,f), erster Übergangszustand (b,g), Intermediatzustand (c,h), zweiter Übergangszustand (d,i) und Endzustand (e,j). Farblegende: Ag - grau, Br - braun, I - lila.

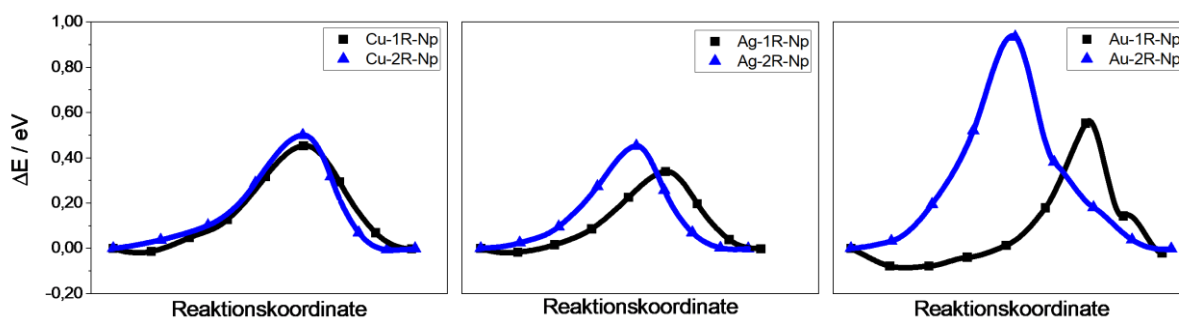


Abbildung A1.5.3: Diffusionspfade der Naphthylradikale **1R-Np** (schwarz) und **2R-Np** (blau) auf einer Cu(111)-Oberfläche (links), Ag(111)-Oberfläche (mitte) und Au(111)-Oberfläche (rechts).

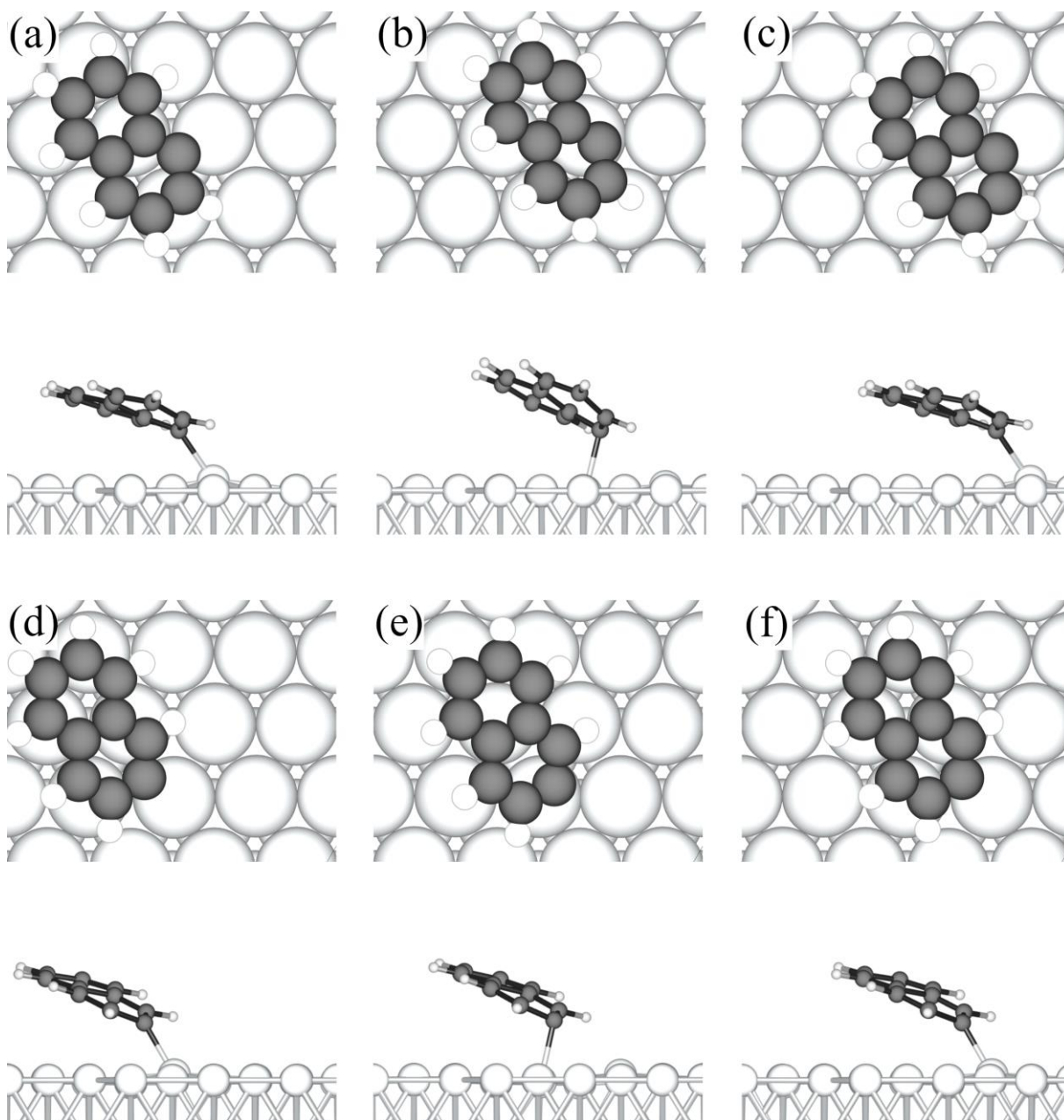


Abbildung A1.5.4: Exemplarische Darstellung der Diffusion von **1R-Np** (a-c) und **2R-Np** (d-f). Die abgebildeten Strukturen sind Startzustand (a,d), Übergangszustand (b,e) und Endzustand (c,f). Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

A1.6 Adsorptionsstrukturen und -energien: Np-nR-M-nR-Np⁽⁶⁾

Tabelle A1.6.1: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien pro Naphthyleinheit sowie strukturelle Eigenschaften aller untersuchten Np-nR-M-nR-Np Systemen.

	$\Delta E_{\text{Ads}} / \text{eV}$			$\Delta E_{\text{Bind}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{Def}} / \text{eV}$	Abstände / Å				Winkel / °	
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\frac{\bar{C}-}{\bar{M}_{\text{surf}}}$	$C_{\text{Rad1}}-\text{M}$	$C_{\text{Rad2}}-\text{M}$	$\frac{\text{M}-}{\bar{M}_{\text{surf}}}$	α_1	α_2
Np-1R-Cu-1R-Np	-3.31	-1.62	-1.68	-4.11	0.80	2.617	1.996	1.997	0.717	35.8	35.5
Np-1R-Cu-1R-Np'	-3.27	-1.61	-1.66	-4.15	0.88	2.647	1.984	2.001	0.908	32.0	31.1
Np-1R-Cu-2R-Np	-3.29	-1.69	-1.60	-4.06	0.77	2.715	1.991	1.988	0.759	34.9	34.6
Np-1R-Cu-2R-Np'	-3.28	-1.69	-1.60	-4.02	0.75	2.722	1.990	1.996	0.701	35.8	36.2
Np-2R-Cu-2R-Np	-3.25	-1.75	-1.50	-4.08	0.83	2.867	1.997	1.996	0.992	29.6	29.5
Np-2R-Cu-2R-Np'	-3.25	-1.72	-1.53	-4.07	0.82	2.795	1.987	1.994	0.932	30.7	30.6
Np-1R-Ag-1R-Np	-2.63	-1.31	-1.32	-3.32	0.69	2.957	2.197	2.197	1.139	31.1	31.1
Np-1R-Ag-1R-Np'	-2.68	-1.40	-1.28	-3.79	1.11	2.920	2.136	2.137	1.883	14.0	13.4
Np-1R-Ag-2R-Np	-2.77	-1.51	-1.26	-3.93	1.15	2.913	2.123	2.138	2.092	9.5	8.0
Np-1R-Ag-2R-Np'	-2.68	-1.41	-1.27	-3.77	1.09	2.935	2.132	2.137	1.853	14.5	12.8
Np-2R-Ag-2R-Np	-2.64	-1.48	-1.17	-3.66	1.02	3.064	2.153	2.153	1.733	14.5	14.5
Np-2R-Ag-2R-Np'	-2.62	-1.49	-1.13	-3.55	0.92	3.132	2.168	2.167	1.558	17.6	17.5
Np-1R-Au-1R-Np	-2.73	-1.32	-1.40	-3.43	0.70	3.020	2.094	2.095	1.137	38.1	38.1
Np-1R-Au-1R-Np'	-2.81	-1.48	-1.33	-3.61	0.80	3.090	2.078	2.076	1.323	35.4	34.0
Np-1R-Au-2R-Np	-2.78	-1.51	-1.28	-3.50	0.72	3.151	2.075	2.073	1.204	38.4	36.3
Np-1R-Au-2R-Np'	-2.74	-1.37	-1.36	-3.37	0.64	3.070	2.081	2.085	1.058	41.5	39.0
Np-2R-Au-2R-Np	-2.68	-1.39	-1.28	-3.30	0.63	3.181	2.075	2.076	1.055	41.2	41.2
Np-2R-Au-2R-Np'	-2.73	-1.47	-1.26	-3.44	0.71	3.185	2.079	2.080	1.169	36.2	36.7

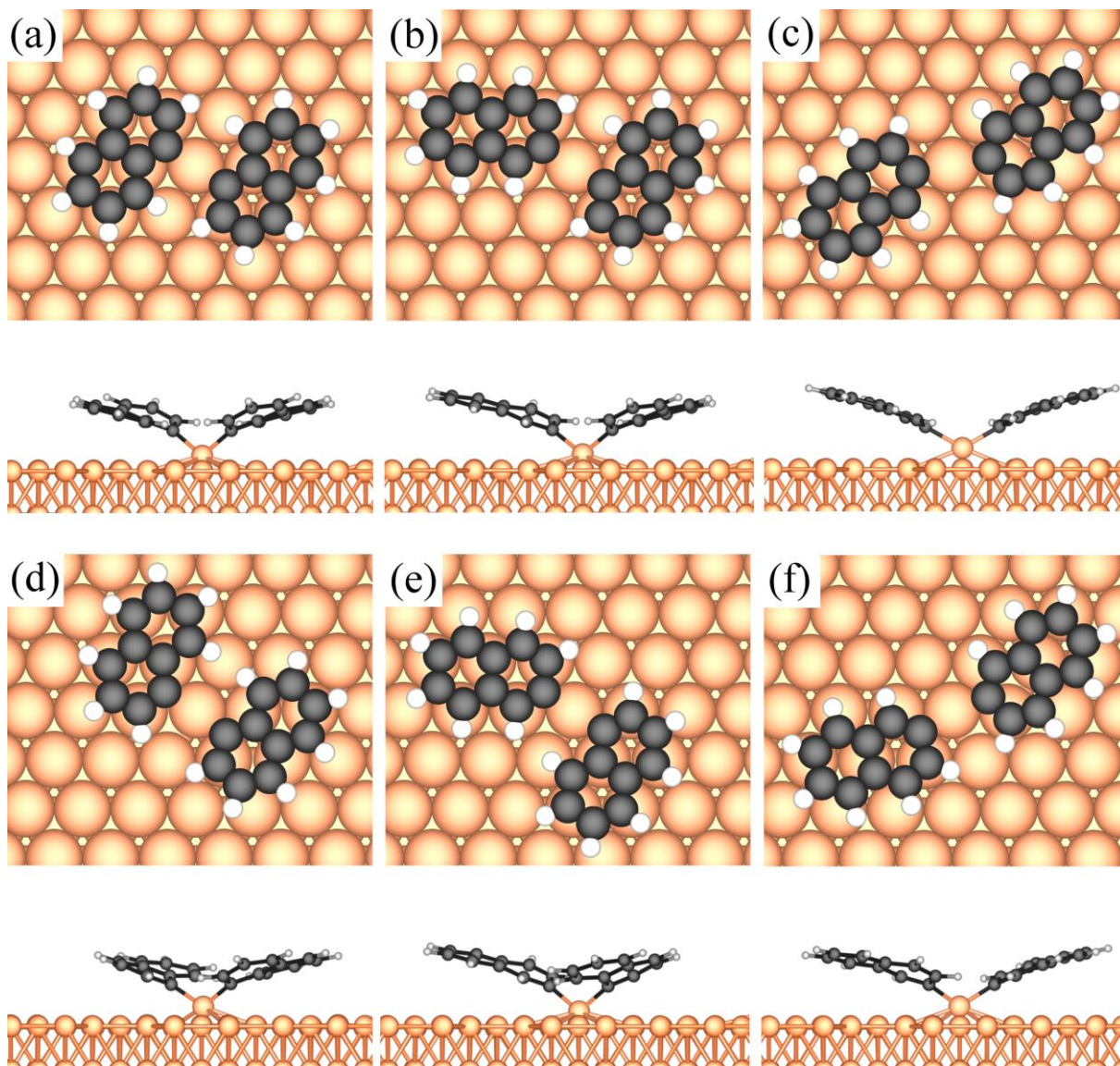


Abbildung A1.6.2: Strukturen von $Np-1R-Cu-1R-Np$ (a), $Np-1R-Cu-2R-Np$ (b), $Np-2R-Cu-2R-Np$ (c), $Np-1R-Cu-1R-Np'$ (d), $Np-1R-Cu-2R-Np'$ (e) und $Np-2R-Cu-2R-Np'$ (f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

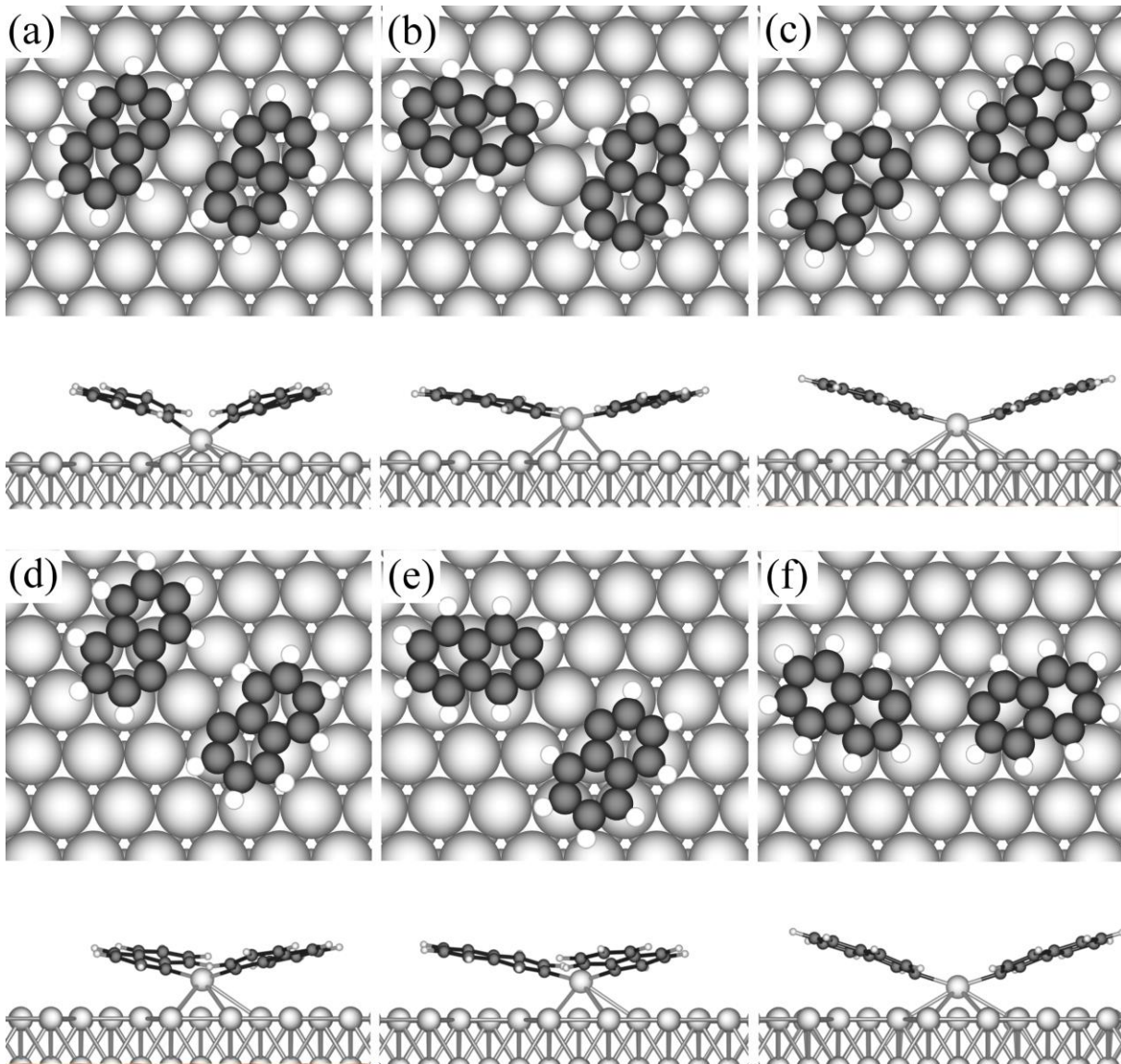


Abbildung A1.6.3: Strukturen von *Np-1R-Ag-1R-Np* (a), *Np-1R-Ag-2R-Np* (b), *Np-2R-Ag-2R-Np* (c), *Np-1R-Ag-1R-Np'* (d), *Np-1R-Ag-2R-Np'* (e) und *Np-2R-Ag-2R-Np'* (f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

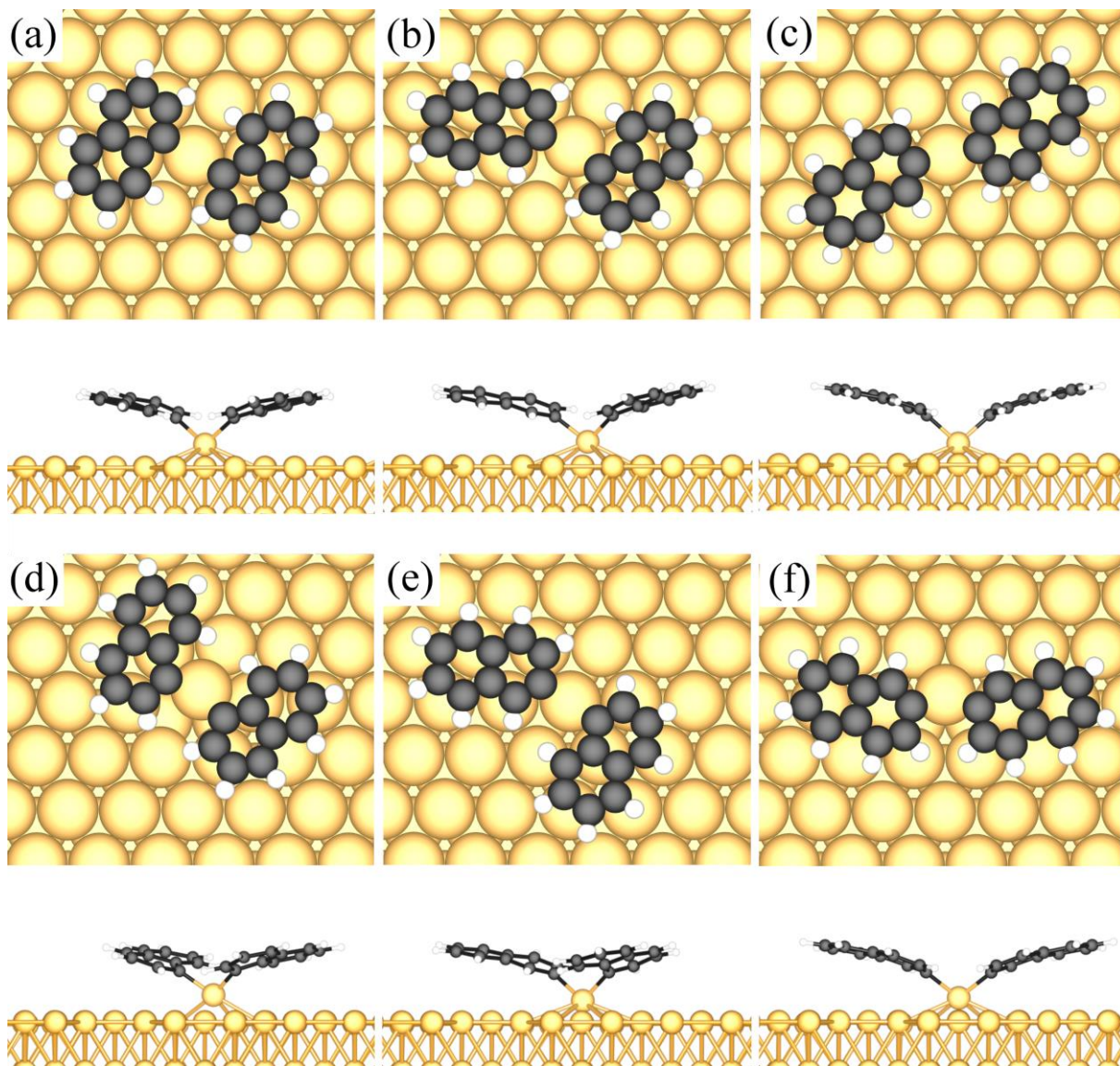


Abbildung A1.6.4: Strukturen von $Np-1R-Au-1R-Np$ (a), $Np-1R-Au-2R-Np$ (b), $Np-2R-Au-2R-Np$ (c), $Np-1R-Au-1R-Np'$ (d), $Np-1R-Au-2R-Np'$ (e) und $Np-2R-Au-2R-Np'$ (f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Au - gelb, C - schwarz, H - weiß.

A1.7 Adsorptionsstrukturen und -energien: Np-nR-M_{ad}-nR-Np⁽⁶⁾

Tabelle A1.7.1: Adsorptions-, Bindungs- und Deformationsenergien pro Naphthyleinheit sowie strukturelle Eigenschaften aller untersuchten Np-nR-M_{ad}-nR-Np Systemen.

	$\Delta E_{\text{Ads}} / \text{eV}$			$\Delta E_{\text{Bind}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{Def}} / \text{eV}$	Abstände / Å			Winkel / °	
	DFT-D3 (BJ)	DFT	D3 (BJ)			$\bar{C}-M_{\text{surf}}$	C _{Rad1} -M	C _{Rad2} -M	α_1	α_2
Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np	-4.14	-2.36	-1.78	-4.60	0.46	2.715	1.953	1.941	5.8	7.7
Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np'	-4.11	-2.32	-1.79	-4.56	0.45	2.718	1.967	1.940	4.5	9.4
Np-1R-Cu_{ad}-2R-Np	-4.13	-2.37	-1.77	-4.59	0.45	2.720	1.952	1.938	6.5	7.0
Np-1R-Cu_{ad}-2R-Np'	-4.14	-2.37	-1.77	-4.60	0.46	2.715	1.952	1.937	6.0	6.9
Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np	-4.12	-2.41	-1.71	-4.56	0.44	2.786	1.934	1.960	8.7	4.0
Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np'	-4.12	-2.41	-1.71	-4.56	0.44	2.779	1.935	1.959	8.3	4.1
Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np	-3.47	-2.04	-1.43	-3.82	0.35	2.991	2.143	2.117	4.7	7.0
Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np'	-3.49	-2.04	-1.45	-3.84	0.36	2.965	2.143	2.119	4.3	7.1
Np-1R-Ag_{ad}-2R-Np	-3.45	-2.03	-1.42	-3.79	0.35	2.998	2.140	2.105	4.5	6.6
Np-1R-Ag_{ad}-2R-Np'	-3.45	-2.02	-1.43	-3.80	0.35	2.991	2.138	2.108	4.8	6.0
Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np	-3.46	-2.05	-1.41	-3.80	0.34	2.993	2.109	2.139	6.6	3.5
Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np'	-3.45	-2.04	-1.41	-3.80	0.34	2.995	2.108	2.138	6.8	3.1
Np-1R-Au_{ad}-1R-Np	-3.42	-2.06	-1.36	-3.56	0.14	3.284	2.052	2.058	31.0	32.1
Np-1R-Au_{ad}-1R-Np'	-3.43	-2.09	-1.34	-3.56	0.13	3.308	2.055	2.059	32.4	32.0
Np-1R-Au_{ad}-2R-Np	-3.42	-2.08	-1.34	-3.56	0.14	3.295	2.047	2.049	32.2	32.9
Np-1R-Au_{ad}-2R-Np'	-3.42	-2.07	-1.35	-3.56	0.14	3.286	2.047	2.049	32.3	32.7
Np-2R-Au_{ad}-2R-Np	-3.39	-2.06	-1.33	-3.52	0.14	3.295	2.044	2.040	33.2	32.9
Np-2R-Au_{ad}-2R-Np'	-3.39	-2.07	-1.33	-3.52	0.14	3.300	2.045	2.041	33.3	32.8

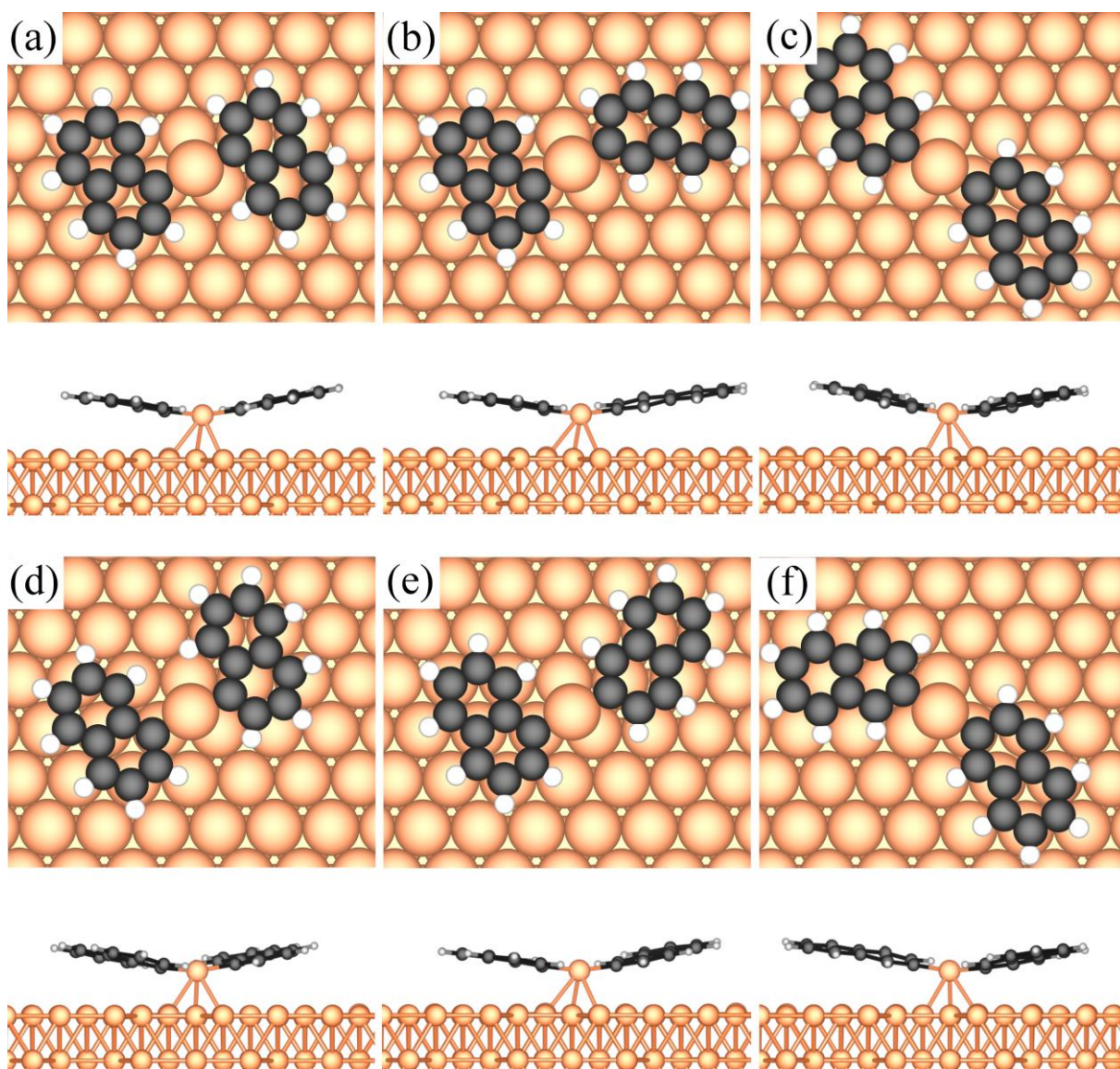


Abbildung A1.7.2: Strukturen von $Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np$ (a), $Np-1R-Cu_{ad}-2R-Np$ (b), $Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np$ (c), $Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np'$ (d), $Np-1R-Cu_{ad}-2R-Np'$ (e) und $Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np'$ (f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

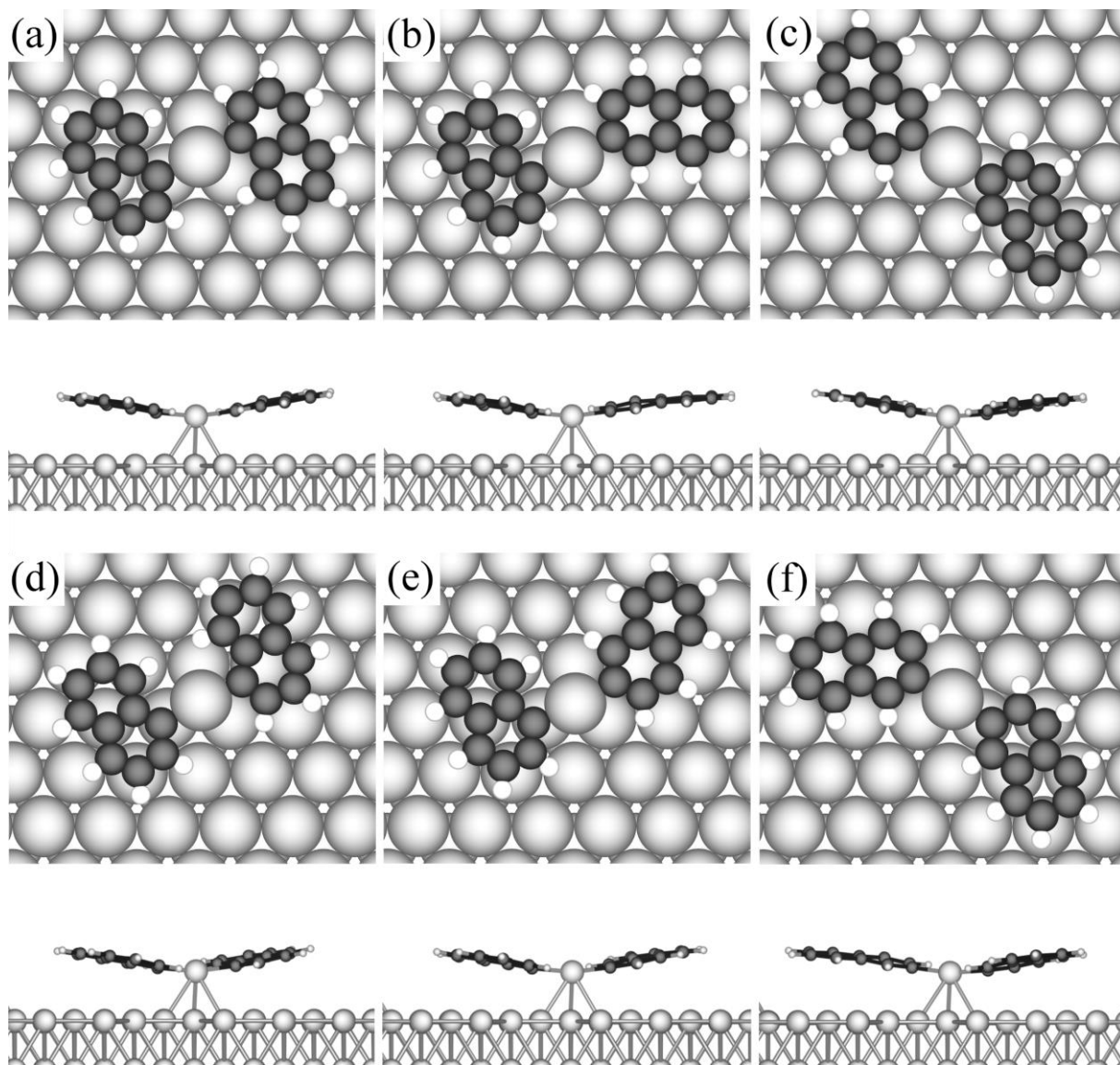


Abbildung A1.7.3: Strukturen von $Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np$ (a), $Np-1R-Ag_{ad}-2R-Np$ (b), $Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np$ (c), $Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np'$ (d), $Np-1R-Ag_{ad}-2R-Np'$ (e) und $Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np'$ (f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

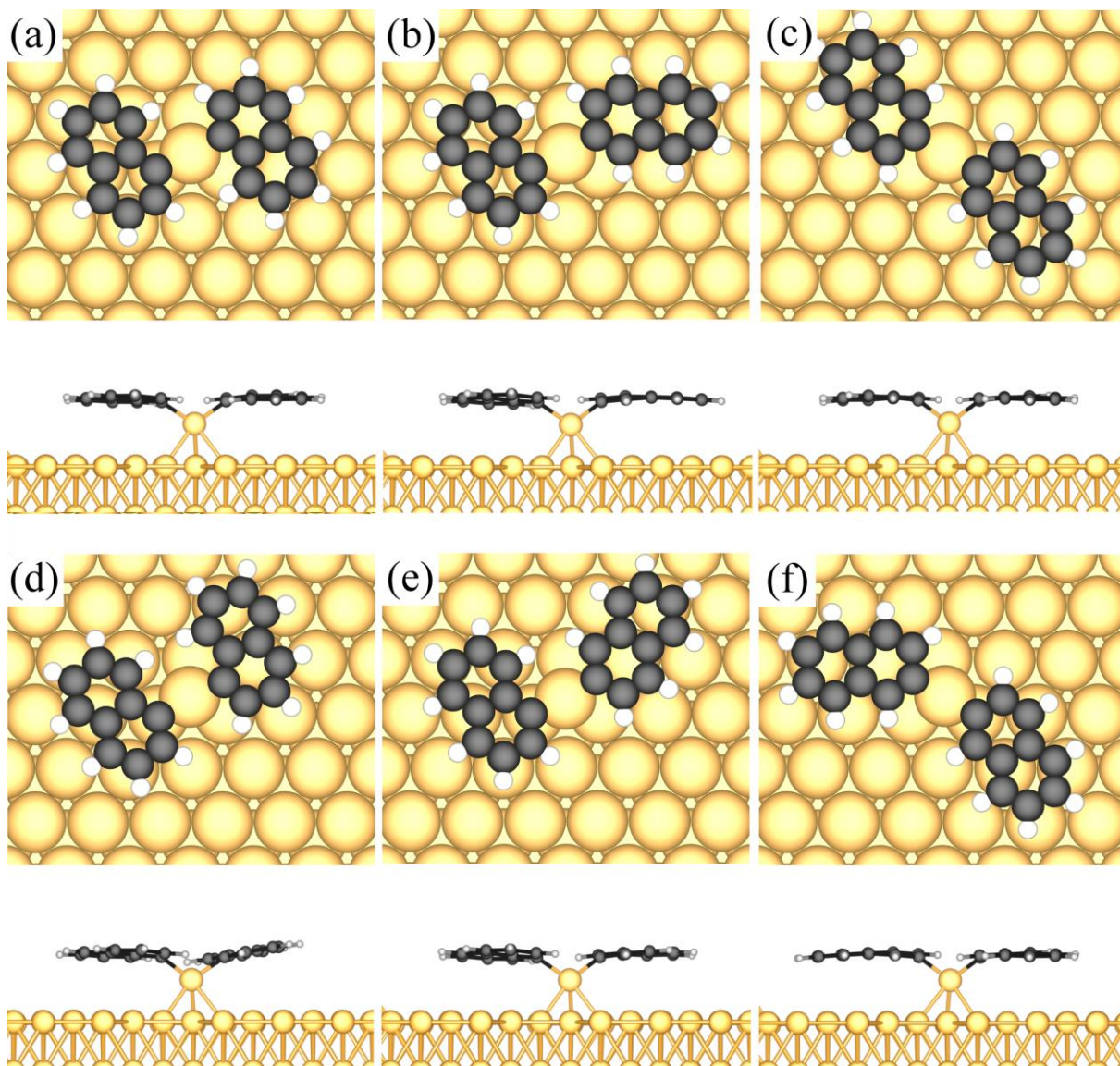


Abbildung A1.7.4: Strukturen von $Np-1R-Au_{ad}-1R-Np$ (a), $Np-1R-Au_{ad}-2R-Np$ (b), $Np-2R-Au_{ad}-2R-Np$ (c), $Np-1R-Au_{ad}-1R-Np'$ (d), $Np-1R-Au_{ad}-2R-Np'$ (e) und $Np-2R-Au_{ad}-2R-Np'$ (f). Die Systeme sind in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) dargestellt. Farblegende: Au – gelb, C - schwarz, H - weiß.

A1.8 CI-NEB Kupplungsbarrieren: Np-nR-M-nR-Np

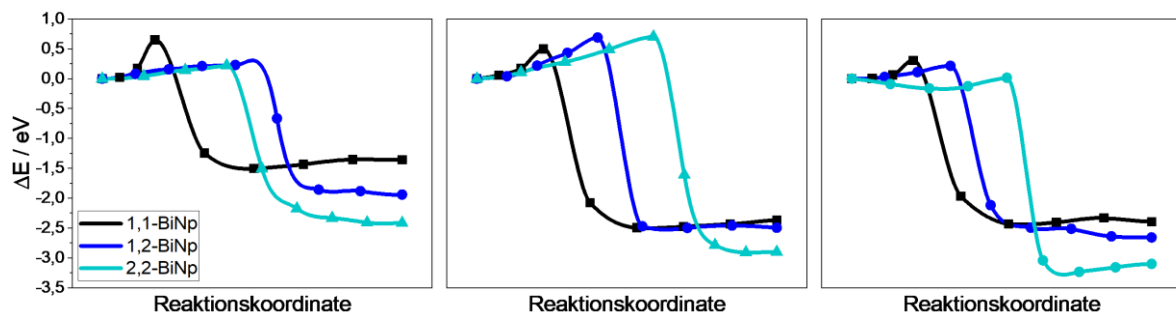


Abbildung A1.8.1: Reaktionspfade der C-C Kupplung von $Np-nR-M-nR-Np$ zu $M-n,n-BiNp$. Die Reaktionspfade auf der $Cu(111)$ -Oberfläche sind links, auf der $Ag(111)$ -Oberfläche in der Mitte und auf der $Au(111)$ -Oberfläche rechts dargestellt. Farblegende für die Reaktion zu: $1,1-BiNp$ - schwarz, $1,2-BiNp$ - blau, $2,2-BiNp$ - türkis.

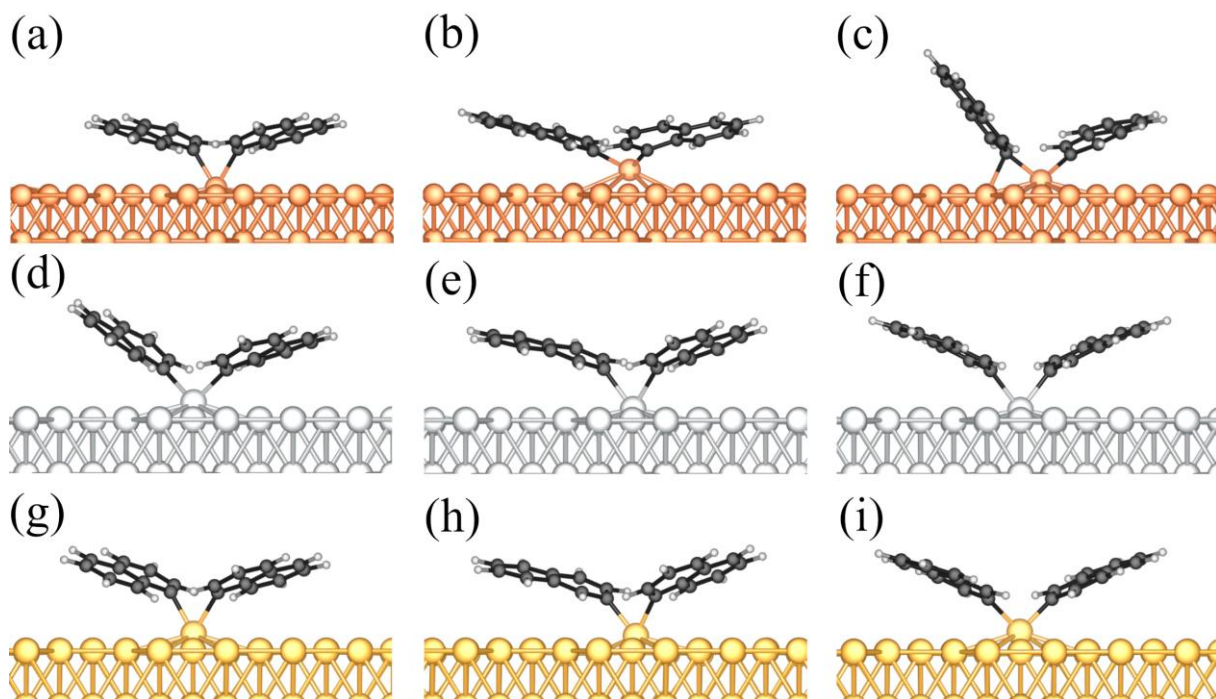


Abbildung A1.8.2: Übergangsstrukturen der Reaktion von $Np-nR-M-nR-Np$ zu $M-n,n-BiNp$. Die Startzustände zu den Übergangsstrukturen sind $Np-1R-Cu-1R-Np$ (a), $Np-1R-Cu-2R-Np$ (b), $Np-2R-Cu-2R-Np$ (c), $Np-1R-Ag-1R-Np$ (d), $Np-1R-Ag-2R-Np$ (e), $Np-2R-Ag-2R-Np$ (f), $Np-1R-Au-1R-Np$ (g), $Np-1R-Au-2R-Np$ (h) und $Np-2R-Au-2R-Np$ (i). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - orange, C - schwarz, H - weiß.

A1.9 CI-NEB Kupplungsbarrieren: Np-nR-M_{ad}-nR-Np

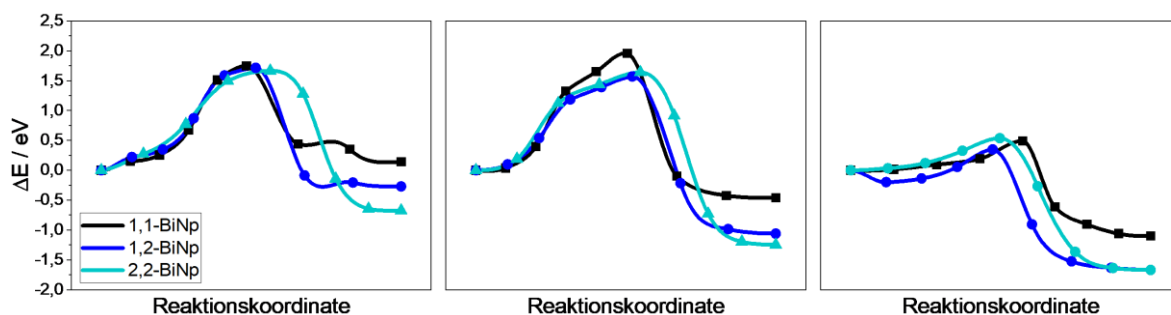


Abbildung A1.9.1: Reaktionspfade der C-C Kupplung von $Np-nR-M_{ad}-nR-Np$ zu $M-n,n-BiNp$. Die Reaktionspfade auf der Cu(111)-Oberfläche sind links, auf der Ag(111)-Oberfläche in der Mitte und auf der Au(111)-Oberfläche rechts dargestellt. Farblegende für die Reaktion zu: **1,1BiNp** - schwarz, **1,2-BiNp** - blau, **2,2-BiNp** - türkis.

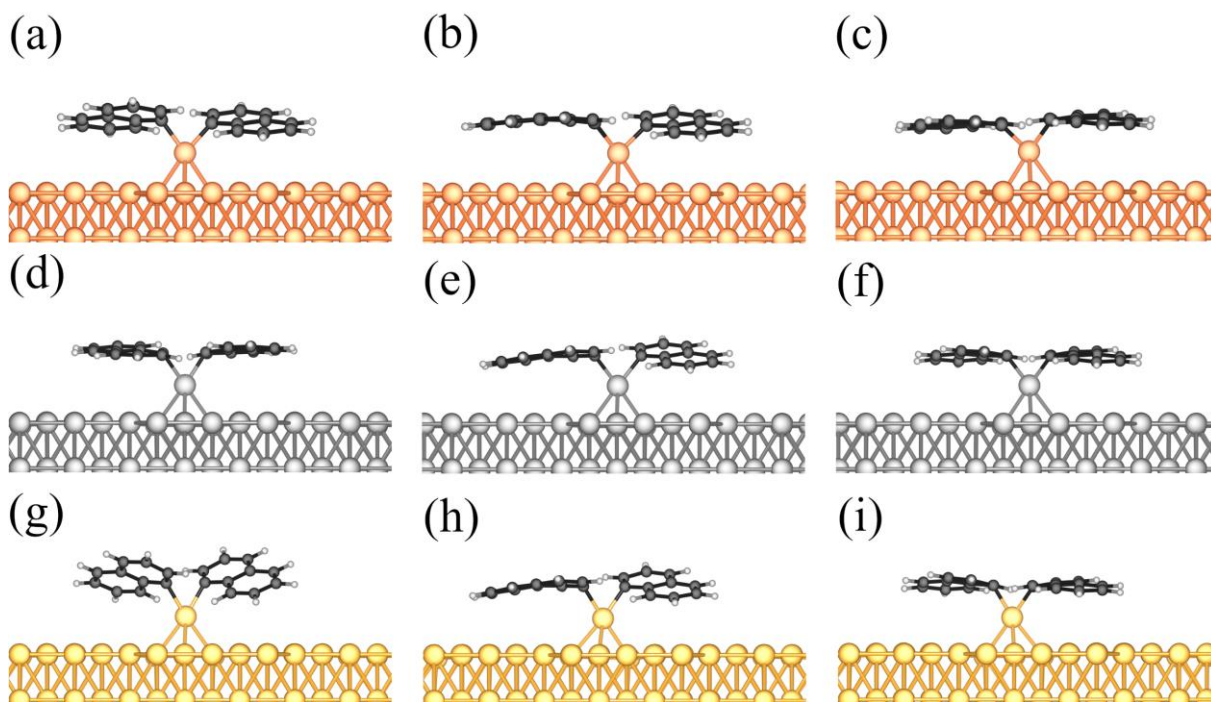


Abbildung A1.9.2: Übergangsstrukturen der Reaktion von $Np-nR-M_{ad}-nR-Np$ zu $M-n,n-BiNp$. Die Startzustände zu den Übergangsstrukturen sind $Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np$ (a), $Np-1R-Cu_{ad}-2R-Np$ (b), $Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np$ (c), $Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np$ (d), $Np-1R-Ag_{ad}-2R-Np$ (e), $Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np$ (f), $Np-1R-Au_{ad}-1R-Np$ (g), $Np-1R-Au_{ad}-2R-Np$ (h) und $Np-2R-Au_{ad}-2R-Np$ (i). Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, Au - orange, C - schwarz, H - weiß.

A1.10 pICOHP: Orbitalwechselwirkungen $C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$

Tabelle A1.10.1: pICOHP für die Systeme $M-nR-Np$. Für jedes System sind jeweils zwei Spalten angegeben. Die erste Spalte (C-M) ist das summierte pICOHP aller Kohlenstoff (C)- und Metall (M)-Wechselwirkungen, wohingegen die zweite Spalte ($C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$) nur die Orbital-Wechselwirkung eines Atom-paares enthält, dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom. In der ersten Zeile ist die gesamte Wechselwirkung zwischen den Atomen angegeben. In den folgenden Zeilen ist diese in die einzelnen Orbitalwechselwirkungen zwischen den Valenzorbitalen aufgeschlüsselt.

Surface	M-nR-Np											
	Cu(111)				Ag(111)				Au(111)			
	1		2		1		2		1		2	
n	C-M	$C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$	C-M	$C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$	C-M	$C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$	C-M	$C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$	C-M	$C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$	C-M	$C_{\text{Rad}}-M_{\text{Bind}}$
$M \leftrightarrow C$	-13.04	-1.37	-11.96	-1.43	-7.52	-1.26	-7.13	-1.30	-9.31	-2.13	-9.28	-2.06
$M[vs] \leftrightarrow C[2s]$	-2.12	-0.45	-2.03	-0.48	-1.46	-0.43	-1.36	-0.43	-1.51	-0.50	-1.42	-0.46
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_y]$	-1.22	-0.06	-1.05	-0.04	-0.75	-0.06	-0.64	-0.04	-0.68	-0.11	-0.59	-0.06
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_z]$	-2.46	-0.21	-1.93	-0.24	-1.42	-0.22	-1.32	-0.24	-1.34	-0.28	-1.36	-0.33
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_x]$	-1.26	-0.12	-1.26	-0.09	-0.84	-0.11	-0.84	-0.09	-0.78	-0.20	-0.89	-0.17
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.08	-0.02	-0.07	-0.02	-0.04	-0.01	-0.04	-0.01	-0.15	-0.04	-0.17	-0.04
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.05	-0.01	-0.05	0.00	-0.02	0.00	-0.02	0.00	-0.09	0.00	-0.09	0.00
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.13	-0.05	-0.12	-0.05	-0.07	-0.03	-0.07	-0.03	-0.20	-0.10	-0.18	-0.09
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.04	0.00	-0.03	0.00	-0.02	0.00	-0.02	0.00	-0.09	0.00	-0.09	0.00
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.63	-0.03	-0.67	-0.05	-0.33	-0.02	-0.31	-0.04	-0.54	-0.07	-0.47	-0.07
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.63	0.00	-0.53	0.00	-0.30	0.00	-0.23	0.00	-0.27	0.00	-0.21	0.00
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.44	-0.02	-0.36	-0.03	-0.21	-0.03	-0.20	-0.04	-0.25	-0.05	-0.27	-0.06
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.47	-0.02	-0.50	-0.01	-0.22	-0.01	-0.23	-0.01	-0.34	-0.05	-0.33	-0.04
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2s]$	-0.24	-0.05	-0.25	-0.08	-0.13	-0.05	-0.16	-0.08	-0.23	-0.06	-0.30	-0.10
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.10	-0.02	-0.08	-0.02	-0.06	-0.02	-0.06	-0.02	-0.17	-0.04	-0.16	-0.05
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.60	-0.02	-0.39	0.00	-0.24	0.00	-0.19	0.00	-0.33	-0.01	-0.29	0.00
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.11	-0.06	-0.13	-0.06	-0.09	-0.05	-0.10	-0.06	-0.22	-0.11	-0.24	-0.12
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.74	-0.11	-0.79	-0.11	-0.41	-0.08	-0.42	-0.09	-0.72	-0.21	-0.69	-0.19
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.48	-0.02	-0.49	-0.01	-0.24	-0.01	-0.21	-0.01	-0.34	-0.05	-0.30	-0.03
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.48	-0.06	-0.48	-0.08	-0.28	-0.09	-0.34	-0.10	-0.33	-0.14	-0.46	-0.17
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.50	0.00	-0.52	0.00	-0.23	0.00	-0.24	0.00	-0.29	-0.04	-0.30	-0.02
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2s]$	-0.07	-0.01	-0.06	0.00	-0.03	0.00	-0.03	0.00	-0.11	-0.01	-0.12	-0.01
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.04	0.00	-0.04	0.00	-0.02	0.00	-0.02	0.00	-0.11	-0.01	-0.10	-0.01
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.13	-0.02	-0.10	-0.01	-0.07	-0.02	-0.06	-0.01	-0.16	-0.04	-0.14	-0.02
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.03	0.00	-0.04	-0.01	-0.02	0.00	-0.02	0.00	-0.08	0.00	-0.09	-0.01

Tabelle A1.10.2: *pICOHP* für die Systeme $M_{ad}-nR-Np$. Für jedes System sind jeweils zwei Spalten angegeben. Die erste Spalte (C-M) ist das summierte *pICOHP* aller Kohlenstoff (C)- und Metall (M)-Wechselwirkungen, wohingegen die zweite Spalte ($C_{Rad}-M_{Bind}$) nur die Orbital-Wechselwirkung eines Atompaars enthält, dem radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom. In der ersten Zeile ist die gesamte Wechselwirkung zwischen den Atomen angegeben. In den folgenden Zeilen ist diese in die einzelnen Orbitalwechselwirkungen zwischen den Valenzorbitalen aufgeschlüsselt.

Surface	$M_{ad}-nR-Np$											
	Cu(111)				Ag(111)				Au(111)			
	1		2		1		2		1		2	
<i>n</i>	C-M	$C_{Rad}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad}-M_{Bind}$
$M \leftrightarrow C$	-11.54	-1.84	-11.58	-1.80	-7.12	-1.65	-7.12	-1.66	-8.95	-2.55	-8.85	-2.61
$M[vs] \leftrightarrow C[2s]$	-2.14	-0.74	-2.20	-0.77	-1.53	-0.61	-1.58	-0.66	-1.67	-0.71	-1.82	-0.81
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_y]$	-1.14	-0.14	-1.10	-0.07	-0.67	-0.12	-0.68	-0.09	-0.64	-0.15	-0.66	-0.12
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_z]$	-1.74	-0.07	-1.61	-0.04	-1.12	-0.06	-1.02	-0.05	-0.99	-0.14	-0.84	-0.13
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_x]$	-1.28	-0.30	-1.38	-0.31	-0.96	-0.34	-0.99	-0.32	-0.87	-0.39	-0.82	-0.39
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.10	-0.07	-0.12	-0.09	-0.09	-0.06	-0.10	-0.08	-0.21	-0.11	-0.23	-0.13
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.02	0.00	-0.03	-0.01	-0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.07	0.00	-0.08	-0.01
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.08	-0.04	-0.09	-0.04	-0.05	-0.03	-0.06	-0.03	-0.16	-0.09	-0.17	-0.10
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.11	-0.08	-0.10	-0.08	-0.10	-0.09	-0.11	-0.09	-0.23	-0.13	-0.25	-0.15
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.61	-0.01	-0.69	-0.01	-0.29	-0.01	-0.35	-0.01	-0.48	-0.03	-0.56	-0.04
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.54	0.00	-0.48	-0.01	-0.21	0.00	-0.20	0.00	-0.21	0.00	-0.29	-0.01
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.27	-0.01	-0.40	-0.01	-0.18	-0.01	-0.25	-0.01	-0.19	0.00	-0.16	0.00
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.52	-0.02	-0.57	-0.02	-0.25	-0.02	-0.26	-0.02	-0.35	-0.06	-0.36	-0.08
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2s]$	-0.10	-0.01	-0.12	-0.01	-0.07	-0.01	-0.07	-0.01	-0.16	-0.01	-0.15	0.00
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.07	0.00	-0.07	0.00	-0.05	0.00	-0.04	0.00	-0.13	0.00	-0.09	0.00
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.37	-0.06	-0.35	-0.06	-0.22	-0.04	-0.20	-0.04	-0.31	-0.12	-0.30	-0.11
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.07	-0.01	-0.07	-0.01	-0.05	-0.01	-0.06	-0.01	-0.10	0.00	-0.12	0.00
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.73	-0.04	-0.60	-0.04	-0.37	-0.04	-0.30	-0.04	-0.65	-0.13	-0.57	-0.11
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.54	-0.02	-0.50	-0.02	-0.24	-0.02	-0.23	-0.02	-0.34	-0.07	-0.36	-0.07
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.34	-0.03	-0.27	-0.04	-0.22	-0.03	-0.16	-0.03	-0.23	-0.01	-0.15	-0.01
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.56	-0.07	-0.64	-0.06	-0.27	-0.06	-0.32	-0.05	-0.42	-0.21	-0.40	-0.18
$M[vd_{x^2-y^2}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.06	-0.03	-0.06	-0.03	-0.05	-0.03	-0.05	-0.02	-0.16	-0.06	-0.12	-0.04
$M[vd_{x^2-y^2}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.06	-0.04	-0.06	-0.04	-0.06	-0.04	-0.06	-0.04	-0.16	-0.07	-0.14	-0.07
$M[vd_{x^2-y^2}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.06	-0.02	-0.05	-0.01	-0.04	-0.01	-0.03	-0.01	-0.12	-0.05	-0.12	-0.03
$M[vd_{x^2-y^2}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.03	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	-0.09	-0.02	-0.09	-0.01

Tabelle A1.10.3: $pICOHP$ für die Systeme $Np-nR-M-nR-Np$. Für jedes System sind jeweils zwei Spalten angegeben. Die erste Spalte (C-M) ist das summierte $pICOHP$ aller Kohlenstoff (C)- und Metall (M)-Wechselwirkungen, wohingegen die zweite Spalte ($C_{Rad1}-M_{Bind}$) nur die Orbital-Wechselwirkung eines Atompaares enthält, dem ersten radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom. In der ersten Zeile ist die gesamte Wechselwirkung zwischen den Atomen angegeben. In den folgenden Zeilen ist diese in die einzelnen Orbitalwechselwirkungen zwischen den Valenzorbitalen aufgeschlüsselt.

Surface	Np-nR-M-nR-Np											
	Cu(111)				Ag(111)				Au(111)			
	1		2		1		2		1		2	
n	C-M	$C_{Rad1}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad1}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad1}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad1}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad1}-M_{Bind}$	C-M	$C_{Rad1}-M_{Bind}$
$M \leftrightarrow C$	21.28	-1.46	19.17	-1.61	12.83	-1.46	13.48	-1.80	17.62	-2.20	16.60	-2.26
$M[vs] \leftrightarrow C[2s]$	-3.52	-0.40	-3.21	-0.49	-2.53	-0.39	-2.48	-0.42	-2.68	-0.41	-2.33	-0.36
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_y]$	-1.91	-0.10	-1.50	-0.03	-1.23	-0.10	-1.01	-0.05	-1.11	-0.09	-0.84	-0.01
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_z]$	-4.26	-0.25	-3.36	-0.20	-2.45	-0.19	-2.26	-0.09	-2.31	-0.27	-1.94	-0.28
$M[vs] \leftrightarrow C[2p_x]$	-1.86	-0.17	-2.27	-0.33	-1.39	-0.24	-2.12	-0.53	-1.45	-0.22	-1.63	-0.26
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.24	-0.06	-0.13	-0.01	-0.19	-0.06	-0.13	-0.02	-0.38	-0.06	-0.31	-0.01
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.07	0.00	-0.15	-0.02	-0.05	0.00	-0.09	-0.02	-0.24	0.00	-0.32	-0.02
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.33	-0.07	-0.11	-0.01	-0.24	-0.08	-0.07	-0.01	-0.44	-0.12	-0.23	-0.02
$M[vd_{xy}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.11	-0.01	-0.07	-0.01	-0.11	-0.03	-0.11	-0.04	-0.28	-0.01	-0.24	0.00
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2s]$	-0.97	-0.03	-0.83	0.00	-0.48	-0.03	-0.42	0.00	-1.00	-0.08	-0.75	-0.02
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.93	-0.01	-0.72	0.00	-0.45	0.00	-0.33	0.00	-0.54	-0.01	-0.40	-0.01
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.83	0.00	-0.58	0.00	-0.37	0.00	-0.38	0.00	-0.44	-0.02	-0.38	-0.01
$M[vd_{yz}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.78	-0.06	-0.81	-0.01	-0.39	-0.04	-0.38	0.00	-0.72	-0.12	-0.60	-0.03
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2s]$	-0.35	0.00	-0.28	0.00	-0.17	0.00	-0.25	-0.03	-0.38	0.00	-0.33	-0.01
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.14	-0.01	-0.10	0.00	-0.10	0.00	-0.09	0.00	-0.30	-0.01	-0.31	0.00
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.94	-0.05	-0.61	-0.06	-0.49	-0.06	-0.44	-0.04	-0.64	-0.06	-0.41	-0.04
$M[vd_z^2] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.11	-0.01	-0.16	0.00	-0.09	0.00	-0.17	-0.04	-0.31	-0.02	-0.38	-0.05
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2s]$	-1.02	-0.08	-1.08	-0.10	-0.58	-0.07	-0.50	-0.03	-1.28	-0.23	-1.43	-0.33
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.86	-0.06	-0.71	-0.01	-0.42	-0.04	-0.31	0.00	-0.73	-0.13	-0.49	-0.03
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.61	0.00	-0.68	0.00	-0.28	0.00	-0.53	-0.07	-0.40	-0.05	-0.50	-0.12
$M[vd_{xz}] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.94	-0.07	-1.10	-0.14	-0.46	-0.07	-0.50	-0.06	-0.86	-0.20	-1.40	-0.45
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2s]$	-0.15	-0.01	-0.27	-0.09	-0.12	-0.02	-0.38	-0.15	-0.37	-0.02	-0.46	-0.07
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2p_y]$	-0.11	-0.02	-0.06	0.00	-0.10	-0.02	-0.07	-0.02	-0.32	-0.02	-0.24	-0.01
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2p_z]$	-0.17	-0.01	-0.31	-0.09	-0.10	-0.02	-0.17	-0.04	-0.25	-0.04	-0.46	-0.13
$M[vd_x^2-y^2] \leftrightarrow C[2p_x]$	-0.07	-0.01	-0.07	-0.01	-0.04	0.00	-0.29	-0.13	-0.21	0.00	-0.22	0.00

Tabelle A1.10.4: *pICOHP* für die Systeme ***Np-nR-M_{ad}-nR-Np***. Für jedes System sind jeweils zwei Spalten angegeben. Die erste Spalte (C-M) ist das summierte *pICOHP* aller Kohlenstoff (C)- und Metall (M)-Wechselwirkungen, wohingegen die zweite Spalte (C_{Rad1}-M_{Bind}) nur die Orbital-Wechselwirkung eines Atompaares enthält, dem ersten radikalischen Kohlenstoffatom und dem bindenden Metallatom. In der ersten Zeile ist die gesamte Wechselwirkung zwischen den Atomen angegeben. In den folgenden Zeilen ist diese in die einzelnen Orbitalwechselwirkungen zwischen den Valenzorbitalen aufgeschlüsselt.

Surface	Np-nR-M _{ad} -nR-Np											
	Cu(111)				Ag(111)				Au(111)			
	1		2		1		2		1		2	
<i>n</i>	C-M	C _{Rad1} -M _{Bind}	C-M	C _{Rad1} -M _{Bind}	C-M	C _{Rad1} -M _{Bind}	C-M	C _{Rad1} -M _{Bind}	C-M	C _{Rad1} -M _{Bind}	C-M	C _{Rad1} -M _{Bind}
M↔C	-20.67	-2.02	20.45	-2.09	13.57	-1.89	13.58	-2.00	15.83	-2.18	15.74	-2.17
M[<i>vs</i>]↔C[2 <i>s</i>]	-3.27	-0.48	-3.11	-0.52	-2.48	-0.43	-2.33	-0.45	-2.38	-0.37	-2.39	-0.40
M[<i>vs</i>]↔C[2 <i>p_y</i>]	-2.07	-0.20	-2.06	-0.23	-1.32	-0.14	-1.43	-0.21	-1.01	-0.07	-0.95	-0.08
M[<i>vs</i>]↔C[2 <i>p_z</i>]	-3.59	-0.05	-3.27	-0.05	-2.09	-0.04	-2.01	-0.04	-1.34	-0.15	-1.30	-0.15
M[<i>vs</i>]↔C[2 <i>p_x</i>]	-2.58	-0.58	-2.78	-0.55	-2.00	-0.52	-2.09	-0.48	-1.46	-0.30	-1.43	-0.21
M[<i>vd_{xy}</i>]↔C[2 <i>s</i>]	-0.28	-0.10	-0.37	-0.15	-0.27	-0.10	-0.37	-0.16	-0.38	-0.06	-0.40	-0.07
M[<i>vd_{xy}</i>]↔C[2 <i>p_y</i>]	-0.04	0.00	-0.05	-0.01	-0.04	0.00	-0.06	-0.01	-0.25	0.00	-0.23	0.00
M[<i>vd_{xy}</i>]↔C[2 <i>p_z</i>]	-0.13	0.00	-0.13	-0.02	-0.08	0.00	-0.08	-0.01	-0.42	-0.10	-0.44	-0.12
M[<i>vd_{xy}</i>]↔C[2 <i>p_x</i>]	-0.28	-0.12	-0.32	-0.13	-0.35	-0.15	-0.41	-0.19	-0.35	-0.04	-0.32	-0.03
M[<i>vd_{yz}</i>]↔C[2 <i>s</i>]	-0.89	0.00	-0.85	0.00	-0.47	0.00	-0.43	0.00	-0.85	-0.05	-0.89	-0.07
M[<i>vd_{yz}</i>]↔C[2 <i>p_y</i>]	-0.97	0.00	-0.79	0.00	-0.43	0.00	-0.37	0.00	-0.52	0.00	-0.44	-0.01
M[<i>vd_{yz}</i>]↔C[2 <i>p_z</i>]	-0.61	-0.02	-0.61	-0.02	-0.32	-0.02	-0.37	-0.03	-0.27	0.00	-0.26	0.00
M[<i>vd_{yz}</i>]↔C[2 <i>p_x</i>]	-0.61	0.00	-0.76	0.00	-0.34	0.00	-0.37	0.00	-0.70	-0.10	-0.80	-0.14
M[<i>vd_z²</i>]↔C[2 <i>s</i>]	-0.41	-0.06	-0.43	-0.05	-0.28	-0.06	-0.29	-0.06	-0.36	0.00	-0.34	0.00
M[<i>vd_z²</i>]↔C[2 <i>p_y</i>]	-0.18	-0.02	-0.15	-0.02	-0.16	-0.02	-0.15	-0.02	-0.30	0.00	-0.31	0.00
M[<i>vd_z²</i>]↔C[2 <i>p_z</i>]	-0.71	-0.01	-0.59	-0.03	-0.35	0.00	-0.32	-0.01	-0.50	-0.11	-0.46	-0.09
M[<i>vd_z²</i>]↔C[2 <i>p_x</i>]	-0.22	-0.05	-0.24	-0.05	-0.24	-0.07	-0.26	-0.07	-0.29	0.00	-0.29	-0.01
M[<i>vd_{xz}</i>]↔C[2 <i>s</i>]	-0.93	0.00	-0.87	-0.01	-0.52	0.00	-0.44	-0.01	-1.22	-0.21	-1.22	-0.22
M[<i>vd_{xz}</i>]↔C[2 <i>p_y</i>]	-0.72	0.00	-0.79	0.00	-0.34	0.00	-0.37	0.00	-0.69	-0.12	-0.75	-0.14
M[<i>vd_{xz}</i>]↔C[2 <i>p_z</i>]	-0.83	-0.12	-0.90	-0.09	-0.52	-0.10	-0.56	-0.08	-0.23	0.00	-0.28	-0.01
M[<i>vd_{xz}</i>]↔C[2 <i>p_x</i>]	-0.75	-0.01	-0.85	-0.02	-0.35	-0.01	-0.37	-0.01	-1.02	-0.34	-1.06	-0.30
M[<i>vd_x²-y²</i>] ↔C[2 <i>s</i>]	-0.24	-0.08	-0.20	-0.05	-0.23	-0.08	-0.17	-0.06	-0.37	-0.05	-0.30	-0.03
M[<i>vd_x²-y²</i>] ↔C[2 <i>p_y</i>]	-0.19	-0.06	-0.18	-0.06	-0.21	-0.07	-0.19	-0.07	-0.34	-0.04	-0.34	-0.04
M[<i>vd_x²-y²</i>] ↔C[2 <i>p_z</i>]	-0.10	0.00	-0.11	-0.01	-0.07	0.00	-0.07	0.00	-0.31	-0.06	-0.29	-0.05
M[<i>vd_x²-y²</i>] ↔C[2 <i>p_x</i>]	-0.10	-0.03	-0.06	-0.01	-0.13	-0.05	-0.07	-0.02	-0.25	0.00	-0.24	0.00

A1.11 pDOS: radikalische Kohlenstoffatome

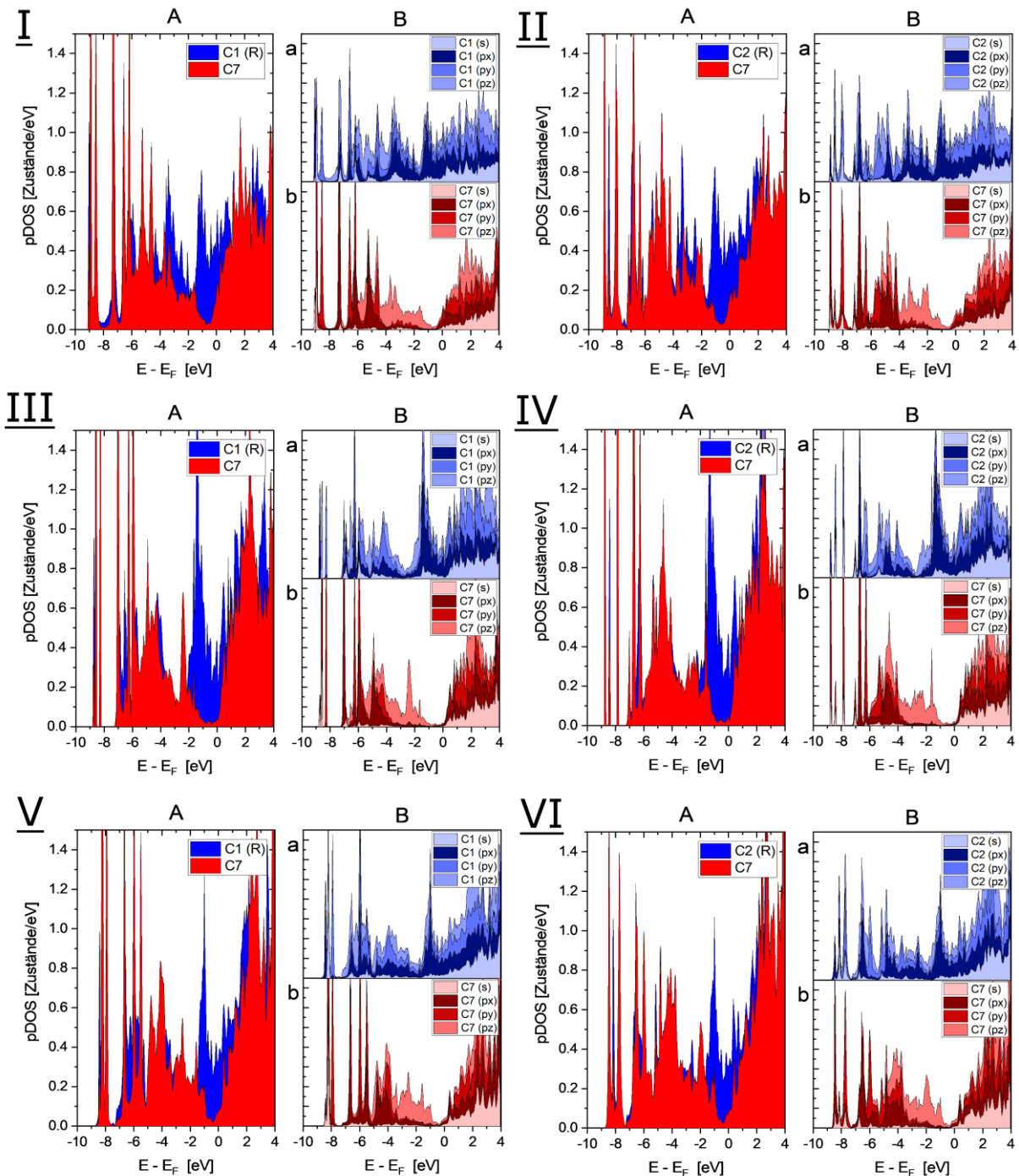


Abbildung A1.11.1: Projizierte Zustandsdichte (pDOS) des radikalischen Kohlenstoffatoms [C1 (R) oder C2 (R)] und eines nicht-radikalischen Kohlenstoffatoms (C7) in den Systemen **Cu-1R-Np** (I), **Cu-2R-Np** (II), **Ag-1R-Np** (III), **Ag-2R-Np** (IV), **Au-1R-Np** (V) und **Au-2R-Np** (VI). Der Graph A zeigt die summierte pDOS aller Orbitale des jeweiligen Atoms und der Graph B zeigt die pDOS der einzelnen Orbitale für das radikalische Kohlenstoffatom (a) und für das nicht-radikalische Kohlenstoffatom (b).

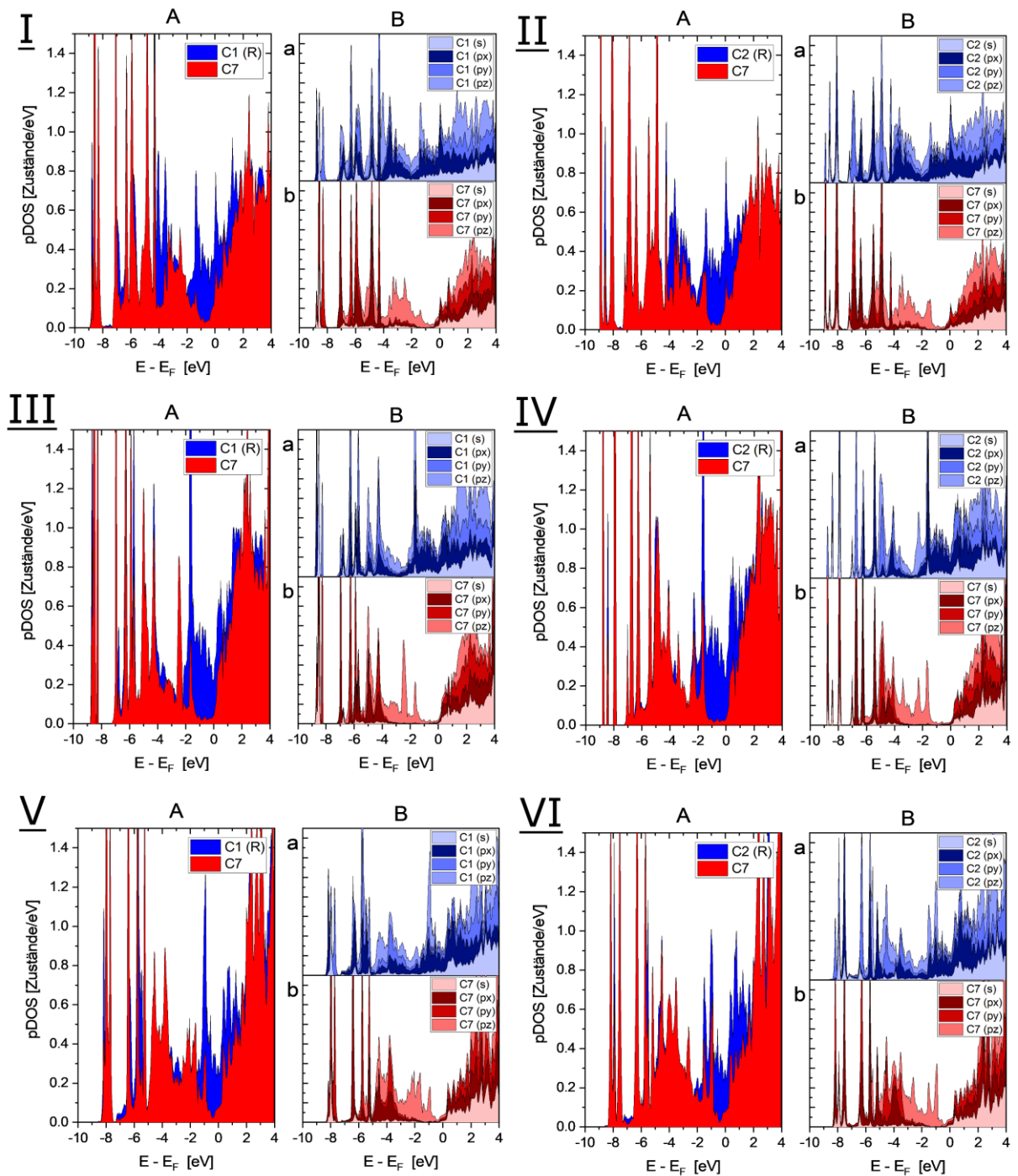


Abbildung A1.11.2: Projizierte Zustandsdichte (pDOS) des radikalischen Kohlenstoffatoms [C1 (R) oder C2 (R)] und eines nicht-radikalischen Kohlenstoffatoms (C7) in den Systemen $\text{Cu}_{ad}\text{-1R-Np}$ (I), $\text{Cu}_{ad}\text{-2R-Np}$ (II), $\text{Ag}_{ad}\text{-1R-Np}$ (III), $\text{Ag}_{ad}\text{-2R-Np}$ (IV), $\text{Au}_{ad}\text{-1R-Np}$ (V) und $\text{Au}_{ad}\text{-2R-Np}$ (VI). Der Graph A zeigt die summierte pDOS aller Orbitale des jeweiligen Atoms und der Graph B zeigt die pDOS der einzelnen Orbitale für das radikalische Kohlenstoffatom (a) und für das nicht-radikalische Kohlenstoffatom (b).

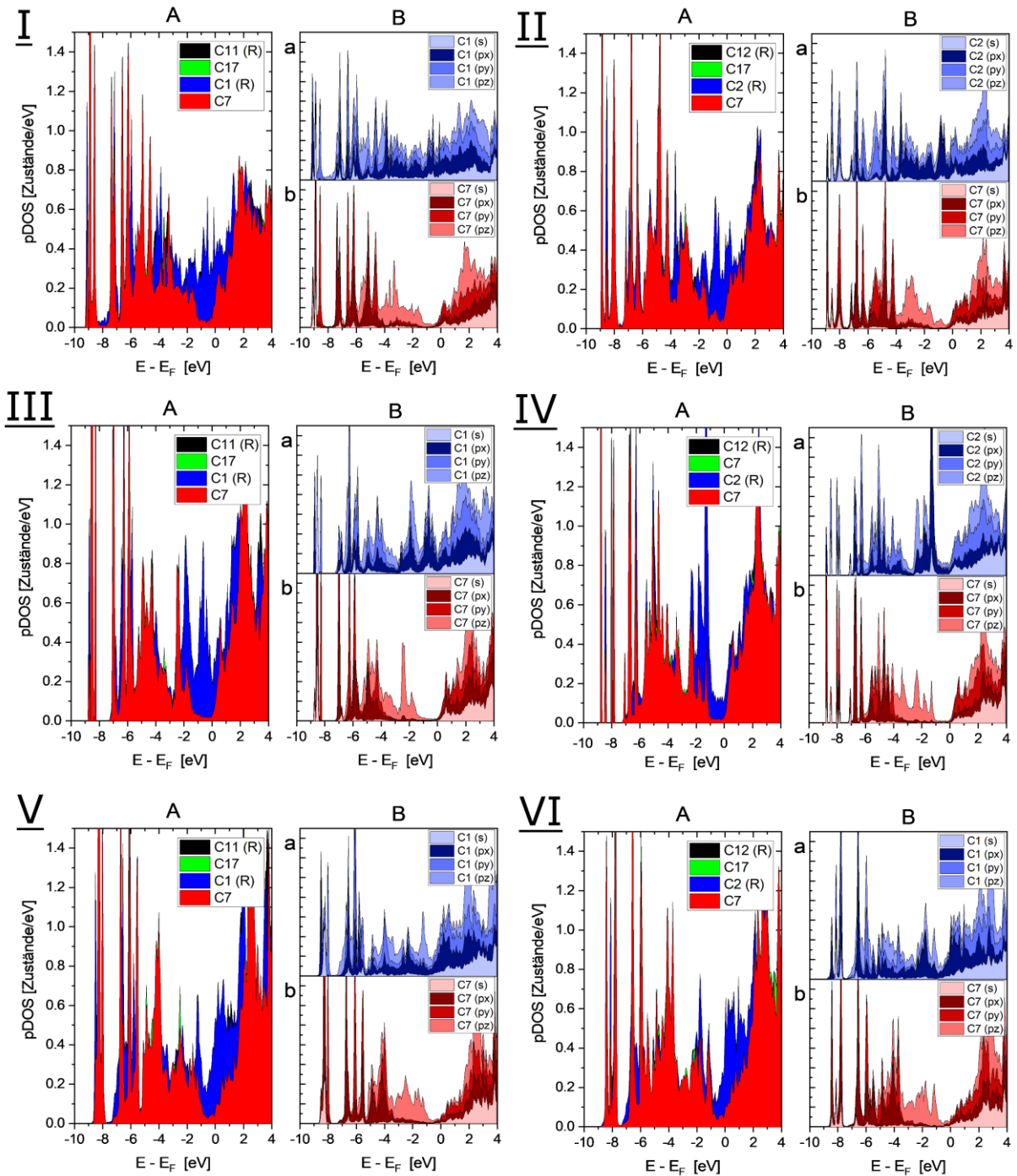


Abbildung A1.11.3: Projizierte Zustandsdichte (pDOS) des radikalischen Kohlenstoffatoms [C1 (R) und C11 (R) oder C2 (R) und C12 (R)] und eines nicht-radikalischen Kohlenstoffatoms (C7 und C17) in den Systemen *Np-1R-Cu-1R-Np* (I), *Np-2R-Cu-2R-Np* (II), *Np-1R-Ag-1R-Np* (III), *Np-2R-Ag-2R-Np* (IV), *Np-1R-Au-1R-Np* (V) und *Np-2R-Au-2R-Np* (VI). Der Graph A zeigt die summierte pDOS aller Orbitale des jeweiligen Atoms und der Graph B zeigt die pDOS der einzelnen Orbitale für ein radikalisches Kohlenstoffatom (a) und für ein nicht-radikalisches Kohlenstoffatom (b).

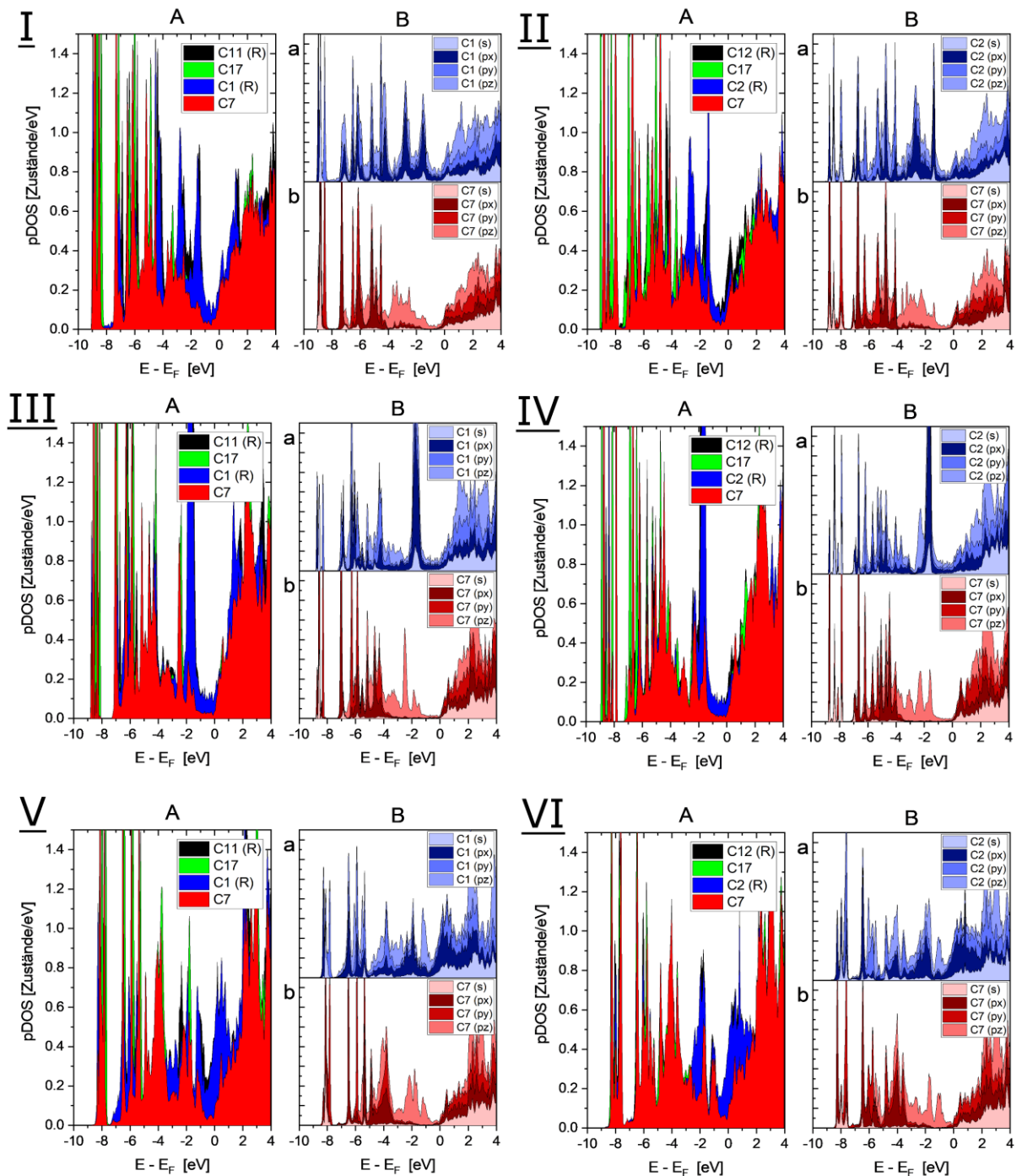


Abbildung A1.11.4: Projizierte Zustandsdichte (pDOS) des radikalischen Kohlenstoffatoms [C1 (R) und C11 (R) oder C2 (R) und C12 (R)] und eines nicht-radikalischen Kohlenstoffatoms (C7 und C17) in den Systemen $Np-1R-Cu_{ad}-1R-Np$ (I), $Np-2R-Cu_{ad}-2R-Np$ (II), $Np-1R-Ag_{ad}-1R-Np$ (III), $Np-2R-Ag_{ad}-2R-Np$ (IV), $Np-1R-Au_{ad}-1R-Np$ (V) und $Np-2R-Au_{ad}-2R-Np$ (VI). Der Graph A zeigt die summierte pDOS aller Orbitale des jeweiligen Atoms und der Graph B zeigt die pDOS der einzelnen Orbitale für ein radikalisches Kohlenstoffatom (a) und für ein nicht-radikalisches Kohlenstoffatom (b).

A1.12 pCOHP und pDOS Vergleich an einem Gold-Adatom

Ein interessanter Aspekt der pDOS ist die organometallische Bindung mit einem Gold-Adatom (Abbildung 5.9, III). Für das System $\text{Au}_{\text{ad}}\text{-1R-Np}$ scheint das $\text{C}[2p_z]$ -Orbital aufgrund des scharfen Peaks und der hohen pDOS im Bereich von -5 eV bis -1 eV einen starken Einfluss auf die Bindung zu haben, was im Gegensatz zu den Trends für Silber und Kupfer steht. Der Vergleich mit der pCOHP der $\text{Au}[6s] \leftrightarrow \text{C}[2p_z]$ Wechselwirkung (Abbildung A1.12) zeigte jedoch, dass diese Wechselwirkung im Bereich von -3 eV bis -1 eV antibindend ist und der pICOHP an der Fermi-Energie daher nur geringfügig über der pICOHP der Kupfer- und Silber-Adatom Wechselwirkung liegt. Dies wurde hier exemplarisch an dem $\text{Au}[6s]$ -Orbital verdeutlicht, da dieses den größten einzelnen Anteil der organometallischen Bindung ausmacht. Demzufolge hat das $\text{C}[2p_x]$ -Orbital des radikalischen Kohlenstoffatoms auch auf einer Goldoberfläche einen stärkeren Einfluss auf die Bindung als das $\text{C}[2p_z]$ -Orbital. Dieses Beispiel zeigt anschaulich den Vorteil der pCOHP-Analyse gegenüber der pDOS.

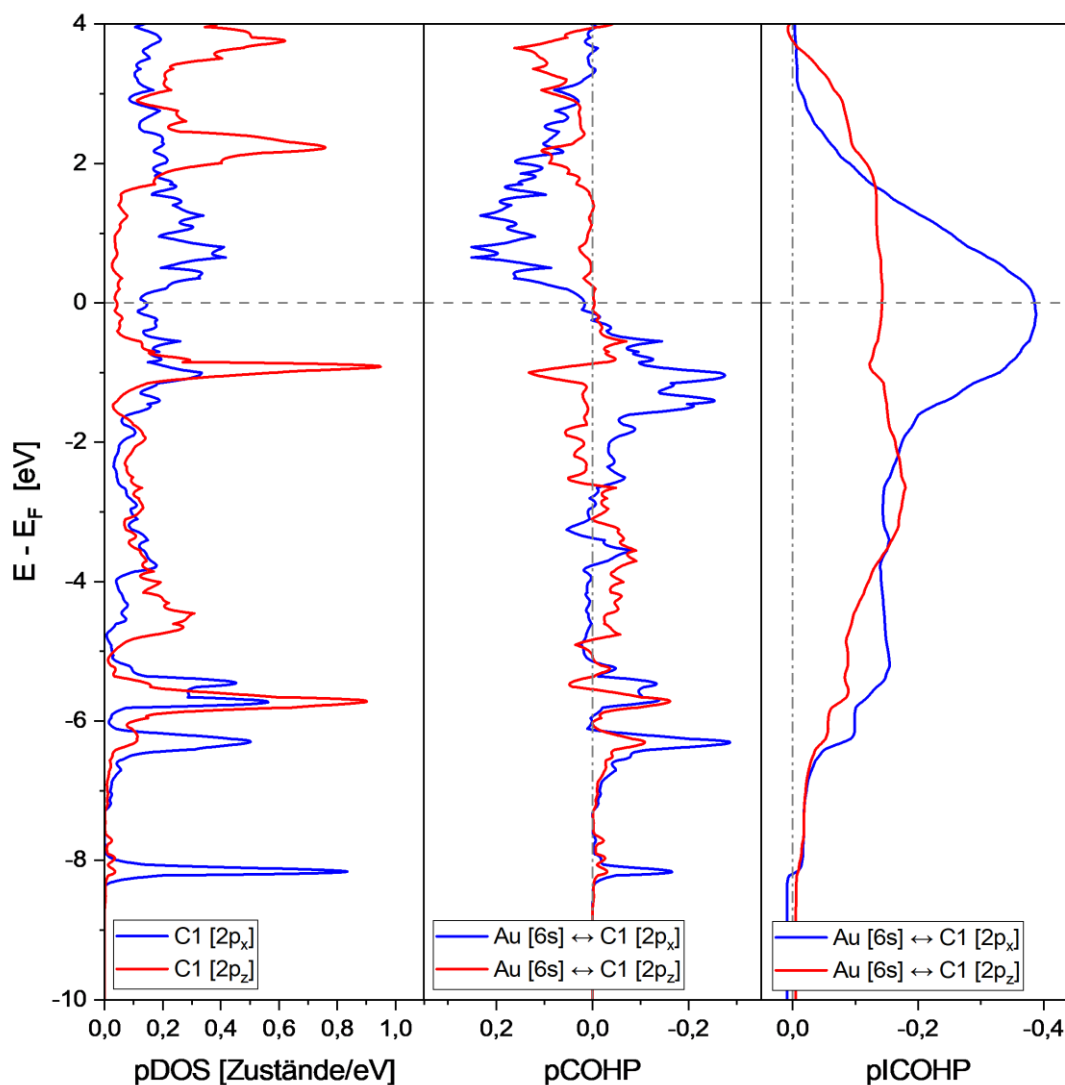


Abbildung A1.12: Vergleich von pDOS, pCOHP und pICOHP für das radikalische Kohlenstoffatom in dem System $\text{Au}_{\text{ad}}\text{-1R-Np}$. Links ist die pDOS des $\text{C1}[2p_x]$ -Orbitals und des $\text{C1}[2p_z]$ -Orbitals aufgetragen. In der Mitte befindet sich die pCOHP dieser Orbitale in Wechselwirkung mit dem $\text{Au}[6s]$ -Orbital. Die rechte Seite zeigt die pICOHP zu der pCOHP.

A1.13 Reaktionspfade von 2 nX-Np zu n,n-BiNp

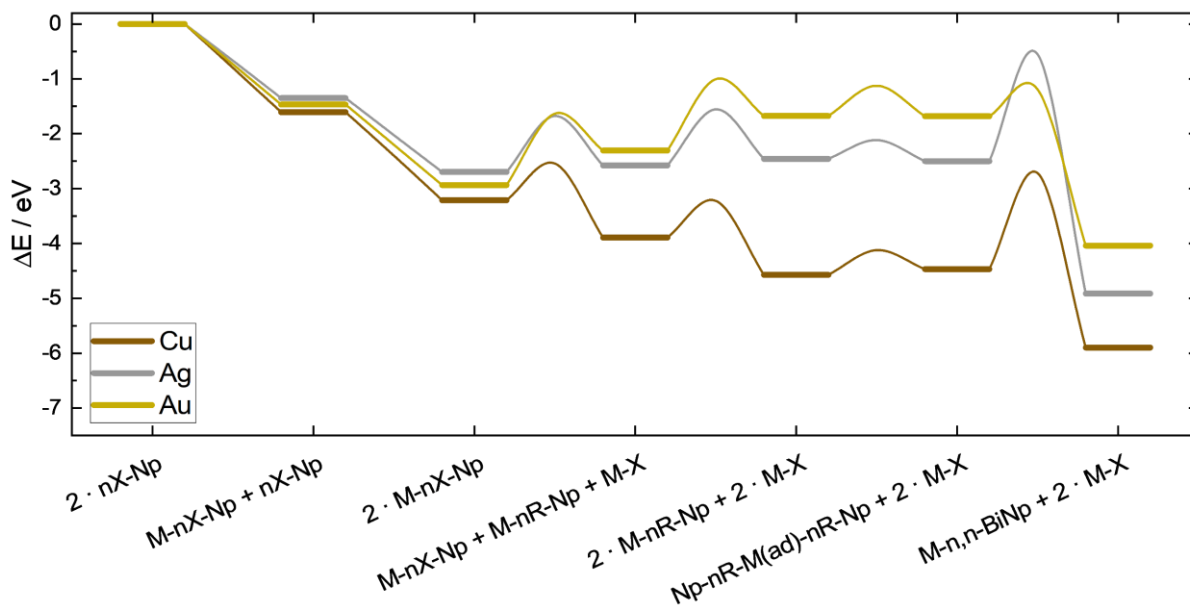


Abbildung A1.13.1: Reaktionspfad von **1Br-Np** zu **1,1-BiNp** auf verschiedenen (111)-Oberflächen. Die erste und zweite Reaktionsbarriere gehören zu der Dissoziation des Halogens, die dritte ist die Diffusionsbarriere und die vierte die C-C Kupplung nach der Bildung eines Adatom-gebundenen Dimers.

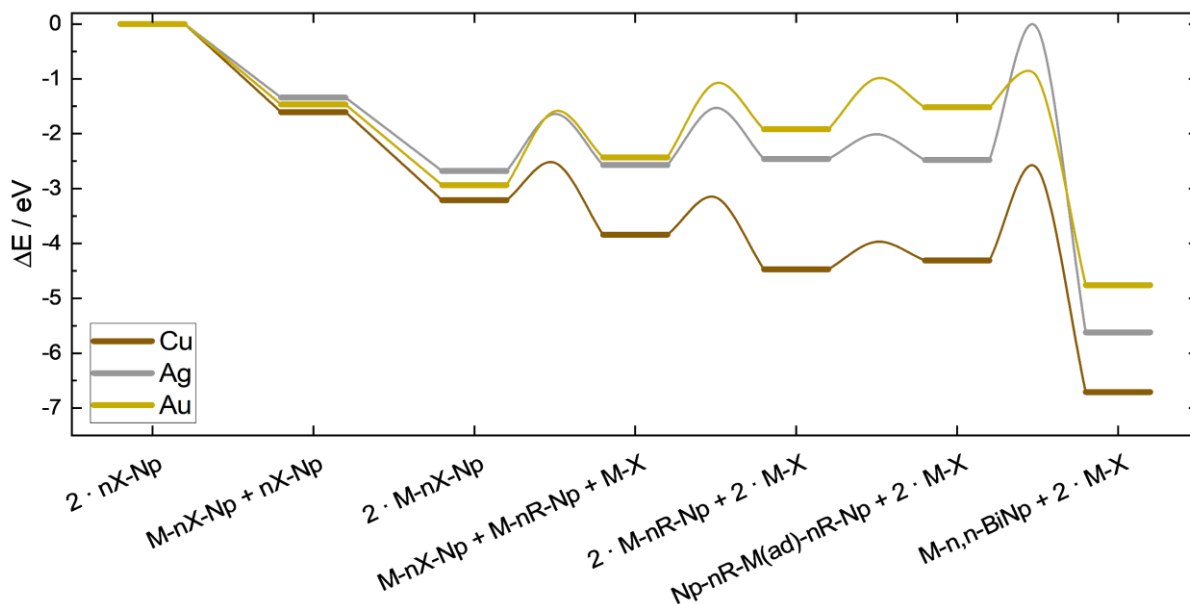


Abbildung A1.13.2: Reaktionspfad von **2Br-Np** zu **2,2-BiNp** auf verschiedenen (111)-Oberflächen. Die erste und zweite Reaktionsbarriere gehören zu der Dissoziation des Halogens, die dritte ist die Diffusionsbarriere und die vierte die C-C Kupplung nach der Bildung eines Adatom-gebundenen Dimers.

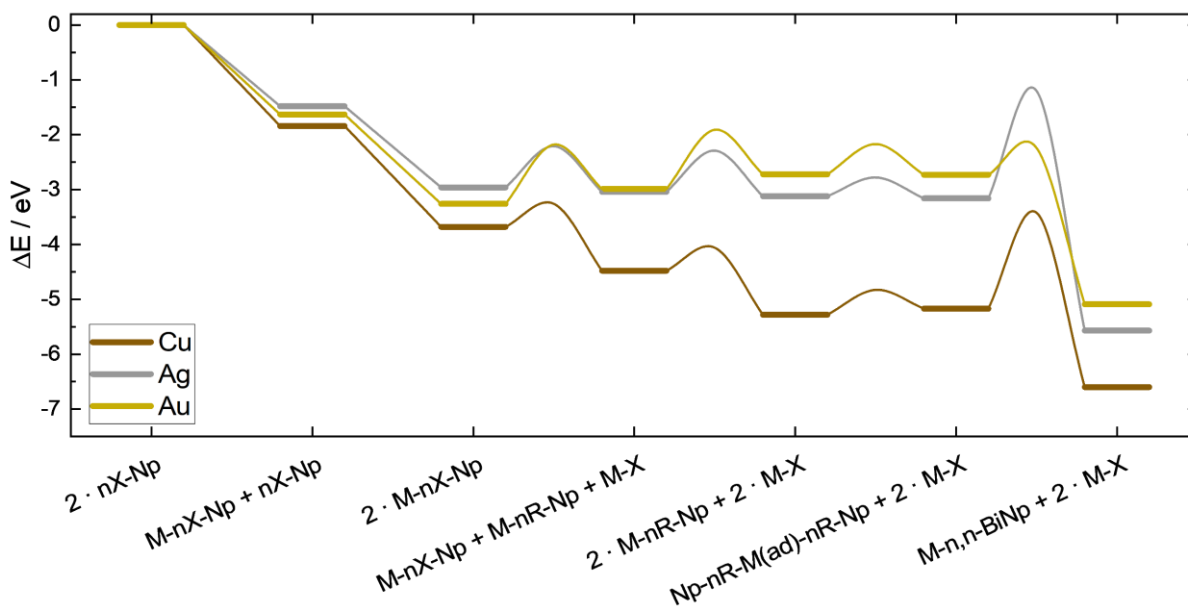


Abbildung A1.13.3: Reaktionspfad von **1I-Np** zu **1,1-BiNp** auf verschiedenen (111)-Oberflächen. Die erste und zweite Reaktionsbarriere gehören zu der Dissoziation des Halogens, die dritte ist die Diffusionsbarriere und die vierte die C-C Kupplung nach der Bildung eines Adatom-gebundenen Dimers.

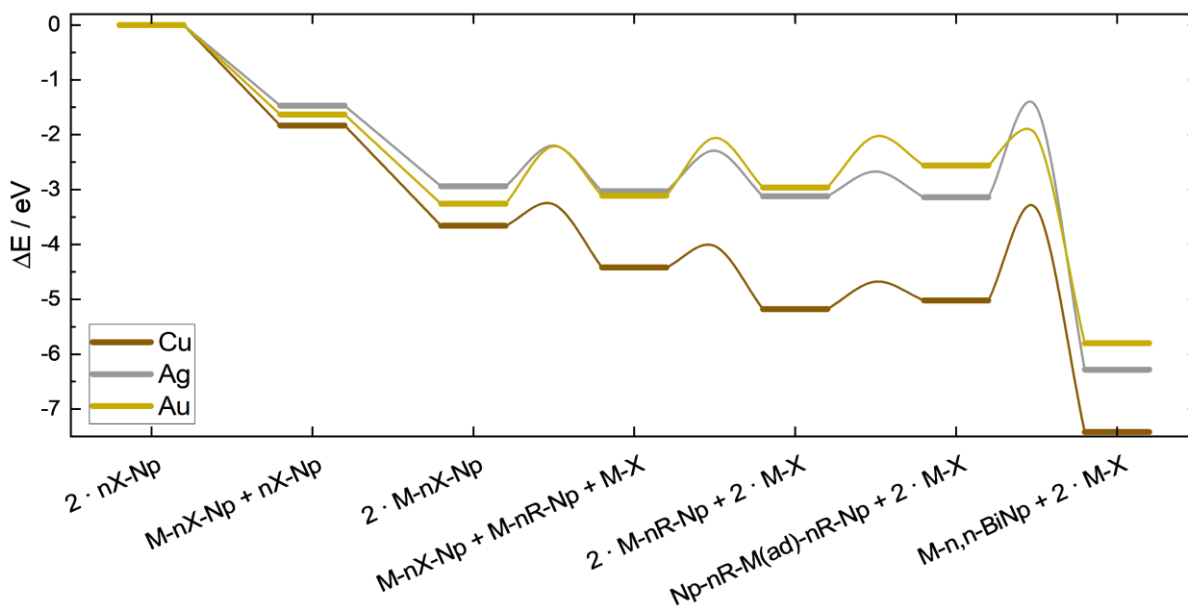


Abbildung A1.13.4: Reaktionspfad von **2I-Np** zu **2,2-BiNp** auf verschiedenen (111)-Oberflächen. Die erste und zweite Reaktionsbarriere gehören zu der Dissoziation des Halogens, die dritte ist die Diffusionsbarriere und die vierte die C-C Kupplung nach der Bildung eines Adatom-gebundenen Dimers.

A2.1 Validierung GFN1-xTB für Ullmann-Kupplungsreaktionen

Um zu untersuchen, ob die semiempirische Methode GFN1-xTB für Oberflächensysteme, wie sie bei der Ullmann-Kupplung vorliegen, verwendet werden kann, wurde eine Validierungsstudie durchgeführt. Hierzu wurden die mit DFT berechneten Systeme aus Abschnitt 5.1 verwendet und mit semiempirisch berechneten Ergebnissen verglichen. Als mögliche Methoden mit ausreichend geringem Rechenaufwand wurden die semiempirischen Methoden GFN2-xTB, GFN1-xTB und die Kraftfeldmethode GFN-FF in Betracht gezogen. GFN2-xTB war bei ersten Testrechnungen allerdings nicht in der Lage, die Oberflächensysteme zu berechnen. Daher wurden nur GFN1-xTB und GFN-FF weitergehend untersucht. Für GFN1-xTB wurde sowohl eine Option mit periodischen Randbedingungen (GFN1-mR) und eine Option ohne periodische Randbedingungen (GFN1-oR) untersucht.

Um die Genauigkeit der Strukturoptimierung zu bewerten, wurden zwei Parameter berücksichtigt. Der erste ist der Abstand zwischen der Metalloberfläche und dem Molekül. Hierfür wurde der Abstand zwischen der obersten Schicht der Metalloberfläche und die mittlere Höhe aller Molekül-atome bestimmt. Die Abweichungen der semiempirischen und Kraftfeldmethoden von den DFT-basierten Ergebnissen sind in Abbildung A2.1.1 in einem Boxplot dargestellt. Der zweite Parameter ist die mittlere quadratische Abweichung [RMSD (engl. *Root mean square displacement*)] der Atompositionen des Moleküls. Dadurch wird die Betrachtung der strukturellen Unterschiede in die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche und die intramolekularen Veränderungen der Struktur getrennt. Bei den Dimersystemen wird für jedes Molekül jeweils ein Datenpunkt angegeben. Die RMSD wird in einem Boxplot in Abbildung A2.1.2 dargestellt.

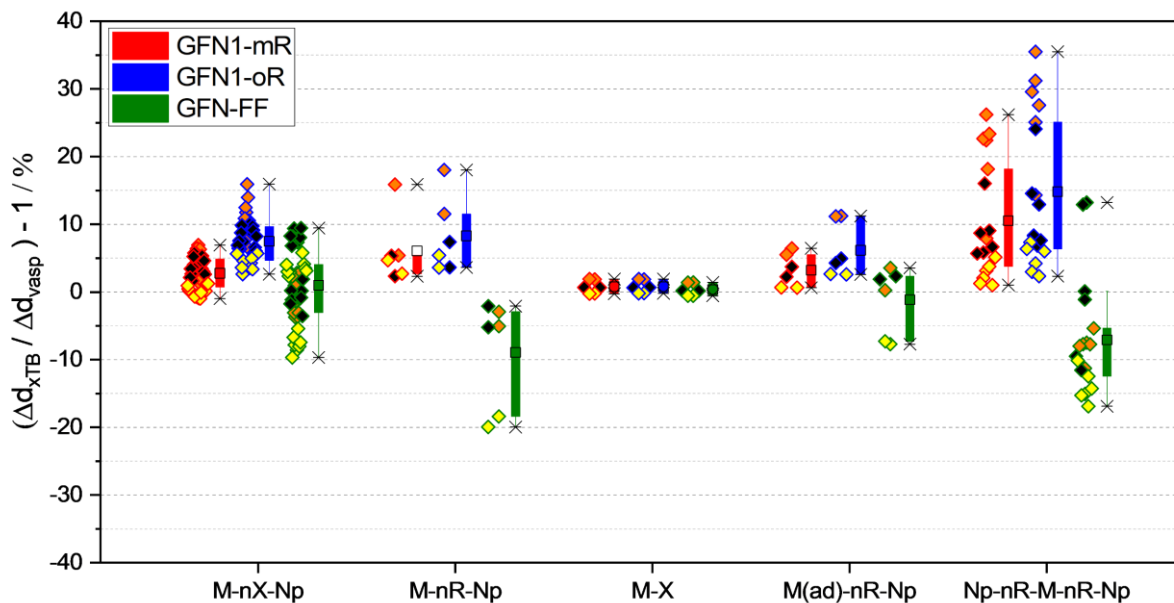


Abbildung A2.1.1: Box-Plots der Abweichung des Molekül-Oberflächenabstands für verschiedene Modellsysteme. Verwendete Methoden sind die semiempirische GFN1-xTB mit periodischen Randbedingungen (GFN1-mR) und ohne periodische Randbedingungen (GFN1-oR) sowie die Kraftfeldmethode GFN-FF. Auf der linken Seite sind die Datenpunkte angegeben (Diamanten) und auf der rechten Seite der entsprechende Box-Plot mit Box und Whiskern, Max/Min-Wert (Kreuz) und Median (Quadrat).

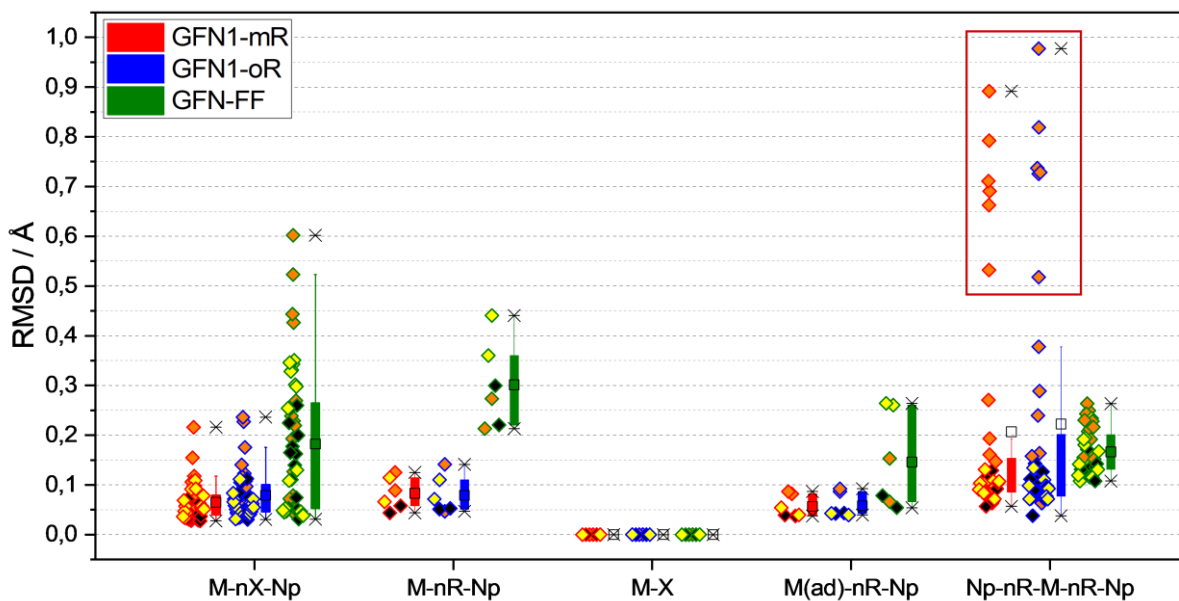


Abbildung A2.1.2: Box-Plots der RMSDs der die Moleküle für verschiedene Modellsysteme. Verwendete Methoden sind das semiempirische GFN1-xTB mit periodischen Randbedingungen (GFN1-mR) und ohne periodische Randbedingungen (GFN1-oR) sowie die Kraftfeldmethode GFN-FF. Auf der linken Seite sind die Datenpunkte angegeben (Diamanten) und auf der rechten Seite der entsprechende Box-Plot mit Box und Whiskern, Max / Min-Wert (Kreuz) und Median (Quadrat).

Im Allgemeinen wird der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche bei der GFN1-xTB-Methode leicht überschätzt und bei der GFN-FF-Methode unterschätzt, allerdings mit einer größeren Streuung und daher größerer Unsicherheit. Außerdem zeigt GFN1-xTB mit peri-

odischen Randbedingungen (GFN1-mR) eine bessere Beschreibung des Abstands als die Berechnungen ohne periodische Randbedingungen, aber der Unterschied ist in den meisten Fällen gering. Für die Systeme mit Kohlenwasserstoffen ist der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche im Bereich von 0 % - 20 % größer als bei DFT, was einem Unterschied von bis zu 0,40 Å auf Cu(111), 0,25 Å auf Ag(111) und 0,15 Å auf Au(111) als maximale Abweichung für jeden Oberflächentyp entspricht. Ein Sonderfall ist das Dimersystem, auf das später noch eingegangen wird. Die Wechselwirkung von Halogenradikalen (**M-X**) mit metallischen Oberflächen wird von allen getesteten Methoden gut beschrieben, wobei nur Abweichungen von weniger als 2 % auftreten. Ein weiterer Trend, den die Daten zeigen, ist die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Abweichung im Abstand zwischen Oberfläche und Molekül. Die größten relativen Abweichungen werden für Kupferoberflächen beobachtet, gefolgt von Silber und Gold. Dies gilt für alle getesteten Methoden. Bei GFN1-xTB, welches den Abstand zwischen Molekül und Oberfläche größtenteils überschätzt, kommen die Ergebnisse für Gold den DFT-basierten Ergebnissen am nächsten, während bei GFN-FF die besten Ergebnisse für Kupfer und Silber erzielt werden.

Der RMSD des Moleküls ist für die meisten Systeme gering. Für beide GFN1-xTB-Berechnungsmethoden liegen die meisten Strukturen unter 0,2 Å pro Atom mit einer Tendenz zu 0,1 Å. Zum Vergleich: Benchmark-Studien von Grimme [Grimme, S., Bannwarth, C. & Shushkov, P. A; *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1989–2009 (2017)] zeigten RMSDs zwischen 0,05 Å und 0,41 Å für Übergangsmetallkomplexe. GFN-FF hingegen hat für die meisten Systeme einen deutlich höheren mittleren RMSD und eine viel größere Streuung der Ergebnisse. Der RMSD der Halogenradikale ist Null, da es bei einem einzelnen Atom keine intramolekularen Abweichungen geben kann.

Die RMSDs auf Gold und Silber sind einander ähnlich und liegen meist unter dem RMSD auf Kupferoberflächen. Dies kann auf die stärkere Wechselwirkung des Moleküls mit der Kupferoberfläche zurückgeführt werden, die zu größeren Verformungen in der Molekülstruktur führen kann.

Das Dimersystem zeigt für beide GFN1-xTB-Methoden einige Ausreißer, was den Eindruck einer großen Streuung im Vergleich zu anderen Systemtypen und der GFN-FF-Methode erweckt. Betrachtet man jedoch das Boxdiagramm, so ist die tatsächliche Streuung nicht viel größer als für die Monomersysteme. Die Mehrheit der Datenpunkte bei GFN1-xTB liegt unter der 0,2 Å-Marke und niedriger als die Datenpunkte von GFN-FF. Der Grund für diese Ausreißer ist in Abbildung A2.1.3 dargestellt. Aufgrund der Überschätzung des Abstands zwischen Ober-

fläche und Molekül kommt es bei drei Systemen mit Kupferoberflächen während der Optimierung zu einer C-C-Kupplungsreaktion. Dies führt zu einer neuen Struktur und einem anderen Oberflächenabstand, was zu den Ausreißern im Diagramm führt. Artefakte wie diese müssen beim Berechnen von reaktiven Systemen mit niedrigen Reaktionsbarrieren berücksichtigt werden.

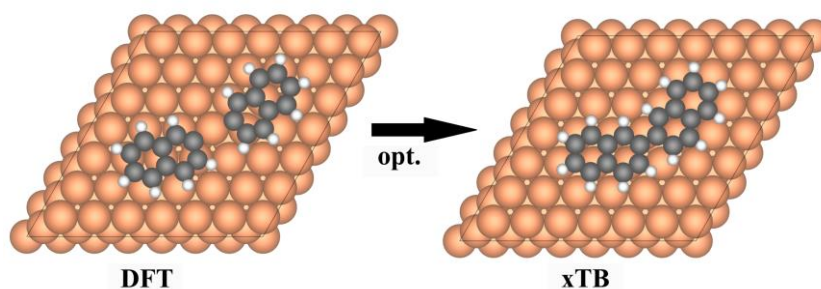


Abbildung A2.1.3: Optimierte Struktur von $\text{Np-2R-Cu-2R-Np}'$ berechnet mit DFT (links) und mit GFN1-xTB (rechts). Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Qualität der Methoden ist die berechnete Energie des Systems. Zunächst werden die Adsorptionsstrukturen verwendet, um die Abweichung der Adsorptionsenergien von den verschiedenen xTB-Methoden zu den DFT-Ergebnissen zu berechnen. Diese werden in Abbildung A.2.1.4 in einem Boxplot dargestellt. Die Energien sind die Adsorptionsenergie des halogenierten Naphthalins (M-nX-Np), die Adsorptionsenergie des Naphthylradikals (M-nR-Np) und des Halogens (M-X). In dieser Auswahl von Adsorptionsenergien sind sowohl dispersionsdominierte als auch kovalent dominierte Bindungen zwischen Molekül und Oberfläche umfasst.

Die in Abbildung A2.1.4 dargestellten Ergebnisse deuten auf eine geringe Genauigkeit der Energie bei den semiempirischen Methoden und den Kraftfeldmethoden hin. Die besten Ergebnisse werden für die mit GFN1-xTB berechneten Adsorptionsenergien erzielt, aber selbst für diese Systeme können Energieabweichungen von bis zu 50 % beobachtet werden, was absoluten Unterschieden von bis zu 1 eV entspricht. Bei diesem Unsicherheitsgrad kann der Unterschied zwischen periodischen und clusterartigen Berechnungen für die Energien als vernachlässigbar angesehen werden. Die mit der Kraftfeldmethode erhaltenen Energien sind völlig unzuverlässig und weisen eine enorme Schwankungsbreite auf. Energiedifferenzen unter -100 % deuten auf einen Wechsel von exothermer zu endothermer Reaktivität hin, was die Ergebnisse erheblich verändert.

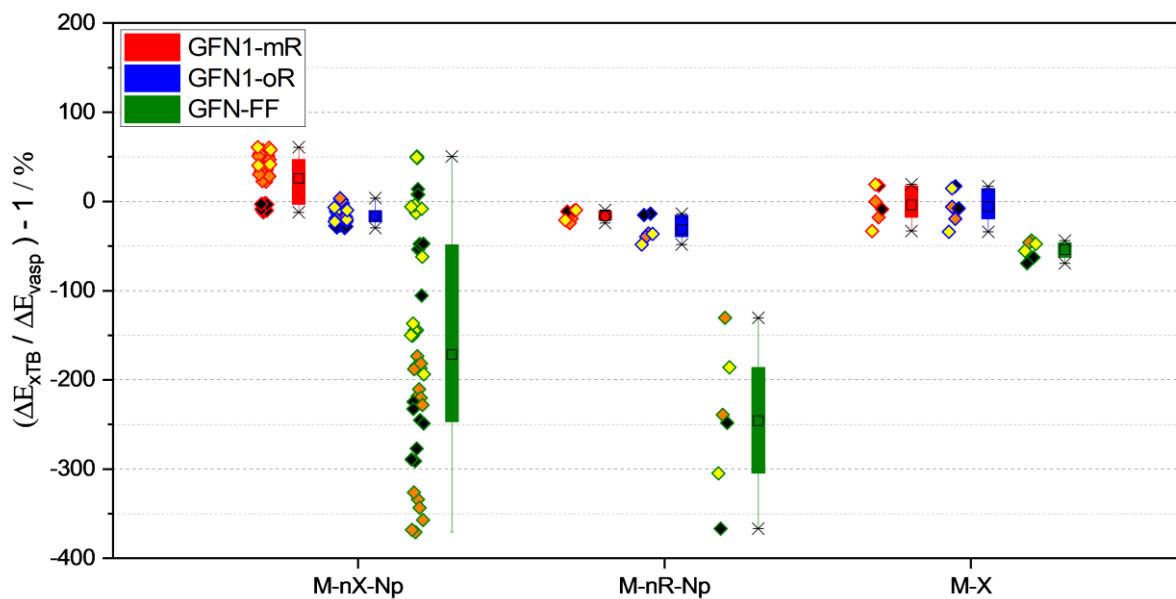


Abbildung A2.1.4: Box-Plots der Abweichung der Adsorptionsenergien von verschiedenen Modellsystemen. Verwendete Methoden sind das semiempirische GFN1-xTB mit periodischen Randbedingungen (GFN1-mR) und ohne periodische Randbedingungen (GFN1-oR) sowie die Kraftfeldmethode GFN-FF. Auf der linken Seite sind die Datenpunkte angegeben (Diamanten) und auf der rechten Seite der entsprechende Box-Plot mit Box und Whiskern, Max/Min-Wert (Kreuze) und Median (Quadrat).

Bei den Boxplots werden die Abweichungen der Adsorptionsenergien quantitativ miteinander verglichen. Im zweiten Teil wird ein qualitativer Vergleich der Adsorptionsenergien von Systemen mit gleicher Anzahl an Atomen an unterschiedlichen Adsorptionspositionen vorgestellt. Aus verschiedenen Adsorptionsstrukturen eines Systems die energetisch niedrigste Struktur zuverlässig zu ermitteln, ist für den GMAPF-Algorithmus wichtiger als die quantitative Bestimmung der Adsorptionsenergie. Zu diesem Zweck wird die Adsorptionsenergie jedes halogenierten Moleküls auf jeder Metalloberfläche für jede Position und Methode (einschließlich der DFT-Ergebnisse) in Tabelle A2.1.5 angegeben. Daraus ergeben sich 12 direkt vergleichbare Sätze mit jeweils vier Adsorptionspositionen. Die Position mit der niedrigsten Energie ist in der Tabelle grau unterlegt. Für die semiempirische Methode GFN1-xTB mit und ohne periodische Randbedingungen wurde jeweils für 10 von 12 Systemen die gleiche Struktur mit der niedrigsten Energie gefunden wie von den DFT-Rechnungen. Dies deutet darauf hin, dass, obwohl die Energien um bis zu 50 % abweichen können, der qualitative Trend zwischen vergleichbaren Systemen weitgehend intakt bleibt. Bei der Kraftfeldmethode GFN-FF stimmen jedoch nur 2 von 12 Systemen mit den DFT-Ergebnissen überein, wobei viele von ihnen endotherm sind. Darüber hinaus sind die Strukturen mit der niedrigsten Energie für die DFT- und GFN1-xTB-Ergebnisse immer entweder *fcc*-30° oder *hcp*-30°. Nur für GFN-FF werden Strukturen auf *fcc*-0° Positionen als niedrigste Energiestrukturen gefunden.

Tabelle A2.1.5: Adsorptionsenergien von $M-nX-Np$ mit verschiedenen theoretischen Methoden. Cu-1Br entspricht hierbei dem System **Cu-1Br-Np**, etc.. Alle Energien sind in eV angegeben. Für jedes System und jede Methode ist das System mit der niedrigsten Energie grau unterlegt.

DFT	fcc-30°	fcc-0°	hcp-30°	hcp-0°
Cu-1Br	-1,606	-1,594	-1,602	-1,545
Cu-2Br	-1,590	-1,592	-1,608	-1,532
Cu-1I	-1,791	-1,812	-1,845	-1,768
Cu-2I	-1,835	-1,814	-1,797	-1,766
Ag-1Br	-1,349	-1,295	-1,306	-1,276
Ag-2Br	-1,302	-1,288	-1,339	-1,282
Ag-1I	-1,481	-1,431	-1,452	-1,421
Ag-2I	-1,448	-1,439	-1,473	-1,428
Au-1Br	-1,468	-1,406	-1,420	-1,389
Au-2Br	-1,415	-1,403	-1,469	-1,381
Au-1I	-1,626	-1,551	-1,561	-1,537
Au-2I	-1,558	-1,553	-1,633	-1,536

GFN1-mR	fcc-30°	fcc-0°	hcp-30°	hcp-0°
Cu-1Br	-2,050	-1,945	-2,089	-1,983
Cu-2Br	-2,002	-1,953	-2,153	-1,999
Cu-1I	-2,574	-2,516	-2,792	-2,599
Cu-2I	-2,702	-2,488	-2,689	-2,662
Ag-1Br	-1,233	-1,170	-1,175	-1,147
Ag-2Br	-1,153	-1,132	-1,208	-1,169
Ag-1I	-1,454	-1,355	-1,418	-1,374
Ag-2I	-1,362	-1,347	-1,433	-1,384
Au-1Br	-2,041	-1,908	-1,994	-1,968
Au-2Br	-1,951	-1,919	-2,045	-1,939
Au-1I	-2,437	-2,343	-2,499	-2,426
Au-2I	-2,454	-2,420	-2,507	-2,469

GFN1-oR	fcc-30°	fcc-0°	hcp-30°	hcp-0°
Cu-1Br	-1,401	-1,315	-1,327	-1,281
Cu-2Br	-1,337	-1,315	-1,390	-1,244
Cu-1I	-1,836	-1,768	-1,890	-1,786
Cu-2I	-1,881	-1,720	-1,841	-1,832
Ag-1Br	-1,038	-0,978	-0,917	-0,917
Ag-2Br	-0,954	-0,935	-0,947	-0,932
Ag-1I	-1,225	-1,117	-1,108	-1,100
Ag-2I	-1,094	-1,100	-1,133	-1,113
Au-1Br	-1,201	-1,110	-1,096	-1,107
Au-2Br	-1,132	-1,101	-1,129	-1,068
Au-1I	-1,454	-1,376	-1,400	-1,386
Au-2I	-1,433	-1,429	-1,450	-1,433

GFN-FF	fcc-30°	fcc-0°	hcp-30°	hcp-0°
Cu-1Br	1,901	1,762	1,926	1,979
Cu-2Br	1,171	7,348	1,414	7,506
Cu-1I	4,193	4,411	1,509	4,547
Cu-2I	0,812	4,909	4,065	4,736
Ag-1Br	-0,623	-0,680	-0,656	-0,674
Ag-2Br	-1,404	-1,467	1,668	-1,382
Ag-1I	2,622	2,735	0,080	2,689
Ag-2I	-0,675	2,089	1,954	2,128
Au-1Br	1,239	-1,347	-1,301	-1,307
Au-2Br	-2,102	-2,112	0,542	-2,065
Au-1I	1,436	1,347	-0,595	1,440
Au-2I	-1,357	0,694	0,825	0,769

Zusammenfassend gibt die GFN1-xTB Methode gute Ergebnisse für die optimierten Strukturen aus, die nahe an den DFT-Ergebnissen liegen. Während die Energien quantitativ starke Abweichungen zeigen, wird der qualitative Trend zwischen verschiedenen Adsorptionspositionen gut wiedergegeben. Dadurch kann die GFN1-xTB Methode verwendet werden, um schnell viele verschiedene Adsorptionspositionen zu untersuchen. Mit der Kraftfeldmethode GFN-FF ist dies nicht möglich, da die Energien zu ungenau sind.

A2.2 Adsorptionsstrukturen BcPA

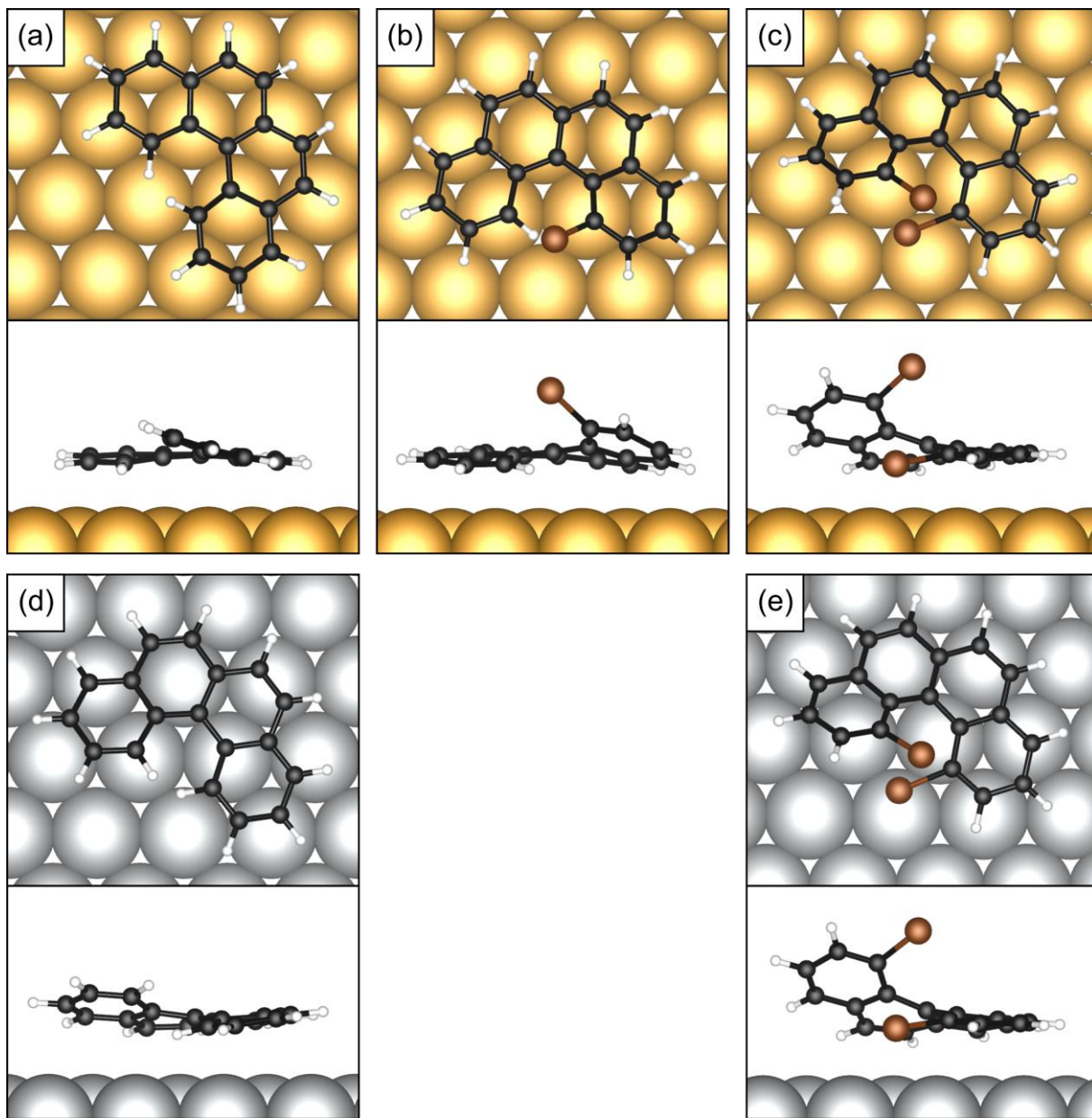


Abbildung A2.2: Finale Adsorptionsstruktur von **BcPA** (a,d), **1BrBcPA** (b) und **1,12BrBcPA** (c,e) aus dem GMAPF-Algorithmus auf Au(111) (a,b,c) und Ag(111) (d,e). Farblegende: Au - gelb, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

A3.1 CI-NEB Reaktionsbarrieren und Übergangsstrukturen: Kuppelungsreaktion und Wasserstoffverschiebung

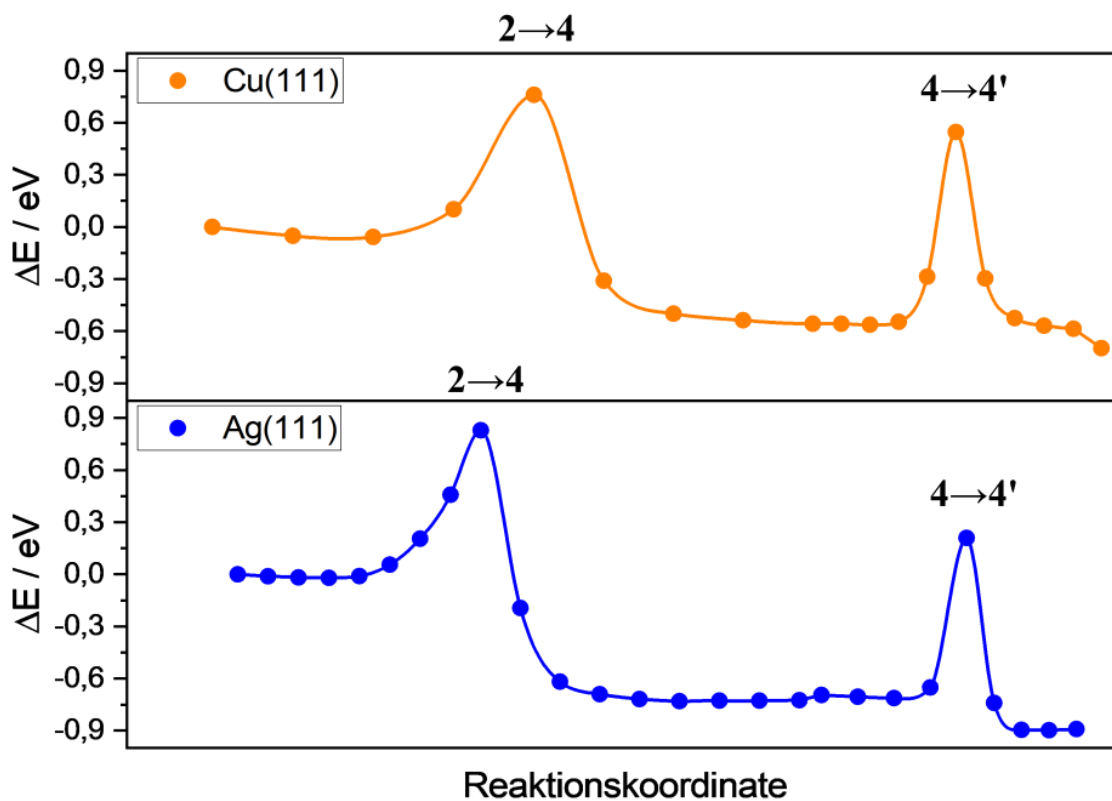


Abbildung A3.1.1: Reaktionspfade der Reaktion von 2 zu 4 und von 4 zu 4' auf einer Cu(111) und einer Ag(111) Oberfläche.

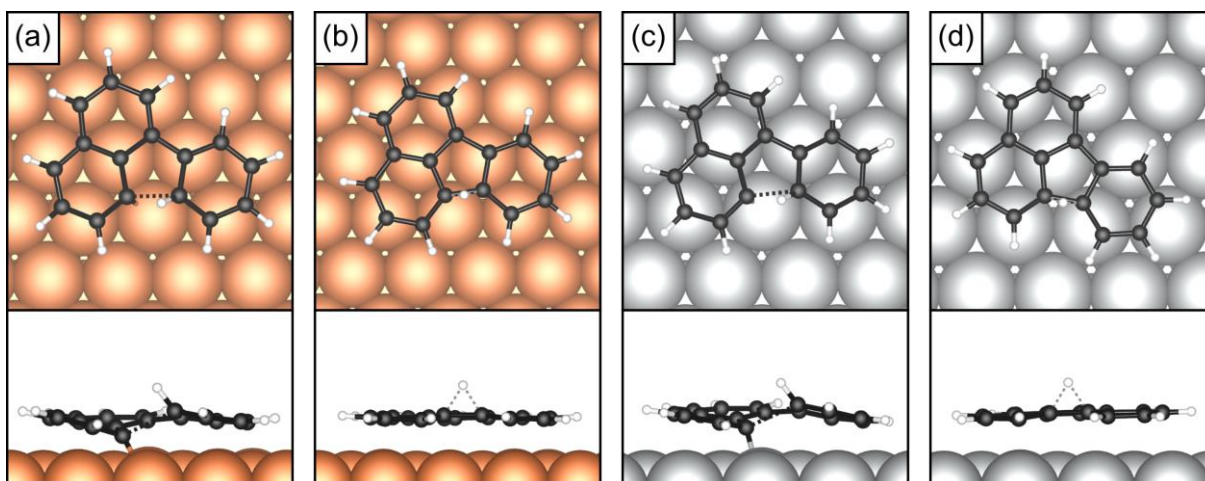


Abbildung A3.1.2: Übergangsstrukturen der Reaktion von 2 zu 4 (a,c) und von 4 zu 4' (b,d) auf einer Cu(111)- und Ag(111)-Oberfläche. Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

A3.2 Alternative Reaktionspfade zur Dehydrierung

Neben den zwei in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Hypothesen zur Dehydrierungsreaktion, die für am wahrscheinlichsten bewertet wurden, wurden noch verschiedene andere mögliche Reaktionspfade untersucht. Diese sind im Folgenden aufgelistet, wobei erläutert wird, weshalb diese nicht weiter bei den Untersuchungen verfolgt wurden. Ziel war es jeweils einen Reaktionspfad zu finden, bei dem keine Reaktionsbarriere größer ist als 1,10 eV. Die möglichen Reaktionspfade sind mit den Buchstaben A bis D gekennzeichnet (siehe Abbildung A3.2.1).

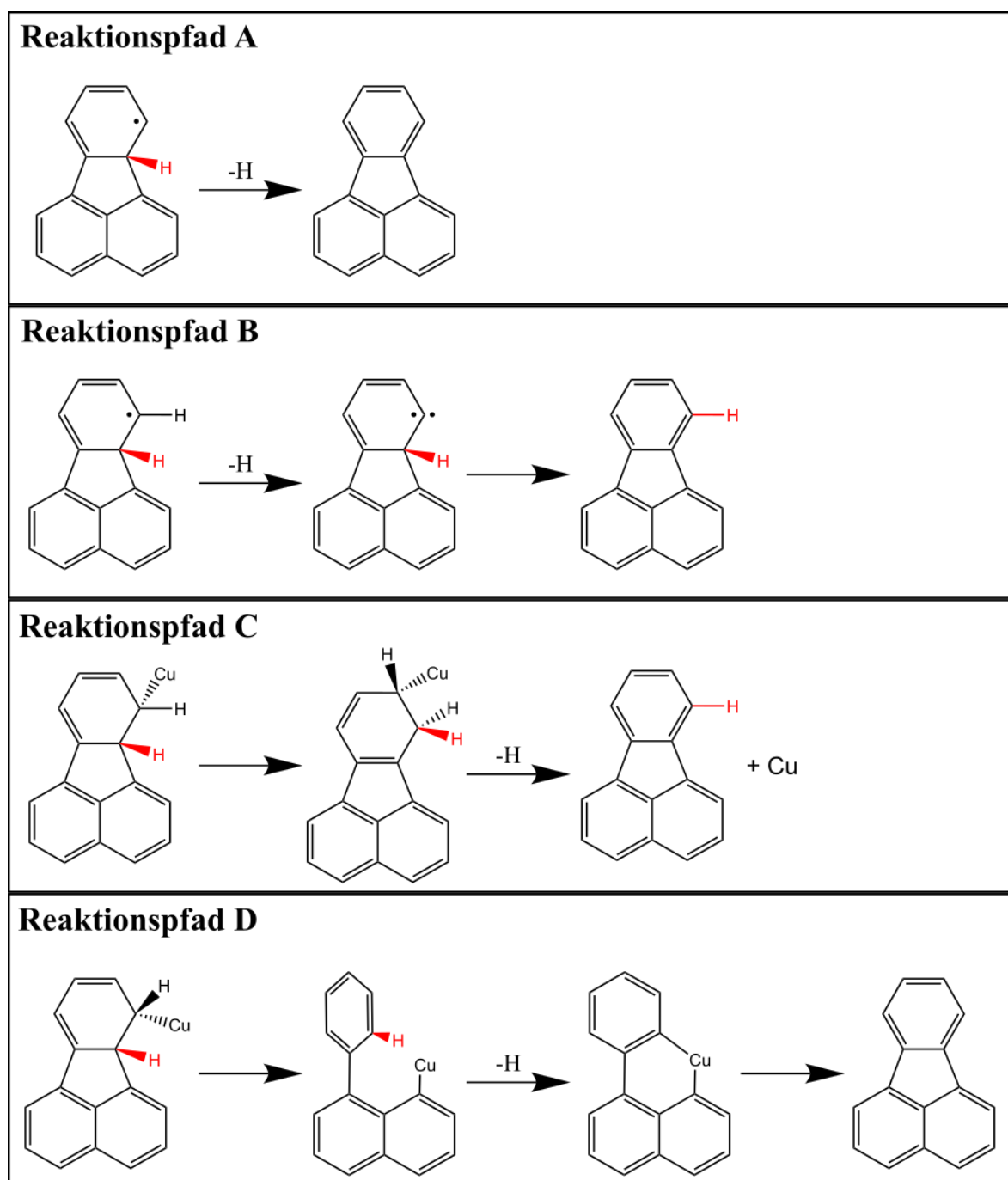


Abbildung A3.2.1: Intermediate der Reaktionspfade A bis D in der Lewis-Schreibweise.

Reaktionspfad A

Bei diesem Reaktionspfad wird das oop-Wasserstoffatom direkt von dem Molekül (**4** oder **4'**) abgespalten und auf der Metalloberfläche adsorbiert. Da allerdings das oop-Wasserstoffatom weit von der Oberfläche entfernt ist, führt diese Reaktion zu einer großen strukturellen Verformung im Molekül und einem Bruch der C-H Bindung. Auf der Cu(111)-Oberfläche führte dies zu einem Abbruch der Strukturoptimierung. Auf der Ag(111)-Oberfläche wurde eine Reaktionsbarriere von 3,62 eV berechnet, was deutlich zu hoch ist. Deshalb wurde dieser Reaktionspfad nicht weiter untersucht.

Reaktionspfad B

Hierbei wird das Wasserstoffatom, welches an das radikale Kohlenstoffatom gebunden ist (bei **4** oder **4'**), zuerst zur Oberfläche dissoziiert, sodass am Molekül ein diradikalisches Kohlenstoffatom verbleibt. Die Erwartung war, dass dadurch die Reaktionsbarriere für die Wasserstoffverschiebung des oop-Wasserstoffatoms deutlich gesenkt wird, wodurch das Produkt entstehen würde. Die Berechnung des diradikalischen Intermediats der Reaktion zeigte allerdings eine um 1,40 eV höhere relative Energie als **4** (bzw. **4'**). Da die Aktivierungsenergie für diese Reaktion demnach mindestens 1,40 eV betragen muss, wurde dieser Reaktionsweg nicht weiter untersucht.

Reaktionspfad C

Dieser Reaktionspfad entspricht der ersten Hypothese aus Abschnitt 5.3.2, allerdings wurde hierbei untersucht, ob ein Adatom in der Umgebung des Moleküls einen Einfluss auf die Reaktion haben und zu einer Senkung der Reaktionsbarrieren führen könnte. Da die höchste Reaktionsbarriere bei der ersten Hypothese die Verschiebung des oop-Wasserstoffatoms ist (von **4** zu **4''** oder von **4'** zu **4'''**), wurde diese Reaktionsbarriere unter Einfluss eines Kupfer-Adatoms erneut untersucht. Für die Reaktion **4**→**4''** wird die Barriere von 1,45 eV auf 1,27 eV reduziert. Für die Reaktion **4'**→**4'''** steigt die Barriere von 1,52 eV auf 1,61 eV. Dieser Unterschied im Trend ist darauf zurückzuführen, dass das Adatom bei der Reaktion seine Position wechselt und bei der Reaktion **4'**→**4'''** die Wasserstoffverschiebung über dem Adatom stattfindet und bei der Reaktion **4**→**4''** das Adatom am Rand des Moleküls verschoben wird. Diese Verschiebung ist in Abbildung A3.2.2 dargestellt. Das Adatom selbst hat somit einen stabilisierenden Effekt auf das Molekül. Die Reduktion der Barriere bei **4**→**4''** erfolgt aus dem größeren Abstand zwischen Molekül und Cu(111)-Oberfläche, da das Molekül durch das Adatom leicht

angehoben wird. Insgesamt ist der Einfluss der Adatoms auf die Reaktion allerdings zu gering, um die notwendige Reduktion der Reaktionsbarriere zu ermöglichen.

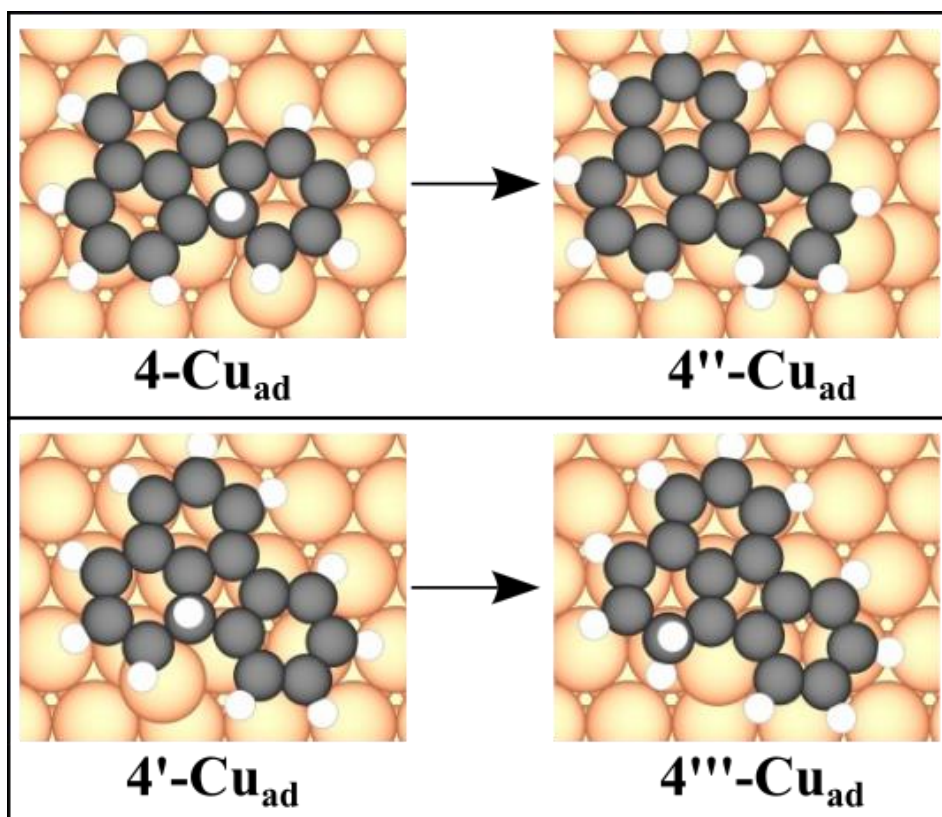


Abbildung A3.2.2: Start- und Endstrukturen des Reaktionspfades C startend von 4 und startend von 4'. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

Reaktionspfad D

Auch für diesen Reaktionspfad wurde der Einfluss eines Adatoms untersucht. Die Hypothese war, dass die C-C Kupplung der 2→4 Reaktion durch ein Adatom rückgängig gemacht werden kann, was zu einer Ringöffnung führen würde. Anschließend würde der Phenylring mit dem Adatom reagieren und ein Wasserstoffatom dissoziiert werden. Das sich dadurch bildende Intermediat wäre ein Diradikal, welches durch das Adatom stabilisiert wäre. Anschließend würde eine neue C-C Kupplung direkt zum Produkt ohne oop-Wasserstoffatom führen. Berechnungen der Reaktionsbarrieren führten zu dem Ergebnis, dass die höchste Reaktionsbarriere die Dissoziation des Wasserstoffatoms mit der Bildung des Diradikals wäre (siehe Abbildung A3.2.3). Diese Barriere ist mit 1,41 eV (von System 4 startend) und 1,39 eV (von System 4' startend) nicht signifikant niedriger als bei der ersten Hypothese, weshalb auch dieser Reaktionspfad verworfen wurde.

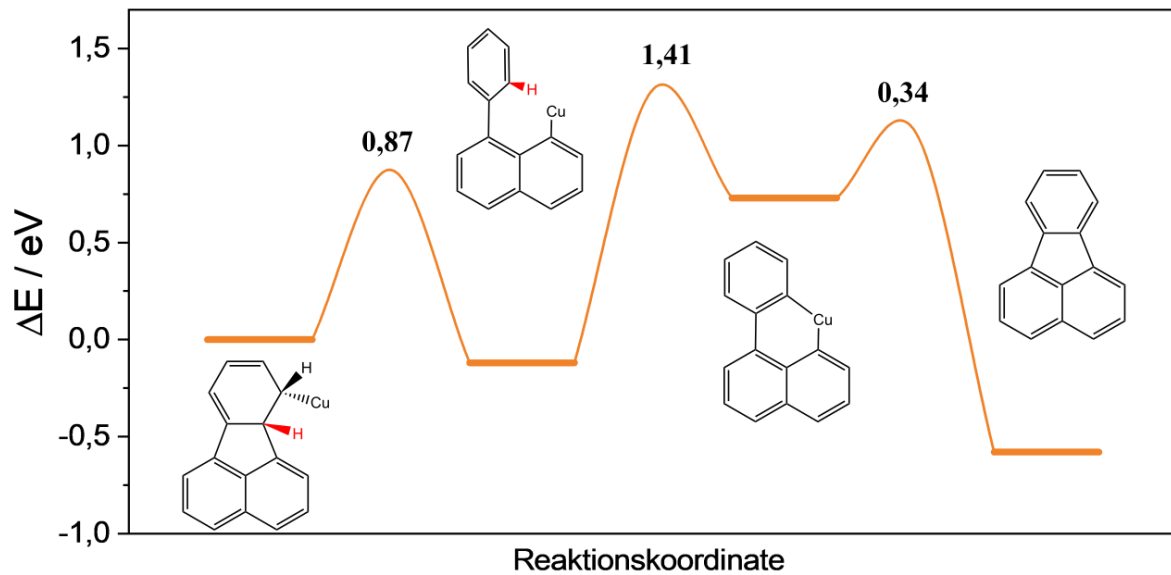


Abbildung A3.2.3: Reaktionspfad D mit Reaktionsbarrieren startend von 4. Die Lewisformeln sind jeweils über den Energien der Intermediate dargestellt.

A3.3 CI-NEB Reaktionsbarrieren und Übergangsstrukturen: Dehydrierung: Erste Hypothese

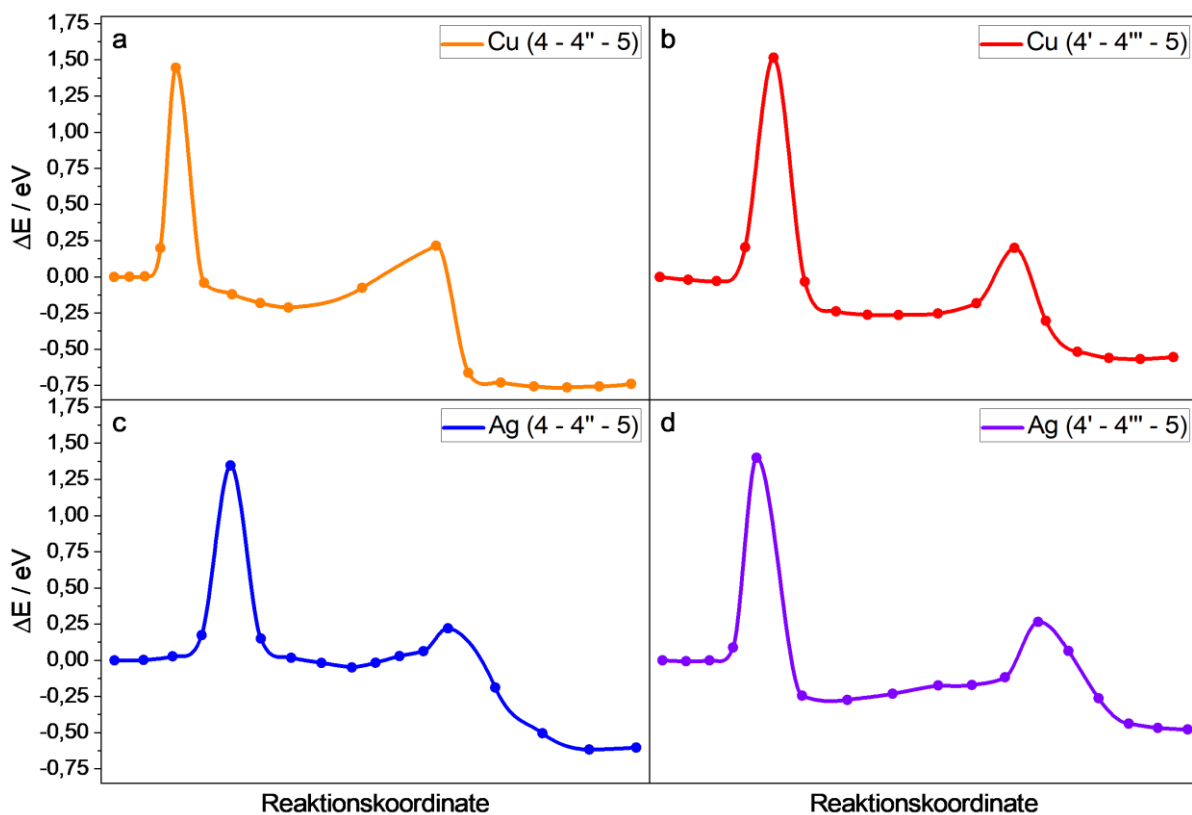


Abbildung A3.3.1: Reaktionspfade der Reaktion von 4 über 4'' zu 5 (a,c) und von 4' über 4''' zu 5 (b,d) auf einer Cu(111)- und einer Ag(111)-Oberfläche.

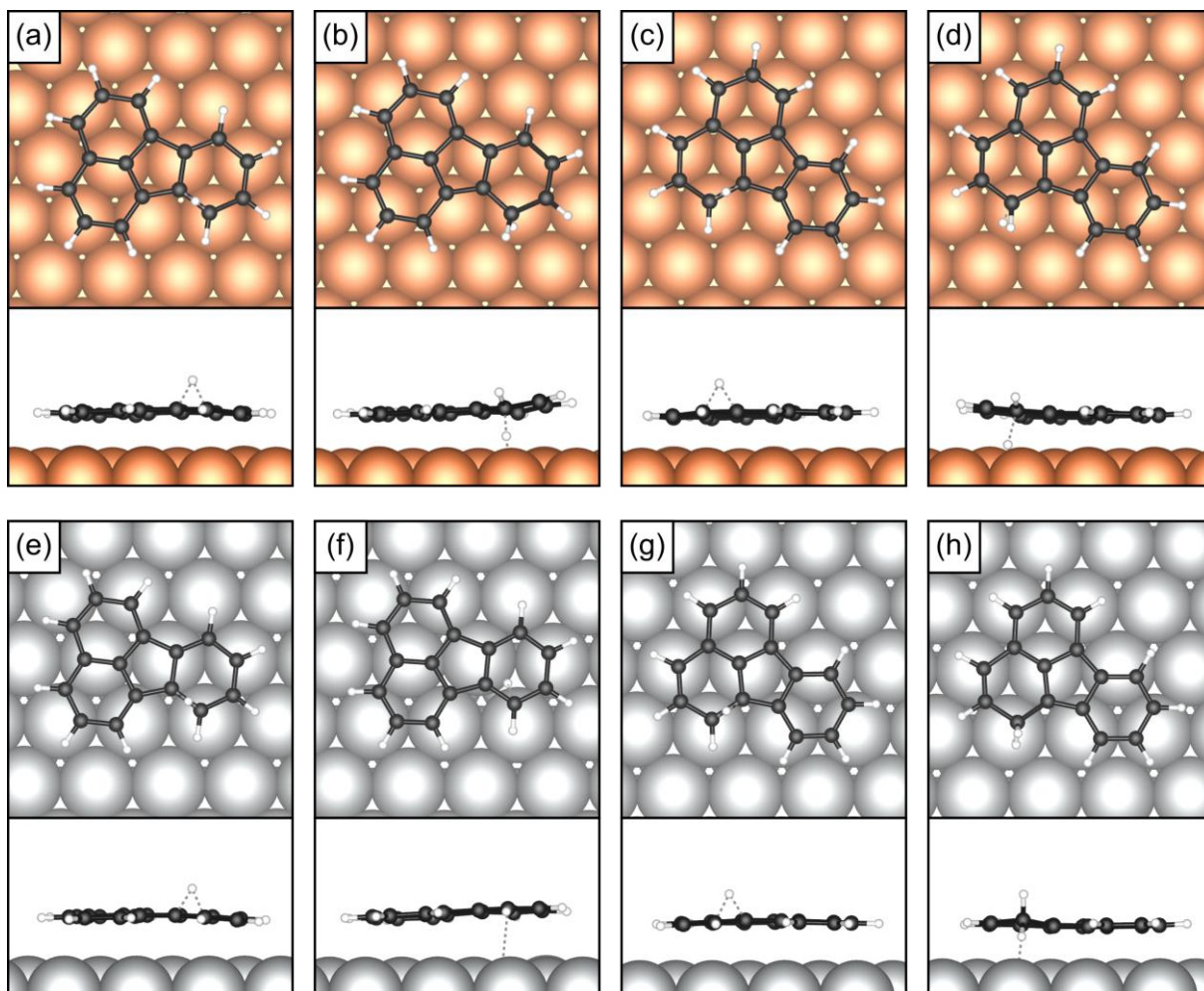


Abbildung A3.3.2: Übergangsstrukturen der Reaktion von 4 zu 4'' (a,e), von 4'' zu 5 (b,f), von 4' zu 4''' (c,g) und von 4''' zu 5 (d,h) auf einer Cu(111)- und Ag(111)-Oberfläche. Farblegende: Cu - orange, Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

A3.4 CI-NEB Reaktionsbarrieren und Übergangsstrukturen: Dehydrierung: Zweite Hypothese

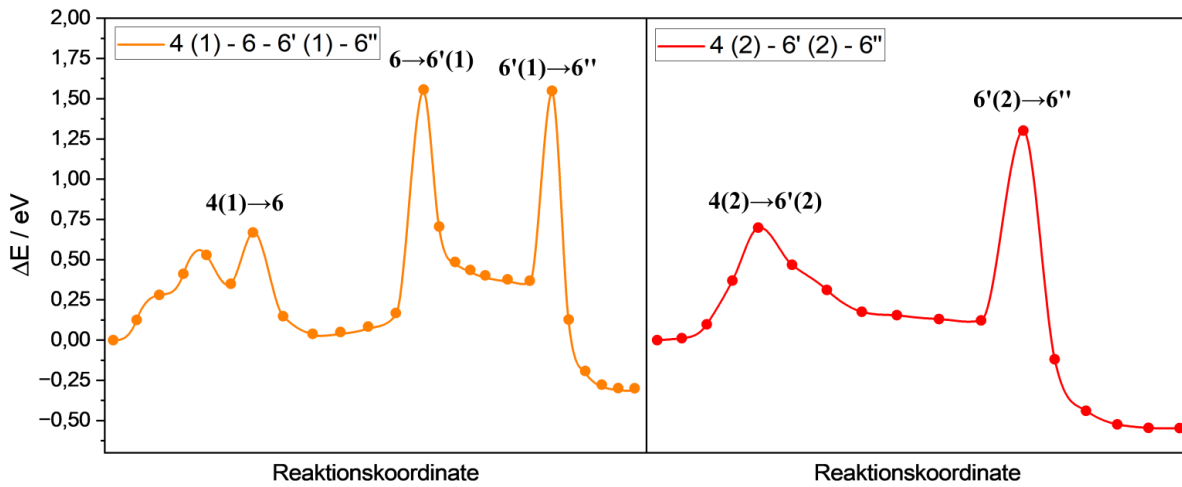


Abbildung A3.4.1: Reaktionspfade der Reaktion von **4 (1)** über **6** über **6' (1)** zu **6''** und der Reaktion von **4 (2)** über **6' (2)** zu **6''** auf einer Cu(111)-Oberfläche.

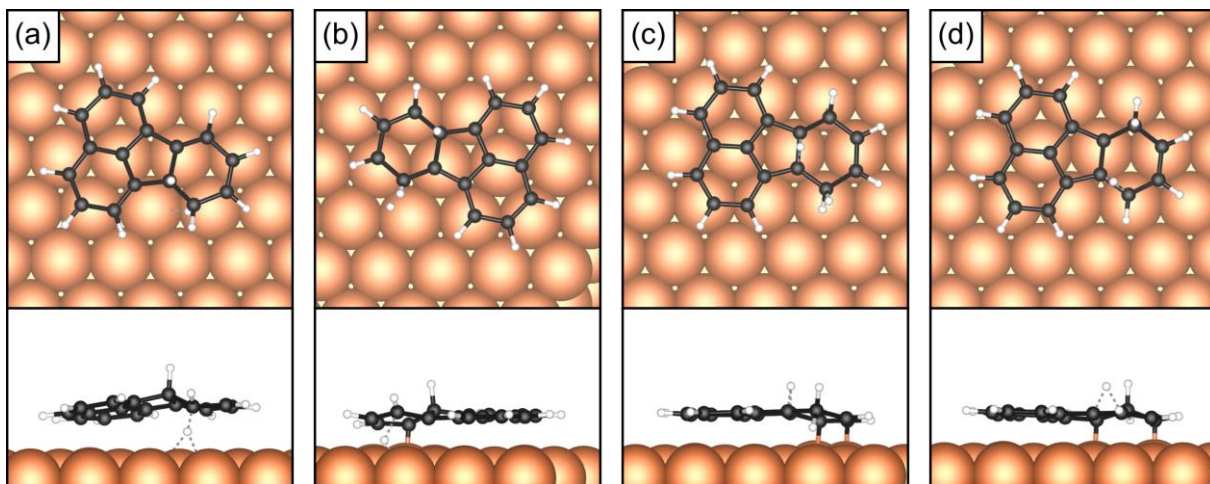


Abbildung A3.4.2: Übergangsstrukturen der Reaktion von **4(1)** zu **6** (a), von **4(2)** zu **6'** (b), von **6** zu **6'** (c) und von **6'** zu **6''** (d) auf einer Cu(111)-Oberfläche. Farblegende: Cu - orange, C - schwarz, H - weiß.

A3.5 Reaktionspfade von BPN zu FA

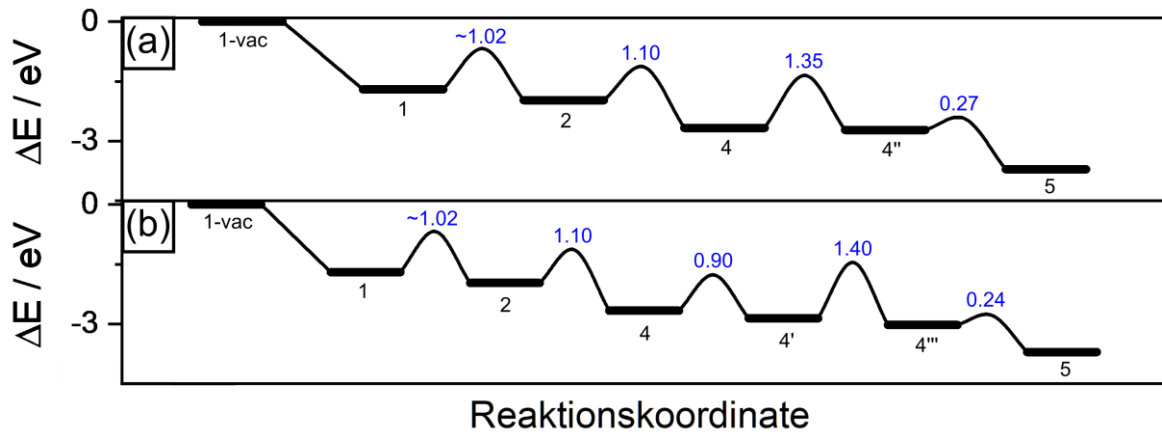


Abbildung A3.5: Reaktionspfade von **BPN** im Vakuum zu **FA** auf einer **Ag(111)**-Oberfläche. Die Reaktionsbarrieren sind in blau angegeben. Die Pfade entsprechen der ersten Hypothese zur Dissoziation mit (b) und ohne (a) $4 \rightarrow 4'$ Wasserstoffverschiebung. Die Reaktion $1 \rightarrow 2$ wurde nicht für BPN berechnet, sondern von 1BrNp übernommen, da nur geringe Unterschiede in der Barriere zu erwarten sind.

A4.1 Adsorptionsstrukturen von BBPN aus GFN1-xTB MD-Simulation

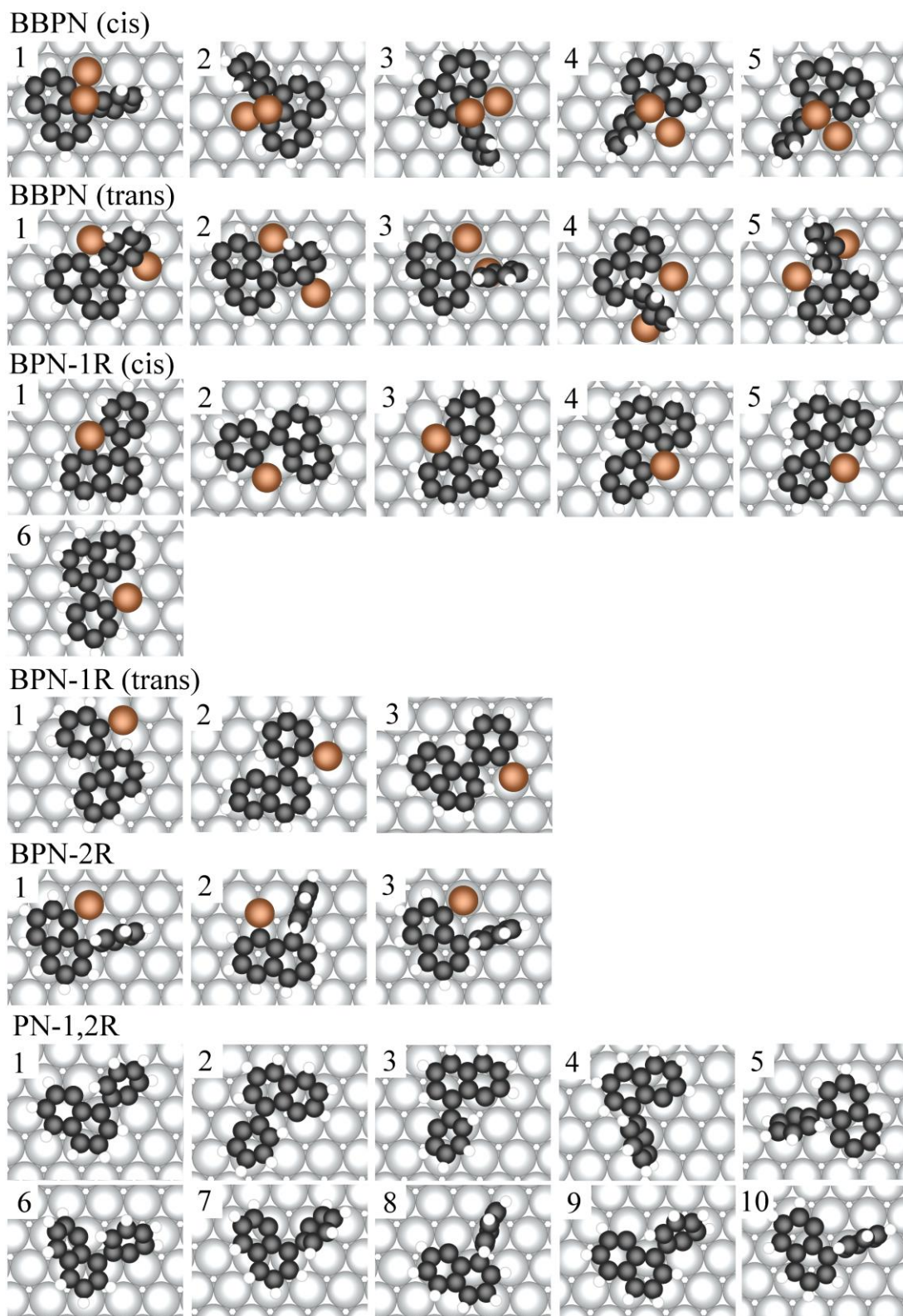


Abbildung A4.1.1: Ausgewählte Strukturen aus dem GMAPF-Algorithmus und MD-Simulationen. Diese wurden auf DFT-Niveau nachoptimiert, um energetisch verglichen zu werden (siehe Tabelle A4.1.2). Farblegende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß, Br - braun.

Tabelle A4.1.2: Relative Energien der untersuchten Adsorptionsstrukturen für die Intermediate der Reaktion von BBPN zu FA auf einer Ag(111) Oberfläche.

Position	$\Delta E_R / \text{eV}$					
	BBPN (cis)	BBPN (trans)	BPN-1R (cis)	BPN-1R (trans)	BPN-2R	PN-1,2R
1	-1.69	-1.54	-1.71	-1.75	-2.14	-2.22
2	-1.67	-1.61	-1.68	-1.73	-2.19	-2.21
3	-1.69	-1.24	-1.59	-1.67	-2.16	-2.01
4	-1.58	-1.55	-1.30			-1.97
5	-1.66	-1.51	-1.69			-2.06
6			-1.54			-2.23
7						-1.97
8						-2.03
9						-2.20
10						-2.04

A4.2 Kupplungsbarriere BBPN (vorläufige Ergebnisse)

Aus den experimentellen Untersuchungen ist nicht ersichtlich, ob die Kupplungsreaktion am Adatom stattfindet oder nach erfolgter Dissoziation vom Adatom auf der ebenen Oberfläche. Die Berechnung des Reaktionspfades mit quantenchemischen Methoden ist jedoch für das Dimer sowohl strukturell als auch aufgrund des Rechenaufwands herausfordernd, weshalb

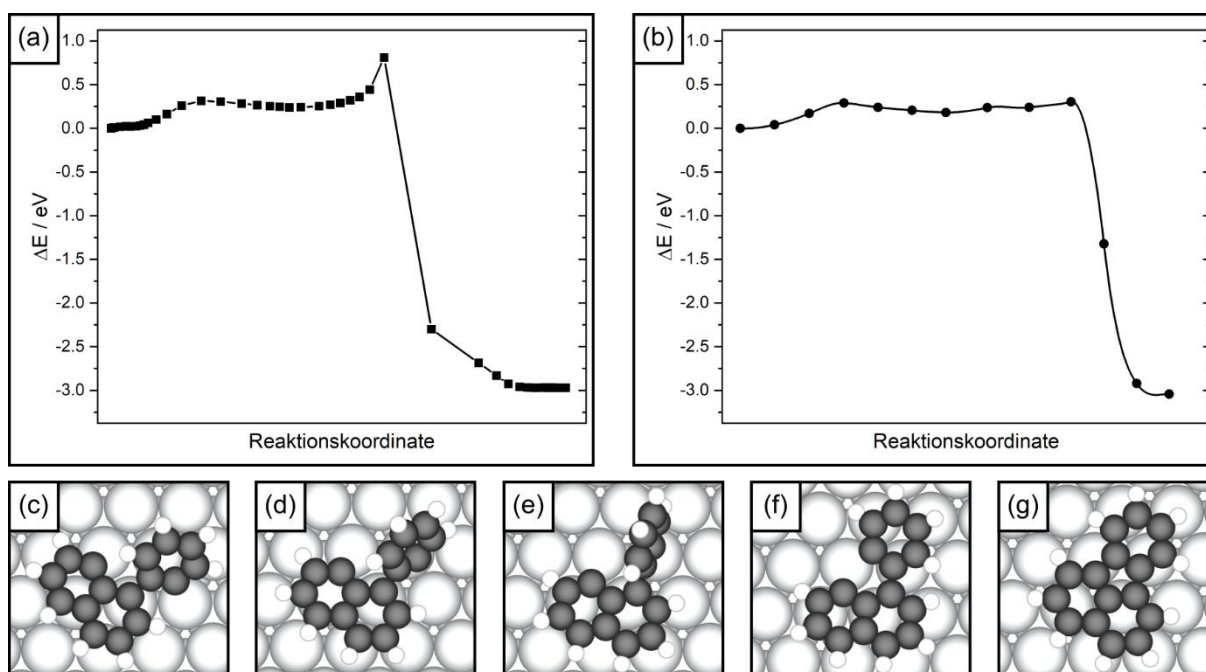


Abbildung A4.2.1: Reaktionspfade, Intermediats- und Übergangsstrukturen der Reaktion von PN-1,2R (2) zu FA. (a) Reaktionspfad mittels reaction path finder, (b) Reaktionspfad mittels CI-NEB, (c) PN-1,2R (2), (d) erster Übergangszustand, (e) PN-1,2 (I), (f) zweiter Übergangszustand, (g) FA. Farblgende: Ag - grau, C - schwarz, H - weiß.

hier nur die Reaktion auf einer ebenen Oberfläche, also die Reaktion von **PN-1,2R (2)** zu **FA** betrachtet wurde. Mittels des metadynamischen *Reaction Path Finder* wurde ein Reaktionsweg [siehe Abbildung A4.2.1 (a)] berechnet, welcher zwei Reaktionsbarrieren enthält und **PN-1,2R (1)** als Intermediat bildet. Die erste Aktivierungsenergie beträgt 0.31 eV und entspricht dem Übergang von **PN-1,2R (2)** zu **PN-1,2R (1)** durch Wechsel des bindendem Metallatoms von dem Phenylradikal. Die zweite Aktivierungsenergie ist mit 0.50 eV höher als die erste und entspricht dem Übergangszustand während der C-C Kupplung.

Wichtig ist hierbei anzumerken, dass bei **PN-1,2R (1)** die Radikale an benachbarte Silberatome binden und die Reaktion zu **FA** in einem Schritt erfolgt. Im Vergleich dazu wurden auch zwei CI-NEB Berechnungen auf DFT-Niveau entlang desselben Pfades durchgeführt [siehe Abbildung A4.2.1 (b)]. Die erste Aktivierungsenergie ist mit 0.29 eV nahezu identisch mit der semiempirisch gefundenen Aktivierungsenergie. Die zweite ist jedoch mit 0.12 eV deutlich und auch qualitativ geringer als das Ergebnis der semiempirischen Rechnung. In dieser zweiten NEB springt das Phenylradikal zunächst zum nächsten Atom, sodass beide Radikale an dasselbe Silberatom binden und von dort findet die C-C Kupplung mit der 0.12 eV Barriere statt. Dieser Reaktionspfad findet so in dem vom *Reaction Path Finder* ermittelten Reaktionsweg nicht statt, da die Radikale von zwei benachbarten Silberatomen dort direkt zum Produkt koppeln. Dies erhöht die Reaktionsbarriere deutlich, da während der Reaktion weniger Kontakt mit den Silberatomen vorliegt. Dementsprechend erscheint der Reaktionspfad basierend auf den CI-NEB Berechnungen sinnvoller. Zudem ist die metadynamische *Reaction Path Finder* Methode zwar schneller, aber für komplexe Reaktionspfade auch weniger zuverlässig als die NEB Methode.²²³ Aber das Ergebnis der CI-NEB hat ein argumentatives Problem. Da für die Diffusion von **PN-1,2R** auf der Oberfläche die Radikale regelmäßig ihrer Bindungspartner wechseln müssen, ist ein häufiger Übergang zwischen **PN-1,2R (2)** und **PN-1,2R (1)** zu erwarten. Wenn diese Reaktion mit einer Barriere von 0.29 eV allerdings möglich ist, sollte eine Folgereaktion mit einer Barriere von nur 0.12 eV ebenfalls möglich sein. Es wäre daher zu erwarten, dass sich das Produkt **FA** deutlich früher bildet und sich nicht erst die **Dimere** formieren. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der mit der CI-NEB Methode berechnete Reaktionspfad nicht vollständig korrekt ermittelt wurde und es noch eine weitere Reaktionsbarriere gibt, welche sich zwischen den berechneten Strukturen befindet und bei der Berechnung übersprungen wurde. Möglich wäre beispielsweise der Übergang von **PN-1,2R (1)** zum Diradikal, welches an nur ein Silberatom gebunden ist [Abbildung A4.2.1 (f)].

A5.1 Vergleich Substratdicke AFM-xTB

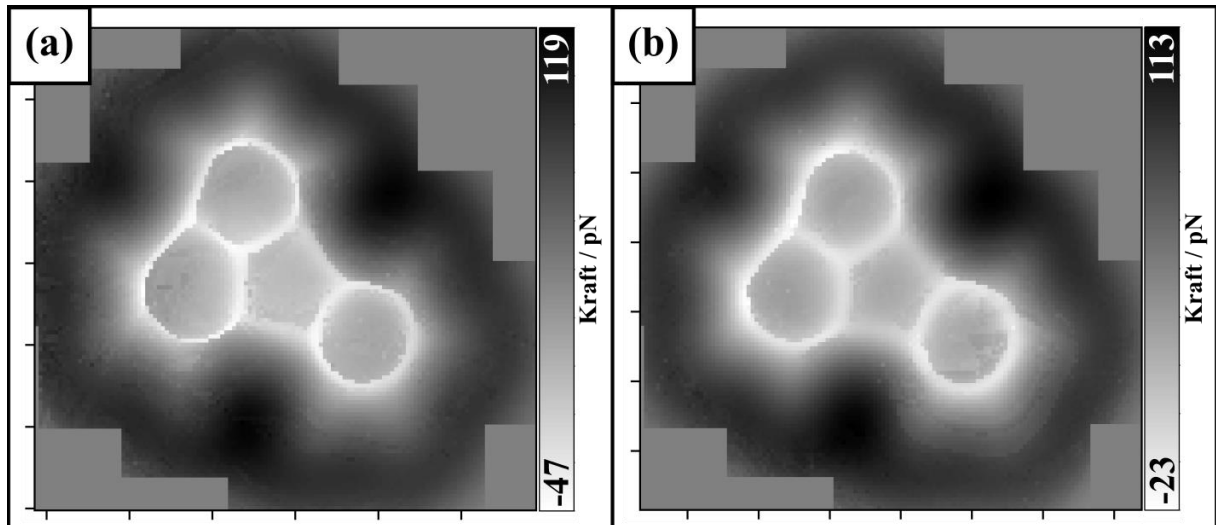


Abbildung A5.1: AFM-Bilder von **Cu-5**, welche mittels AFM-xTB simuliert wurden. Für die Simulation wurden Oberflächen aus einer Lage Kupferatome (a) und aus drei Lagen (b) miteinander verglichen.