



ulm university universität
uulm

Quantenmechanische Theorie
zur d-Band-Katalyse
des
elektrochemischen Elektronentransfers
mit Bindungsbruch

Dissertation

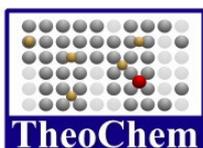
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von

Sonja Bartenschlager

aus Schwabmünchen

2009



Institut für Theoretische Chemie
Universität Ulm

Dekan der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm:

Prof. Dr. Peter Bäuerle,
Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien, Universität Ulm

Erstgutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Schmickler,
Institut für Theoretische Chemie, Universität Ulm

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Gerhard Taubmann
Institut für Theoretische Chemie, Universität Ulm

Tag der Promotion:

11. Dezember 2009

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	7
II	Theorie des elektrochemischen Elektronentransfers	13
1	Allgemeines	15
2	Die Theorien von Marcus und Hush	19
3	Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch	25
3.1	Der Hamiltonoperator	27
3.1.1	Die Reorganisationsenergie	29
3.2	Green-Funktionen-Formalismus	31
3.2.1	Vorüberlegungen	31
3.2.2	Green-Funktionen	32
3.2.2.1	Definitionen	32
3.2.2.2	Bestimmung der Diagonalelemente	34
3.2.2.3	Bestimmung der Zustandsdichte	38
3.2.2.4	Bestimmung der Besetzungszahlen	39
3.2.2.5	Bestimmung der Energie	41
3.2.2.6	Vergleich AB und A_2	42
3.3	Hückel-Theorie	44
3.4	Die Chemisorptionsfunktionen	47
3.5	Das Elektrodenpotential	52
III	Auswertung	55
1	Elektronentransfer mit Bindungsbruch in der wideband-Näherung	57
1.1	Horizontal adsorbiertes A_2 -Molekül	60
1.1.1	Energie und Besetzung	60
1.1.2	Zustandsdichte	63
1.2	Vertikal adsorbiertes A_2 -Molekül	65
1.2.1	Energie und Besetzung	65
1.2.2	Zustandsdichte	72

2	d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch	77
2.1	Horizontal adsorbiertes A_2 -Molekül	77
2.1.1	Energie und Besetzung	77
2.1.2	Zustandsdichte	81
2.2	Vertikales A_2 -Molekül	86
2.2.1	Energie und Besetzung	86
2.2.2	Zustandsdichte	90
3	Parametervariation	95
3.1	Variation von d_m	96
3.2	Variation von $ V_{\text{eff}} ^2$	97
3.3	Variation von ϵ_a	99
3.4	Variation von D_e	100
3.5	Variation d-Band-Parameter	102
3.5.1	Variation von h_d und w_d	103
3.5.2	Variation von c_d	105
4	d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB	109
4.1	Vorüberlegungen zu den Parametern	109
4.2	Ergebnisse	116
4.2.1	Beispielreaktion vom Typ $AB + e^- \rightarrow A^- + B^0$	116
4.2.1.1	Energiepotentialflächen mit genähertem ϵ_a	116
4.2.1.2	Energiepotentialflächen durch weitere Parametervariation	119
4.2.2	Bedeutung der Adsorptionsgeometrie bei der Reaktion $AB + e^- \rightarrow A^- B^0$	123
4.2.2.1	Vertikale Adsorption bevorzugt	123
4.2.2.2	Horizontale Adsorption bevorzugt	127
IV	Zusammenfassung und Ausblick	131
	Zusammenfassung	133
	Ausblick	137
V	Summary	139
VI	Anhang	145
A	Fortran-Programm semielliptische Bänder	147

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des Modell-Systems	16
1.2	Schematische Darstellung der inneren und äußeren Sphäre eines komplexierten Ions ^[1]	16
1.3	Vereinfachte Darstellung der Potentialflächen des reduzierten und oxidierten Zustands des Systems in Abhängigkeit zweier verallgemeinerter Reaktionskoordinaten q_1 und q_2 ^[1]	17
2.1	Definition der effektiven Solvenskoordinate $q^{*[1]}$	19
2.2	Potentielle Energie des Systems in Abhängigkeit von der effektiven Solvenskoordinate $q^{*[1]}$	20
2.3	Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Freien Reaktionsenthalpie ΔG gemäß der Marcus-Theorie	22
2.4	Darstellung der potentiellen Energie, der Reorganisationsenergie λ und der Freien Enthalpie ΔG in den verschiedenen Bereiche der Marcus-Theorie	23
3.1	Molekülorbitalschemata für Dimere der Form A_2 und AB	45
3.2	Effekt der Chemisorptionsfunktionen auf die Molekülorbitale in Abhängigkeit vom Abstand zum Metall	48
3.3	Die Chemisorptionsfunktionen $\Delta(z)$ und $\Lambda(z)$	50
3.4	Darstellung der Besetzung eines Dimers A_2 und der einzelnen Ionen A^-	53
1.1	Schematische Darstellung der betrachteten Bindungsbruch-Szenarien .	58
1.2	Energiepotentialfläche; Standardparameter, wideband (Fall 0)	61
1.3	Konturfläche der Besetzungszahl; wideband (Fall 0)	62
1.4	Konturfläche der Besetzungszahl und Isoenergielinien; wideband (Fall 0)	63
1.5	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; wideband (Fall 0)	64
1.6	Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen; wideband (Fall 0) bis (Fall 3)	66
1.7	Konturflächen der Besetzungszahl mit Isoenergielinien; wideband (Fall 0) bis (Fall 3)	68

1.8	d_m^b und $\Delta_{sp,b}$ als Funktion des Bindungsabstands r ; wideband (Fall 1)	69
1.9	Konturfläche der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,-} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ mit Isoenergielinien; wideband (Fall 1)	70
1.10	Darstellung der Besetzung $\langle n \rangle$ als Funktion von q in Abhängigkeit von der Chemisorptionsfunktion $\Delta = \text{konst.}$ für einen einfachen Elek- tronentransfer	71
1.11	Konturfläche der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,-} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ mit Isoenergielinien; wideband (Fall 2)	71
1.12	Konturfläche der Spinorbital-Besetzungszahl $\langle n_{a,-} \rangle$ mit Isoenergie- linien; $d_m^a = 0$ und $d_m^a = 2 \text{ \AA}$; wideband (Fall 0);	72
1.13	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; wideband (Fall 1)	73
1.14	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; $\Delta_{sp,a}^0 = 0.25 \text{ eV}$; wideband (Fall 0)	74
1.15	Zustandsdichten ρ_a und ρ_b des Grundzustands; wideband (Fall 2) und (Fall 0)	75
2.1	Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen; Standardparameter, wideband und d-Band (Fall 0)	79
2.2	Konturfläche der Besetzungszahl mit Isoenergielinien; d-Band und wideband (Fall 0)	79
2.3	Energiekonturfläche; 6 markierte Punkte; d-Band (Fall 0)	81
2.4	Zustandsdichten an 6 Punkten; d-Band (Fall 0)	82
2.5	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; d-Band (Fall 0)	82
2.6	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; d-Band und wideband (Fall 0)	84
2.7	Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen; d-Band (Fall 0) bis (Fall 3)	87
2.8	Konturflächen der Besetzungszahlen mit Isoenergielinien; d-Band (Fall 0) bis (Fall 3)	89
2.9	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; d-Band (Fall 0)	91
2.10	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; d-Band (Fall 1)	91
2.11	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; d-Band (Fall 2)	92
2.12	Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand; d-Band (Fall 3)	92
2.13	Zustandsdichte an 6 Punkten; d-Band (Fall 2)	93
3.1	Aktivierungsenergie als Funktion vom Abstand zum Metall d_m^a ; d-Band (Fall 0) bis (Fall 3)	96

3.2	Aktivierungsenergie als Funktion der Kopplungsstärke $ V_{\text{eff},a,d}^0 ^2$; (Fall 0) und (Fall 1)	98
3.3	Aktivierungsenergie als Funktion der Orbitalenergie ϵ_a ; wideband und d-Band (Fall 0) und (Fall 1)	99
3.4	Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen bei zwei verschie- denen ϵ_a ; d-Band (Fall 0)	101
3.5	Aktivierungsenergie als Funktion der Dissoziationsenergie D_e ; wideband und d-Band (Fall 0) und (Fall 1)	101
3.6	Aktivierungsenergie als Funktion der Höhe h_d bzw. der Breite w_d des d-Bands; (Fall 0) und (Fall 1)	103
3.7	Aktivierungsenergie als Funktion der Höhe h_d des d-Bands und Nähe- rungsfunctionen; (Fall 0) und (Fall 1)	104
3.8	Aktivierungsenergie als Funktion des d-Band-Zentrums c_d ; wideband und d-Band (Fall 0)	105
3.9	Aktivierungsenergie als Funktion des d-Band-Zentrums c_d ; Variation weiterer d-Band-Parameter; d-Band (Fall 0)	106
3.10	Aktivierungsenergie als Funktion des d-Band-Zentrums c_d ; $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.5 \text{ eV}$; wideband und d-Band (Fall 0) bis (Fall 2)	107
4.1	Konturliniendiagramm der Energiepotentialfläche der Reduktion ei- nes horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; berechnetes ϵ_a	118
4.2	Konturflächen der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,+} \rangle$ und $\langle n_{b,+} \rangle$ mit Isoenergielinien der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; berechnetes ϵ_a	119
4.3	Konturliniendiagramm der Energiepotentialfläche der Reduktion ei- nes horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$	121
4.4	Konturliniendiagramme der Energiepotentialflächen der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; Parameter siehe Text, (Fall 0) bis (Fall 3)	124
4.5	Konturliniendiagramme der Spinorbitalbesetzungszahlen der Reduk- tion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; Parameter siehe Text, (Fall 2)	125
4.6	Flächen der Spinorbitalbesetzungszahlen der Reduktion eines horizon- tal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; Parameter siehe Text, (Fall 2)	126
4.7	Konturliniendiagramme der Energiepotentialflächen der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; Parameter siehe Text, (Fall 0) bis (Fall 3)	128

Teil I
Einleitung

Einleitung

Elektrochemische Vorgänge, bei denen Bindungen gebildet oder gebrochen werden, spielen eine bedeutende Rolle in vielen technischen Anwendungen und damit auch in Forschung und Wissenschaft. In Brennstoffzellen zum Beispiel, die in der Zukunft eine wichtige Rolle in der Energieversorgung spielen könnten, werden sowohl bei der Oxidation von Wasserstoff als auch bei der Reduktion von Sauerstoff Bindungen gebrochen. Dies gilt ebenfalls für die Chlor- und Ammoniak-Synthese, beides Reaktionen von großer industrieller Bedeutung. Auch bei der Verringerung von Schadstoff-Abgasen wie Schwefel- und Stickstoffoxiden oder Kohlenstoffmonoxid ist es entscheidend, dass Bindungen mit möglichst niedrigem Aufwand gebrochen oder neu gebildet werden. Die Forschung nach geeigneten Katalysatoren für diese Reaktionen ist deshalb besonders wichtig. Doch nicht nur experimentelle Forschung, sondern auch die Entwicklung geeigneter Theorien und Modelle, mit denen die katalytische Wirkung bestimmter Metalle beschrieben und erklärt werden können, ist dazu nötig. Mit geeigneten theoretischen Modellen ist es unter Umständen sogar möglich Voraussagen bezüglich der katalytischen Aktivität von Metallen für verschiedene Reaktionen zu machen.

Es ist zum Beispiel bekannt, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Oxidation an verschiedenen Metalloberflächen über mehrere Größenordnungen variiert. An Metallen wie Quecksilber und Blei ist die Reaktion extrem langsam und in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts nicht zu beobachten. An Platin ist die Reaktion jedoch so schnell, dass dieses System sogar als Standard-Referenz-Elektrode verwendet wird.

Hieraus ergibt sich die Frage, warum manche Metalle bei elektrochemischen Reaktionen katalytisch aktiv sind, andere aber nicht. Im Falle der Wasserstoff-Oxidation gab es einige Versuche, die katalytische Aktivität des Metalls mit dessen physikalischen oder chemischen Eigenschaften in Verbindung zu bringen. So wurde zum Beispiel eine Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Austrittsarbeit^[2] hergestellt. Auch der Einfluss von leeren d-Orbitalen wurde vermutet^[3]. Auch Konzepte, welche aus der Gasphasen-Katalyse bekannt sind, wurden auf elektrochemische Reaktionen angewandt - wobei vor allem auf die Position des d-Band-Zentrums eingegangen wurde^[4]. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, beeinflusst die relative Position des d-Band-Zentrums sehr wohl den Reaktionsverlauf, jedoch verlaufen Reaktionen in Lösung grundsätzlich anders als Reaktionen in der Gasphase, so dass

auch andere Parameter eine Rolle spielen.

Gesucht wird also ein grundsätzliches Verständnis für die katalytischen Vorgänge bei elektrochemischen Reaktionen an Metalloberflächen in Lösung.

Die Pioniere der Theorien und Modelle für elektrochemische Elektronentransferreaktionen waren Marcus^[5] und Hush^[6]. Ihre Arbeiten waren jedoch noch auf Reaktionen ohne Bindungsbruch, also Reaktionen der sogenannten äußeren Sphäre (s.S. 15), beschränkt. Es stand die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel im Vordergrund, während elektronische Wechselwirkungen oder gar Katalyse keine Rolle spielten. Dies setzte sich auch in den folgenden, nunmehr schon quantenmechanischen Theorien fort^[7]. Die Elektrode wurde lediglich als Elektronenreservoir betrachtet, welches mit dem Reaktanden in Lösung Elektronen austauscht, ohne mit diesem in Wechselwirkung zu treten. Auch in den ersten Theorien, die sich mit Elektronentransferreaktionen mit Bindungsbruch, also Reaktionen der sogenannten inneren Sphäre (s.S. 15), befassten, wurde die elektronische Struktur der Elektrode vernachlässigt^{[8][9]}. Sie wurde lediglich als ein breites, strukturloses Band modelliert, welches gerade so stark mit dem Reaktanden wechselwirkt, dass die Adiabaticität gewährleistet ist (s.S. 18), aber die Aktivierungsenergie nicht beeinflusst wird. Mit diesen Theorien und Modellen konnten zwar Elektronenübertragungsreaktionen mit oder ohne Bindungsbruch an sp-Metallen und an Metallen mit weit unter dem Fermi-Niveau liegenden d-Bändern, wie Blei und Quecksilber, erklärt werden, jedoch nicht die katalytische Wirkung von Übergangsmetallen mit d-Bändern nahe dem Fermi-Niveau, wie Platin oder Palladium. Um den Einfluss dieser Metalle auf eine elektrochemische Elektronentransferreaktion mit Bindungsbruch zu untersuchen und erklären zu können, muss die elektronische Struktur der Metalle explizit berücksichtigt werden.

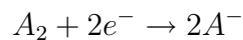
Einen entscheidenden Schritt in diese Richtung taten Schmickler und Santos, die eine Theorie entwickelten, welche auf einer Kombination des Modells nach Anderson-News^[10], der erweiterten Hückel-Theorie („tight binding“) sowie der elektrochemischen Elektronentransfer-Theorie von Schmickler^[11] beruht. In dieser Theorie ist nicht nur die elektronische Struktur der Elektrode enthalten, sondern es können auch Einflüsse untersucht werden, welche auf der Adsorption von Edukten und Produkten beruhen. Auch der Spin kann berücksichtigt werden, wodurch Elektronentransfers von mehr als einem Elektron beschrieben werden können. Die Theorie wurde schon für Reaktionen mit Bindungsbruch von homoatomaren Dimeren vom allgemeinen Typ A_2 angewandt, welche horizontal an der Metalloberfläche adsorbieren^[12]. Eine Anwendung auf reale Systeme erfolgte schon für die Wasserstoff-Oxidation an verschiedenen Metalloberflächen^[13]. Dabei konnten experimentelle Daten bestätigt und das unterschiedliche Verhalten der Metalle qualitativ erklärt werden.

In dieser Arbeit wird das obige Konzept für beliebige Adsorptions-Geometrien und auch für heteroatomare Dimere vom Typ AB erweitert. Die elektronische Struktur der Elektrode wurde mit semielliptischen Bändern modelliert^{[4][10]}.

Als Einführung wird im ersten Teil der Arbeit die Theorie von Marcus und Hush

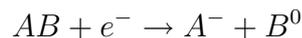
dargestellt. Im Anschluss folgt die Vorstellung der quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch. Es wird gezeigt, wie mit Hilfe des Green-Funktionen-Formalismus aus dem aufgestellten Hamilton-Operator die Zustandsdichten, die Besetzungszahlen und die Energiepotentialflächen der Reaktion und damit die Aktivierungsenergien bestimmt werden können. Außerdem wird in den folgenden Unterkapiteln auf die Hückel-Theorie zur Beschreibung der Bindung des Reaktanden, auf die Chemisorptionsfunktionen zur Beschreibung der elektronischen Struktur der Elektrode, sowie auf das für elektrochemische Reaktionen wichtige Elektrodenpotential näher eingegangen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Theorie auf eine Beispielreaktion vom Typ:



angewandt. Es wird untersucht, wie sich die Adsorptionsgeometrie auf die Aktivierungsenergie der Reaktion auswirkt. Dazu werden verschiedene Szenarien betrachtet: zum einen ein horizontal adsorbiertes Dimer und zum anderen ein vertikal adsorbiertes Dimer, welches im Verlauf des Bindungsbruchs verschiedene Reaktionswege gehen kann. Bei allen Szenarien wird der Einfluss der elektronischen Struktur der Elektrode untersucht - zunächst im Falle einer Elektrode mit einem breiten, unstrukturierten sp-Band und schließlich für den Fall eines vorhandenen d-Bands. Es wird geklärt, welchen Einfluss verschiedene Parameter, wie zum Beispiel die Bindungsstärke oder die Position und Größe des d-Bands, auf die Reaktion haben. Weiterhin wird untersucht, warum nahe dem Fermi-Niveau vorhandene d-Bänder die Aktivierungsenergie der Reaktion entscheidend verringern.

Im letzten Teil der Arbeit wird die d-Band-Katalyse bei einer Elektronentransferreaktion mit Bindungsbruch eines heteroatomaren Dimers am Beispiel der Reaktion



bearbeitet und der Einfluss der Adsorptionsgeometrie bei dieser Reaktion betrachtet.

Teil II

Theorie des elektrochemischen Elektronentransfers

Kapitel 1

Allgemeines

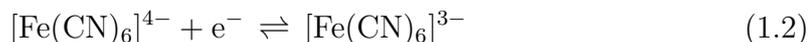
Der Elektronentransfer ist der elementarste und damit wohl der wichtigste Prozess der Elektrochemie, denn in allen elektrochemischen Reaktionen wird mindestens ein Elektron übertragen. Das allgemeine Reaktionsschema eines Elektronentransfers lautet:



In den folgenden Kapiteln wird ein kurzer Überblick über die erste grundlegende Theorie zum Elektronentransfer von Marcus^[5] und Hush^[6] und eine genauere Darstellung der quantenmechanischen Theorie von Schmickler^[14] gegeben, auf der diese Arbeit beruht.

Das modellierte System besteht aus einer Elektrode, einem Reaktanden und dem Lösungsmittel, sowie deren Wechselwirkungen untereinander (Abb. 1.1).

Es wird zwischen zwei Arten von Elektronentransfer-Reaktionen unterschieden; die der inneren und die der äußeren Sphäre. Die Begriffe innere und äußere Sphäre stammen aus der Komplexchemie. Als innere Sphäre werden die Liganden bezeichnet, die umgebenden Lösungsmittelmoleküle bilden die äußere Sphäre (Abb. 1.2). Bei Reaktionen in der inneren Sphäre werden Bindungen gebrochen oder gebildet. Bei Reaktionen der äußeren Sphäre bleiben die Bindungen erhalten. Es können sich jedoch Bindungslängen und -winkel ändern, da sich der Anfangs- und Endzustand der reagierenden Spezies in der Ladung unterscheiden. Ein Beispiel für eine - relativ seltene - reine Außensphärenreaktion lautet:



Reaktionen der inneren Sphäre sind vielfältiger. Zum Beispiel die reduktive Spaltung von Alkylhalogeniden:



oder die Oxidation von Wasserstoff:



Der Transfer eines Elektrons an sich ist schnell und läuft in ca. $10^{-16} - 10^{-15}$ s ab. Die Geschwindigkeit der Reaktion insgesamt, wie zum Beispiel die Reduktion von

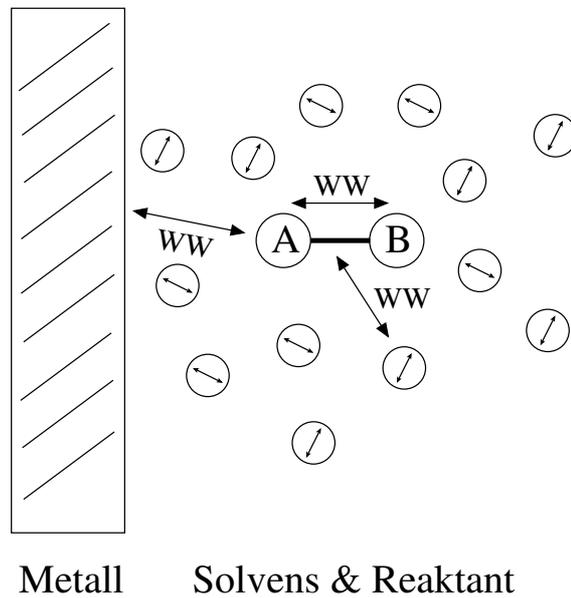


Abbildung 1.1

Schematische Darstellung des Modell-Systems, bestehend aus einer Metallelektrode, einem Reaktanden AB, und polaren Lösungsmittelmolekülen, sowie den betrachteten Wechselwirkungen (WW) zwischen den einzelnen Systemteilen;

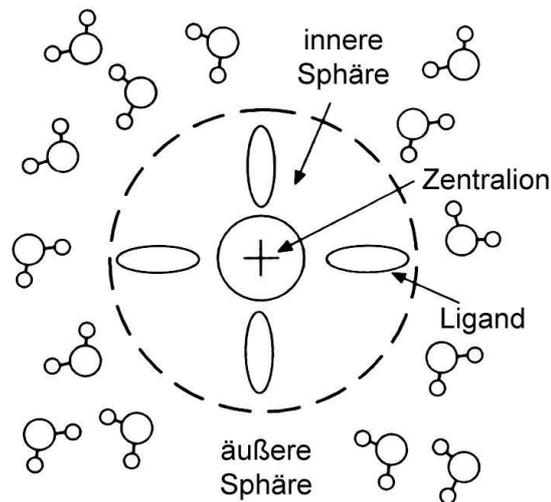


Abbildung 1.2

Schematische Darstellung der inneren und äußeren Sphäre eines komplexierten Ions; (aus „Grundlagen der Elektrochemie“, Wolfgang Schmickler^[1])

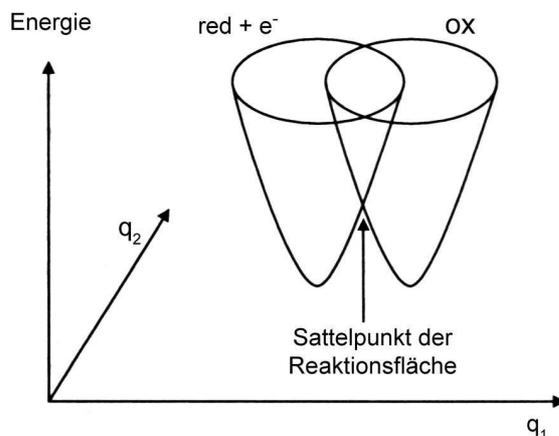


Abbildung 1.3

Vereinfachte Darstellung der beiden Potentialflächen des reduzierten und oxidierten Zustands des Systems in Abhängigkeit zweier verallgemeinerter Reaktionskoordinaten q_1 und q_2 ;

(aus „Grundlagen der Elektrochemie“, Wolfgang Schmickler^[1])

Wasserstoff, ist allerdings um 4-5 Größenordnungen kleiner. Dies lässt sich damit erklären, dass selbst bei Reaktionen ohne Bindungsbruch oder -bildung neben dem schnellen Elektronentransfer-Schritt auch immer eine Umorganisation des Reaktanden und der umgebenden Solvathülle stattfindet. Dies führt zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion und damit zu einer Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Was bedeutet das nun für die zeitliche Abfolge des Elektronentransfers?

Die Antwort darauf liefert das Frank-Condon-Prinzip, welches besagt, dass elektronische Übergänge schneller sind als die Bewegungen der vergleichsweise schwereren Atome und Moleküle. Daraus folgt, dass während des eigentlichen Elektronentransfer-Schrittes die Konfiguration des Reaktanden und des Solvens unverändert bleibt. Beide Extrema einer Umorganisation des Solvens vor dem Elektronentransfer oder danach sind energetisch ungünstig und folglich wenig wahrscheinlich. Vielmehr erfolgt zunächst eine teilweise Umorganisation zu einem Übergangszustand. Bei dessen Konfiguration wird das Elektron übertragen und das System relaxiert anschließend in den neuen Gleichgewichtszustand.

Abbildung 1.3 zeigt Potentialflächen für einen Elektronen-Transfer zwischen einem oxidierten und reduzierten Zustand mit transferiertem Elektron, als Funktion zweier verallgemeinerter Reaktionskoordinaten. Diese Koordinaten q_1 und q_2 repräsentieren die Konfiguration der inneren und äußeren Sphäre. Während einer Oxidation bewegt sich das System zunächst auf der Potentialfläche des reduzierten Zustands, bis es einen Schnittpunkt mit der Fläche des oxidierten Zustands erreicht. Bei dieser Konfiguration kann das Elektron übertragen werden und das System in den oxidierten Zustand relaxieren. Da der Übergang über den Sattelpunkt der Schnittflächen

der Potentialflächen am wenigsten Aktivierungsenergie erfordert, ist dies auch der wahrscheinlichste Reaktionsweg. Diese Tatsache machten sich Marcus^[5] und Hush^[6] zunutze, indem sie das ursprünglich multidimensionale Problem auf einen einzelnen Reaktionsweg über diesen Sattelpunkt reduzierten. Multidimensional deshalb, da die potentielle Energie eine Funktion der Koordinaten aller beteiligter schwerer Teilchen ist.

Bevor deren Theorie im folgenden Kapitel näher erläutert wird, soll hier noch der, in der Reaktionskinetik häufig auftretende, Begriff der Adiabaticität erklärt werden.

Je nach Stärke und Art der Wechselwirkung zwischen den Redoxzuständen gibt es eine Wahrscheinlichkeit Γ mit der ein Elektronentransfer am Übergangszustand stattfindet. Ist $\Gamma \ll 1$ bedeutet dies, dass der Elektronentransferschritt nicht jedesmal stattfindet wenn durch thermische Anregung der Übergangszustand erreicht wird, sondern dass das System in den meisten Fällen wieder in den Ausgangszustand zurück-relaxiert. Dieser Reaktionstyp wird als nicht-adiabatisch oder auch diabatisch bezeichnet. Für $\Gamma \approx 1$ liegt eine adiabatische Reaktion vor, das bedeutet, sobald das System den Übergangszustand erreicht, findet der Elektronentransfer statt und das System relaxiert in den neuen Gleichgewichtszustand. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Behandlung solcher adiabatischer Reaktionen.

Kapitel 2

Die Theorien von Marcus und Hush

Wie schon angemerkt, reduzierten Marcus^[5] und Hush^[6] das multidimensionale Problem auf eine Dimension, indem sie die sogenannte effektive Solvenskoordinate q^* einführten. q^* vereint in sich alle beim Elektronentransfer beteiligten Solvenskoordinaten sowohl die der inneren, als auch die der äußeren Sphäre, und stellt damit gleichzeitig den energetisch günstigsten Weg vom einen Minimum über den Sattelpunkt zum anderen Minimum der Potentialfläche dar (Abb. 2.1). Abbildung 2.2 zeigt die potentielle Energie als Funktion dieser effektiven Solvenskoordinate. Die Normierung derselbigen ist beliebig, jedoch wird in der Regel so normiert, dass $-q^*$

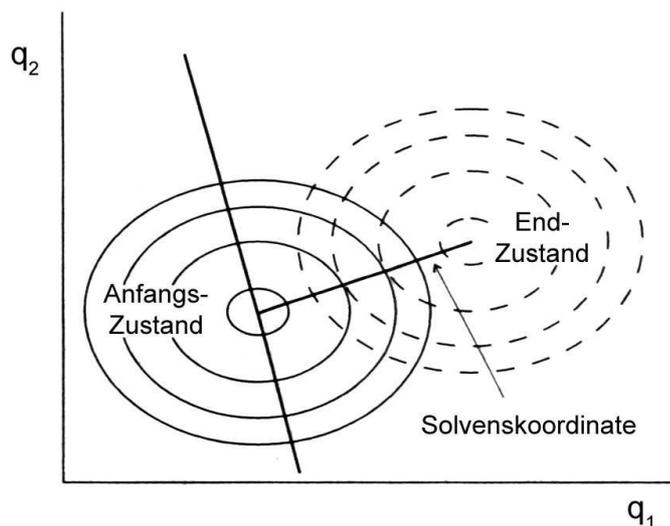


Abbildung 2.1

Definition der effektiven Solvenskoordinate q^ : Die Kreise stellen Höhenlinien der beiden Potentialflächen des Systems dar; in deren Mitten befinden sich die Energieminima. Durch die Verbindung beider Minima wird die Solvenskoordinate erhalten; (aus „Grundlagen der Elektrochemie“, Wolfgang Schmickler^[1])*

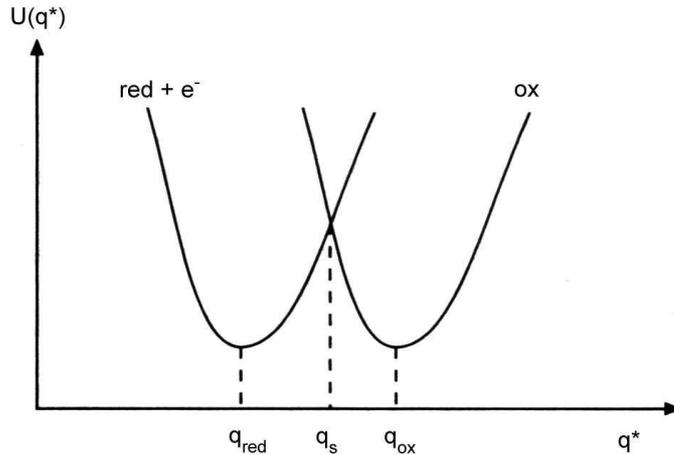


Abbildung 2.2

Potentielle Energie des Systems in Abhängigkeit von der effektiven Solvenskoordinate q^* ;
 (aus „Grundlagen der Elektrochemie“, Wolfgang Schmickler^[1])

gleich der Ladung des Reaktanden entspricht, wenn dieser sich im Gleichgewicht mit dem Solvens in der Konfiguration q^* befindet.

Eine harmonische Näherung bis zur zweiten Ordnung für die jeweiligen Potentialkurven ergibt:

$$U_a(q^*) = e_a + \frac{1}{2}m\omega_a^2(q^* - q_a)^2 \quad (2.1)$$

mit e_a gleich der potentiellen Energie des Reaktanden im Zustand a (oxidierte oder reduzierte Form), m gleich der effektiven Masse der Solvenskoordinate und ω_a gleich der Kreisfrequenz der Parabel, wobei $\omega_{ox} = \omega_{red}$ angenommen wird. Der Schnittpunkt der beiden Parabeln liefert den Sattelpunkt q_s :

$$q_s = q_{ox} + \frac{e_{red} - e_{ox} + \frac{1}{2}m\omega^2(q_{red} - q_{ox})^2}{m\omega^2(q_{red} - q_{ox})} \quad (2.2)$$

Die Aktivierungsenergien für die Oxidation und die Reduktion sind:

$$E_a^{ox} = \frac{(\lambda + e_{ox} - e_{red})^2}{4\lambda} \quad (2.3)$$

$$E_a^{red} = \frac{(\lambda + e_{red} - e_{ox})^2}{4\lambda} \quad (2.4)$$

Dabei wurde eine neue Größe eingeführt: die Reorganisierungsenergie λ :

$$\lambda = \frac{1}{2}m\omega^2(q_{red} - q_{ox})^2 \quad (2.5)$$

λ ist die Energie, welche benötigt wird um die äußere und innere Sphäre zu reorganisieren, also um das System um $\Delta q = q_{red} - q_{ox}$ ohne Elektronentransfer auszulenken.

Dies ist gleichbedeutend mit der Energie, die nötig ist, um das Elektron aus dem Energie-Minimum des oxidierten Zustands (q_{red}) auf den Energiewert zu bringen bei dem der oxidierte Zustand die gleiche Konfiguration hat wie das Minimum des reduzierten Zustands (q_{red}).

Die Energiedifferenz der Minima des reduzierten und oxidierten Zustands ist zudem gleich der Freien Enthalpie ΔG des Systems, womit sich allgemein für die Aktivierungsenergie E_a :

$$E_a = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda} \quad (2.6)$$

ergibt.

Die Reaktionsraten ergeben sich gemäß Arrhenius:

$$k = Z e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.7)$$

zu:

$$k = Z e^{-\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (2.8)$$

Der präexponentielle Faktor Z lässt sich über die Kramers-Theorie oder über die Theorie des aktivierten Komplexes (Transition State Theory, TST) berechnen und ist unabhängig von ΔG . Bei den hier betrachteten adiabatischen Reaktionen wird Z nur durch die Reorganisationsdynamik der inneren und der äußeren Sphäre bestimmt. Bei nichtadiabatischen Reaktionen ist zusätzlich die elektronische Wechselwirkung zwischen Reaktanden und Elektrode von Bedeutung.

Bei elektrochemischen Reaktionen ist die Freie Enthalpie ΔG mit der Überspannung über die Beziehung $\Delta G = \pm e_0 \eta$ verknüpft (das Vorzeichen ist abhängig von der Stromflussrichtung, anodisch oder kathodisch). Einsetzen in (2.8) liefert die von der Überspannung η abhängigen Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{ox} = Z e^{-\frac{(\lambda - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (2.9)$$

$$k_{red} = Z e^{-\frac{(\lambda + e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (2.10)$$

Ist $\eta = 0$, d.h. das Potential der Elektrode ist das Standardgleichgewichtspotential, dann ist $\Delta G = 0$ und $e_{red} = e_{ox}$.

Eine Vernachlässigung des quadratischen Terms $(e_0 \eta)^2$ bei sehr kleine Überspannungen führt zu Geschwindigkeitskonstanten, wie sie aus der phänomenologisch abgeleiteten Butler-Volmer-Gleichung erhalten werden - mit einem Durchtrittsfaktor von $\frac{1}{2}$ und einer Aktivierungsenergie von $\frac{\lambda}{4}$:

$$k_{ox} = Z e^{-\frac{(\lambda - 2e_0 \eta)}{4k_B T}} \quad (2.11)$$

$$k_{red} = Z e^{-\frac{(\lambda + 2e_0 \eta)}{4k_B T}} \quad (2.12)$$

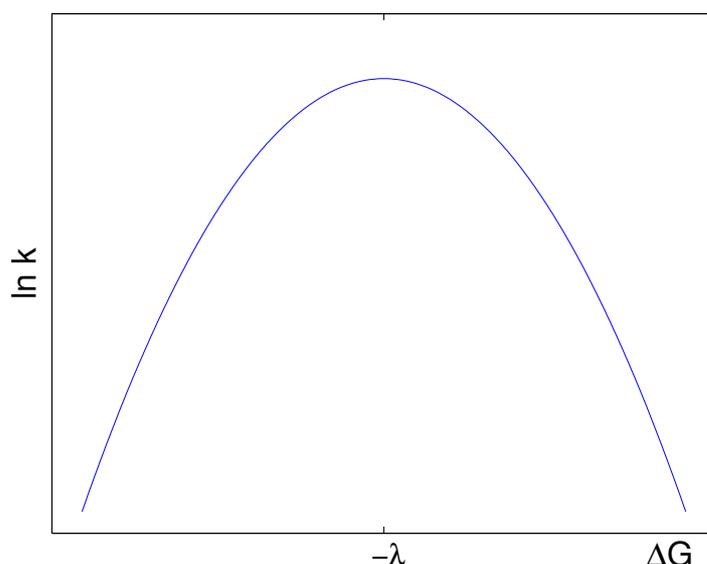


Abbildung 2.3

Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Freien Reaktionsenthalpie ΔG gemäß der Marcus-Theorie;

Gemäß der Theorie von Marcus und Hush ist die Aktivierungsenergie linear von der Reorganisierungsenergie und quadratisch von ΔG abhängig.

Diese quadratische Abhängigkeit führt zum Phänomen des „invertierten Bereichs“, der von Marcus schon 1956 theoretisch vorausgesagt wurde^[5], aber erst annähernd 30 Jahre später experimentell bestätigt werden konnte (z.B.^[15]).

In Abbildung 2.3 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k aus Gleichung (2.8) gegen ΔG aufgetragen. $-\Delta G$ ist die Triebkraft der Reaktion. Solange $\lambda + \Delta G > 0$ ist, wird k mit größer werdender Triebkraft (also stärker negativem ΔG , bzw. höherer Überspannung) größer. Dies entspricht dem sogenannten „normalen Bereich“, also dem linken Ast der Parabel in Abbildung 2.3.

Zur besseren Erklärung des „invertierten Bereichs“, in dem die Geschwindigkeit der Reaktion trotz größer werdender Triebkraft kleiner wird, sei Abbildung 2.4 gezeigt.

Auf der linken Seite sind die Potentialparabeln für den reduzierten und den um ΔG verschobenen oxidierten Zustand im „normalen Bereich“ gezeigt. Durch die energetische Absenkung des oxidierten Zustands im Vergleich zum Gleichgewichtsfall (Abbildung 2.2), zum Beispiel durch das Anlegen einer anodischen Überspannung, verringert sich die Aktivierungsenergie der Reaktion, die Geschwindigkeitskonstante wird größer (2.7).

Eine weitere Absenkung des oxidierten Zustands führt schließlich zum Grenzfall des Aktivierungsenergie-losen Elektronentransfers. Dies ist der sogenannte „optimale Bereich“, dargestellt durch die mittleren Kurven der Abbildung 2.4. In diesem Fall

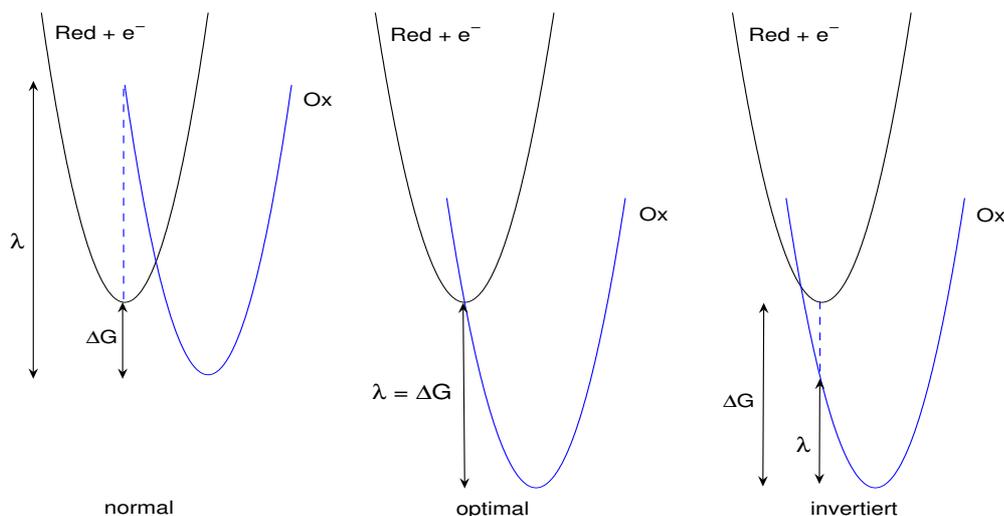


Abbildung 2.4

Darstellung der potentiellen Energie, der Reorganisationsenergie λ und der Freien Enthalpie ΔG in den verschiedenen Bereiche der Marcus-Theorie;

gilt gerade $\Delta G = -\lambda$ und die Geschwindigkeitskonstante hat ihren maximalen Wert (Abbildung 2.3).

Eine weitere Vergrößerung der Triebkraft, also weitere Absenkung des oxidierten Zustands, führt jedoch wieder zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit (rechter Ast der Parabel in Abbildung 2.3). Der sogenannte „invertierte Bereich“ ergibt sich also, wenn $\lambda + \Delta G < 0$ (also $|e_0\eta| > \lambda$) gilt. Auf der rechten Seite der Abbildung 2.4 ist dieser Fall dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Aktivierungsenergie wieder zunimmt, der Schnittpunkt der beiden Parabeln nun allerdings „links“ von q_{red} liegt.

Die klassische Theorie von Marcus^[5] und Hush^[6] zur Beschreibung heterogener Reaktionen an Metallelektroden ist sehr gut geeignet im „normalen“ und „optimalen Bereich“, also bei kleinen Überspannungen ($\lambda \gg |e_0\eta|$).

Im „invertierten Bereich“ sind experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten allerdings größer, als von der klassischen Marcus-Theorie vorausgesagt^[15]. Der Grund sind die im „invertierten Bereich“ vorliegenden *dünnere* Aktivierungsberge (vgl. auch Abbildung 2.4), durch welche quantenmechanische Effekte, wie das Tunneln, eine größere Rolle spielen und so die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ganz so stark abnimmt, wie durch die zunehmende Höhe der Aktivierungsenergie zu erwarten wäre.

Da Überspannungen typischerweise zwischen 0,1 und 0,2 V liegen und Reorganisationsenergien zwischen 0,5 bis 1,5 eV, ist in diesem Bereich die semiklassische

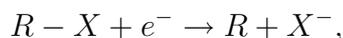
2 Die Theorien von Marcus und Hush

Marcus-Theorie eine sehr gute Näherung.

Kapitel 3

Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch

Die Theorie von Marcus^[5] und Hush^[6] ist semiklassisch und nur gültig für Außensphären-Reaktionen. Die ersten Modelle und Theorien für Reaktionen mit Bindungsbruch kamen von Savéant^{[8][16]} und German und Kuznetsov^[9]. Deren Theorien sind für einfache Reaktionen vom Typ:



zum Beispiel die reduktive Spaltung von Alkylhalogeniden geeignet. Dabei adsorbieren aber weder die Edukte noch die Produkte an der Elektrode. Etwas später wurde Savéant's Theorie von Koper und Voth^{[17][18]} in Form eines Hamiltonoperators formuliert, wodurch Quanteneffekte wie zum Beispiel das Tunneln^[11] beschrieben werden konnten.

In der Theorie von Koper und Voth wird jedoch der Spin nicht berücksichtigt und gilt damit nur für schwach wechselwirkende Ein-Elektron-Transfer-Reaktionen.

Schmickler^[14] entwickelte eine quantenmechanische Theorie für den elektrochemischen Elektronentransfer, basierend auf dem Anderson^[19]-Newns^[10]-Modell für Chemisorption. Damit wurde die Grundlage geschaffen zur Beschreibung von Elektronentransfer-Reaktionen, die direkt an der Metall-Oberfläche ablaufen - also bei Adsorbaten. Darüberhinaus erweiterte Schmickler^{[11][20]} seine quantenmechanische Theorie, wodurch Spineffekte berücksichtigt werden konnten. Damit waren nun auch der gleichzeitige Transfer von zwei Elektronen und Reaktionen mit Bindungsbruch theoretisch beschreibbar.

Die Beschreibung der Bindung erfolgte bis vor kurzem durch Operatoren, welche zwischen den Zuständen vor und nach dem Bindungsbruch umschalteten^{[11][17][18]}. Dadurch resultiert die Potentialfläche des Bindungsbruchs jedoch nicht direkt aus dem Hamilton-Operator, sondern wird durch diese „Umschalt-Operatoren“ erzeugt. Santos et. al.^[12] betrachteten den Bindungsbruch in einem monoatomaren Dimer und schlugen einen Formalismus zur Beschreibung der Bindung vor, welcher auf der

„Tight-Binding“-Methode (oder erweiterter Hückel-Theorie) basiert, wodurch sich die Potentialfläche direkt aus dem Hamiltonoperator ergibt. Das ist jedoch nicht der einzige Vorteil dieser Methode.

Alle vorherigen Theorien für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch sehen die Elektrode als einen strukturlosen Elektronendonator oder -akzeptor, was als wideband-Näherung bezeichnet wird. Um katalytische Effekte beschreiben zu können ist diese Näherung jedoch unzureichend. Santos und Schmickler^{[21][22]} gingen diesen entscheidenden Schritt weiter und entwickelten ein Modell, mit dem die elektronische Struktur der Elektrode explizit berücksichtigt werden kann und bisher nicht im Detail geklärte Effekte bezüglich der katalytischen Aktivität verschiedener Metalle erklärt werden können.

Diese Arbeit beruht auf den Theorien von Santos und Schmickler, behandelt jedoch nicht nur den Spezialfall eines monoatomaren Dimers, welches flach adsorbiert ist, sondern befasst sich mit dem Fall einer nicht-horizontalen Adsorption, oder auch mit einem heteroatomaren Dimer der Form AB .

Der erste Schritt zur Beschreibung des Systems ist das Aufstellen des Hamiltonoperators. Dann wird die zugehörige Schrödingergleichung durch diverse Methoden und Ansätze gelöst. Der in dieser Arbeit verwendete Lösungsansatz ist der Greensfunktionen-Formalismus, welcher in den folgenden Kapiteln näher beschrieben wird. Aus der Lösung der Schrödingergleichung wird die Energiepotentialfläche des Systems erhalten, sowie weitere Informationen wie Zustandsdichten oder Besetzungswahrscheinlichkeiten.

3.1 Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator des hier behandelten Systems (Abb. 1.1) setzt sich zusammen aus den Operatoren der Teilsysteme Reaktanden (r), Metallelektrode (m) und Solvens (s), sowie den Wechselwirkungen zwischen Reaktanden und Elektrode (rm) und Reaktanden und Solvens (rs):

$$H = H_r + H_m + H_{rm} + H_s + H_{rs} \quad (3.1)$$

Die Wechselwirkung zwischen Elektrode und Solvens wird im vorliegenden Modell nicht explizit berücksichtigt.

Für die Operatoren, die den Reaktanden (3.2) und die Elektrode (3.3) beschreiben wird der Formalismus der zweiten Quantisierung verwendet:

$$H_r = \sum_{\sigma} (\epsilon_a n_{a,\sigma} + \epsilon_b n_{b,\sigma} + V_{ab} c_{a,\sigma}^+ c_{b,\sigma} + V_{ab}^* c_{b,\sigma}^+ c_{a,\sigma}) + U_a n_{a,\sigma} n_{a,-\sigma} + U_b n_{b,\sigma} n_{b,-\sigma} \quad (3.2)$$

$$H_m = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k,\sigma} \quad (3.3)$$

mit den Teilchenzahloperatoren oder Besetzungszahlen n_i , sowie den Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren c_i und c_i^+ , der jeweiligen elektronischen Zustände i . ϵ_a und ϵ_b sind die Energien der Valenz-Orbitale a beziehungsweise b .

Für das Metall wird das Modell des freien Elektronengases verwendet, in dem die Elektronenzustände durch ihren Wellenvektor k definiert werden. ϵ_k sind die entsprechenden Energieniveaus.

Der dritte und vierte Term von (3.2) beschreiben den Elektronen-Austausch und sind verantwortlich für die Bindung zwischen den beiden Atomen. V_{ab} und V_{ab}^* sind die Übergangsmatrixelemente und entsprechen den Austausch- (Resonanz-) Integralen aus der Hückel-Theorie. Diese sind im allgemeinen negativ und reell, sodass $V_{ab} = V_{ab}^* = \beta \leq 0$ gesetzt werden kann.

Ebenfalls gemäß der Hückel-Theorie werden die beiden Orbitale a und b als orthogonal angenommen, wodurch das Überlappungsintegral $S = 0$ wird. Diese zunächst vernachlässigte Überlappung ist für Reaktionen mit Bindungsbruch oder -bildung allerdings essentiell und wird bei der Beschreibung der Bindung zwischen den Atomen A und B wieder aufgegriffen (3.3).

Die letzten beiden Terme von (3.2) stehen für die elektrostatische Abstoßung zwischen Elektronen verschiedener Spins im gleichen Orbital - U_i ist die sogenannte Coulomb-Abstoßungsenergie. Die Berücksichtigung des Spinzustandes wird gemacht, da mehr als ein Elektron übertragen werden kann.

Die Wechselwirkung zwischen dem Reaktanden und dem Metall, die für den Elektronenübergang entscheidend ist, wird durch die Übergangsmatrixelemente V_k beschrieben. Diese aus der Spektroskopie bekannten Größen charakterisieren die Stärke

der elektronischen Wechselwirkung, also der Überlappung der Zustände des Reaktanden und dem Metall. Der zugehörige Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung H_{rm} lautet:

$$H_{rm} = \sum_{k,\sigma} V_{a,k} c_{k,\sigma}^+ c_{a,\sigma} + V_{b,k} c_{k,\sigma}^+ c_{b,\sigma} + h.c. \quad (3.4)$$

h.c. steht für hermitisch konjugiert.

Für die Betrachtung des Solvens und der Schwingungsmoden, die mit dem Elektronentransfer wechselwirken, ist es wesentlich, zwischen schnellen und langsamen Moden - im Vergleich zum Elektronentransfer-Schritt - zu unterscheiden.

Die langsamen Moden umfassen die Schwingungsmoden des Reaktanden und der Solvensmoleküle, sowie deren translatorische Bewegungen. Die schnellen Moden, die sogenannten elektronischen Moden, beschreiben die elektronische Polarisierbarkeit des Solvens. Da sich die schnellen Moden in guter Näherung stets im Gleichgewicht mit dem transferierten Elektron befinden, renormalisieren sie die Energie des Reaktanden und sind deshalb bereits in (3.2) enthalten.

Die langsamen Moden werden als ein Ensemble von harmonischen Oszillatoren beschrieben (dem sogenannten Phononen-Bad), die sowohl klassische als auch quantenmechanische Schwingungen ausführen können:

$$H_s = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} (p_{\nu}^2 + q_{\nu}^2) \quad (3.5)$$

p_{ν} und q_{ν} sind dimensionslose Impulse und Koordinaten der langsamen Moden ν , ω_{ν} sind die Frequenzen mit denen diese Moden schwingen. Wird nur die potentielle Energie berechnet, sind die $p_{\nu} = 0$. Es wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen Solvens und Reaktanden linear zu dessen Ladung ist. Der Solvens-Wechselwirkungs-Operator H_{rs} lautet:

$$H_{rs} = \sum_{\nu} \left[(z_a + z_b) - \sum_{\sigma} (n_{a,\sigma} + n_{b,\sigma}) \right] \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} \quad (3.6)$$

z_i ist die Ladung, wenn das Orbital i unbesetzt ist, entspricht also dem oxidierten Zustand. g_{ν} ist die zur Schwingung ν gehörige, dimensionslose Kopplungskonstante, welche die Stärke der Wechselwirkung zwischen Reaktanden und Solvens beschreibt.

Somit wären alle Teiloperatoren aufgestellt und der Gesamt-Hamiltonoperator H für ein an einer Metallelektrode adsorbiertes und in Lösung befindliches zwei-atomiges Molekül AB ist:

$$H = \sum_{\sigma} \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_a n_{a,\sigma} + \epsilon_b n_{b,\sigma} + V_{ab} c_{a,\sigma}^+ c_{b,\sigma} + V_{ab}^* c_{b,\sigma}^+ c_{a,\sigma} \\ + U_a n_{a,\sigma} n_{a,-\sigma} + U_b n_{b,\sigma} n_{b,-\sigma} \\ + \sum_k [\epsilon_k n_{k,\sigma} + (V_{a,k} c_{k,\sigma}^+ c_{a,\sigma} + V_{b,k} c_{k,\sigma}^+ c_{b,\sigma} + h.c.)] \\ + \sum_{\nu} [(z_a + z_b) - (n_{a,\sigma} + n_{b,\sigma})] \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} \end{array} \right. \quad (3.7)$$

Bevor es an die Lösung dieses Hamiltonoperators geht, werden noch zwei weitere Näherungen und Annahmen gemacht:

1. für die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins wird die Hartree-Fock-Näherung verwendet:

$$n_{i,+}n_{i,-} = n_{i,+} \langle n_{i,-} \rangle + n_{i,-} \langle n_{i,+} \rangle - \langle n_{i,+} \rangle \langle n_{i,-} \rangle \quad (3.8)$$

$\langle n_{i,\sigma} \rangle$ ist der Erwartungswert der Besetzungszahl des entsprechenden Spinorbitals i .

2. es wird angenommen, dass nur klassische Moden an den Elektronentransfer koppeln. So können - wie bei der Marcus-Theorie (vgl. Kapitel 2) - die einzelnen Moden zu einer einzigen, effektiven Mode \tilde{q} zusammengefasst werden. Durch die Normierung mit der Kopplungskonstante g ergibt sich die Solvenskoordinate q . Diese entspricht der Konfiguration des Solvens, wenn sich dieses mit dem Reaktanden mit Ladung $-q$ im Gleichgewicht befindet: $q = \tilde{q}/g$. Damit lassen sich (3.6) und (3.5) vereinfacht schreiben:

$$H_{sol} = \frac{1}{2}\hbar\omega \left\{ \tilde{q}^2 + 2g\tilde{q} \left[(z_a + z_b) - \sum_{\sigma} (n_{a,\sigma} + n_{b,\sigma}) \right] \right\} \quad (3.9)$$

$$= \lambda \{ q^2 + 2q(Z - N) \} \quad (3.10)$$

mit

$$Z = z_a + z_b \quad (3.11)$$

$$N = \sum_{\sigma} n_{a,\sigma} + n_{b,\sigma} \quad (3.12)$$

$$\lambda = \frac{1}{2}\hbar\omega g^2 \quad (3.13)$$

λ ist die aus der Marcus-Theorie^[5] bekannte Reorganisationsenergie.

3.1.1 Die Reorganisationsenergie

Die Reorganisationsenergie spielt eine zentrale Rolle beim Elektronentransfer und lässt sich aus der Solvatationsenergie abschätzen.

Die Reorganisationsenergie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen; einem der inneren und einem der äußeren Sphäre. Ersterer lässt sich aus (2.5) bestimmen, die Berechnung kann jedoch sehr aufwendig sein.

Für eine Berechnung der Reorganisationsenergie der äußeren Sphäre wird vom Born-Modell ausgegangen, bei dem sich die Solvatisierung eines Ions aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionenladung mit der Polarisierung der Solvensmoleküle ergibt.

Die Polarisierung der Solvensmoleküle setzt sich dabei aus zwei wesentlichen

Anteilen zusammen. Die *schnelle Polarisation*, welche sich aus der elektrischen Polarisierbarkeit der Lösungsmoleküle ergibt und sehr schnell (innerhalb ca. 10^{-16} - 10^{-15} s) auf eine Änderung des Feldes reagiert und die *langsame Polarisation*, welche durch die Ausrichtung permanenter Dipole der Moleküle im elektrischen Feld hervorgerufen wird (Zeitkonstanten von 10^{-14} - 10^{-10} s).

Die Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle lässt sich durch die Änderung der langsamen Polarisation ausdrücken^[1].

In erster Näherung ist die Reorganisationsenergie der äußeren Sphäre in Wasser die Hälfte der Solvatationsenergie^[20]. Die Reorganisationsenergie ist aber auch abhängig vom Abstand des Reaktanden von der Metalloberfläche.

Diese Abstandsabhängigkeit kann in erster Näherung durch folgende Funktion^[20] beschrieben werden:

$$\lambda(x) = \frac{\lambda_{\infty}}{2}(1 + p(x)) \quad \text{wobei} \quad x = \frac{d_m}{L_b} \quad (3.14)$$

mit $L_b = 4 \text{ \AA}$ und $p(x)$ einer Interpolationsfunktion.

Der Wert von $L_b = 4 \text{ \AA}$ ergibt sich aus der Tatsache, dass Molekulardynamik-Berechnungen^{[23][24]} gezeigt haben, dass ab einem Abstand von 4 \AA die Wechselwirkungsenergie z.B. eines adsorbierten Iod-Ions der Energie des Ions im „bulk“ entspricht. Der Faktor $\frac{1}{2}$ folgt aus der Überlegung, dass ein adsorbiertes Molekül in etwa die Hälfte seiner Solvathülle verloren hat.

Für die Interpolationsfunktion wird ein einfaches Polynom gewählt, welches waagrechte Tangenten an $x = 0$ und $x = 1$ hat und symmetrisch um $(1/2, 1/2)$ ist:

$$p(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ (3 - 2x)x^2 & 0 \leq x \leq 1 \\ 1 & x > 1 \end{cases} \quad (3.15)$$

Typische Solvatationsenergien liegen im eV-Bereich und typische Werte von λ_{∞} sind $0.2 - 1.5 \text{ eV}$.

Als „Standard“-Reorganisationsenergie in dieser Arbeit wird $\lambda_{\infty} = 0.5 \text{ eV}$ verwendet.

Eine weitere Näherung des vorliegenden Modells ist, dass die Reorganisationsenergie sowohl für das Molekül, als auch für die nach dem Bindungsbruch vorliegenden Ionen gleich bleibt. Außerdem wird im Falle von nicht-horizontal adsorbierten Dimeren der Abstand des Atomes d_m^a verwendet, welches näher am Metall ist, um λ zu berechnen.

3.2 Green-Funktionen-Formalismus zur Lösung des Hamiltonoperators

3.2.1 Vorüberlegungen

Wie schon erwähnt, muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst werden, um die potentielle Energie eines Systems zu erhalten.

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.16)$$

Für wechselwirkende Systeme kann das Prinzip der Störungsrechnung angewendet werden, die besagt, dass der Hamiltonoperator H des Gesamtsystems sich zusammensetzt aus einem Operator für das ungestörte System H_0 - oder auch der nicht-wechselwirkenden Einzelsysteme - und dem sogenannten Störungsoperator H_1 - also dem Operator, der die Wechselwirkung beschreibt:

$$H = H_0 + H_1 \quad (3.17)$$

Im hier betrachteten System sind H_0 und H_1 folglich:

$$H_0 = \sum_{\sigma} (\tilde{\epsilon}_{a,\sigma} n_{a,\sigma} + \tilde{\epsilon}_{b,\sigma} n_{b,\sigma}) + \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k,\sigma} \quad (3.18)$$

$$H_1 = \sum_{\sigma} V_{ab} c_{a,\sigma}^+ c_{b,\sigma} + V_{ab}^* c_{b,\sigma}^+ c_{a,\sigma} \quad (3.19)$$

$$+ \sum_{k,\sigma} V_{a,k} c_{k,\sigma}^+ c_{a,\sigma} + V_{b,k} c_{k,\sigma}^+ c_{b,\sigma} + h.c.$$

Die $\tilde{\epsilon}_{i,\sigma}$ in (3.18) sind effektive Orbitalenergien, die erhalten werden, wenn die Terme mit $n_{i,\sigma}$ zusammengefasst werden. Die effektiven Orbitalenergien hängen von der Solvenskoordinate q und dem Erwartungswert der Besetzung des anderen Spinorbitals ab:

$$\tilde{\epsilon}_i^{\sigma} = \epsilon_i - 2\lambda q + U_i \langle n_{i,-\sigma} \rangle \quad (3.20)$$

Die verbleibenden Terme aus (3.7) sind unabhängig von den momentanen Besetzungswahrscheinlichkeiten $n_{i,\sigma}$ und können direkt berechnet und zur elektronischen Energie addiert werden. Es sind dies die Solvensenergie E_s :

$$E_s = \lambda q^2 + 2\lambda q Z \quad (3.21)$$

und die Coulomb-Wechselwirkungsenergie E_c :

$$E_c = - \sum_i U_i \langle n_{i,+} \rangle \langle n_{i,-} \rangle \quad (3.22)$$

3.2.2 Green-Funktionen

3.2.2.1 Definitionen

Die Green-Funktionen sind wie folgt definiert:

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \quad (3.23)$$

beziehungsweise:

$$G_0(z) = \frac{1}{z - H_0} \quad (3.24)$$

Betrachtet man (3.23) und (3.24) fällt auf, dass $G(z)$ bzw. $G_0(z)$ analytisch nicht definiert sind, wenn z gerade Eigenwert von H bzw. H_0 ist, sondern an diesen Stellen Pole haben. Umgekehrt gilt, dass die Polstellen der Greensfunktionen die Eigenwerte der entsprechenden Operatoren sind.

Unter Verwendung von (3.17) kann (3.23) geschrieben werden als:

$$G(z) = \frac{1}{z - H_0 - H_1} \stackrel{(3.24)}{=} \frac{1}{\frac{1}{G_0(z)} - H_1} \quad (3.25)$$

und nach einer kurzen Umformung folgt daraus die sogenannte Dyson-Gleichung:

$$G(z) = G_0(z) + G(z)H_1G_0(z) \quad (3.26)$$

Da H ein hermitescher Operator ist, sind dessen Eigenwerte reell und das Pol-Problem lässt sich durch die Einführung des Konzepts der komplexen Energie lösen:

$$E \rightarrow E \pm is \quad \text{wobei} \quad s \rightarrow 0^+ \quad (3.27)$$

Damit ergeben sich neue Definitionen für die Greensfunktionen:

$$G^\pm(z) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(z \pm is) \quad (3.28)$$

Hier wird nur die physikalisch sinnvolle, sogenannte retardierte Greensfunktion G^+ verwendet.

Wozu nun die Greensfunktionen?

Die lokale Zustandsdichte eines Orbitals i im Spinzustand σ ergibt sich aus dem Imaginärteil der Spur der Greensfunktion^[25] :

$$\rho_{i,\sigma}(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i, \sigma | G^+(z) | i, \sigma \rangle \quad (3.29)$$

Aus dieser lässt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Spin-Orbitals eines an einem Metall adsorbierten Teilchens berechnen:

$$\langle n_{i,\sigma} \rangle = \int_{-U_c}^{E_F} \rho_{i,\sigma}(z) dz = -\frac{1}{\pi} \int_{-U_c}^{E_F} (\text{Im} \langle i, \sigma | G^+(z) | i, \sigma \rangle) dz \quad (3.30)$$

ebenso wie die Orbitalenergie:

$$\langle E_{i,\sigma} \rangle = \int_{-U_c}^{E_F} z \rho_{i,\sigma}(z) dz = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-U_c}^{E_F} z \langle i, \sigma | G^+(z) | i, \sigma \rangle dz \quad (3.31)$$

U_c ist die Unterkante des besetzten Leitungsbands des Metalls, E_F das Fermi-niveau; in der Regel wird $E_F = 0$ gesetzt. Die Reihenfolge von Integration und Imaginärteil ist je nach Problemstellung vertauschbar.

3.2.2.2 Bestimmung der Diagonalelemente

Mit der Dyson-Gleichung (3.26) ergibt sich für die Diagonalelemente der Green-Funktionen-Matrix:

$$\begin{aligned}\langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle &= \langle a, \sigma | G_0^+ + G^+ H_1 G_0^+ | a, \sigma \rangle \\ &= \langle a, \sigma | G_0^+ | a, \sigma \rangle + \langle a, \sigma | G^+ H_1 G_0^+ | a, \sigma \rangle\end{aligned}\quad (3.32)$$

Es werden folgende Ausdrücke benötigt:

$$G_0^+ | a, \sigma \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0 + is} | a, \sigma \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} | a, \sigma \rangle \quad (3.33)$$

$$G_0^+ | b, \sigma \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0 + is} | b, \sigma \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} | b, \sigma \rangle \quad (3.34)$$

$$G_0^+ | k, \sigma \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0 + is} | k, \sigma \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \epsilon_k + is} | k, \sigma \rangle \quad (3.35)$$

und:

$$\begin{aligned}\langle a, \sigma | G_0^+ | a, \sigma \rangle &= \left\langle a, \sigma \left| \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0 + is} \right| a, \sigma \right\rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} \underbrace{\langle a, \sigma | a, \sigma \rangle}_{=1} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is}\end{aligned}\quad (3.36)$$

$$\begin{aligned}\langle b, \sigma | G_0^+ | b, \sigma \rangle &= \left\langle b, \sigma \left| \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0 + is} \right| b, \sigma \right\rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} \underbrace{\langle b, \sigma | b, \sigma \rangle}_{=1} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is}\end{aligned}\quad (3.37)$$

$$\begin{aligned}\langle k, \sigma | G_0^+ | k, \sigma \rangle &= \left\langle k, \sigma \left| \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0 + is} \right| k, \sigma \right\rangle = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \epsilon_k + is} \underbrace{\langle k, \sigma | k, \sigma \rangle}_{=1} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \epsilon_k + is}\end{aligned}\quad (3.38)$$

sowie:

$$H_0 | a, \sigma \rangle = \tilde{\epsilon}_a^\sigma | a, \sigma \rangle \quad H_1 | a, \sigma \rangle = V_{ab}^* | b, \sigma \rangle + \sum_k V_{ak} | k, \sigma \rangle \quad (3.39)$$

$$H_0 | b, \sigma \rangle = \tilde{\epsilon}_b^\sigma | b, \sigma \rangle \quad H_1 | b, \sigma \rangle = V_{ab} | a, \sigma \rangle + \sum_k V_{bk} | k, \sigma \rangle \quad (3.40)$$

$$H_0 | k, \sigma \rangle = \epsilon_k | k, \sigma \rangle \quad H_1 | k, \sigma \rangle = V_{ak}^* | a, \sigma \rangle + V_{bk}^* | b, \sigma \rangle \quad (3.41)$$

Einsetzen von (3.36) und (3.33) in (3.32) ergibt:

$$\begin{aligned}
 \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} + \left\langle a, \sigma \left| G^+ H_1 \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} \right| a, \sigma \right\rangle \quad (3.42) \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} \left(1 + \langle a, \sigma | G^+ H_1 | a, \sigma \rangle \right) \\
 &\stackrel{(3.39)}{=} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} \left(1 + \langle a \sigma | G^+ V_{ab}^* | b, \sigma \rangle + \sum_k V_{ak} | k, \sigma \rangle \right) \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} \left(1 + V_{ab}^* \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle + \sum_k V_{ak} \langle a, \sigma | G^+ | k, \sigma \rangle \right)
 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung von $\langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle$ werden $\langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle$ und $\langle a, \sigma | G^+ | k, \sigma \rangle$ benötigt:

$$\begin{aligned}
 \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle &\stackrel{(3.26)}{=} \langle a, \sigma | G_0^+ + G^+ H_1 G_0^+ | b, \sigma \rangle \quad (3.43) \\
 &= \langle a, \sigma | G_0^+ | b, \sigma \rangle + \langle a, \sigma | G^+ H_1 G_0^+ | b, \sigma \rangle \\
 &\stackrel{(3.34)}{=} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} \underbrace{\langle a, \sigma | b, \sigma \rangle}_{=0} + \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} \langle a, \sigma | G^+ H_1 | b, \sigma \rangle \\
 &\stackrel{(3.40)}{=} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} \left(\langle a, \sigma | G^+ V_{ab} | a, \sigma \rangle + \sum_k V_{bk} | k, \sigma \rangle \right) \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} \left(V_{ab} \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle + \sum_k V_{bk} \langle a, \sigma | G^+ | k, \sigma \rangle \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle a, \sigma | G^+ | k, \sigma \rangle &\stackrel{(3.26)}{=} \langle a, \sigma | G_0^+ + G^+ H_1 G_0^+ | k, \sigma \rangle \quad (3.44) \\
 &= \langle a, \sigma | G_0^+ | k, \sigma \rangle + \langle a, \sigma | G^+ H_1 G_0^+ | k, \sigma \rangle \\
 &\stackrel{(3.35)}{=} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \epsilon_k + is} \underbrace{\langle a, \sigma | k, \sigma \rangle}_{=0} + \frac{1}{z - \epsilon_k + is} \langle a, \sigma | G^+ H_1 | k, \sigma \rangle \\
 &\stackrel{(3.41)}{=} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \epsilon_k + is} \left(\langle a, \sigma | G^+ V_{ak}^* | a, \sigma \rangle + \sum_k V_{bk}^* | b, \sigma \rangle \right) \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \epsilon_k + is} \left(V_{ak}^* \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle + \sum_k V_{bk}^* \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle \right)
 \end{aligned}$$

Das Einsetzen von (3.44) in (3.43) ergibt:

$$\begin{aligned}
 \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + is} \left\{ V_{ab} \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle \right. \quad (3.45) \\
 &\quad \left. + \sum_k V_{bk} \frac{1}{z - \epsilon_k + is} \left(V_{ak}^* \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle + V_{bk}^* \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle \right) \right\}
 \end{aligned}$$

3 Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch

(3.45) kann durch die Einführung der sogenannten Chemisorptionsfunktionen $\Lambda(z)$ und $\Delta(z)$ weiter vereinfacht werden. Sie sind definiert als:

$$\Delta_i(z) = \pi \sum_k V_{ik}^* V_{ik} \delta(z - \epsilon_k) \quad (3.46)$$

$$\Lambda_i(z) = \wp \left(\sum_k \frac{V_{ik}^* V_{ik}}{z - \epsilon_k} \right) \quad (3.47)$$

\wp steht für „principal part“.

Sie beschreiben die Wechselwirkung zwischen einem Adsorbat (mit wechselwirkendem Orbital i) und einer Oberfläche. $\Lambda(z)$ und Δ sind nicht unabhängig voneinander, sondern über die folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\Lambda(z) = \frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(\epsilon)}{z - \epsilon} d\epsilon \quad (3.48)$$

Beide sind Funktionen sowohl des Abstandes zwischen Reaktanden und Oberfläche als auch der Metallband-Struktur.

Eine detailliertere Betrachtung der Chemisorptionsfunktion, insbesondere in Hinblick auf deren Bedeutung für den Elektronentransfer, erfolgt in Kapitel 3.4.

Es gilt:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \sum_k \frac{V_{ak}^* V_{bk}}{z - \epsilon_k + is} = \Lambda_{ab}(z) - i\Delta_{ab}(z) \quad (3.49)$$

$$\lim_{s \rightarrow 0} \sum_k \frac{V_{bk}^* V_{bk}}{z - \epsilon_k + is} = \Lambda_b(z) - i\Delta_b(z) \quad (3.50)$$

Werden nun (3.49) und (3.50) in Gleichung (3.45) eingesetzt und diese umgeformt, ergibt sich $\langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle$, welches nur noch von $\langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle$ abhängt:

$$\langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle = \frac{\beta + (\Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})}{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b} \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle \quad (3.51)$$

Mit $V_{ab} = V_{ab}^* = \beta$ und einer neuen effektiven Orbitalenergie $\tilde{\epsilon}_b^\sigma$:

$$\tilde{\epsilon}_b^\sigma = \epsilon_b - 2\lambda q + U_b \langle n_{b,-\sigma} \rangle + \Lambda_b \quad (3.52)$$

Einsetzen von (3.44) in (3.42):

$$\begin{aligned} \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + is} \left(1 + V_{ab}^* \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_k \frac{V_{ak}^* V_{ak}}{z - \epsilon_k + is} \langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle + \frac{V_{bk}^* V_{ak}}{z - \epsilon_k + is} \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle \right) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Auch hier werden die Chemisorptionsfunktionen verwendet:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \sum_k \frac{V_{bk}^* V_{ak}}{z - \epsilon_k + is} = \Lambda_{ab}(z) - i\Delta_{ab}(z) \quad (3.54)$$

$$\lim_{s \rightarrow 0} \sum_k \frac{V_{ak}^* V_{ak}}{z - \epsilon_k + is} = \Lambda_b(z) - i\Delta_b(z) \quad (3.55)$$

und eine Gleichung von $\langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle$ erhalten, welche nur noch von $\langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle$ abhängt:

$$\langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle = \frac{1 + V_{ab}^* + (\Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})}{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_a} \langle a, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle \quad (3.56)$$

auch hier mit einer effektiven Orbitalenergie $\tilde{\epsilon}_a^\sigma$:

$$\tilde{\epsilon}_a^\sigma = \epsilon_a - 2\lambda q + U_a \langle n_{a,-\sigma} \rangle + \Lambda_a \quad (3.57)$$

Die Gleichung (3.51) kann nun in (3.56) eingesetzt werden und durch Auflösen nach $\langle a, \sigma | G^+ | a, \sigma \rangle$ werden die Diagonalelemente der Green-Funktionen-Matrix erhalten:

$$\langle a, \sigma | G^+(z) | a, \sigma \rangle = \frac{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b}{(z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_a)(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b) - (\beta + \Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})^2} \quad (3.58)$$

Die analoge Rechnung für $\langle b, \sigma | G^+ | b, \sigma \rangle$ liefert:

$$\langle b, \sigma | G^+(z) | b, \sigma \rangle = \frac{z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_a}{(z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_a)(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b) - (\beta + \Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})^2} \quad (3.59)$$

mit $V_{ab} = V_{ab}^* = \beta$.

3.2.2.3 Bestimmung der Zustandsdichte

Durch Einsetzen der Diagonalelemente der Greenmatrix (3.58) bzw. (3.59) in Gleichung (3.29) lassen sich die Zustandsdichten der Spinorbitale a und b bestimmen:

$$\begin{aligned}\rho_{a,\sigma}(z) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \langle a, \sigma | G^+(z) | a, \sigma \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b}{(z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_a)(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b) - (\beta + \Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})^2}\end{aligned}\quad (3.60)$$

Nach kurzer Rechnung ergibt sich:

$$\rho_{a,\sigma}(z) = \frac{1}{\pi} \frac{Z_1^a + Z_2^a}{N_1^2 + N_2^2} \quad (3.61)$$

mit:

$$Z_1^a = \Delta_a(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma)^2 + \Delta_b(\Delta_a\Delta_b + (\beta + \Lambda_{ab})^2) \quad (3.62)$$

$$Z_2^a = 2\Delta_{ab}(\beta + \Lambda_{ab})(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) - \Delta_{ab}^2\Delta_b \quad (3.63)$$

$$N_1 = (z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma)(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) - \Delta_a\Delta_b - (\beta + \Lambda_{ab})^2 + \Delta_{ab}^2 \quad (3.64)$$

$$N_2 = \Delta_a(z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) + \Delta_b(z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma) + 2\Delta_{ab}(\beta + \Lambda_{ab}) \quad (3.65)$$

Und für das Spinorbital b entsprechend:

$$\rho_{b,\sigma}(z) = \frac{1}{\pi} \frac{Z_1^b + Z_2^b}{N_1^2 + N_2^2} \quad (3.66)$$

mit:

$$Z_1^b = \Delta_b(z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma)^2 + \Delta_a(\Delta_a\Delta_b + (\beta + \Lambda_{ab})^2) \quad (3.67)$$

$$Z_2^b = 2\Delta_{ab}(\beta + \Lambda_{ab})(z - \tilde{\epsilon}_a^\sigma) - \Delta_{ab}^2\Delta_a \quad (3.68)$$

Es ist allerdings zu beachten, dass dies selbstkonsistente Gleichungen sind und die Zustandsdichten Funktionen der Besetzungszahlen sind, da die effektive Orbitalenergie $\tilde{\epsilon}_i^\sigma$ eine Funktion von $\langle n_{i,-\sigma} \rangle$ ist:

$$\tilde{\epsilon}_i^\sigma = \epsilon_i - 2\lambda q + U_i \langle n_{i,-\sigma} \rangle + \Lambda_i \quad (3.69)$$

Es müssen somit erst die Besetzungszahlen der Orbitale selbstkonsistent gelöst werden, um deren Zustandsdichten zu erhalten.

Die Formeln dafür werden im nächsten Kapitel hergeleitet.

3.2.2.4 Bestimmung der Besetzungszahlen

Die Besetzungszahlen werden durch Integration der Zustandsdichten erhalten. Für $\Delta_i = f(z)$ ist dies nur numerisch möglich.

Für den Fall $\Delta_i \neq f(z)$ (vgl. Kapitel 3.4) kann jedoch sogar eine analytische Lösung erhalten werden, wenn erst über die Green-Funktionen-Matrix-Elemente integriert und danach der Imaginärteil bestimmt wird:

$$\langle n_{a,\sigma} \rangle = \int_{-U_c}^{E_F} \rho_{a,\sigma}(z) dz = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-U_c}^{E_F} \langle a, \sigma | G^+(z) | a, \sigma \rangle dz \quad (3.70)$$

Der Lösungsansatz für das Auffinden einer Stammfunktion von $\langle a, \sigma | G^+(z) | a, \sigma \rangle$ ist eine Partialbruchzerlegung in der Form:

$$\frac{z - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b}{(z - z_1^\sigma)(z - z_2^\sigma)} \stackrel{!}{=} \frac{A_a^\sigma}{z - z_1^\sigma} + \frac{B_a^\sigma}{z - z_2^\sigma} \quad (3.71)$$

die Nullstellen des Nenners sind:

$$z_{1,2}^\sigma = \frac{\tilde{\epsilon}_a^\sigma + \tilde{\epsilon}_b^\sigma - i(\Delta_a + \Delta_b)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[(\tilde{\epsilon}_a^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) - i(\Delta_a - \Delta_b)]^2 + 4(\beta + \Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})^2} \quad (3.72)$$

und die Koeffizienten für $\langle a, \sigma | G^+(z) | a, \sigma \rangle$ ergeben sich nach kurzer Rechnung:

$$A_a^\sigma = \frac{z_1^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b}{(z_1^\sigma - z_2^\sigma)} \quad (3.73)$$

$$B_a^\sigma = -\frac{z_2^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma + i\Delta_b}{(z_1^\sigma - z_2^\sigma)} \quad (3.74)$$

Analog für $\langle b, \sigma | G^+(z) | b, \sigma \rangle$:

$$A_b^\sigma = \frac{z_1^\sigma - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_b}{(z_1^\sigma - z_2^\sigma)} \quad (3.75)$$

$$B_b^\sigma = -\frac{z_2^\sigma - \tilde{\epsilon}_a^\sigma + i\Delta_b}{(z_1^\sigma - z_2^\sigma)} \quad (3.76)$$

Unter Verwendung von

$$z_1^\sigma - z_2^\sigma = \sqrt{[(\tilde{\epsilon}_a^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) - i(\Delta_a - \Delta_b)]^2 + 4(\beta + \Lambda_{ab} - i\Delta_{ab})^2} = \sqrt{C^\sigma} \quad (3.77)$$

können die Koeffizienten ((3.73) bis (3.76)) vereinfacht geschrieben werden:

$$A_a^\sigma = \frac{\frac{1}{2}(\tilde{\epsilon}_a^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) - \frac{i}{2}(\Delta_a - \Delta_b) + \frac{1}{2}\sqrt{C^\sigma}}{\sqrt{C^\sigma}} = B_b^\sigma = A^\sigma \quad (3.78)$$

3 Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch

$$B_a^\sigma = \frac{-\frac{1}{2}(\tilde{\epsilon}_a^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma) - \frac{i}{2}(\Delta_a - \Delta_b) + \frac{1}{2}\sqrt{C^\sigma}}{\sqrt{C^\sigma}} = A_b^\sigma = B^\sigma \quad (3.79)$$

Damit sind die Besetzungszahlen $\langle n_{a,\sigma} \rangle$ und $\langle n_{b,\sigma} \rangle$ selbstkonsistent bestimmbar über:

$$\begin{aligned} \langle n_{a,\sigma} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-U_c}^{E_F} \frac{A^\sigma}{z - z_1^\sigma} + \frac{B^\sigma}{z - z_2^\sigma} dz \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \left[A^\sigma \ln(z - z_1^\sigma) + B^\sigma \ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ A^\sigma \left[\ln |z - z_1^\sigma| + i \arg(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right. \\ &\quad \left. + B^\sigma \left[\ln |z - z_2^\sigma| + i \arg(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$\begin{aligned} \langle n_{b,\sigma} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-U_c}^{E_F} \frac{B^\sigma}{z - z_1^\sigma} + \frac{A^\sigma}{z - z_2^\sigma} dz \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \left[B^\sigma \ln(z - z_1^\sigma) + A^\sigma \ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ B^\sigma \left[\ln |z - z_1^\sigma| + i \arg(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right. \\ &\quad \left. + A^\sigma \left[\ln |z - z_2^\sigma| + i \arg(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \end{aligned} \quad (3.81)$$

mit $A^\sigma, B^\sigma, z_{1,2}^\sigma \in \mathbb{C}$ und $\Delta_i = \text{konstant}$;

3.2.2.5 Bestimmung der Energie

Gemäß Gleichung (3.31) ist die elektronische Energie :

$$\langle E_{i,\sigma} \rangle = \int_{-U_c}^{E_F} z \rho_{i,\sigma}(z) dz = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-U_c}^{E_F} z \langle i, \sigma | G^+(z) | i, \sigma \rangle dz \quad (3.82)$$

Mit dem Ausdruck für die Green-Funktionen-Matrix-Elemente (3.58) und der gleichen Partialbruchzerlegung wie für die Besetzungszahlen, sowie sehr hilfreicher Algebra ($z \frac{A}{z-z_1} = A + \frac{z_1 A}{z-z_1}$) ist auch das Integral der elektronischen Energie für $\Delta_i =$ konstant analytisch lösbar:

$$\langle E_{a,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-U_c}^{E_F} \left(A^\sigma + z_1^\sigma \frac{A^\sigma}{z - z_1^\sigma} + B^\sigma + z_2^\sigma \frac{B^\sigma}{z - z_2^\sigma} \right) dz \quad (3.83)$$

mit $A^\sigma + B^\sigma = 1 - \frac{i(\Delta_a - \Delta_b)}{\sqrt{C^\sigma}}$ ergibt sich:

$$\langle E_{a,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ U_c \left(1 - i \frac{\Delta_a - \Delta_b}{\sqrt{C^\sigma}} \right) + z_1^\sigma A^\sigma \left[\ln(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 + z_2^\sigma B^\sigma \left[\ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (3.84)$$

und für das Orbital b :

$$\langle E_{b,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ U_c \left(1 - i \frac{\Delta_a - \Delta_b}{\sqrt{C^\sigma}} \right) + z_1^\sigma B^\sigma \left[\ln(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 + z_2^\sigma A^\sigma \left[\ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (3.85)$$

Damit lässt sich die Gesamtenergie aus der Solvensenergie (E_s), der Coulomb-Energie (E_c) und der elektronischer Energie (E_e) berechnen:

$$E_{sys} = E_s + E_c + E_e \quad (3.86)$$

$$\stackrel{(3.21),(3.22)}{=} \lambda q^2 + 2\lambda q Z - \sum_i U_i \langle n_{i,+} \rangle \langle n_{i,-} \rangle + \sum_{\sigma,i} \langle E_{i,\sigma} \rangle$$

3.2.2.6 Einschub: Konsistenz mit bestehenden Theorien für den Fall A_2

Der Fall eines monoatomaren Dimers A_2 , welches sich horizontal einer Elektrode nähert, wurde von Santos und Schmickler^{[12][21][22]} behandelt.

In diesem Unterkapitel sollen die bisher hergeleiteten Formeln auf Konsistenz mit den bestehenden Theorien überprüft werden.

Ist das Molekül von der Art A_2 , dann sind die Atomenergien gleich: $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon$. Für ein horizontal adsorbiertes Dimer sind ebenfalls die Chemisorptionsfunktionen gleich: $\Delta_a = \Delta_b = \Delta$, sowie $\Lambda_a = \Lambda_b = \Lambda$. Damit sind die effektiven Orbitalenergien der beiden Atome gleichfalls identisch: $\tilde{\epsilon}_a^\sigma = \tilde{\epsilon}_b^\sigma = \tilde{\epsilon}^\sigma$.

Werden desweiteren Δ_{ab} und Λ_{ab} vernachlässigt, gilt:

$$\begin{aligned} A^\sigma &= B^\sigma = \frac{1}{2} \in \mathbb{R} \\ z_1^\sigma &= \tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta + |\beta| \\ z_2^\sigma &= \tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta - |\beta| \end{aligned}$$

Dies eingesetzt in die Zustandsdichten (3.80), (3.81), welche im Falle eines horizontal adsorbierten monoatomaren Dimers gleich sind:

$$\begin{aligned} \langle n_{a,\sigma} \rangle &= \langle n_{b,\sigma} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \left\{ [\arg(z - z_1^\sigma)]_{-U_c}^0 + [\arg(z - z_2^\sigma)]_{-U_c}^0 \right\} \quad (3.87) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \left\{ \arg(-(\tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta + |\beta|)) - \arg(-U_c - (\tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta + |\beta|)) \right. \\ &\quad \left. + \arg(-(\tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta - |\beta|)) - \arg(-U_c - (\tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta - |\beta|)) \right\} \end{aligned}$$

Mit den folgenden Eigenschaften des Arguments einer komplexen Zahl:

$$\arg(-(a - ib)) = \pi - \arg(a + ib) \quad a, b > 0 \quad (3.88)$$

$$\lim_{U_c \rightarrow \infty} \arg(-U_c - z_i) = \pi \quad (3.89)$$

vereinfachen sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten weiter:

$$\langle n_{a,\sigma} \rangle = \frac{1}{2\pi} \arg(\tilde{\epsilon}^\sigma + i\Delta + |\beta|) + \frac{1}{2\pi} \arg(\tilde{\epsilon}^\sigma + i\Delta - |\beta|) \quad (3.90)$$

Die zwei Terme können als bindendes (bind) und antibindendes (antib) Orbital identifiziert werden:

$$\langle n_{a,\sigma}^{bind} \rangle = \frac{1}{2\pi} \arg(\tilde{\epsilon}^\sigma + i\Delta - |\beta|) \quad (3.91)$$

$$\langle n_{a,\sigma}^{antib} \rangle = \frac{1}{2\pi} \arg(\tilde{\epsilon}^\sigma + i\Delta + |\beta|) \quad (3.92)$$

wie auch von Santos et. al. beschrieben^[12].

Das gleiche Vorgehen für die Energien (3.84) und (3.85) ergibt:

$$\begin{aligned} \langle E_{a,\sigma} \rangle = \langle E_{b,\sigma} \rangle = & -\frac{1}{2\pi} \left\{ (\tilde{\epsilon}^\sigma + |\beta|) \left[\arg(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right. \\ & + (\tilde{\epsilon}^\sigma - |\beta|) \left[\arg(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \\ & \left. - \Delta \left[\ln |z - z_1^\sigma| + \ln |z - z_2^\sigma| \right]_{-U_c}^0 \right\} \end{aligned} \quad (3.93)$$

Mit (3.88) kann auch die elektronische Energie weiter vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} \langle E_{a,\sigma} \rangle = & (\tilde{\epsilon}^\sigma + |\beta|) \cdot \frac{1}{2\pi} \arg(\tilde{\epsilon}^\sigma + i\Delta + |\beta|) \\ & + (\tilde{\epsilon}^\sigma - |\beta|) \cdot \frac{1}{2\pi} \arg(\tilde{\epsilon}^\sigma + i\Delta - |\beta|) \\ & + \frac{\Delta}{2\pi} \left(\ln \sqrt{(\tilde{\epsilon}^\sigma + |\beta|)^2 + \Delta^2} + \ln \sqrt{(\tilde{\epsilon}^\sigma - |\beta|)^2 + \Delta^2} \right) \\ & - \frac{\Delta}{2\pi} (\ln |-U_c - z_1^\sigma| + \ln |-U_c - z_2^\sigma|) \end{aligned} \quad (3.94)$$

Der letzte Term ist divergent. Für $\lim_{U_c \rightarrow \infty}$ wird dieser Term jedoch Systemparameter-unabhängig und hebt sich für Energiedifferenzen weg^{[14][12]}. Unter Anwendung der Logarithmusgesetze und etwas Algebra, sowie (3.91) und (3.92) wird der gleiche Ausdruck für die elektronische Energie erhalten wie von Santos und Schmickler^[12] für den Fall $\Delta = \text{konstant}$:

$$\langle E_{a,\sigma} \rangle = (\tilde{\epsilon}^\sigma + |\beta|) \langle n_{a,\sigma}^{antib} \rangle + (\tilde{\epsilon}^\sigma - |\beta|) \langle n_{a,\sigma}^{bind} \rangle + \frac{\Delta}{2\pi} \ln |(\tilde{\epsilon}^\sigma - i\Delta)^2 - \beta^2| \quad (3.95)$$

3.3 Hückel-Theorie

Um einen Bindungsbruch behandeln zu können, muss die Bindung beschrieben werden. Bis jetzt wurde jedoch die Überlappung der Atomorbitale a und b vernachlässigt ($S = 0$). Das wird in diesem Kapitel nun berichtigt.

Zur Beschreibung der Bindung im Dimer wird, wie schon erwähnt, die „Tight-Binding“-Methode (oder auch erweiterte Hückel-Theorie) angewandt. Durch Lösung der Hückel-Säkular determinante:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_a^\sigma - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \epsilon_b^\sigma - \epsilon \end{vmatrix} \quad (3.96)$$

ergeben sich die Energien des bindenden und antibindenden Orbitals:

$$\epsilon_{1,2}^\sigma = \frac{\epsilon_a^\sigma + \epsilon_b^\sigma - 2S\beta}{2(1-S^2)} \pm \frac{1}{2(1-S^2)} \sqrt{(\epsilon_a^\sigma + \epsilon_b^\sigma - 2S\beta)^2 - 4(1-S^2)(\epsilon_a^\sigma \epsilon_b^\sigma - \beta^2)} \quad (3.97)$$

Das Ergebnis im Falle vernachlässigter Überlappung ($S = 0$) ist:

$$\epsilon_{1,2}^\sigma = \frac{\epsilon_a^\sigma + \epsilon_b^\sigma}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_a^\sigma + \epsilon_b^\sigma)^2 - 4(\epsilon_a^\sigma \epsilon_b^\sigma - \beta^2)} \quad (3.98)$$

Wird (3.97) etwas umgeschrieben:

$$\begin{aligned} \epsilon_{1,2}^\sigma &= \frac{(\epsilon_a^\sigma - S\beta) + (\epsilon_b^\sigma - S\beta)}{2(1-S^2)} \\ &\pm \frac{1}{2(1-S^2)} \sqrt{[(\epsilon_a^\sigma - S\beta) + (\epsilon_b^\sigma - S\beta)]^2 - 4(\epsilon_a^\sigma \epsilon_b^\sigma - \beta^2) + 4S^2(\epsilon_a^\sigma \epsilon_b^\sigma - \beta^2)} \end{aligned} \quad (3.99)$$

und werden Terme zweiter Ordnung in S vernachlässigt, ergeben sich die gleichen Energien wie im Falle $S = 0$, nur dass $\epsilon_i \rightarrow (\epsilon_i - S\beta)$.

Dieser Sachverhalt lässt sich noch deutlicher zeigen für den Fall gleicher Atome, also $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon$, denn dann vereinfacht sich (3.97) zu:

$$\epsilon_{1,2}^\sigma = \frac{\epsilon^\sigma - S\beta}{1-S^2} \pm \frac{1}{2(1-S^2)} \sqrt{4(\beta - \epsilon S)^2} \quad (3.100)$$

$$= \frac{\epsilon^\sigma - S\beta \pm \beta \mp \epsilon^\sigma S}{1-S^2} = \frac{\epsilon^\sigma(1 \mp S) \pm \beta(1 \mp S)}{(1-S)(1+S)} \quad (3.101)$$

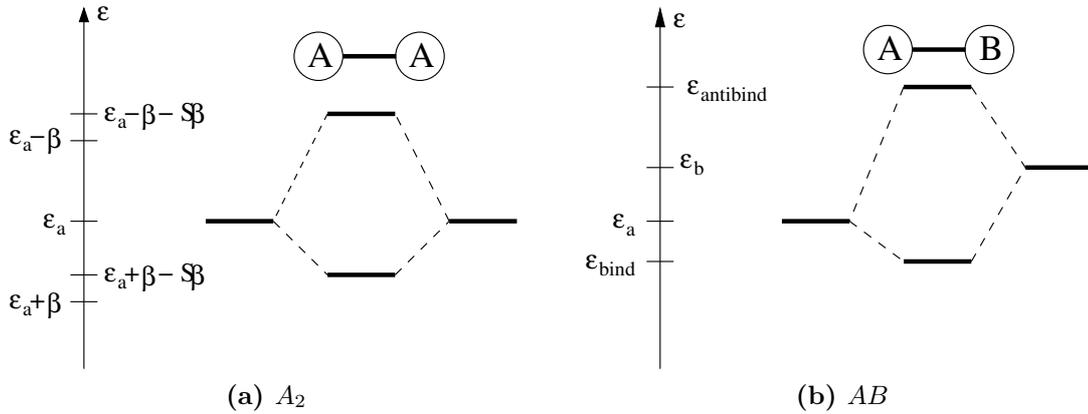
$$= \frac{\epsilon^\sigma \pm \beta}{1 \pm S} \quad (3.102)$$

Für kleine S lässt sich $\frac{1}{1 \pm S}$ in einer Taylorreihe entwickeln:

$$\frac{1}{1 \pm S} = 1 \mp S + S^2 \pm \dots \quad (3.103)$$

Wird (3.103) in (3.102) eingesetzt und die Reihe nach dem 2. Glied abgebrochen, so ergeben sich in erster Näherung die folgenden Molekülorbitalenergien:

$$\epsilon_{1,2}^\sigma = \epsilon^\sigma - S\beta \pm \beta \quad (3.104)$$

**Abbildung 3.1**

Molekülorbitalschemata für Dimere der Form A_2 und AB

Im Falle gleicher Atome und $S = 0$ (3.98) ergibt sich:

$$\epsilon_{1,2}^{\sigma} = \epsilon^{\sigma} \pm \beta \quad (3.105)$$

Somit kann die bisher vernachlässigte Überlappung einfach durch das Ersetzen von ϵ_i durch $\epsilon_i - S\beta$ in erster Näherung berücksichtigt werden.

Abbildung 3.1 zeigt die Absenkung bzw. Anhebung der Energien der Molekülorbitale im Vergleich zu den Orbitalenergien für den Fall eines homonuklearen Dimers A_2 quantitativ und für ein Dimer der Art AB qualitativ.

Nun stellt sich noch die Frage, wie groß das Überlappungsintegral S ist. Gemäß der Wolfsberg-Helmholtz-Näherung^[26] ist die Überlappung proportional dem Resonanzintegral, also dem Übergangsmatrixelement β .

$$S \sim \beta \quad \Longrightarrow \quad S = -a\beta \quad a > 0 \quad (3.106)$$

Damit ergeben sich die nun vollständigen effektiven Orbitalenergien:

$$\tilde{\epsilon}_a^{\sigma} = \epsilon_a - 2\lambda q + a\beta^2 + U_a \langle n_{a,-\sigma} \rangle + \Lambda_a \quad (3.107)$$

$$\tilde{\epsilon}_b^{\sigma} = \epsilon_b - 2\lambda q + a\beta^2 + U_b \langle n_{b,-\sigma} \rangle + \Lambda_b \quad (3.108)$$

Eine direkte Proportionalität von S und β ist einleuchtend, da beide durch die gleichen Wellenfunktionen beschrieben werden und beide mit größer werdendem Kernabstand exponentiell abklingen:

$$\beta = -Ae^{-\frac{r}{\tau}}, \quad \text{mit } r = r_r - r_{eq}, \quad A > 0 \quad (3.109)$$

$$S = aAe^{-\frac{r}{\tau}} \quad (3.110)$$

3 Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch

l ist eine Molekül-spezifische Abkling-Länge, r_r die tatsächliche Bindungslänge und r_{eq} ist der Gleichgewichtsabstand des Dimers.

Eine weitere Beschreibungsmöglichkeit für die Bindung zwischen zwei Atomen ist das Morse-Potential:

$$V_{ab}^{Morse} = D_e(e^{-2sr} - 2e^{-sr}) \quad (3.111)$$

Dieses wurde unter anderem auch von Savéant^[16] verwendet und ist eine Kombination aus einem anziehenden und einem abstoßenden Term.

Für das Potential zwischen den Atomen in Hückel-Schreibweise gilt dies ebenfalls (3.104):

$$V_{ab}^{Hückel} = \beta - S\beta = -Ae^{-\frac{r}{l}} + A^2 a e^{-2\frac{r}{l}} \quad (3.112)$$

Der Vergleich beider Potentiale liefert den Zusammenhang zwischen den Hückel-Systemparameter a , l und β und den entsprechenden, charakteristischen Größen des Morse-Potentials:

der Dissoziations- bzw. Bindungsenergie D_e (pro Bindungselektron [eV]) und s , dem sogenannten Steifeparameter ($[1/\text{Å}]$), der mit der Schwingungsfrequenz ω und der reduzierten Masse μ der Bindung über:

$s = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$ verknüpft ist. Es gilt:

$$A = 2D_e \quad \rightarrow \quad A^2 a = 4D_e^2 a = D_e \quad \Rightarrow \quad a = \frac{1}{2A} = \frac{1}{4D_e} \quad (3.113)$$

und:

$$\beta = -2D_e e^{-\frac{r}{l}} \quad (3.114)$$

sowie:

$$\frac{1}{l} = s = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \quad (3.115)$$

Durch die Verwendung der Hückel-Theorie und der Ersetzung von ϵ_i durch $\epsilon_i + a\beta^2$ ist somit die Beschreibung der Bindung ohne die Einführung eines zusätzlichen „Umschalt“-Operators^{[17][18][11]} möglich und durch entsprechende Wahl der Parameter wird das Potential zwischen den beiden Atomen durch ein Morse-Potential beschrieben.

3.4 Die Chemisorptionsfunktionen

In diesem Kapitel wird auf die Chemisorptionsfunktionen $\Lambda(z)$ und $\Delta(z)$ und ihre Bedeutung für den Elektronentransfer im allgemeinen und dem Elektronentransfer mit Bindungsbruch im speziellen näher eingegangen. Hier nochmal die Definition der Chemisorptionsfunktionen:

$$\Delta_i(z) = \pi \sum_k V_{ik}^* V_{ik} \delta(z - \epsilon_k) \quad (3.116)$$

$$\Lambda_i(z) = \wp \left(\sum_k \frac{V_{ik}^* V_{ik}}{z - \epsilon_k} \right) = \frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(\epsilon)}{z - \epsilon} d\epsilon \quad (3.117)$$

Wie in 3.2.2.2 schon erwähnt, beschreiben diese die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens.

$\Lambda_i(z)$ bedingt eine Verschiebung und $\Delta_i(z)$ eine Verbreiterung des Molekülorbitals i . Die Chemisorptionsfunktionen sind sowohl abhängig von der Zustandsdichte des Metalls $\rho_m(z)$, als auch von der Kopplungsstärke zwischen Adsorbat und Metall, welche über die Matrixelemente V_{ik} bestimmt ist. In erster Näherung kann eine effektive Kopplungskonstante zwischen dem Adsorbatorbital i und dem jeweiligen Metallorbital (sp- oder d-Orbital) definiert werden:

$$|V_{\text{eff},i}|^2 = V_{ik}^* V_{ik} = \text{konst.} \quad (3.118)$$

Die Stärke der Kopplung ist eine Funktion des Abstands d_m zwischen Adsorbat und Metall, in Folge dessen auch die Chemisorptionsfunktionen von d_m abhängen, was in Abbildung 3.2 veranschaulicht wird.

Zur expliziten Berücksichtigung der Abstandsabhängigkeit wird damit aus (3.116):

$$\Delta_i(z, d_m) = \pi |V_{\text{eff},i}(d_m)|^2 \rho_m(z) \quad (3.119)$$

Zunächst einige Anmerkungen zu den sogenannten „Interferenz-Chemisorptionsfunktionen“ Δ_{ab} und Λ_{ab} .

Physikalisch gesehen, beschreiben diese die indirekten Wechselwirkungen zwischen den beiden Atomen A und B des Adsorbats über das Metall^[25].

Formal renormalisieren Δ_{ab} und Λ_{ab} das Überlappungsintegral β ^[27], siehe Gleichung (3.60).

Solche Substrat-vermittelten Wechselwirkungen sind zum Beispiel bei der Bildung von adsorbierten Schicht-Strukturen von Bedeutung. Die Einzelheiten dieser Wechselwirkung sind stark vom betrachteten System abhängig.

In dieser Arbeit wird angenommen, dass diese Terme sehr viel kleiner gegenüber β sind, und werden deshalb vernachlässigt. Dies kann aber auch so formuliert werden, dass das verwendete β den schon durch die indirekte Wechselwirkungen renormalisierten Wert darstellt.

Für die „reinen“ Chemisorptionsfunktionen Δ_a und Δ_b und die entsprechenden Λ_a

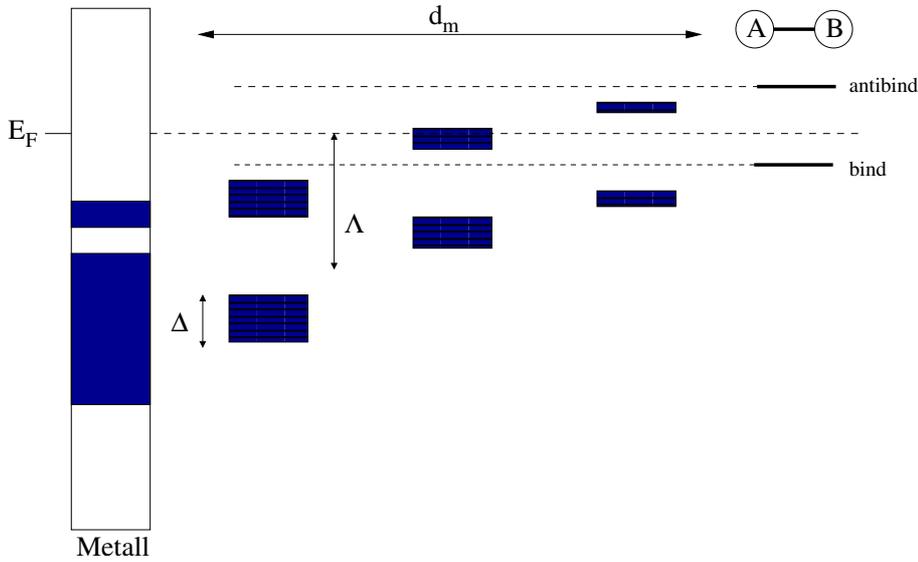


Abbildung 3.2

Effekt der Chemisorptionsfunktionen auf die Molekülorbitale in Abhängigkeit vom Abstand d_m zum Metall ¹;

und Λ_b lassen sich an dieser Stelle drei Extremfälle unterscheiden.

1. sehr schwache Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbat

$$|V_{\text{eff},i}(d_m)|^2 \rightarrow 0 \text{ und damit: } \Delta_i(z, d_m) \rightarrow 0, \Lambda_i(z, d_m) \rightarrow 0 \text{ und damit } \rho_{i,\sigma}(z) = \delta(z - \tilde{\epsilon}_{i,\sigma}(q))$$

Das heisst, es findet keine Verschiebung und keine Verbreiterung der Molekülorbitale statt, da die Wechselwirkung Adsorbat-Metall zu klein ist. Im Prinzip erfolgt der Elektronentransfer ohne Beteiligung des Metalls und die Gesamtenergie ergibt sich einfach aus der Summe der Einzelenergien von Molekül-, Coulomb- und Solvensenergie.

Das ist der Fall eines schwach-adiabatischen Elektronentransfers, der im Falle einer Reaktion der inneren Sphäre durch die Marcus-Theorie^[5] beschrieben wird.

2. konstante Metall-Zustandsdichte

Dies ist die schon erwähnte wideband-Näherung.

Für $\rho_m(\epsilon) = \text{konst.} = \rho_m$ sind die $\Delta_i(z, d_m)$ ebenfalls konstant in z , allerdings weiterhin eine Funktion vom Metall-Adsorbat-Abstand d_m , aufgrund der abstandsabhängigen Kopplungskonstante:

$$|V_{\text{eff},i}(d_m)|^2 = |V_{\text{eff},i}^0|^2 e^{-\frac{d_m}{l_m}} \quad (3.120)$$

¹Eine weitere Verschiebung der Orbitale aufgrund von Bildladungseffekten wurde in dieser Darstellung, wie auch in dieser Arbeit nicht explizit berücksichtigt, kann jedoch implizit in Λ integriert werden.

und damit:

$$\Delta_i(d_m) = \pi |V_{\text{eff},i}^0|^2 e^{-\frac{d_m}{l_m}} \rho_m \quad (3.121)$$

$|V_{\text{eff},i}^0|^2$ ist die Kopplungsstärke für ein Adsorbens direkt am Metall ($d_m = 0 \text{ \AA}$) und l_m gleich einer charakteristischen Abkling-Länge. In dieser Arbeit wurde $l_m = 1 \text{ \AA}$ verwendet. Für $\Delta_i = \text{konst.}$ ist gleichzeitig $\Lambda_i = 0$. Somit findet keine Verschiebung aufgrund der Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbat statt, sondern die Reaktandenorbitale werden lediglich verbreitert und haben die Form von Lorentzfunktionen.

Die wideband-Näherung wurde für den Fall von Elektronentransfer-Reaktionen ohne^[11] und mit Bindungsbruch^[12] verwendet. Sie ist eine gute Näherung für reine sp-Metalle mit breiten, strukturlosen sp-Bändern nahe dem Fermi-Niveau, wie z.B. Lithium und Magnesium, sowie für Metalle, deren d-Bändern weit unter E_F liegen, z.B. Blei oder Quecksilber.

Sie ist jedoch unzureichend für Übergangs-Metalle, vor allem wenn sich deren d-Bänder nahe dem Fermi-Niveau befinden. Diese Metalle sind zugleich gute Katalysatoren, im Gegensatz zu den sp-Metallen.

Um folglich die katalytische Reaktivität von Metallen wie Palladium oder Platin erklären zu können, muss ein Modell verwendet werden, welches die explizite Struktur der Metall-Bänder berücksichtigen kann.

3. katalytische Metall-Wechselwirkung

Metall-Zustandsdichten lassen sich über DFT-Methoden berechnen und eine Implementierung kompletter Zustandsdichten in ein Modell für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch wurde von Santos und Schmickler für die Wasserstoffoxidation an verschiedenen Metallelektroden durchgeführt^[13].

Für das grundlegende Verständnis der Katalyse von Elektronentransferreaktionen ist es jedoch ausreichend, die Metall-Bänder durch geeignete Formen zu modellieren. In der vorliegenden Arbeit wurde die von Newns^[10] vorgeschlagene und schon von Santos und Schmickler^{[21][22]} für den speziellen Fall eines monoatomaren Dimers implementierte, semi-elliptische Form für die Zustandsdichte $\rho_m(z)$ der Metallbänder - und damit auch für $\Delta_i(z, d_m)$ - verwendet:

$$\rho_m(z) = h_{sp} \sqrt{1 - \left(\frac{z - c_{sp}}{w_{sp}}\right)^2} + h_d \sqrt{1 - \left(\frac{z - c_d}{w_d}\right)^2} \quad (3.122)$$

Der erste Term beschreibt das sp-Band, der zweite das d-Band. Standardmäßig wird das sp-Band in dieser Arbeit am Fermi-Niveau zentriert: $c_{sp} = 0$ und die Breite $w_{sp} = 20 \text{ eV}$ verwendet. Der Mittelpunkt des d-Bandes ist bei c_d und für dessen Breite gilt allgemein: $w_d \ll w_{sp}$. wobei wiederum als Standardwert hier $w_d = 1 \text{ eV}$ verwendet wird.

Die maximalen Höhen h_{sp} und h_d der Bänder werden über eine Normierung der Flächen unter den semielliptischen Kurven erhalten. Die Normierung ist

3 Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch

prinzipiell beliebig, hier erfolgt sie auf den Wert 1. Damit ergeben sich aus der Formel für die Fläche einer Semiellipse: $F = \frac{\pi}{2} w d$; die folgenden Standard-Höhen:

$$h_{sp} = \frac{1}{10\pi} \text{ und } h_d = \frac{2}{\pi}.$$

Gemäß Gleichung (3.119) ergibt sich folglich allgemein für die Chemisorptionsfunktion $\Delta_i(z, d_m)$:

$$\begin{aligned} \Delta_i(z, d_m) = & \pi |V_{\text{eff},i,sp}(d_m)|^2 h_{sp} \sqrt{1 - \left(\frac{z - c_{sp}}{w_{sp}}\right)^2} \Theta [w_{sp}^2 - (z - c_{sp})^2] \\ & + \pi |V_{\text{eff},i,d}(d_m)|^2 h_d \sqrt{1 - \left(\frac{z - c_d}{w_d}\right)^2} \Theta [w_d^2 - (z - c_d)^2] \end{aligned} \quad (3.123)$$

$|V_{\text{eff},i,sp}(d_m)|^2$ und $|V_{\text{eff},i,d}(d_m)|^2$ sind die abstandsabhängigen Kopplungsstärken des Adsorbatorbitals i zum jeweiligen Metall-sp- und -d-Orbital (3.120).

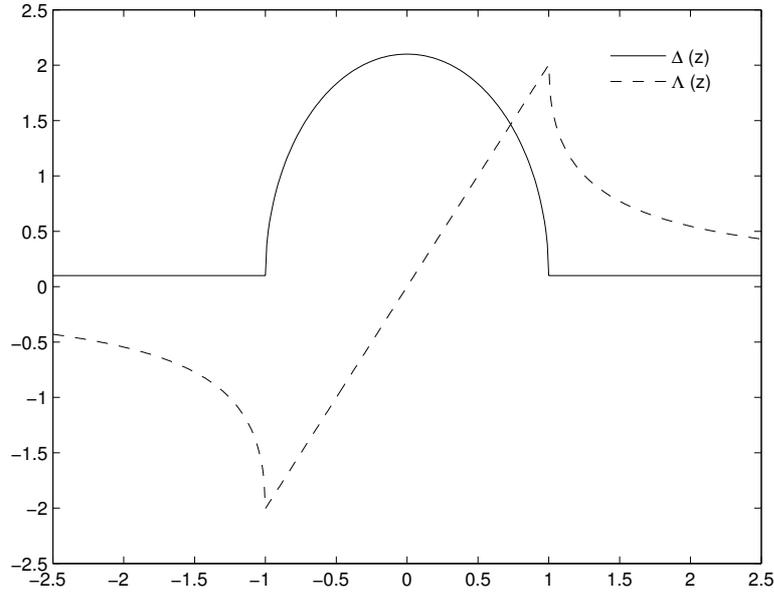


Abbildung 3.3

Die Chemisorptionsfunktionen $\Delta(z, d_m)$ und $\Lambda(z, d_m)$;
 Parameter: $d_m = 0 \text{ \AA}$, $|V_{\text{eff},sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$, $w_{sp} = 20 \text{ eV}$, $w_d = 1 \text{ eV}$,
 $\pi \cdot h_{sp} = 0.1$, $\pi \cdot h_d = 2.0$, $c_{sp} = c_d = 0 \text{ eV}$;

Die beiden Heaviside-Funktionen sorgen dafür, dass es keinen Beitrag zu den Chemisorptionsfunktionen außerhalb der Bänder gibt.

Die zugehörigen $\Lambda_{i,sp}(z, d_m)$ und $\Lambda_{i,d}(z, d_m)$ ergeben sich über (3.117) zu:

$$\Lambda_{i,j}(u) = \begin{cases} \pi |V_{\text{eff},i,j}(d_m)|^2 h_j u & |u| < 1 \\ \pi |V_{\text{eff},i,j}(d_m)|^2 h_j (u - \sqrt{u^2 - 1}) & u > 1 \\ \pi |V_{\text{eff},i,j}(d_m)|^2 h_j (u + \sqrt{u^2 - 1}) & u < -1 \end{cases} \quad \text{mit } u = \frac{z - c_j}{w_j} \quad (3.124)$$

Mit $j = sp, d$.

Bei starken Wechselwirkungen des Reaktanden mit einem schmalen Band gibt es neben der Verschiebung und der Verbreiterung der Reaktanden-Orbitale noch einen dritten Effekt. Eine weitere Aufspaltung der Atom- oder auch Molekül-Orbitale in bindende und antibindende Orbitale in Bezug zum Metall. Ganz in Analogie zur Hückel-MO-Theorie, nur dass eines der beiden wechselwirkenden Orbitale dem gesamten d-Band des Metalls entspricht. Diese bindenden und antibindenden Orbitale können auch außerhalb des Metall-Bandes liegen^[10].

Genau diese Wechselwirkungen zwischen Metall-d-Band und Reaktanden ist die Ursache für katalytische Reaktivität oder Inaktivität von Metallen. Dies ist ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit und der Vergleich von wideband- und d-Band-Metallen und ihre Effekte auf den Elektronentransfer mit Bindungsbruch wird im Auswertungsteil weiter ausgearbeitet.

3.5 Das Elektrodenpotential

Ein Vorteil von elektrochemischen Reaktionen ist die Möglichkeit die treibende Kraft der Reaktion mit dem Elektrodenpotential E zu variieren. Eine Veränderung des Potentials der Elektrode um $\Delta E = \eta$ verursacht eine Verschiebung der Adsorbat-Molekül-Orbitale um den Betrag $2e_0\eta$. Diese sogenannte Überspannung η ist in der verwendeten Theorie kein direkter Parameter, jedoch kann sie durch entsprechende Variation der Energien der nicht-adsorbierten Atomorbitale - ϵ_a und ϵ_b - simuliert werden. Das bedeutet gleichzeitig, dass für bestimmte Orbitalenergien die Überspannung gleich Null ist, sich der Reaktanden folglich im Gleichgewicht mit der Elektrode befindet.

Dieser Gleichgewichtsfall $\eta = 0$ soll die Referenz für alle Rechnungen sein, sodass zunächst die entsprechenden Werte für ϵ_a und ϵ_b abgeschätzt werden müssen.

Dazu werden die Gesamtenergien des nicht-adsorbierten Moleküls mit den Energien der nach dem Bindungsbruch vorliegenden Ionen gleich gesetzt. Um dies zu ermöglichen wird der Fall eines horizontalen A_2 -Moleküles in der wideband-Näherung betrachtet. Damit gilt $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon$ und $U_a = U_b = U$, sowie $\Lambda_{a,b} = 0$. Für ein isoliertes Molekül weit entfernt von der Elektrode kann zudem $\Delta_{a,b} = 0$ genähert werden. Die effektiven Orbitalenergien (3.107) und (3.108) lauten in diesem Fall:

$$\tilde{\epsilon}_a^\sigma = \tilde{\epsilon}_b^\sigma = \epsilon + a\beta^2 - 2\lambda q + U \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (3.125)$$

Wobei durch die gleichen Atome auch $\langle n_{a,\sigma} \rangle = \langle n_{b,\sigma} \rangle = \langle n_\sigma \rangle$ ist. Die Systemenergie E_{sys} besteht aus dem Korrekturterm der Coulomb-Wechselwirkungsenergie (3.22):

$$E_c = -2U \langle n_\sigma \rangle \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (3.126)$$

sowie der Solvensenergie (3.21):

$$E_s = \lambda q^2 + 4\lambda q \quad Z = 2 \quad (3.127)$$

und der elektronischen Energie (3.95):

$$\begin{aligned} \langle E_\sigma \rangle &= \langle E_{a,\sigma} \rangle + \langle E_{b,\sigma} \rangle \quad \text{mit} \quad \langle E_{a,\sigma} \rangle = \langle E_{b,\sigma} \rangle \\ &= 2 [(\tilde{\epsilon}^\sigma + |\beta|) \langle n_\sigma^{antib} \rangle + (\tilde{\epsilon}^\sigma - |\beta|) \langle n_\sigma^{bind} \rangle] \end{aligned} \quad (3.128)$$

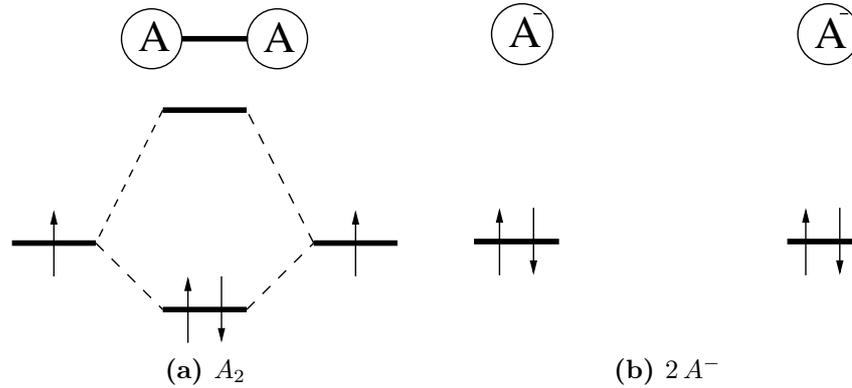
und somit:

$$\begin{aligned} E_{sys} &= 2 \cdot [(\tilde{\epsilon}^\sigma + |\beta|) \langle n_\sigma^{antib} \rangle + (\tilde{\epsilon}^\sigma - |\beta|) \langle n_\sigma^{bind} \rangle] \\ &\quad + 2 \cdot [(\tilde{\epsilon}^{-\sigma} + |\beta|) \langle n_{-\sigma}^{antib} \rangle + (\tilde{\epsilon}^{-\sigma} - |\beta|) \langle n_{-\sigma}^{bind} \rangle] \\ &\quad + \lambda q^2 + 4\lambda q - 2U \langle n_\sigma \rangle \langle n_{-\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (3.129)$$

Für das isolierte A_2 -Molekül gilt:

$q = 0$, da ungeladen; folglich $E_s = 0$;

$\beta = -2D_e$, da $r = 0$, aus (3.114); und damit $a\beta^2 = D_e$;


Abbildung 3.4

Darstellung der Besetzung eines Dimers A_2 und der einzelnen Ionen A^-

Die Besetzungszahlen der Atomorbitale sind:

$$\langle n_\sigma \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle = \frac{1}{2};$$

und die Besetzungszahlen der bindenden und antibindenden Molekülorbitale:

$$\langle n_\sigma^{bind} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{bind} \rangle = \frac{1}{2};$$

$$\langle n_\sigma^{antib} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{antib} \rangle = 0;$$

und damit:

$$\tilde{\epsilon}^\sigma = \tilde{\epsilon}^{-\sigma} = \tilde{\epsilon} = \epsilon + D_e + \frac{1}{2}U. \text{ Für die Coulombenergie ergibt sich: } E_c = -\frac{1}{2}U;$$

Die Energie eines isolierten A_2 -Moleküls ist folglich:

$$E_{sys}(A_2) = 2 \left(\epsilon + D_e + \frac{1}{2}U - 2D_e \right) - \frac{1}{2}U = 2\epsilon - 2D_e + \frac{1}{2}U \quad (3.130)$$

Für die nach dem Bindungsbruch vorliegenden zwei A^- -Ionen gilt:

$q = 2$, da zwei Mal Ladung -1 ; folglich $E_s = 12\lambda$;

$\beta \rightarrow 0$, da $r \rightarrow \infty$; und damit $a\beta^2 = 0$;

Die Besetzungszahlen der einzelnen Atomorbitale sind:

$$\langle n_\sigma \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle = 1;$$

Die bindenden und antibindenden Orbitale werden formal definiert als:

$$\langle n_\sigma^{bind} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{bind} \rangle = \frac{1}{2};$$

$$\langle n_\sigma^{antib} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{antib} \rangle = \frac{1}{2};$$

Somit ergibt sich: $\tilde{\epsilon}^\sigma = \tilde{\epsilon}^{-\sigma} = \tilde{\epsilon} = \epsilon - 4\lambda + U$ und für die Coulombenergie $U_c = -2U$;

Damit ist die Energie der zwei A^- -Ionen:

$$E_{sys}(2A^-) = 4(\epsilon - 4\lambda + U) + 12\lambda - 2U = 4\epsilon - 4\lambda + 2U \quad (3.131)$$

Durch Gleichsetzen von (3.130) und (3.131) wird schließlich die Orbitalenergie ϵ erhalten, welche für die gegebenen Systemparameter λ , D_e und U einem Elektrodenpotential von Null entspricht.

$$\epsilon(\eta = 0) = 2\lambda - D_e - \frac{3}{4}U \quad (3.132)$$

3 Quantenmechanische Theorie zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch

Für die allgemeineren Fälle eines nicht horizontalen A_2 -Moleküls ist die Bestimmung der entsprechenden ϵ_a und ϵ_b nicht mehr so einfach möglich, jedoch kann in erster Näherung auf die horizontalen Werte zurückgegriffen werden.

Für die verwendeten „Standard-Parameter“ von $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$ (entspricht $d_m^a = 0 \text{ \AA}$), $U = 1 \text{ eV}$ und $D_e = 2 \text{ eV}$ (entspricht $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$) ergibt sich für ϵ der Wert -2.25 eV .

Teil III
Auswertung

Kapitel 1

Elektronentransfer mit Bindungsbruch in der wideband-Näherung

Der Elektronentransfer mit Bindungsbruch wurde von Santos und Schmickler sowohl in der wide-band-Näherung^{[12][28]} als auch mit semi-elliptischen d-Bändern^{[21][22]} untersucht. Allerdings nur für homoatomare Dimere, welche sich horizontal dem Metall nähern, bzw. adsorbieren.

Was aber,

- wenn sich das Molekül in einem anderen Winkel der Metalloberfläche nähert beziehungsweise adsorbiert?

oder

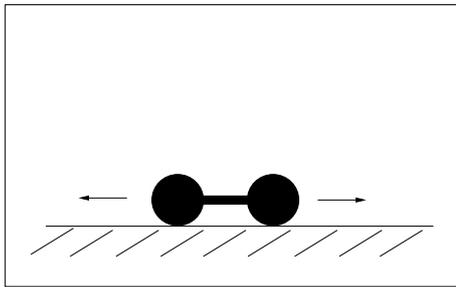
- wie verhält sich ein heteroatomares Dimer der Form AB ?

Diese Fragen sollen hier untersucht werden. Zunächst der Fall der nicht-horizontalen Adsorption.

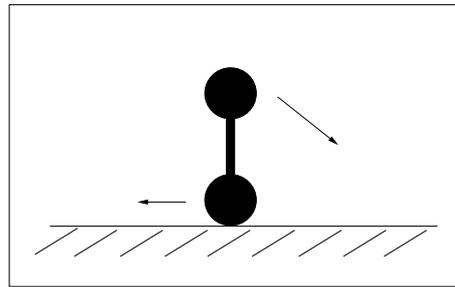
Dazu wird der Grenzfall einer vertikalen Adsorption eines A_2 -Moleküls an die Oberfläche betrachtet. Ist das Dimer nicht „flach“ auf der Metalloberfläche adsorbiert, gibt es für die Bewegung der Atome während des Bindungsbruches mehrere Möglichkeiten, sich voneinander zu entfernen. In dieser Arbeit werden drei dieser möglichen „Szenarien“ näher analysiert und mit dem horizontalen Fall - als Referenz - verglichen.

Bei einer nicht horizontalen Adsorption sind die beiden Atome nicht mehr äquivalent, da die Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbat abhängig von deren Abstand zueinander ist (3.121). Das Atom, welches näher am Metall ist, wird mit A bezeichnet, und das andere als B . Für Atom A wird angenommen, dass dieses den ursprünglichen Abstand zum Metall beibehält, während das Atom B während des Bindungsbruches seine Position relativ zum Metall ändern kann.

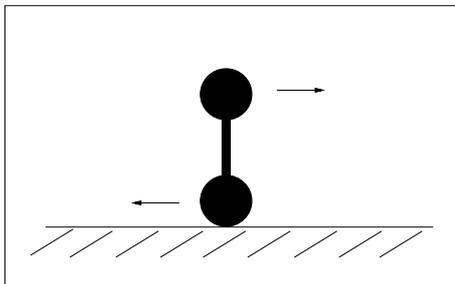
Die drei hier untersuchten Szenarien vertikal adsorbierter Dimere, die in Abbildung 1.1 zusammen mit dem horizontalen Fall auch schematisch dargestellt sind, lauten:



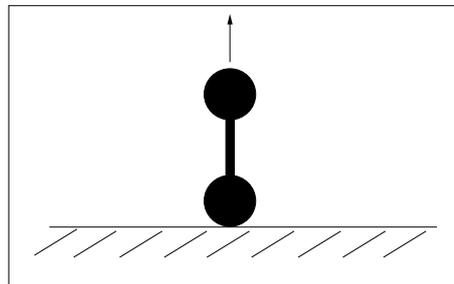
(a) Dimer horizontal;
Der Bindungsbruch erfolgt parallel zur Metalloberfläche (Fall 0);



(b) Dimer vertikal;
Der Bindungsbruch erfolgt so, dass sich das obere Atom (B) dabei linear der Metalloberfläche nähert (Fall 1);



(c) Dimer vertikal;
Der Bindungsbruch erfolgt parallel zur Metalloberfläche und das obere Atom (B) behält den ursprünglichen Abstand zum Metall bei (Fall 2);



(d) Dimer vertikal;
Der Bindungsbruch erfolgt senkrecht zur Metalloberfläche (Fall 3);

Abbildung 1.1

Schematische Darstellung der vier betrachteten Bindungsbruch-Szenarien

- (Fall 0) horizontale Adsorption, Bindungsbruch erfolgt ebenfalls horizontal (Abbildung 1.1a);
- (Fall 1) vertikale Adsorption, im Verlauf des Elektronentransfers und Bindungsbruchs nähert sich das Atom B dem Metall und nimmt am Ende den gleichen Abstand wie Atom A ein (Abbildung 1.1b). Dabei wurde die Abstandsabnahme des Atomes B zum Metall direkt proportional zur Vergrößerung des Bindungsabstandes gewählt, weshalb dieser Bindungsbruch auch als „linearer“ Bindungsbruch bezeichnet wird;
- (Fall 2) vertikale Adsorption, der Bindungsbruch erfolgt horizontal; das bedeutet, der Abstand von Atom B zum Metall bleibt während der Reaktion konstant (Abbildung 1.1c);
- (Fall 3) vertikale Adsorption, der Bindungsbruch erfolgt senkrecht zur Oberfläche, das bedeutet, nur das Atom A bleibt am Metall adsorbiert, während sich das Atom B vom Metall entfernt (Abbildung 1.1d);

Der Vergleich der verschiedenen Szenarien soll Aufschluss geben, in welcher Konfiguration der Elektronentransfer und Bindungsbruch am wahrscheinlichsten ist, also die geringste Aktivierungsenergie hat. Außerdem wird untersucht, wie sich die Zustandsdichten und die Besetzungszahlen vom horizontalen Fall unterscheiden, und wie das die Aktivierungsenergie der Reaktion beeinflusst.

Im folgenden Kapitel wird deshalb zunächst der Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem horizontal adsorbierten Dimer behandelt.

1.1 Horizontal adsorbiertes A_2 -Molekül

1.1.1 Energie und Besetzung

Gemäß den in Kapitel 3 hergeleiteten Gleichungen lassen sich die Zustandsdichten, Besetzungszahlen und Energien berechnen. Die Besetzungszahlen und Energien werden als Funktionen der Solvenskoordinate q und der Bindungslänge r dargestellt. Durch geeignete Wahl der Systemparameter lassen sich verschiedene Bindungsbruch-Reaktionen realisieren. So zum Beispiel die Reaktion:



mit den folgenden Parametern:

$$\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}, \epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}, D_e = 2.0 \text{ eV} \Rightarrow a = 0.125 \text{ eV}^{-1}, U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}, \\ d_m^a = d_m^b = 0.0 \text{ \AA}, r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}, |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},b,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2, (\pi h_{sp}) = 0.1, \\ w_{sp} = 20.0 \text{ eV}, c_{sp} = 0.0 \text{ eV}.$$

Diese Werte werden als „Standard-Parameter“, soweit nicht anders angegeben, in den folgenden Abbildungen verwendet.

Die zugehörige Energiepotentialfläche ist in Abbildung 1.2 gezeigt.

Die Potentialfläche zeigt ein lokales Minimum für das adsorbierte Molekül bei ($r = 0 \equiv r_{eq}, q = 0$), im folgenden mit (is) bezeichnet. Das Molekül hat an dieser Stelle eine Besetzung von $\langle n \rangle \approx 2$, was einer Ladung von Null und somit einem neutralen Molekül entspricht¹. Für große Werte von r , nach dem Bindungsbruch, zeigt sich ein Tal, das bei $q = 1.95$ sein Minimum hat.

Die Besetzung im energetisch tiefsten Punkt des Tales ($r = 6, q = 1.95$), im folgenden mit (fs) bezeichnet ist $\langle n \rangle \approx 4$. Dies entspricht einer Ladung von ≈ -2 , die gleichmäßig auf die zwei äquivalenten Atome verteilt ist, denn für die Einzelbesetzungen gilt: $\langle n_a \rangle = \langle n_b \rangle = \frac{1}{2} \langle n \rangle$ (vgl. auch Tabelle 1.2). Es liegen folglich zwei Ionen A^- vor.

Sowohl das Molekül A_2 , als auch die beiden Ionen A^- sind adsorbiert, da die Besetzung nicht genau 2 bzw. 4 ist. Es findet ein Elektronendichte-Übertrag zum Metall statt. Dieser ist für das Molekül 0.007 ($\langle n(r = 0, q = 0) \rangle = 1.993$), und für ein einzelnes Ion sogar 0.029 ($\langle n(r = 6, q = 1.95) \rangle = 3.942$).

Die beiden stabilen Zustände sind durch einen Sattelpunkt getrennt - im folgenden mit (ts) gekennzeichnet - an dem die Orbitale teilweise besetzt sind und das Molekül partiell geladen ist. Für die verwendeten Parameter befindet sich der Sattelpunkt bei $r = 1.1 \text{ \AA}, q = 0.75$ und die Besetzung ist 2.514, was einer partiellen Ladung von etwa -0.5 entspricht.

¹Die Einheit der Besetzung ist sozusagen „Elektronen“. Um die Angaben möglichst einfach zu halten, wird diese im folgenden nicht mehr angegeben

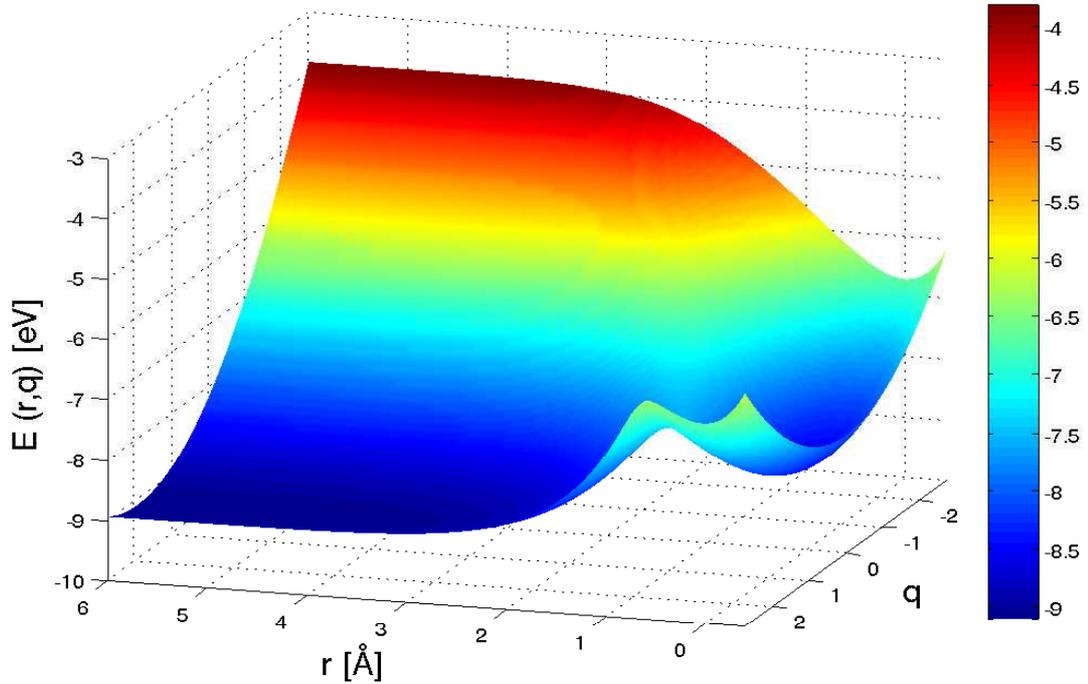


Abbildung 1.2

Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q ; (Fall 0) Dimer horizontal, wideband;

Parameter: $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$, $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}$, $D_e = 2.0 \text{ eV} \Rightarrow a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$,
 $U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}$, $d_m^a = d_m^b = 0.0 \text{ \AA}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,b,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$,
 $(\pi h_{sp}) = 0.1 \text{ eV}$, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$;

Anmerkung: Diese Parameter gelten, soweit nicht anders angegeben, auch für alle folgenden Abbildungen;

Abbildung 1.4 zeigt die Energie und Besetzung in einem Diagramm, was einen direkten Bezug der beiden zueinander vereinfacht. Die Besetzung wird dazu als Konturfläche dargestellt und die zugehörige Energie als Isolinien eingezeichnet. Der adiabatische Elektronentransfer mit Bindungsbruch läuft demnach folgendermaßen ab:

Zunächst liegt das Molekül A_2 adsorbiert in einem thermodynamisch stabilen Zustand vor. Durch eine thermische Fluktuation nehmen die Lösungsmittelmoleküle eine Konfiguration ein, welche einem teilweise geladenen Molekül mit gestreckter

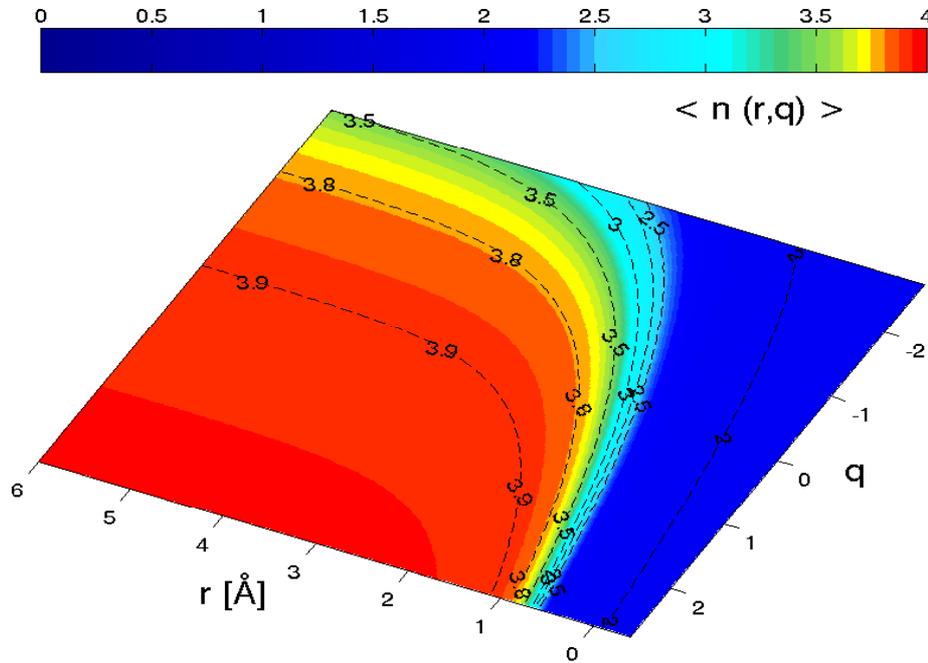


Abbildung 1.3

Konturfläche der Besetzungszahl als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q ; (Fall 0) Dimer horizontal, wideband;

Bindung entspricht. In dieser Konfiguration kann ein Elektronentransfer erfolgen. Das System überschreitet den Sattelpunkt, die Bindung wird durch den Elektronentransfer vom Metall gebrochen und es bilden sich zwei adsorbierte Ionen mit einer Ladung nahe an -1 . Schließlich relaxiert das Solvens in seine neue Gleichgewichtslage, welche der zweier Anionen A^- entspricht.

Die Energie, die nötig ist, um vom Grundzustand in den Übergangszustand zu gelangen, ist hier gleich 1.187 eV und ergibt sich aus $E_{ts} - E_{is}$.

Bevor jedoch dieser Wert mit den Aktivierungsenergien der drei Szenarien vertikal adsorbierter Moleküle verglichen, und deren Abhängigkeiten von den Systemparametern untersucht wird, soll noch ein Blick auf die Zustandsdichten der Orbitale geworfen werden.

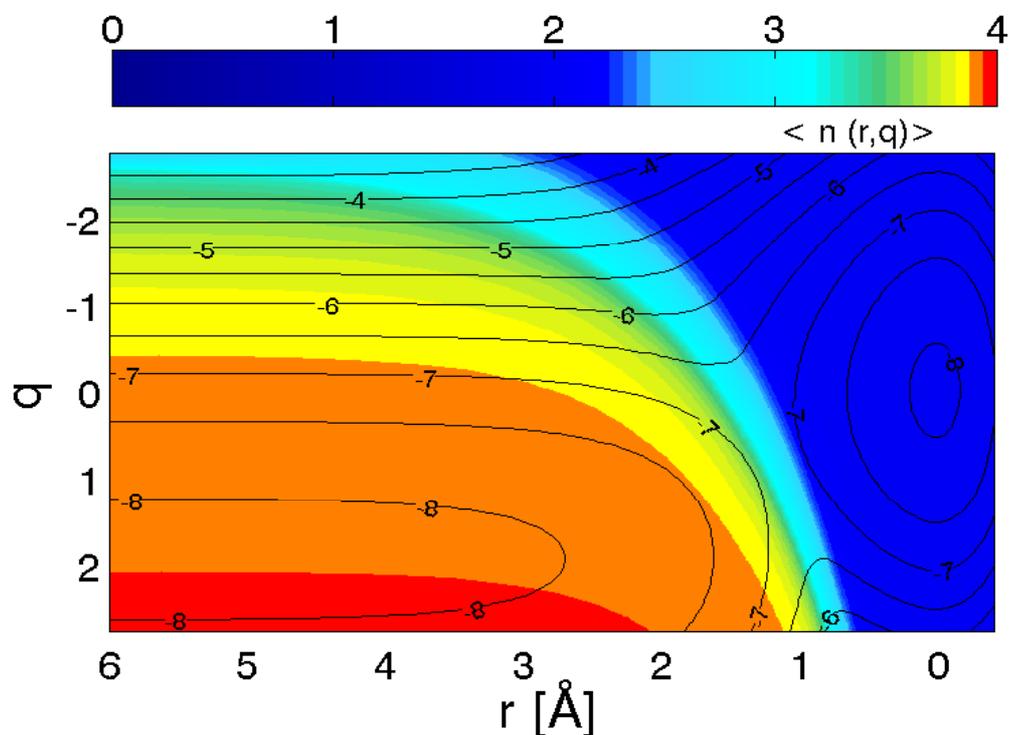


Abbildung 1.4

Konturfläche der Besetzungszahl $\langle n \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q ; (Fall 0) Dimer horizontal, wideband;

1.1.2 Zustandsdichte

Neben der Energie und der Besetzung liefert auch die Zustandsdichte ρ des Systems Informationen über den Reaktionsverlauf. Die Gesamt-Zustandsdichte $\rho = \rho_{tot}$ setzt sich additiv aus den Zustandsdichten der einzelnen Spinorbitalen $\rho_{a,+}$, $\rho_{a,-}$, $\rho_{b,+}$ und $\rho_{b,-}$ zusammen.

In Abbildung 1.5 sind die Gesamtzustandsdichten, sowie die Spinorbitalzustandsdichten für den Grundzustand (is), den Übergangszustand (ts) und den Endzustand (fs) dargestellt.

Für das adsorbierte Molekül sind zwei Spitzen zu sehen, welche dem bindenden und antibindenden Molekülorbital entsprechen. Die Orbitale sind aufgrund der Wechselwirkung mit dem Metall verbreitert. Das bindende Orbital liegt unterhalb des Fermi-Niveaus, welches auf $\epsilon = 0$ gesetzt wurde, das antibindende Orbital darüber. Somit ist das bindende Orbital besetzt (mit zwei Elektronen, entsprechend einer Besetzung $\langle n \rangle = 2$), das antibindende hingegen leer. Im Laufe der Reaktion ändern

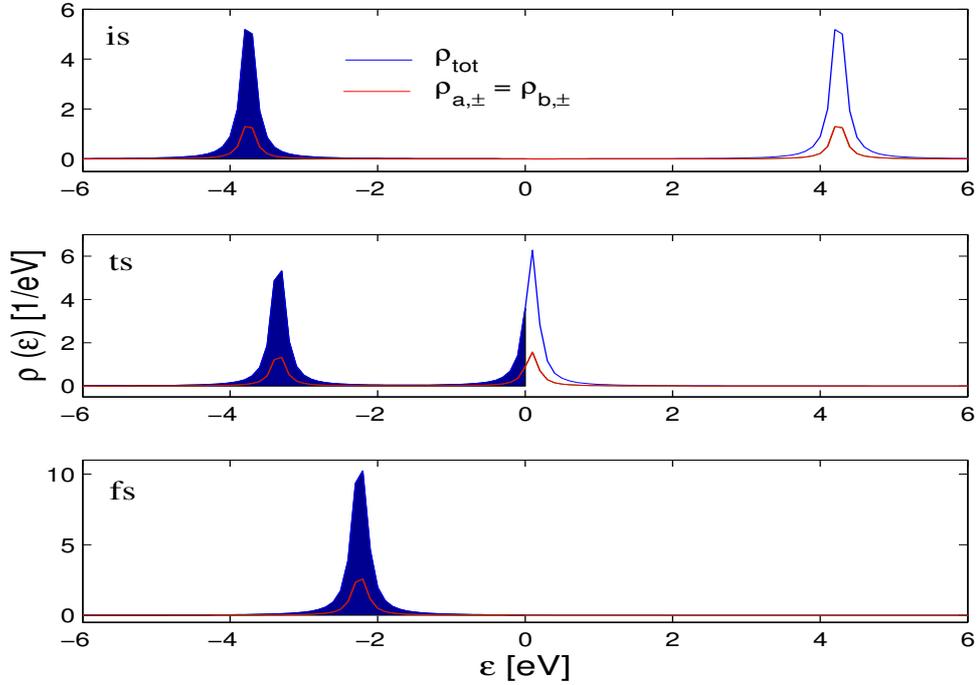


Abbildung 1.5

Zustandsdichten am Grundzustand des Dimers (is), am Übergangszustand (ts) und nach dem Bindungsbruch (fs) für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) in der wideband-Näherung;

die Orbitale/Zustandsdichten ihre Position relativ zum Fermi-Niveau. Das bindende Orbital wird energetisch angehoben, das antibindende abgesenkt. Dabei durchläuft das antibindende Orbital das Fermi-Niveau und es folgt eine partielle Besetzung des Orbitals im Übergangszustand (ts). Die Bindung wird geschwächt und schließlich gebrochen. Jetzt (fs) liegt nur noch ein verbreitertes Maxima vor, das unterhalb von E_F liegt und fast vollständig gefüllt ist. Es entspricht dem Atomorbital der äquivalenten Ionen A^- und ist um $\epsilon_a = \epsilon_b$ zentriert.

1.2 Vertikal adsorbiertes A_2 -Molekül

In diesem Kapitel soll geklärt werden, wie sich eine nicht-horizontale Adsorption des Dimers auf den Reaktionsverlauf des Bindungsbruches mit Elektronentransfer in der wideband-Näherung im allgemeinen und auf die Aktivierungsenergie, Besetzungszahlen und Zustandsdichten im speziellen auswirkt, und so die Frage geklärt werden, welches Szenario die geringste Aktivierungsenergie hat und damit am wahrscheinlichsten ist und warum.

1.2.1 Energie und Besetzung

Zum Vergleich der Aktivierungsenergien bei einer horizontalen und vertikalen Adsorption werden also die Energiepotentialflächen der verschiedenen Szenarien über (3.86) bestimmt. Dazu werden alle bisherigen Parameter gleich gelassen, also:

$$\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}, \epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}, a = 0.125 \text{ eV}^{-1}, U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}, d_m^a = 0.0 \text{ \AA}, r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}, |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2, (\pi h_{sp}) = 0.1 \text{ eV}, w_{sp} = 20.0 \text{ eV}, c_{sp} = 0.0 \text{ eV}.$$

Nun ist jedoch nicht mehr $|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},b,sp}^0|^2$ wie im Fall eines horizontal adsorbierten Dimers, sondern, da das Atom B im Falle einer vertikalen Adsorption um den Gleichgewichtsabstand r_{eq} weiter vom Metall entfernt ist als das Atom A , gilt gemäß Gleichung (3.120):

$$|V_{\text{eff},b,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 e^{-\frac{r_{eq}}{t_m}} \quad (1.2)$$

Je nach Bindungsbruchszenario bleibt $|V_{\text{eff},b,sp}^0|^2$ während der Reaktion konstant - gleich $|V_{\text{eff},b,sp}^0|^2$ wenn die Bindung horizontal gebrochen wird (Fall 2) oder ändert seinen Wert entsprechend. Allgemein gilt:

$$|V_{\text{eff},b,sp}(d_m^b)|^2 = |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 e^{-\frac{d_m^b}{t_m}} \quad (1.3)$$

Für das Szenario eines vertikalen Bindungsbruches (Fall 3) nimmt d_m^b linear mit der Bindungslänge r zu, während der Abstand des Atoms B zum Metall im (Fall 1) linear mit der Bindungslänge abnimmt (siehe auch Abbildung 1.8).

Mit dieser Änderung ergeben sich die in Abbildung 1.6 zusammen mit den entsprechenden Konturflächen gezeigten Energiepotentialflächen für die verschiedenen Szenarien.

Ein erster Blick zeigt, dass der prinzipielle Reaktionsverlauf vom adsorbierten Dimer A_2 zu 2 Ionen A^- über einen partiell geladenen Übergangszustand gleich bleibt. Eine genauere Analyse der Energiepotentialflächen zeigt jedoch, dass ein Bindungsbruch ausgehend vom horizontal adsorbierten Dimer die geringste Aktivierungsenergie hat. Dies ist in Tabelle 1.1 zusammengefasst, in der die Aktivierungsenergien für den wideband-Elektronentransfer mit Bindungsbruch für die jeweiligen Szenarios dargestellt sind.

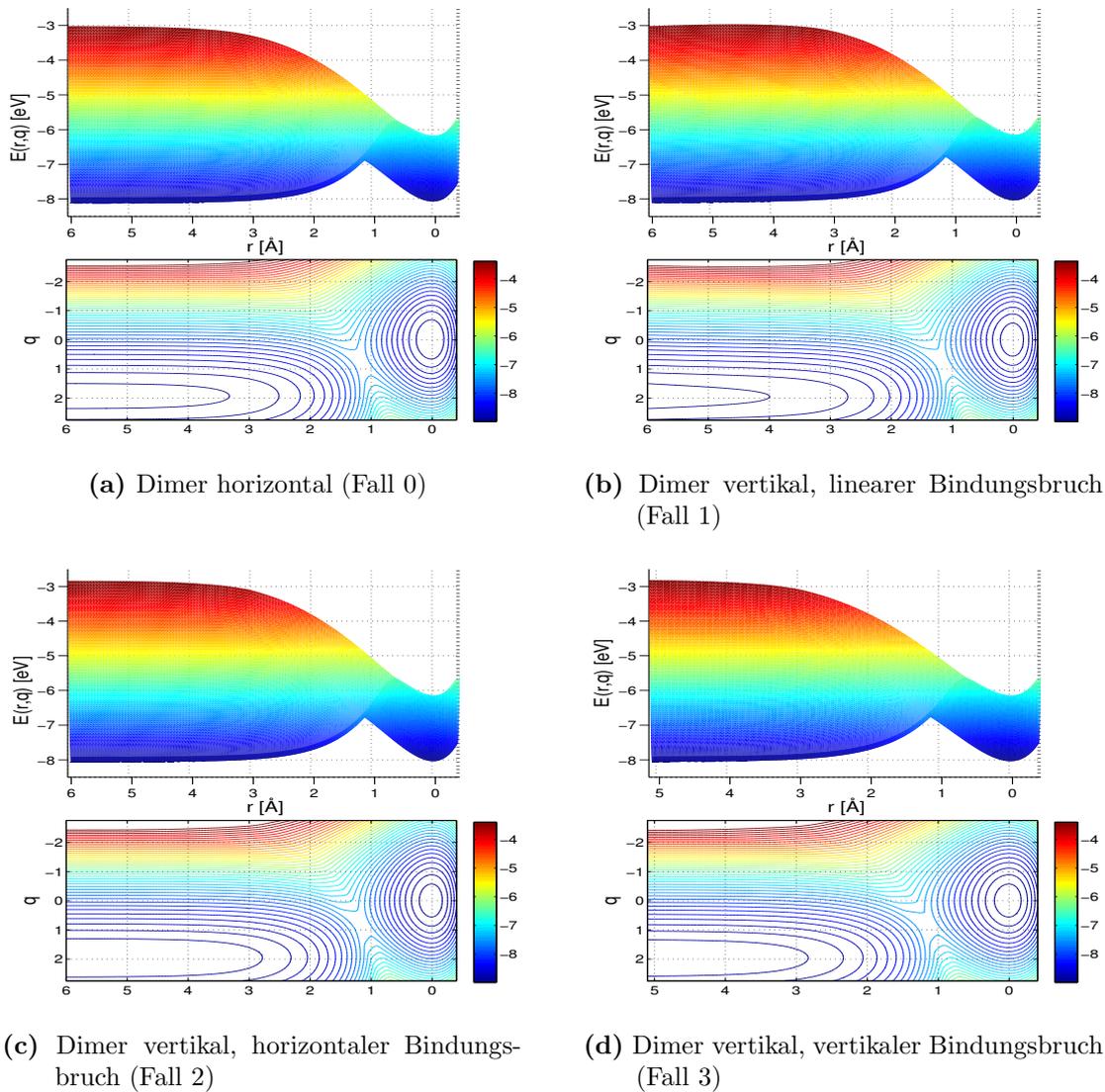


Abbildung 1.6

Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der verschiedenen Bindungsbruchszenarien; Anmerkung: Die Energiepotentialflächen sind so gedreht, dass die Solvenskoordinate q in die Bildebene zeigt;

Tabelle 1.1

Aktivierungsenergie für die verschiedenen Szenarien in der wideband-Näherung;

Szenario	Fall 0	Fall 1	Fall 2	Fall 3
E_a [eV]	1.187	1.272	1.284	1.297

Tabelle 1.2

Besetzungszahlen der verschiedenen Szenarien im Grundzustand A_2 (is), Übergangszustand (ts) und Endzustand $2A^-$ (fs) in der wideband-Näherung;

		(r,q)	$\langle n_{a,+} \rangle$	$\langle n_{a,-} \rangle$	$\langle n_{b,+} \rangle$	$\langle n_{b,-} \rangle$	$\langle n \rangle$
Fall 0	is	(0,0)	0.498	0.498	0.498	0.498	1.992
	ts	(1.1,0.75)	0.629	0.629	0.629	0.629	2.514
	fs	(6,1.95)	0.984	0.984	0.984	0.984	3.936
Fall 1	is	(0,0)	0.498	0.498	0.499	0.499	1.995
	ts	(1.1,0.75)	0.732	0.534	0.762	0.548	2.576
	fs	(6,1.95)	0.984	0.984	0.984	0.984	3.936
Fall 2	is	(0,0)	0.498	0.498	0.499	0.499	1.995
	ts	(1.1,0.8)	0.824	0.522	0.856	0.535	2.737
	fs	(6,1.95)	0.984	0.984	0.998	0.998	3.964
Fall 3	is	(0,0)	0.498	0.498	0.499	0.499	1.995
	ts	(1.1,0.8)	0.836	0.518	0.872	0.531	2.757
	fs	(6,1.95)	0.984	0.984	1	1	3.968

Welche Auswirkung hat nun eine nicht-horizontale Adsorption auf die Besetzungszahlen?

In Tabelle 1.2 sind die Besetzungszahlen der einzelnen Spinorbitale und der Gesamtbesetzung für die verschiedenen Szenarien für den Grund- (is), den Übergangszustand (ts) und den Endzustand (fs) zusammengestellt. Abbildung 1.7 zeigt die jeweilige Gesamtbesetzungen als Konturflächen mit den zugehörigen Energie-Isolinien.

Mehrere Dinge sind aus Tabelle 1.2 für eine vertikale Adsorption herauszulesen:

- Unterschiedliche Besetzung der Spinorbitale im Übergangszustand
- Stärkere Besetzung der Orbitale von B im Vergleich zu A
- Steigende Gesamtbesetzungen von (Fall 1) nach (Fall 3)

Die Ursache aller drei Feststellungen liegt in den unterschiedlichen Kopplungsstärken zwischen Reaktanden und Metall der verschiedenen Szenarien: $|V_{\text{eff},i}|^2$, und damit Δ , fällt exponentiell mit dem Abstand zum Metall ab (vgl. (3.120) und (3.121)). Bei den Bindungsbruchszenarien eines vertikal adsorbierten Dimers hat das Atom B einen größeren Abstand zum Metall als das Atom A , wodurch die Kopplungsstärke für die B -Orbitale kleiner ist und damit auch die Wechselwirkung des gesamten Dimers

geringer, im Vergleich zu einem horizontal adsorbierten Dimer, bei dem beide Atome gleich weit vom Metall entfernt sind.

Die Besetzung ergibt sich aus der Integration der Zustandsdichte ρ (vgl. Kapitel 3.2.2.4) und somit liegt die Erklärung für die unterschiedlichen Besetzungen im Effekt der Kopplungsstärke auf die Zustandsdichten. Im folgenden Kapitel erfolgt eine genauere Betrachtung derselbigen.

An dieser Stelle jedoch noch einige phänomenologische Betrachtungen der Besetzungszahlen der verschiedenen Szenarien. Dazu sind die Gesamtbesetzungen der Szenarien (Fall 0) bis (Fall 3) als Konturflächen mit Energie-Isolinien in Abbildung 1.7 gezeigt.

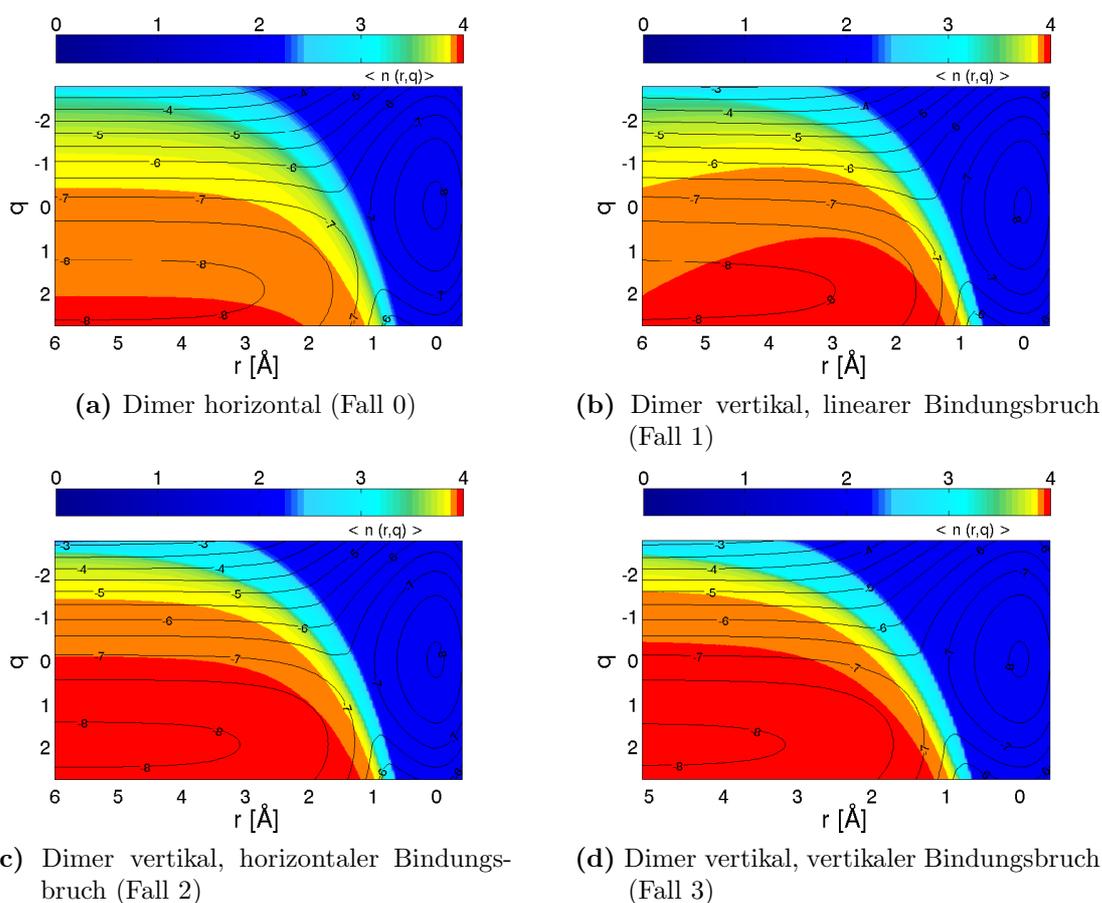


Abbildung 1.7

Konturflächen der Besetzungszahl $\langle n \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialflächen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der verschiedenen Bindungsbruchszenarien; wideband;

Im Falle des linearen Bindungsbruches (Fall 1) ist im Vergleich zu den anderen Fällen eine „Krümmung“ der Gesamt-Besetzung für große r zu beobachten (Abb. 1.7b). Im Laufe des Bindungsbruchs bewegt sich das Atom B zur Metalloberfläche hin. Der Abstand nimmt dabei linear mit zunehmendem Bindungsabstand r ab. Durch den

geringer werdenden Abstand des Atoms B zum Metall vergrößert sich dessen Wechselwirkung mit dem Metall - die Kopplungsstärke und somit auch die Chemisorptionsfunktion nimmt im Verlauf der Reaktion (3.121) zu. Die exponentielle Vergrößerung der Kopplungsstärke bzw. der Chemisorptionsfunktion $\Delta_{sp,b}$ in Abhängigkeit vom Abstand zum Metall, sowie die gleichzeitig stattfindende lineare Verringerung des Abstands zwischen Atom B und der Metalloberfläche für den linearen Bindungsbruch eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1) sind in Abbildung 1.8 gezeigt.

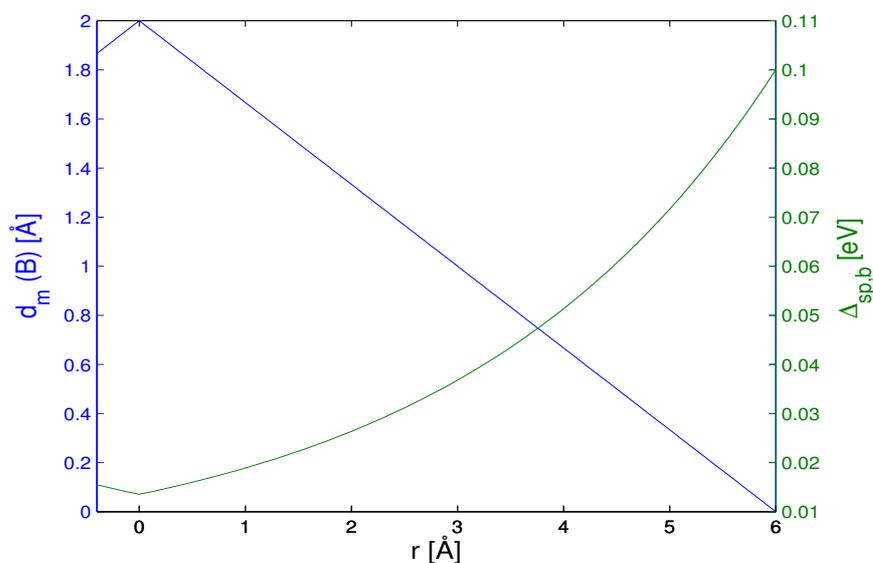


Abbildung 1.8

Lineare Abstandsabnahme d_m^b des weiter vom Metall entfernten Atomes B für das Szenario eines linearen Bindungsbruchs eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1), sowie die damit verbundene exponentielle Zunahme der Kopplungsstärke $\Delta_{sp,b}$ als Funktion des Bindungsabstands r ;

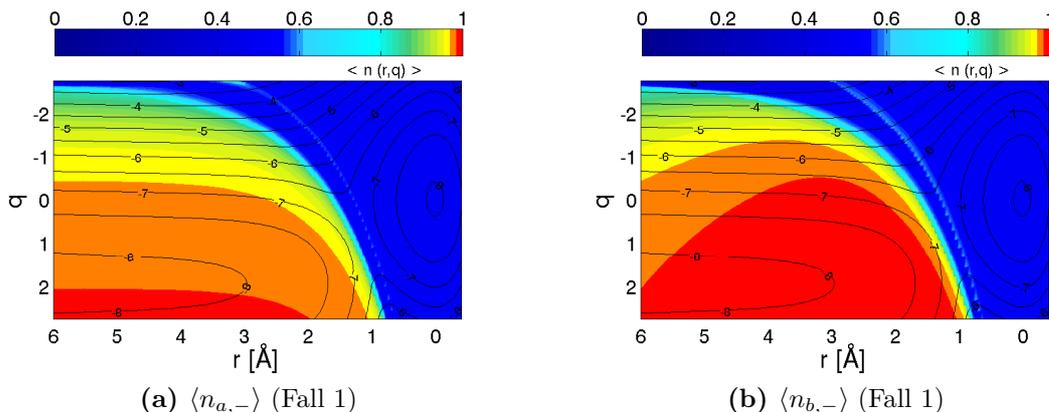
Parameter: $|V_{eff,b,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$, $(\pi h_{sp,a}) = 0.1$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$, $d_m^a = 0.0 \text{ \AA}$

Die Krümmung der Gesamtbesetzung ist Folge einer „Krümmung“ der Atom- B -Spinorbitale, aufgrund der größer werdenden Kopplungsstärke im Verlauf der Reaktion. In Abbildung 1.9 sind die Spinorbitalbesetzungen $\langle n_{a,-} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ zusammen mit den Isoenergielinien für den linearen Bindungsbruch (Fall 1) dargestellt.²

In Abbildung 1.9, wie auch aus Tabelle 1.2, ist zu erkennen, dass die jeweiligen Atom- B -Spinorbitale des linearen Bindungsbruchs (Fall 1), wie auch aller anderer vertikaler Szenarien, stets stärker besetzt sind als die entsprechenden Spinorbitale des Atomes A .

Von Schmickler^[14] wurde für den einfachen Elektronentransfer gezeigt, dass die Be-

²Die Spinorbitale $\langle n_{a,+} \rangle$ und $\langle n_{b,+} \rangle$ zeigen den gleichen Verlauf und sind deshalb der Übersicht wegen nicht dargestellt


Abbildung 1.9

Konturfläche der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,-} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q für den linearen Bindungsbruch (Fall 1); wideband;

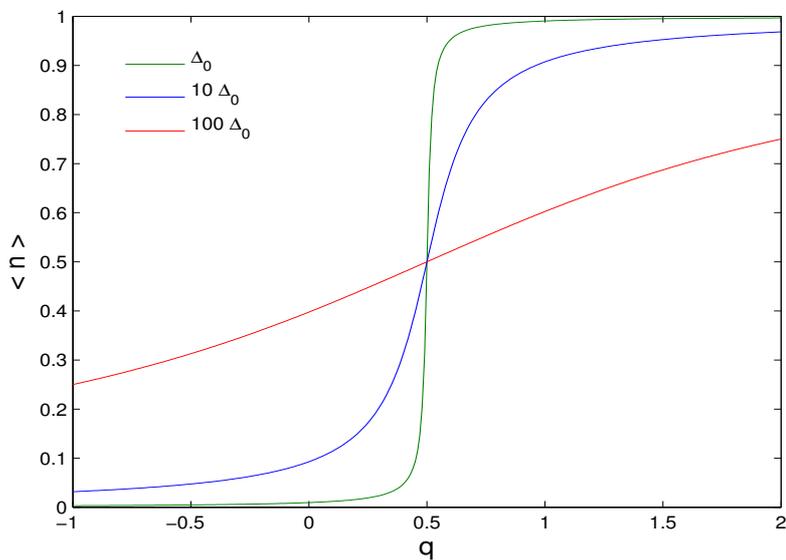
setzung als Funktion der Solvenskoordinate q für kleine Δ immer nahe an $\langle n \rangle = 0$ (nicht besetzt) oder $\langle n \rangle = 1$ (besetzt) ist und der Elektronentransfer in einem schmalen Übergangsbereich erfolgt (Abb. 1.10). Bei größerem Δ verbreitert sich dieser Übergangsbereich und die Besetzung kann mehr Zwischenwerte annehmen³. Die stärker besetzten B -Spinorbitale und der schmalere Übergangsbereich der Besetzung ist daher vor allem im horizontalen und vertikalen Bindungsbruch (Fall 2) und (Fall 3) zu beobachten. Stellvertretend dafür seien die Spinorbitale $\langle n_{a,-} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ für den horizontalen Bindungsbruch (Fall 2) in Abbildung 1.11 gezeigt. Bei einem horizontalen Bindungsbruch ist das Atom B immer den Gleichgewichtsabstand (hier 2 \AA) weiter vom Metall entfernt, als das Atom A . Qualitativ ist deshalb eine gute Übereinstimmung zwischen den Spinorbitalen des Atomes B für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalem Bindungsbruch (Fall 2) mit den Spinorbitalen eines in 2 \AA vom Metall entfernten horizontal adsorbierten Dimers (Fall 0) zu beobachten.

In Abbildung 1.12 sind die Konturflächen der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,-} \rangle = \langle n_{b,-} \rangle$ eines horizontal adsorbierte Dimers mit $d_m^a = 0 \text{ \AA}$ und $d_m^b = 2 \text{ \AA}$ dargestellt.

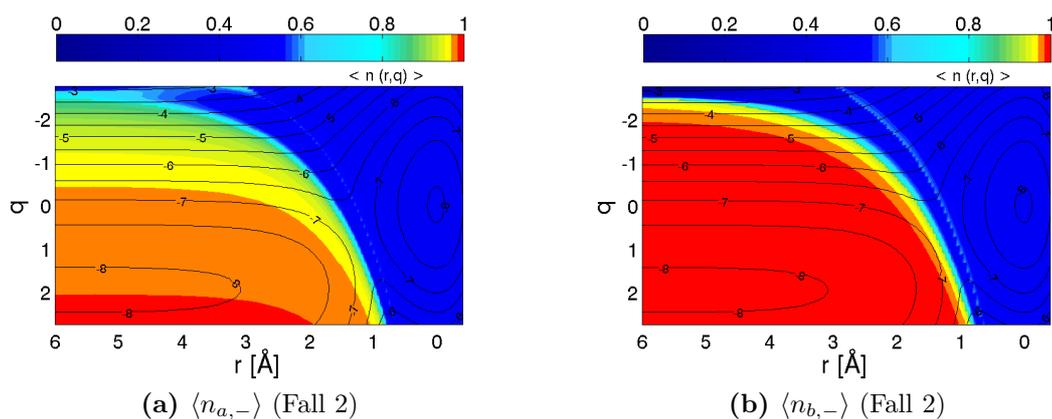
Eine Betrachtung der Zustandsdichten im folgenden Kapitel ermöglicht einen genaueren Vergleich der verschiedenen Szenarien miteinander und auch auf die Aufspaltung der Spinorbitale der vertikal adsorbierten Dimere wird näher eingegangen.

³Im Fall eines einfachen Elektronentransfers gilt^[14] :

$\langle n \rangle \sim \arctan\left(\frac{f(q)}{f(\Delta)}\right)$ und die prinzipiell arctan-funktionelle Form der Besetzung ist auch für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch gegeben.

**Abbildung 1.10**

Darstellung der Besetzung $\langle n \rangle$ als Funktion von q in Abhängigkeit von der Chemisorptionsfunktion $\Delta = \text{konst.}$ für einen einfachen Elektronentransfer;

**(a)** $\langle n_{a,-} \rangle$ (Fall 2)**(b)** $\langle n_{b,-} \rangle$ (Fall 2)**Abbildung 1.11**

Konturfläche der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,-} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q für den horizontalen Bindungsbruch (Fall 2); wideband;

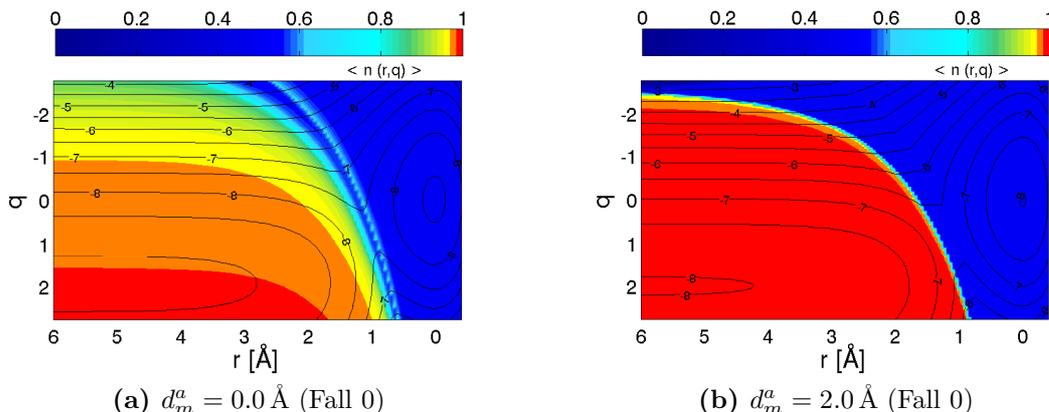


Abbildung 1.12

Konturfläche der Spinorbital-Besetzungszahl $\langle n_{a,-} \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q für ein im Abstand 0 und 2 Å horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0); wideband;

1.2.2 Zustandsdichte

Abbildung 1.13 zeigt die Zustandsdichten des Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustandes (fs) für ein vertikal adsorbiertes Dimer und linearem Bindungsbruch (Fall 1).

Aufgrund der Nichtäquivalenz der Atome A und B sind die Einzel-Zustandsdichten ρ_a und ρ_b am Anfang der Reaktion verschieden, der Unterschied ist jedoch sehr gering. Am Ende der Reaktion hat das Atom B den gleichen Abstand zum Metall wie Atom A und die Einzelzustandsdichten sind alle gleich, womit auch die Besetzung der Orbitale gleich ist (Tabelle 1.2). Im Unterschied zum horizontalen Fall (Abbildung 1.5) ist im Übergangszustand eine Aufspaltung der Spinorbitale zu beobachten. Die $\sigma+$ -Orbitale sind am Übergangszustand schon weitestgehend gefüllt, während sich die $\sigma-$ -Zustandsdichten noch oberhalb des Fermi-Niveaus befinden und diese Orbitale folglich weniger stark besetzt sind (Tabelle 1.2). Wie im vorhergehenden Kapitel schon erwähnt ist für alle vertikal adsorbierten Dimer bei den verwendeten Parametern im Gegensatz zum horizontal adsorbierten Dimer eine Aufspaltung der Spinorbitale, aufgrund des kleineren Δ_b zu beobachten.

Werden mehr als ein Elektron bei einer Reaktion transferiert - wie hier vorliegend - muss der Spin berücksichtigt werden. Dies geschieht durch die Coulombenergie U , welche die relative energetische Lage der Spinorbitale zueinander angibt. Wegen der beiden möglichen Spinzustände sind prinzipiell zwei verschiedene Arten von Lösungen für die Besetzungszahlen möglich: die magnetische Lösung, bei der die beiden Spinzustände unterschiedlich stark besetzt sind, und die nicht-magnetische Lösung, bei der beide Spinorbitale gleichbesetzt sind.

Ob magnetische oder nicht-magnetische Lösungen vorhanden sind, hängt nicht nur von der Coulombenergie U ab, sondern auch von der Größe der Kopplungsstärke $|V_{\text{eff}}|^2$ und damit von Δ . Magnetische Lösungen sind nur bei sehr geringer Wechselwirkung zu beobachten^{[29][30]}.

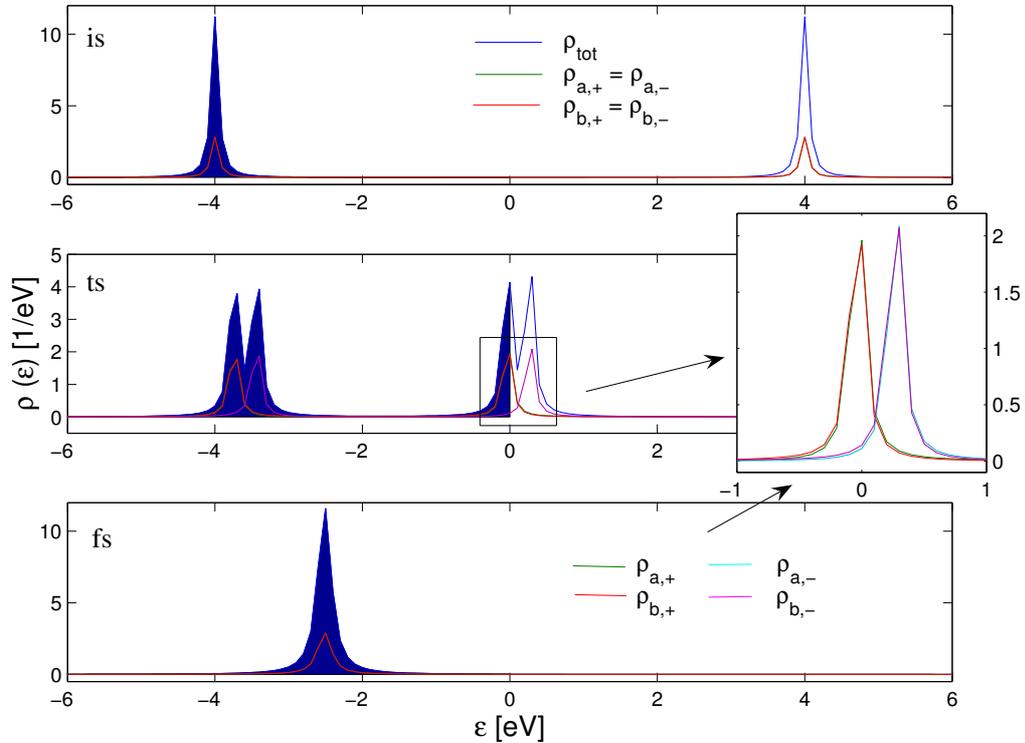


Abbildung 1.13

Zustandsdichten am Grundzustand des Dimers (*is*), am Übergangszustand (*ts*) und nach dem Bindungsbruch (*fs*) für (Fall 1) in der wideband-Näherung;

Dies ist bei einer vertikalen Adsorption der Fall. Die Kopplungsstärke fällt exponentiell mit dem Abstand zum Metall ab (3.120) und bei den vertikal adsorbierten Dimeren hat das Atom B einen größeren Abstand zum Metall, so dass auch $\Delta_b < \Delta_a$ ist. Auch die Gesamt Wechselwirkung ist kleiner, da $\Delta_{tot} = \Delta_a + \Delta_b$. Die Aufspaltung ist um so größer, je weiter das Atom B vom Metall entfernt ist, also je geringer die Kopplungsstärke, so dass für das vertikal adsorbierte Dimer und vertikalem Bindungsbruch (Fall 3) der Unterschied in den Spinorbital-Besetzungen am größten ist (Tabelle 1.2).

Für die vertikal adsorbierten Dimere hat der Übergangszustand also zwei ungepaarte Elektronen und ist somit magnetisch, bzw. spin-polarisiert. Eine Erhöhung der Kopplungsstärke auf z.B. $|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 2.5 \text{ eV}^2$ führt dazu, dass eine Spinorbital-Aufspaltung auch für die vertikalen Szenarien nicht mehr zu beobachten ist. In Abbildung 1.14 ist die Zustandsdichte für $|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 2.5 \text{ eV}^2$ eines vertikal adsor-

bierten Dimers bei horizontalem Bindungsbruch (Fall 2) gezeigt.

Die Gesamt-Zustandsdichte des Endzustandes des horizontalen Bindungsbruchs eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 2) setzt sich aus einem schmalen, hohen und einem breiten, flachen Maximum zusammen. Die Fläche unter diesen Spitzen ent-

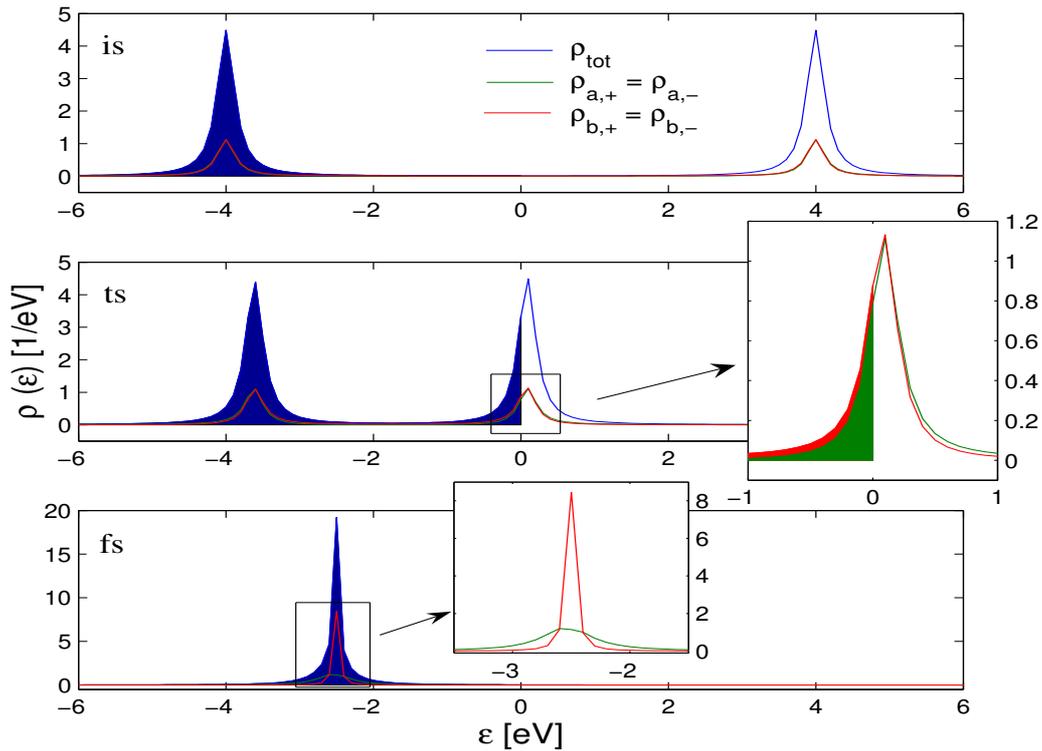


Abbildung 1.14

Zustandsdichten am Grundzustand des Dimers (*is*), am Übergangszustand (*ts*) und nach dem Bindungsbruch (*fs*) für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalem Bindungsbruch (Fall 2) bei größerer Kopplungsstärke in der wideband-Näherung; Parameter: $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = 2.5 \text{ eV}^2$;

spricht der Besetzung des jeweiligen Orbitals. Die Analyse der Spinorbital-Zustandsdichten zeigt, dass sich das breite Maximum dem Ion A^- zuordnen lässt, welches näher am Metall adsorbiert ist und deren Wechselwirkung somit größer ist. Das andere Maximum korrespondiert mit dem Orbital des Ions B^- . Da dieses weiter vom Metall entfernt ist, wird es weniger vom Metall beeinflusst und ist folglich schmaler. In Abbildung 1.15 sind nochmals vergrößert die Zustandsdichten ρ_a und ρ_b der Endzustände eines vertikal adsorbierten Dimers und horizontalen Bindungsbruchs (Fall

2), sowie die Zustandsdichten $\rho_a = \rho_b$ des Endzustands eines horizontal adsorbierten Dimers (Fall 0) in den Abständen $d_m^a = 0$ und $d_m^a = 2.0 \text{ \AA}$ vom Metall gezeigt. Es ist anzumerken, dass wenn nur $d_m^a = 2.0 \text{ \AA}$ im horizontalen Fall verändert werden würde, die Zustandsdichte nicht nur schmaler, sondern auch in seiner energetischen Lage verschoben wäre^[14]. Der Grund ist die unterschiedliche Reorganisierungsener-

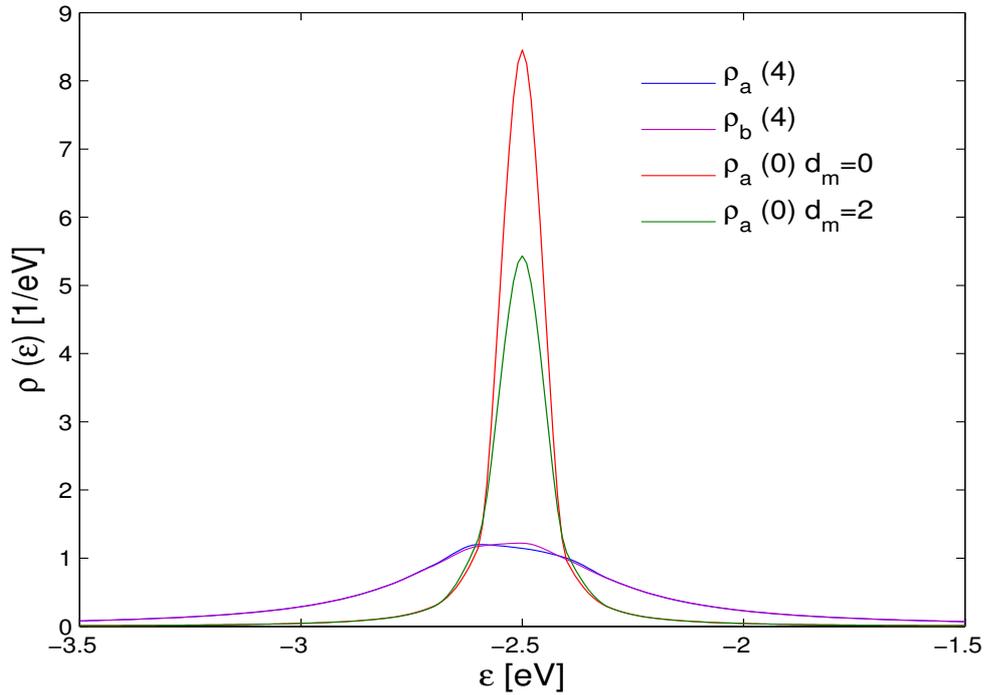


Abbildung 1.15

Zustandsdichten ρ_a und ρ_b des Grundzustandes für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalem Bindungsbruch (Fall 2), sowie $\rho_a = \rho_b$ für das horizontal adsorbierte Dimer (Fall 0) im Abstand von 0 und 2.0 \AA in der wideband-Näherung; Parameter: $|V_{\text{eff},a,\text{sp}}^0|^2 = 2.5 \text{ eV}^2$, $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$, bzw. $\lambda_\infty = 0.33 \text{ eV}$ für ρ_a (Fall 0) und $d_m = 2.0 \text{ \AA}$;

gie in unterschiedlichen Abständen zum Metall, da λ ebenfalls abstandsabhängig ist. So gilt für die Reorganisierungsenergie in 2.0 \AA Entfernung vom Metall gemäß Gleichung (3.14): $\lambda(d_m^a = 2 \text{ \AA}) = \frac{3}{2}\lambda(d_m^a = 0 \text{ \AA})$.

Beziehungswise: um die gleiche Reorganisierungsenergie im Abstand 2.0 \AA zu realisieren, wie im Abstand 0 \AA bei $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$ muss $\lambda_\infty = 0.33 \text{ eV}$ gesetzt werden. Damit sind die Zustandsdichten ρ_b des vertikal adsorbierten Dimers und horizontalem Bindungsbruch (Fall 2) und ρ_a eines horizontal adsorbierten Dimers (Fall 0) in

2.0 Å Entfernung vom Metall um den gleichen Wert ϵ zentriert.

Die Reorganisationsenergie für die vertikal adsorbierten Moleküle wird in erster Näherung ebenfalls durch einsetzen von d_m^a , in (3.14) berechnet und während der ganzen Reaktion als konstant angenommen. Das bedeutet, dass am Ende der Reaktion beide Ionen, sowohl das weiter entfernte Ion B^- , als auch das dem Metall nähere Ion A^- , die gleiche Reorganisationsenergie haben⁴.

Die Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen Szenarien in Hinblick auf die Variation der einzelnen Systemparameter, wie der Atomorbitalenergie ϵ_a , der Bindungsstärke D_e oder dem Abstand zum Metall d_m werden in Kapitel 3 dargestellt - zusammen mit den Ergebnissen für den Fall eines vorhandenen d-Bands, welcher im folgenden Kapitel behandelt wird.

Zusammenfassend ergibt sich, dass in der wideband-Näherung die Reduktion $A_2 + 2e^- \rightarrow 2A^-$ die geringste Aktivierungsenergie hat, wenn das Dimer vor dem Bindungsbruch horizontal adsorbiert ist. Dann ist eine Wechselwirkung beider Atomorbitale mit dem Metall möglich, gleichbedeutend mit einer geringeren Aktivierungsenergie im Vergleich zu einer vertikalen Adsorption.

Im Vergleich der vertikalen Szenarien hat der lineare Bindungsbruch (Fall 1) die geringste Aktivierungsenergie, da durch die Annäherung des Atomes B an die Metalloberfläche die Wechselwirkung und damit die Stabilisation des Übergangszustandes am größten ist.

⁴Gemäß der verwendeten Theorie wird die Reorganisationsenergie während der gesamten Reaktion als konstant angenommen. Somit gilt das gleiche λ sowohl für das neutrale Molekül, als auch für die nach dem Bindungsbruch vorliegenden Ionen. Es wurden einige Rechnungen für vertikal adsorbierte Dimere mit einem mittleren λ durchgeführt, welches sich durch Einsetzen von $d_m = \frac{d_m^a + d_m^b}{2}$ in (3.14) ergibt. Die Ergebnisse zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede, weshalb die Näherung als ausreichend erachtet wurde und auf eine Erweiterung der Theorie zur Berücksichtigung verschiedener, bzw. sich ändernder Reorganisationsenergien während der Reaktion für diese Arbeit verzichtet wurde.

Kapitel 2

d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Metall-Bandstruktur auf den Elektronentransfer mit Bindungsbruch untersucht. Wie in Kapitel 3.4 schon erwähnt, ist die wideband-Näherung ausreichend zur Beschreibung von sp-Metallen oder Metallen mit tief-liegenden d-Bändern. Sie kann jedoch nicht die katalytische Aktivität von Metallen erklären welche d-Bänder nahe dem Fermi-Niveau haben, wie zum Beispiel Palladium oder Platin. Da aber gerade diese Metalle eine katalytische Aktivität für Elektronentransfer-Reaktionen mit Bindungsbruch zeigen, ist es nötig die Theorie dahingehend zu erweitern um diese Metalle beschreiben zu können.

Dies geschieht durch Verwendung des Modells der semi-elliptischen Bänder, welche eine explizite Berücksichtigung eines definierten d-Bands erlaubt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Verwendung der semi-elliptischen Bänder deshalb als d-Band-Fall bezeichnet, auch wenn stets ein semi-elliptisches sp-Band vorhanden ist.

Da das horizontal adsorbierte Dimer wieder als Referenz dienen soll, wird es zunächst im folgenden Kapitel für den d-Band-Fall behandelt und mit dem wideband-Fall verglichen, um die Unterschiede beider Fälle hervorzuheben.

2.1 Horizontal adsorbiertes A_2 -Molekül

2.1.1 Energie und Besetzung

Um den wideband- und d-Band-Fall vergleichen zu können, werden die bisherigen Parameter verwendet. Das bedeutet, für das semi-elliptische sp-Band gelten weiterhin:

$$w_{sp} = 20 \text{ eV}, (\pi h_{sp}) = 0.1 \text{ und } c_{sp} = 0 \text{ eV}.$$

Und für die Kopplungsstärke des Orbitals a mit dem sp-Band: $|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$; Zusätzlich wird ein d-Band „eingeschalten“, zu dessen Beschreibung ebenfalls die

Höhe (h_d) und Breite (w_d), sowie einen Wert ϵ um den das Band zentriert ist (c_d) benötigt werden. Es werden die folgenden „Standard-Parameter“ für das d-Band verwendet:

$$w_d = 1 \text{ eV}, (\pi h_d) = 2.0 \text{ und } c_d = 0 \text{ eV};$$

Die Kopplungsstärke des Orbitals a mit dem d-Band wird zunächst standardmäßig gleich der sp-Band-Kopplungsstärke belassen: $|V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$. Der Effekt der größeren d-Band-Kopplungsstärke im Vergleich zur Wechselwirkung mit einem sp-Band wird dann im Kapitel 3 weiter untersucht.

Die restlichen Parameter aus den Rechnungen der wideband-Näherung bleiben ebenfalls gleich:

$$\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}, \epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}, D_e = 2.0 \text{ eV} \Rightarrow a = 0.125 \text{ eV}^{-1}, U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}, d_m^a = 0.0 \text{ \AA} \text{ und } r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$$

Diese „Standard-Parameter“ werden, soweit nicht anders angegeben, in den folgenden Abbildungen verwendet.

In Abbildung 2.1 ist die damit erhaltene Energiepotentialfläche zusammen mit der des wideband-Falls gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass wenn zusätzlich zum breiten sp-Band ein schmales d-Band vorliegt die Aktivierungsenergie für den Bindungsbruch deutlich kleiner ist, und zwar nur noch 0.502 eV im Vergleich zu 1.187 eV im wideband-Fall (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1

Aktivierungsenergie $E_a = E_{ts} - E_{is}$ für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) in der wideband-Näherung (wb) und bei vorhandenem d-Band (db);

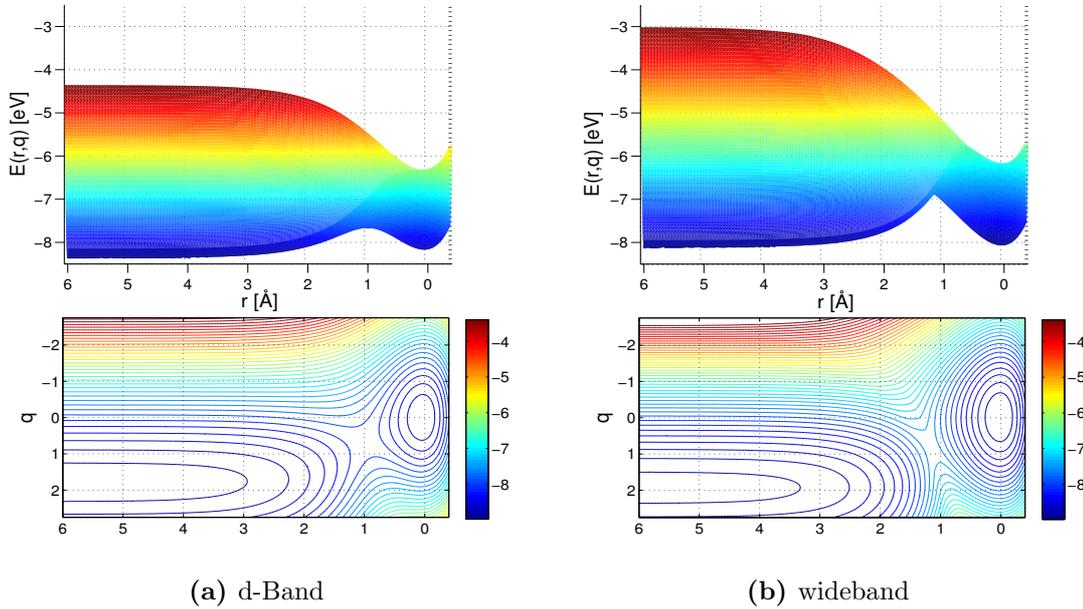
	db	wb
E_a [eV]	0.502	1.187

Der Einfluss eines schmalen d-Bands spiegelt sich auch in den unterschiedlichen Besetzungszahlen wieder. In Abbildung 2.2 sind die jeweiligen Konturliniendiagramme im wideband- und d-Band-Fall vergleichend dargestellt. Außerdem sind die Besetzungszahlen des Grund-, Übergangs- und Endzustands für den d-Band-Fall in der Tabelle 2.2, sowie zum besseren Vergleich an dieser Stelle auch nochmals die Besetzungszahlen des wideband-Falls (Tabelle 2.3) gezeigt.

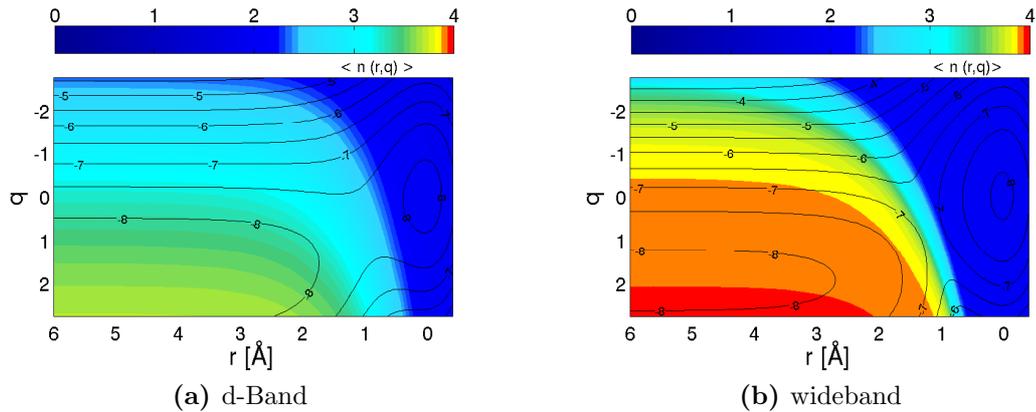
Die Besetzungen des Grundzustands sind für den wideband- und den d-Band-Fall gleich (auf die angegebenen Stellen gerundet), jedoch ist das Energieminimum bei vorhandenem d-Band nicht mehr bei $r_{is} = 0 \text{ \AA}$ wie im wideband-Fall lokalisiert, sondern befindet sich bei leicht gestreckter Bindung: $r_{is} = 0.5 \text{ \AA}$.

Die Orbitale des Endzustands sind im d-Band-Fall weniger stark besetzt, die partielle Ladung der adsorbierten Ionen ist damit geringer; d-Band: $q = 1.8$ im Vergleich zum wideband-Fall: $q = 1.95$. Das bedeutet, die Rückbindung zum Metall der Ionen ist bei vorhandenem d-Band stärker.

Entscheidend für die Aktivierungsenergie ist allerdings der Übergangszustand und dieser ist bei einem vorhandenen d-Band stärker besetzt. Darüberhinaus liegt ein


Abbildung 2.1

Energiepotentialflächen und Energiekonturfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q mit semi-elliptischen d-Bändern (a) und in der wideband-Näherung (b) für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0); Die Energiepotentialflächen sind so gedreht, dass die Solvenskoordinate q in die Bildebene zeigt; cParameter: $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$, $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}$, $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}$, $d_m^a = 0.0 \text{ Å}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ Å}$, $(\pi h_{sp} = 0.1 \text{ eV}$, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$; $(\pi h_d) = 2.0 \text{ eV}$, $w_d = 1.0 \text{ eV}$, $c_d = 0.0 \text{ eV}$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$; Anmerkung: Diese Parameter gelten, soweit nicht anders angegeben, auch für alle folgenden Abbildungen;


Abbildung 2.2

Konturfläche der Besetzungszahl $\langle n \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialflächen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) im d-Band- und wideband-Fall;

Tabelle 2.2

Besetzungszahlen für ein horizontal adsorbiertes Dimer im Grundzustand A_2 (*is*), Übergangszustand (*ts*) und Endzustand $2A^-$ (*fs*); d-Band (Fall 0);

	(r,q)	$\langle n_{a,+} \rangle$	$\langle n_{a,-} \rangle$	$\langle n_{b,+} \rangle$	$\langle n_{b,-} \rangle$	$\langle n \rangle$
is	(0,05,0)	0.498	0.498	0.498	0.498	1.992
Fall 0	ts (1,0.65)	0.670	0.670	0.670	0.670	2.680
	fs (6,1.8)	0.899	0.899	0.899	0.899	3.596

Tabelle 2.3

Besetzungszahlen für ein horizontal adsorbiertes Dimer im Grundzustand A_2 (*is*), Übergangszustand (*ts*) und Endzustand $2A^-$ (*fs*); wideband (Fall 0);

	(r,q)	$\langle n_{a,+} \rangle$	$\langle n_{a,-} \rangle$	$\langle n_{b,+} \rangle$	$\langle n_{b,-} \rangle$	$\langle n \rangle$
is	(0,0)	0.498	0.498	0.498	0.498	1.992
Fall 0	ts (1.1,0.75)	0.688	0.688	0.688	0.688	2.752
	fs (6,1.95)	0.984	0.984	0.984	0.984	3.936

sogenannter „früher“ Übergangszustand vor. Die Bindung ist im Übergangszustand bei vorhandenem d-Band weniger gestreckt und auch die Solvenskonfiguration ist näher dem Grundzustand: d-Band: $(r, q)_{ts} = (1, 0.65)$ im Vergleich zum wideband-Fall: $(r, q)_{ts} = (1.1, 0.75)$. Gleichzeitig ist das antibindende Orbital schon stärker besetzt, der Bindungsbruch also schon „weiter fortgeschritten“.

Eine Erklärung für die starke Verringerung der Aktivierungsenergie - mit den hier verwendeten Parametern um mehr als 40% - und der damit verbundenen höheren katalytische Aktivität von Metallen mit definierten d-Bändern nahe am Fermi-Niveau liefert ein Blick auf die Zustandsdichten im folgenden Kapitel.

2.1.2 Zustandsdichte

Eine genauere Untersuchung der Zustandsdichten des Moleküls während der Reaktion hilft bei der Erklärung der höheren Reaktivität von d-Band-Metallen. In Abbildung 2.3 ist die Energie des horizontalen Bindungsbruchs nochmals als Konturfläche dargestellt und sechs Positionen im Verlauf der Reaktion markiert. In Abbildung 2.4

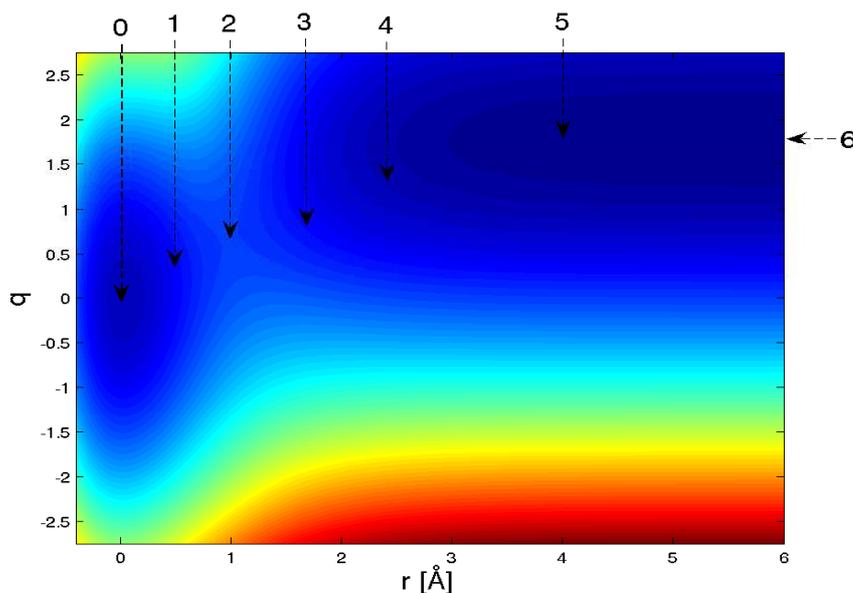


Abbildung 2.3

Energiekonturfläche als Funktion von r und q für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) bei vorhandenem d-Band. Es sind sechs Punkte im Verlauf des Elektronentransfers und Bindungsbruchs markiert; deren genaue Positionen sind in Abbildung 2.4 angegeben;

sind die Zustandsdichten des Dimers an diesen sechs Punkten dreidimensional gezeichnet. Die Position des d-Bands wurde grau hinterlegt. In Abbildung 2.5 sind die Zustandsdichten für den Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs) vergrößert dargestellt.

Analog zum wideband-Fall liegt im Grundzustand (is) das bindende Molekülorbital unterhalb des Fermi-Niveaus, ist also gefüllt, und das antibindende Orbital oberhalb von E_F , und ist damit leer. Das bindende Orbital wird im Vergleich zum wideband-Fall aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit dem Metall jedoch etwas weiter abgesenkt (Abb. 2.6). Durch das vorhandene d-Band ist ein Teil der Zustandsdichte im Bereich des Bands lokalisiert, weshalb das adsorbierte Dimer eine leicht positive Partiaalladung hat (Tabelle 2.2 und Abbildung 2.5).

Im Reaktionsverlauf bewegt sich das antibindende Orbital auf das bindende zu und durchläuft E_F , bis im Endzustand schließlich nur noch ein besetztes Orbital vorliegt, entsprechend den beiden Ionen A^- . Die Zustandsdichte ist jedoch nicht bei der Atomorbital-Energie $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.25$ eV zentriert wie im wideband-Fall, son-

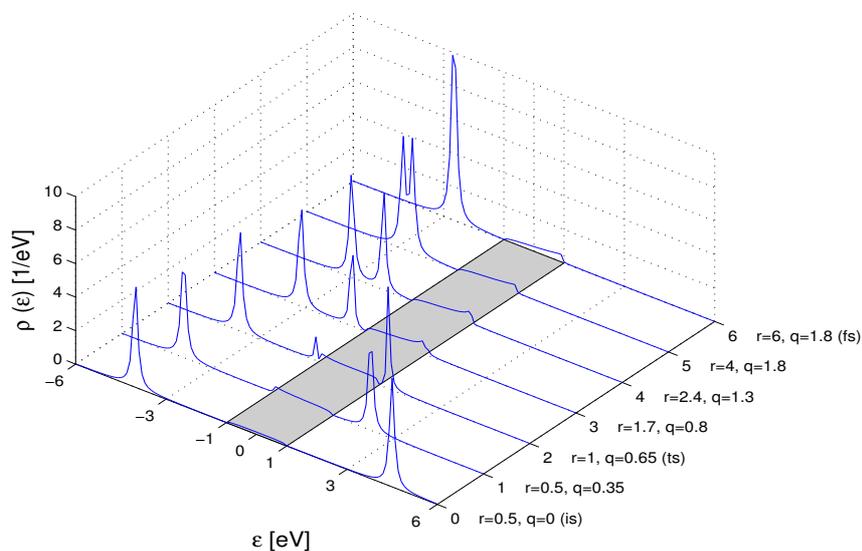


Abbildung 2.4

Zustandsdichten ρ als Funktion von ϵ für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) bei vorhandenem d-Band an sechs Punkten auf der Energiepotentialflächen; die Position des d-Bands ist grau hinterlegt;

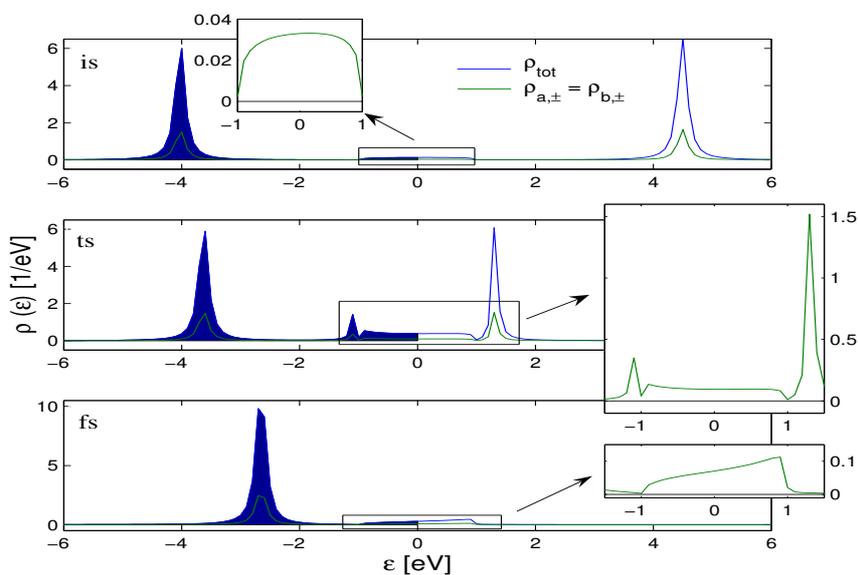


Abbildung 2.5

Die Zustandsdichten ρ als Funktion von ϵ für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) bei vorhandenem d-Band im Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs);

den bei einem negativeren Wert von etwa -2.85 eV. Diese Stabilisierung folgt aus der stärkeren Wechselwirkung der adsorbierten Ionen mit dem d-Band des Metalls. Zudem bleibt ein nicht unerheblicher Teil der Elektronendichte der adsorbierten Ionen im Bereich des d-Bands lokalisiert (Abb. 2.5), die Ionen besitzen lediglich eine Partiaalladung von etwa -0.8 . Zum Vergleich beträgt die Partiaalladung im wideband-Fall etwa -0.95 .

Ausschlaggebend für die Höhe der Aktivierungsenergie ist das Verhalten der Zustandsdichte im Übergangszustand (ts), an dem das antibindende Orbital das Fermi Niveau passiert. An dieser Stelle liegt der entscheidende Unterschied zum wideband-Fall.

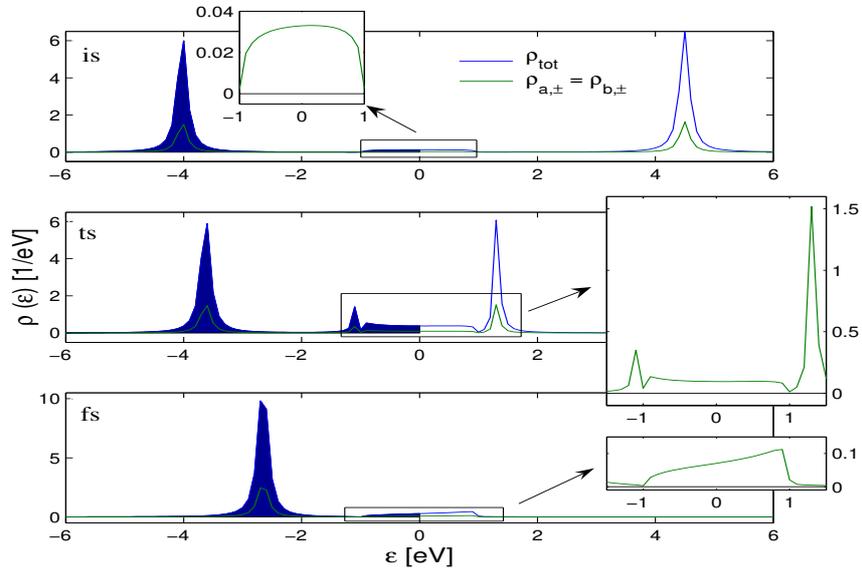
In Abbildung 2.6 sind die Zustandsdichten für den Grund-, Übergangs- und Endzustand im wideband und d-Band-Fall gezeigt.

Im wideband-Fall wird das antibindende Orbital beim passieren des Fermi-Niveaus nur verbreitert. Ist jedoch ein d-Band vorhanden, so wechselwirkt dieses mit dem antibindenden Orbital, das nun seinerseits bezüglich des Metalls aufgespalten wird, und zwar in einen bindenden Anteil, der unterhalb von E_F liegt und damit gefüllt ist, und einen antibindenden Anteil welcher oberhalb von E_F liegt und damit leer ist. Zusätzlich ist ein Teil der Zustandsdicht innerhalb des d-Bands lokalisiert.

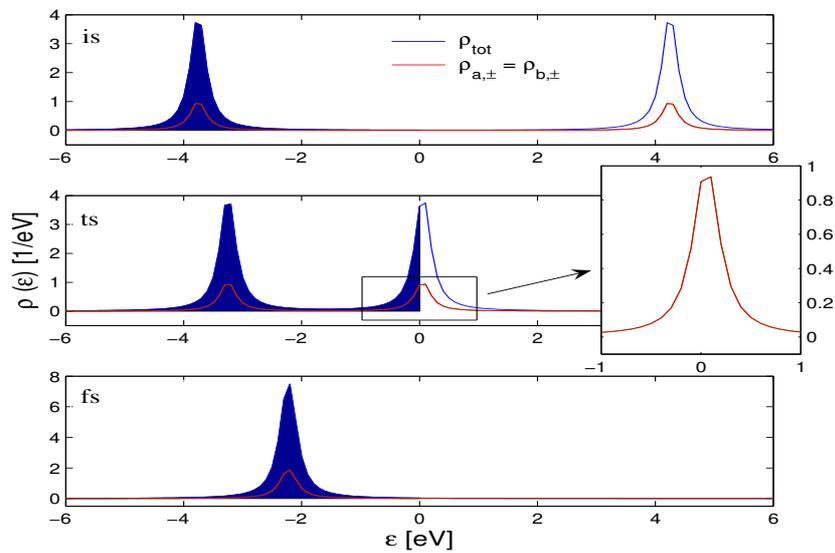
Diese Aufspaltung ist der Grund für die größere katalytische Aktivität von d-Band-Metallen. Der bindende Anteil des antibindenden Orbital liegt deutlich unterhalb des Fermi-Niveaus und da gemäß Gleichung (3.31) $\langle E_{el} \rangle = \int_{-U_c}^{E_F} z \rho(z)$ ist, wird der Übergangszustand stabilisiert und die Aktivierungsenergie^[22] herabgesetzt.

Die d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch eines horizontal adsorbierten, homonuklearen Dimers wurde von Santos und Schmickler mit semi-elliptischen Bändern in diversen Artikeln behandelt^{[21][22][28]}. Da in den folgenden Kapiteln ein Vergleich des horizontalen mit dem nicht-horizontalen Fällen folgt, und der Einfluß der Systemparameter auf den Reaktionsverlauf und die Aktivierungsenergie näher untersucht wird, sollen die Ergebnisse für eine Variation der d-Band-Parameter im horizontalen Fall hier zunächst zusammenfassend dargestellt werden^[22]:

- je weiter das Molekül vom Metall entfernt, desto geringer ist die Wechselwirkung und desto höher folglich die Aktivierungsenergie
- je größer die Kopplungsstärke, desto größer ist die Aufspaltung des antibindenden Orbitals am Übergangszustand und desto kleiner die Aktivierungsenergie;
- je breiter das d-Band (w_d), desto breiter ist das Maximum der Zustandsdichte am Übergangszustand; die katalytische Aktivität nimmt ab - das Metall verhält sich im Grenzfall wie ein Metall mit breitem sp-Band;



(a) d-Band



(b) wideband

Abbildung 2.6

Zustandsdichten für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) im Grund- (is), Übergangs (ts) und Endzustand (fs) des d-Band- (oben) und wideband-Falls (unten) im direkten Vergleich;

- die Aktivierungsenergie ist am geringsten, wenn sich das d-Band direkt am Fermi-Niveau befindet ($c_d = 0 = E_F$);

Welchen Einfluß hat nun ein vorhandenes d-Band für den Fall eines nicht-horizontal adsorbierten Dimers?

Verhält es sich wie im wideband-Fall, dass die Aktivierungsenergie für ein horizontal adsorbiertes Dimer am geringsten ist?

Dies ist zu vermuten, da ein vorhandenes d-Band einen größeren Einfluss auf die Reaktion hat.

Um diese Vermutung zu verifizieren wird im folgenden Kapitel die d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch für ein nicht-horizontal adsorbiertes Dimer untersucht. Zudem werden die Auswirkungen einer Variation der Systemparameter auf den Reaktionsverlauf und die Aktivierungsenergie für die einzelnen Szenarien untersucht, verglichen und erklärt.

2.2 Vertikales A_2 -Molekül

In diesem Kapitel wird die d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch im Falle eines nicht-horizontal adsorbierten Dimers untersucht und mit dem horizontalen Fall verglichen.

2.2.1 Energie und Besetzung

Zunächst ein Blick auf die Energiepotentialfläche der vertikalen Szenarien, die in Abbildung 2.7 zusammen mit den Energiekonturflächen zu sehen sind. Es werden wiederum die gleichen Parameter wie im horizontalen Fall verwendet, nur dass für eine vertikale Adsorption die Kopplungsstärken des Atom B -Orbitals $|V_{\text{eff},b,sp}|^2$ und $|V_{\text{eff},b,d}|^2$ eine Funktion des Metallabstands d_m sind (siehe Kapitel 1.2):

$$|V_{\text{eff},b,sp/d}(d_m^b)|^2 = |V_{\text{eff},a,sp/d}^0|^2 e^{-\frac{d_m^b}{t_m}} \quad (2.1)$$

Die weiteren Standard-Parameter sind: $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$, $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}$, $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}$, $d_m^a = 0.0 \text{ \AA}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$, $(\pi h_{sp}) = 0.1$, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$; $(\pi h_d) = 2.0$, $w_d = 1.0 \text{ eV}$, $c_d = 0.0 \text{ eV}$, $|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$;

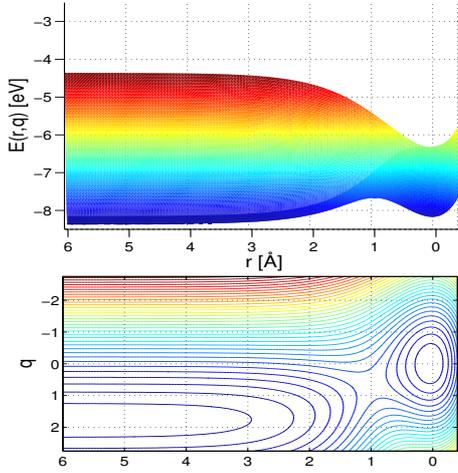
Qualitativ ist schon zu erkennen, dass der horizontale Fall die mit Abstand kleinste Aktivierungsenergie hat. Dies bestätigt Tabelle 2.4. Dort sind die Aktivierungsenergien der verschiedenen Szenarien im d-Band- und wideband-Fall im Vergleich gezeigt.

Tabelle 2.4

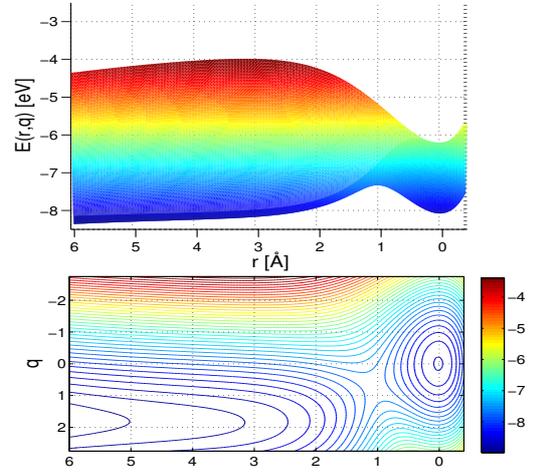
Aktivierungsenergien $E_a = E_{ts} - E_{is}$ der verschiedenen Szenarien im d-Band- (db) und wideband-Fall (wb);

Szenario		Fall 0	Fall 1	Fall 2	Fall 3
db	E_a [eV]	0.502	0.748	0.775	0.818
wb	E_a [eV]	1.187	1.272	1.284	1.297

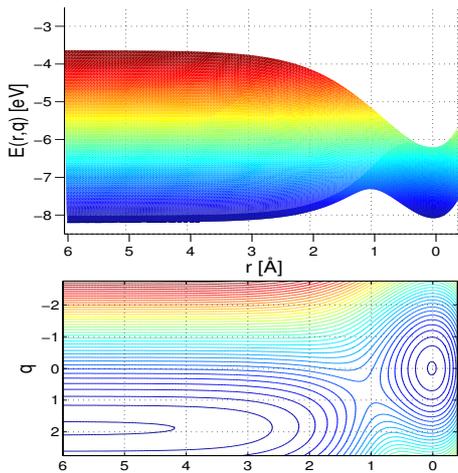
Genau wie im wideband-Fall ist für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch eine horizontale Adsorption des Reaktanden das Reaktionsszenario mit der geringsten Aktivierungsenergie - bei einem vorhandenen d-Band ist der Unterschied jedoch wesentlich größer. Ist, bei den verwendeten Parametern, im wideband-Fall die Aktivierungsenergie der horizontalen Adsorption (Fall 0) nur etwa 7% kleiner, verglichen mit dem linearen Bindungsbruch eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1), so ist bei einem vorhandenen d-Band die Aktivierungsenergie für ein horizontal adsorbiertes Dimer um etwa 50% kleiner im Vergleich zu einer vertikalen Adsorption. So lässt sich folgern, dass für Übergangsmetalle mit d-Bändern nahe am Fermi-Niveau der



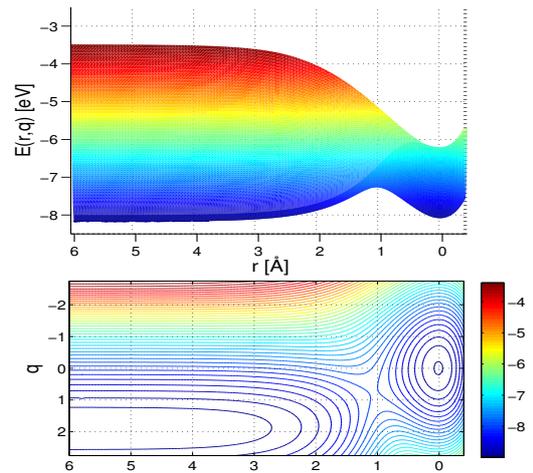
(a) Dimer horizontal (Fall 0)



(b) Dimer vertikal, linearer Bindungsbruch (Fall 1)



(c) Dimer vertikal, horizontaler Bindungsbruch (Fall 2)



(d) Dimer vertikal, vertikaler Bindungsbruch (Fall 3)

Abbildung 2.7

Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen bei vorhandenem d -Band als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q für die verschiedenen Bindungsbruchsszenarien; Die Energiepotentialflächen sind so gedreht, dass die Solvenskoordinate q in die Bildebene zeigt; (Fall 0) bis (Fall 3); Parameter: $\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$, $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}$, $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}$, $d_m^a = 0.0 \text{ \AA}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$, $(\pi h_{sp}) = 0.1$, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$; $(\pi h_d) = 2.0$, $w_d = 1.0 \text{ eV}$, $c_d = 0.0 \text{ eV}$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$;

Anmerkungen: Diese Parameter gelten, soweit nicht anders angegeben, auch für alle folgenden Abbildungen;

Tabelle 2.5

Besetzungszahlen der verschiedenen Szenarien im Grundzustand A_2 (is), im Übergangszustand (ts) und im Endzustand $2A^-$ (fs); d-Band,¹

		(r,q)	$\langle n_{a,+} \rangle$	$\langle n_{a,-} \rangle$	$\langle n_{b,+} \rangle$	$\langle n_{b,-} \rangle$	$\langle n \rangle$
Fall 0	is	(0.05,0)	0.498	0.498	0.498	0.498	1.992
	ts	(1,0.65)	0.670	0.670	0.670	0.670	2.678
	fs	(6,1.8)	0.899	0.899	0.899	0.899	3.596
Fall 1	is	(0,0)	0.499	0.499	0.497	0.497	1.992
	ts	(1.05,0.7)	0.645	0.645	0.735	0.735	2.760
	fs	(6,1.8)	0.899	0.899	0.899	0.899	3.596
Fall 2	is	(0,0)	0.499	0.499	0.497	0.497	1.992
	ts	(1.05,0.75)	0.645	0.645	0.746	0.746	2.782
	fs	(6,1.9)	0.902	0.902	0.988	0.988	3.780
Fall 3	is	(0,0)	0.499	0.499	0.497	0.497	1.992
	ts	(1.05,0.75)	0.638	0.638	0.758	0.758	2.792
	fs	(6,1.9)	0.902	0.902	1	1	3.804

Elektronentransfer mit Bindungsbruch nur dann erfolgt, wenn das Dimer horizontal adsorbiert ist.

Tabelle 2.5 zeigt die Besetzungszahlen für die verschiedenen Szenarien im Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs) im d-Band-Fall.

In Übereinstimmung zum Elektronentransfer mit Bindungsbruch in der wideband-Näherung sind die Gesamtbesetzungen in den nicht-horizontalen Szenarien (Fall 1) bis (Fall 3) im Grund-, Übergangs- und Endzustand größer als für ein horizontal adsorbiertes Molekül/Ion (Fall 0). Der Grund ist wiederum die größere Entfernung eines der Atome (Atom B) zum Metall und der damit verbundenen geringeren Wechselwirkung mit dem Metall. Für die vertikal adsorbierten Dimere (Fall 1) bis (Fall 3) sind die Elektronen verstärkt am Molekül/den Ionen lokalisiert und es wird weniger Elektronendichte auf das Metall übertragen. So ist zum Beispiel im Falle des vertikalen Bindungsbruchs (Fall 3) die Besetzung des „am Ende“ der Reaktion 8 Å vom Metall entfernten Atoms B gleich eins, was einem vollständig einfach negativ geladenen Ion entspricht, das nicht mehr adsorbiert ist.

Insgesamt sind die Gesamtbesetzungen bei vorhandenem d-Band kleiner, die Rück-

¹Aufgrund des zusätzlich vorhandenen d-Bands und dem damit verbundenen größeren Δ ist im Gegensatz zum wideband-Fall keine Aufspaltung der Spinorbitale bei den vertikalen Szenarien zu beobachten.

bindung zum Metall folglich größer. Diese Rückbindung wirkt sich auch insgesamt stabilisierend aus, denn die Energiewerte des Grund-, Übergangs- und Endzustands im d-Band-Fall sind durchweg kleiner als im wideband-Fall (Tabelle 2.6).

In Abbildung 2.8 sind die Konturflächen der Besetzungszahlen für die verschiedenen Fälle bei vorhandenem d-Band gezeigt.

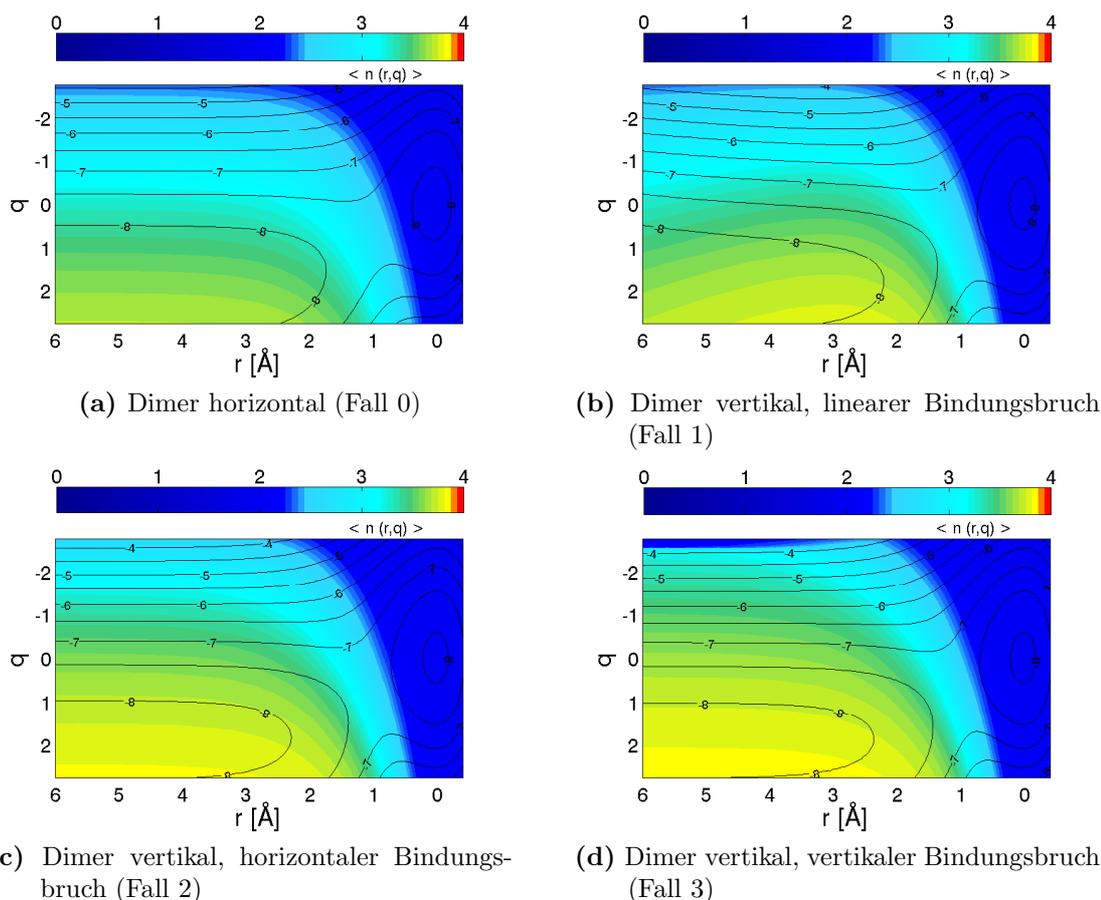


Abbildung 2.8

Konturflächen der Besetzungszahlen $\langle n \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der verschiedenen Bindungsbruchszzenarien; d-Band (Fall 0) bis (Fall 3);

Die unterschiedlichen Besetzungen und Aktivierungsenergien von horizontal und vertikal adsorbierten Dimeren im wideband- und d-Band-Fall lassen sich durch die Betrachtung der Zustandsdichten erklären. Dies wird im folgenden Kapitel gemacht, bevor in Kapitel 3 die Effekte der einzelnen Parameter auf die Reaktion und Aktivierungsenergien genauer untersucht werden.

Tabelle 2.6

Energien [eV] des Grund- (*is*), Übergangs- (*ts*) und Endzustands und Aktivierungsenergie $E_a = E_{ts} - E_{is}$ im wideband- und d-Band-Fall;

		$\langle E_{is} \rangle$	$\langle E_{ts} \rangle$	$\langle E_{fs} \rangle$	E_a
wb	Fall 0	-8.115	-7.032	-8.188	1.083
	Fall 1	-8.064	-6.858	-8.188	1.206
	Fall 2	-8.064	-6.846	-8.106	1.218
	Fall 3	-8.064	-6.826	-8.093	1.238
db	Fall 0	-8.172	-7.670	-8.365	0.500
	Fall 1	-8.085	-7.337	-8.365	0.748
	Fall 2	-8.085	-7.310	-8.198	0.775
	Fall 3	-8.085	-7.267	-8.180	0.818

2.2.2 Zustandsdichte

In den Abbildung 2.9 bis 2.12 sind die Zustandsdichten im Grund-, Übergangs- und Endzustand für die betrachteten Szenarien (Fall 0) bis (Fall 3) gezeigt.

Wie im horizontalen Fall ist auch in allen vertikalen Szenarien im Grundzustand das bindende Molekülorbital unterhalb des Fermi Niveaus und damit besetzt, und das antibindende Orbital oberhalb und damit unbesetzt. Ebenso ist im Bereich des d-Bands ein gewisser Anteil an Elektronendichte lokalisiert (jeweils vergrößert gezeigt in Abb. 2.10 und 2.11). Interessanterweise ist der Anteil an der Gesamtzustandsdichte des Atom *B* größer, obwohl dieses weiter vom Metall entfernten ist. Bei einem Vergleich der Zustandsdichten eines horizontal adsorbierten Moleküls in $d_m^a = 0.0 \text{ \AA}$ und $d_m^a = 2.0 \text{ \AA} = r_{eq}$ Entfernung vom Metall zeigt sich, dass die Zustandsdichte im Bereich des d-Bands umso kleiner ist, je größer der Abstand zum Metall ist. Dies ist aufgrund der damit verbundenen geringeren Wechselwirkung verständlich.

Dass die Verhältnisse in den Fällen der vertikal adsorbierten Dimere umgekehrt sind, zeigt, dass die Einzel-Zustandsdichten den Grundzustand nicht hinreichend beschreiben können, da nicht die einzelnen Atome sondern das Molekül vorliegt und somit die Gesamtzustandsdichte, welche die Molekülorbitale repräsentiert, die zutreffendere Beschreibung darstellt. Nichtsdestoweniger sind die Einzelzustandsdichten $\langle n_a \rangle$ und $\langle n_b \rangle$ der vertikal adsorbierten Dimere auch im Grundzustand verschieden. Dieser Unterschied ist jedoch sehr klein (Abbildung 2.12).

Im Verlauf der Reaktion bewegen sich die Molekülorbitale aufeinander zu. Im Endzustand befinden sich beide unterhalb von E_F und sind folglich besetzt.

Die Änderung der Zustandsdichte im Verlauf der Reaktion zeigt Abbildung 2.13 für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalen Bindungsbruch (Fall 2) an sechs Punkten der Energiepotentialfläche - analog zu Abbildung 2.4 in Kapitel 2.1.2. Im

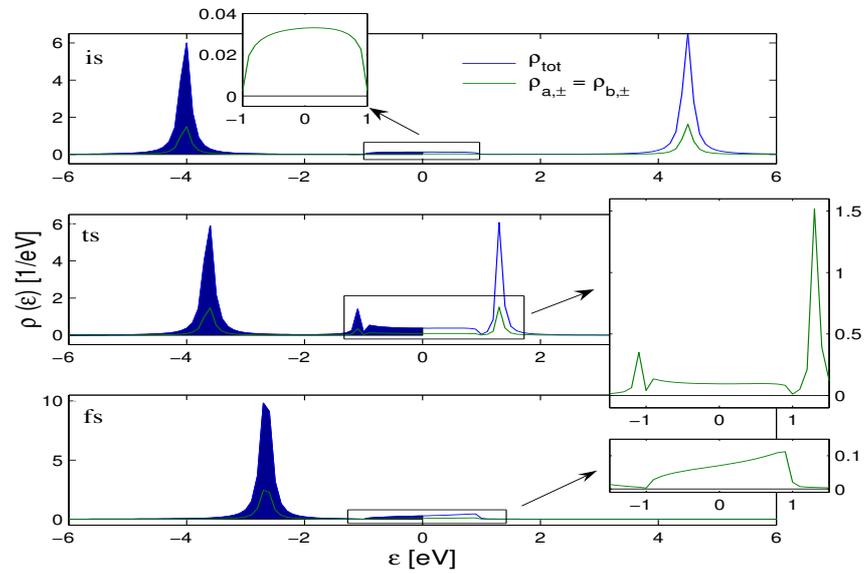


Abbildung 2.9

Die Zustandsdichten ρ als Funktion von ϵ für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) im Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs); d-Band;

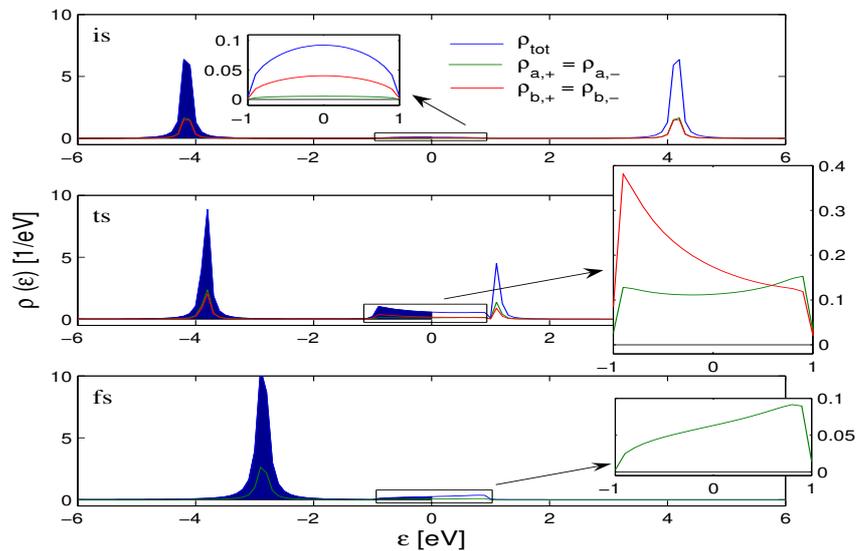


Abbildung 2.10

Die Zustandsdichten ρ als Funktion von ϵ für ein vertikal adsorbiertes Dimer und linearem Bindungsbruch (Fall 1) im Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs); d-Band;

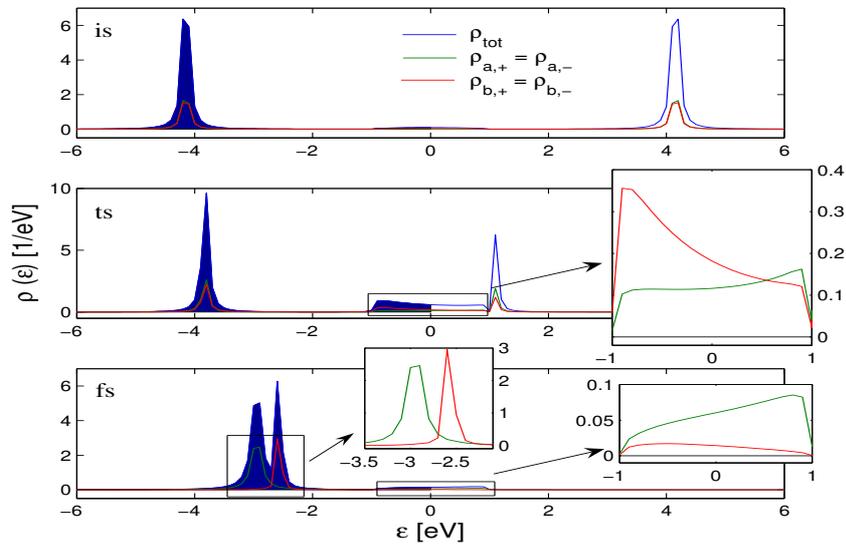


Abbildung 2.11

Die Zustandsdichten ρ als Funktion von ϵ für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalen Bindungsbruch (Fall 2) im Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs); d-Band;

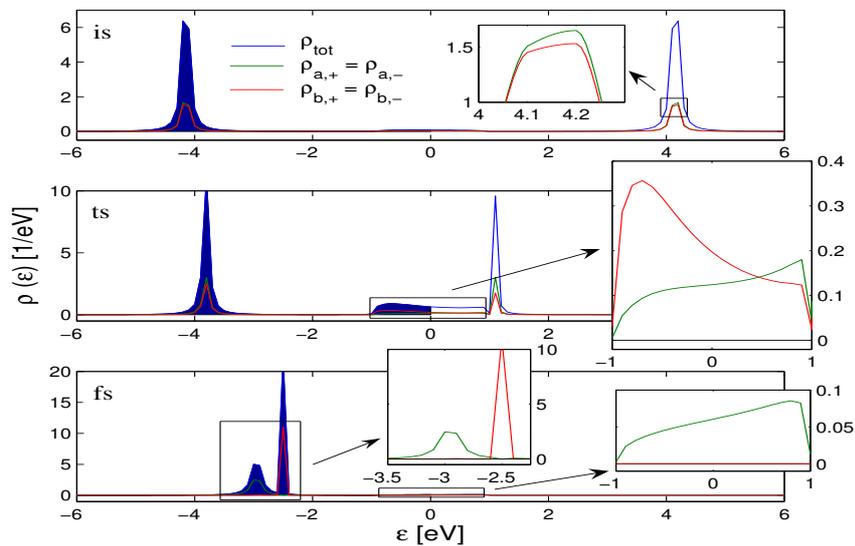


Abbildung 2.12

Die Zustandsdichten ρ als Funktion von ϵ für ein vertikal adsorbiertes Dimer und vertikalem Bindungsbruch (Fall 3) im Grund- (is), Übergangs- (ts) und Endzustand (fs); d-Band;

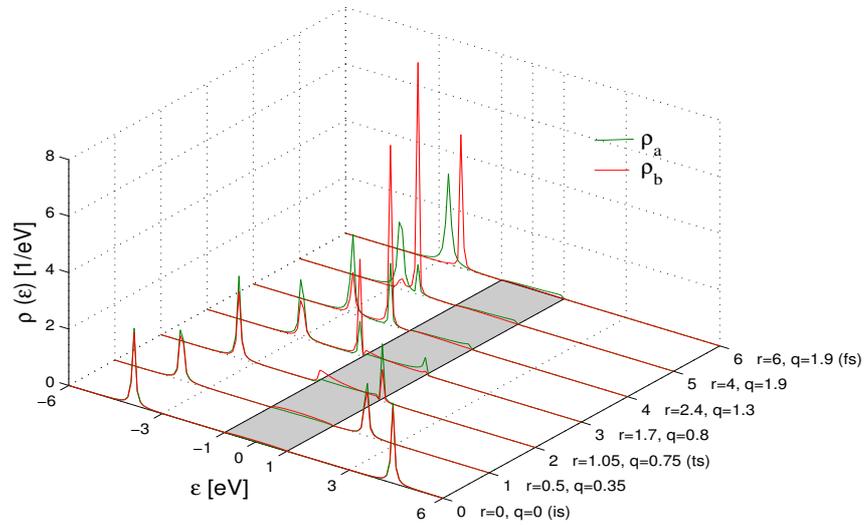


Abbildung 2.13

Die Zustandsdichten ρ_a und ρ_b als Funktion von ϵ für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalem Bindungsbruch (Fall 2) an sechs Punkten auf der Energiepotenti-
alfläche; die Position des d-Bands ist grau hinterlegt.

Gegensatz zum Fall des horizontal adsorbierten Dimers sind hier jedoch die verschie-
denen Einzelzustandsdichten $\langle n_a \rangle$ und $\langle n_b \rangle$ dargestellt.

Der Endzustand des horizontal adsorbierten Dimers (Fall 0) und des vertikal adsor-
bierten Dimers mit linearem Bindungsbruch (Fall 1) ist der gleiche, und damit auch
deren Zustandsdichten.

Die Endzustände der vertikal adsorbierten Dimere (Fall 2) und (Fall 3) zeigen im
Gegensatz zu (Fall 0) und (Fall 1) zwei Maxima unterhalb von E_F , die sich den,
in unterschiedlichem Abstand zum Metall befindlichen, Ionen A^- und B^- zuordnen
lassen. Dabei korrespondiert, wie schon im wideband-Fall, das breite Maximum mit
dem metallnäheren A^- -Orbital und das schmale Maximum mit dem Orbital des Ions
 B^- . Neben diesen Maxima unterhalb von E_F bleibt ebenfalls ein Teil der Elektro-
nendichte der Ionen am d-Band lokalisiert. Für die Ionenorbitale gilt, dass der Anteil
umso kleiner ist, je weiter das Ion vom Metall entfernt ist. So kann für den horizon-
talen Bindungsbruch (Fall 2) im Bereich des d-Bands noch eine Elektronendichte
für das Ion B^- erkannt werden (Abbildung 2.11), während im Fall eines vertikalen
Bindungsbruchs (Fall 3), bei dem sich das Ion B^- „am Ende“ 8.0 Å vom Metall
entfernt befindet, die Elektronendichte am d-Band gleich Null ist (Abbildung 2.12).
Damit ist, wie Tabelle 2.5 bestätigt, das Ion B^- bei einem vertikalen Bindungsbruch
(Fall 3) vollständig einfach negativ geladen und wechselwirkt aufgrund der großen
Entfernung nicht mehr mit dem Metall und kann folglich nicht mehr als adsorbiert

angesehen werden.

Allen Szenarien gemein ist die durch das d-Band hervorgerufene Aufspaltung des antibindenden Orbitals am Übergangszustand, was zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie im Vergleich zu den jeweiligen wideband-Fällen führt (Tabelle 2.4). Im Vergleich der vertikal adsorbierten Dimere (Fall 1) bis (Fall 3) mit dem horizontalen Fall ist jedoch zu erkennen, dass im (Fall 0) im Übergangszustand schon eine kleine Spitze unterhalb des d-Bands vorhanden ist. Die Aufspaltung ist folglich weiter fortgeschritten (Abb. 2.9), da im Fall eines horizontal adsorbierten Dimers die Wechselwirkung zwischen Metall und Molekül am größten ist, da beide Atome den gleichen Abstand zum Metall haben, im Gegensatz zu einem Dimer, das vertikal- oder in jedem anderen Winkel - adsorbiert.

Somit befindet sich im horizontalen Fall ein größerer Anteil des antibindenden Orbitals schon unterhalb von E_F und ist folglich gefüllt, was zu einer größeren Schwächung der Bindung und damit zur Verringerung der Aktivierungsenergie des Bindungsbruchs führt; Fall 0: $E_a \approx 0.5$ eV im Vergleich zu etwa $0.75 - 0.8$ eV für die vertikalen Szenarien (Tabelle 2.4).

Ein weiteres Indiz für die stärkere Wechselwirkung eines horizontal adsorbierten Dimers ist die Position des Übergangszustands auf der Energiepotentialfläche. So ist für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) der früheste Übergangszustand zu beobachten (vgl. die (r, q) -Werte der Übergangszustände in Tabelle 2.5). Dies bedeutet, dass für den Elektronentransferschritt im horizontalen Fall die Bindung weniger gestreckt ($r_{ts} = 1.0$ Å) und die Solvenskonfiguration nicht so stark geändert werden muss ($q_{ts} = 0.65$) wie in den vertikalen Fällen (z.B. Fall 1: $r_{ts} = 1.05$ Å, $q_{ts} = 0.75$).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Falle eines vorhandenen d-Bands ebenfalls die horizontale Adsorption die bevorzugte Konfiguration für einen Elektronentransfer mit Bindungsbruch eines monoatomaren Dimers darstellt. In dieser Konfiguration ist die größtmögliche Wechselwirkung der Molekül- und Atomorbitale mit dem Metall gegeben. Im Vergleich zu wideband-Metallen ist die Bevorzugung einer horizontalen Adsorption bei d-Band-Metallen sogar noch ausgeprägter.

Ein Systemparameter und dessen Effekt auf die Aktivierungsenergie der Reaktion wurde in diesem und den vorhergehenden Kapitel also schon desöfteren erwähnt:

der Abstand des Dimers/der Atome zum Metall: d_m^a beziehungsweise d_m^b ;

Im folgenden Kapitel wird nun auf diesen und auf die weiteren Systemparameter genauer eingegangen und untersucht, welche Auswirkungen eine Änderung derselben auf die Reaktion, die einzelnen Szenarien und v.a. die Aktivierungsenergie haben. Zu den untersuchten Parametern gehören unter anderem die Parameter zur Beschreibung des d-Bands, also die Breite w_d und die damit über die Normierung verknüpfte Höhe h_d und der Wert c_d um den das d-Band zentriert ist, sowie die Parameter, die das Dimer selbst (z.B. D_e) oder die Wechselwirkung zwischen diesem und dem Metall (z.B. $|V_{\text{eff}}|^2$) charakterisieren.

Kapitel 3

Effekte der Parameter auf den Reaktionsverlauf und die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei vorhandenem d-Band

In diesem Kapitel werden die im Modell vorhandenen Parameter variiert und ihr Einfluss auf die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch der Reaktion $A_2 + 2e^- \rightarrow 2A^-$ für die verschiedenen Bindungsbruchszszenarien untersucht.

Die betrachteten Systemparameter sind im einzelnen:

- der Abstand zwischen Molekül und Metall d_m^a ;
- die Kopplungsstärke $|V_{\text{eff}}|^2$;
- die Orbitalenergie ϵ_a , welche zugleich ein Maß für die an der Elektrode angelegte Überspannung η ist;
- die Bindungsstärke des Dimers, charakterisiert durch die Dissoziationsenergie D_e ;
- die Breite w_d und Höhe h_d des d-Bands ;
- die relative Position des d-Bands, ausgedrückt durch c_d ;

Die Variation dieser Größen erfolgt ausgehend von den wie bisher verwendeten, folgenden „Standard-Parameter“, welche soweit nicht anders angegeben auch für die jeweiligen Abbildungen gelten. Diese lauten:

$\lambda_\infty = 0.5 \text{ eV}$, $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.25 \text{ eV}$, $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = U_b = 1.0 \text{ eV}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$,

$$(\pi h_{sp}) = 0.1, w_{sp} = 20.0 \text{ eV}, c_{sp} = 0.0 \text{ eV}; (\pi h_d) = 2.0, w_d = 1.0 \text{ eV}, c_d = 0.0 \text{ eV},$$

$$|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2, |V_{\text{eff},b,sp/d}(d_m^b)|^2 = |V_{\text{eff},a,sp/d}^0|^2 e^{-\frac{d_m^b}{t_m}};$$

3.1 Variation des Abstands zum Metall d_m^a

In Abbildung 3.1 und Tabelle 3.1 ist die Aktivierungsenergie als Funktion des Molekül-Metall-Abstands d_m^a für ein horizontal adsorbiertes Molekül (Fall 0), sowie für die vertikal adsorbierten Moleküle (Fall 1) bis (Fall 3) bei vorhandenem d-Band gezeigt.

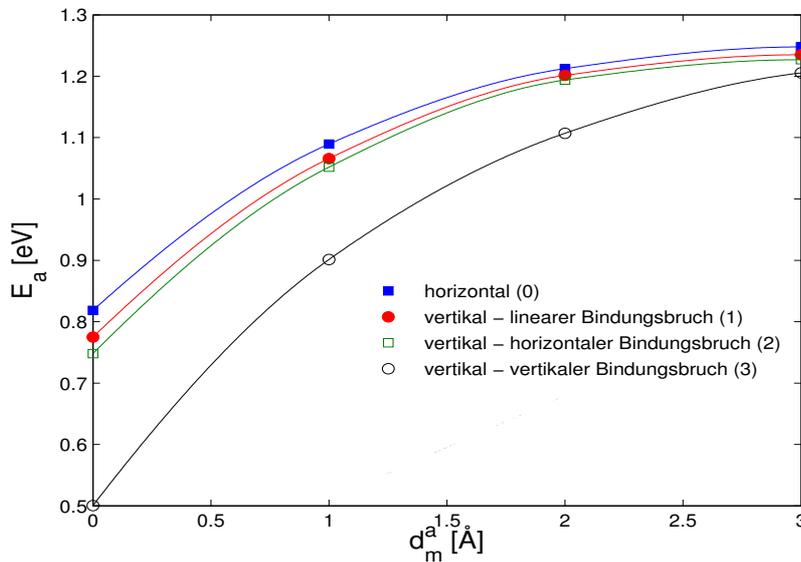


Abbildung 3.1

Aktivierungsenergie als Funktion vom Abstand zum Metall d_m^a für die vier betrachteten Bindungsbruchszzenarien (Fall 0) bis (Fall 3) bei vorhandenem d-Band;

Wie schon in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Abstand des Adsorbens zum Metall zu, wegen der damit verbundenen geringeren Wechselwirkung. Die relative Zunahme ist dabei im Falle des horizontal adsorbierten Dimers am größten.

So nimmt die Aktivierungsenergie für ein vertikal adsorbiertes Dimer und vertikalem Bindungsbruch (Fall 3) zum Beispiel, bei den verwendeten Parametern, um knapp 53% zu, wenn der Abstand von 0 Å auf 3 Å erhöht wird, während für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) die Steigerung über 140% ist. Dies liegt an der sehr geringen Aktivierungsenergie für ein direkt am Metall ($d_m^a = 0$) horizontal adsorbiertes Molekül, denn die Aktivierungsenergien streben für immer größere Abstände gegen den gleichen Grenzwert, unabhängig von der Adsorptionsgeometrie.

Auch ist der katalytische Effekt eines vorhandenen d-Bands hier nochmal verdeutlicht. Im Vergleich mit den Aktivierungsenergien der direkt am Metall adsorbierten

Tabelle 3.1

Aktivierungsenergien E_a [eV] in Abhängigkeit vom Abstand zum Metall d_m^a [Å]

d_m^a [Å] \ Scenario	(Fall 0)	(Fall 1)	(Fall 2)	(Fall 3)
0	0.502	0.748	0.775	0.818
1	0.901	1.052	1.066	1.090
2	1.107	1.194	1.201	1.212
3	1.205	1.227	1.240	1.248

Dimere im wideband-Fall (vgl. Tabelle 2.4) ist die Aktivierungsenergie auch noch bei einer Entfernung von 1 Å zum Metall (Fall 0) - und sogar 2 Å bei den vertikal adsorbierten Dimeren (Fall 1-3) - kleiner, wenn ein d-Band vorhanden ist.

3.2 Variation der Kopplungsstärke $|V_{\text{eff}}|^2$

In den bisherigen Rechnungen wurden die Kopplungsstärken des Moleküls mit dem sp-Band und dem d-Band als gleich angenommen: $|V_{\text{eff},a,\text{sp}}^0|^2 = |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$; Dies ist jedoch eine starke Vereinfachung, da die Wechselwirkung mit verschiedenen Bändern ohne Frage unterschiedlich ist. Es konnte dessen ungeachtet gezeigt werden, dass allein durch das Vorhandensein eines d-Bands die Aktivierungsenergie des Elektronentransfers verringert wird. Auch ist die Aktivierungsenergie im Allgemeinen kleiner, wenn die Kopplungsstärke größer ist, womit die größeren Aktivierungsenergien für die Fälle einer vertikalen Adsorption erklärbar waren.

In diesem Kapitel soll die Kopplungsstärke des d-Bands im Vergleich zum sp-Band verändert werden. In Abbildung 3.2 ist die Aktivierungsenergie als Funktion der Kopplungsstärke $|V_{\text{eff},a,d}^0|^2$ dargestellt. Die Kopplungsstärke zum sp-Band wurde auf $|V_{\text{eff},a,\text{sp}}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$ gesetzt. Die Abbildung zeigt die Kurven für die horizontale Adsorption (Fall 0) und dem linearen Bindungsbruch bei vertikaler Adsorption (Fall 1). Die Aktivierungsenergien der vertikalen Bindungsbruch-Szenarien sind sehr ähnlich, weshalb der besseren Übersicht wegen nur der Fall 1 dargestellt ist. Unabhängig von der Adsorptionsgeometrie nimmt die Aktivierungsenergie exponentiell mit steigender Kopplungsstärke ab, wobei der Abfall für ein horizontal adsorbiertes Dimer steiler ist und schon bei geringeren Kopplungsstärken ein aktivierungsenergie-freier dissoziativer Elektronentransfer stattfindet. Die horizontale Adsorption wird somit bei größeren Kopplungsstärken noch mehr bevorzugt.

Um den Einfluss des d-Bands auf den Elektronentransfer mit Bindungsbruch noch genauer zu untersuchen, wurden die folgenden Rechnungen durchgeführt und die Aktivierungsenergie bestimmt. Zunächst wird dazu nicht die Kopplungsstärke mit dem d-Band, sondern die mit dem sp-Band vergrößert:

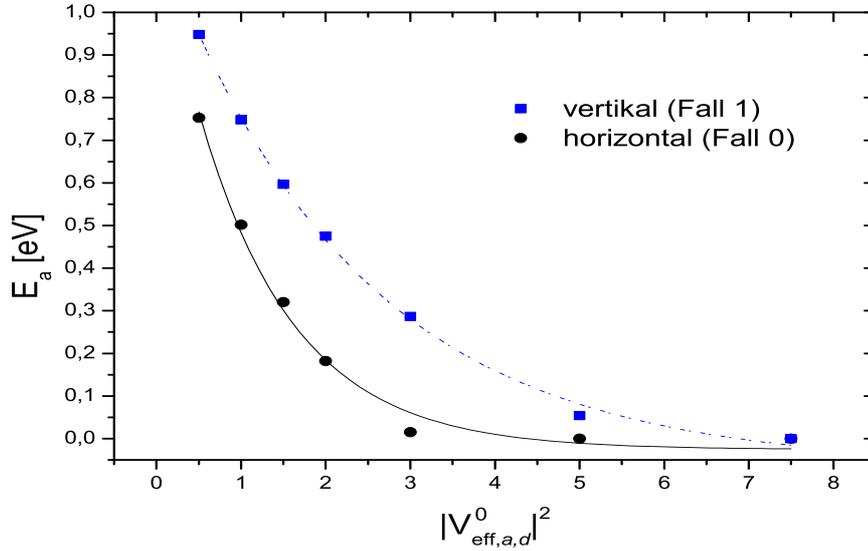


Abbildung 3.2

Aktivierungsenergie als Funktion der Kopplungsstärke $|V_{\text{eff},a,d}^0|^2$ für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) und den linearen Bindungsbruch eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1);

$$|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 2.0 \text{ eV}^2 \text{ und } |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2;$$

Für diese Parameter ergibt sich $E_a = 0.412$ [eV]. Die Aktivierungsenergie ist kleiner im Vergleich zu $|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$, für das sich $E_a = 0.502$ [eV] ergibt.

Nun wird die Kopplung zum d-Band entsprechend vergrößert:

$$|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2 \text{ und } |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 2.0 \text{ eV}^2.$$

Damit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0.182$ [eV].

Die Abnahme der Aktivierungsenergie ist sehr viel größer wenn die Kopplungsstärke zum d-Band vergrößert wird.

Werden beide Kopplungsstärken verdoppelt:

$$|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 2.0 \text{ eV}^2 \text{ und } |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 2.0 \text{ eV}^2;$$

ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0.124$ [eV], welche nicht sehr viel kleiner ist, als wenn nur die Kopplungsstärke zum d-Band erhöht wird.

Noch deutlicher nimmt die Aktivierungsenergie ab, wenn $|V_{\text{eff},a,d}^0|^2$ noch weiter vergrößert wird:

$$|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2 \text{ und } |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 3.0 \text{ eV}^2$$

Nun ist die Aktivierungsenergie $E_a = 0.015$ [eV] sehr klein.

Diese Rechnungen bestätigen erneut den starken Effekt des d-Bands auf den Elektro-

menttransfer mit Bindungsbruch. Die Wechselwirkung mit dem d-Band eines Metalls hat einen größeren Einfluss auf die Aktivierungsenergie, als die Wechselwirkung mit einem sp-Band.

3.3 Variation der Orbitalenergie ϵ_a , beziehungsweise der Überspannung η

Wie in Kapitel 3.5 schon erwähnt, kann eine an der Elektrode angelegte Überspannung durch eine veränderte Orbitalenergie simuliert werden. Im gleichen Kapitel wurde die Orbitalenergie $\epsilon_a = \epsilon_b$ berechnet, bei der ein horizontal adsorbiertes, monoatomares Dimer im Gleichgewicht mit der Elektrode ist und folglich die Überspannung η gleich Null ist. Ausgehend von diesem Gleichgewichtswert von $\epsilon_a = -2.25$ eV wurde die Aktivierungsenergie als Funktion von ϵ_a im d-Band-Fall und im wideband-Fall bestimmt. Abbildung 3.3 zeigt die Kurven, wobei für die vertikalen Szenarien, der besseren Übersicht wegen, exemplarisch der lineare Bindungsbruch verwendet wurde, denn die jeweiligen Aktivierungsenergien unterscheiden sich kaum.

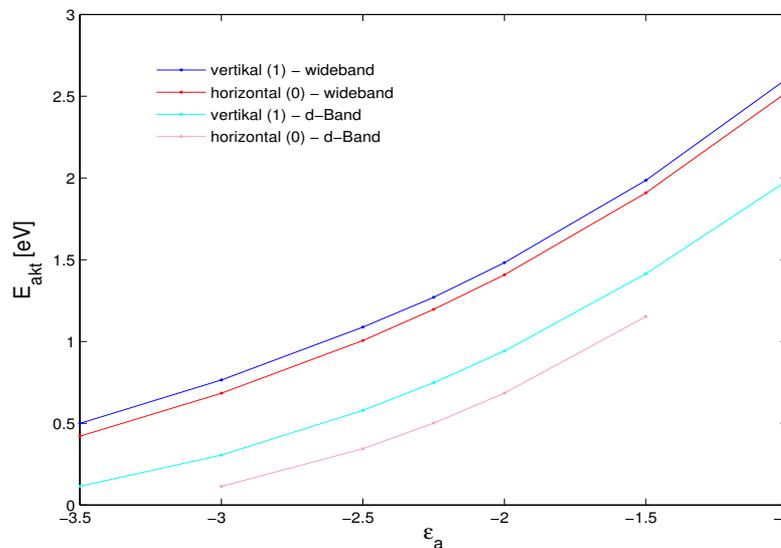


Abbildung 3.3

Aktivierungsenergie als Funktion der Orbitalenergie ϵ_a in der d-Band- und wideband Näherung für ein horizontal (Fall 0) und vertikal adsorbiertes Molekül und linearem Bindungsbruch (Fall 1);

Es ist festzustellen, dass die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch am geringsten für ein horizontal an ein d-Band-Metall adsorbiertes Dimer ist, und am größten für ein vertikal an einem sp-Band-Metall adsorbiertes Dimer. Es ist außerdem zu erkennen, dass der relative Unterschied zwischen den

Aktivierungsenergien der verschiedenen Adsorptionsgeometrien und Metall-Arten weitestgehend unabhängig von ϵ_a und damit von der angelegten Überspannung η ist.

Die Überspannung η ist definiert als:

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (3.1)$$

mit φ_0 gleich dem Gleichgewichtspotential und φ gleich dem angelegten Elektroden-Potential.

Ist die angelegte Spannung größer als φ_0 liegt eine sogenannte anodische Überspannung, $\eta > 0$, vor. Für angelegte Spannungen kleiner als φ_0 ist $\eta < 0$ und wird als kathodische Überspannung bezeichnet. Kathodische Überspannungen beschleunigen kathodische Reaktionen, also Reduktionen wie die hier betrachtete Reaktion $A_2 + 2e^- \rightarrow 2A^-$. Der Grund ist die Verringerung der entsprechenden Aktivierungsenergien aufgrund der Absenkung der entsprechenden Adsorbatorbitale.

Dieser Sachverhalt wird auch hier bestätigt. Für $\epsilon_a < -2.25$ eV, also kathodischer Überspannungen, verringert sich die Aktivierungsenergie der Reduktion und für $\epsilon_a > -2.25$ eV, also anodischer Überspannungen, wird E_a größer.

Die Orbitalenergien, bzw. Überspannungen können jedoch nicht beliebig erhöht oder verringert werden. So ist für ein horizontal adsorbiertes Dimer für $\epsilon_a < -3.25$ eV, und bei den verwendeten Standard-Parametern zum Beispiel, keine Reaktionsbarriere mehr zu beobachten (Abbildung 3.4a). In diesem Fall liegt eine aktivierungsenergiefreie, dissoziative Reaktion vor, in welcher der Elektronentransfer nicht mehr länger der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Andererseits nimmt die Aktivierungsenergie für stärker positive Überspannungen zu, bis letztendlich kein Elektronentransfer und Bindungsbruch mehr stattfinden kann, da nur der stabile Grundzustand eines adsorbierten Dimers vorliegt (Abbildung 3.4b).

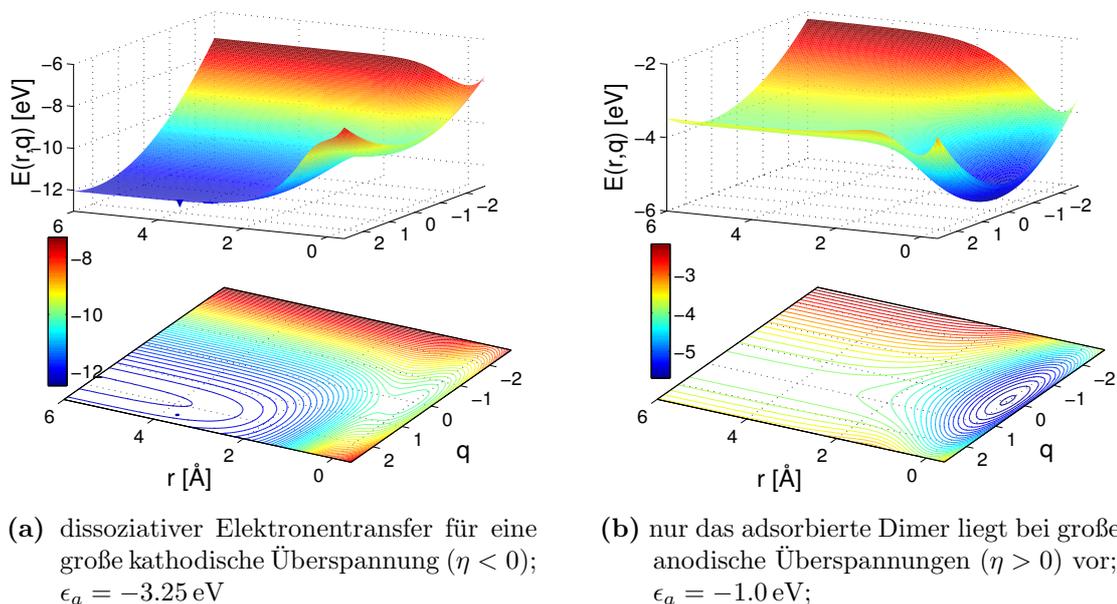
3.4 Variation der Bindungsstärke des Dimers D_e

Wird die Stärke der Bindung über den Systemparameter a variiert, der mit der Dissoziationsenergie über die Beziehung $a = \frac{1}{4D_e}$ verknüpft ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Dissoziationsenergie. Dies ist in Abbildung 3.5 gezeigt, in welcher der horizontale (Fall 0) und, wiederum exemplarisch für alle vertikalen Fälle aufgrund der sehr ähnlichen Aktivierungsenergien, (Fall 1) dargestellt sind.

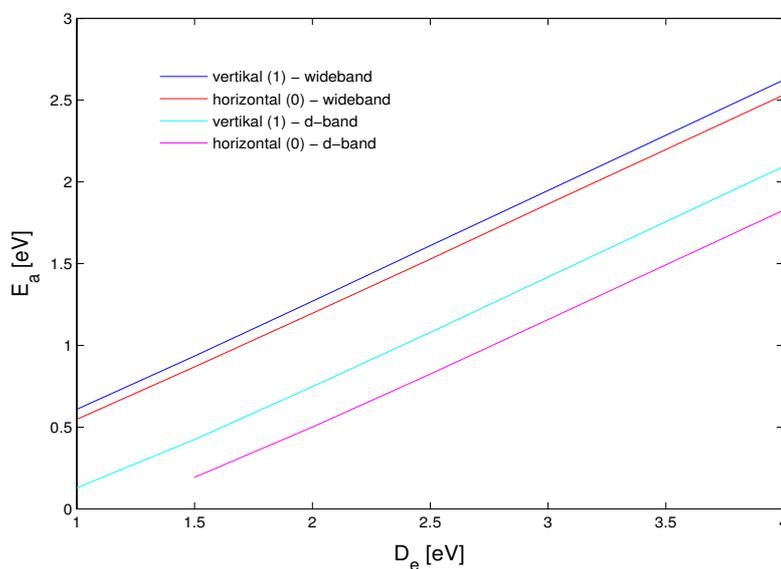
Für die Kurven musste noch berücksichtigt werden, dass sich mit der Dissoziationsenergie auch das Gleichgewichtspotential ändert. Gemäß der Näherungs-Gleichung 3.132:

$$\epsilon(\eta = 0) = 2\lambda - D_e - \frac{3}{4}U \quad (3.2)$$

wurden somit nicht nur die Dissoziationsenergie variiert, sondern auch die ϵ_a , um jeweils einen Gleichgewichtszustand, also eine Überspannung $\eta = 0$, sicherzustellen.

**Abbildung 3.4**

Energiepotentialflächen und Energiekonturflächen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q bei zwei verschiedenen Orbitalenergien ϵ_a für ein horizontal an ein d-Band-Metall adsorbiertes Dimer (Fall 0);

**Abbildung 3.5**

Aktivierungsenergie als Funktion der Dissoziationsenergie D_e in der wideband Näherung und bei vorhandenem d-Band für ein horizontal (Fall 0) und vertikal adsorbiertes Molekül und linearem Bindungsbruch (Fall 1);

$\epsilon_a = \epsilon_b = f(D_e)$ (vgl. Tabelle 3.2);

Die entsprechenden Werte $\epsilon_a = f(D_e)$ sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2

Abhängigkeit der Gleichgewichts-Orbitalenergie ϵ_a von der Dissoziationsenergie D_e entsprechend der Gleichung 3.132;

D_e [eV]	1	1.5	2	2.5	3	4
ϵ_a [eV]	-1.25	-1.75	-2.25	-2.75	-3.25	-4.25

Eine lineare Regression der Kurven liefert die folgenden Funktionen:

$$\text{(Fall 1) - wb : } E_a = 0.673D_e - 0.071; \quad R = 0.9999829 \quad (3.3)$$

$$\text{(Fall 0) - wb : } E_a = 0.662D_e - 0.123; \quad R = 0.9999717 \quad (3.4)$$

$$\text{(Fall 1) - db : } E_a = 0.658D_e - 0.554; \quad R = 0.9997504 \quad (3.5)$$

$$\text{(Fall 0) - db : } E_a = 0.656D_e - 0.804; \quad R = 0.9998576 \quad (3.6)$$

Der lineare Zusammenhang wird durch den Korrelationskoeffizienten R bestätigt.

In Tabelle 3.3 sind die Dissoziationsenergien angegeben, für die $E_a = 0$.

Bei sonst gleichen Parametern findet für Dissoziationsenergien kleiner den angegebenen Werten ein aktivierungsenergiefreier dissoziativer Elektronentransfer statt. Für Dissoziationsenergien darüber ist eine Aktivierungsenergie erforderlich. Somit sind dies Werte ebenfalls Indiz der katalytischen Aktivität von d-Band-Metallen für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch, denn im obigen Beispiel dissoziieren Dimere die horizontal an ein d-Band-Metall adsorbiert sind mit Bindungsenergien kleiner als 1.226 eV spontan, wohingegen im Falle eines sp-Metalls für eine spontane Dissoziation viel kleinere Bindungsenergien von 0.185 eV (horizontal) bzw. 0.105 eV (vertikal) benötigt werden.

3.5 Variation der d-Band-Parameter h_d , w_d und c_d

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Bandstruktur auf den Elektronentransfer mit Bindungsbruch näher untersucht. Wie in den vorhergehenden Kapiteln schon beschrieben verringert sich die Aktivierungsenergie erheblich, wenn ein schmales d-Band vorhanden ist. In diesem Kapitel wird nun systematisch untersucht, welchen

Tabelle 3.3

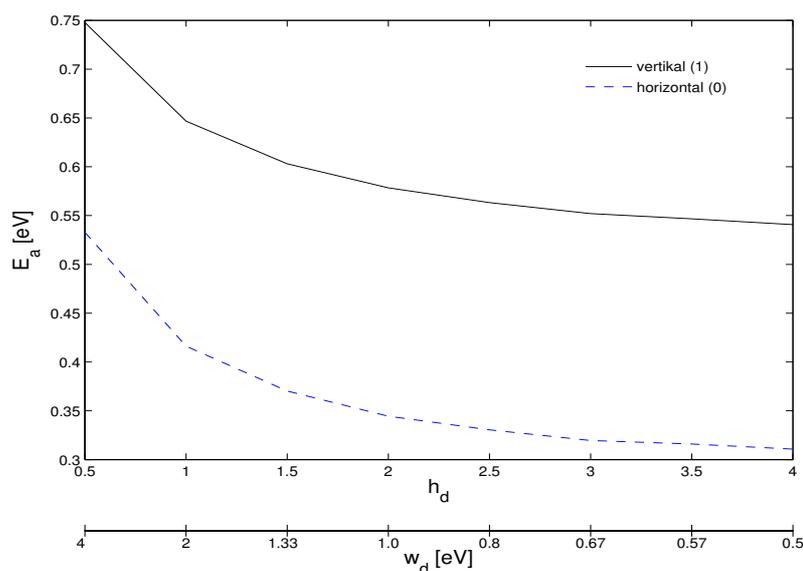
Dissoziationsenergien [eV] der jeweiligen Dimere bei denen $E_{act} = 0$ gilt;

Szenario	(Fall 1) - wb	(Fall 0) - wb	(Fall 1) - db	(Fall 0) - db
D_e [eV]	0.105	0.185	0.842	1.226

Tabelle 3.4

Korrelation zwischen Δ_d^0 und w_d für eine konstante Anzahl Elektronen von π im d-Band;

Δ_d^0 [eV]	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5
w_d [eV]	4	2	1.33	1	0.8	0.67	0.57	0.5	0.44

**Abbildung 3.6**

Aktivierungsenergie als Funktion der Höhe h_d bzw. der Breite w_d des d-Bands für ein horizontal (Fall 0) und ein vertikal adsorbiertes Molekül und linearem Bindungsbruch (Fall 1);

Einfluß die Struktur des d-Bands und dessen Lage relativ zum Fermi-Niveau auf die Aktivierungsenergie hat Zunächst zur Struktur.

3.5.1 Variation der Breite w_d und Höhe h_d des d-Bands

Aufgrund der Normierung der Metall-Zustandsdichten können die Breite und Höhe des d-Bands nicht unabhängig voneinander variiert werden (siehe Kapitel 3.4). Für die verwendete Normierung ergeben sich die in Tabelle 3.4 gezeigten Relationen zwischen der Höhe und Breite des d-Bands.

In Abbildung 3.6 ist die Aktivierungsenergie als Funktion der Höhe, beziehungsweise der Breite des d-Bands für den horizontalen Fall und für den linearen Bindungsbruch (Fall 1), wiederum exemplarisch für die vertikal adsorbierten Dimere, dargestellt.

Wie zu sehen ist, nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmender Höhe und ab-

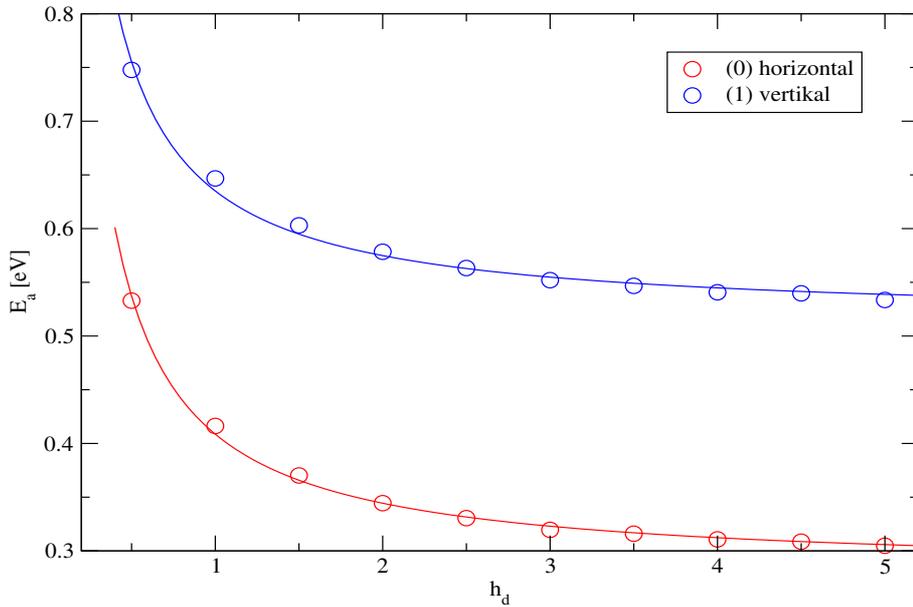


Abbildung 3.7

Aktivierungsenergie als Funktion der Höhe h_d des d-Bands für ein horizontal (Fall 0) und ein vertikal adsorbiertes Molekül und linearem Bindungsbruch (Fall 1) (Kreise) und die entsprechenden Näherungsfunktionen (3.7) und (3.9);

nehmender Breite des d-Bands ab. Es konnte in guter Näherung eine indirekte Proportionalität zwischen der Aktivierungsenergie und der Höhe h_d bzw. eine direkte Proportionalität zwischen E_a und der Breite des d-Bands w_d gefunden werden. Die entsprechenden Näherungsfunktionen für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0) und ein vertikal adsorbiertes Dimer und linearem Bindungsbruch (Fall 1) lauten:

$$E_a(\text{Fall 0}) = 0.128 \frac{1}{\Delta_d^0} + 0.280 \quad (3.7)$$

$$= 0.064 w_d + 0.280 \quad R = 0.998768 \quad (3.8)$$

$$E_a(\text{Fall 1}) = 0.120 \frac{1}{\Delta_d^0} + 0.515 \quad (3.9)$$

$$= 0.060 w_d + 0.515 \quad R = 0.995866 \quad (3.10)$$

und sind in Abbildung 3.7 gezeigt.

Die Aktivierungsenergien laufen jeweils gegen einen Grenzwert; hier 0.515 eV für den linearen Bindungsbruch und 0.280 eV für ein horizontal adsorbiertes Dimer. Dieser stellt die minimale Aktivierungsenergie für ein unendlich hohes und unendlich schmales d-Band dar. Somit ist es nicht möglich, wie im Falle einer genügend negativen Überspannung, allein durch entsprechende Wahl der d-Band-Parameter - bzw. des Metalls - eine dissoziative Adsorption auszulösen. Selbst für den hypothetischen Grenzfall eines unendlich hohen und unendlich schmalen d-Bands ist immer eine

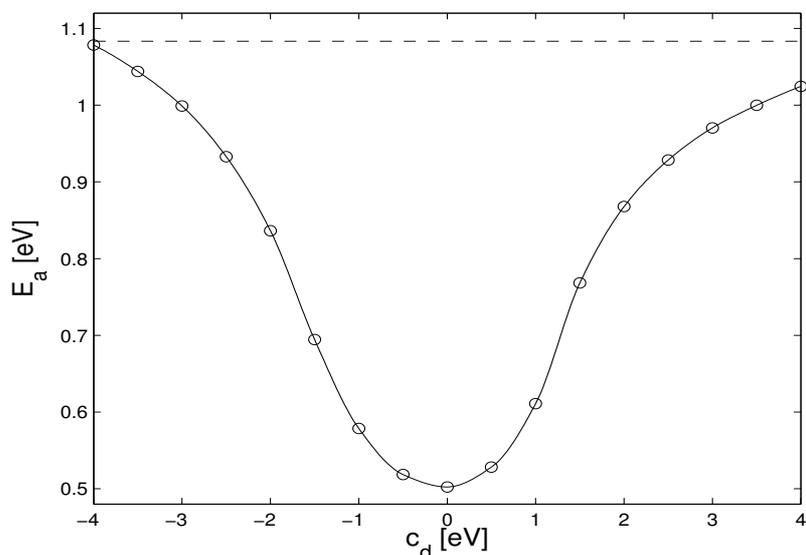


Abbildung 3.8

Aktivierungsenergie als Funktion des d-Band-Zentrums c_d für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0);

Die gestrichelte Linie zeigt die Aktivierungsenergie im entsprechenden wideband-Fall;

gewisse Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch nötig.

Der katalytische Effekt eines schmalen Metall-Bands im Gegensatz zu einem breiten sp-Band ist jedoch klar erkennbar. Nun bleibt noch zu klären welchen Effekt die relative Lage des d-Bands auf die Aktivierungsenergie hat.

3.5.2 Variation des d-Band-Zentrums c_d

Neben der Breite und Höhe des d-Bands wirkt sich ebenso dessen relative Lage auf die Aktivierungsenergie des Elektronentransfers mit Bindungsbruch aus. In Abbildung 3.8 ist diese Abhängigkeit für den horizontalen Fall gezeigt.

Die Aktivierungsenergie ist am geringsten, wenn das d-Band am Fermi-Niveau zentriert ist^{[21][22]}. Dies ist verständlich, denn an dieser Stelle ist die Zustandsdichte des antibindendes Orbitals des Übergangszustands lokalisiert. Und dort bestimmt dessen funktionelle Form, beeinflusst durch die Wechselwirkung mit den Metall-Bändern, die Größe der Aktivierungsenergie der Reaktion.

Für sehr große Werte von $|c_d|$ nähert sich die Aktivierungsenergie der im wideband-Fall.

Die Kurve von E_a ist nicht symmetrisch um $c_d = 0$. Im vorliegenden Beispiel, also für die „Standard-Parameter“, wie $\epsilon_a = -2.25$ eV, $w_d = 1.0$ eV und $(\pi \cdot h_d) = 2.0$

sind die Aktivierungsenergien für $|c_d| < 2.5$ eV kleiner wenn das d-Band unterhalb von E_F zentriert ist, als für ein d-Band-Zentrum auf positiver Seite von E_F . Dieses Verhältnis kehrt sich jedoch für $|c_d| \geq 2.5$ eV um.

Aufgrund der vielschichtigen Korrelationen zwischen den einzelnen Parametern ist eine Erklärung dieses Sachverhalts nicht so ohne weiteres möglich. Prinzipiell kann jedoch festgehalten werden, dass je weiter das d-Band vom Fermi-Niveau entfernt ist, desto geringer ist die Wechselwirkung mit dem antibindenden Molekülorbital, desto geringer folglich die Aufspaltung desselbigen und desto größer ist deshalb die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch. Je nach Parameter kann es aber auch durchaus vorkommen, dass die Aktivierungsenergie für $c_d \neq 0$ am geringsten ist, jedoch wird aus oben angeführten Gründen dieses c_d immer nahe am Fermi-Niveau E_F liegen.

Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Für $\epsilon_a = -2.5$ eV und „Standard-Parametern“ ansonsten, verschiebt sich das Minimum der Aktivierungsenergie zu $c_d = -0.5$ eV. Der Unterschied ist allerdings minimal:

0.345 eV für $c_d = -0.5$ eV im Vergleich zu 0,346 eV für $c_d = 0$.

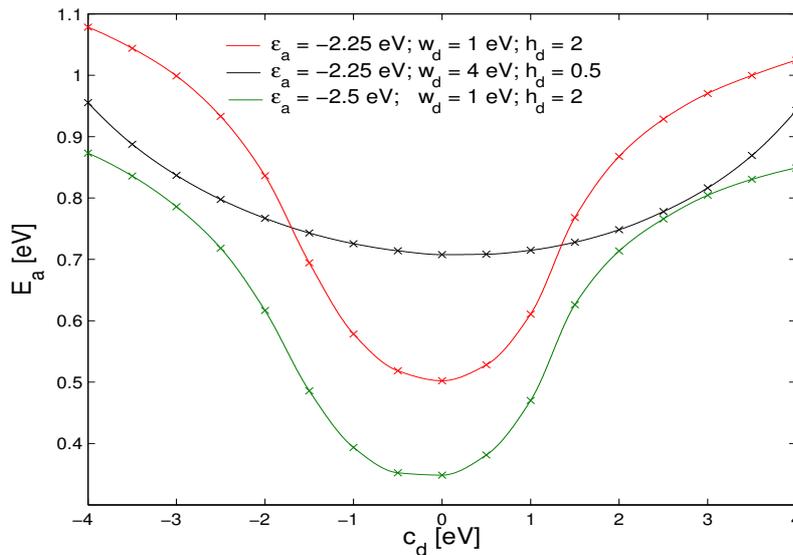


Abbildung 3.9

Aktivierungsenergie für ein horizontal (Fall 0) adsorbiertes Dimer als Funktion des d-Band-Zentrums c_d , sowie bei Variation weiterer Parameter wie angegeben;

Die Aktivierungsenergien sind aufgrund der negativen Überspannung insgesamt alle jeweils kleiner für $\epsilon_a = -2.5$ eV als für $\epsilon_a = -2.25$ eV.

Als weiteres Beispiel für die komplexen Verflechtungen der Parameter sei noch die Kurve für ein breites d-Band in Abbildung 3.9 erwähnt. In diesem Fall verläuft die Kurve von E_a als Funktion von c_d sehr flach und scheint symmetrisch zu c_d zu sein. Die Aktivierungsenergien für positive c_d sind jedoch jeweils marginal kleiner als die

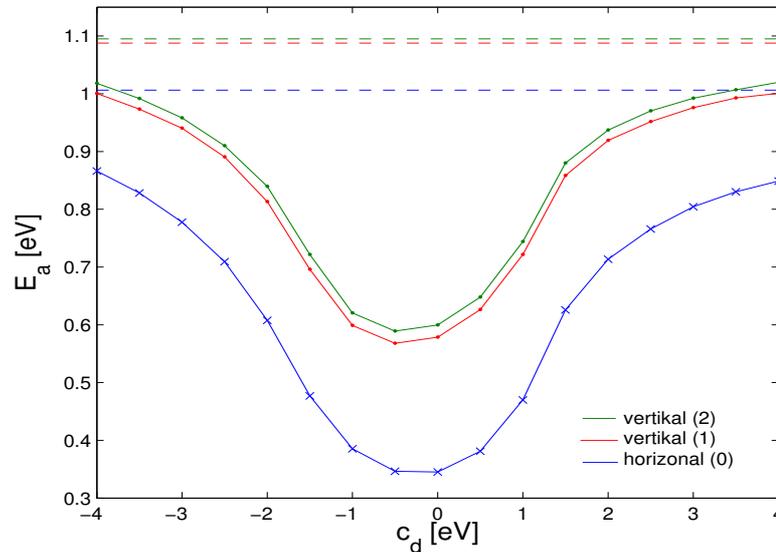


Abbildung 3.10

Aktivierungsenergie als Funktion des d-Band-Zentrums c_d für ein horizontal (Fall 0) und zwei vertikal adsorbierte Dimere ((Fall 1) und (Fall 2)); Die gestrichelte Linie zeigt die Aktivierungsenergien der entsprechenden wideband-Fälle;

Parameter: $\epsilon_a = \epsilon_b = -2.5$ eV;

Aktivierungsenergien der entsprechenden negativen d-Band-Zentren unterhalb von E_F .

Die gleichen komplexen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Parametern gibt es auch für die nicht-horizontal adsorbierten Dimere. Abbildung 3.10 zeigt die Aktivierungsenergien für den horizontalen (Fall 0), sowie für die zwei vertikale Fälle mit linearem und horizontalem Bindungsbruch (Fall 1) und (Fall 2).

Wie beim horizontal adsorbierten Dimer findet sich auch für die vertikal adsorbierten Dimere für eine geringfügig negative Überspannung das Minimum der Aktivierungsenergie bei $c_d = -0.5$ eV. Im Gegensatz zum horizontalen Fall ist der Unterschied sogar etwas ausgeprägter. Ansonsten verhält sich die Aktivierungsenergie als Funktion des d-Band-Zentrums wie im horizontalen Fall, nur eben bei höheren Aktivierungsenergien.

Mit Blick auf die Abbildungen 3.8 bis 3.10 lässt sich feststellen, dass nicht die relative Lage des d-Bands allein die Aktivierungsenergie bestimmt. Vielmehr ist es nötig die gesamte Struktur des Bands, sowie alle anderen Parameter zu betrachten, um eine Vorhersage zur Größe der Aktivierungsenergie, und damit der Reaktivität des Metalls, machen zu können.

Nichtsdestoweniger ist ein, unabhängig von der restlichen Struktur und der anderen Parameter, nahe dem Fermi-Niveau zentriertes d-Band katalytisch aktiver als deut-

lich ober- oder unterhalb E_F liegende d-Bänder. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass sich nahe dem Fermi-Niveau die Zustandsdichte des Übergangszustands befindet und dessen Wechselwirkung mit den Metallbändern die Aktivierungsenergie für die Reaktion beeinflusst.

Kapitel 4

d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB

Wie in Kapitel 1 schon erwähnt, sind in Hinblick auf die katalytische Aktivität von d-Band-Metallen nicht nur Dimere der Form A_2 von Interesse, welche reellen Molekülen wie z.B. H_2 ^[13] entsprechen, sondern auch Heteroatom-Dimere.

Die in Kapitel 3 hergeleiteten Formeln gelten ganz allgemein für Dimere der Form AB . Für ein monoatomares Dimer A_2 gilt $\epsilon_a = \epsilon_b$, sowie $U_a = U_b$ und ist das Dimer zudem horizontal adsorbiert, sind die Chemisorptionsfunktionen ebenfalls gleich; $\Delta_a = \Delta_b$ und $\Lambda_a = \Lambda_b$.

Für ein heteroatomares AB -Molekül sind aufgrund der unterschiedlichen Atomarten diese Parameter verschieden und aufgrund dessen gestaltet sich die Suche nach den „passenden“ Parametern, für die sich eine Energiepotentialfläche ergibt, auf der sowohl das adsorbierte Dimer, als auch die entsprechenden Ionen, beziehungsweise Atome, nach dem Bindungsbruch stabil vorliegen, als schwierig.

Im folgenden Kapitel werden die Überlegungen zur Bestimmung dieser „passenden“ Parameter aufgezeigt, um schließlich in Kapitel 4.2 einige Ergebnisse für die d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB zu zeigen und zu diskutieren.

4.1 Vorüberlegungen zu den Parametern

Wie für das monoatomare Dimer A_2 (vgl. Kapitel 3.5), wird abgeschätzt, für welche Parameter die Systemenergie des Dimers AB , also des Produkts, gleich der Energie der Edukte ist, also der überspannungslose Gleichgewichtsfall vorliegt. Dazu wird wiederum in erster Näherung $\Delta_a = \Delta_b \rightarrow 0$ gesetzt, wodurch außerdem $\Lambda_a = \Lambda_b \rightarrow 0$. Für ein heteroatomares Dimer AB ist jedoch $\epsilon_a \neq \epsilon_b$ und auch $U_a \neq U_b$.

Hier nochmals die Funktionen der Besetzungszahlen $\langle n_{a,\sigma} \rangle$ (3.80):

$$\langle n_{a,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \left[A^\sigma \ln(z - z_1^\sigma) + B^\sigma \ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (4.1)$$

und $\langle n_{b,\sigma} \rangle$ (3.81):

$$\langle n_{b,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \left[B^\sigma \ln(z - z_1^\sigma) + A^\sigma \ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (4.2)$$

sowie der elektronischen Energien $\langle E_{a,\sigma} \rangle$ (3.84):

$$\langle E_{a,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ z_1^\sigma A^\sigma \left[\ln(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 + z_2^\sigma B^\sigma \left[\ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (4.3)$$

und $\langle E_{b,\sigma} \rangle$ (3.85):

$$\langle E_{b,\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ z_1^\sigma B^\sigma \left[\ln(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 + z_2^\sigma A^\sigma \left[\ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (4.4)$$

wobei bei den Energien bereits der erste Term $\operatorname{Im} \left\{ U_c \left(1 - i \frac{\Delta_a - \Delta_b}{\sqrt{C^\sigma}} \right) \right\}$ wegen des Imaginärteils und der Näherung $\Delta_a = \Delta_b \rightarrow 0$ weggelassen wird. Mit letzterer Näherung ergibt sich außerdem für (3.72):

$$z_{1,2}^\sigma = \frac{\tilde{\epsilon}_a^\sigma + \tilde{\epsilon}_b^\sigma}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\tilde{\epsilon}_a^\sigma - \tilde{\epsilon}_b^\sigma)^2 + 4\beta^2} \quad (4.5)$$

z_1 ist die Energie des antibindenden Orbitals und z_2 stellt die Energie des bindenden Orbitals dar. Aufgrund dessen kann auch gesagt werden, analog zu Kapitel 3.2.2.6, dass sich die Besetzung $\langle n_{a,\sigma} \rangle$ aus einem bindenden (bind) und antibindenden (antib) Anteil zusammensetzt:

$$\langle n_{a,\sigma} \rangle = \langle n_{a,\sigma} \rangle^{bind} + \langle n_{a,\sigma} \rangle^{antib} \quad (4.6)$$

mit:

$$\langle n_{a,\sigma} \rangle^{antib} = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ A^\sigma \left[\ln(z - z_1^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (4.7)$$

$$\langle n_{a,\sigma} \rangle^{bind} = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ B^\sigma \left[\ln(z - z_2^\sigma) \right]_{-U_c}^0 \right\} \quad (4.8)$$

Dies gilt ebenso für das Orbital $\langle n_{b,\sigma} \rangle$.

$$\langle n_{b,\sigma} \rangle = \langle n_{b,\sigma} \rangle^{bind} + \langle n_{b,\sigma} \rangle^{antib} \quad (4.9)$$

mit:

$$\langle n_{b,\sigma} \rangle^{antib} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ B^\sigma [\ln(z - z_1^\sigma)]_{-U_c}^0 \} \quad (4.10)$$

$$\langle n_{b,\sigma} \rangle^{bind} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ A^\sigma [\ln(z - z_2^\sigma)]_{-U_c}^0 \} \quad (4.11)$$

Da die beiden Atomorbitale im Molekül jedoch nicht getrennt vorliegen, macht es Sinn diese zu den bindenden und antibindenden Molekülorbitalen zusammenzufassen:

$$\langle n_\sigma \rangle^{antib} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ A^\sigma [\ln(z - z_1^\sigma)]_{-U_c}^0 + B^\sigma [\ln(z - z_1^\sigma)]_{-U_c}^0 \} \quad (4.12)$$

und

$$\langle n_\sigma \rangle^{bind} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ A^\sigma [\ln(z - z_2^\sigma)]_{-U_c}^0 + B^\sigma [\ln(z - z_2^\sigma)]_{-U_c}^0 \} \quad (4.13)$$

Werden nun ebenfalls die Energien (4.3) und (4.4) zusammengefasst, ergibt sich für die elektronische Energie:

$$\langle E_\sigma \rangle = \langle E_{a,\sigma} \rangle + \langle E_{b,\sigma} \rangle = z_1^\sigma \cdot \langle n_\sigma \rangle^{antib} + z_2^\sigma \cdot \langle n_\sigma \rangle^{bind} \quad (4.14)$$

ganz analog zum Ausdruck (3.95) in Kapitel 3.2.2.6 für ein monoatomares Dimer und $\Delta = 0$.

Die Gesamtenergie E_{tot} wird durch Summation über die elektronischen Spinorbitalenergien, sowie dem Korrekturterm der Coulombenergie (3.22):

$$E_c = -U_a \langle n_{a,+} \rangle \langle n_{a,-} \rangle - U_b \langle n_{b,+} \rangle \langle n_{b,-} \rangle \quad (4.15)$$

und der Solvensenergie (3.21):

$$E_s = \lambda q^2 + 2\lambda q (z_a + z_b) - 2\lambda q (\langle n_a \rangle + \langle n_b \rangle) \quad (4.16)$$

mit

$$\langle n_a \rangle = \langle n_{a,+} \rangle + \langle n_{a,-} \rangle \quad (4.17)$$

$$\langle n_b \rangle = \langle n_{b,+} \rangle + \langle n_{b,-} \rangle \quad (4.18)$$

erhalten:

$$E_{tot} = \langle E_\sigma \rangle + \langle E_{-\sigma} \rangle + E_c + E_s \quad (4.19)$$

Die effektiven Orbitalenergien lauten:

$$\tilde{\epsilon}_a^\sigma = \epsilon_a + a\beta^2 + U_a \langle n_{a,-\sigma} \rangle \quad (4.20)$$

$$\tilde{\epsilon}_b^\sigma = \epsilon_b + a\beta^2 + U_b \langle n_{b,-\sigma} \rangle \quad (4.21)$$

da der Solvensanteil aus den effektiven Orbitalenergien herausgezogen wurde und in der Solvensenergie steht.

Die Berechnung der Gesamtenergie der möglichen Produkte-Zustände lässt sich noch

weiter vereinfachen.

Nach dem Bindungsbruch gilt: $r \rightarrow \infty$ und damit $\beta = 0$. Damit ergibt sich für (4.5):

$$z_1^\sigma = \tilde{\epsilon}_a^\sigma \quad \text{und} \quad z_2^\sigma = \tilde{\epsilon}_a^\sigma \quad (4.22)$$

und für (4.12) sowie (4.13):

$$\langle n_\sigma \rangle^{antib} = \langle n_{a,\sigma} \rangle \quad \text{und} \quad \langle n_\sigma \rangle^{bind} = \langle n_{b,\sigma} \rangle \quad (4.23)$$

Daraus folgt für die elektronische Energie eines einzelnen Ions/Atoms:

$$E_{el} = \tilde{\epsilon}_a^\sigma \langle n_{a,\sigma} \rangle + \tilde{\epsilon}_a^{-\sigma} \langle n_{a,-\sigma} \rangle + \tilde{\epsilon}_b^\sigma \langle n_{b,\sigma} \rangle + \tilde{\epsilon}_b^{-\sigma} \langle n_{b,-\sigma} \rangle \quad (4.24)$$

welche der Summe der Produkte aus Orbitalenergie und Besetzung des Orbitals entspricht. Wird diese mit der Coulombenergie zusammengefasst, gilt allgemein für ein einfach besetztes Orbital i :

$$E_i = \epsilon_i + \frac{U_i}{4} \quad (4.25)$$

und für ein zweifach besetztes Orbital:

$$E_i = 2\epsilon_i + U_i \quad (4.26)$$

In Tabelle 4.1 sind die einzelnen Energien der Produkt-Zustände zusammenfassend gezeigt.

Soll der gewünschte Produkt-Zustand elektronisch existieren bzw. stabil sein, dann müssen die jeweils in Tabelle 4.2 in den letzten beiden Spalten angegebenen Bedingungen für die Energien der einzelnen Ion/Atom-Spinorbitale erfüllt sein¹.

Für den Edukt-Zustand AB gilt $q = 0$, also $E_s = 0$. Außerdem ist $r = 0$ und damit $\beta = -2D_e$, also $a\beta^2 = D_e^2$ und $4\beta^2 = 16D_e$.

Es wird weiterhin genähert, dass die Elektronen zwischen A und B gleichverteilt sind, trotz unterschiedlicher Atomorbital-Energien:

$$\langle n_a \rangle = \langle n_b \rangle = 1 \quad \rightarrow \quad \langle n_{a,\sigma} \rangle = \langle n_{a,-\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \langle n_{b,\sigma} \rangle = \langle n_{b,-\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \quad (4.27)$$

Für das bindende und antibindende Orbital gilt:

$$\langle n_\sigma \rangle^{antib} = \langle n_{-\sigma} \rangle^{antib} = 0 \quad \text{und} \quad \langle n_\sigma \rangle^{bind} = \langle n_{-\sigma} \rangle^{bind} = 1 \quad (4.28)$$

Einsetzen dieser Werte in (4.19) liefert nach kurzer Rechnung:

$$E_{AB} = \underbrace{\tilde{\epsilon}_a + \tilde{\epsilon}_b - \sqrt{(\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}_b)^2 + 16(D_e)^2}}_{E_{el}} - \underbrace{\frac{U_a}{4} - \frac{U_b}{4}}_{E_c} \quad (4.29)$$

¹Die Bedingungen $\epsilon_a + \frac{U_a}{4} < 0$ und $2\epsilon_a + U_a < 0$ müssen dementsprechend auch schon für den Fall des monoatomaren Dimers A_2 erfüllt sein. Mit den „Standard-Parametern“ von $U_a = U_b = 1 \text{ eV}$ ist dies für den untersuchten Bereich von $\epsilon_a = \epsilon_b$ jeweils klar erfüllt.

Tabelle 4.1

Besetzungszahlen und Energien der möglichen Produkt-Zustände des Elektronen-transfers mit Bindungsbruch eines Dimers AB. Es gilt jeweils: $z_a = z_b = 1$;

	$\langle n_{a,\pm} \rangle$	$\langle n_a \rangle$	$\langle n_{b,\pm} \rangle$	$\langle n_b \rangle$	$\tilde{\epsilon}_a^\sigma = \tilde{\epsilon}_a^{-\sigma}$	$\tilde{\epsilon}_b^\sigma = \tilde{\epsilon}_b^{-\sigma}$	q
$A^0 B^0$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$\epsilon_a + \frac{U_a}{2}$	$\epsilon_b + \frac{U_b}{2}$	0
$A^0 B^+$	$\frac{1}{2}$	1	0	0	$\epsilon_a + \frac{U_a}{2}$	ϵ_b	-1
$A^- B^+$	1	2	0	0	$\epsilon_a + U_a$	ϵ_b	0
$A^- B^0$	1	2	$\frac{1}{2}$	1	$\epsilon_a + U_a$	$\epsilon_b + \frac{U_b}{2}$	+1
$A^- B^-$	1	2	1	2	$\epsilon_a + U_a$	$\epsilon_b + U_b$	+2
$A^+ B^+$	0	0	0	0	ϵ_a	ϵ_b	-2

	E_{el}	E_c	$E_{el} + E_c$	E_s
$A^0 B^0$	$\epsilon_a + \frac{U_a}{2} + \epsilon_b + \frac{U_b}{2}$	$-\frac{U_a}{4} - \frac{U_b}{4}$	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4} + \epsilon_b + \frac{U_b}{4}$	0
$A^0 B^+$	$\epsilon_a + \frac{U_a}{2}$	$-\frac{U_a}{4}$	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4}$	$-\lambda$
$A^- B^+$	$2\epsilon_a + 2U_a$	$-U_a$	$2\epsilon_a + U_a$	0
$A^- B^0$	$2\epsilon_a + 2U_a + \epsilon_b + \frac{U_b}{2}$	$-U_a - \frac{U_b}{4}$	$2\epsilon_a + U_a + \epsilon_b + \frac{U_b}{4}$	$-\lambda$
$A^- B^-$	$2\epsilon_a + 2U_a + 2\epsilon_b + 2U_b$	$-U_a - U_b$	$2\epsilon_a + U_a + 2\epsilon_b + U_b$	-4λ
$A^+ B^+$	0	0	0	-4λ

mit $\tilde{\epsilon}_i = \tilde{\epsilon}_i^\sigma = \tilde{\epsilon}_i^{-\sigma}$

Durch Einsetzen der effektiven Orbitalenergien ((4.20) und (4.21)) und weiteres Umformen von (4.29) wird der folgende Ausdruck erhalten:

$$E_{AB} = \epsilon_a + \frac{U_a}{4} + \epsilon_b + \frac{U_b}{4} + 2D_e - \sqrt{\left(\epsilon_a - \epsilon_b + \frac{U_a}{2} - \frac{U_b}{2}\right)^2 + 16(D_e)^2} \quad (4.30)$$

Wird dieser Eduktenergie mit der jeweiligen Produktenergie, unter Berücksichtigung der in Tabelle 4.2 angeführten Bedingung gleichgesetzt, kann nach einem der Parameter ϵ_a , ϵ_b , U_a , U_b , D_e oder λ aufgelöst werden. Damit kann z.B. das ϵ_a bestimmt werden, bei dem, unter Vorgabe der anderen Parameter, die Produkt- gleich der Eduktenergie und folglich die Überspannung gleich Null ist, und somit Produkt- und Edukt-Zustand im Gleichgewicht vorliegen - müssten!

Bedauerlicherweise ist dem nicht so. Die bei der Herleitung der Näherungs-Formeln gemachten Annahmen, vor allem für den Edukt-Zustand, wie zum Beispiel die

4 d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB

Tabelle 4.2

Schematische Darstellung der Atomorbital-Energien der Produkt-Zustände relativ zum Fermi-Niveau E_F und der energetischen Bedingungen $E_{el+c}(A)$ und $E_{el+c}(B)$ für ein Vorhandensein derselben, sowie der Gesamtenergie E_{tot} des jeweiligen Produkt-Zustands;

Diagramm	E_{tot}	$E_{el+c}(A)$	$E_{el+c}(B)$
	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4} + \epsilon_b + \frac{U_b}{4}$	$2\epsilon_a + U_a > 0$ $\epsilon_a + \frac{U_a}{4} < 0$	$2\epsilon_b + U_b > 0$ $\epsilon_b + \frac{U_b}{4} < 0$
	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4} - \lambda$	$2\epsilon_a + U_a > 0$ $\epsilon_a + \frac{U_a}{4} < 0$	$2\epsilon_b + U_b > 0$ $\epsilon_b + \frac{U_b}{4} > 0$
	$2\epsilon_a + U_a$	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4} < 0$ $2\epsilon_a + U_a < 0$	$2\epsilon_b + U_b > 0$ $\epsilon_b + \frac{U_b}{4} > 0$
	$2\epsilon_a + U_a + \epsilon_b + \frac{U_b}{4} - \lambda$	$2\epsilon_a + U_a < 0$ $\epsilon_a + \frac{U_a}{4} < 0$	$2\epsilon_b + U_b > 0$ $\epsilon_b + \frac{U_b}{4} < 0$
	$2\epsilon_a + U_a + 2\epsilon_b + U_b - 4\lambda$	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4} < 0$ $2\epsilon_a + U_a < 0$	$\epsilon_b + \frac{U_b}{4} < 0$ $2\epsilon_b + U_b < 0$
	-4λ	$\epsilon_a + \frac{U_a}{4} > 0$ $2\epsilon_a + U_a > 0$	$\epsilon_b + \frac{U_b}{4} > 0$ $2\epsilon_b + U_b > 0$

wideband-Näherung (bzw. wurde ja sogar $\Delta = 0$ gesetzt) oder die der Gleichverteilung der Elektronen im Dimer auf die einzelnen Atome, sind unzureichend, so dass es vorkommen kann, dass trotz Berücksichtigung aller genannter Bedingungen und der Gleichheit der Edukt- und Produktenergien für einen gegebenen Parametersatz nicht beide Zustände auf der Energiepotentialfläche stabil sind. In Kapitel 4.2.1 wird ein Beispiel dafür angeführt.

So stellen die über die obigen Gleichungen bestimmten Parameter lediglich grobe Abschätzungen dar, was zur Folge hat, dass für „schöne“ Energiepotentialflächen die geeigneten Parameter nur durch Ausprobieren gefunden werden können. Auch eine nur kleine Variation der Parameter, ausgehend von einem einmal gefundenen „passenden“ Parameter-Satz kann zu einem grundsätzlich verschiedenen Ergebnis führen, aufgrund der Vielzahl von Relationen der einzelnen Parameter untereinander. Auch dazu sei auf das Kapitel 4.2.1 verwiesen, in dem in einem Beispiel eine kleine Änderung eines Parameters dazu führt, dass damit nur noch der Edukt-Zustand energetisch stabil ist.

Nichtsdestoweniger wurden einige Energiepotentialflächen gefunden, mit denen die Bedeutung der katalytischen Aktivität von d-Band-Metallen, sowie die Auswirkung der Adsorptions- und Bindungsbruchgeometrie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei heteroatomaren Dimeren vom Typ AB genauer untersucht werden können. Dies geschieht im folgenden und letzten Kapitel dieser Arbeit.

4.2 Ergebnisse

Bevor die Energiepotentialflächen des Elektronentransfers mit Bindungsbruch für ein heteroatomares Dimer AB kommen, sei hier noch eine kurze Bemerkung angeführt zu den unterschiedlichen Kopplungsstärken mit denen die einzelnen Atome mit dem Metall wechselwirken. Allgemein gilt:

$$|V_{\text{eff},a}^0|^2 \neq |V_{\text{eff},b}^0|^2 \quad (4.31)$$

Es kann sowohl das Atom A stärker mit dem Metall koppeln, als auch das Atom B . Eine Unterscheidung ist bei einem heteroatomaren Dimer selbst für ein horizontal adsorbiertes Dimer notwendig, da die beiden Atome auch bei gleichem Abständen zum Metall nicht äquivalent sind, denn ihre relativen Orbitalenergien sind unterschiedlich. Adsorbiert das Dimer AB vertikal sind zusätzlich die Kopplungsstärke wegen des unterschiedlichen Abstands zum Metall verschieden. So ist es für die Reaktion nicht unerheblich, ob bei einer vertikalen Adsorption das näher am Metall befindliche Atom A oder das weiter entfernte Atom B die größere „Grund-Kopplungsstärke“ hat.

Dies und der Einfluss der anderen Parameter soll für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch eines heteroatomaren Dimers AB in diesem Kapitel untersucht werden.

4.2.1 Beispielreaktion vom Typ $AB + e^- \rightarrow A^- + B^0$

Von den möglichen Reaktionen, welche sich aus einem Elektronentransfer mit Bindungsbruch eines heteroatomaren Dimers AB ergeben können (vgl. Tabelle 4.1), wurde:



ausgesucht, um ausgehend davon den Einfluss des d-Bands, sowie der Adsorptions- und Bindungsbruchgeometrie auf den Elektronentransfer mit Bindungsbruch eines heteroatomaren Dimers AB zu untersuchen. Zunächst ist diese Reaktion jedoch ein gutes Beispiel für die Komplexität, die bei der Ermittlung der „passenden“ Parameter auftreten kann.

4.2.1.1 Energiepotentialflächen mit genähertem ϵ_a

Gemäß Kapitel 4.1 gilt für die Grundzustandsenergie eines AB -Dimers näherungsweise (4.30):

$$E_{AB} = \epsilon_a + \frac{U_a}{4} + \epsilon_b + \frac{U_b}{4} + 2D_e - \sqrt{\left(\epsilon_a - \epsilon_b + \frac{U_a}{2} - \frac{U_b}{2}\right)^2 + 16(D_e)^2} \quad (4.33)$$

Für den Produktzustand A^-B^0 ist die Energie (Tabelle 4.2):

$$2\epsilon_a + U_a + \epsilon_b + \frac{U_b}{4} - \lambda \quad (4.34)$$

Durch gleichsetzen dieser Energien kann nach einem der Parameter, zum Beispiel ϵ_a , aufgelöst werden, mit dem der Edukt- und Produkt-Zustand gemäß den gemachten Näherungen im Gleichgewicht vorliegen. Der so erhaltene Ausdruck ist jedoch recht lang und wird deshalb, der besseren Übersicht wegen, hier nicht explizit angegeben. Alle anderen Parameter können beliebig gewählt werden, jedoch immer unter Berücksichtigung der in Tabelle 4.2 in den letzten beiden Spalten genannten Bedingungen für die elektronische Existenz des Produkt-Zustands. Die folgenden Werte wurden gewählt:

$$\begin{aligned}\lambda_\infty &= 1.2 \text{ eV} & \text{also } \lambda(d_m^a = 0) &= 0.6 \text{ eV} \\ \epsilon_b &= -1.25 \text{ eV} & U_a &= 2 \text{ eV} & U_b &= 4 \text{ eV} \\ D_e &= 0.8 \text{ eV} & \text{also } a &= 0.3125 \text{ eV}^{-1}\end{aligned}\quad (4.35)$$

Damit ergibt sich für ϵ_a :

$$\epsilon_a = -5.16 \text{ eV}, \quad (4.36)$$

womit die in Tabelle 4.2 angegebenen Bedingungen erfüllt sind. Die weiteren Parameter lauten:

$$\begin{aligned}d_m^a &= 0.0 \text{ \AA} & r_{eq} &= 2.0 \text{ \AA} \\ (h_{sp} \cdot \pi) &= 0.1 & w_{sp} &= 20 \text{ eV} & c_{sp} &= 0 \text{ eV} \\ (h_d \cdot \pi) &= 2.0 & w_{sp} &= 1 \text{ eV} & c_d &= 0 \text{ eV} \\ |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 &= |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2 \\ |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 &= |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.2 \text{ eV}^2\end{aligned}\quad (4.37)$$

Mit diesen Werten ergibt sich die in Abbildung 4.1 als Konturliniendiagramm gezeigte Energiepotentialfläche für ein horizontal adsorbiertes Dimer AB .

Wie zu sehen ist, gibt es für diese Parameter keinen stabilen Edukt-Zustand, sondern es findet eine aktivierungsenergieleose, dissoziative Reduktion statt, Edukt und Produkte sind folglich nicht im Gleichgewicht. Der Edukt-Zustand kann dennoch analysiert werden. In Abbildung 4.2 sind die Spinorbitale $\langle n_{a,+} \rangle$ und $\langle n_{b,+} \rangle$ mit Isolinen der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q (die entsprechenden $(-\sigma)$ -Orbitale sind gleich), sowie die Besetzungszahlen des Produkt-Zustands A^-B^0 in Tabelle 4.3 dargestellt.

Wie Tabelle 4.3 zeigt, ist die Ladung des Ions A nicht genau -1 , sondern geringfügig kleiner. Dies lässt sich mit einer - wie in den vorherigen Kapiteln schon auftretenden - Rückbindung des adsorbierten Ions auf das Metall erklären. Das Atom B hingegen, welches neutral sein sollte, hat eine geringe partielle Ladung von -0.16 . Auf der Suche nach einer Erklärung dieser partiellen Ladung wird eine Rechnung mit ausgeschaltetem d-Band durchgeführt, wozu $h_d = 0$ gesetzt wird und die sonstigen Parameter unverändert bleiben. Damit werden die in Tabelle 4.4 gezeigten Besetzungszahlen erhalten (die Potentialfläche hat ebenfalls nur den stabilen Edukt-Zustand).

Nun ist der Produkt-Zustand ein „eindeutiges“ $A^- + B^0$. Es lässt sich somit folgern,

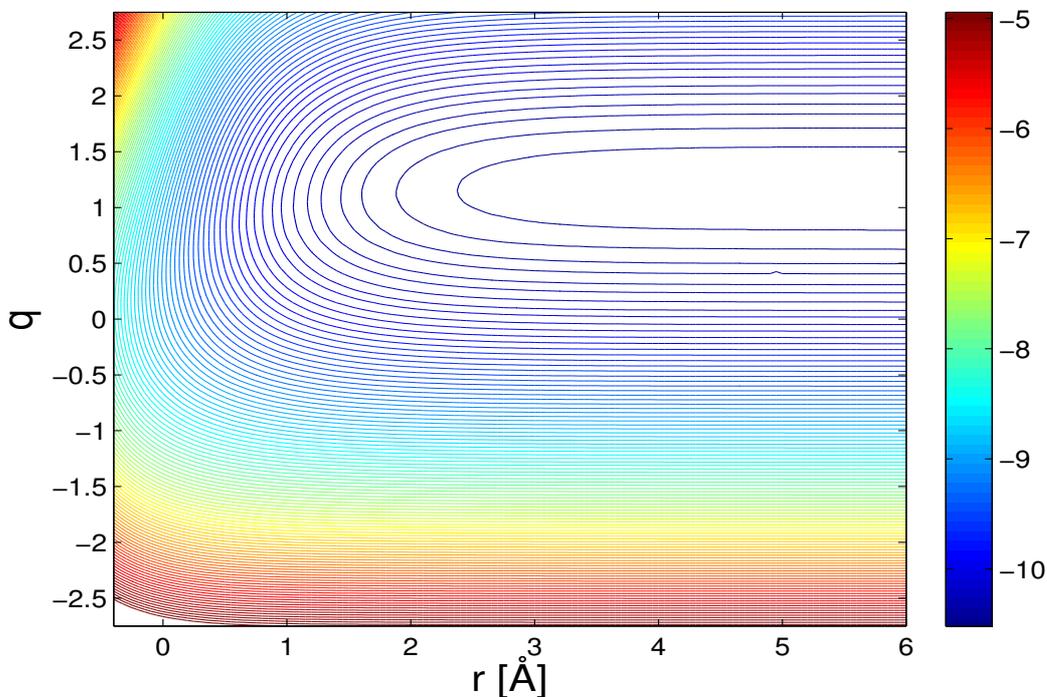


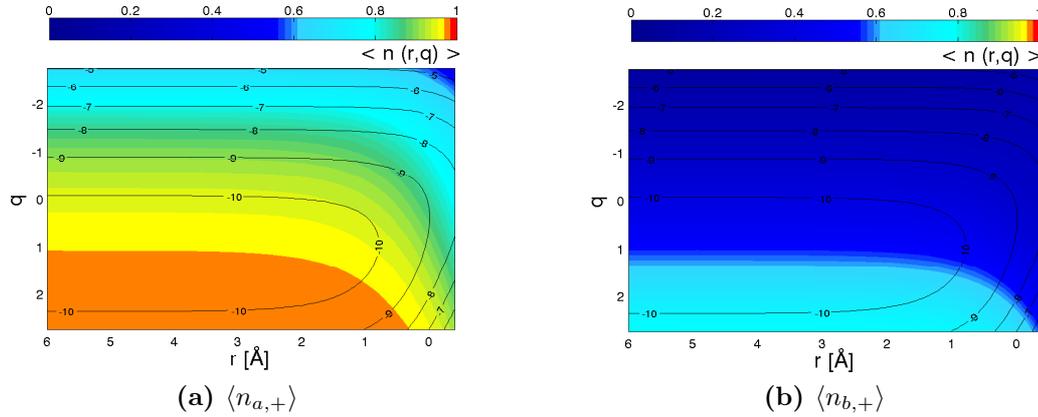
Abbildung 4.1

Konturliniendiagramm der Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$;

Parameter: $\lambda_\infty = 1.2 \text{ eV}$, $\epsilon_a = -5.16 \text{ eV}$, $\epsilon_b = -1.25 \text{ eV}$, $a = 0.3125 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = 2 \text{ eV}$, $U_b = 4.0 \text{ eV}$, $d_m^a = d_m^b = 0.0 \text{ \AA}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$, $(h_{sp} \cdot \pi) = 0.1$, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$, $(h_d \cdot \pi) = 2.0$, $w_d = 1 \text{ eV}$, $c_d = 0 \text{ eV}$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$, $|V_{eff,b,sp}^0|^2 = |V_{eff,b,d}^0|^2 = 1.2 \text{ eV}^2$;

dass aufgrund der größeren Wechselwirkung des Dimers mit dem Metall bei vorhandenem d-Band auch ein Elektronentransfer zum Atom B stattfindet. Im folgenden werden deshalb Endzustände mit einer geringen Partialladung am Atom B trotzdem als $A^- B^0$ -Zustand bezeichnet.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass mit dem berechneten Wert von ϵ_a für welchen sich ein Gleichgewicht zwischen Edukt- und Produkt-Zustand einstellen sollte kein stabiler Grundzustand eines adsorbierten AB -Moleküls ermittelt werden konnte. Dies legt die Vermutung nahe, dass die gemachten Näherungen, vor allem für das adsorbierte Dimer, unzureichend sind und so mindestens ein Parameter dahingehend variiert werden muss, um den Grundzustand zu stabilisieren. Dies wird im nächsten

**Abbildung 4.2**

Konturflächen der Spinorbital-Besetzungszahlen $\langle n_{a,+} \rangle$ und $\langle n_{b,+} \rangle$ mit Isolinien der zugehörigen Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; Parameter wie in Abbildung 4.1;

Tabelle 4.3

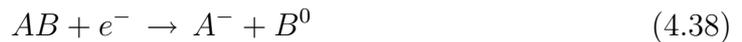
Besetzungszahlen des End-Zustands $A^- B^0$ der Reduktion eines horizontal adsorbier-ten Dimers AB und entsprechende Ladung der Ionen; Parameter wie in Abbildung 4.1;

(r,q)/Ladung	$\langle n_{a,+} \rangle$	$\langle n_{a,-} \rangle$	$\langle n_{b,+} \rangle$	$\langle n_{b,-} \rangle$	$\langle n \rangle$
(6, 1.15)	0.970	0.970	0.579	0.579	3.098
Ladung	-0.94		-0.16		-1.1

Kapitel durchgeführt.

4.2.1.2 Energiepotentialflächen durch weitere Parametervariation

Im vorhergehenden Kapitel wurde eine erste Näherung für die Parameter gemacht, die benötigt werden, um die Reaktion



zu realisieren. Jedoch konnte noch kein stabiler Grundzustand auf der Energiepotentialfläche erzeugt werden.

Eine Möglichkeit um den adsorbierten Grundzustand zu stabilisieren, besteht darin den Bindungsbruch zu erschweren. Dies kann auf mehrere Arten geschehen; z.B. einer Verringerung der Wechselwirkung mit dem Metall, oder einer Stärkung der Bindung. Letzteres wurde zunächst ausprobiert. Durch sukzessive Erhöhung der Dissoziationsenergie D_e konnte eine Energiepotentialfläche gefunden werden, bei der sowohl der

4 d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB

Tabelle 4.4

Besetzungszahlen² des End-Zustands A^-B^0 der Reduktion eines horizontal adsorbier-
ten Dimers AB und entsprechende Ladung der Ionen; Parameter wie in Abbildung
4.1, außer: $h_d = 0$;

(r,q)/Ladung	$\langle n_{a,+} \rangle$	$\langle n_{a,-} \rangle$	$\langle n_{b,+} \rangle$	$\langle n_{b,-} \rangle$	$\langle n \rangle$
(6,1)	0.994	0.994	0.023	0,986	2.997
Ladung	-0.99		-0.01		-1

Tabelle 4.5

Besetzungszahlen und Energien im Grund-, Übergangs- und Endzustand der Reduk-
tion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$, sowie der Aktivierungs-
energie $E_a = E_{ts} - E_{is}$;
(Parameter wie in Abbildung 4.3)

	(r,q)	$\langle n_{a,\pm} \rangle$	$\langle n_{b,\pm} \rangle$	$\langle n \rangle$	$\langle E \rangle$	E_a
is	(0.25,0.05)	0.735	0.298	2.066	-10.267	
ts	(0.9,0.35)	0.850	0.357	2.415	-10.173	0.095
fs	(6,1.15)	0.970	0.579	3.098	-10.573	
Ladung	fs	-0.94	-0.16	-1.10		

End-, als auch der Grundzustand, vorliegen. In Abbildung 4.3 ist diese Energiepo-
tentialfläche und der dazu geänderte Parameter $a = \frac{1}{4D_e}$ gezeigt. Die Bedingungen
aus Tabelle 4.2 sind damit weiterhin erfüllt, da die Dissoziationsenergie in diese nicht
eingeht. Die Erhöhung von $D_e = 0.8 \text{ eV}$ auf $D_e = 2.0 \text{ eV}$ bewirkt eine Absenkung des
Grundzustands um etwa 1 eV (vgl. (4.30)), wodurch dieser nun ebenfalls als stabiles
Minimum auf der Energiepotentialfläche vorliegt.

Die Ergebnisse der Analyse der Energiepotentialfläche und der zugehörigen Beset-
zungszahlen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Ein Vergleich der Tabellen 4.3 und 4.5 zeigt, dass der Endzustand gleich ist, un-
abhängig von der Größe der Dissoziationsenergie. Dies ist verständlich, da D_e keine
Eigenschaft des Endzustands ist.

Die erhaltene Aktivierungsenergie $E_a = 0.095 \text{ eV}$ ist sehr klein, nichtsdestoweniger
ist ein Übergangszustand nun vorhanden.

Wie am Anfang des Kapitels schon erwähnt, ist es für die Reaktion von belang

²Aufgrund der bei ausgeschaltetem d-Band geringeren Δ -Werte ist eine Aufspaltung der Spin-
orbitale des Atoms B zu beobachten

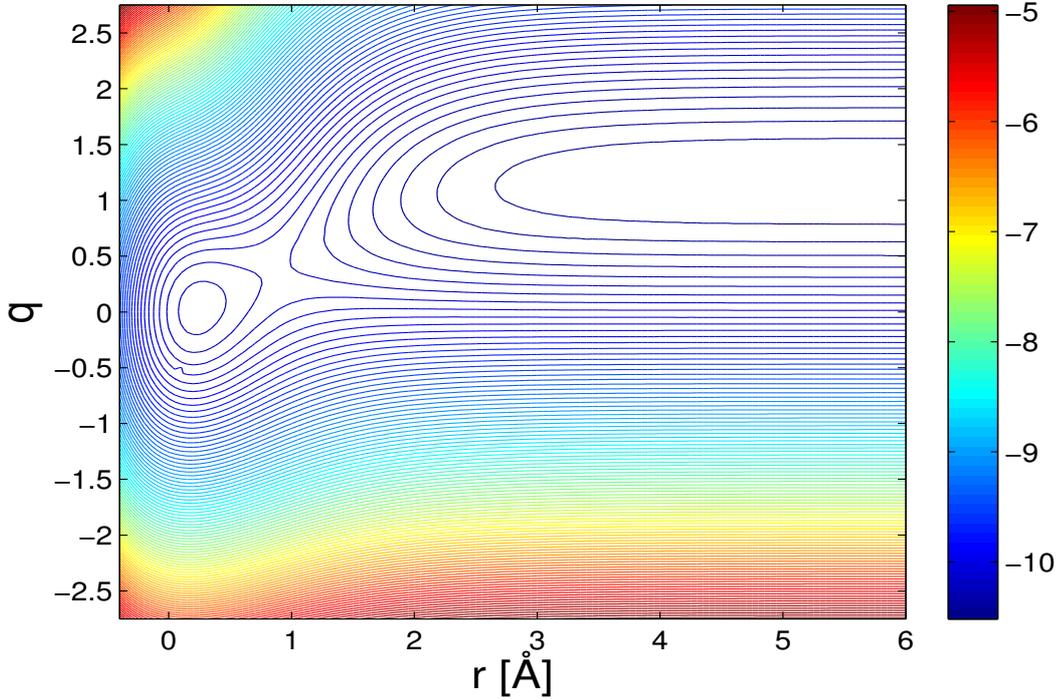


Abbildung 4.3

Konturliniendiagramm der Energiepotentialfläche als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$;

Parameter wie in Abbildung 4.1, außer: $a = 0.125 \text{ eV}^{-1}$, also $D_e = 2.0 \text{ eV}$;

welches der beiden Atome stärker mit dem Metall koppelt. Deshalb wird noch eine zweite Rechnung mit ansonsten gleichen Parametern durchgeführt, nur dass nun gilt:

$$|V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.2 \text{ eV}^2 \quad (4.39)$$

$$|V_{\text{eff},b,sp}^0|^2 = |V_{\text{eff},b,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2 \quad (4.40)$$

also dass nun das Atom A, welches die stärker negative Orbitalenergie besitzt stärker mit dem Metall koppelt. Tabelle 4.6 fasst die Ergebnisse dieser Rechnung zusammen, die erhaltene Potentialfläche sieht qualitativ wie die vorherige aus und wird deshalb nicht extra gezeigt.

Im Vergleich zur vorherigen Rechnung ist die Aktivierungsenergie größer. Auf den ersten Blick scheint dies verwunderlich, da doch das dem Metall örtlich nähere Atom A nun stärker koppelt. Doch nicht die örtliche Nähe ist der entscheidende Faktor, sondern die relative Lage der Orbitalenergien zum Fermi-Niveau. Das Atom A koppelt zwar stärker, aber dessen Orbitalenergie liegt viel tiefer ($\epsilon_a = -5.16 \text{ eV}$) als die Orbitalenergie des Atoms B ($\epsilon_b = -1.25 \text{ eV}$) und ist damit weiter vom Fermi-Niveau entfernt. Die Kopplungsstärke des Atoms B wurde also verringert und wie

4 d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB

Tabelle 4.6

Besetzungszahlen und Energien im Grund-, Übergangs- und Endzustand der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$, sowie der Aktivierungsenergie $E_a = E_{ts} - E_{is}$; $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.2 \text{ eV}^2$ und $|V_{eff,b,sp}^0|^2 = |V_{eff,b,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$; (sonstige Parameter wie in Tabelle 4.5)

	(r,q)	$\langle n_{a,\pm} \rangle$	$\langle n_{b,\pm} \rangle$	$\langle n \rangle$	$\langle E \rangle$	E_a
is	(0.2,0)	0.721	0.293	2.029	-10.261	
ts	(0.95,0.4)	0.848	0.363	2.422	-10.124	0.137
fs	(6,1.2)	0.964	0.592	3.111	-10.473	
Ladung	fs	-0.93	-0.18	-1.11		

schon mehrfach gezeigt ist der entscheidende Schritt für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch, wenn im Übergangszustand das antibindende Orbital des Dimers das Fermi-Niveau passiert und Elektronen aufnimmt. Dieses antibindende Orbital ist gemäß der Molekülorbital-Theorie energetisch dem Atomorbital ϵ_b ähnlicher. Somit verringert eine geringere Kopplungsstärke von Atom B die Wechselwirkung mit der Elektrode und folglich steigt die Aktivierungsenergie für die Reaktion.

4.2.2 Bedeutung der Adsorptionsgeometrie bei der Reaktion $AB + e^- \rightarrow A^-B^0$

Alle bisher gezeigten Ergebnisse haben gemeinsam, dass immer eine horizontale Adsorption die geringste Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch hat. Dies ist für ein monoatomares Dimer A_2 verständlich, da die beiden Atome prinzipiell die gleiche Wechselwirkung mit dem Metall eingehen. Für ein heteroatomares Dimer gilt dies nicht mehr, weshalb in Betracht gezogen wurde, dass eventuell ein Parametersatz existiert, bei dem die Aktivierungsenergie für ein vertikal adsorbiertes Dimer geringer ist. In der Tat konnten durch Ausprobieren Parameter gefunden werden, bei denen für eine vertikale Adsorption und linearem Bindungsbruch die Aktivierungsenergie am geringsten ist.

Ausgehend von der Beispielreaktion $AB + e^- \rightarrow A^-B^0$ wird in diesem Kapitel dieser Fall vorgestellt.

Dies zeigt abermals wie stark der Reaktionsverlauf von den verschiedenen Parameter abhängt und das immer das gesamte System berücksichtigt werden muss, um Voraussagen bezüglich der Reaktion treffen zu können.

4.2.2.1 Vertikale Adsorption bevorzugt

Wie schon erwähnt, konnte ein Parametersatz gefunden werden, bei dem der lineare Bindungsbruch eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1) die geringste Aktivierungsenergie hat. Diese Parameter sind:

$$\begin{aligned}
 \lambda_\infty &= 1.0 \text{ eV} & d_m^a &= 0.0 \text{ \AA} & \text{also } \lambda(d_m^a = 0) &= 0.5 \text{ eV} \\
 \epsilon_a &= -2.0 \text{ eV} & \epsilon_b &= -1.5 \text{ eV} \\
 U_a &= 2 \text{ eV} & U_b &= 4 \text{ eV} \\
 r_{eq} &= 2.0 \text{ \AA} & D_e &= 1 \text{ eV} & \text{also } a &= 0.250 \text{ eV}^{-1} \\
 (h_{sp} \cdot \pi) &= 0.1 & w_{sp} &= 20 \text{ eV} & c_{sp} &= 0 \text{ eV} \\
 (h_d \cdot \pi) &= 2.0 & w_{sp} &= 1 \text{ eV} & c_d &= 0 \text{ eV} \\
 |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 &= |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 & &= 1.0 \text{ eV}^2 \\
 |V_{\text{eff},b,sp}^0|^2 &= |V_{\text{eff},b,d}^0|^2 & &= 0.5 \text{ eV}^2
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

und gelten, soweit nicht anders angegeben als „Standard-Parameter“ in diesem Abschnitt.

In Abbildung 4.4 sind die Konturliniendiagramme der Energiepotentialflächen der betrachteten Bindungsbruchszenarien (Fall 0) bis (Fall 3) gezeigt.

Wie bereits der optische Vergleich der Energiepotentialflächen der verschiedenen Szenarien zeigt, ist bei den gegebenen Parametern für ein horizontal adsorbiertes Dimer kein stabiler Produktzustand vorhanden. Adsorbiert das Dimer jedoch zu Beginn der Reaktion vertikal an die Metalloberfläche, dann gibt es einen Übergangszustand. Die Aktivierungsenergie der drei vertikalen Szenarien ist dabei am geringsten für den vertikalen Bindungsbruch, was in Tabelle 4.7 nochmals zusammenfassend gezeigt ist. Die Ladung für das Anion A^- ist jedoch noch geringer wie

4 d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB

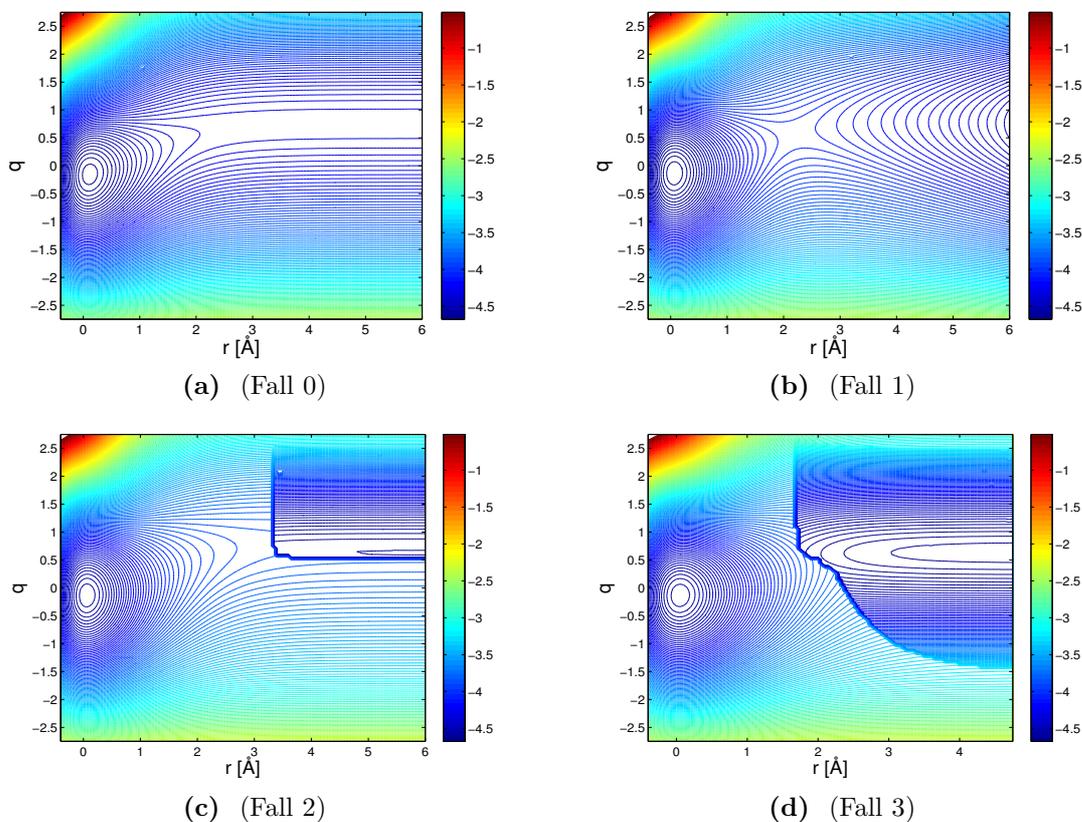


Abbildung 4.4

Konturliniendiagramme der Energiepotentialflächen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0), sowie die drei Fälle eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1) bis (Fall 3);

Parameter: $\lambda_\infty = 1.0 \text{ eV}$, $\epsilon_a = -2.0 \text{ eV}$, $\epsilon_b = -1.5 \text{ eV}$, $a = 0.250 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = 2 \text{ eV}$, $U_b = 4.0 \text{ eV}$, $d_m^a = 0.0 \text{ \AA}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$ (πh_{sp}) = 0.1, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$; (πh_d) = 2.0, $w_d = 1.0 \text{ eV}$, $c_d = 0.0 \text{ eV}$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 0.5 \text{ eV}^2$

Tabelle 4.7

Aktivierungsenergien E_a für die Reaktion $AB + e^- \rightarrow A^- B^0$; (Parameter wie in Abb. 4.4);

	(Fall 0)	(Fall 1)	(Fall 2)	(Fall 3)
E_a [eV]	/	0.571	0.720	0.723

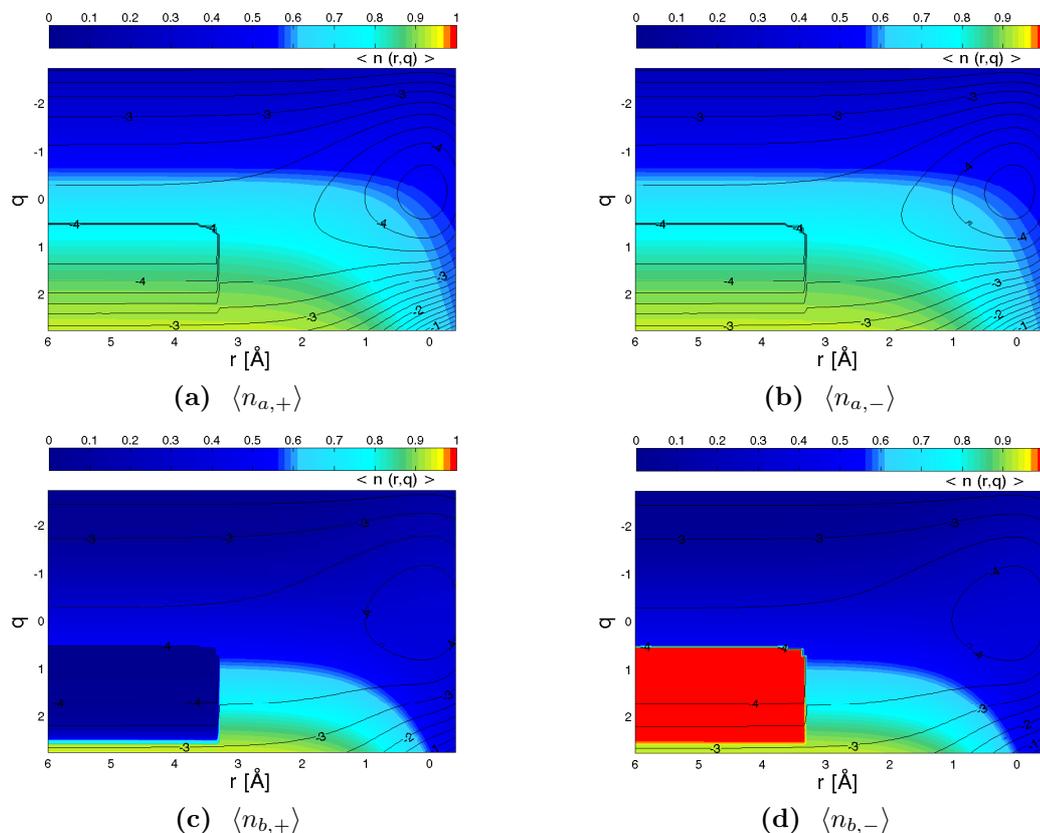


Abbildung 4.5

Konturliniendiagramme der Spinorbitalbesetzungszahlen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; für ein vertikal adsorbiertes Dimer (Fall 2); Parameter wie in Abbildung 4.4

bei den bisher betrachteten Reaktionen und zwar -0.66 für den linearen Bindungsbruch (Fall 1) und sogar nur -0.54 für die vertikalen Szenarien (Fall 2) und (Fall 3).

Eine neue Eigenheit zeigt sich in den Abbildungen 4.4c und 4.4d. Im Gegensatz zu den bisherigen Rechnungen erfolgt der Bindungsbruch und Übergang in den Endzustand der einzelnen Ionen/Atome nicht mehr kontinuierlich, sondern es gibt eine Sprungstelle, der Bindungsbruch erfolgt spontan. Leider konnte für dieses Phänomen noch keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden.

Es wurde jedoch festgestellt, dass der plötzliche Bindungsbruch mit dem Splitting der Spinorbitale des metall-ferneren Atom B zusammenhängt. Dies zeigt Abbildung 4.5, in der die einzelnen Spinorbitalbesetzungen für ein vertikal adsorbiertes Dimer und horizontalem Bindungsbruch (Fall 2) gezeigt sind. Wie zu sehen ist, ändert sich die Besetzung des Metall-näheren Atoms A weiterhin kontinuierlich und ist für die beiden Spinorbitale $\langle n_{a,+} \rangle$ und $\langle n_{a,-} \rangle$ gleich; Abbildungen 4.5a und 4.5b. Bei Atom B hingegen tritt erstens ein Splitting der Spinorbitale $\langle n_{b,+} \rangle$ und $\langle n_{b,-} \rangle$ auf und zu-

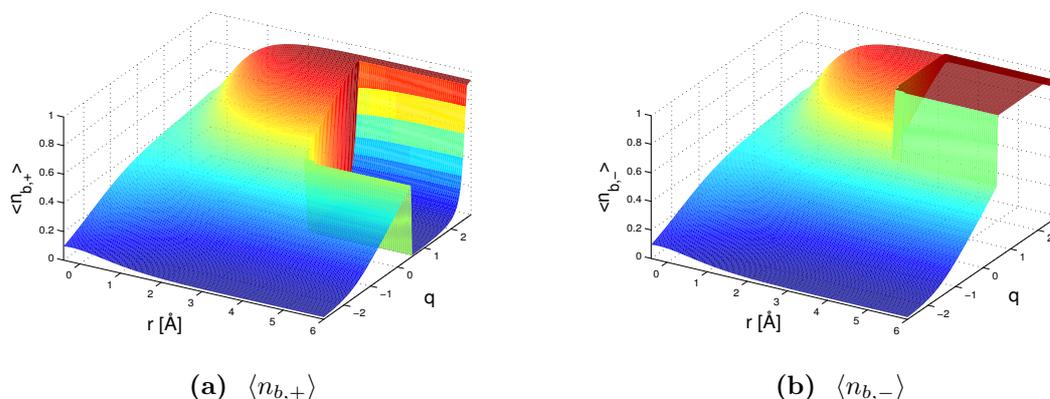


Abbildung 4.6

Flächen der Spinorbitalbesetzungszahlen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; für ein vertikal adsorbiertes Dimer (Fall 2); Parameter wie in Abbildung 4.4

dem eine plötzliche Änderung der Besetzung; vergleiche Abbildungen 4.5c und 4.5d. Dabei geht die Besetzung eines der beiden Atom- B -Spinorbitale schlagartig auf 0 und die des anderen gleichzeitig auf 1, so dass im Mittel die Ladung des Atoms B gleich 0 ist.

Diese plötzliche Änderung ist noch besser in der Abbildung 4.6 zu erkennen, in der die Spinorbitalbesetzungen des Atoms B nochmal dreidimensional als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q gezeigt sind. Zu beachten ist, dass die Fläche dabei der besseren Perspektive wegen um 180° gedreht wurde. Der Grund für das Spinorbitalsplitting ist wiederum die geringere Kopplungsstärke des Metall-ferneren Atoms B im Vergleich zu Atom A . Das Phänomen des plötzlichen Bindungsbruchs bleibt allerdings eine offene Frage, dessen weitere Erforschung und Klärung Aufgabe von zukünftigen Arbeiten bleibt.

Tabelle 4.8

Energien [eV] des Grund- (*is*), Übergangs- (*ts*) und Endzustands und Aktivierungsenergie $E_a = E_{ts} - E_{is}$; Parameter wie in Abbildung 4.7;

	$\langle E_{is} \rangle$	$\langle E_{ts} \rangle$	$\langle E_{fs} \rangle$	E_a
Fall 0	-4.697	-4.626	-4.649	0.072
Fall 1	-4.408	-4.011	-4.649	0.397
Fall 2	-4.4066	/	/	/
Fall 3	-4.404	-3.647	-4.438	0.757

4.2.2.2 Horizontale Adsorption bevorzugt

Im vorherigen Kapitel wurde ein Parametersatz (4.41) vorgestellt, bei dem ein Bindungsbruch nur dann erfolgt, wenn das Dimer zu Beginn vertikal an das Metall adsorbiert. Wird nun einzig die Kopplungsstärke des Atoms *B* verändert, dann ist wieder die horizontale Adsorption die Konfiguration mit der geringsten Aktivierungsenergie für diese Reaktion.

Die Parameter in diesen Fall lauten:

$$\begin{aligned}
 \lambda_\infty &= 1.0 \text{ eV} & d_m^a &= 0.0 \text{ \AA} & \text{also } \lambda(d_m^a = 0) &= 0.5 \text{ eV} \\
 \epsilon_a &= -2.0 \text{ eV} & \epsilon_b &= -1.5 \text{ eV} \\
 U_a &= 2 \text{ eV} & U_b &= 4 \text{ eV} \\
 r_{eq} &= 2.0 \text{ \AA} & D_e &= 1 \text{ eV} & \text{also } a &= 0.250 \text{ eV}^{-1} \\
 (h_{sp} \cdot \pi) &= 0.1 & w_{sp} &= 20 \text{ eV} & c_{sp} &= 0 \text{ eV} \\
 (h_d \cdot \pi) &= 2.0 & w_{sp} &= 1 \text{ eV} & c_d &= 0 \text{ eV} \\
 |V_{\text{eff},a,sp}^0|^2 &= |V_{\text{eff},a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2 \\
 |V_{\text{eff},b,sp}^0|^2 &= |V_{\text{eff},b,d}^0|^2 = 1.2 \text{ eV}^2
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

Es wurde also die Kopplungsstärke des Atoms *B* von 0.5 auf 1.2 erhöht.

Abbildung 4.7 zeigt die jeweiligen Energiepotentialfläche als Konturliniendiagramm.

Auch hier tritt das Phänomen des plötzlichen Bindungsbruchs für das vertikale Szenario und vertikalem Bindungsbruch (Fall 3) wieder auf. Während für ein vertikal adsorbiertes Dimer bei horizontalem Bindungsbruch die Reaktion überhaupt nicht abläuft, da kein stabiler Edukt-Zustand existiert.

In Tabelle 4.8 sind die Energien und Aktivierungsenergien der jeweiligen Szenarien zusammengefasst.

Allein die Erhöhung der Kopplungsstärke des Atoms *B* bewirkt also, dass sich der geometrische Ablauf der Reaktion dahingehend verändert, dass die Reaktion $AB + e^- \rightarrow A^-B^0$ bevorzugt abläuft, wenn das Dimer zu Beginn horizontal an das

4 d-Band-Katalyse für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB

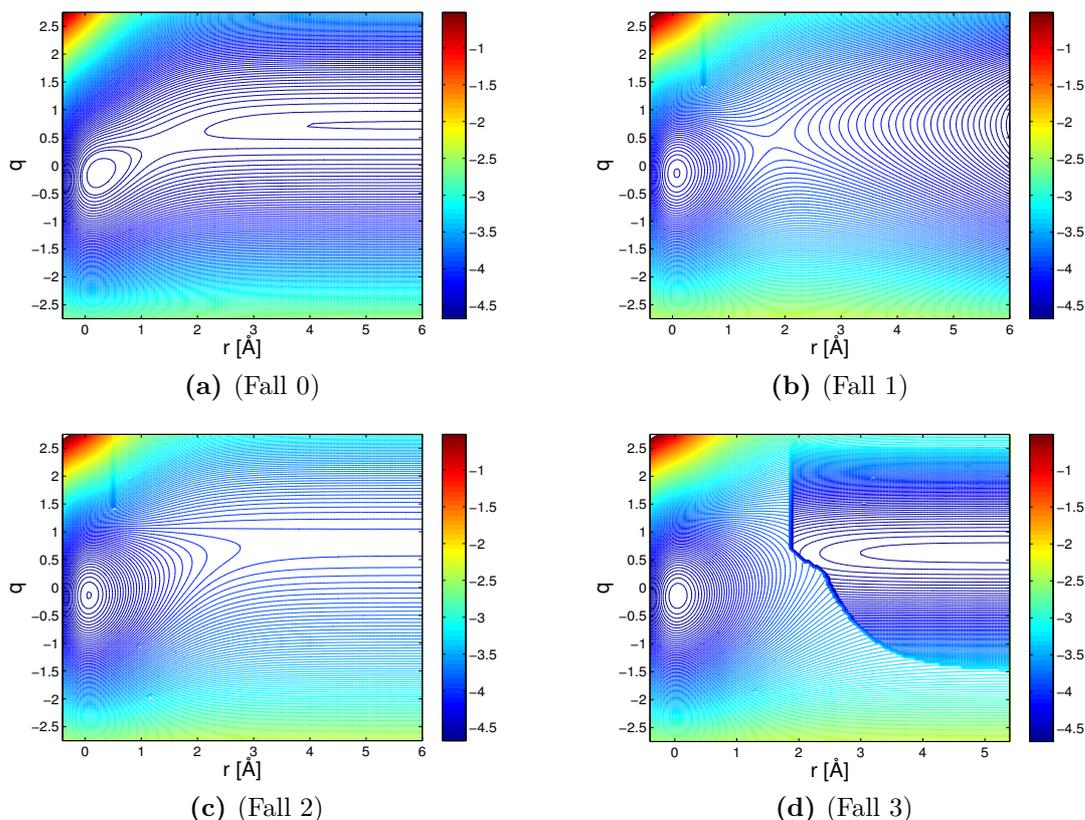


Abbildung 4.7

Konturliniendiagramme der Energiepotentialflächen als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q der Reduktion eines horizontal adsorbierten Dimers AB zu $A^- + B^0$; für ein horizontal adsorbiertes Dimer (Fall 0), sowie die drei Fälle eines vertikal adsorbierten Dimers (Fall 1) bis (Fall 3);

Parameter: $\lambda_\infty = 1.0 \text{ eV}$, $\epsilon_a = -2.0 \text{ eV}$, $\epsilon_b = -1.5 \text{ eV}$, $a = 0.250 \text{ eV}^{-1}$, $U_a = 2 \text{ eV}$, $U_b = 4.0 \text{ eV}$, $d_m^a = 0.0 \text{ \AA}$, $r_{eq} = 2.0 \text{ \AA}$ (πh_{sp}) = 0.1, $w_{sp} = 20.0 \text{ eV}$, $c_{sp} = 0.0 \text{ eV}$; (πh_d) = 2.0, $w_d = 1.0 \text{ eV}$, $c_d = 0.0 \text{ eV}$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.0 \text{ eV}^2$, $|V_{eff,a,sp}^0|^2 = |V_{eff,a,d}^0|^2 = 1.2 \text{ eV}^2$

Metall adsorbiert, da dann die Aktivierungsenergie am geringsten ist.

Dieses Beispiel zeigt zum wiederholten Mal, dass die Vielzahl an möglichen Wechselwirkungen eine Vorhersage zum Reaktionsverlauf schwierig machen und dass deshalb eine vertiefende Untersuchung der Zusammenhänge der Parameter untereinander erforderlich ist.

Teil IV

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Elektrochemische Elektronentransferreaktionen finden an der Grenzfläche von Elektrode und Lösungsmittel statt und sind damit bestimmt von den Wechselwirkungen des Reaktanden mit dem Lösungsmittel und mit der Elektrode. In guter Näherung können die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel mit klassischer statistischer Mechanik behandelt werden. Für die Wechselwirkung mit der Elektrode werden quantenmechanische Methoden benötigt, welche erst im letzten Jahrzehnt verfügbar wurden. Deshalb ist es verständlich, dass sich die ersten Theorien zum Elektronentransfer auf die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel konzentrierten und die Elektrode lediglich als Elektronenreservoir angesehen wurde. Marcus^[5] und Hush^[6] formulierten die ersten Theorien für diese Reaktionen in der äußeren Sphäre. Dabei adsorbieren die Reaktanden nicht an der Elektrodenoberfläche. Die Wechselwirkung mit dem Metall wurde als schwach angenommen - gerade groß genug um die Adiabaticität für die Reaktion zu gewährleisten, aber nicht stark genug um die Aktivierungsenergie zu beeinflussen. Diese Theorien formen die Grundlage für das Verständnis von elektrochemischen Elektronentransferreaktionen bis heute.

Von großem Interesse sind Reaktionen bei denen Bindungen gebrochen oder gebildet werden, was mehr Energie erfordert als einfache Elektronentransferreaktionen. Savéant^[8] war der erste, der hierzu eine Theorie entwickelte. Seine Überlegungen und die darauf folgenden Erweiterungen der Marcus und Hush Theorien stellen einen entscheidenden Schritt in der Beschreibung von einfachen elektrochemischen Elektronentransferreaktionen mit Bindungsbruch dar. Die Wechselwirkung mit der Elektrode wurde jedoch immer noch als schwach angesehen. Die Reaktanden adsorbieren hier nicht an die Metalloberfläche und folglich wird die Reaktion auch nicht von der Elektrode in irgendeiner Weise katalysiert. Aber gerade diese katalytische Wirkung bestimmter Metalle ist von entscheidender Bedeutung für viele Reaktionen. Die Suche nach immer besseren Katalysatoren stellt eine Herausforderung für die jetzige Generation von Naturwissenschaftlern und Ingenieuren dar, und zwar sowohl in der Praxis, als auch in der Theorie.

Eine Theorie, die nicht nur die Wechselwirkung des Reaktanden mit dem Lösungsmittel, sondern auch mit der Elektrode berücksichtigt, wurde in der vorliegenden Arbeit vorgestellt und auf einige Beispielreaktionen angewandt. Im Speziellen wurde untersucht, welchen Einfluss die Adsorptionsgeometrie und die Art der Elektrode (sp-Metall, Metall mit d-Band) auf eine Reaktion vom Typ $A_2 + 2e^- \rightarrow 2A^-$ ha-

ben. Außerdem wurde am Beispiel der Reaktion $AB + e^- \rightarrow A^- + B^0$ die Theorie der d-Band-Katalyse von Elektronentransferreaktionen mit Bindungsbruch für ein heteroatomares Dimer erweitert.

Für die Reaktionen eines homoatomaren Dimers konnte gezeigt werden, dass ein Metall mit d-Band die Aktivierungsenergie der Reaktion signifikant verringert, und dies unabhängig von der Adsorptionsgeometrie. Durch genaue Betrachtung der Zustandsdichten und Besetzungszahlen der Molekül- und Atomorbitale konnte geklärt werden, warum dies so ist. Der Grund ist eine Aufspaltung des jeweils das Fermi-Niveau passierenden Molekülorbitals, aufgrund der Wechselwirkung mit dem schmalen d-Band der Elektrode. Bei der hier betrachteten Reduktion des Dimers ist es das antibindende Molekülorbital, welches im Verlauf der Reaktion in einen bindenden und antibindenden Anteil bezüglich des Fermi-Niveaus aufgespalten wird. Ist die Elektrode ein sp-Metall, so werden aufgrund der geringeren Wechselwirkung die Molekülorbitale lediglich um einen konstanten Betrag verbreitert (wideband-Näherung). Durch die Aufspaltung durch das d-Band im Übergangszustand liegt ein größerer Anteil des antibindenden Molekülorbitals unterhalb des Fermi-Niveaus und wird besetzt. Die Bindung wird leichter gebrochen und die dazu nötige Aktivierungsenergie verringert sich.

Desweiteren wurde untersucht, wie die relative Lage und Struktur des d-Bands sowie die Kopplungsstärke zwischen Reaktand und Metall sich auf die Aktivierungsenergie auswirken. Die Aktivierungsenergie sinkt mit steigender Kopplungsstärke und ist umso kleiner, je schmaler das d-Band ist und je näher das d-Band-Zentrum am Fermi-Niveau liegt. Dies ist verständlich, da die entscheidende Stelle der Übergangszustand darstellt, in welchem das antibindende Orbital das Fermi-Niveau passiert und dabei mit dem dort befindlichen d-Band wechselwirkt. Im Gegensatz zu Schmickler und Santos^{[21][22]} wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenergie auch ihr Minimum haben kann, wenn das d-Band nicht genau am Fermi-Niveau zentriert ist. Folglich ist nicht alleine die Position des d-Band-Zentrums für die katalytische Aktivität des Metalls verantwortlich, sondern viel mehr ein Zusammenspiel aller Parameter - die das Metalls, des Lösungsmittels und des Reaktanden, sowie deren gegenseitigen Wechselwirkungen.

Je näher das Molekül an der Elektrodenoberfläche, desto kleiner ist die Aktivierungsenergie. Dass die Aktivierungsenergie mit steigender Bindungsstärke zunimmt, ist sicherlich nicht verwunderlich. Eine neue Erkenntnis ist jedoch, dass dieser Anstieg linear verläuft. Ein wichtiger Parameter für elektrochemische Reaktionen ist das Elektrodenpotential, bzw. die Überspannung. In dieser Theorie ist die Überspannung kein eigenständiger Parameter, jedoch implizit in den Orbitalenergien des Reaktanden enthalten. Die Orbitalenergien werden zunächst so bestimmt, dass sich das Molekül im Gleichgewicht mit der Elektrode befindet. Die Überspannung ist folglich gleich Null. Ausgehend von diesen Gleichgewichts-Orbitalenergien können verschiedene Überspannungen simuliert werden. Dabei wurde bestätigt, dass sich die Aktivierungsenergie der Reduktion für kathodische Überspannungen verringert.

Es ist sogar bei genügend hohen Überspannungen eine dissoziative Adsorption zu beobachten.

Alle Sachverhalte wurden nicht nur für den Fall eines horizontal adsorbierten Dimers untersucht, sondern auch für den Fall einer nicht-horizontalen Adsorption. Es wurde der Grenzfall einer vertikalen Adsorption herausgenommen und für das vom Metall weiter entfernte Atom verschiedene Reaktionswege im Laufe der Reaktion betrachtet. Dies waren im ersten Fall eine mit zunehmender Bindungslänge lineare Annäherung an die Metalloberfläche. Im zweiten Fall handelte es sich um einen horizontalen Bindungsbruch, bei dem der ursprüngliche Abstand zur Metalloberfläche konstant bleibt. Drittens ein vertikaler Bindungsbruch, bei dem die Bindung senkrecht zur Metalloberfläche gebrochen wird, sich das eine Atom folglich von der Elektrode entfernt.

Es wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenergie für den Bindungsbruch eines homoatomaren Dimers stets bei einer horizontalen Adsorption am geringsten ist und dass diese in der Reihenfolge (Fall 1) über (Fall 2) nach (Fall 3) steigt. Aufgrund der größeren Entfernung des einen Atoms bei einer vertikalen Adsorption ist dessen Wechselwirkung mit der Elektrode geringer und damit vergrößert sich die Aktivierungsenergie. Dieses Ergebnis ist bei vorhandenem d-Band noch deutlicher. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei einem elektrochemischen Elektronentransfer mit Bindungsbruch eines homoatomaren Dimers dieses bevorzugt horizontal adsorbiert.

Für ein heteroatomares Dimer gilt das nicht mehr a priori. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist es möglich, dass die Aktivierungsenergie für eine d-Band katalysierte Elektronentransferreaktion mit Bindungsbruch für ein vertikal adsorbiertes Dimer kleiner ist, als die Aktivierungsenergie eines Dimers das horizontal an die Elektrode adsorbiert. Wichtige Faktoren sind die Kopplungsstärken der einzelnen Atomorbitale mit der Elektrode. Letztendlich entscheidet aber wohl das Zusammenspiel aller Parameter erst darüber, bei welcher Adsorptionsgeometrie die Aktivierungsenergie für die Reaktion am geringsten ist. So kann es für ein heteroatomares Dimer durchaus sein, dass eine nicht-horizontale Adsorption bevorzugt wird.

Ausblick

In dieser Arbeit standen elektrochemische Elektronentransferreaktionen mit Bindungsbruch im Mittelpunkt. Es wurden der Einfluss der Adsorptionsgeometrie und der Elektrode auf die Aktivierungsenergie der Reaktionen $A_2 + 2e^- \rightarrow 2A^-$ und $AB + e^- \rightarrow A^- + B^0$ betrachtet. In den Rechnungen wurde dazu die elektronische Struktur der Elektrode mit einfachen semielliptischen Bändern modelliert, einem breiten sp-Band und einem schmalen d-Band. Dadurch war es möglich katalytische Effekte von d-Band-Metallen zu beschreiben und zu erklären.

In erster Näherung wurden die Reorganisationsenergien im gesamten Reaktionsverlauf konstant gelassen. Während dem Elektronentransfer und dem Bindungsbruch ändern sich jedoch die Ladungsverhältnisse. Aus einem neutralen Molekül entstehen zwei Ionen. Damit ändert sich die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel - ein Ion wird stärker hydratisiert als ein ungeladenes Teilchen. Eine sich im Laufe der Reaktion entsprechend ändernde Reorganisationsenergie beschrieb die realen Verhältnisse besser und könnte in zukünftigen Arbeiten berücksichtigt werden.

Ebenso wurde in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt, dass sich die nach dem Bindungsbruch vorliegenden Ionen abstoßen und Bildladungen auf dem Metall erzeugt werden. Diese Dipol-Dipol-Abstoßung kann durch einen weiteren Term im Hamiltonoperator einbezogen werden. Dies resultiert in zusätzlichen Termen in den effektiven Orbitalenergien $\tilde{\epsilon}$ und der Gesamtenergie. Für ein horizontal adsorbiertes homonukleares Dimer wurde dies von Santos^[28] kürzlich durchgeführt.

Die vorgestellte Theorie ermöglicht ein tieferes Verständnis für die Vorgänge bei elektrochemischen Reaktionen und es besteht die Möglichkeit reelle Systeme zu untersuchen^[13]. Die dazu benötigten Parameter - Kopplungsstärken, Zustandsdichten und Reorganisationsenergien - können durch quantenchemische Rechnungen und Simulationen gewonnen werden. Diese Methoden, sowie die Geschwindigkeit von Computern, haben sich in den letzten Jahren enorm entwickelt, so dass auch quantitative Rechnungen für katalytische Effekte in Zukunft möglich scheinen. Letztendlich rückt damit das ultimative Ziel immer näher: Voraussagen treffen zu können, welches Metall oder welche Verbindung ein guter Katalysator für eine bestimmte Reaktion ist.

Von der Vielzahl an möglichen Reaktionen für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch bei einem heteroatomaren Dimer AB wurde in dieser Arbeit nur eine Reaktion exemplarisch herausgegriffen. Für diese Reaktion ergab sich eine kleinere Ak-

tivierungsenergie im Falle einer vertikalen Adsorption, als für eine horizontale Adsorption. Welche Adsorptionsgeometrie das Dimer bevorzugt einnimmt, kann noch nicht vorausgesagt werden. Jedoch spielen vor allem die Kopplungsstärken sowie die Orbitalenergien der einzelnen Atome des Dimers eine wichtige Rolle. Es musste auch festgestellt werden, dass es bei einem heteroatomaren Dimer, aufgrund der steigenden Zahl an Variablen und Korrelationen untereinander, schwierig ist überhaupt Parameter zu „finden“, so dass sowohl ein stabiler Edukt-, als auch Produkt-Zustand vorhanden ist. Die Herausforderung für zukünftige Arbeiten wird deshalb sein, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die Parameter der einzelnen Reaktionen nicht durch „Ausprobieren“ bestimmt werden, sondern sich berechnen lassen, beziehungsweise sich zumindest möglichst einfach abschätzen lassen. Nichtsdestoweniger können mit Hilfe der vorgestellten Theorie auch Reaktionen eines heteroatomaren Dimers beschrieben und in gewissem Maße erklärt werden. Die Grundlagen dazu wurden in dieser Arbeit gelegt, eine vertiefendere Erforschung dieser vielfältigen Reaktionen wird Aufgabe kommender Arbeiten sein.

Teil V
Summary

Summary

Electrochemical electron transfer reactions take place at the interface between an electrode and a solvent and are therefore governed by the interaction with both. In good approach the interactions with the solvent can be treated by classical statistical mechanics. The interaction with the electrode requires quantum mechanics, which has been available not before the last decade. Hence it stands to reason that the first theories for electron transfer have focused on the interaction with the solvent, treating the electrode simply as an electron reservoir. Marcus^[5] and Hush^[6] proposed the first theories for such outer sphere electron transfer reactions where the reactants do not adsorb on the electrode surface. The electronic interaction between the reactant and the electrode were assumed to be weak - sufficiently strong to ensure adiabaticity, but too weak to affect the energy of activation. These theories provide the basis for the insight of electrochemical electron transfer reactions to date.

Reactions with the breaking of a bond, involving more energy than simple electron transfer reactions, are of great importance. The first theory for this kind of reactions was developed by Savéant^[8], whose considerations and the further developments of the theories of Marcus and Hush are decisive for the description of simple electron transfer reactions with bond breaking. Nevertheless the interaction with the electrode was treated as weak. The reactants are not adsorbed on the metal surface and hence the reaction is not catalysed by the electrode. However, this catalytic effect in particular is arbitrate for many reactions. So the task of finding better and better catalysts is a challenge for this generations scientists and engineers, not only in praxis but also in theory.

A theory taking into account both interactions, not only with the solvent, but also with the electrode is introduced and exemplified in this thesis. In particular the influence of the adsorption geometry and the kind of electrode, whether it has simply a wide sp-band or a confined d-band, were examined for the reaction $A_2 + 2e^- \rightarrow 2A^-$. Furthermore the theory was applied to electron transfer reactions with bond breaking of a heteronuclear Dimer using the example of the reaction $AB + e^- \rightarrow A^- + B^0$.

It was displayed that for a homonuclear dimer a metal with d-band significantly lowers the energy of activation for the breaking of the bond, independent of the adsorption geometry. By detailed examination of the density of states and occupation numbers of the molecular and atomic orbitals it was possible to clarify the reason,

which is a splitting of the molecular orbital passing the Fermi level due to the interaction with the narrow d-band of the electrode. In a reduction the antibonding orbital is split into a bonding and antibonding part in respect to the Fermi level. Having a sp-metal as electrode the molecular orbitals are simply broadened by a constant amount due to the weak interaction (wideband approximation). Because of the splitting by a narrow d-band at the transition state a larger fraction of the antibonding orbital lies below the Fermi level and gets occupied. Therefore the breaking of the bond happens more easily and the activation energy is decreased simultaneously.

Furthermore the affects of the relative position and structure of the d-band as well as the coupling strength between reaktant and metal on the energy of activation have been examined. The energy of activation is lowered with increasing coupling strength and is the lower the more narrow the d-band and the closer the center of the d-band to the Fermi level. This adds up as the transision state is the critical state of the reaction, as then the antibonding orbital passes the Fermi level and interacts with the d-band. In contrast to Schmickler and Santos^{[21][22]} it was asserted that the energy of activation can be at a minimum even if the center of the d-band is a bit off the Fermi level. Thus it's not only the position of the center of the d-band being responsible for the catalytic activity of the metal, but a combination of all variables, those of the metal, the solvent and the reactant as well as their interactions.

The energy of activation is the lowest, the closer the molecule to the surface. It is also not surprising that the energy of activation increases with increasing bond strength. But having a linear increase, that is a new conclusion. The electrode potential, the overpotential respectively, is an important parameter in electrochemical reactions. In this work it is not a parameter of it's own, but it is implied in the orbital energies of the reactant. The orbital energies of the reactant were determined such that the reactant is in equilibrium with the electrode, hence the overpotential is zero. Based on this equilibrium orbital energies different overpotentials can be modelled. It was corroborated that the energy of activation of the reduction is decreased, if a cathodic overpotential is applied. Even a dissociative adsorption can be observed for sufficiently high overpotential.

All data was examined not only for the case of a horizontally adsorbed dimer, but also for a non-horizontal adsorption. In doing so, the limiting case of a vertical adsorption was abstracted. For the atom far from the surface different reaction paths were considered. First a linear approach to the surface with increasing bond length. Second a horizontal bond breaking, keeping the primary distance to the surface constant. The third case is a vertical bond breaking, that means the bond is broken perpendicular to the surface, so that one atom departs from the electrode.

It was discovered that the energy of activation for the bond breaking of a homonucleat dimer is always the lowest for a horizontally adsorbed dimer and that it increases in the order of case one to case three. Due to the fact that, in case of a vertical adsorption, one atom is further apart from the surface the overall inter-

action with the electrode is weaker, and hence the energy of activation increases. Having an electrode with d-band this effect is even enhanced. In summary having an electrochemical electron transfer reaction with bond breaking of a homonuclear dimer, the dimer adsorbs preferably horizontally.

For a heteronuclear dimer that is not the case by all means. As shown in this thesis, it is possible that for a d-band catalysed electron transfer reaction with bond breaking the energy of activation is smaller for a vertically adsorbed reactant than for a horizontally adsorbed dimer. The crucial factors for this are the different coupling strengths of the different atomic orbitals with the electrode. Eventually the research leads to the conclusion that the interplay of all parameters determines for which reaction geometry the energy of activation is the smallest. Accordingly it is possible that for a heteronuclear dimer a non-horizontal adsorption is preferred.

Teil VI
Anhang

Anhang A

Fortran-Programm semielliptische Bänder

```
! _____
!  
! dimer_general_dband_diffatoms_NAG_mp.f  
!  
! Programm zur Berechnung von Zustandsdichten,  
! Besetzungszahlen und Energiepotentialflächen  
! für den Elektronentransfer mit Bindungsbruch  
! eines Dimers vom allgemeinen Typ AB;  
! bei 4 Adsorptionsgeometrien und an einer  
! Elektrode mit semielliptischen Bändern  
!  
! by Sonja Bartenschlager. All rights reserved.  
!  
! _____  
! *** Parameter and Konstanten  
! implicit none  
! integer n,imax,jmax ! imax = Anzahl Werte für  
! Solvenskoordinate  
! parameter (n=4,imax=111,jmax=129) ! jmax = Anzahl  
! Werte für Bindungskoordinate  
c *** Parameter speziell für die NAG-Routinen  
! integer LWA, LW, LIW  
! parameter (LWA=(N*(3*N+13))/2,LW=800,LIW=LW/4)  
! real*8 border, ABSERR, EPSABS, EPSREL  
! integer IFAIL, INF, IW(LIW)  
! real*8 TOL, WA(LWA), W(LW)  
c *** NAG-Routinen (1)  
! real*8 F06EJF, X02AJF  
c *** Konstanten, Parameter und Variablen
```

```

integer k, itmax, irule
real*8 fnorm, x(n), xguess(n)
real*8 errrel, errabs, xmin, xmax
real*8 ocpa, ocpb, ocma, ocmb, errest, resula, resulb, resulec
, resuld
real*8 epsa, epsb, qlam, a, Ua, Ub, chamol, beta, q, chadel,
rGGW, scrd
real*8 qlam0, delta0, chasol, pd, dr, dq, delfac
integer iatom, idos, isig, breaknr
real*8 Pi
real*8 radius, enelec, ensolv, ocfin, enfin
real*8 xdos, ropa, ropb, rop1t, dos, energy, roma, romb
real*8 rstart, r(jmax), qq(imax), rend, dmeta, screen,
ampd, dmetb
integer j, i
real*8 d0da, widd, cend, d0spa, widsp, censp
real*8 chamet, t1, t2, d0db, d0spb, t11, t12, t21, t22
real*8 deltaa, deltab, caplaa, caplab
c *** Felder
real*8 DOccu(imax, jmax), DEner(imax, jmax)
real*8 docpa(imax, jmax), docma(imax, jmax)
real*8 docpb(imax, jmax), docmb(imax, jmax)
c *** Common-Blöcke
common/param/epsa, epsb, qlam, a, Ua, Ub, chadel, beta, q
common/subin/EPSABS, EPSREL, border, INF
common/occu/ocpa, ocpb, ocma, ocmb
common/paramd/d0da, widd, cend
common/paramsp/d0spa, widsp, censp
common/acount/iatom, isig
common/const/Pi
c *** Unterprogramme
external FCN
external dos
external energy
c *** NAG-Routinen (2)
EXTERNAL F06EJF, X02AJF, C05NBF, D01AMF
INTRINSIC SQRT
c *** Definitionen für die NAG-Routinen
irule=6
EPSABS = 0.0D0
EPSREL = 1.0D-04
A = 0.0D0
INF = -1
TOL = SQRT(X02AJF())

```

```

c *** Startwerte für die Besetzungszahlen der
      Spinatomorbitale
      Data xguess/0.5, 0.5, 0.5, 0.5/
c *** input parameter
      open(11, file='betdata_db_diffatoms.in')
c *** output parameter
      open(10, file='parameters.dat')
c *** output Besetzung, Energie und Zustandsdichte
      open(2, file='occupation.dat')
      open(3, file='energy.dat')
      open(4, file='dos.dat')
c *** output Koordinaten
      open(8, file='solvens.q.dat')
      open(9, file='radius_beta.dat')
c *** output Spinorbitalbesetzungen
      open(22, file='ocap.dat')
      open(23, file='ocam.dat')
      open(24, file='ocbp.dat')
      open(25, file='ocbm.dat')
c *** output Unterschiede in den Spinorbitalbesetzungen
      open(17, file='diff_ocap-ocam.dat')
      open(18, file='diff_ocbp-ocbm.dat')
      open(21, file='diff_ocap-ocbp.dat')
c *** output Chemisorptionsfunktionen
      open(34, file='Delta_Lambda.dat')
      open(41, file='radius_Bparam.dat')
c *** Einlesen der Parameter
      read(11,*) epsa      ! Spinorbitalenergie epsilon_a des
                          Atoms A
      read(11,*) epsb      ! Spinorbitalenergie epsilon_b des
                          Atoms b
      read(11,*) delfac    ! Faktor für unterschiedliche
                          Kopplungsstärken verschiedener Atome (A <-> B)
      read(11,*) qlam0     ! Reorganisationsenergie für das
                          Dimer fern der Elektrode in Lösung
      read(11,*) delta0    ! |Veff0_a,sp|^2*Pi*h_sp
      read(11,*) dmeta     ! Abstand Metall - Atom A
      read(11,*) screen    ! optional: Abschirmkonstante (
                          Abschirmung von Atom B durch Atom A)
      read(11,*) scrd      ! optional: Entfernung über die
                          Abschirmung wirkt; für scrd<0 keine Abschirmung
                          berücksichtigt
      read(11,*) rGGW      ! Bindungslänge A-B
      read(11,*) a         ! 1/4D_e; D_e =

```

```

        Dissoziationsenergie
    read(11,*)chamol    ! Molekül-spezifische Abkling-Länge
        l der Bindungsstärke mit dem Kernabstand
    read(11,*)chamet    ! Molekül-spezifische Abkling-Länge
        l_m der Wechselwirkung zwischen Metall und
        Reaktant
    read(11,*)chasol    ! Abstand L_b zwischen Metall und
        Reaktant ab dem Wechselwirkungsenergie Ion_adsorb =
        Ion_bulk
    read(11,*)Ua        ! Spinorbital-
        Wechselwirkungsenergie Atom A
    read(11,*)Ub        ! Spinorbital-
        Wechselwirkungsenergie Atom B
    read(11,*)widsp     ! Breite sp-Band
    read(11,*)censp     ! Zentrum sp-Band
    read(11,*)widd      ! Breite d-Band
    read(11,*)cend      ! Zentrum d-Band
    read(11,*)ampd      ! Faktor für Höhe d-Band; h_sp = 1;
        h_d = ampd*h_sp
c *** Parameter-Definitionen
c *** Abstandsabhängigkeit der Kopplungsstärke
    d0spa=delta0*dexp(-dmeta/chamet)
    d0da=ampd*d0spa
c*** Abstandsabhängigkeit der Reorganisationsenergie
    if (dmeta.lt.4.d0) then
        pd=(3.d0-2.d0*(dmeta/chasol))*(dmeta/chasol)**2
    else
        pd=1.d0
    endif
    qlam=qlam0*(1.d0+pd)/2.d0
c *** Ausgabe der Parameter
    write(10,40)qlam,epsa,epsb,a,Ua,Ub
    write(6,40)qlam,epsa,epsb,a,Ua,Ub
40  format('lambda_=',f6.3,'epsilon_a_=',f6.3,
    &'epsilon_b_=',f6.3,'a_=',1/4D_e_=',f6.3,
    &'Ua_=',f8.3,'Ub_=',f8.3)
    write(10,41)chamol,chamet,chasol,qlam0,delta0
    write(6,41)chamol,chamet,chasol,qlam0,delta0
41  format('chamol_=',f8.3,'chamet_=',f8.3,
    &'chasol_=',f8.3,'lambda_infinity_=',f6.3,'
    delta_0_=',f6.3)
    write(10,42)dmeta,screen,scrd,rGGW
    write(6,42)dmeta,screen,scrd,rGGW
42  format('dmet_a_=',f6.3,'screening_factor_=',f6

```

```

.3,
&'_screening_distance_=_', f6.3, '_r_GGW_=_', f6.3)
  write(10,43)d0spa,widsp,censp
  write(6,43)d0spa,widsp,censp
43  format('_delta0_sp_a_=_',f6.3,
&'_width_sp_=_',f6.3,'_center_sp_=_', f6.3)
  write(10,44)d0da,widd,cend
  write(6,44)d0da,widd,cend
44  format('_delta0_d_a_=_',f6.3,
&'_width_d_=_',f6.3,'_center_d_=_', f6.3)
  write(6,*)'delfac_=_', delfac
  write(10,*)'delfac_=_', delfac
c *** Konstanten
  Pi=3.141592654
c *** Einlesen der Adsorptionsgeometrie
  write(6,*)'Input_of_the"reaction_set_up":'
  write(6,*)'0=dimer_horizontal,_1-5=dimer_vertical:_'
  write(6,*)'1=linear_decay'
  write(6,*)'4=horizontal_break,_5=vertical_break'
  read(5,*)breaknr
c *** setup Werte für Bindungslänge
  dr=0.05d0
  rstart=-0.4d0
  rend=rstart+(jmax-1)*dr
c *** Schleife für Bindungslänge
  do 100 j=1,jmax
  radius=rstart+(j-1)*dr
  r(j)=radius
c *** Definition und Ausgabe von beta und der Bindungslänge
  beta=-(1.0d0/(2.0d0*a))*dexp(-radius/chamol)
  write(6,*)j,radius,beta
  write(9,70)radius,beta
70  format(e12.5,1x,e12.5)
c *** Adsorptionsgeometrie und sich damit jeweils ergebender
  Abstand von Atom B zum Metall
c *** horizontale Adsorption
  if(breaknr.eq.0) then
  if(radius.eq.rstart) then
  write(6,*)'dimer_horizontal'
  write(10,*)'dimer_horizontal'
  endif
  dmetb=dmeta
c *** vertikale Adsorption
c *** linearer Bindungsbruch

```

```

        elseif (breaknr.eq.1) then
            if (radius.eq.rstart) then
                write(6,*) 'dimer┘vertical ,┘linear┘decay '
                write(10,*) 'dimer┘vertical ,┘linear┘decay '
            endif
            dmetb=dmeta+rGGW-(abs(j-9))*rGGW/(jmax-9)
c *** vertikale Adsorption
c *** horizontaler Bindungsbruch
            elseif (breaknr.eq.4) then
                if (radius.eq.rstart) then
                    write(6,*) 'dimer┘vertical ,┘horizontal┘break '
                    write(10,*) 'dimer┘vertical ,┘horizontal┘break '
                endif
                dmetb=dmeta+rGGW
c *** vertikale Adsorption
c *** vertikaler Bindungsbruch
            elseif (breaknr.eq.5) then
                if (radius.eq.rstart) then
                    write(6,*) 'dimer┘vertical ,┘vertical┘break '
                    write(10,*) 'dimer┘vertical ,┘vertical┘break '
                endif
                dmetb=dmeta+rGGW+radius
c ***
            else
                write(6,*) 'only┘the┘stated┘values┘possible!'
                STOP
            endif
c *** Abstandsabhängiger Faktor für die Kopplungsstärke von
    Atom B
            chadel=dexp(-(dmetb-dmeta)/chamet)
c *** Abschirmung (optional)
            if (radius.le.scrd.and.breaknr.ne.0) then
                chadel=screen*chadel
            endif
c *** Faktor falls verschiedene Atome
            if (dabs(epsa-epsb).gt.0.01d0) then
                chadel=delfac*chadel
            endif
c *** Kopplungsstärken des Atoms B (je nach
    Adsorptionsgeometrie und Dimer)
            d0spb=d0spa*chadel
            d0db=d0da*chadel
c *** Ausgabe der Werte
            write(41,*) radius , dmetb , chadel , d0spb , d0db , d0spa , d0da

```

```

        if(radius.eq.rstart) write(6,*) 'chadel  $\underline{\quad}$  ',chadel
c *** setup Werte für Solvenskoordinate
        dq=0.05d0
c *** Schleife der Solvenskoordinate
        do 200 i=1,imax
            q=-2.75d0+(i-1)*dq
            qq(i)=q
c *** Ausgabe Solvenskoordinate
            if(radius.eq.rstart) write(8,*)q
c *** Unterprogramm zur Lösung des nichtlinearen
        Gleichungssystems mit den Versuchswerten xguess
        IFAIL = 1
        CALL C05NBF(FCN,N, xguess ,x,TOL,WA,LWA, IFAIL)
        IF (IFAIL.EQ.0) THEN
            FNORM = F06EJF(N,x,1)
        ELSE
            WRITE (6,99997) 'IFAIL  $\underline{\quad}$  ', IFAIL
        END IF
99997 FORMAT (1X,A,I2)
        IFAIL = -1
c *** Berechnung des Energie-Integrals
c *** für Atom A, Spin +
        iatom=1
        isig=1
        CALL D01AMF(energy ,border ,INF ,EPSABS,EPSREL,
+
        resula ,ABSERR,W,LW,IW,LIW, IFAIL)
c *** Berechnung des Energie-Integrals
c *** für Atom B, Spin +
        iatom=2
        isig=1
        CALL D01AMF(energy ,border ,INF ,EPSABS,EPSREL,
+
        resulb ,ABSERR,W,LW,IW,LIW, IFAIL)
c *** Berechnung des Energie-Integrals
c *** für Atom A, Spin -
        iatom=1
        isig=2
        CALL D01AMF(energy ,border ,INF ,EPSABS,EPSREL,
+
        resulc ,ABSERR,W,LW,IW,LIW, IFAIL)
c *** Berechnung des Energie-Integrals
c *** für Atom B, Spin -
        iatom=2
        isig=2
        CALL D01AMF(energy ,border ,INF ,EPSABS,EPSREL,
+
        resuld ,ABSERR,W,LW,IW,LIW, IFAIL)

```

```

c *** Ausgabe der Differenz der Besetzungszahlen falls Spin-
    Aufspaltung
    if(dabs(ocpa-ocma).gt.1.0d-4) write(17,*) radius ,q,ocpa
    ,ocma
    if(dabs(ocpb-ocmb).gt.1.0d-4) write(18,*) radius ,q,ocpb
    ,ocmb
    if(dabs(ocpa-ocpb).gt.1.0d-4) write(21,*)
+
    'diff. oc_a und oc_b - r , q ',
    radius ,q
c *** Zuordnung der Besetzungszahlen für Ausgabe
docpa(i ,j)=ocpa
docma(i ,j)=ocma
docpb(i ,j)=ocpb
docmb(i ,j)=ocmb
c *** elektronische Energie
enelec=resula+resulb+resulc+resuld-Ua*ocpa*ocma-Ub*
ocpb*ocmb
c *** Lösungsmittelenergie
ensolv=qlam*q*q+4.0d0*qlam*q
c *** Berechnung der Gesamt-Energie
enfin=enelec+ensolv
c *** Berechnung der Gesamt-Besetzung
ocfin=ocpa+ocpb+ocma+ocmb
c *** Zuordnung der Gesamtbesetzung und Gesamtenergie für
    Ausgabe
Doccu(i ,j)=ocfin
Dener(i ,j)=enfin
c *** Ausgabe der Zustandsdichte für bestimmte Punkte auf
    der Potentialenergiefläche
c *** z.B. Edukt- und Produktzustand
    if(j.eq.9.and.i.eq.56.or.j.eq.jmax.and.i.eq.96) then
c *** Ausgabe der jeweiligen Koordinaten
    write(10,*) ' j= ',j, ' r= ', radius , ' i= ',i, ' =q= ',
    ,q
c *** Ausgabe der jeweiligen Energie und Besetzung
    write(10,*) 'energy( ',radius ,',',q,')= ', enfin
    write(10,*) 'occupation( ',radius ,',',q,')= ', ocfin
c *** Schleife für Zustandsdichte
do 400 idos=1,200
    xdos=-10.0d0+idos*0.1d0
c *** für Atom A, Spin +
    iatom=1
    isig=1
    ropa=dos(xdos)

```

```

c *** für Atom B, Spin +
      iatom=2
      isig=1
      ropb=dos(xdos)
c *** für Atom A, Spin -
      iatom=1
      isig=2
      roma=dos(xdos)
c *** für Atom B, Spin -
      iatom=2
      isig=2
      romb=dos(xdos)
c *** Gesamtzustandsdichte
      roplt=ropa+ropb+roma+romb
c *** Ausgabe der Zustandsdichten
      write(4,79)xdos,roplt,ropa,ropb,roma,romb
c *** Berechnung der Chemisorptionsfunktionen
      t1=deltaa(xdos)+deltab(xdos)
      t11=deltaa(xdos)
      t12=deltab(xdos)
      t2=caplaa(xdos)+caplab(xdos)
      t21=caplaa(xdos)
      t22=caplab(xdos)
c *** Ausgabe der Chemisorptionsfunktionen
      write(34,80)xdos,t1,t2,t11,t12,t21,t22
400  continue
      write(4,*)
      write(34,*)
      endif
80   format(f6.3,6(1x,e12.5))
79   format(f6.3,5(1x,e12.5))
c *** Ende Schleife Lösungsmittel und Bindungslänge
200  continue
100  continue
c *** Ausgabe der Energie- und Besetzungszahlen
      do 300 i=1,imax
      write(2,251)(Doccu(i,j),j=1,jmax)
      write(3,251)(Dener(i,j),j=1,jmax)
c *** Einzelbesetzungen
      write(22,251)(docpa(i,j),j=1,jmax)
      write(23,251)(docma(i,j),j=1,jmax)
      write(24,251)(docpb(i,j),j=1,jmax)
      write(25,251)(docmb(i,j),j=1,jmax)
251  format(129(e12.5,1x))          !jmax angeben

```

```

252  format(130(e12.5,1x))          !
300  Continue
c *** Ende Hauptprogramm
    end
c *** Unterprogramme
c *** Funktion zur Lösung des nichtlinearen
    Gleichungssystems
    SUBROUTINE FCN(N,X,F,IFLAG)
    implicit none
    integer n, IFLAG, iatom, isig
    real*8 x(n), f(n)
    real*8 resula, resulb, resulc, resuld
    real*8 ocpa, ocpb, ocma, ocmb
    INTEGER          LW, LIW
    PARAMETER        (LW=800,LIW=LW/4)
*   .. Local Scalars ..
    DOUBLE PRECISION border, ABSERR, EPSABS, EPSREL
    INTEGER          IFAIL, INF
*   .. Local Arrays ..
    DOUBLE PRECISION W(LW)
    INTEGER          IW(LIW)
    common/subin/EPSABS,EPSREL, border, INF
    common/occu/ocpa, ocpb, ocma, ocmb
    common/acount/iatom, isig
*   .. External Functions ..
    external dos
*   .. External Subroutines ..
    EXTERNAL          D01AMF
    IFAIL = -1
c *** Zuordnung
    ocpa=x(1)
    ocpb=x(2)
    ocma=x(3)
    ocmb=x(4)
c *** für Atom A, Spin +
    iatom=1
    isig=1
    CALL D01AMF(dos, border, INF, EPSABS, EPSREL,
+             resula, ABSERR, W, LW, IW, LIW, IFAIL)
    ocpa=resula
c *** für Atom B, Spin +
    iatom=2
    isig=1
    call D01AMF(dos, border, INF, EPSABS, EPSREL,

```

```

+          resulb ,ABSERR,W,LW,IW,LIW,IFAIL)
  ocpb=resulb
c *** für Atom A, Spin -
  iatom=1
  isig=2
  call D01AMF(dos ,border ,INF ,EPSABS,EPSREL,
+          resulc ,ABSERR,W,LW,IW,LIW,IFAIL)
  ocma=resulc
c *** für Atom B, Spin -
  iatom=2
  isig=2
  call D01AMF(dos ,border ,INF ,EPSABS,EPSREL,
+          resuld ,ABSERR,W,LW,IW,LIW,IFAIL)
  ocmb=resuld
c ***
  f(1)=x(1)-ocpa
  f(2)=x(2)-ocpb
  f(3)=x(3)-ocma
  f(4)=x(4)-ocmb
  return
end
c *** Unterprogramme für die Chemisorptionsfunktionen
c *** Delta allgemein
  real*8 function del(x,w,c,d)
  implicit none
  real*8 x,w,c,d,uu,u
  u=(x-c)/w
  uu=abs(u)
  if(uu.ge.1.d0) then
    del=0.d0
    return
  else
    del=d*dsqrt((1.d0-u**2))
  return
endif
return
end
c *** Delta für Atom A
  real*8 function deltaa(x)
  implicit none
  real*8 x,del
  real*8 d0da ,widd ,cend ,d0spa ,widsp ,censp
  common/paramd/d0da ,widd ,cend
  common/paramsp/d0spa ,widsp ,censp

```

```

        deltaa=del(x,widd,cend,d0da)+del(x,widsp,censp,d0spa)
        return
    end
c *** Delta für Atom B
    real*8 function deltab(x)
    implicit none
    real*8 x,deltaa,chadel
    real*8 epsa,epsb,qlam,a,Ua,Ub,beta,q
    common/param/epsa,epsb,qlam,a,Ua,Ub,chadel,beta,q
    deltab=chadel*deltaa(x)
    return
    end
c *** Lambda allgemein
    real*8 function clam(x,w,c,d)
    implicit none
    real*8 x,w,c,d,u,v
    u=(x-c)/w
    v=abs(u)
    if(v.lt.1.) then
        clam=d*u
        return
    else
        if(u.ge.1.) then
            clam=d*(u-dsqrt(u*u-1.d0))
            return
        else
            clam=d*(u+dsqrt(u*u-1.d0))
            return
        endif
    endif
    return
    end
c *** Lambda für Atom A
    real*8 function caplaa(x)
    implicit none
    real*8 x,clam
    real*8 d0da,widd,cend,d0spa,widsp,censp
    common/paramd/d0da,widd,cend
    common/paramsp/d0spa,widsp,censp
    caplaa=clam(x,widd,cend,d0da)+clam(x,widsp,censp,d0spa)
    return
    end
c *** Lambda für Atom B

```

```

    real*8 function caplab(x)
    real*8 caplaa , chadel , x
    real*8 epsa , epsb , qlam , a , Ua , Ub , beta , q
    common/param/epsa , epsb , qlam , a , Ua , Ub , chadel , beta , q
    caplab=chadel*caplaa (x)
    return
end
c *** Funktion für die Zustandsdichte
    real*8 function dos(c)
    implicit none
    real*8 epsa , epsb , qlam , a , Ua , Ub , beta , q , chadel
    integer iatom , isig
    real*8 Pi
    real*8 epsbar , epstpa , epstpb , epstma , epstmb
    real*8 ocpa , ocpb , ocma , ocmb
    real*8 c , ron , roz
    real*8 caplaa , caplab , deltaa , deltab
    common/param/epsa , epsb , qlam , a , Ua , Ub , chadel , beta , q
    common/occu/ocpa , ocpb , ocma , ocmb
    common/acount/iatom , isig
    common/const/Pi
c *** Definitionen
    epsbar=-2.d0*qlam*q+a*beta**2
    epstpa=epsbar+Ua*ocma+caplaa (c)+epsa
    epstpb=epsbar+Ub*ocmb+caplab (c)+epsb
    epstma=epsbar+Ua*ocpa+caplaa (c)+epsa
    epstmb=epsbar+Ub*ocpb+caplab (c)+epsb
c *** Berechnung je nach Atom und Spin
    if (isig.eq.1) then ! Spin +
        ron=((c-epstpa)*(c-epstpb)-deltaa (c)*deltab (c)-beta
            **2)**2
        ron=ron + (deltaa (c)*(c-epstpb) + deltab (c)*(c-epstpa)
            )**2
            if (iatom.eq.1) then ! Atom A
                roz=deltaa (c)*(c-epstpb)**2
                roz=roz + deltab (c)*(deltaa (c)*deltab (c)+beta
                    **2)
            else
                roz=deltab (c)*(c-epstpa)**2 ! Atom B
                roz=roz + deltaa (c)*(deltaa (c)*deltab (c)+beta
                    **2)
            endif
    else ! Spin -
        ron=((c-epstma)*(c-epstmb)-deltaa (c)*deltab (c)-beta

```

```

    **2)****2
ron=ron + (deltaa(c)*(c-epstmb) + deltab(c)*(c-epstma)
) **2
    if(iatom.eq.1) then ! Atom A
    roz=deltaa(c)*(c-epstmb)**2
    roz=roz + deltab(c)*(deltaa(c)*deltab(c)+beta
    **2)
    else
    roz=deltab(c)*(c-epstma)**2 ! Atom B
    roz=roz + deltaa(c)*(deltaa(c)*deltab(c)+beta
    **2)
    endif
endif
dos=roz/ron/Pi
return
end
c *** Funktion für die Energie
real*8 function energy(c)
implicit none
real*8 c, dos
energy=c*dos(c)
return
end

```

Literaturverzeichnis

- [1] W. Schmickler. *Grundlagen der Elektrochemie*.
- [2] S. Trasattii. *J. Electroanal. Chem.*, 39:163, 1972.
- [3] B.E. Conway, E.M. Beatty, and P.A.D. DeMaine. *Electrochim. Acta*, 7:39, 1962.
- [4] B. Hammer and J.K. Norskov. *Adv. Catalysis*, 45:71, 2000.
- [5] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *J. Chem. Phys.*, 24(5):966–989, 1956.
- [6] N.S. Hush. Adiabatic rate processes at electrodes. I. energy-charge relationships. *J. Chem. Phys.*, 28(5):962–972, 1958.
- [7] V.G.. Levich. *Kinetics of Reactions with Charge Transfer*. Physical Chemistry, an Advanced Treatise, Vol. Xb, Academic Press, NY. Eyring, H. and Henderson, D. and Jost, W.
- [8] J.M. Savéant. Electron transfer, bond breaking, and bond formation. *Acc. Chem. Res.*, 26(9):455–461, 1993.
- [9] E.D. German and A.M. Kuznetsov. Quantum mechanical theory of dissociative electron transfer in polar solvents. *J. Chem. Phys.*, 98:6120–6127, 1994.
- [10] D.M. Newns. Self-consistent model of hydrogen chemisorption. *Phys. Rev.*, 178(3):1123–1135, 1969.
- [11] W. Schmickler. A theory for nonadiabatic electrochemical electron transfer reactions involving the breaking of a bond. *Chem. Phys. Lett.*, 317:458–463, 2000.
- [12] E. Santos, M.T.M. Koper, and W. Schmickler. A model for bond-breaking electron transfer at metal electrodes. *Chem. Phys. Lett*, 419:421–425, 2006.
- [13] E. Santos and W. Schmickler. Electrocatalysis of hydrogen oxidation - theoretical foundations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(43):8262–8265, 2007.
- [14] W. Schmickler. A theory of adiabatic electron-transfer reactions. *J. Electroanal. Chem.*, 204:31–43, 1986.

- [15] J.R. Miller, L.T. Calcaterra, and G.L. Gloss. Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. the effects of free energy and solvent on the reaction rates. *J. Am. Chem. Soc.*, 106(10):3047–304, 1984.
- [16] J.M. Savéant. A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides. *J. A., Chem. Soc.*, 109:6788–6795, 1987.
- [17] M.T.M. Koper and G.A. Voth. A theory for adiabatic bond breaking electron transfer reactions on metal electrodes. *Chem. Phys. Lett.*, 282:100–106, 1998.
- [18] A. Calhoun, M.T.M. Koper, and G.A. Voth. Electrochemical bond-breaking reactions: A comparison of large scale simulation results with analytical theory. *J. Phys. Chem. B*, 103:3442–3448, 1999.
- [19] P.W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124(1):41–53, 1961.
- [20] W. Schmickler. Electron and ion transfer reactions on metal electrodes. *Electrochimica Acta*, 41(14):2329–2338, 1996.
- [21] E. Santos and W. Schmickler. d-band catalysis in electrochemistry. *Chem. Phys. Chem.*, 7:2282–2285, 2006.
- [22] E. Santos and W. Schmickler. Fundamental aspects of electrocatalysis. *Chem. Phys.*, 332:39–47, 2007.
- [23] O. Pecina, W. Schmickler, and E. Spohr. *J. Electroanal. Chem*, 294:29, 1995.
- [24] E. Spohr. *Chem. Phys. Lett.*, 207:214, 1993.
- [25] S.G. Davison and K.W. Sulston. *Green Function Theory of Chemisorption*.
- [26] M. Wolfsberg and L. Helmholz. The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions MnO_4^- , CrO_4^{2-} and ClO_4^- . *J. Chem. Phys.*, 20(5):837–843, 1952.
- [27] P.R. Levsteint, H.M. Pastawskit, and J.L. D’Amato. Tuning the through-bond interaction in a two-centre problem. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 2:1781–1794, 1990.
- [28] E. Santos, M.T.M. Koper, and W. Schmickler. Bond-breaking electron transfer of diatomic reactants at metal electrodes. *Chem. Phys.*, 344(1-2):195–201, 2008.
- [29] W. Schmickler in. *Solid-Liquid Interface Theory*. ACS Symposium Series, Washington D.C. Woods Halley, J.
- [30] M.S. Mizieliński. Electronic nonadiabatic effects in the adsorption of hydrogen atoms on metals. *J. Chem. Phys.*, 122:084710, 2005.

Erklärung

Ich versichere hiermit, daß ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Auch wurde die von mir vorgelegte Dissertation bisher nicht im In- oder Ausland in dieser oder ähnlicher Form in einem anderen Promotionsverfahren vorgelegt.

Ulm, 27. Juli 2009

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schmickler, der diese Dissertation erst möglich machte. Ich bedanke mich für die Einführung in dieses interessante Thema, sowie die Betreuung während der Anfertigung der Arbeit.

Mein Dank gilt auch dem Projekt NENA - Nanostructures For Energy And Chemical Production - für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Taubmann danke ich nicht nur für die Übernahme der Zweitkorrektur, sondern auch dafür, dass ich jederzeit bei Fragen und Problemen zu ihm kommen konnte.

Außerdem möchte ich mich bei allen (ehemaligen) Kolleginnen und Kollegen herzlich bedanken für die sehr gute Atmosphäre und Zusammenarbeit während meiner Dissertation. Um niemanden zu vergessen, gilt mein Dank stellvertretend für alle dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. Axel Groß.

Vor allem danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Lebenslauf

SONJA BARTENSCHLAGER

PERSÖNLICHE INFORMATIONEN

- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Geburtsdatum: 20.06.1978
- Geburtsort: Schwabmünchen
- Familienstand: ledig

AUSBILDUNG

- 1984 – 1988 Grundschule, Ettringen
- 1988 – 1989 Hauptschule, Ettringen
- 1989 – 1998 Joseph-Bernhart-Gymnasium, Türkheim
- *Abschluss:* *Allgemeine Hochschulreife (26.06.1998)*
- Note 1,4*
- 1998 – 2003 Universität Ulm, Studium Chemie
- Vertiefung: Theoretische Chemie*
- *Abschluss:* *Diplom (08.08.2003) – „Ein Modell für den kombinierten Protonen- und Elektronentransfer“ (Prof. Dr. W. Schmickler – Abteilung Elektrochemie)*
- Note: sehr gut*
- 2003 – 2008/9 Universität Ulm, Institut für Theoretische Chemie, Promotion Chemie
- *Angestrebter Abschluss:* *Dr. rer. nat.*
- 2009 – 2010 Staatliches Seminar für Didaktik und Lehrerbildung Weingarten
- *Referendariat, Schubart Gymnasium Ulm*

AUSLANDSAUFENTHALTE

- 01.01. – 02.05.2002 Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida, USA
 Auslandssemester
- 18.08. – 25.08.2006 Helsinki, Finnland
 NENA training course
- 28.06. – 08.08.2007 Institut of Mathematical Sciences, Chennai, Indien
 Forschungsaufenthalt

PUBLIKATIONEN

- J. Grimminger, S. Bartenschlager and W. Schmickler, *A model for combined electron and proton transfer in electrochemical systems*, Chem. Phys. Lett., 416 (2005) 316.
- A. Ignaczak, W. Schmickler, and S. Bartenschlager, *Electrochemical reduction of the O₂ molecule to the O₂⁻ radical ion a theoretical approach*, J. Electroanal. Chem., 586 (2006) 297

VORTRÄGE

- 22.08.2006 NENA training course, Helsinki, Finland:
 „A model for adiabatic bond breaking electron transfer reactions at metal electrodes“
- 15./16.09.2006 NENA Treffen, Leiden, Niederlande
 „d-Band Catalysis in Electrochemistry - A new Theoretical Approach for Electron Transfer Reactions“
- 30.03.2007 DPG Frühjahrstagung, Regensburg
 „d-Band Catalysis in Electrochemistry“

SPRACHEN

- Deutsch Muttersprache
- Englisch fließend
- Französisch Schulkenntnisse
- Spanisch Grundkenntnisse

WEITERE BERUFSERFAHRUNG

2000 – 2008: Leitung von Seminaren und Erstellung der Übungsblätter für Studenten der Chemie, Biochemie und Wirtschaftschemie, sowie Lehramt Chemie an der Universität Ulm in Mathematik und Physikalischer Chemie

BESONDERE KENNTNISSE

- Computer: Windows, MS Word, Excel, Powerpoint, Linux, Latex, Programmiersprache Fortran77, Internet, Datenbank (svn)
- Führerschein: Klassen A, B, C1, BE, C1E, CE, M, L

