Ein Simulationsmodell für den Protonentransfer auf Metalloberflächen

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

Vorgelegt von Florian Wilhelm
aus Ulm

2011

Die Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Oktober 2003 bis April 2009 am Institut für Elektrochemie und am Institut für Theoretische Chemie der Universität Ulm durchgeführt.

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Axel Groß

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Schmickler

Zweitgutachter: Prof. Dr. Axel Groß

Drittgutachter: Prof. Dr. Marc Koper

Tag der Promotion: 02.03.2012

Meinem kürzlich verstorbenen Vater in Dankbarkeit gewidmet.

Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht,
sondern weil wir es nicht wagen, ist es schwer.
Seneca d. J.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **III**

Abkürzungsverzeichnis **VII**

1 Einleitung **1**

2 Theoretischer Hintergrund und Methoden **5**
2.1 Elektrochemische Grundlagen 5
2.2 Quantenchemie 8
2.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung 9
2.2.2 Die Hartree-Fock-Näherung 10
2.2.3 Post-HF-Methoden 26
2.2.4 Dichtefunktionaltheorie 35
2.2.5 Periodische Systeme 51
2.2.6 Basissätze 54
2.3 Kraftfelder 63
2.3.1 Berechnung der Wechselwirkungen aus analytischen Kraftfeldern . . 65
2.4 Molekulardynamik 73
2.4.1 Klassische Molekulardynamik 74
2.4.2 Bestimmung dynamischer und thermodynamischer Eigenschaften . 78
2.4.3 Ab-initio MD 82
2.4.4 Molekulardynamik bei konstanter Temperatur 83
2.4.5 Empirische Beschreibung reaktiver Kraftfelder 85

3 EVB-Modell **93**
3.1 Überblick über die Literatur zum Protonentransfer 93
3.2 Überblick über Modelle zum Protonentransfer 98
3.3 Design des neuentwickelten EVB-Modells 108
3.3.1 Protonentransfer-Komplex und diabatische Zustände 109

4 Protonentransfer auf Platin **113**
4.1 Die Energie der diabatischen Zustände 113
4.2 Kopplungsfunktionen 118
4.3 Ladungsverteilungen und Kräfte 123
4.4 Ab-initio Simulationen für Platin 125
4.4.1 Eindimensionale Modellprozesse 130
4.4.2 Zweidimensionale Modellprozesse 133

4.5 Anpassen der EVB-Modellparameter . . . 137
4.6 MD-Trajektorien auf Platin . . . 140
4.6.1 Simulationssystem und Trajektorien . . . 141
4.6.2 Protonentransfer anhand von Einzeltrajektorien . . . 145
4.6.3 Kinetik des Protonentransfers . . . 149
4.6.4 Energetische Betrachtung des Protonentransfers . . . 154
4.6.5 Mechanistische Trends . . . 159
4.6.6 Protonentransfer innerhalb der wäßrigen Phase - Einfluß der Metalloberfläche . . . 163
4.6.7 Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergie des Protonentransfers nach Arrhenius . . . 166
4.7 Zusammenfassung und Bewertung für Platin . . . 170

5 Protonentransfer auf Silber 175
5.1 Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix für Silber . . . 175
5.2 Nicht-Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix . . . 179
5.3 Ab-initio Simulationen und Kraftfeld für Silber . . . 182
5.3.1 Wasser auf Silber(111) . . . 183
5.3.2 Wechselwirkungen zwischen Hydronium-Ionen und Silber . . . 188
5.3.3 Wasserstoff auf Silber(111) . . . 195
5.3.4 Anpassen der EVB-Modellparameter für Silber . . . 198
5.4 MD-Trajektorien auf Silber . . . 206
5.4.1 Simulation von Wasser auf Ag(111) . . . 207
5.4.2 Simulation des Protonentransfers auf Ag(111) . . . 211
5.5 Zusammenfassung und Bewertung für Silber . . . 218

6 Vergleich der Metalle und Diskussion 221
6.1 Vergleich der beiden Metalle . . . 221
6.2 Diskussion einiger Aspekte des Modells . . . 227

7 Zusammenfassung 229
7.1 Zusammenfassung . . . 229
7.2 Summary . . . 231

Anhang
I Abbildungsverzeichnis . . . 233
II Tabellenverzeichnis . . . 235
III Literaturverzeichnis . . . 237
IV Veröffentlichungen . . . 250
V Index . . . 251
VI Danksagung und Erklärung . . . 260

Verzeichnis der Symbole und Bezeichnungen

Angegeben ist jeweils die Seite des ersten Vorkommens bzw. falls vorhanden der Definition oder Erkärung.

Symbol od. Bez.	**Bedeutung**	**Seite**
R	allgemeine Gaskonstante	6
N_A	Avogadro-Konstante	167
h	Planck'sches Wirkungsquantum	8
$\hbar$	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	8
k_B	Boltzmann-Konstante	83
$\mathrm{diag}\,(A)$	Diagonalmatrix	18
δ_{ij}	Kronecker-Symbol	17
λ_{ij}	Lagrange'schen Multiplikator	17
$\mathcal{A}_{ij}$	Matrixelement, CI-Matrix	27
$\mathcal{H}_{ii}$	Matrixelement	14
$\mathcal{K}_{ij}$	Matrixelement, Austausch-Integral	15
$\mathcal{J}_{ij}$	Matrixelement, Coulomb-Integral	15
$\mathbf{E}$	Einheitsmatrix	21
$\mathcal{F}_{\mu\nu}$	Element der Fockmatrix	21
$\mathbf{F}$	Fockmatrix	21
$\mathbf{H}_{KS}$	Kohn-Sham-Matrix	41
$\mathbf{P}$	Ladungsdichtematrix	22
$\mathbf{S}$	Überlappungsmatrix	21
$\mathcal{O}(M^n)$	Landau-Symbol	24
μ	reduzierte Masse	69
$\vec{a} \bullet \vec{b}$	Skalarprodukt zweier Vektoren	51
S_{ij}	Überlappungsintegral	17
$\mathbf{U}$	unitäre Transformationsmatrix	18
j^*	Einheitsstromdichte	7
F	Faraday-Konstante	6

Symbol od. Bez.	Bedeutung	Seite
j_0	Austauschstromdichte	6
C	Doppelschichtkapazität	141
C_{GC}	Gouy-Chapman-Kapazität	141
C_H	Helmholtz-Kapazität	141
σ	Oberflächenladungsdichte	141
ϕ_E	Elektrodenpotential	141
ϕ_{pzc}	Potential am Ladungsnullpunkt	141
α	scheinbarer Durchtrittsfaktor	6
β	scheinbarer Durchtrittsfaktor	6
θ	Bedeckungsgrad	6
η	Überspannung	6
e	Absolutladung eines Elektrons	8
m_e	Masse eines Elektrons	8
χ	Basisfunktion oder AO	20
Ψ_{CI}	CI-Wellenfunktion	27
$\mathcal{H}$	Hamilton-Funktion	64
$\mathcal{T}$	Funktion der kinetischen Energie	64
$\mathcal{V}$	Funktion der potentiellen Energie	64
A	freie Energie	80
U	innere Energie	80
Ψ_{RHF}	RHF Slaterdeterminante	26
$\Psi(ij \rightarrow ab)$	Double	27
$\Psi(i \rightarrow a)$	Single	26
ϕ	Spinorbital	11
α, β	Spinfunktionen	11
p	Wahrscheinlichkeitsdichte	79
$\Psi(R, r)$	allgemeine Wellenfunktion	9
$\psi_R^{el}(r)$	elektronische Wellenfunktion	10
Q	Zustandssumme	79
A	präexponentieller Faktor	167
E_A	molare Aktivierungsenergie	167
ε_A	(molekulare) Aktivierungsenergie	167
k	Geschwindigkeitskonstante	166
$\langle k_{AE} \rangle$	Mittlere Rate entsprechend t_{AE}	151
$\langle k_E \rangle$	Mittlere Rate entsprechend t_E	150
$\langle k_{IA} \rangle$	Mittlere Rate entsprechend t_{IA}	150
σ_Q	Stoßquerschnitt	167
t_0	Nullpunkt der Zeitmessung	149

Symbol od. Bez.	**Bedeutung**	**Seite**
t_a	Zeitpunkt des Erreichens des adsorbierten Zustandes	150
t_{AE}	Zeitspanne zw. Adsorption und Entladung	150
t_E	Zeitspanne zur Entladung	149
t_f	Endzeitpunkt des Protonentransfers	149
t_{IA}	Zeitspanne zw. Lösungsinnerem und Adsorption	150
$\mathcal{S}_N$	Menge aller Permutationen einer N-elementigen Menge	13
Γ	Punkt im Phasenraum	79
Δt	Zeitschritt der Molekulardynamik	75
$E_{pot,\,H_5O_2^+}$	Potentielle Energie des $H_5O_2^+$-Ions	154
ρ_k	Korrelationskoeffizient	169
σ_S	Standardabweichung	151
τ_B	Thermostaten-Zeitkonstante	84
Val_i	Valenz	88
$\|\psi\rangle$	*adiabatic state*, Resonanzhybrid	89
$\|i\rangle$	*diabatic state*, Resonanzstruktur	89
x_l	Freiheitsgrad	91
H	Hamilton'sche Matrix (EVB)	89
H_{ii}	Diagonalelement der Hamilton'schen Matrix	90
H_{ij}	Nicht-Diagonalelement der Hamilton'schen Matrix, Kopplung	90
(c_i)	Koeffizientenvektor	89
(c_i^g)	Grundzustands-Koeffizientenvektor (Eigenvektor)	90
$\hat{\mathbf{K}}$	Austauschoperator	17
$\hat{\mathbf{J}}$	Coulomboperator	17
$\hat{\mathbf{F}}_i$	Fockoperator	18
$\hat{\mathbf{g}}_{ij}$		13
$\hat{\mathbf{H}}$	Hamiltonoperator	9
$\hat{\mathbf{H}}_e$	elektronischer Hamiltonoperator	10
$\hat{\mathbf{h}}_i$		13
$\hat{\mathbf{T}}$	Operator der kinetischen Energie	9
$\hat{\mathbf{H}}_1$	Störungsoperator	29
$\hat{\mathbf{V}}$	Operator der potentiellen Energie	9
V_{ijk}	Dreiteilchen-Wechselwirkung	64
$V(r)$	Potential	38
V_{ij}	Paarwechselwirkung	64
$V_{xc}(r)$	Austausch-Korrelationspotential	40

Symbol od. Bez.	Bedeutung	Seite
E_x^{HF}	HF Austausch-Energie	48
$E[\rho]$	Funktional	37
$E_{ee}[\rho]$		38
$E_{xc}[\rho]$	Austausch-Korrelationsfunktional	38
$F[\rho]$		38
$J[\rho]$	Hartree-Energie	38
$E_{ne}[\rho]$		38

Verzeichnis der Abkürzungen

Angegeben ist jeweils die Seite des ersten Vorkommens.

Abkürzung	**Langform, Bedeutung**	**Seite**
3-21G	Pople-Basissatz	59
5Z	*Quintuple Zeta*, Fünffach-Zeta(-Basis)	57
6-311G	Pople-Basissatz	59
6-31G	Pople-Basissatz	59
AIMD	Ab-Initio Molekulardynamik	75
AMBER	*Assisted Model Building with Energy Refinement*, Kraftfeld	71
AO	Atomorbital	20
a.u.	*Atomic Units*, atomare Einheiten	8
B3LYP	Becke-Lee-Yang-Parr, DFT-Funktional	47
B3PW91	Becke-Perdew-Wang, DFT-Funktional	49
B88	Becke, DFT-Funktional	48
B95	Becke, DFT-Funktional	47
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr, DFT-Funktional	46
BOC	*Bond Order Conservation*, Erhaltung der Bindungsordnung	86
BOC-MP	*Bond Order Conservation - Morse Potential*	86
BOMD	Born-Oppenheimer Molekulardynamik	82
BR	Becke-Rousell, DFT-Funktional	47
CGTO	*Contracted Gaussian Type Orbital*, Kontraktion	58
CI	*Configuration Interaction*, Konfigurations-Wechselwirkungsmeth.	27
CISD	*Configuration Interaction Singles Doubles*	29
CISDT	*Triples*	29
CISDTQ	*Quadruples*	29
CPMD	Car-Parrinello-Molekulardynamik	82
CPU	*Central Processing Unit*, Hauptprozessor	24
D95V	Dunning, Basissatz	62
DFT	Dichtefunktionaltheorie	8

Abkürzung	**Langform, Bedeutung**	**Seite**
DOS	*Density Of States*, elektronische Zustandsdichte	97
DZ	*Double Zeta*, Zweifach-Zeta(-Basis)	57
ECP	*Effective Core Potential*, effektives Kernpotential	61
EVB	*Empirical Valence Bond*, empirischen Valenzbindungsmethode	88
GAMESS	*General Atomic & Molecular Electronic Structure System*	49
GC	Gouy-Chapman	141
GGA	*Generalized Gradient Approx.*, verallgem. Gradienten-Näherung	42
GTO	*Gaussian Type Orbital*, Orbital vom Gauß-Typ	20
HER	*Hydrogen Evolution Reaction*, elektrochem. Wasserstoffentwicklung	5
HF	Hartree-Fock	8
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital*, höchstes besetztes MO	41
HS	*Hard Sphere*, harte Kugel	65
KS	Kohn-Sham	39
LanL2DZ	*Los Alamos National Laboratory 2 Double Zeta*, Basissatz/ECP	62
LanL2MB	*Los Alamos National Laboratory 2 Minimal Basis*, Basissatz/ECP	129
lapack	*Linear Algebra PACKage*, math. Programmbibliothek	90
LCAO	*Linear Combination of Atomic Orbitals*, Linearkomb. von AOen	16
LDA	*Local Density Approximation*, lokale Dichtenäherung	42
LJ	Lennard-Jones(-Potential)	66
LSDA	*Local Spin Density Approximation*, lokale Spin-Dichtenäherung	44
LUMO	*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, niedrigstes unbesetztes MO	50
LYP	Lee-Yang-Parr, DFT-Funktional	46
MC	Monte-Carlo	79
MD	Molekulardynamik	8
MM2	*Molecular Mechanics*, Kraftfeld (Vers. 2)	71
MM3	*Molecular Mechanics*, Kraftfeld (Vers. 3)	71
MM4	*Molecular Mechanics*, Kraftfeld (Vers. 4)	71
MO	Molekülorbital	11
MP	Møller-Plesset-Methoden	32
MP1	Møller-Plesset erster Ordnung	33
MP2	MP zweiter Ordnung	33
MP3	MP dritter Ordnung	34
MP4	MP vierter Ordnung	34
MSEVB	*Multi-State EVB*, Vielzustands-EVB	102
μVT	*(constant) μ, Volume, Temperature*, großkanonisches Ensemble	81

Abkürzung	**Langform, Bedeutung**	**Seite**
NCC	Niesar-Corongiu-Clementi, Wassermodell	73
NPT	*(constant) Number, Pressure, Temp.*, isotherm-isobares Ensemble	81
NVE	*(constant) Number, Volume, Energy*, mikrokanonisches Ensemble	75
NVT	*(constant) Number, Volume, Temperature*, kanonisches Ensemble	80
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof, DFT-Funktional	46
PES	*Potential Energy Surface*, Potentialhyperfläche	10
PGTO	*Primitive Gaussian Type Orbital*, primitive Gauß-Funktion	58
PW91	Perdew-Wang, DFT-Funktional	48
PZC	*Potential of Zero Charge*, Nulladungspotential	95
QM/MM	Quantenmechanik/Molekularmechanik	85
QZ	*Quadruple Zeta*, Vierfach-Zeta(-Basis)	57
ReaxFF	*Reactive Force Field*, reaktives Kraftfeld	87
RHF	*Restricted Hartree-Fock*, beschränkte Hartree-Fock-Methode	25
ROHF	*Restricted Open-shell Hartree-Fock*, beschränkte, offenschalige HF	25
SCF	*Self Consistent Field*, Methode der selbstkonsistenten Felder	16
SCI-MS-EVB	*Self Consistent Iterative MS-EVB*, selbstkons., iterative MS-EVB	103
SHE	*Standard Hydrogen Electrode*, Standardwasserstoffelektrode	93
SI	*Système International d'unités*, internationales Einheitensystem	8
SPC	*Simple Point Charge*, Wassermodell	72
SPC/E	*Simple Point Charge/Extended*, Wassermodell	72
ST2	Stillinger, Wassermodell	73
STO	*Slater Type Orbital*, Orbital vom Slater-Typ	20
STO-3G	*Slater Type Orbital - 3 Gaussians*, Basissatz	57
TB	Terra Byte (Einheit)	24
TIP3P	*Transferable Intermolecular Potential 3-Point*, Wassermodell	72
TIP4P	*Transferable Intermolecular Potential 4-Point*, Wassermodell	72
TPSS	Tau-Perdew-Staroverov-Scuseria, DFT-Funktional	47
TZ	*Triple Zeta*, Dreifach-Zeta(-Basis)	57
UHF	*Unrestricted Hartree-Fock*, unbeschränkte Hartree-Fock-Methode	25
UMP	*Unrestricted Møller-Plesset*, unbeschränkte MP-Methode	34
UPD	*Under Potential Deposition*, Unterpotentialabscheidung	93
VB	*Valence Bond*, Valenzbindungstheorie	88
VDZ	*Valence Double Zeta*, Valenz-Zweifach-Zeta(-Basis)	58

Abkürzung	**Langform, Bedeutung**	**Seite**
VWN	Vosko-Wilk-Nusair, DFT-Funktional	49
XC	*eXchange-Correlation*, Austausch-Korrelations-	54

Kapitel 1

Einleitung

Der Protonentransfer innerhalb einer wäßriger Umgebung ist ein Schlüsselprozeß sowohl für technische Anwendungen als auch in biologisch relevanten Systemen. Daher ist er schon seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, angefangen bei Grotthuss Anfang des 19. Jahrhunderts[1] über Eigen und Zundel[2,3] bis zu modernen theoretischen Modellen, vgl. z.B..[4–6] Nach heutigem Stand sind hierbei zwar sicher noch einige Fragen offen, der zugrundeliegende Mechanismus kann aber weitgehend als geklärt gelten.
Eine andere Situation stellt sich dar, wenn man nicht nur den Protonentransport *innerhalb* der wässrigen Phase, sondern auch noch den elektrochemische Protonentransfer zu z.B. einer Metallelektrode betrachtet: Der elektrochemische Protonentransfer zur Oberfläche einer Metallelektrode stellt einen Teilschritt der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung

$$2H_3O^+ + 2e^- \underset{\text{Pt, Pd, ...}}{\longrightarrow} H_2 + 2H_2O \tag{1.1}$$

dar. Er erfordert neben dem Transport durch das wäßrige Medium aber auch den Durchtritt durch die Doppelschicht zum Metall, also die Überwindung einer Phasengrenze. Die Wasserstoffentwicklung gilt im Bereich der Elektrochemie als einer der am häufigsten und besten untersuchten Prozesse.[7] Einige Meilensteine sind hierbei sicher die Arbeiten von Tafel[8] vom Anfang des letzten Jahrhunderts, welcher das empirische Tafel-Gesetz für den Zusammenhang von Überspannung und Stromdichte gefunden hatte, und z.B. Trasattis[9] bekannter Vulkangraph (*volcano plot*, 1972), der den Zusammenhang zwischen der Metall-Wasserstoff Bindungsstärke und der katalytischen Aktivität eines Metalls bei der Wasserstoffentwicklung erhellt.
Trotz der zahlreicher theoretischen Beiträge und Erklärungsversuche, z.B. Lit.,[10–12] zu diesem Thema mangelt es bis jetzt immer noch an einer umfassenden theoretischen Beschreibung des Prozesses auf der Basis der zugrundeliegende elementaren Reaktionen, also deren Energetik und Kinetik. Eine solche Beschreibung stößt allerdings auf zahlreiche Schwierigkeiten, u.a. sind die elementaren Prozesse in wäßriger Umgebung experimentell viel schwerer zu erfassen als z.B. Gasphasen-Reaktionen an Oberflächen, die modellhaft unter Ultrahochvakuum-Bedingungen untersucht werden können, und die besondere Natur des Wasserstoffs als leichtestes Element ergibt natürlich auch die Frage, ob eventuell Tunnelvorgänge eine entscheidende Rolle spielen könnten. Weiterhin erweist sich eine theoretische Beschreibung mit Hilfe von Simulationsmodellen gleichfalls als nicht-triviales Unterfangen, da die realistische Simulation der elektrochemischen Umgebung nur innerhalb von großen Systemen, die viele (einige hundert) Wassermoleküle enthalten, möglich

ist. Dadurch bedingt ist der Aufwand für dynamische Simulationen so hoch, daß z.B. für Gasphasenreaktionen anwendbare Techniken hier nur beschränkt angewandt werden können.
Dennoch lohnt die Beschäftigung mit diesen Prozessen trotz der eben angedeuteten Schwierigkeiten und der zahlreichen bisherigen Versuche. In den letzten Jahren wird immer klarer, daß die Energieversorgung und Mobilität unserer Gesellschaft mit den bisherigen Techniken nicht auf nachhaltige Weise zu erreichen ist. Eine vielversprechende Alternative zur emissionslosen Energiegewinnung ist die wasserstoffbasierte Brennstoffzellentechnik, deren Elementarprozesse u.a. die Umkehrung der Wasserstoffentwicklung (Gl. (1.1)) umfassen und die letztlich auf eine kostengünstige und effiziente Wasserstoffproduktion angewiesen ist, auch wenn diese heute noch größtenteils auf Dampfreformationsprozessen und nicht auf elektrochemischen Vorgängen beruht, vgl. z.B. Lit.[13]
Somit könnten Fortschritte beim Verständnis der Vorgänge bei der Wasserstoffentwicklung nicht nur neues Licht in ein wichtiges elektrochemisches Modellsystem bringen, sondern z.B. auch helfen, die Suche nach auch für den technischen Einsatz geeigneten Katalysatoren zu systematisieren.
Die konkrete Zielstellung dieser Arbeit ist die Entwicklung eines neuen Modells für den elektrochemischen Protonentransfer auf Metallelektroden, welches einerseits in der Lage ist, die zugrundeliegenden chemischen Vorgänge, also insbesondere die auftretenden Bindungsbrüche und -neuformationen, bei dieser Reaktion zu beschreiben. Andererseits soll es im Rahmen von klassischen Molekulardynamik-Simulationen eingesetzt werden, mit denen eine umfassende Beschreibung der elektrochemisch relevanten Umgebung der Reaktion möglich ist; allerdings ist diese Simulationstechnik in ihrer gewöhnlich angewandten Form nicht in der Lage, chemische Reaktionen zu beschreiben. Mit Hilfe dieses Modells soll die Reaktion anhand zweier beispielhafter Metalle, zum einen des sehr guten Katalysators Platin, zum anderen des eher mäßige katalytische Eigenschaften zeigenden Edelmetalls Silber, genauer untersucht werden. Da diese beiden Metalle ein sehr unterschiedliches experimentelles Verhalten zeigen, sollte es möglich sein, diese Unterschiede mittels der Simulationen zu reproduzieren und einen tieferen Einblick in die Ursachen zu erhalten.
Im folgenden Kapitel werden zunächst die relevanten elektrochemischen Grundlagen angeschnitten und die verwendeten theoretischen Modelle und Simulationstechniken erläutert. Das nächste Kapitel gibt einen Überblick über die experimentelle und theoretische Literatur zur hier behandelten Problemstellung sowie über theoretische Modelle, die bislang zur Beschreibung des Protonentransfers innerhalb der wässrigen Phase bekannt sind. In einem weiteren Abschnitt wird der grundsätzliche Aufbau des neu entwickelten Modells beschrieben. Im vierten Kapitel wird dann der Mechanismus des Modells, d.h. die verwendeten Funktionen und Parameter, detailliert dargestellt und es wird gezeigt, wie im Fall von Platin die notwendige Datenbasis gewonnen und die entsprechenden Parameter angepaßt wurden. Weiterhin werden die für dieses Metall durchgefürten Simulationen beschrieben und die Ergebnisse der Untersuchung des Reaktionsmechanismus unter verschiedenen Gesichtspunkten vorgestellt.
Das darauf folgende Kapitel befaßt sich mit Silber, hier wird dargestellt, welche Änderungen im Modell zur Beschreibung dieses Metalls vorgenommen wurden und wie wiederum die zugehörige Datenbasis gewonnen wurde. Auch hier folgt eine Darstellung der durchgeführten Simulationen und der genaueren Untersuchung der beobachteten Vorgänge.

Das sechste Kapitel enthält einen zusammenfassenden Vergleich der Ergebnisse für beide Metalle und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen. Weiterhin erfolgt eine kritische Diskussion und es werden einige Ansatzpunkte für zukünftige Verbesserungen des Modells vorgeschlagen. Das letzte Kapitel enthält eine kurze Zusammenfassung der Arbeit in deutscher und englischer Sprache.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund und Methoden

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Zusammenhänge, die hinter der Problemstellung stehen, erläutert, und die für diese Arbeit relevanten theoretisch-chemischen Methoden und ihr Hintergrund vorgestellt. Es wird erklärt, welche Näherungen den jeweiligen Rechenmethoden zugrunde liegen und für welchen Einsatzbereich sie sich im Rahmen dieser Arbeit eignen.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Obwohl der Protonentransfer aus einer wäßrigen Lösung auf eine Metallelektrode formal zu den Ionentransferreaktionen gezählt werden kann, nimmer er aufgrund der besonderen Eigenschaften des Protons eine Sonderstellung ein: Als leichtestes Element muß bei Wasserstoff zumindest hinterfragt werden, ob die Bewegung der Teilchen wirklich klassisch beschrieben werden kann, oder ob nicht quantenmechanischen Eigenschaften, etwa das durchtunneln von Barrieren, berücksichtigt werden müssen. Dies ist bei „gewöhnlichen“ gelösten Ionen (Na^+_{aq} etc.) i.a. aufgrund der höheren Masse nicht der Fall. Weiterhin unterscheidet sich die Solvatisierung und Diffusion von Protonen in wässriger Lösung aufgrund der Fähigkeit des Wasserstoffs, starke Wasserstoffbrückenbindungen oder sogar echte Bindungen mit dem Sauerstoff des Wassers als Elektronendonor einzugehen, grundsätzlich von den entsprechenden Vorgängen bei anderen Ionen. Das Proton besitzt mit ca. 11 eV die höchste Hydratationsenergie aller Ionen,[14] und die gegenüber anderen Ionen viel schnellere Diffusion beruht auf einem gleichfalls einmaligen, nach dem ersten Ideengeber von Grotthuss[1] benannten Mechanismus. Auf die theoretische Beschreibung dieses Diffusionsvorganges wird in Abschnitt. 3.2 näher eingegangen.

Die Gesamtreaktion der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER) kann in saurer Lösung – wie schon in der Einleitung erwähnt – als

$$2H_3O^+ + 2e^- \underset{\text{Pt, Pd, ...}}{\rightleftharpoons} H_2 + 2H_2O \tag{2.1}$$

und in basischer Lösung als

$$2H_2O + 2e^- \underset{\text{Pt, Pd, ...}}{\rightleftharpoons} H_2 + 2OH^- \tag{2.2}$$

formuliert werden.
Genauere Untersuchungen für den sauren Fall haben zwei aus jeweils zwei Schritten bestehende Mechanismen ergeben, die auch in den Lehrbüchern zur Elektrochemie wie z.B. Lit.[7] enthalten sind; je nach betrachtetem System, also insbesondere in Abhängigkeit vom Metall der Elektrode, bei Einkristallelektroden u.U. sogar von der Einkristallfläche, wird die Reaktion von einem der beiden Mechanismen beschrieben. Der erste davon wird als *Volmer-Tafel*-Mechanismus, der zweite als *Volmer-Heyrovsky*-Mechanismus bezeichnet.
Der beiden gemeinsame erste Schritt, die *Volmer-Reaktion*, kann folgendermaßen formuliert werden:

$$H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ad} + H_2O. \tag{2.3}$$

Dieser formale Schritt umfaßt also die Diffusion eines Protons durch den Elektrolyten zur Oberfläche nach dem Grotthuss-Mechanismus und den Durchtritt zur Oberfläche, wobei das Proton an der Oberfläche entladen wird. Der zweite Schritt beim Volmer-Tafel-Mechanismus besteht in der Kombination zweier adsorbierter Wasserstoffatome zu einem H_2-Molekül, welches anschließend die Elektrode verläßt:

$$2H_{ad} \rightleftharpoons H_2. \tag{2.4}$$

Dieser Teilschritt wird als *Tafel-Reaktion* bezeichnet. Alternativ kann der zweite Schritt auch aus der *Heyrovsky-Reaktion*

$$H_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_2 + H_2O, \tag{2.5}$$

bestehen, bei der also ein zweites Proton aus der Lösung entladen und simultan das Wasserstoffmolekül gebildet wird. Dieser Reaktionsschritt wird auch als elektrochemische Desorption bezeichnet. Entsprechend dem zweiten Schritt spricht man hier dann vom Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Bei der Desorption der Wasserstoffmoleküle beobachtet man, unabhängig vom genauen Mechanismus, bei größeren Stromdichten die Bildung von Gasblasen. Diese gewährleisten einen wesentlich schnelleren Abtransport als es alleine durch Diffusion in der Lösung möglich wäre, hier spielt auch die geringe Löslichkeit von Wasserstoffgas in Wasser eine Rolle.
Die phänomenologische Beschreibung der Wasserstoffentwicklung kann mittels der Butler-Volmer-Gleichung[15,16] erfolgen. Nach dieser gilt für die Stromdichte j:

$$j = j_0 \left(\theta \exp \frac{\alpha F \eta}{RT} - (1-\theta) \exp -\frac{\beta F \eta}{RT} \right), \tag{2.6}$$

wobei θ für den Bedeckungsgrad, F für die Faraday-Konstante, η für die Überspannung, j_0 für die Austauschstromdichte sowie, wie üblich, R für die allgemeine Gaskonstante und T für den Absolutwert der Temperatur steht. Weiterhin gilt für die beiden scheinbaren Durchtrittsfaktoren α und β zwar auch wie beim Elektronentransfer $\alpha + \beta = 1$. Jedoch sind die scheinbaren Durchtrittsfaktoren oftmals von der Temperatur abhängig,[17,18] was nach der Form der Gleichung und der Theorie der Elektronentransferreaktionen, für die

die Butler-Volmer-Gleichung eigentlich gilt, nicht zu erwarten sein sollte. Bei genügend großer negativer Überspannung überwiegt der kathodische Term ($\exp -\frac{\beta F\eta}{RT}$) und es ergibt sich das schon früher empirisch gefundene Tafel-Gesetz[8]:

$$|\eta| = a + b \log_{10}\left(\frac{|j|}{j^*}\right). \tag{2.7}$$

Hier steht j^* für die sogenannte Einheitsstromdichte, welche dazu dient, das Argument des Logarithmus einheitenlos zu machen; a und b sind Konstanten, wobei b als Tafel-Neigung bezeichnet wird. Sie kann aus einer linearisierten Auftragung der Überspannung gegen den Logarithmus der Stromdichte gewonnen werden. Ein Vergleich mit Gl. 2.6 zeigt, daß $b = \frac{RT}{\beta F}$ gelten muß.
Mit den eben gezeigten Gesetzmäßigkeiten läßt sich zwar die Kinetik der Wasserstoffentwicklung makroskopisch charakterisieren, und Abweichungen vom Butler-Volmer-Verhalten können festgestellt und mittels weitergehender Theorien, z.B. Lit.,[19] auch teilweise erklärt werden. Jedoch ist es für die Entwicklung neuer Katalysatoren und für das Verständnis der Reaktion von zentraler Bedeutung, einen Zusammenhang zwischen den chemischen Eigenschaften der Metallelektrode und der Reaktionsgeschwindigkeit zu finden.
Eine empirisch gefundene Korrelation besteht hierbei zwischen der Austauschstromdichte und der Stärke der M-H-Bindung; die zugehörige Auftragung des Logarithmus der Austauschstromdichte gegen die Bindungsenergie $E_{\mathrm{M-H}}$ ist aufgrund ihrer charakteristischen Form mit einem aufsteigenden und einem absteigenden Ast mit am Schnittpunkt liegendem Maximum als Vulkan-Kurve (*volcano plot*) bekannt, die bekannteste Veröffentlichung hierzu stammt von Trasatti.[9] Die Austauschstromdichte variiert für verschiedene Metalle um mehr als sechs Größenordnungen, sehr niedrige Werte finden sich für Metalle wie Blei und Silber, welche einen niedrigen $E_{\mathrm{M-H}}$-Wert besitzen, das Maximum liegt bei mittleren $E_{\mathrm{M-H}}$-Werten mit Platin als bestem Katalysator, während hohe $E_{\mathrm{M-H}}$-Werte wie etwa für Niob wieder eine sehr niedere Austauschstromdichte ergeben.
Phänomenologisch läßt sich dieses Verhalten verstehen, wenn man bedenkt, daß die Bindungsenergie neben anderen Beiträgen in die freie Adsorptionsenthalpie $\Delta G_{ad\,\mathrm{H}}$ von Wasserstoff auf den Metallen eingeht. Eine solche Interpretation wurde z.B. von Parsons[20] bereits Ende der 50er Jahre des vorigen Jahrhunderts gegeben. Eine geringe Metall-Wasserstoff-Bindungsstärke entspricht positiven Werten von $\Delta G_{ad\,\mathrm{H}}$, solche führen natürlich zu einer höchstens schwachen Adsorption von Wasserstoff. Entsprechend ist die Adsorptionsreaktion (Volmer-Reaktion) langsam und geschwindigkeitsbestimmend für die Bruttoreaktion. Ein Wert von $\Delta G_{ad\,\mathrm{H}} \approx 0$ tritt bei Metallen auf, die Wasserstoff mittel gut adsorbieren, hier ist die Adsorptionsreaktion deutlich schneller und es tritt das Maximum der Austauschstromdichte auf. Negative Werte von $\Delta G_{ad\,\mathrm{H}}$ zeigen eine sehr gute Fähigkeit des Metalls zur Adsorption von Wasserstoff an. Hier ist dann der Bindungsbruch zwischen Metall und Wasserstoff erschwert und daher tendenziell der zweite Reaktionsschritt, in diesen Fällen überwiegend die Heyrovsky-Reaktion,[7] relativ langsam und geschwindigkeitsbestimmend.
Es gibt verschiedene theoretische Ansätze für den Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der Elektrode und ihren katalytischen Eigenschaften bei der HER, die über die hier kurz angerissenen empirischen Gesetzmäßigkeiten hinausgehen. Einige davon werden in Abschnitt 3.1 kurz vorgestellt, allerdings ist bis jetzt kein Modell bekannt, das

alleine alle relevanten Korrelationen erklären würde und somit auch besonders gut dazu geeignet wäre, bei der Suche nach geeigneten Legierungen eingesetzt zu werden, die billigere und ähnlich gute Katalysatoren wie Platin darstellen sollen. Ein Teilbeitrag in diese Richtung soll mit der vorliegenden Arbeit geleistet werden, das hier entwickelte Modell soll insbesondere dazu dienen, unter expliziter Berücksichtigung der Rolle des wäßrigen Elektrolyten den Mechanismus und die Kinetik der HER anhand ausgewählter Metalle auf molekularer Ebene zu untersuchen. Dazu werden in den folgenden Abschnitten die benötigten Grundlagen angerissen und die verwendeten theoretischen Werkzeuge in Kurzform erklärt.

2.2 Quantenchemie

Im folgenden werden die Grundlagen der für diese Arbeit verwendeten quantenchemischen Methode skizziert und auch mögliche Alternativen kurz vorgestellt. Dazu werden zunächst ausgehend von einer allgemein formulierten Problemstellung, der quantenmechanischen Beschreibung von Mehrkern-Mehrelektronen-Systemen, einige grundlegende Konzepte und Begriffe eingeführt, bevor auf Methoden wie Hartree-Fock(HF), Dichtefunktionaltheorie (DFT), klassische und ab-initio Molekulardynamik (MD) näher eingegangen wird. Eine gute Übersicht über o.g. Gebiete bieten die Bücher von Leach[21] und Jensen,[22] die Darstellung in den folgenden Abschnitten folgt teilweise den Gedankengängen der beiden Autoren.
Ausgangspunkt der Überlegungen ist ein System bestehend aus K Atomkernen und N Elektronen. Die Koordinaten eines einzelnen Atomkerns k mit einer Masse M_k sollen mit R_k bezeichnet werden, die aller Kerne nur durch R, analog r_i für ein Elektron i und r für die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten. Die Kerne haben eine Kernladungszahl Z_k, Abstände zwischen Teilchen i und j werden wie üblich mit r_{ij} bezeichnet.
Zur Vereinfachung der Schreibweise werden im folgenden atomare Einheiten (a.u.) anstelle der SI-Einheiten verwendet. Man setzt dazu $m_e = e = \hbar = 1$. Dies bedeutet dann im einzelnen:[21,22]

- **Ladung:** eine Ladungseinheit entspricht dem Absolutwert einer Elektronenladung, in SI-Einheiten e =1,602·10^{-19} C
- **Masse:** eine Masseneinheit entspricht der Ruhemasse eines Elektrons, also in SI-Einheiten m_e =9,109·10^{-31} kg. Vorsicht, diese Definition entspricht nicht der in der Chemie üblichen atomaren Masseneinheit u (1 u=1,661·10^{-27} kg, das ist etwa die Masse eines Protons).
- **Länge:** eine Längeneinheit (angegeben als Bohr oder a.u.) entspricht in SI-Einheiten a_0 = 5,292·10^{-11} m, es gilt $a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2$. Dies ist beim Wasserstoffatom der wahrscheinlichste Kernabstand des Elektrons im Grundzustand.
- **Energie:** eine Energieeinheit (angegeben als Hartree oder a.u.) entspricht in SI-Einheiten 4,360·10^{-18} J, dies ist $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$. -0,5 Hartree sind folglich -13,61 eV, also die bekannten Grundzustandsenergie eines Elektrons im Wasserstoffatom.

Nun hat z.B. der Operator der kinetischen Energie, $\hat{\mathbf{T}}$, in atomaren Einheiten die Gestalt $-\frac{1}{2}\nabla^2$ statt $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ in SI-Einheiten und der Operator der potentiellen Energie, $\hat{\mathbf{V}}$, eines Elektrons i im Einflußbereich eines Kerns j lautet einfach $-\frac{Z_i}{r_{ij}}$ statt $-\frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$.
Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Mehrkern-Mehrelektronen-System kann man jetzt folgendermaßen formulieren

$$\hat{\mathbf{H}}(R,r)\Psi(R,r) = E\Psi(R,r), \tag{2.8}$$

wobei sich der Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}$ folgendermaßen aufspalten läßt:

$$\hat{\mathbf{H}}(R,r) = \hat{\mathbf{T}}_n(R) + \hat{\mathbf{T}}_e(r) + \hat{\mathbf{V}}_{nn}(R) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ne}(R,r). \tag{2.9}$$

Die einzelnen Komponenten sind:

$$\hat{\mathbf{T}}_n = -\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{K}\frac{1}{M_k}\nabla_k^2 \quad \text{(Kinetische Energie der Kerne)} \tag{2.10}$$

$$\hat{\mathbf{T}}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \quad \text{(Kinetische Energie der Elektronen)} \tag{2.11}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{nn} = \sum_{k=1}^{K}\sum_{l=k+1}^{K}\frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad \text{(Coulomb-Abstoßung der Kerne)} \tag{2.12}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \quad \text{(Coulomb-Abstoßung der Elektronen)} \tag{2.13}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{ne} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{r_{ik}} \quad \text{(Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen)} \tag{2.14}$$

Gl. (2.8) läßt sich i.a. für chemisch interessante Systeme nicht mehr analytisch lösen. Auch für eine direkte numerische Lösung dieser inhomogenen partiellen Differentialgleichung 2. Ordnung existiert bisher keine allgemein anwendbare Methode. Man muß daher versuchen, durch physikalisch begründbare Näherungen das Problem in eine numerisch handhabbare Form zu bringen. Der Weg zu einigen der hierbei gängigen Methoden soll im folgenden skizziert werden.

2.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Betrachtet man $\Psi(R,r)$ aus der Schrödingergleichung, Gl. (2.8), so sieht man, daß diese Wellenfunktion von 3 K räumlichen Kernkoordinaten und 3 N räumlichen Koordinaten der Elektronen abhängt, welche bei exakter Betrachtung alle unabhängig voneinander sind. Physikalisch betrachtet bewegen sich ein Elektron im System nun unter dem Einfluß der anderen $N-1$ Elektronen und der Kerne. Die Massen der Atomkerne sind mindestens 3 Größenordnungen größer als die Masse der Elektronen (der leichtesten Kern, das Proton, ist mehr als 1800 mal schwerer als ein Elektron). Daher besteht ein vernünftiger Ansatz darin, die Bewegung der leichten Elektronen von der Kernbewegung zu separieren. Man nimmt nun an, daß sich für eine gegebene Geometrie der Kerne die Elektronen im Feld

der Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen und der Coulomb-Wechselwirkung untereinander bewegen. Bewegen sich die Kerne, so folgen die Elektronen der Kernbewegung praktisch ohne Verzögerung. Diese Näherung ist als die Born-Oppenheimer-Näherung[23] bekannt. Formal bedeutet diese, daß man folgenden Ansatz für die Form der Gesamt-Wellenfunktion macht:

$$\Psi(R,r) = \psi_R^{el}(r) \cdot \psi^{nuc}(R) \tag{2.15}$$

Dabei hängt die elektronische Wellenfunktion $\psi_R^{el}(r)$ nur *parametrisch* von den Kernkoordinaten R ab.
Ein Blick auf die Aufspaltung des Hamiltonoperators in den Gleichungen (2.9) und (2.10) zeigt nun, daß die Terme $\hat{\mathbf{T}}_n(R)$ und $\hat{\mathbf{V}}_{nn}(R)$ nur auf von Kernkoordinaten abhängige Wellenfunktionen wirken. Die eben beschriebene Annahme innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung, daß $\psi_R^{el}(r)$ nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt bedeutet nun, daß man an dieser Stelle die Wirkung von $\hat{\mathbf{T}}_n(R)$ auf diesen Teil der Wellenfunktion vernachlässigt, d.h.

$$\hat{\mathbf{T}}_n(R)\psi_R^{el}(r) \cdot \psi^{nuc}(R) \approx \psi_R^{el}(r) \cdot \hat{\mathbf{T}}_n(R)\psi^{nuc}(R). \tag{2.16}$$

Damit kann man nun einen elektronischen Hamiltonoperator als

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{\mathbf{T}}_e(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ne}(R,r) \tag{2.17}$$

definieren und zunächst für eine gegebene Kernkonfiguration folgende elektronische Schrödingergleichung lösen:

$$\hat{\mathbf{H}}_e\, \psi_R^{el}(r) = E_e(R)\psi_R^{el}(r). \tag{2.18}$$

Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung muß zur so erhaltenen elektronischen Energie $E_e(R)$ nur noch die Kern-Kern-Wechselwirkung sowie die eventuell vorhandene kinetische Energie der Kerne addiert werden, um die Gesamtenergie des Systems zu erhalten. Anders ausgedrückt wird die Kernbewegung nun durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\left(\hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{V}}_{nn} + E_e(R)\right) \psi^{nuc}(R) = E \cdot \psi^{nuc}(R). \tag{2.19}$$

Hierin tritt der Term $E_e(R)$ nur noch als von den Kernkoordinaten abhängiger Parameter auf, d.h. die Kerne bewegen sich auf einer Potentialhyperfläche (PES, *Potential Energy Surface*) , die aus den Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung und der Kern-Kern-Anziehung besteht. Eine mathematisch exakte Beschreibung der Born-Oppenheimer-Näherung inklusive der expliziten Angabe der vernachlässigten Terme findet man z.B. im Buch von Jensen.[22] Ausgehend vom selben Ansatz kann man auch zur sogenannten adiabatischen Näherung kommen, wobei letztere einen Term weniger vernachlässigt. Die Born-Oppenheimer-Näherung wird generell als gut geeignet zur Beschreibung chemisch relevanter Systeme angesehen, sie kann allerdings in manchen Fällen auch versagen, insbesondere, wenn entartete Lösungen der Schrödingergleichung auftreten.[22,24]

2.2.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Als nächster Schritt in Richtung zu einer näherungsweisen Lösung von Gl. (2.8) muß man sich nun klarmachen, welchen Anforderungen und Einschränkungen eine mögliche

elektronische Wellenfunktion $\psi_R^{el}(r)$ genügen muß, um überhaupt als Lösungsansatz in Frage zu kommen. Die Elektronen in einem Mehrelektronen-System sind prinzipiell ununterscheidbar, d.h. die Vertauschung zweier Elektronen darf nicht zur einer Änderung der physikalischen Eigenschaften führen, das Betragsquadrat der Wellenfunktion, welches der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen entspricht muß also insbesondere unter solch einer Operation invariant bleiben.
Da Elektronen aber Fermionen sind, also halbzahligen Spin besitzen, müssen Ihre Wellenfunktionen antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein, d.h. sie müssen unter der Vertauschung zweier Teilchen ihr Vorzeichen ändern. Damit gilt für sie das Pauli-Prinzip, d.h. es kann in einem System keine zwei Elektronen geben, die in allen vier Quantenzahlen, der (Hauptquantenzahl n, Nebenquantenzahl l, Magnetquantenzahl m_l und Spinquantenzahl m_s) übereinstimmen. In wasserstoffähnlichen Atomen, deren Elektron von den bekannten, eine analytische Lösung der Schrödingergleichung darstellenden Wellenfunktionen (Orbitalen) beschrieben werden, bestimmen die ersten drei dieser Quantenzahlen das räumliche Aussehen und die Energie dieser Orbitale. Die Spinquantenzahl m_s mit ihren beiden möglichen Werten $\pm\frac{1}{2}$ bewirkt, daß in Systemen mit mehr als einem Elektron von jedem räumlichen Orbital zwei Elektronen aufgenommen werden können.
Formal kann man dies dadurch beschreiben, daß man Spinorbitale ϕ einführt. Dies sind Einelektronen-Wellenfunktionen, die aus einem räumlichen Orbital φ und einer Spinfunktion α oder β besteht, also z.B. $\phi = \varphi \cdot \alpha$. Das räumliche Orbital φ ist dabei i.a. ein Molekülorbital (MO). Der Wert der Spinfunktionen wird durch m_s bestimmt, es gilt $\alpha(\frac{1}{2}) = 1$, $\alpha(-\frac{1}{2})) = 0$, $\beta(\frac{1}{2}) = 0$ und $\beta(-\frac{1}{2})) = 1$, die Spinfunktionen sind also insbesondere orthonormal bezüglich der Integration über die Spinkoordinaten. Mit diesem Formalismus ist jede Einelektronen-Wellenfunktionen nun eine Funktion in vier Koordinaten, drei räumlichen Koordinaten und die Spinkoordinate. Um die Notation im folgenden etwas zu vereinfachen, bezeichne $\phi_j(i)$ ein Orbital j, in das die vier Koordinaten des Elektrons i eingesetzt werden.

2.2.2.1 Elektronische Wellenfunktion eines Mehrkern-Mehrelektronen-Systems

Ein naheliegender Ansatz für die elektronische Gesamtwellenfunktion eines Mehrkern-Mehrelektronen-Systems ist es nun, diese aus den eben beschriebenen Einelektronen-Wellenfunktionen für die einzelnen Orbitale zu kombinieren. Allerdings ist nicht sofort offensichtlich, wie dies in einer Art und Weise erfolgen kann, die die Forderung der Antisymmetrie erfüllt. Der naheliegende Ansatz für ein N-Elektronen-System (Hartree-Produkt) $\psi_R^{el}(r) = \prod_{i=1}^{N} \phi_i(r_i, m_s(i)) = \prod_{i=1}^{N} \phi_i(i)$ entspricht dieser Anforderung beispielsweise nicht.
Betrachtet man jedoch einige mathematischen Eigenschaften einer Determinante, so sieht man, daß sich diese für eine erlaubte Kombination in obigem Sinne anbietet:

i) Besitzt eine Determinante zwei linear abhängige Zeilen oder Spalten, so ist ihr Wert 0.

ii) Die Vertauschung zweier beliebiger Zeilen oder zweier Spalten einer Determinanten ergeben eine Determinante, deren Wert betragsmäßig gleich ist.

iii) Allerdings wird das Vorzeichen durch diese Operation invertiert.

iv) Addition zweier Zeilen oder Spalten:
$\det(\ldots, \lambda \cdot a_i + \gamma \cdot a_j, \ldots) = \lambda \det(\ldots, a_i, \ldots) + \gamma \det(\ldots, a_j, \ldots)$

Ein gebräuchlicher Ansatz für $\psi_R^{el}(r)$ ist es nun, die einzelnen ϕ_i in einer sogenannten Slater-Determinanten[25] zu kombinieren:

$$\Psi_R^{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \ldots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \ldots & \phi_N(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \ldots & \phi_N(N) \end{pmatrix} \tag{2.20}$$

In jeder Zeile steht eines der N Elektronen, jede Spalte enthält eines der N Spinorbitale, auf die diese verteilt werden (also $\phi_1 = \varphi_1 \cdot \alpha$, $\phi_2 = \varphi_1 \cdot \beta$, $\phi_3 = \varphi_2 \cdot \alpha$, ...), der Faktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ dient als Normierungsfaktor. Die mathematische Eigenschaft i) entspricht der Einhaltung des Pauli-Prinzips: Sind zwei Spinorbitale gleich, so sind insbesondere die beiden entsprechenden Spalten linear abhängig und der Wert der Determinante wird zu 0. Die Vertauschung zweier Zeilen entspricht der Vertauschung zweier Elektronen, die oben angeführte Eigenschaft ii) der Determinanten garantiert hierbei, daß das Betragsquadrat von Ψ_R^{el} erhalten bleibt, während die Eigenschaft iii) zur gewünschten Erfüllung des Antisymmetrie-Prinzips führt. Eigenschaft iv) bedeutet im Spezialfall, daß z.B. a_j linear abhängig von den anderen Spalten der Determinante ist, daß die Addition den Wert der Determinante nicht verändert. Man kann also beliebige Linearkombinationen der Spinorbitale bilden, ohne den Wert der Determinante zu verändern. Dies kann einerseits zur Interpretation von Resultaten nützlich sein, andererseits kann man die Spinorbitale somit als orthonormal annehmen.

2.2.2.2 Die Energie eines Mehrkern-Mehrelektronen-Systems

Möchte man nun die elektronische Energie eines Mehrkern-Mehrelektronen-Systems, dessen Elektronen von einer Wellenfunktion in Form einer Slaterdeterminanten beschrieben werden, berechnen, kann man dazu i.a. nicht Gl. (2.18) verwenden, da die Wellenfunktion keine Eigenfunktion zum elektronischen Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_e$ darstellt. Man muß also einen Erwartungswert der Form

$$< E_e(R) >= \int \Psi_R^{el^*} \, \hat{\mathbf{H}}_e \, \Psi_R^{el} \, d\tau \tag{2.21}$$

berechnen. Hierbei steht wie üblich die Integration über $d\tau$ für die in Wahrheit auszuführende Integration über die räumlichen und Spinkoordinaten sämtlicher Elektronen. Nach Gl. (2.17) gilt für den elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{\mathbf{T}}_e(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ne}(R, r),$$

wobei nach Gl. (2.10) sich die einzelnen Operatoren als

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{T}}_e &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2,\\ \hat{\mathbf{V}}_{ee} &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \text{ und}\\ \hat{\mathbf{V}}_{ne} &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{r_{ik}}\end{aligned}$$

schreiben lassen. Die Slaterdeterminante Ψ_R^{el} läßt sich ganz allgemein folgendermaßen entwickeln:

$$\Psi_R^{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det\left(\phi_i(j)\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{p\in\mathcal{S}_N}\text{sign}(p)\phi_{p(1)}(1)\cdot\phi_{p(2)}(2)\cdot\ldots\cdot\phi_{p(N)}(N), \tag{2.22}$$

wobei $\mathcal{S}_N$ die Menge aller Permutationen von $\{1, 2, \ldots, N\}$ und sign(p) das Vorzeichen von $p \in \mathcal{S}_N$ bezeichnet. Hierbei ist das Vorzeichen sign$(p) = (-1)^k$, wobei k die Anzahl der Inversionen in p bezeichnet, d.h. die Zahl aller Paare l, m mit $l < m$ und $p(l) > p(m)$. Dies bedeutet, daß Ψ_R^{el} aus $N!$ Summanden besteht, damit besteht das Integral in Gl. (2.21) schon aus einer Summe von $(N!)^2$ Einzelintegralen, wenn man nur Ψ_R^{el} jeweils in die Summanden aufspaltet, wobei hierbei die Aufspaltung des Hamiltonoperators in seine Bestandteile noch nicht eingerechnet ist.
Glücklicherweise ermöglichen es die Eigenschaften der ϕ_i und von $\hat{\mathbf{H}}_e$, die Vielzahl der so entstehenden Summanden einzuschränken und diese günstig zu ordnen. Betrachtet man die obige Aufspaltung von $\hat{\mathbf{H}}_e$ in $\hat{\mathbf{T}}_e(r)$, $\hat{\mathbf{V}}_{ne}(R,r)$ und $\hat{\mathbf{V}}_{ee}(r)$, so sieht man, daß die ersten beiden aus einer Summe von Operatoren bestehen, die jeweils nur auf ein Elektron in einem Orbital wirken, während $\hat{\mathbf{V}}_{ee}(r)$ aus einer Summe von je auf zwei Elektronen in zwei Orbitalen wirkenden Operatoren besteht:

$$\hat{\mathbf{T}}_e(r)+\hat{\mathbf{V}}_{ne}(R,r) = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2+\sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{r_{ik}} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2+\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{r_{ik}}\right) =: \sum_{i=1}^{N}\hat{\mathbf{h}}_i \tag{2.23}$$

und

$$\hat{\mathbf{V}}_{ee}(r) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} =: \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\hat{\mathbf{g}}_{ij}\,. \tag{2.24}$$

Betrachte nun die Wirkung von $\hat{\mathbf{h}}_i$ auf die Slaterdeterminante:

$$\int \Psi_R^{el*}\,\hat{\mathbf{h}}_i\,\Psi_R^{el}\,d\tau = \frac{1}{N!}\int \det\left(\phi_n(m)\right)^*\,\hat{\mathbf{h}}_i\,\det\left(\phi_n(m)\right)d\tau \tag{2.25}$$

Das Integral auf der rechten Seite besteht wieder aus $(N!)^2$ Summanden. Einer davon (für die identische Permutation) ist nach Gl. (2.22)

$$\begin{aligned}&\tfrac{1}{N!}\textstyle\int (\phi_1(1)\cdot\phi_2(2)\cdot\ldots\cdot\phi_i(i)\cdot\ldots\cdot\phi_N(N))^*\hat{\mathbf{h}}_i\,\phi_1(1)\cdot\phi_2(2)\cdot\ldots\cdot\phi_i(i)\cdot\ldots\cdot\phi_N(N)\,d\tau\\ &\quad= \tfrac{1}{N!}\Big(\textstyle\int |\phi_1(1)|^2\cdot|\phi_2(2)|^2\cdot\ldots\cdot|\phi_{i-1}(i-1)|^2\cdot|\phi_{i+1}(i+1)|^2\cdot\ldots\cdot|\phi_N(N)|^2 d\tau_1\ldots d\tau_{i-1}d\tau_{i+1}\ldots d\tau_N\\ &\qquad\qquad\cdot\textstyle\int \phi_i(i)^*\,\hat{\mathbf{h}}_i\,\phi_i(i)d\tau_i\Big).\end{aligned}$$

Da die Spinorbitale ϕ_j als orthonormalisiert angenommen werden können, ist der Wert des ersten Integralteils 1 und wir erhalten als Wert

$$\frac{1}{N!}\int \phi_i(i)^*\,\hat{\mathbf{h}}_i\,\phi_i(i)d\tau_i =: \frac{1}{N!}\mathcal{H}_{ii}, \tag{2.26}$$

wobei $\mathcal{H}_i i$ als Matrixelement bezeichnet wird. Da die Integrale schon in den eben behandelten Fällen sehr unpraktisch zu handhaben sind, wird ab jetzt die sogenannte bra-ket-Notation, die auf Dirac zurückgeht, verwendet. Das Matrixelement von eben läßt sich damit als

$$\mathcal{H}_{ii} =< \phi_i(i)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(i) > \tag{2.27}$$

schreiben.
Weitere Summanden aus Gl. (2.25) haben z.B. folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
&< \phi_1(1)\dots\phi_l(l)\dots\dots\phi_m(m)\dots\phi_N(N)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_1(1)\dots\phi_m(l)\dots\dots\phi_l(m)\dots\phi_N(N) > \\
&=< \phi_1(1)|\phi_1(1) > \dots < \phi_l(l)|\phi_m(l) > \dots < \phi_m(m)|\phi_l(m) > \dots < \phi_N(N)|\phi_N(N) > \\
&\qquad\qquad \cdot < \phi_i(i)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(i) > \\
&\qquad\qquad = 0.
\end{aligned}$$

Der Wert Null entsteht dadurch, daß Terme wie etwa $< \phi_l(l)|\phi_m(l) >$ aufgrund der Orthonormalität der Spinorbitale verschwinden. Natürlich entstehen in Gl. (2.25) abgesehen von der identischen Permutation nicht nur Terme, die wie das Beispiel eben gemischt sind, d.h. auf der bra-Seite steht eine andere Permutation als auf der ket-Seite, sondern auch solche, bei denen auf beiden Seiten dieselbe Permutation steht (vgl. auch Gl.(2.22)). Dies sind, inklusive dem Term mit der identischen Permutation, genau $N!$ Terme, welche alle denselben Wert ergeben. Da die Permutationen dasselbe Vorzeichen haben, ergibt sich somit genau das Matrixelement $\mathcal{H}_{ii}$ nach Gl. (2.27) aus der Summe der einzelnen Terme mit jeweils dem Faktor $\frac{1}{N!}$ wie in Gl. (2.26). Jedes $\mathcal{H}_{ii}$ entspricht gerade der Energie eines Elektrons, das sich ungestört durch die anderen Elektronen im Feld der Atomkerne bewegt.
Die weiteren Beiträge zur elektronischen Energie $< E_e(R) >$ werden nun durch die Wirkung des Zweielektronen-Operators $\hat{\mathbf{g}}_{ij}$ auf die Slaterdeterminante generiert:

$$< \Psi_R^{el}|\,\hat{\mathbf{g}}_{ij}\,|\Psi_R^{el} >= \frac{1}{N!} < \det\left(\phi_n(m)\right)|\,\hat{\mathbf{g}}_{ij}\,|\det\left(\phi_n(m)\right) > \tag{2.28}$$

Hierbei kann man wiederum zwei Typen von auftretenden Integralen unterscheiden. Einmal sind dies die Terme, die die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen in unterschiedlichen Spinorbitalen beschreiben. Dazu betrachtet man zunächst nur die Summanden, in denen wieder auf beiden Seiten des Operators dieselbe Permutation auftritt. Dies sind für jedes Paar i, j $N!$ Terme des Typs

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{N!} < \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)|\frac{1}{r_{ji}}|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N) > \\
&\quad = \Big(\prod_{\substack{k=1\\k\neq i,\,j}}^{N} < \phi_k(k)|\phi_k(k) >\Big) < \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(i)\phi_j(j) > \\
&\quad = \frac{1}{N!} < \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(i)\phi_j(j) > .
\end{aligned}$$

Insgesamt kann man also analog zu eben für die Coulomb-Wechselwirkung folgendes Matrixelement $\mathcal{J}_{ij}$, $i \neq j$ (oder auch Coulomb-Integral) definieren:

$$\mathcal{J}_{ij} =< \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(i)\phi_j(j) > \tag{2.29}$$

Die gesamte Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Systems ergibt sich dann zu

$$E^{\text{Coul}} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N} \mathcal{J}_{ij}.$$

Dies entspricht der klassischen Wechselwirkung zwischen N sich nicht beeinflussenden Ladungsträgern.
Von den weiteren Termen aus Gl. (2.28) verschwinden diejenigen, welche auf der bra- und ket-Seite verschiedene Permutationen von 3 oder mehr Elektronen enthalten, wieder aufgrund der Orthonormalität der Spinorbitale. Weiterhin verschwinden aus demselben Grund alle Terme, die eine solche Permutation von 2 Elektronen enthalten, wenn nicht auf beide der Operator $\hat{\mathbf{g}}_{ij}$ wirkt. Die übrigen Terme bilden nun den zweiten Typ von Integralen, nämlich

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{N!} < \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_i(i)\dots\phi_j(j)\dots\phi_N(N)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_i(j)\dots\phi_j(i)\dots\phi_N(N) > \\
&\quad = \frac{1}{N!}\Big(\prod_{\substack{k=1\\k\neq i,j}}^{N} < \phi_k(k)|\phi_k(k) >\Big) < \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(j)\phi_j(i) > \\
&\quad = \frac{1}{N!} < \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(j)\phi_j(i) > .
\end{aligned}$$

Dies sind gerade die Terme, bei denen sich die bra- und ket-Seite durch eine Vertauschung von i und j *unterscheidet* (simultane Vertauschung von i und j auf *beiden* Seiten fällt unter obige Coulomb-Integrale), also wiederum $N!$ Terme.
Wieder definiert man ein Matrixelement durch

$$\mathcal{K}_{ij} =< \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(j)\phi_j(i) > . \tag{2.30}$$

Zu diesem Matrixelement gibt es im Gegensatz zu den ersten beiden kein klassisches Analogon. $\mathcal{K}_{ij}$ wird als Austausch-Integral bezeichnet.
Der Beitrag zur Gesamtenergie durch die $\mathcal{K}_{ij}$ ist negativ, da die Permutationen auf der bra- und ket-Seite ein unterschiedliches Vorzeichen haben müssen. $\mathcal{K}_{ij}$ tritt nur für Elektronen mit gepaarten Spins auf, da der Operator $\frac{1}{r_{ij}}$ nicht auf den Spinteil der Orbitale wirkt und somit $\mathcal{K}_{ij}$ für ungepaarte Spins verschwindet. Man kann dies als eine Erniedrigung der Energie gegenüber der klassischen Coulomb-Wechselwirkung auffassen, die berücksichtigt, daß sich die Elektronen quantenmechanisch nicht unkorreliert bewegen können, sondern solche mit gepaartem Spin bevorzugt verschiedene Bereiche des Raums besetzen.
Damit ergibt sich dann für die Austausch-Wechselwirkung der Ausdruck

$$E^{\text{Aust}} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N} \mathcal{K}_{ij}. \tag{2.31}$$

Insgesamt erhält man somit für den Erwartungswert der elektronischen Energie

$$< E_e(R) >= \sum_{i=1}^{N} \mathcal{H}_{ii} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}), \tag{2.32}$$

also eine Summe bestehend aus Ein- und Zweielektronen-Integralen. Mit diesem Ausdruck hält man nun zwar eine Möglichkeit in der Hand, den Erwartungswert der Energie für eine gegebene Slaterdeterminante zu einem Mehrkern-Mehrelektronen-System zu berechnen und er macht v.a. klar, von welcher Natur die Beiträge zur elektronischen Energie hier im Gegensatz zu einem klassischen System sind, daher wurde er hier auch ziemlich detailliert hergeleitet.
Jedoch besteht die Problemstellung in der Quantenchemie normalerweise darin, gerade geeignete Spinorbitale zu finden, die das System möglichst gut beschreiben. Der gewöhnlich gebrauchte Ansatz hierzu fußt auf dem Variationsprinzip der Quantenmechanik, d.h. man minimiert den Erwartungswert aus Gl. (2.32) unter gewissen Nebenbedingungen (für eine Formulierung des Variationsprinzips siehe auch Gleichungen (2.98) und (2.99)). Dieses Verfahren wird im folgenden Abschnitt skizziert und führt zu den Hartree-Fock-Gleichungen.[26–28*] Nun benötigt man aber, um dieses Gleichungen sinnvoll anwenden zu können, eine allgemeingültige und hinreichend einfache Methode zur Bestimmung geeigneter Spinorbitale, welche dann mittels des Variationsansatzes optimiert werden können. Weiterhin sollte das resultierende Problem numerisch effizient lösbar sein. Daher führt man im Sinne der LCAO-Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) [†] atomistische Basissätze ein, deren Linearkombination die Molekülorbitale ergeben. Mittels dieses Ansatzes gelangt man zu den Roothaan-Hall-Gleichungen,[33,34] welche das Problem letztlich darauf reduzieren, Matrixelemente mittels numerischer Integration zu berechnen und eine Matrix-Eigenwertgleichung zu lösen. Damit hat man ein Zugang, um mittels eines iterativen, selbstkonsistenten Verfahrens (SCF, *Self Consistent Field*) eine näherungsweise numerische Lösung zu einem nahezu beliebigen quantenchemischen Problem zu finden. Dieses Verfahren wird dann im darauf folgenden Abschnitt behandelt.

2.2.2.3 Die Hartree-Fock-Gleichungen

Im folgenden soll die Schreibweise von Ausdrücken wie Gl. (2.30) wie folgt vereinfacht werden: Die Notation $< \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(j)\phi_j(i) >$ bedeutet ja letztlich nur, daß in die Orbitale phi_i und phi_j zwei unabhängige Sätze von Koordinaten (je 3 Raum- und eine Spinkoordinate, hier wie üblich vereinfachend zusammengefaßt mit τ bezeichnet) eingesetzt werden sollen, d.h.

$$< \phi_i(i)\phi_j(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\phi_i(j)\phi_j(i) >= \int\int \phi_i(\tau_i)^* \phi_j(\tau_j)^* \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\tau_j)\phi_j(\tau_i) d\tau_i d\tau_j$$

Die explizite Bezeichnung der Elektronenkoordinaten (i bzw. τ_i etc.) könnten im Zusammenwirken mit anderen Bezeichnungen in größeren Formeln zu Verwirrung führen, da wie erwähnt nur über zwei unabhängige Sätze von Koordinaten zu integrieren ist. Daher wird

*Einen Überblick über das Zusammenwirken von u.a. Hartree, Slater und Fock in der Entwicklung der Quantenchemie bietet ein geschichtlicher Artikel, Lit.[29]

[†]Begründet von Mulliken, Hund, Lennard-Jones u.a. vgl. Lit.[29–32]

ab hier die Konvention verwendet, diese Koordinaten nur mit einer 1 oder 2 zu bezeichnen, also

$$< \phi_i(1)\phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_i(2)\phi_j(1) >= \int\int \phi_i(\tau_1)^*\phi_j(\tau_2)^*\frac{1}{r_{12}}\phi_i(\tau_2)\phi_j(\tau_1)d\tau_1 d\tau_2 \tag{2.33}$$

Es erweist sich als sinnvoll, Gl. (2.32) so zu modifizieren, daß anstelle der Matrixelemente entsprechende Operatoren stehen. Für die $\mathcal{H}_{ii}$ kann man natürlich einfach deren Definition, Gl. (2.27) einsetzen:

$$\mathcal{H}_{ii} =< \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(1) > .$$

Weniger intuitiv ist die Definition für die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen. Hier definiert man Coulomb- ($\hat{\mathbf{J}}$) und Austausch- ($\hat{\mathbf{K}}$) Operatoren nach

$$\hat{\mathbf{J}}_j\,|\phi_i(1)\rangle \;=\; \langle\phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_j(2)\rangle|\phi_i(1)\rangle \quad \text{und} \tag{2.34}$$

$$\hat{\mathbf{K}}_j\,|\phi_i(1)\rangle \;=\; \langle\phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_i(2)\rangle|\phi_j(1)\rangle. \tag{2.35}$$

Beachtet man nun noch, daß formal $\mathcal{J}_{ii} = \mathcal{K}_{ii}$ gilt, kann man Gl. (2.32) folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned}
< E_e(R) > &= \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_{ii} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}(\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}) \\
&= \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_{ii} + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}) \\
&= \sum_{i=1}^{N} < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(1) > + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,\,j=1}^{N}(< \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_j\,|\phi_i(1) > - < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{K}}_j\,|\phi_i(1) >) \\
&= \sum_{i=1}^{N} < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(1) > + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,\,j=1}^{N}(< \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j\,|\phi_i(1) > .
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Nun soll gemäß dem Variationsprinzip der Quantenmechanik $< E_e(R) >$ bezüglich der Spinorbitale ϕ_i minimiert werden. Als Nebenbedingung fordert man, daß die ϕ_i orthonormal bleiben sollen, d.h.

$$S_{ij} := \langle\phi_i|\phi_j\rangle \stackrel{!}{=} \delta_{ij}, \tag{2.37}$$

wobei S_{ij} als Überlappungsintegral bezeichnet wird und δ_{ij} wie üblich als Kronecker-Symbol zu lesen ist.
Zu minimieren ist nach der Lagrange'schen Multiplikatormethode also die Funktion

$$F :=< E_e(R) > - \sum_{i,\,j=1}^{N}\lambda_{ij}(S_{ij} - \delta_{ij}). \tag{2.38}$$

Hierbei bezeichnen in der gewöhnlich verwendeten Schreibweise λ_{ij} die Lagrange'schen Multiplikatoren. Man hat also

$$\delta F = \delta < E_e(R) > -\delta\sum_{i,\,j=1}^{N}\lambda_{ij}(S_{ij} - \delta_{ij}) = 0 \tag{2.39}$$

zu lösen. Das Differential des Erwartungswertes der elektronischen Energie läßt sich nach Gl. (2.36) als

$$\begin{aligned}
\delta < E_e(R) > &= \sum_{i=1}^{N}(< \delta\phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(1) > + < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\delta\phi_i(1) > + \\
&\quad \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j=1}^{N}(< \delta\phi_j(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i\,|\phi_j(1) + < \phi_j(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i\,|\delta\phi_j(1) > \\
&\qquad + < \delta\phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j\,|\phi_i(1) + < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j\,|\delta\phi_i(1) >) \\
&= \sum_{i=1}^{N}(< \delta\phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\phi_i(1) > + < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{h}}_i\,|\delta\phi_i(1) > + \\
&\quad \sum_{i,j=1}^{N}(< \delta\phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j\,|\phi_i(1) + < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j\,|\delta\phi_i(1) >)
\end{aligned}$$

schreiben, man beachte, daß in den Coulomb- und Austauschtermen jeweils ein Produkt der Form $\phi_i \cdot \phi_j$ auf *beiden* Seiten des Operators steht. Nun führt man noch den Fockoperator $\hat{\mathbf{F}}_i$ als

$$\hat{\mathbf{F}}_i = \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{j=1}^{N}(\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) \tag{2.40}$$

ein und erhält

$$\delta < E_e(R) >= \sum_{i=1}^{N}(< \delta\phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{F}}_i\,|\phi_i(1) > + < \phi_i(1)|\,\hat{\mathbf{F}}_i\,|\delta\phi_i(1) > \tag{2.41}$$

Setzt man Gl. (2.41) in Gl. (2.39) ein und vereinfacht und integriert die erhaltene Gleichung, so erhält mal schließlich die Hartree-Fock-Gleichungen:[26–28]

$$\hat{\mathbf{F}}_i\,\phi_i = \sum_{j=1}^{N}\lambda_{ij}\phi_j. \tag{2.42}$$

Dies ist noch keine Eigenwertgleichung, da auf der linken Seite eine Linearkombination aller Spinorbitale ϕ_j steht. Die Gesamtheit (für alle i) aller Gleichungen nach Gl. (2.42) läßt sich auch in Matrizen-Form schreiben als

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{F}}_1\,\phi_1 \\ \vdots \\ \hat{\mathbf{F}}_N\,\phi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \dots & \lambda_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_{N1} & \dots & \lambda_{NN} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} \quad \text{oder}$$

$$\hat{\mathbf{F}}\,\vec{\phi} = (\lambda_{ij})_{i,\,j=1\dots N}\,\vec{\phi}.$$

Da die Matrix der λ_{ij} hermitesch ist, existiert eine unitäre Transformationsmatrix $\mathbf{U}$, mittels derer sich $(\lambda_{ij})_{i,\,j=1\dots N}$ auf Diagonalform bringen läßt, d.h. $\mathbf{U}^H\,(\lambda_{ij})\,\mathbf{U} =: \mathrm{diag}\,(\epsilon_1 \dots \epsilon_N)$. Damit erhält man

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}^H\,\hat{\mathbf{F}}\,\vec{\phi} &= \mathbf{U}^H\,(\lambda_{ij})\,\vec{\phi} \\
\Leftrightarrow \hat{\mathbf{F}}\,\mathbf{U}^H\vec{\phi} &= \mathbf{U}^H\,(\lambda_{ij})\,\mathbf{U}\mathbf{U}^H\vec{\phi} \\
\Leftrightarrow \hat{\mathbf{F}}\,\mathbf{U}^H\vec{\phi} &= \mathrm{diag}\,(\epsilon_1 \dots \epsilon_N)\,\mathbf{U}^H\vec{\phi}.
\end{aligned}$$

Sei nun $\mathbf{U}^H\vec{\phi} =: \vec{\phi}_r = \begin{pmatrix} \phi_1^r \\ \vdots \\ \phi_N^r \end{pmatrix}$. Da die ϕ_i^r eine Linearkombination der ursprünglichen Spinorbitale ϕ_i darstellen, ändert sich durch die unitäre Ähnlichkeitstransformation der Wert der Slaterdeterminante Ψ_R^{el} nicht, d.h. zur Beschreibung des Gesamtsystems wird natürlich immer noch dieselbe elektronische Gesamt-Wellenfunktion verwendet. Allerdings bekommt Gl. (2.42) nun die folgende Form:

$$\hat{\mathbf{F}}_i\, \phi_i^r = \epsilon_i \phi_i^r \tag{2.43}$$

Formal entspricht dies nun einer normalen Eigenwertgleichung, man muß dabei aber beachten, daß der Fockoperator $\hat{\mathbf{F}}_i$ nach Gl. (2.40) die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen enthält, d.h. für jedes Elektron hängt die Lösung von Gl. (2.43) von der Wechselwirkung mit allen anderen besetzten Orbitalen ab, die Gleichungen sind also nicht unabhängig voneinander lösbar. Dementsprechend nennt man einen Satz ϕ_i^r von Lösungen der Gl. (2.43) *selbstkonsistent*, oder mit der englischen Bezeichnung *SCF* (*Self Consistent Field*), Feld da sich jedes Elektron innerhalb der Hartree-Fock-Näherung im mittleren Feld, d.h. der elektrostatischen und Austausch-Wechselwirkung, aller anderen Elektronen bewegt. Man spricht auch von der *Mean Field Approximation*, also der Näherung durch ein gemitteltes Feld. Die Eigenwerte ϵ_i können als Orbitalenergie für das jeweilige Orbital i angesehen werden, man multipliziere Gl. (2.43) von links mit ϕ_i^{r*} und integriere:

$$\epsilon_i =< \phi_i^r |\, \hat{\mathbf{F}}_i \,| \phi_i^r > \underset{\text{Gl.(2.40)}}{=} \mathcal{H}_{ii} + \sum_{j=1}^{N} (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}) \tag{2.44}$$

Weiterhin folgt damit für den Erwartungswert der elektronischen Energie, vgl. Gl (2.36):

$$< E_{el}(R) >= \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,\,j=1}^{N} (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}) \tag{2.45}$$

Auch wenn Gl. (2.43) nun formal einer normalen Eigenwertgleichung entspricht, gibt es noch zwei prinzipielle Hindernisse, die einer numerischen Lösung für beliebige Problemstellungen entgegenstehen: Der Fockoperator enthält, wie eben schon erwähnt, nicht nur für jedes Elektron die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen, sondern besteht sowohl aus diversen Integrationen über die Koordinaten eines oder zweier Elektronen (Coulomb- und Austauschterme), als auch noch aus einem Differentialoperator (der kinetischen Energie). Folglich ist Gl. (2.43) eine Integro-Differentialgleichung. Weiterhin steht keine allgemeingültige Methode zur Verfügung, wenigstens vernünftige Ausgangspunkte, also hinreichend gut geeignete Spinorbitale ϕ_i, zu bestimmen, die dann mit Hilfe einer iterativen Methode durch Einsetzen in Gl. (2.43) bis zur Selbstkonsistenz verbessert werden könnten. Ein Lösungsansatz für beide Probleme wurde unabhängig voneinander von Roothaan[33] und Hall[34] Anfang der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts vorgeschlagen und wird im folgenden näher erläutert.

2.2.2.4 Die Roothaan-Hall-Gleichungen und die SCF-Methode

Die Spinorbitale ϕ_i, die in den vorangegangenen Abschnitten zur Herleitung der Hartree-Fock-Gleichung benutzt wurden, kann man als Molekülorbitale (MOs) im Sinne der be-

kannten LCAO-Theorie (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, Linearkombination von Atomorbitalen) auffassen. Dementsprechend besteht ein gangbarer Ansatz zur Bestimmung eines Anfangssatzes von geeigneten ϕ_i^r darin, diese aus den Atomorbitalen (AOs) der am betrachteten Molekül oder allgemeinen System beteiligten Elemente zu bilden. Nun benötigt man also noch eine geeignete mathematische Beschreibung der entsprechenden Atomorbitale. Bekanntermaßen sind diese für das Wasserstoffatom exakt bestimmbar, die funktionelle Form besteht hier im Radialanteil wesentlich aus einer Exponentialfunktion $e^{-\zeta r}$. Dies sind die sogenannten STOs (*Slater Type Orbitals*, Orbitale vom Slater-Typ). Obwohl physikalisch naheliegend, führt ihre Verwendung zu Nachteilen bei der numerischen Behandlung, daher wählt man häufig sogenannte GTOs (*Gaussian Type Orbitals*, Orbitale vom Gauß-Typ), bei denen statt der einfachen Exponentialfunktion eine Gauß-Funktion $e^{-\zeta r^2}$ verwendet wird. Jedoch ist die genaue Form der AOs für die folgende Behandlung unerheblich, neben den genannten ist auch jede sonstige Form wie ebene Wellen o.a. denkbar. Man nimmt also an, daß sich jedes gesuchte MO als Linearkombination aus einem Satz (sog. Basissatz, siehe auch Abschnitt 2.2.6) von L atomaren Basisfunktionen darstellen läßt. L muß hierbei nicht der höchsten vorkommenden Ordnungszahl eines Elements entsprechen, sondern kann durchaus größer sein, d.h. man verwendet allgemein mehrere Basisfunktionen zur Beschreibung eines AOs, vgl. Abschnitt 2.2.6. Sei nun also ein solcher Basissatz aus L Basisfunktionen χ_ν bekannt:

$$\phi_i^r = \sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i}\chi_\nu, \tag{2.46}$$

wobei die $c_{\nu i}$ die Koeffizienten der Linearkombination darstellen. Da L endlich ist, kann diese Beschreibung i.a. nur eine Näherung sein.
An dieser Stelle soll nur der Spezialfall eines Systems mit einer geraden Anzahl von Elektronen und ausschließlich gepaarten Spins betrachtet werde. Man bezeichnet ein solches System auch als *Closed-Shell*, also als System mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration (Schale). In diesem Fall hat der Fockoperator (Gl. (2.40)) folgende Gestalt:

$$\hat{\mathbf{F}}_i = \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{j=1}^{N/2}(2\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j), \tag{2.47}$$

denn für jeden der Austauschterme ergibt sich je Orbital bei einem der beiden Elektronen in der Spinkoordinate ein Integral über entgegengesetzte Spins und damit eine 0, vgl. auch Gl. (2.33).
Setzt man nun die Entwicklung aus Gl. (2.46) in die Hartree-Fock-Gleichungen (2.43) ein, ergibt sich folgender Satz von Gleichungen:

$$\hat{\mathbf{F}}_i \sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i}\chi_\nu = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i}\chi_\nu. \tag{2.48}$$

Multiplikation von links mit einer weiteren beliebigen Basisfunktion χ_μ und Integration ergibt:

$$\sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i} < \chi_\mu |\, \hat{\mathbf{F}}_i \,| \chi_\nu >= \epsilon_i \sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i} < \chi_\mu | \chi_\nu > . \tag{2.49}$$

Betrachtet man das Matrixelement $< \chi_\mu | \hat{\mathbf{F}}_i | \chi_\nu >$ näher, was in Kürze ausgeführt wird, Gl. (2.59), so sieht man, daß es nur von den betrachteten Basisfunktionen χ_μ und χ_ν, aber nicht von der konkreten Wahl des Elektrons i abhängt, daher wird dieser Index ab hier fallengelassen. Setzt man nun

$$\mathcal{F}_{\mu\nu} := < \chi_\mu | \hat{\mathbf{F}} | \chi_\nu > \quad \text{und} \tag{2.50}$$

$$S_{\mu\nu} := < \chi_\mu | \chi_\nu >, \tag{2.51}$$

so erhält man

$$\sum_{\nu=1}^{L} \mathcal{F}_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^{L} S_{\mu\nu} c_{\nu i}. \tag{2.52}$$

Sammeln aller L Gleichungen für die verschiedenen μ ergibt, wenn man durch

$$\mathbf{F} := (\mathcal{F}_{\mu\nu})_{\mu,\,\nu=1\ldots L} \tag{2.53}$$

die Fockmatrix aufstellt und durch

$$\mathbf{S} := (S_{\mu\nu})_{\mu,\,\nu=1\ldots L} \tag{2.54}$$

eine Matrix aus den Überlappungsintegralen $S_{\mu\nu}$ bildet, letztlich die Roothaan-Hall-Gleichungen[33,34]

$$\mathbf{F}\vec{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\vec{c}_i. \tag{2.55}$$

Hierbei bezeichne $\vec{c}_i = (c_{1i}, \ldots, c_{Li})^T$ den i-ten Koeffizientenvektor.
Gleichung (2.55) ist noch keine einfache Eigenwertgleichung, da $\mathbf{S}$ für gewöhnlich nicht die Einheitsmatrix $\mathbf{E}$ sein wird, im Gegensatz zu den Spinorbitalen fordert man i.a. von den Basisfunktionen keine Orthonormalität. Aber sie kann durch elementare Matrixtransformation, vgl. den vorangegangenen Abschnitt, wie folgt in eine entsprechende Form gebracht werden:
Wie oben existiert zur hermiteschen Überlappungsmatrix $\mathbf{S}$ eine unitäre Transformationsmatrix $\mathbf{U}$ mit

$$\mathbf{U}^H \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathrm{diag}\,(S_1^r, \ldots, S_L^r)\,,$$

wobei die Diagonalelemente die Eigenwerte von $\mathbf{S}$ darstellen. Man definiert weiterhin

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{1/2} &= \mathbf{U}\,\mathrm{diag}\left(\sqrt{S_1^r}, \ldots, \sqrt{S_L^r}\right) \quad \text{und} \\ \mathbf{S}^{-1/2} &= \mathbf{U}\,\mathrm{diag}\left(1/\sqrt{S_1^r}, \ldots, 1/\sqrt{S_L^r}\right). \end{aligned}$$

Diese erfüllen nun insbesondere $\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{E}$ und $\mathbf{S}^{-1/2} S \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{E}$, also auch $\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S} = \mathbf{S}^{1/2}$. Nun multipliziert man die Roothaan-Hall-Gleichungen (2.55) von links mit $\mathbf{S}^{-1/2}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}\vec{c}_i &= \epsilon_i \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}\vec{c}_i \\ \Leftrightarrow \underbrace{\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}\mathbf{S}^{-1/2}}_{=:\mathbf{F}^\dagger} \underbrace{\mathbf{S}^{1/2}\vec{c}_i}_{=:\vec{c}_i^{\,\dagger}} &= \epsilon_i \mathbf{S}^{1/2}\vec{c}_i \end{aligned}$$

und erhält somit

$$\mathbf{F}^\dagger \vec{c}_i^{\,\dagger} = \epsilon_i \vec{c}_i^{\,\dagger}, \tag{2.56}$$

also die Roothaan-Hall-Gleichungen in Form einer gewöhnlichen Matrix-Eigenwertgleichung. Hat man sie gelöst, d.h. die Eigenwerte und die Eigenvektoren $\vec{c}_i^{\,\dagger}$ bestimmt, erhält man die gesuchten Koeffizientenvektoren über $\vec{c}_i = \mathbf{S}^{-1/2}\vec{c}_i^{\,\dagger}$.
Man sieht sofort, daß sowohl die Überlappungsintegrale als auch folglich $\mathbf{S}^{1/2}$ und $\mathbf{S}^{-1/2}$ unabhängig von den Koeffizientenvektoren $\vec{c}_i$ sind. Wie sehen aber nun die Matrixelemente $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ der Fockmatrix im Hinblick darauf aus?

$$
\begin{aligned}
\mathcal{F}_{\mu\nu} \underset{\text{Gl. (2.50)}}{=} & < \chi_\mu | \, \hat{\mathbf{F}} \, | \chi_\nu > \\
\underset{\text{Gl. (2.47)}}{=} & \underbrace{< \chi_\mu | \, \hat{\mathbf{h}}_i \, | \chi_\nu >}_{=\mathcal{H}_{\mu\nu}} + \sum_{j=1}^{N/2} < \chi_\mu | 2\,\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j \, | \chi_\nu > \\
\underset{\text{Gl. (2.34), (2.35)}}{=} & \mathcal{H}_{\mu\nu} + \sum_{j=1}^{N/2} \big(2 < \chi_\mu(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(2)\chi_\nu(1) > \\
& \qquad - < \chi_\mu(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\chi_\nu(2) > \big) \\
\underset{\text{Gl. (2.46)}}{=} & \mathcal{H}_{\mu\nu} + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\alpha,\,\beta=1}^{L} c_{\alpha j} c_{\beta j} \big((2 < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\beta(2)\chi_\nu(1) > \\
& \qquad - < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\beta(1)\chi_\nu(2) > \big)
\end{aligned}
$$

Man beachte insbesondere, daß aufgrund der Eigenschaften des Operators $\hat{\mathbf{h}}_i$, vgl. Gl, (2.23), das Matrixelement $\mathcal{H}_{\mu\nu}$ nicht von der konkreten Wahl des Elektrons i abhängt, daher wird dessen Index auch weggelassen. Mit der Ladungsdichtematrix

$$
\begin{aligned}
\mathbf{P} &= (P_{\alpha\beta})_{\alpha,\,\beta=1\ldots L}, \quad \text{wobei} && (2.57) \\
P_{\alpha\beta} &= 2\sum_{j=1}^{N/2} c_{\alpha j} c_{\beta j} && (2.58)
\end{aligned}
$$

folgt dann

$$
\begin{aligned}
\mathcal{F}_{\mu\nu} = \mathcal{H}_{\mu\nu} + \sum_{\alpha,\,\beta=1}^{L} P_{\alpha\beta} \big(& < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\beta(2)\chi_\nu(1) > \\
& - \frac{1}{2} < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\beta(1)\chi_\nu(2) > \big). \qquad (2.59)
\end{aligned}
$$

Nun wird sichtbar, wie mit Hilfe eines iterativen Verfahrens Gl. (2.56) bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden kann: Man beginne mit einem geratenen Satz von Koeffizientenvektoren $\vec{c}_i^{\,0}$, bestimme die zugehörigen Fock- ($\mathbf{F}^0$) und Überlappungs- ($\mathbf{S}$) Matrizen sowie $\mathbf{S}^{1/2}$ und $\mathbf{S}^{-1/2}$, löse dann mittels eines numerischen Standardverfahrens zur Matrixdiagonalisierung die Gleichungen (2.56), worauf man einen neuen Satz von Koeffizientenvektoren $\vec{c}_i^{\,1}$ erhält, mit dessen Hilfe man $\mathbf{F}^1$ bestimme usw. bis zum erreichen eines gewissen Abbruchkriteriums, das zeigt, daß die Lösung $\vec{c}_i^{\,k}$ z.B. im k-ten Schritt hinreichend zu einer

selbstkonsistenten Lösung von Gl. (2.56) konvergiert ist. Dieses Verfahren wird als SCF-Methode bezeichnet. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.1 gezeigt.Wie leicht zu erkennen ist, genügt es durchaus, die Einelektronen-Integrale (und die Differentiation) in $\mathcal{H}_{\mu\nu}$ sowie die Zweielektronen-Integrale aus den Coulomb- und Austauschtermen einmal am Anfang zu berechnen, die Matrixelemente $\mathcal{F}_{\mu\nu}$ lassen sich dann für jeden Iterationsschritt allein durch Aktualisierung der Ladungsdichtematrix $\mathbf{P}$ neu berechnen.
Allerdings benötigt man zu Anfang eines jeden SCF-Zyklus brauchbare Anfangswerte für die Koeffizienten $\vec{c}_i^0$ und damit die Anfangsmatrix $\mathbf{P}^0$. Diese zu bestimmen ist nicht trivial, eine vielgebrauchte Möglichkeit ist, dafür Koeffizienten einzusetzen, die eine zuvor ausgeführte semi-empirische Rechnung (etwa nach der erweiterten Hückel-Methode) geliefert hat.
Übliche Kriterien, die herangezogen werden, um über die Konvergenz eines SCF-Zyklus zu entscheiden sind etwa, ob sich die Energien aufeinanderfolgender Schritte nur um einen hinreichend kleinen Wert unterscheiden, oder auch, ob die Dichtematrix $\mathbf{P}$ hinreichend konstant bleibt.
Kennt man die korrekte Ladungsdichtematrix $\mathbf{P}$, so lassen sich weitere Größen direkt aus dieser und den Basisfunktionen berechnen. So gilt für den Erwartungswert der elektronischen Energie, vgl. Gl. (2.36):

$$
\begin{aligned}
< E_e(R) > \quad &= \quad \sum_{i=1}^{N/2} 2 < \phi_i(1)|\, \hat{\mathbf{h}}_i \,|\phi_i(1) > \\
&\quad + \cdot \sum_{i,\,j=1}^{N/2} \big(2 < \phi_i(1)\phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_j(2)\phi_i(1) > - \\
&\qquad\qquad < \phi_i(1)\phi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_i(2)\phi_j(1) >\big) \\
&= \quad \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu,\,\nu=1}^{L} 2 \cdot c_{\mu i} c_{\nu i} < \chi_\mu|\, \hat{\mathbf{h}} \,|\chi_\nu > \\
&\quad + \cdot \sum_{i,\,j=1}^{N/2} \sum_{\alpha,\,\beta,\,\mu,\,\nu=1}^{L} c_{\alpha i} c_{\beta i} c_{\mu j} c_{\nu j} \big(2 < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_\beta(2)\chi_\nu(1) > \\
&\qquad\qquad - < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_\beta(1)\chi_\nu(1) >\big) \\
&= \quad \sum_{\mu,\,\nu=1}^{L} P_{\mu\nu}\mathcal{H}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha,\,\beta,\,\mu,\,\nu=1}^{L} P_{\alpha\beta}P_{\mu\nu}\big(< \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_\beta(2)\chi_\nu(1) > \\
&\quad -\frac{1}{2} < \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_\beta(1)\chi_\nu(2) >\big) \\
&\underset{\text{Gl. (2.59)}}{=} \quad \frac{1}{2} \sum_{\mu,\,\nu=1}^{L} P_{\mu\nu}(\mathcal{H}_{\mu\nu} + \mathcal{F}_{\mu\nu}), \qquad (2.60)
\end{aligned}
$$

und für die Elektronendichte an einem Punkt r im Raum

$$\rho(r) = \sum_{\mu,\,\nu=1}^{L} P_{\mu\nu}\chi_\mu(r)\chi_\nu(r). \qquad (2.61)$$

Als Resultat eines SCF-Zyklus erhält man letztlich einen Satz von L Molekülorbitalen (über die Koeffizienten $\vec{c}_i$ mit zugehöriger Energie ϵ_i, wobei hier aufgrund der Dimension des Eigenwertproblems in Gl. (2.56) i von 1 bis L geht), welche dann nach dem Aufbauprinzip mit den N Elektronen im System aufgefüllt werden. Es bleiben dabei, da L größer als N sein muß, $L - N$ (Spin-) Orbitale, sogenannte virtuelle Orbitale, unbesetzt.

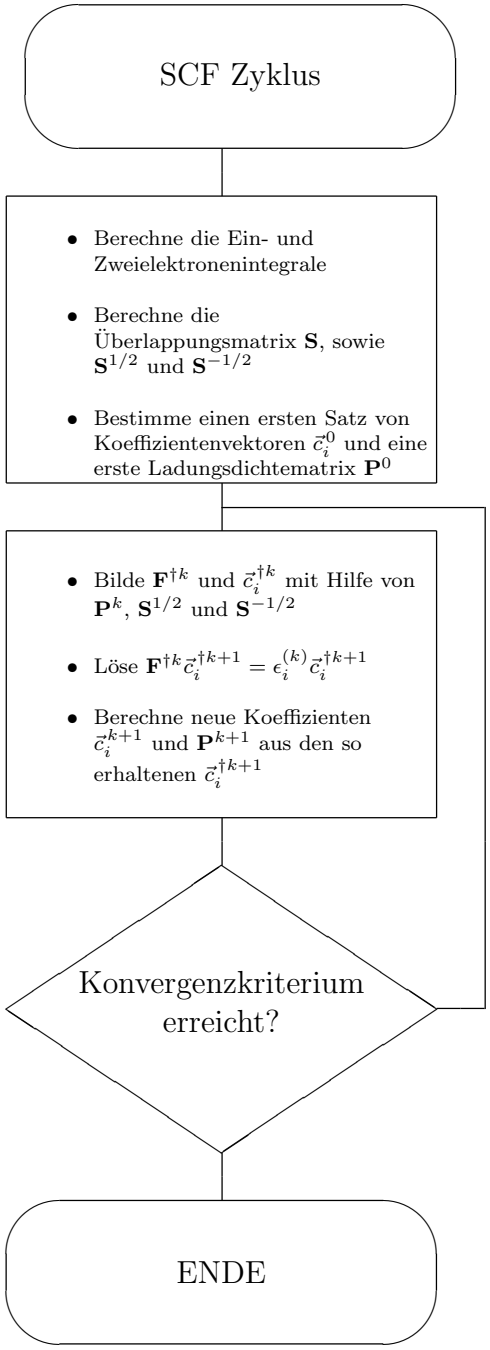


Abbildung 2.1: Schema zum SCF-Verfahren (konventionelle SCF-Methode).

Auf den ersten Blick erscheint es sehr effizient, wie eben angedeutet die Einelektronen-Integrale und die die Zweielektronen-Integrale aus den Coulomb- und Austauschtermen einmal zu Beginn eines SCF-Zyklus zu berechnen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der Hauptspeicher des zur Verfügung stehenden Rechnersystems so groß ist, daß die entsprechenden Daten während des SCF-Zyklus dort gehalten werden können. Ist dies nicht der Fall, müssen die Daten auf der Festplatte zwischengelagert werden, dies tritt bei größeren Problemstellungen relativ schnell auf, da die Anzahl der Zweielektronen-Integrale mit der vierten Potenz der Basissatzgröße L wächst ($\mathcal{O}(L^4)$, ein Basissatz mit 1000 Funktionen benötigt eine Größenordnung von 1 TB Plattenplatz[22]). Arbeitet ein Quantenchemie-Programm nach dieser Methode, spricht man auch von einer konventionellen SCF-Methode.

Aus dem eben gesagten wird klar, daß es ab einer gewissen Grenze nicht mehr möglich ist, die Integrale vorab zu berechnen und zu speichern. In solch einem Fall werden sie dann in jeder SCF-Iteration direkt zum Aufstellen der Fock-Matrix neu berechnet. Man spricht dann von einer direkten SCF-Methode. Dies erscheint zunächst sehr ineffektiv zu sein, allerdings muß man sich vor Augen halten, daß das Laden von Daten von der Festplatte um Größenordnungen langsamer ist verglichen mit dem Hauptspeicher (die Zugriffszeiten bewegen sich derzeit etwa bei einigen Millisekunden für eine Festplatte und einigen hundert Nanosekunden für den Hauptspeicher), welcher nochmal wesentlich langsamer ist als die CPU-Caches und der Prozessor selbst. Daneben kann man bei der direkten SCF-Methode oftmals einen Teil der Integralberechnungen verglichen mit der konven-

tionellen SCF einsparen.[22] Insgesamt ergibt sich letztlich, daß abhängig von der Problemgröße und dem verwendeten Basissatz sowie dem zur Verfügung stehenden Rechnersystem die eine oder die andere Methode effektiver ist, wobei die direkte SCF-Methode mit wachsendem L ihre Vorzüge ausspielen kann. Insgesamt skaliert die HF-Methode theoretisch mit der vierten Potenz der Basissatzgröße ($\mathcal{O}(L^4)$), allerdings kann dieser Wert durch verschiedene Optimierungen im Idealfall bis auf eine lineare Abhängigkeit ($\mathcal{O}(L)$) reduziert werden, Details findet man etwa im entsprechenden Abschnitt des Buches von Jensen.[22]

Wie bereits bei Gl. (2.47) erwähnt, wurde für die Herleitung der Roothaan-Hall-Gleichungen eine Elektronenkonfiguration mit einer geraden Anzahl gepaarter Elektronen, die nur $N/2$ *räumlich* unterschiedliche Orbitale besetzen, angenommen. Dieser Fall wird als beschränkte Hartree-Fock-Methode (RHF, *Restricted Hartree-Fock*) bezeichnet. Sogenannte offenschalige Systeme (*open-shell*) können im Gegensatz dazu am besten dadurch beschrieben werden, daß *alle* (Spin-) Orbitale auch *räumlich* unterschiedlich sein dürfen.[35] Die zugehörige Methode, innerhalb derer solche unbeschränkten Wellenfunktionen optimiert werden, heißt dementsprechend unbeschränkte Hartree-Fock-Methode (UHF, *Unrestricted Hartree-Fock*). Erzwingt man dagegen für ein nicht-singulett (offenschaliges) System, daß alle doppelt besetzten Orbitale räumlich gleich sind, so spricht man von der beschränkten offenschaligen Hartree-Fock-Methode (ROHF, *Restricted Open-shell Hartree-Fock*). Da die Variationsfreiheit bei einer UHF-Wellenfunktion größer ist, liegen UHF-Orbitale energetisch auf demselben oder einem tieferen Niveau als die entsprechenden RHF und ROHF-Orbitale und können auch für Elektronen räumlich unterschiedlich sein, die im RHF oder ROHF-Fall dasselbe räumliche Orbital besetzen.

Abschließend sollte man sich noch die Frage stellen, wie exakt die mit Hilfe der Hartree-Fock-Theorie berechenbaren Resultate im Idealfall sein können, schließlich zählt die Methode zu den *ab-initio* Verfahren, denn sie enthält keinerlei empirische Parameter. Gleichwohl stellen neben der Born-Oppenheimer-Näherung (vgl. Abschnitt 2.2.1) sowohl die Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion eines Mehrkern-Mehrelektronen-Systems durch eine einzelne Slaterdeterminante (Gl. (2.20)) wie auch die Entwicklung der Molekülorbitale in einem endlichen Basissatz (Gl. (2.46)) natürlich Näherungen dar. Das Variationsprinzip der Quantenmechanik stellt sicher, daß die mit einer Hartree-Fock-Methode berechnete Energie immer größer oder gleich der wahren Grundzustandsenergie ist. Je größer der verwendete Basissatz ist, desto mehr Parameter können variiert werden, d.h., desto tiefer wird die berechnete Energie sein. Die zum (natürlich nicht erreichbaren) Grenzfall $L \to \infty$ gehörige Energie bezeichnet man als Hartree-Fock-Grenze.

Jedoch stellt auch die Hartree-Fock-Grenze i.a. noch nicht die wahre Grundzustandsenergie dar. Die Differenz zwischen der mittels Hartree-Fock-Methode berechenbaren Energie und der wahren Grundzustandsenergie bezeichnet man als Korrelationsenergie. Hintergrund der Bezeichnung ist, daß sich die einzelnen Elektronen innerhalb der SCF/Hartree-Fock-Näherung wie schon erwähnt im *gemittelten* Feld der anderen Elektronen bewegen, während in Wahrheit die momentanen Bewegungen der Elektronen korreliert sind, d.h. die einzelnen Elektronen reagieren auf die momentanen Positionen der anderen Elektronen und vermeiden geringe gegenseitige Abstände stärker, als durch die HF-Näherung beschrieben wird. Dadurch fällt die gegenseitige Abstoßung im Mittel geringer aus und es wird eine tiefere Grundzustandsenergie erreicht.

Als Konsequenz aus dem eben gesagten ist also die Elektronendichte in der direkten Nachbarschaft eines Elektrons geringer als nach der Hartree-Fock-Theorie zu erwarten wäre.

Man kann dies auch als „Loch“ in der Verteilung der Elektronen ansehen. Man kann an dieser Stelle noch unterscheiden, ob die Korrelation zwischen Elektronen mit demselben Spin, oder zwischen welchen mit entgegengesetztem Spin betrachtet wird. Letztere liefert insgesamt einen größeren Beitrag zur gesamten Korrelationsenergie, da in ihr auch ein vergleichsweise großer Beitrag von Elektronen aus demselben Orbital enthalten ist, während erstere nur Beiträge von Elektronen aus verschiedenen Orbitalen enthält. Demgemäß kann man auch die Löcher in der Elektronenverteilung weiter unterteilen, bei entgegengesetzten Spins spricht man von *Coulomb-Löchern*, bei gleichgerichteten Spins dagegen von *Fermi-Löchern*.

2.2.3 Post-HF-Methoden

Um jenseits der Hartree-Fock-Grenze eine bessere Beschreibung des betrachteten Systems zu erreichen, kann man z.B. Störungsrechnungs-Ansätze machen oder mehrere Slaterdeterminanten zur Darstellung der elektronischen Wellenfunktion verwenden. Diese Methoden bezeichnet man dann als Post-HF-Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur eine der auf Störungsrechnung beruhenden Methoden zu Vergleichszwecken verwendet, jedoch ist dieser Ansatz besser zu verstehen, wenn man zunächst die Grundlagen der Methoden behandelt, die auf der Verwendung von mehreren Slaterdeterminanten beruhen. Weiterhin sind diese konzeptionell deutlich einfacher. Worauf beruht nun die Beschreibung durch mehrere Slaterdeterminanten, und wie sind nun solche praktisch zu konstruieren, die gegenüber der HF-Methode eine Verbesserung der Beschreibung der Elektronenkorrelation erbringen sollen?

2.2.3.1 Konfigurations-Wechselwirkungsmethode

Üblicherweise geht man hierzu zunächst von einer Slaterdeterminanten aus, die aus den besetzten Molekülorbitalen einer vorher durchgeführten RHF-Rechnung bestehen. Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, erhält man aus der iterativen Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen einen Satz von L Molekülorbitalen, wobei L die Größe des Basissatzes bezeichnet. Diese werden zur Beschreibung des Grundzustandes nach den bekannten Prinzipien mit Elektronen befüllt, wodurch für N Elektronen $N/2$ besetzte Molekülorbitale und $L - N/2$ unbesetzte oder *virtuelle* Molekülorbitale entstehen. Die RHF Slaterdeterminante Ψ_{RHF}, vgl. Gl.(2.20) besteht dann aus den $2 \cdot N/2$ besetzten Molekülorbitalen, wobei diese durch die Konstruktion paarweise orthonormal sind.

$$\Psi_{RHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \, \bar{\phi}_1 \, \phi_2 \, \bar{\phi}_2 \, \ldots \, \phi_{N/2} \, \bar{\phi}_{N/2}) \tag{2.62}$$

Im Gegensatz zu Gl. (2.20) sind hier Spinorbitale, die sich nur im Spinanteil unterscheiden, mit demselben Index versehen.
Ersetzt man nun in Ψ_{RHF} z.B. das i-te besetzte MO ϕ_i durch eines der $L-N/2$ unbesetzten virtuellen Orbitale, etwa ϕ_a, so erhält man sogenannte einfach angeregte Determinanten (*Singles (S), singly excited determinants*):

$$\Psi(i \rightarrow a) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \, \bar{\phi}_1 \, \phi_2 \, \bar{\phi}_2 \, \ldots \, \phi_a \, \bar{\phi}_i \, \ldots \, \phi_{N/2} \, \bar{\phi}_{N/2}) \tag{2.63}$$

Analog kann man zwei Molekülorbitale durch zwei virtuelle Orbitale ersetzen,

$$\Psi(ij \rightarrow ab) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1\, \bar{\phi}_1\, \phi_2\, \bar{\phi}_2\, \ldots\, \phi_a\, \bar{\phi}_i\, \ldots\, \phi_b\, \bar{\phi}_j\, \ldots\, \phi_{N/2}\, \bar{\phi}_{N/2}) \tag{2.64}$$

und erhält doppelt angeregte Determinanten (*Doubles (D), doubly excited determinants*). Nach demselben Muster gelangt man dann zu dreifach, vierfach, (*Triples (T), Quadruples (Q)*), bis im Extremfall N-fach angeregten Determinanten. Die Gesamtzahl der Möglichkeiten, N Elektronen auf $K > N$ Orbitale zu verteilen läßt sich durch den Binomialkoeffizienten $\left(\begin{smallmatrix} K \\ N \end{smallmatrix} \right) = \frac{K!}{N!\cdot(K-N)!}$ berechnen. Diese Zahl wächst mit der Systemgröße und mit der oberen Schranke für K, die durch die Größe des verwendeten Basissatzes bestimmt wird, extrem schnell an.
Jedoch bilden, da der N-Elektronen-Hamiltonoperator hermitesch ist, im Grenzfall eines kompletten, d.h. unendlich großen Basissatzes, alle nach obigem Bauprinzip möglichen Slaterdeterminanten eine komplette Basis des Hilbertraumes, d.h. es existiert eine Linearkombination

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{RHF} + \sum_i c_i \Psi_i \tag{2.65}$$

oder etwas expliziter nach dem Grad der Anregung geordnet

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{RHF} + \sum_S c_S \Psi_S + \sum_D c_D \Psi_D + \sum_T c_T \Psi_T + \sum_Q c_Q \Psi_Q + \ldots \tag{2.66}$$

oder explizit bis zur D-Anregung

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{RHF} + \sum_{i,a} c_{ia} \Psi(i \rightarrow a) + \sum_{i,j,a,b} c_{ijab} \Psi(ij \rightarrow ab) + \ldots,$$

die für diesen Grenzfall die exakte Wellenfunktion ergibt. Exakt bedeutet hier allerdings natürlich nur exakt im Rahmen der eingangs dieses Abschnittes beschriebenen Born-Oppenheimer-Näherung. Die Bestimmung der Koeffizienten der Linearkombination kann prinzipiell wieder durch Anwendung des Variationsprinzips und des Lagrange'schen Multiplikatorverfahrens erfolgen. Ein solches Verfahren wird als Konfigurations-Wechselwirkungsmethode (*Configuration Interaction*, CI) bezeichnet.
Im Unterschied zu den Roothaan-Hall-Gleichungen, Gl. (2.55), werden hier nicht die Koeffizienten der Basisfunktionen aus Gl. (2.46) optimiert. Stattdessen werden bei fixierten Koeffizienten der Basisfunktionen, die die vorangegangene HF-Rechnung geliefert hat, also unter der Annahme fester Molekülorbitale, die Koeffizienten der Slaterdeterminanten aus Gl. (2.65) optimiert. Dies geschieht dann wie beim Variationsverfahren üblich durch Minimierung des Erwartungswertes der Energie unter der Nebenbedingung, daß die CI-Wellenfunktion Ψ_{CI} normiert sein soll. Explizit stellt man ganz analog zur bekannten LCAO-Methode eine Lagrange-Funktion (vgl. Gl. (2.38) wie folgt auf:

$$F := \langle \Psi_{CI} | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_{CI} \rangle - \lambda(\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1) \tag{2.67}$$

Der Erwartungswert der elektronischen Energie hat nun folgende Form:

$$\langle \Psi_{CI} | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i=0} c_i^2 \underbrace{\langle \Psi_i | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_i \rangle}_{:=\mathcal{A}_{ii}} + 2 \cdot \sum_{i=0} \sum_{j=i+1} c_i c_j \underbrace{\langle \Psi_i | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_j \rangle}_{:=\mathcal{A}_{ij}},$$

während sich die Normierungsbedingung durch

$$\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i,\,j=0} c_i c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=0} c_i^2$$

vereinfachen läßt, da die Spinorbitale ϕ_k, aus denen die Slaterdeterminanten Ψ_i gebildet werden, durch Ihre Berechnung nach der HF-Methode orthonormal sind.
Leitet man nun nach jedem Koeffizienten c_i ab, erhält man

$$\frac{\partial F}{\partial c_i} = \sum_{j=0} 2c_j \mathcal{A}_{ij} - 2c_i\lambda,$$

womit letztlich folgendes lineares Gleichungssystem zu lösen ist

$$c_i(\mathcal{A}_{ii} - \lambda) + \sum_{j=0,\, j\neq i} c_j \mathcal{A}_{ij} = 0. \tag{2.68}$$

Damit ergibt sich ein gewöhnliches Eigenwertproblem, dessen Lösungen sich über die sogenannte CI-Saekulargleichung

$$\det \begin{pmatrix} (\mathcal{A}_{00}-\lambda) & \mathcal{A}_{01} & \dots & \mathcal{A}_{0i} & \dots \\ \mathcal{A}_{10} & (\mathcal{A}_{11}-\lambda) & \dots & \mathcal{A}_{1i} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \dots \\ \mathcal{A}_{i0} & \vdots & \dots & (\mathcal{A}_{ii}-\lambda)\dots & \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots \end{pmatrix} = 0 \tag{2.69}$$

bestimmen lassen. Zwar besteht die zu Gl. (2.69) gehörige CI-Matrix aus Matrixelementen, die sich aus Ein- und Zweielektronenintegralen der Art wie im Abschnitt 2.2.2.4 beschrieben zusammensetzen, und die Matrix ist auch nicht voll besetzt. So besagt das Brillouin-Theorem, daß alle Matrixelemente zwischen Ψ_{RHF} und den einfach angeregten Determinanten Null sind. Weiterhin führt die Tatsache, daß Spinorbitale zum Aufbau der Slaterdeterminanten genutzt werden und der Hamiltonoperator nicht auf den Spin wirkt dazu, daß weiteren Matrixelementen ohne vorherige Berechnung der Wert Null zugewiesen werden kann. Zusätzlich kann man auch noch die Molekülsymmetrie verwenden, um den Berechnungsaufwand weiter zu reduzieren. Aber wie eben bereits erwähnt, wächst die Zahl der zu berücksichtigenden Determinanten extrem stark mit der Systemgröße und der Größe des verwendeten Basissatzes an. Daher ist eine vollständige Behandlung unter Einbeziehung aller denkbaren Anregung (sog. vollständige CI, *full CI*) nur für sehr kleine Moleküle möglich.
Die Konstruktion von Ψ_{CI} in Gl. (2.65) verführt zu der Annahme, die CI-Wellenfunktion beschreibe einen angeregten Zustand. Dies ist jedoch nicht der Fall, die energetisch tiefste Lösung, die das Variationsprinzip für diese Linearkombination liefert, stellt eine gegenüber der RHF-Lösung verbesserte Beschreibung des elektronischen *Grundzustandes* dar.
Die eben beschriebene vollständige CI-Methode eignet sich aufgrund ihrer hohen Rechenanforderungen in den meisten Fällen nicht für die wirkliche Anwendung, sondern stellt eher eine Referenz dar, da sie wie erwähnt für den Grenzfall eines vollständigen Basissatzes die Berechnung der gesamte Korrelationsenergie erlauben und eine exakte Lösung

liefern würde. Allerdings kann man die Entwicklung von Ψ_{CI} in Gl. (2.66) nach einem gewissen Grad der Anregung abbrechen. Um eine Verbesserung gegenüber der HF-Methode zu erhalten, muß man nach dem Brillouin-Theorem mindestens bis zu den doppelt angeregten Determinanten gehen. Da es einen vergleichsweise geringen Aufwand bedeutet, werden üblicherweise auch die einfach angeregten Determinanten einbezogen (deren Matrixelemente mit den doppelt Angeregten nicht notwendigerweise verschwinden) und man erhält die sogenannte CISD-Methode (*Configuration Interaction Singles Doubles*). Bezieht man auch die dreifach bzw. vierfach angeregten Determinanten mit ein, erhält man die CISDT- (*Triples*) bzw. CISDTQ- (*Quadruples*) Methoden. Die CISD-Methode ist davon sicher die meist gebrauchte und deckt auch schon einen wesentlichen Teil der Korrelationsenergie ab.
Allerdings haben alle dieser sogenannten abgebrochenen CI-Methoden (*truncated CI*) einen gemeinsamen Nachteil: sie zeigen weder das korrekte Verhalten, wenn man bei der Wechselwirkung zweier Moleküle den Übergang zu praktisch unendlich großen Entfernungen betrachtet, bei denen die Methode dasselbe Ergebnis wie bei der Addition zweier getrennt durchgeführter Rechnungen für die Einzelmoleküle liefern sollte. Dies bezeichnet man als Größenkonsistenz oder mit dem englischen Originalbegriff *Size Consistency*. Noch beschreiben die abgebrochenen CI-Methoden das Verhalten richtig, wenn man zu einem System miteinander wechselwirkender Teilchen weitere gleichartige Teilchen hinzugibt (Größen-Extensivität, *Size Extensivity*), Details hierzu und zur CI-Methode allgemein findet man in Lit.[22]

2.2.3.2 Störungsrechnung

Die bisher vorgestellten Methoden hatten alle gemeinsam, daß sie im Ansatz auf dem Variationsprinzip der Quantenmechanik beruhen. Dies ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit, eine Näherungslösung zum Mehrkern-Mehrelektronen-Problem zu entwickeln. Bei der sogenannten Störungstheorie geht man davon aus, daß man die Lösung zu einem verwandten Problem bereits kennt und diese – wie auch immer das zu quantifizieren ist – sich nicht zu sehr von der Lösung des aktuellen Problems unterscheidet.
Man macht also folgenden Ansatz: Der Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}$ des zu betrachtenden Systems lasse sich als

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda\, \hat{\mathbf{H}}_1 \tag{2.70}$$

schreiben, wobei $\hat{\mathbf{H}}_0$ der Hamiltonoperator des verwandten Problems sei, $0 \leq \lambda \leq 1$ ein variabler Parameter, und der Störungsoperator $\hat{\mathbf{H}}_1$ beschreibe die Störung. Für $\lambda = 0$ entspricht der Hamiltonoperator vollständig dem „ungestörten“ Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_0$ des verwandten Problems, $\lambda = 1$ ergebe den wahren Hamiltonoperator. Zu $\hat{\mathbf{H}}_0$ existiere ein Satz von Lösungen φ_i, d.h.

$$\hat{\mathbf{H}}_0\, \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 0,\, 1,\, \ldots,\, \infty \tag{2.71}$$

Da $\hat{\mathbf{H}}_0$ ein hermitescher Operator ist, können die φ_i so bestimmt werden, daß sie einen vollständigen Satz von orthonormalen Basisfunktionen bilden.
Die zum eigentlichen Problem gehörige Schrödingergleichung lautet nun natürlich

$$\hat{\mathbf{H}}\, \psi = E\psi \tag{2.72}$$

Man entwickelt nun sowohl die gesuchte Wellenfunktion ψ also auch die zugehörige Energie in eine Taylorreihe in λ um $\lambda = 0$:

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \lambda^3\psi_3 + \lambda^4\psi_4 + \ldots \tag{2.73}$$
$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \lambda^4 E_4 + \ldots \tag{2.74}$$

Aus $\lambda = 0$ erhält man sofort die sogenannte Wellenfunktion 0. Ordnung mit der zugehörigen Energie,

$$\psi_0 = \varphi_0 \quad \text{und} \quad E_0 = \varepsilon_0. \tag{2.75}$$

Da wie oben erwähnt die ψ_i eine vollständige Basis bilden, kann man die Korrekturen erster Ordnung (ψ_1), zweiter Ordnung (ψ_2) usw. zur Wellenfunktion ψ in dieser Basis entwickeln:

$$\psi_1 = \sum_i a_i\varphi_i \tag{2.76}$$
$$\psi_2 = \sum_i b_i\varphi_i \tag{2.77}$$
$$\ldots$$

Daher gilt:

$$\begin{aligned} \langle\psi_0|\varphi_0\rangle &= \langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = 1 \quad \text{und} \\ \langle\psi|\varphi_0\rangle &\underset{(2.73)}{=} \langle\psi_0|\varphi_0\rangle + \lambda\langle\psi_1|\varphi_0\rangle + \lambda^2\langle\psi_2|\varphi_0\rangle + \ldots \\ &\underset{(2.76)\ (2.77)}{=} 1 + \lambda a_0 + \lambda^2 b_0 + \ldots \end{aligned}$$

Um $\langle\psi|\varphi_0\rangle$ von λ unabhängig zu machen, wählt man ψ durch eine geeignete (i.a. dann von λ abhängige) Normierung so, daß $\langle\psi|\varphi_0\rangle = 1$ für alle λ gilt. Damit muß aber

$$a_0 = b_0 = \ldots = 0 \quad \text{und} \tag{2.78}$$
$$\langle\psi_i|\varphi_0\rangle = 0, \quad i > 0 \tag{2.79}$$

gelten.
Nun kann man Gl. (2.72) folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda\,\hat{\mathbf{H}}_1)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \lambda^3\psi_3 + \ldots) = \\ (E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \ldots) \cdot (\psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \lambda^3\psi_3 + \ldots) \end{aligned} \tag{2.80}$$

Leitet man beide Seiten von Gl. (2.80) n-mal nach λ ab und betrachtet die Stelle λ=0, muß die Gleichheit weiterhin erfüllt sein. Anders ausgedrückt, ordnet man die auftretenden Ausdrücke nach der auftretenden Potenz von λ, erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$\hat{\mathbf{H}}_0\,\psi_0 = E_0\psi_0 \tag{2.81}$$
$$\hat{\mathbf{H}}_0\,\psi_1 + \hat{\mathbf{H}}_1\,\psi_0 = E_0\psi_1 + E_1\psi_0 \tag{2.82}$$
$$\hat{\mathbf{H}}_0\,\psi_2 + \hat{\mathbf{H}}_1\,\psi_1 = E_0\psi_2 + E_1\psi_1 + E_2\psi_0, \tag{2.83}$$
$$\text{oder allgemein } \hat{\mathbf{H}}_0\,\psi_n + \hat{\mathbf{H}}_1\,\psi_{n-1} = \sum_{j=0}^{n} E_j\psi_{n-j}. \tag{2.84}$$

Setzt man die Entwicklung von ψ_1 aus Gl. (2.76) nun in die zur ersten Potenz von λ gehörige Gleichung (2.82) ein, ergibt sich

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \sum_i a_i\varphi_i + \hat{\mathbf{H}}_1\,\psi_0 = E_0 \sum_i a_i\varphi_i + E_1\psi_0. \tag{2.85}$$

Multiplikation von links mit φ_0^* und Integration liefert

$$\begin{aligned}
\sum_i a_i\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_0\,|\varphi_i\rangle + \langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle &= E_0\sum_i a_i\langle\varphi_0|\varphi_i\rangle + E_1\langle\varphi_0|\varphi_0\rangle \\
\sum_i a_i\varepsilon_i\langle\varphi_0|\varphi_i\rangle\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle &= E_0a_0 + E_1 \\
\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle &= E_1.
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Man kann also aus der Wellenfunktion 0. Ordnung die Energiekorrektur erster Ordnung berechnen. Zur Kenntnis der Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion benötigt man weiterhin die Koeffizienten a_j. Zu deren Berechnung multipliziert man nun Gl. (2.85) für jedes $j > 0$ mit φ_j^* und integriert wiederum:

$$\begin{aligned}
\sum_i a_i\langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_0\,|\varphi_i\rangle + \langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle &= E_0\sum_i a_i\langle\varphi_j|\varphi_i\rangle + E_1\langle\varphi_j|\varphi_0\rangle \\
\sum_i a_i\varepsilon_i\langle\varphi_j|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle &= E_0a_j \\
a_j\,(\varepsilon_j - \varepsilon_0) + \langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle &= 0, \\
\text{also ergibt sich } a_j &= \frac{\langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_0\rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_j}.
\end{aligned} \tag{2.87}$$

Man beachte, daß nach Gl. (2.78) $a_0 = 0$ gilt. Zur Berechnung der Koeffizienten benötigt man folglich nur die Basisfunktionen und Energien, die man aus der Lösung des verwandten, ungestörten Problems erhält.
Ganz analog setzt man für die Korrekturen zweiter Ordnung die entsprechenden Entwicklungen in Gl. (2.83) ein:

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \sum_i b_i\varphi_i + \hat{\mathbf{H}}_1 \sum_i a_i\varphi_i = E_0\sum_i b_i\varphi_i + E_1\sum_i a_i\varphi_i + E_2\psi_0, \tag{2.88}$$

multipliziert wieder von links mit φ_0^* und integriert:

$$\begin{aligned}
\sum_i b_i\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_0\,|\varphi_i\rangle + \sum_i a_i\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_i\rangle &= E_0\sum_i b_i\langle\varphi_0|\varphi_i\rangle + E_1\sum_i a_i\langle\varphi_0|\varphi_i\rangle + E_2\langle\varphi_0|\varphi_0\rangle \\
b_0\varepsilon_0 + \sum_i a_i\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_i\rangle &= E_0b_0 + E_1a_0 + E_2 \\
\sum_{i>0} a_i\langle\varphi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_i\rangle &= E_2.
\end{aligned} \tag{2.89}$$

Auch hier ist nach Gl. (2.78) $b_0 = 0$. Wie eben setzt man die Berechnung der Koeffizienten b_j wieder an, indem man Gl. (2.88) für jedes $j > 0$ von links mit φ_j^* multipliziert und

integriert:

$$\begin{aligned}
\sum_i b_i \langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_0\,|\varphi_i\rangle + \sum_i a_i \langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_i\rangle &= E_0 \sum_i b_i \langle\varphi_j|\varphi_i\rangle + E_1 \sum_i a_i \langle\varphi_j|\varphi_i\rangle + E_2 \langle\varphi_j|\varphi_0\rangle \\
\varepsilon_j b_j + \sum_i a_i \langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_i\rangle &= E_0 b_j + E_1 a_j, \\
\text{und damit } b_j &= \frac{\sum\limits_{i>0} a_i \langle\varphi_j|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\varphi_i\rangle - a_j E_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_j}. \qquad (2.90)
\end{aligned}$$

Man kann E_1 und die Koeffizienten a_i in den Gleichungen (2.89) und (2.90) natürlich noch durch die entsprechenden Ausdrücke aus den Gleichungen (2.86) und (2.87) ersetzen. Dann wird ganz offensichtlich, daß sich sowohl die Korrektur der Wellenfunktion als auch die der Energie zweiter Ordnung nur mit der Kenntnis der Matrixelemente der Störung $\hat{\mathbf{H}}_1$ mit den ungestörten Basisfunktionen und der ungestörten Energien berechnen läßt. Analog zu Gl. (2.89) und (2.90) lassen sich Ausdrücke für die dritte und höhere Ordnungen bestimmen, welche ebenso diese Eigenschaft besitzen.
Damit ist jetzt eine prinzipielle störungstheoretischer Behandlung des quantenmechanischen Mehrkern-Mehrelektronen-Problems gegeben. Zur praktischen Anwendung fehlt allerdings noch der Hamiltonoperator und die zugehörige Lösungen für das ungestörte Problem, weiterhin benötigt man einen praktikablen Ansatz, um die Störung $\hat{\mathbf{H}}_1$ zu beschreiben und die Korrekturen der Wellenfunktion aufzustellen.
Der meistgebrauchte Weg zur tatsächlichen Anwendung geht auf Møller und Plesset[36] zurück und wird daher mit dem Akronym MP bezeichnet. Um diesen Ansatz zu verstehen, sollte man sich nochmals klarmachen, auf welcher Näherung die Hartree-Fock-Methode beruht, siehe Abschnitt 2.2.2. Die wahre (korrelierte) Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung wird durch den Operator $\hat{\mathbf{V}}_{ee}$ beschrieben, vgl. Gl. (2.13). Kombiniert man die in Gl. (2.23) eingeführte Notation mit der in diesem Abschnitt bisher verwendeten Schreibweise, so erhält man

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_e = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{h}}_i + \hat{\mathbf{V}}_{ee}\,.$$

Die der HF-Methode zugrundeliegende Näherung durch ein gemitteltes Feld bedeutet letztlich, daß nach dem Variationsprinzip $< E_e >= \sum\limits_{i=1}^{N} < \hat{\mathbf{h}}_i > + < \hat{\mathbf{V}}_{ee} >$ minimiert wird, vgl. Gl. (2.36), der minimierte Ausdruck stellt dann gleichzeitig die elektronische Energie nach der HF-Näherung, $E(HF)$, dar. Nach Gl. (2.40) sind im Fockoperator die Operatoren $\hat{\mathbf{h}}_i$ exakt enthalten, während die Coulomb- und Austauschoperatoren (Gl. (2.34) und (2.35)) einer gemittelten Wechselwirkung mit dem Feld der anderen Elektronen entsprechen. Der Fockoperator enthält also die Kern-Elektronen-Wechselwirkung in exakter, die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung nur in gemittelter Form. Die Idee hinter der Møller-Plesset-Theorie ist nun, die Summe der Fockoperatoren als ungestörten Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_0$ zu verwenden,

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{F}}_i,$$

dann läßt sich die Störung $\hat{\mathbf{H}}_1$ als Differenz zwischen dem wahren Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}$

und $\hat{\mathbf{H}}_0$ schreiben. Da, siehe Gl. (2.43), die mittels einer HF-Rechnung bestimmten Molekülorbitale orthonormale Eigenfunktionen zum Fockoperator sind, bietet es sich an, die aus ihnen gebildete Slaterdeterminante Ψ_{RHF} (Gl. (2.62)) als Wellenfunktion 0. Ordnung ψ_0 zu benutzen.
Man beachte, daß (vgl. Gl. (2.44) und (2.45)) die Fockoperatoren $\hat{\mathbf{F}}_i$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung doppelt zählt:

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{F}}_i = \sum_{i=1}^{N} \left(\hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{j=1}^{N} \left(\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j \right) \right) = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{h}}_i + 2 < \hat{\mathbf{V}}_{ee} > . \tag{2.91}$$

Damit ergibt sich

$$\hat{\mathbf{H}}_1 = \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}}_0 = \hat{\mathbf{V}}_{ee} - 2 < \hat{\mathbf{V}}_{ee} > . \tag{2.92}$$

Die Energie 0. Ordnung hängt dann aufgrund der Eigenschaften der Slaterdeterminante Ψ_{RHF} folgendermaßen mit den Orbitalenergien ϵ_i (Gl. (2.43)) zusammen:

$$E_0 \underset{\text{Gl. (2.75)}}{=} \varepsilon_0 \underset{\text{Gl. (2.81)}}{=} \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i. \tag{2.93}$$

Zur Berechnung der Energie 1. Ordnung betrachtet man den Ausdruck aus Gl. (2.86):

$$E_1 = \langle \Psi_{RHF} | \, \hat{\mathbf{H}}_1 \, | \Psi_{RHF} \rangle \underset{\text{Gl. (2.92)}}{=} \langle \Psi_{RHF} | \, \hat{\mathbf{V}}_{ee} - 2 < \hat{\mathbf{V}}_{ee} > | \Psi_{RHF} \rangle = - < \hat{\mathbf{V}}_{ee} > . \tag{2.94}$$

Damit folgt aber, daß man, wenn die Entwicklung der Energien nach der ersten Ordnung abgebrochen wird, genau die in der HF-Rechnung berechnete Energie erhält:

$$E(MP1) = E_0 + E_1 \underset{\text{Gl. (2.91)}}{=} \sum_{i=1}^{N} \sum_{i=1}^{N} < \hat{\mathbf{h}}_i > + 2 < \hat{\mathbf{V}}_{ee} > - < \hat{\mathbf{V}}_{ee} > = E(HF). \tag{2.95}$$

Üblicherweise bezeichnet man mit der Abkürzung MP1 den Abbruch der Störungsentwicklung nach der ersten Ordnung, MP2 nach der zweiten usw.
Um nun auch die entsprechenden Korrekturen der Wellenfunktion und die höheren Energieterme berechnen zu können benötigt man noch die höheren Basisfunktionen φ_i, $i > 0$ für die Entwicklungen in Gl. (2.76) f. Diese erhält man nach demselben Bauprinzip wie die angeregten Determinanten bei der CI-Methode, vgl. Abschnitt 2.2.3.1, Gl. (2.63) ff. Wie dort bereits erwähnt, bilden diese im Grenzfall eines vollständigen, unendlich großen Basissatzes eine vollständige Basis des Hilbertraumes. Da dies im praktischen Anwendungsfall nicht erfüllbar ist, sind die Entwicklungen wie in Gl. (2.76) notwendigerweise immer abgebrochen. Man setzt also für die φ_i die Slaterdeterminanten Ψ_{RHF} und alle einfach, zweifach usw. angeregten Determinanten (*Singles, Doubles ...*) ein. Damit scheinen die höheren Energiekorrekturen wie in Gl. (2.89) sehr aufwendig in der Berechnung zu sein, da wie im Abschnitt über die CI-Methode dargelegt, die Anzahl der möglichen angeregten Determinanten sehr schnell sehr groß wird. Glücklicherweise läßt sich die Zahl der tatsächlich zu berechnenden Terme aber durch einfache Überlegungen eingrenzen.
Da der Störungsoperator $\hat{\mathbf{H}}_1$ aus Zweielektronen-Operatoren besteht (vgl. Gl. (2.92)) und die Elemente der Slaterdeterminanten die aus der HF-Rechnung stammenden, paarweise orthogonalen Molekülorbitale sind, verschwinden zumindest alle Terme der Art

$\langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\Psi_X\rangle$ für dreifache und höhere Anregungen, also $X = T, Q, \ldots$. Auch alle Matrixelemente mit einfach angeregten Determinanten verschwinden, denn

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{H}}_1\,|\Psi(i\to a)\rangle &= \langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{H}} - \sum_{j=1}^{N}\hat{\mathbf{F}}_j\,|\Psi(i\to a)\rangle \\
&= \langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{H}}\,|\Psi(i\to a)\rangle - \sum_{j=1}^{N}\langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{F}}_j\,|\Psi(i\to a)\rangle \\
&= \langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{H}}\,|\Psi(i\to a)\rangle - \sum_{j=1,\,j\neq i}^{N}\epsilon_j\langle\Psi_{RHF}|\Psi(i\to a)\rangle \\
&\quad -\epsilon_a\langle\Psi_{RHF}|\Psi(i\to a)\rangle \\
&= 0.
\end{aligned}$$

Das erste Matrixelement, $\langle\Psi_{RHF}|\,\hat{\mathbf{H}}\,|\Psi(i\to a)\rangle$, verschwindet aufgrund des schon im Abschnitt über die CI-Methode erwähnten Brillouin-Theorems, die restlichen Terme aufgrund der Orthogonalität der HF-Molekülorbitale. Damit müssen zur Berechnung der Matrixelemente in den Gleichungen (2.89) und (2.87) nur die Matrixelemente mit allen denkbaren zweifach angeregten Slaterdeterminanten gebildet werden, was letztlich auf die Berechnung von - (gegenüber) der HF-Methode - zusätzlichen Zweielektronenintegralen hinausläuft.
Eine genauere Betrachtung des Aufwands für MP2 führt zu dem Ergebnis, daß dieser mit der Basissatzgröße L wie $\mathcal{O}(L^5)$ wächst.[22] Führt man die Überlegungen, die in Gl. (2.86) ff angestellt wurden systematisch weiter, kommt man zu dem Ergebnis, daßzur Berechnung der $2n+1$. Energiekorrektur E_{2n+1} die Kenntnis der Entwicklungskoeffizienten der n. Korrektur zur Wellenfunktion ψ_n genügt. Daher genügen die Matrixelemente mit allen Ψ_D auch zur Berechnung von $E(MP3)$, der Aufwand dieser Methode wächst insgesamt wie $\mathcal{O}(L^6)$.[22] Zur Berechnung von $E(MP4)$ benötigt man dann die Entwicklungskoeffizienten der Korrektur 2. Ordnung zur Wellenfunktion, also die b_i aus Gl. (2.90). Analoge Überlegungen wie eben zeigen, daß man dazu nur zusätzlich die Matrixelemente der S-, D-, T-, Q-Anregungen mit den D-Anregungen benötigt, insgesamt wächst der Aufwand für MP4 wie $\mathcal{O}(L^7)$.[22]
Bedingt durch den dafür notwendigen hohen Rechenaufwand sind höhere Methoden als MP4, also ein späterer Abbruch der Störungsentwicklung, nicht allgemein verbreitet. Die Herleitung der MP-Theorie wurde hier der Einfachheit halber unter der Annahme einer vorhergehenden RHF-Rechnung durchgeführt. Für offenschalige Systeme ist dieser Ansatz natürlich nicht brauchbar. Da aber die allgemeine Entwicklung der Störungstheorie hierbei keinerlei einschränkende Annahmen trifft, ist der MP-Ansatz auch leicht auf den offenschaligen Fall übertragbar, indem man von einer UHF-Rechnung ausgeht und die entsprechende Summe von Fockoperatoren als $\hat{\mathbf{H}}_0$ ansetzt. Die zugehörigen Methoden werden dann mit dem Kürzel UMP bezeichnet.
Da die hier vorgestellt Störungsentwicklung nicht auf dem Variationsprinzip beruht, ist – im Gegensatz z.B. zu HF und CI – nicht garantiert, daß die wahre Grundzustandsenergie eine untere Schranke für die MP-Energien darstellt. Weiter wurde bei der Entwicklung die Frage der Konvergenz der Taylor-Entwicklungen, Gl. (2.73) und (2.74) nicht behandelt, dies ist auf einer allgemeinen Basis zwar mathematisch möglich, für die praktisch

relevanten MP-Methode sind allgemeingültige Aussagen hingegen kaum zu treffen. Im tatsächlichen Einsatz stellt sich heraus, daß es in der Reihe der in der Praxis eingesetzten Methoden MP2, MP3 und MP4 durchaus auftreten kann, daß man keine monotone Konvergenz gegen den Energiewert einer vollständigen CI-Rechnung (so vorhanden), sondern z.B. ein oszillierendes Verhalten, mit Energien auch unterhalb des wahren Wertes, beobachtet.
Weiterhin stellt sich natürlich die Frage, ob die eingangs der allgemeinen Betrachtung am Anfang dieses Abschnittes getroffene Annahme, die Störung sei „klein“, vereinbar ist mit der dann bei der Entwicklung der MP-Methode gewählten Form von $\hat{\mathbf{H}}_1$. Es gibt an dieser Stelle kein allgemeines Kriterium, um diese Eigenschaft zu garantieren. Andererseits vermeidet die Wahl von $\hat{\mathbf{H}}_0$ bei den MP-Methoden die Probleme der Größenkonsistenz und Größenausdehnung, welche bei den abgebrochenen CI-Methoden auftreten, vgl. Abschnitt 2.2.3.1. Insgesamt stellt insbesondere die MP2-Methode, die gewöhnlich schon einen Großteil der Korrelationsenergie abdeckt, dabei aber nur einen vergleichsweise moderaten Rechenaufwand erfordert, eine in der Quantenchemie vielgebrauchte Standardmethode dar. Wo vom Aufwand her möglich wird auch MP4 zur Erfüllung höherer Anforderungen an die Exaktheit der durchgeführten Rechnung nicht selten eingesetzt. Für eine weiterführende Betrachtung der Exaktheit der störungstheoretischen Methoden sei wieder auf das Buch von Jensen[22] verwiesen.

2.2.4 Dichtefunktionaltheorie

Aufbauend auch auf älteren Theorien, z.B. der Thomas-Fermi-Theorie,[37] hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in den letzten Jahrzehnten zu einer vielgebrauchten Standardmethode entwickelt, die ergänzend zu oder auch statt der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen *quantenchemischen* Methoden angewandt wird.. Die heute verwendete Form der DFT beruht v.a. auf Arbeiten von Hohenberg, Kohn[‡] und Sham[38,39] aus der Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts. Der prinzipielle Unterschied zwischen den quantenchemischen Methoden und der DFT besteht darin, womit das untersuchte System grundlegend charakterisiert wird: während man bei den quantenchemischen Methoden letztlich immer versucht, eine möglichst gute Näherung der elektronischen Wellenfunktion des Systems zu erhalten, womit sich dann – am besten schon gleichzeitig während der näherungsweisen Rechnung – die Grundzustandsenergie bestimmen läßt, versucht man in der DFT, die Elektronendichte des Systems bestmöglich zu nähern. Wie im folgenden gezeigt wird, wird die Grundzustandsenergie (ebenso wie natürlich durch die Wellenfunktion) auch vollständig durch die Elektronendichte bestimmt. Allerdings hat dieser Ansatz den entscheidenden prinzipiellen Vorteil, daß sich die Elektronendichte eine Funktion dreier Raumkoordinaten ist, egal wieviele Elektronen im betrachteten System vorhanden sind, während die elektronische Wellenfunktion – wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt – stets eine Funktion der Raumkoordinaten *aller* betrachteten Elektronen ist und die Komplexität des Problems schon alleine deswegen mit der Systemgröße dementsprechend stark wachsen muß (beidesmal unter Vernachlässigung des Spins). Diese Betrachtungsweise ist natürlich zu stark vereinfachend, i.a. ist weder das eine noch das andere Verhalten bei praktisch anwendbaren Verfahren erreichbar.

[‡]Nobelpreis für Chemie 1998, zusammen mit J. A. Pople

Grundlegend für die gesamte DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem.[38] Die Problemstellung ist prinzipiell dieselbe wie am Ausgangspunkt der Hartree-Fock-Theorie, vgl. Abschnitt 2.2: Man betrachtet ein System bestehend aus mehreren Atomkernen und mehreren Elektronen und nimmt an, daß die Born-Oppenheimer-Näherung (vgl. Abschnitt 2.2.1) angewandt werden kann. Wie in den bisherigen Abschnitten bezeichne N die Anzahl der Elektronen. Der elektronische Hamiltonoperator hat dann folgende Gestalt, siehe Gl. (2.17):

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{\mathbf{T}}_e(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(r) + \hat{\mathbf{V}}_{ne}(R, r) \tag{2.96}$$

(zum Gesamt-Hamiltonoperator des Systems fehlen hier noch $\hat{\mathbf{T}}_n$ und $\hat{\mathbf{V}}_{nn}$, vgl. Gl. (2.9)). Der Operator der Kern-Elektronen-Wechselwirkung $\hat{\mathbf{V}}_{ne}(R, r)$ wirkt nicht nur auf die elektronischen Koordinaten r, sondern auch auf die Kernkoordinaten R, wobei diese gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung als feste Parameter angesehen werden. Daher kann man diesen Operator verallgemeinert als Operator eines externen Potentials $\hat{\mathbf{V}}(r)$ ansehen, welches im Spezialfall durch die Kerne erzeugt wird.

Weiterhin sollte noch klargestellt werden, was unter dem Begriff *Elektronendichte* genau zu verstehen ist: Mathematisch ist dies die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen im System, man multipliziert diese gewöhnlich mit der Anzahl der Elektronen, so daß eine Integration über den Gesamtraum dieselbige ergibt:

$$\rho(r) = \rho(r_1) := N \int \psi^*(r_1, \ldots, r_N)\psi(r_1, \ldots, r_N)dr_2 \ldots dr_N. \tag{2.97}$$

Hierbei bezeichnet r_i einen Satz von drei Raumkoordinaten, $\rho(r)$ ist somit eine Funktion von drei Koordinaten. Dazu muß man allerdings voraussetzen, daß das betrachtete System nicht-magnetisch ist, also keine ungepaarten Spins auftreten. Ansonsten ist die Gesamtelektronendichte als Summe der Elektronendichten für die beiden möglichen Spinquantenzahlen anzusehen, was die folgende Betrachtungen komplizierter machen würde. Auf den Fall magnetischer Systeme, für die dann die sogenannte Spin-polarisierte DFT anwendbar ist, wird weiter unten in Unterabschnitt 2.2.4.1 kurz eingegangen.

Man setzt nun noch voraus, daß ein nicht-entarteter Grundzustand vorliegt. Dann läßt sich das Hohenberg-Kohn-Theorem folgendermaßen formulieren: Die Grundzustandsenergie des Systems hängt in eindeutiger Weise mit der Elektronendichte zusammen.

Zum Beweis der einen Richtung benötigt man nur die grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik: Zu einem gegebenen Potential $\hat{\mathbf{V}}(r)$ gehört als Lösung der Schrödingergleichung eindeutig eine Grundzustands-Wellenfunktion ψ_0 und über Gl. (2.97) auch ebenso eindeutig eine Elektronendichte $\rho(r)$.

Für die andere Richtung, also für die Aussage, daß zu einem gegebenen $\rho(r)$ nur ein $\hat{\mathbf{V}}(r)$ existiert, benötigt man dagegen einen Widerspruchsbeweis: Man nimmt also an, zwei verschiedene Potentiale $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{V}}^\dagger$ sind derselben Elektronendichte ρ zuordenbar. Zu den Potentialen $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{V}}^\dagger$ gehören nun auch zwei verschiedenen elektronische Hamiltonoperatoren $\hat{\mathbf{H}}_e$ und $\hat{\mathbf{H}}_e^\dagger$, sowie zwei entsprechende Grundzustands-Wellenfunktionen ψ_0 und $\psi_0^\dagger$, die beiden Grundzustände sollen nicht entartet sein. Insbesondere ist nun

$\hat{\mathbf{H}}_e^\dagger = \hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}^\dagger - \hat{\mathbf{V}}$. Nach dem Variationsprinzip der Quantenmechanik gilt nun

$$\begin{aligned} E_0^\dagger = \langle\psi_0^\dagger|\,\hat{\mathbf{H}}_e^\dagger\,|\psi_0^\dagger\rangle &< \langle\psi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_e^\dagger\,|\psi_0\rangle \\ &= \langle\psi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}^\dagger - \hat{\mathbf{V}}\,|\psi_0\rangle \\ &= E_0 + \int \rho(r)(\hat{\mathbf{V}}^\dagger - \hat{\mathbf{V}})dr, \end{aligned}$$

da $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{V}}^\dagger$ die Form eines externen Potentials haben. Analog gilt:

$$\begin{aligned} E_0 = \langle\psi_0|\,\hat{\mathbf{H}}_e\,|\psi_0\rangle &< \langle\psi_0^\dagger|\,\hat{\mathbf{H}}_e\,|\psi_0^\dagger\rangle \\ &= E_0^\dagger + \int \rho(r)(\hat{\mathbf{V}} - \hat{\mathbf{V}}^\dagger)dr. \end{aligned}$$

Insgesamt folgt nach Addition der Ungleichungen also

$$E_0^\dagger + E_0 < E_0 + E_0^\dagger. \qquad \lightning$$

Zur formalen Behandlung des Zusammenhangs zwischen Elektronendichte und Grundzustandsenergie bietet es sich an, den mathematischen Begriff des *Funktionals* zu verwenden. Analog einer Funktion, die einem Zahlenwert einen weiteren Zahlenwert als Ergebnis zuordnet, also mathematisch $x \mapsto f(x)$, wird bei einem Funktional einer Funktion (also hier der Elektronendichte) ein Zahlenwert zugeordnet, in mathematischer Schreibweise werden hierfür üblicherweise eckige Klammern verwendet: $\rho(r) \mapsto E[\rho(r)]$.
Nun kann man natürlich auch die Frage stellen, ob die eben zueinander in Beziehung gesetzten Funktionen überhaupt in der implizit angenommenen Weise existieren, also ob z.B. zu jeder vernünftigerweise als Dichte in Frage kommenden Funktion ρ auch ein Potential $\hat{\mathbf{V}}$ existiert, zu dem diese Dichte den Grundzustand repräsentiert. Diese Frage ist als das Problem der V-Darstellbarkeit (*V-representability*) bekannt. Da sie bis jetzt für die praktische Anwendung der DFT keine Einschränkung darstellt,[40] soll diese eher theoretische Frage hier nicht weiter behandelt werden.
Im obigen Beweis wurde das Variationsprinzip der Quantenmechanik verwendet, welches in der üblichen Weise mittels Wellenfunktionen formuliert aussagt, daß jede Wellenfunktion φ, die eine mathematisch-physikalisch vernünftige näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung darstellt, einen Erwartungswert der Energie $< E_\varphi >$ liefert, der nicht kleiner als die tatsächliche Grundzustandsenergie E_0 ist:

$$E_0 \leq < E_\varphi > = < \langle\varphi|\,\hat{\mathbf{H}}\,|\varphi\rangle. \tag{2.98}$$

Im Falle eines nicht-entarteten Grundzustandes ist E_0 sogar für alle Wellenfunktionen bis auf die wahre Lösung der Schrödingergleichung echt kleiner. Somit beruhen quantenchemische Methoden wie HF letztlich darauf, den Energieerwartungswert über bestimmte, genäherte Wellenfunktionen zu minimieren:

$$E_0 = \min_\varphi < \langle\varphi|\,\hat{\mathbf{H}}\,|\varphi\rangle. \tag{2.99}$$

Ein analoges Variationsprinzip, das sogenannte Hohenberg-Kohn-Variationsprinzip,[38] existiert nun auch in Bezug auf die Elektronendichten. Die Grundzustandsenergie läßt sich

in äquivalenter Weise durch eine Minimierung des Funktionals der elektronischen Gesamtenergie über Näherungen $\tilde{\rho}(r)$ der Elektronendichte $\rho(r)$ bestimmen:

$$E_0 = E[\rho(r)] = \min_{\tilde{\rho}(r)} E[\tilde{\rho}(r)]. \tag{2.100}$$

Dieses Variationsprinzip läßt sich unkompliziert auf die Formulierung mittels Wellenfunktionen zurückführen.[40]
Wie weiter oben schon angedeutet, besteht der große Vorteil der DFT in der prinzipiellen Einfachheit: Wäre $E[\rho(r)]$ bekannt und von genügend einfacher Form, so bestünde das Problem der Bestimmung von E_0 und ρ zu einem gegebenen Potential $\hat{\mathbf{V}}$ nur noch in der Minimierung eines Funktionals der *dreidimensionalen* Dichtefunktion. Dieser an sich naheliegende Ansatz wird als Orbital-freie DFT bezeichnet, allerdings ergeben sich dabei leider einige Probleme.
Da $\hat{\mathbf{V}}$ in diesem Zusammenhang stets die Form eines externen Potentials annimmt, d.h. $\langle\psi|\,\hat{\mathbf{V}}\,|\psi\rangle = \int \psi^* \hat{\mathbf{V}}\,\psi d\tau = \int V(r)\rho(r)dr$ wird im folgenden entweder die explizite Form oder $V(r)$ anstelle der Operatorenschreibweise verwendet.
Analog zur Aufteilung des elektronischen Hamiltonoperators in Beiträge verschiedener Natur, vgl. Gl. (2.17), splittet man auch das Energiefunktional $E[\rho(r)]$ entsprechend auf:

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= F[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] && (2.101)\\ &= T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] && (2.102)\\ &= T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]. && (2.103) \end{aligned}$$

Hierbei gilt: $E_{ne}[\rho(r)]$ ist das Funktional der Kern-Elektronen-Wechselwirkung, hat also die Form

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int V(r)\rho(r)dr. \tag{2.104}$$

$F[\rho(r)]$ enthält das Funktional der kinetischen Energie der Elektronen $T[\rho(r)]$ und die interelektronischen Wechselwirkungen $E_{ee}[\rho(r)]$. Es ist ein universelles Funktional der Elektronendichte, gültig für alle $V(r)$.[40] Die interelektronischen Wechselwirkungen lassen sich wiederum in das sogenannte Hartree-Energie-Funktional und das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho(r)]$ aufteilen. Dabei kann man für die Hartree-Energie die explizite Darstellung

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \tag{2.105}$$

angeben, die der klassischen Wechselwirkung zweier Ladungswolken entspricht, wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ sicherstellt, daß bei der Integration keine Wechselwirkung doppelt gezählt wird. Man kennt nun also zwei der vier Funktionale aus Gl. (2.103), $E_{ne}[\rho(r)]$ und $J[\rho(r)]$. Demgemäß besteht die Aufgabe bei der Orbital-freien DFT darin, entsprechende (näherungsweise) Darstellungen für $T[\rho(r)]$ und $E_{xc}[\rho(r)]$ zu finden. Solche Ansätze wurden zwar insbesondere für Sonderfälle wie ein gleichförmiges Elektronengas entwickelt, diese sind jedoch bis jetzt nicht mit genügender Aussagekraft allgemein anwendbar. Als besonders sensibel erweist sich dabei das Funktional der kinetischen Energie, $T[\rho(r)]$: die kinetische Energie macht i.a. einen Großteil des Wertes der elektronischen Gesamtenergie aus, sie kann etwa um einen Faktor 10 größer als der Wert der Austausch-Korrelations-Energie sein.[22] Daher reicht ein kleiner relativer Fehler hierbei aus, um etwa die Genauigkeit von

relativen Energiewerten wie Adsorptionsenergie etc. inakzeptabel zu verringern, wenn sich die Fehler nicht gegenseitig aufheben.
Hier schafft nun eine Idee von Kohn und Sham[39] Abhilfe, die über den Weg der Einführung von Molekülorbitalen in die DFT einen praktikablen Weg zur näherungsweisen Darstellung von $T[\rho]$ vorgeschlagen hatten: Man geht zunächst von einem System von nicht-wechselwirkenden Elektronen aus. Die exakte Lösung eines solchen Systems, die natürlich dem Antisymmetrie-Prinzip genügen muß, läßt sich als eine Slaterdeterminante, vgl. Abschnitt 2.2.2, gebildet aus Molekülorbitalen ϕ_i beschreiben. Der Ausdruck für die kinetische Energie solcher nicht-wechselwirkender Elektronen ist nun

$$T_{KS}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{N} \langle \phi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle. \tag{2.106}$$

Gleichung (2.106) ist natürlich nur für nicht-wechselwirkende Elektronen exakt, erweist sich aber als erfolgreiche Näherung für den allgemeinen Fall.
Schreibt man nun analog zu Gl. (2.103)

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \tag{2.107}$$

so erhält man die Definition für das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ in der Version von Kohn und Sham, es enthält sozusagen alle unbekannten Beiträge, also solche, für die innerhalb der DFT keine exakten Ausdrücke angegeben werden können. Dies sind die aus der HF-Theorie bekannte Austausch-Wechselwirkung, die Korrelationsenergie, wie sie innerhalb der HF-Theorie definiert ist, vgl. Abschnitt 2.2.2, aber im Unterschied zum Gebrauch des Begriffes dort umfaßt $E_{xc}[\rho]$ auch einen Beitrag der kinetischen Energie:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_{KS}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]). \tag{2.108}$$

In diesem Sinne unterscheidet sich der Gebrauch des Begriffes hier auch vom Gebrauch in der Orbital-freien DFT, vgl. Gl (2.103).
Zur praktischen Anwendung der DFT benötigt man nun noch einen Weg, die eben eingeführte Funktionaldarstellung und das Hohenberg-Kohn-Variationsprinzip, Gl. (2.100), in eine näherungsweise - für tatsächliche Anwendungen dann auch mit Hilfe eines Computers - numerisch lösbare Form zu bringen. Wie bei der Definition von $T_{KS}[\rho(r)]$ (Gl. (2.106)) erwähnt, geht die Kohn-Sham-Darstellung des Funktionals der kinetischen Energie von nicht-wechselwirkenden Elektronen aus. Für die Behandlung des allgemeinen Falls wechselwirkender Elektronen ist es hilfreich, sich zunächst klarzumachen, wie die Schrödingergleichung im Falle der nicht-wechselwirkenden Elektronen aussieht. Hier hat man für jedes Elektron eine Einelektronen-Gleichung zu lösen:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right) \phi_i = E\phi_i \tag{2.109}$$

Zurück zum allgemeinen Fall wechselwirkender Elektronen. Für einer Minimierung nach dem Hohenberg-Kohn-Variationsprinzip kommen nur solche Elektronendichten $\tilde{\rho}(r)$ in Frage, welche die die Gesamtzahl der Elektronen konstant lassen, also

$$N = \int \tilde{\rho}(r) dr \tag{2.110}$$

erfüllen. Weiterhin nimmt man an, daß sich die gesuchte Grundzustands-Elektronendichte $\rho(r)$ zumindest in genügender Näherung als Summe über die Dichten von Einelektronen-Orbitalen ϕ_i (Kohn-Sham-Orbitale) schreiben läßt:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i|^2 . \tag{2.111}$$

Gl. (2.110) wird nun nach der üblichen Lagrange'schen Multiplikatormethode zur Minimierung unter Nebenbedingungen mit einem Multiplikator μ verwendet. Zu lösen ist hierfür nun folgende Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial\rho(r)}\left(E[\rho(r)] - \mu\left(\int \rho(r)dr - N\right)\right) = 0. \tag{2.112}$$

Diese ist mathematisch äquivalent zu

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} = \mu. \tag{2.113}$$

Beachtet man noch Gl. (2.107), kann man erstere nun auch folgendermaßen formulieren:

$$\frac{\partial T_{KS}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} + V_{eff}(r) = \mu, \tag{2.114}$$

wobei für das effektive Potential $V_{eff}(r)$ die Darstellung

$$V_{eff}(r) := V(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|}dr_2 + V_{xc}(r) \tag{2.115}$$

mit dem sogenannten lokalen Austausch-Korrelationspotential

$$V_{xc}(r) := \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} \tag{2.116}$$

gilt. Das Austausch-Korrelationspotential hängt allerdings wie aus Gl. (2.116) ersichtlich von der gesamten Teilchendichte $\rho(r)$ ab, auch wenn es formal nur als Funktion von r geschrieben wird.
Damit folgt nun aus Gl. (2.114):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i = \mu\phi_i. \tag{2.117}$$

Ein Vergleich mit Gl.(2.109) zeigt, daß es sich hierbei um eine *effektive* Einelektronen-Schrödingergleichung, allerdings für ein System wechselwirkender Elektronen, handelt. Die Gleichungen (2.114), (2.115) und (2.117) werden zusammen als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichnet.
Das effektive Potential $V_{eff}(r)$ aus Gl. (2.115) kann also als dasjenige Potential angesehen werden, das für nicht-wechselwirkende Elektronen zur selben Elektronendichte führt wie das tatsächliche Potential $V(r)$ für sich physikalisch verhaltende, also wechselwirkende Elektronen.[40] Löst man die Kohn-Sham-Gleichungen für $i = 1, \ldots N$, so erhält man einen

Satz von Orbitalen ϕ_i und zugehörigen Energien μ_i, die jedoch zunächst keine direkte physikalische Bedeutung haben. Allerdings kann man zeigen, daß der Wert des höchsten besetzten Energieniveaus μ_i der Ionisierungsenergie entspricht,[40] diese kann man also für Moleküle tatsächlich als Energie des HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* - höchstes besetztes Molekülorbital) relativ zum Vakuum und für Metalle als Fermi-Energie interpretieren. Für die Kohn-Sham-Orbitale gibt es dagegen keine sinnvolle physikalische Interpretation, es handelt sich dabei nur um nicht-wechselwirkende Orbitale, die in dem Sinne optimal sind, daß sie nach Gl (2.111) die physikalisch richtige Dichte ergeben.
Zur numerischen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen greift man oftmals auf die aus der HF-Theorie (vgl. Abschnitt 2.2.2) bekannten Methoden zurück. Analog zur Vorgehensweise bei der Herleitung der Roothaan-Hall-Gleichungen, Abschnitt 2.2.2.4, entwickelt man die Kohn-Sham-Orbitale in einen Basissatz, vgl. Gl. (2.46):

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i}\chi_\nu, \tag{2.118}$$

Insbesondere für nicht-periodische Systeme werden dabei oftmals dieselben Basissätze verwendet, die auch innerhalb der quantenchemischen Methoden angewandt werden, siehe auch Abschnitt 2.2.6. Daneben kommen, bevorzugt bei Problemstellungen, die ein räumlich periodisches System ergeben, auch sogenannte ebene Wellen (*plane wave basis*) der funktionellen Form $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ zum Einsatz, auf diese wird in den Abschnitten 2.2.5 und 2.2.6 noch näher eingegangen.
Mit dieser Darstellung der Kohn-Sham-Orbitale ergibt sich nun ein Satz von Matrix-Eigenwertgleichungen analog zu den Roothaan-Hall-Gleichungen (2.55):

$$\mathbf{H}_{KS}\vec{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\vec{c}_i. \tag{2.119}$$

Hierbei besteht die Kohn-Sham-Matrix $\mathbf{H}_{KS}$ aus den Matrixelementen

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} := \langle\chi_\mu| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)|\chi_\nu\rangle \tag{2.120}$$

und $\mathbf{S}$ wie üblich aus

$$\mathcal{S}_{\mu\nu} = \langle\chi_\mu|\chi_\nu\rangle. \tag{2.121}$$

Die Lösung von Gl. (2.119) kann numerisch gefunden werden, indem man ausgehend von einer geratenen Elektronendichte bzw. den zugehörigen Kohn-Sham-Orbitalen und deren Basissatzentwicklung ein SCF-Verfahren ähnlich dem in Abb. 2.1 beschriebenen anwendet. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die zum in V_{eff} enthaltenen Austausch-Korrelationspotential V_{xc} gehörigen Integrale nicht analytisch berechnet werden können, da das Potential funktional von der gesuchten Elektronendichte und eventuell deren Gradient, siehe den folgenden Unterabschnitt 2.2.4.2, abhängt. Diese Integrale werden daher numerisch berechnet, wozu ein Gitter (*grid*) von Punkten über den zu integrierenden Raum gelegt werden muß. Dieses sollte wiederum dicht genug gewählt sein, um die geforderte Genauigkeit der Berechnung zu gewährleisten, bei natürlich im Gegenzug mit steigender Gitterdichte wachsendem numerischen Aufwand. Insbesondere sind nur solche gitterbasierten DFT-Rechnungen vergleichbar, die mit demselben Gitter durchgeführt wurden.

Somit besteht die Kunst nun noch darin, eine Näherung für das unbekannte Funktional $E_{xc}[\rho]$ zu finden. Hierfür gibt es einen relativ einfachen Ansatz, die sogenannte lokale Dichtenäherung (LDA, *Local Density Approximation*), die trotz ihrer konzeptionellen Einfachheit zum Teil unerwartet gute Ergebnisse liefert. Heute weiter verbreitet sind die Methoden, die neben der Elektronendichte auch deren Gradienten verwenden (GGA, *Generalized Gradient Approximation*, verallgemeinerte Gradienten-Näherung). Beide Ansätze werden im folgenden Unterabschnitt 2.2.4.2 näher erläutert.
In der Kohn-Sham-DFT löst man also das Problem der Beschreibung von $T[\rho]$, welches bis jetzt einen allgemeinen Einsatz der oribtal-freien DFT verhindert, durch die Einführung von Orbitalen. Allerdings steigt im Gegenzug wiederum die Komplexität mit der Systemgröße, denn man erhöht die die Anzahl der Variablen von 3 auf $3N$.

2.2.4.1 Spin-polarisierte DFT

Möchte man auch Systeme mit ungepaarten Elektronen mittels DFT behandeln, so muß man analog zu den quantenchemischen Methoden, also z.B. der UHF-Methode aus Abschnitt 2.2.2, die Betrachtung so erweitern, daß die Spinquantenzahlen m_s der Elektronen berücksichtigt werden. Analog zu den quantenchemischen Methoden sollen hier α für Elektronen mit $m_s = +\frac{1}{2}$ und β für solche mit $m_s = -\frac{1}{2}$ stehen. Anstelle der einfachen, nur ortsabhängigen Elektronendichte $\rho(r)$ treten hier die Dichten der $\rho_\alpha(r)$ und $\rho_\beta(r)$ der α bzw. β-Elektronen als Basisvariablen. Die Gesamt-Elektronendichte berechnet sich dann natürlich zu

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r). \tag{2.122}$$

Weiterhin kann man eine Gesamt-Spindichte als

$$\sigma(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r) \tag{2.123}$$

einführen, mittels derer dann Eigenschaften wie die Magnetisierung bestimmt werden können.
Auch hier existieren Kohn-Sham-Gleichungen analog zu Gl. (2.117), allerdings erfordert die Physik hier eine explizite Berücksichtigung der Spindichten im effektiven Potential V_{eff} aus Gl. (2.115), da das Austausch-Korrelationspotential vom Spin abhängt:

$$V_{eff,\gamma}(r) := V(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 + V_{xc,\gamma}(r), \quad \text{mit } \gamma = \alpha,\, \beta. \tag{2.124}$$

Wie bei der Behandlung von HF gezeigt, tritt die HF-Austausch-Wechselwirkung nur zwischen gepaarten Elektronen auf, daher ist klar, daß insbesondere der Austausch-Anteil von $V_{xc,\gamma}(r)$ bzw. natürlich auch dementsprechend $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ von den Spindichten abhängen muß.
Die zu Gl. (2.117) analoge Einelektronen-Gleichung lautet dann:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 + V_{xc,\gamma}(r) \right) \phi_i^\gamma = \mu \phi_i^\gamma, \quad \text{mit } \gamma = \alpha,\, \beta. \tag{2.125}$$

Die Lösung dieser Spin-polarisierten Kohn-Sham-Gleichungen ergibt wie bei der UHF-Theorie für jede Spinorientierung einen Satz von Orbitalen, aus denen dann wiederum $\rho_\alpha(r)$ und $\rho_\beta(r)$ folgen.

2.2.4.2 LDA, GGA und hybride Austausch-Korrelationsfunktionale

Das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ ist - wie weiter oben schon erwähnt - nicht in allgemeingültiger Form bekannt. Allerdings existieren sehr viele analytische Näherungen, wobei viele von diesen mit speziellem Augenmerk auf eine bestimmte Problemstellung, etwa in der Festkörperphysik, entwickelt wurden. Manche können sich aber dann bei einem anderen, sich physikalisch stark unterscheidenden System, etwa der Beschreibung von einzelnen Molekülen, als weniger geeignet erweisen. Es gibt jedoch auch Gemeinsamkeiten und Bauprinzipien, die viele der verschiedenen Ansätze teilen.
Oftmals wird $E_{xc}[\rho]$ als Integral über eine Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen, $\epsilon_{xc}[\rho]$ geschrieben:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)]dr. \tag{2.126}$$

Daraus folgt dann für das Austausch-Korrelationspotential

$$V_{xc}(r) = \rho(r)\frac{\partial\epsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} + \epsilon_{xc}[\rho(r)] \tag{2.127}$$

Weiterhin ist die Zerlegung in einen Austausch- und einen Korrelationsteil weit verbreitet:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\epsilon_c[\rho(r)]dr. \tag{2.128}$$

Um Spin-polarisierte DFT-Rechnungen durchführen zu können, müssen die Funktionale eine explizite Abhängigkeit vom Spin aufweisen. Aus dem im vorherigen Unterabschnitt schon genannten physikalischen Grund, daß die Austauschwechselwirkung nur zwischen gepaarten Elektronen auftritt, ist für $E_x[\rho]$ eine einfache Aufteilung in Beiträge möglich,

$$E_x[\rho] = E_x^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_x^{\beta\beta}[\rho_\beta], \tag{2.129}$$

während für $E_c[\rho]$ alle Kombinationen (unterschiedliche) Beiträge liefern. Hier wird das Funktional aber oftmals in geschlossener Form abhängig von einer Gesamtspinvariable angegeben, vgl. weiter unten.
Als Gradmesser für die Qualität eines Funktionals sowie zum Anpassen der in den Funktionalen enthaltenen Parameter können sowohl physikalisch begründete Bedingungen und Grenzfälle herangezogen werden, als auch experimentelle oder anderweitig berechnete Eigenschaften eines gewissen Satzes von Systemen. Erstere Klasse von Funktionalen werden in der Literatur, vgl. z.B. den Artikel von Perdew et al.,[41] als nicht-empirisch , zweitere als empirisch bezeichnet.
Einige physikalisch begründbare Kriterien, die $E_{xc}[\rho]$ erfüllen sollte, sind z.B.[22,41,42]

- Für den Grenzfall eines homogenen Elektronengases, d.h. einer räumlich konstanten Elektronendichte, existiert eine analytische Form von $E_{xc}[\rho]$ (sog. Jellium-Modell zur Beschreibung von Metallen). Demgemäß sollte jedes allgemeingültige Austausch-Korrelationsfunktional dessen Verhalten in diesem Grenzfall reproduzieren.

- Der entgegengesetzte Grenzfall ist ein System mit nur einem Elektron. Hier muß physikalisch natürlich $E_c[\rho] = 0$ gelten und Austausch- und Coulombenergie sollten sich gerade aufheben: $E_x[\rho] = -J[\rho]$.

- Das Austauschpotential sollte sich für $r \to \infty$ asymptotisch wie $1/r$ verhalten.

Obwohl diese Kriterien (und weitere, siehe z.B. das Buch von Jensen[22]) physikalisch korrekt begründet sind, verletzen auch viele aktuelle und vielfach verwendete Funktionale einige von ihnen, einen Überblick findet man z.B. im Artikel von Staroverov et al.[42] Dennoch sind diese Funktionale oft sehr erfolgreich darin, physikalische und chemische Eigenschaften unterschiedlicher Systeme zu reproduzieren und vorherzusagen.
Wie weiter oben schon kurz angedeutet, war und ist die lokale Dichtenäherung (LDA) trotz ihres konzeptionell sehr einfachen Ansatzes unerwartet erfolgreich darin, insbesondere die Eigenschaften periodischer Festkörper korrekt wiederzugeben. Der Ansatz der LDA besteht darin, daß vorausgesetzt wird, daß sich die Elektronendichte $\rho(r)$ räumlich nicht stark ändert, d.h. lokal als wie beim homogenen Elektronengas konstant angesehen werden kann. Allerdings besteht die Verallgemeinerung zum homogenen Elektronengas darin, daß $\rho(r)$ eine - wenn auch nur langsam variierende - Funktion von r ist.
Eine einfache Form des Austauschenergie-Funktionals unter den Annahmen der LDA ist:

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r)\, dr. \tag{2.130}$$

Benötigt man eine Form des Funktionals für die Spin-polarisierte DFT, findet man häufig[21,22]

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int (\rho_\alpha^{4/3}(r) + \rho_\beta^{4/3}(r))\, dr, \tag{2.131}$$

oder[43] mit dem Dichteparameter

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi}(\rho_\alpha + \rho_\beta)\right)^{1/3} \tag{2.132}$$

und als Gesamtspinvariablen der sogenannten relativen Spinpolarisation

$$\zeta = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \tag{2.133}$$

die Form

$$\epsilon_x[r_s] = -\frac{3}{8\pi r_s}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \left((1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}\right). \tag{2.134}$$

Man spricht dann manchmal von der lokalen Spin-Dichtenäherung (LSDA, *Local Spin Density Approximation*), auch wenn oftmals für beide Formen das Kürzel LDA verwendet wird.
Für den Korrelationsteil des Funktionals findet man in der Literatur mehrere analytische Darstellungen, beispielhaft sei hier die Form nach Perdew und Wang[43] genannt:

$$\epsilon_c[r_s] = -2A(1+\alpha_1 r_s)\ln\left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1}}\right). \tag{2.135}$$

Hierbei sind A, α_1, β_1, β_2, β_3, β_4 und p Parameter, die zum Teil von den Autoren an numerische Daten gefittet wurden, zum Teil auf exakte Werte einer anderen Veröffentlichung (z.B. $p = 1$) gesetzt wurden.

Offensichtlich ist die Grundvoraussetzung der LDA einer sich räumlich nicht zu stark ändernden Elektronendichte nur bei wenigen praktisch relevanten Systemen, v.a. bei räumlich periodischen Metallgittern, erfüllt. Dagegen fallen einzelne Moleküle oder z.B. Oberflächen sicher nicht in diese Kategorie. Dennoch ergibt die LDA auch für solche Systeme oft verwertbare Ergebnisse mit einer besseren Genauigkeit, als man dies aufgrund der Einfachheit der Näherung erwarten sollte. Dies liegt teilweise daran, daß sich die systematischen Fehler im Austausch- und im Korrelationsfunktional in günstiger Weise gegenseitig aufheben.[40] Allerdings überschätzt die LDA tendenziell Bindungsenergien und liefert dementsprechend eher zu kurze Bindungslängen, wobei wiederum aber geometrische Eigenschaften mit einer wesentlich besseren Genauigkeit als Energien[40] berechnet werden. Eine etwas ausführlichere vergleichende Diskussion der verschiedenen DFT-Varianten findet sich am Ende des Abschnitts.
Damit stellt die Kohn-Sham zusammen mit der LDA eine Methode dar, die bei vergleichbarem Rechenaufwand zur HF-Methode im Gegensatz zu dieser explizit Korrelationsenergien behandelt. Um jedoch auch Systeme, bei denen die Voraussetzungen der LDA nicht erfüllt sind, allgemeingültig und zuverlässig zu behandeln, ist ein naheliegender Ansatz, das Austausch-Korrelationsfunktional nicht nur als Funktional der Elektronendichte anzusehen, sondern auch deren Gradienten explizit zu berücksichtigen. Allerdings erwies sich eine einfache Entwicklung der Austausch-Korrelationsenergie, die den Gradienten der Elektronendichte $\nabla\rho(r)$ berücksichtigt, zunächst als eher ungeeignet.[22,44]
Dagegen erhält man mit Funktionalen, die dem Prinzip der schon erwähnten GGA folgen, i.a. wesentlich exaktere Ergebnisse als mit der LDA. Diese verallgemeinerte Näherungen enthalten $\nabla\rho(r)$ als Variable, oftmals in einem Korrekturterm zu aus der LDA stammenden Ausdrücken. Berücksichtigt man den Spin, so erhält man dann den allgemeinen Ausdruck

$$E_{xc}[\rho_\alpha,\, \rho_\beta] = \int \epsilon_{xc}[\rho_\alpha,\, \rho_\beta,\, \nabla\rho_\alpha,\, \nabla\rho_\beta]\, dr. \tag{2.136}$$

Verfolgt man die Idee der GGA weiter, kann man natürlich auch die höhere Ableitungen der Elektronendichte, etwa $\nabla^2\rho(r)$, bei der Näherung berücksichtigen, solche Funktionale werden dann als meta-GGA-Funktionale bezeichnet.[22] Allerdings werden diese Bezeichnungen nicht in vollständig konsistenter Weise verwendet, manche Autoren[45,46] verwenden für Funktionale des Typs

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho,\, |\nabla\rho|\,,\, \nabla^2\rho]\, dr \tag{2.137}$$

ebenfalls noch die Bezeichnung GGA. Wird allerdings auch die Dichte der kinetischen Energie einbezogen, spricht man in jedem Fall von einem meta-GGA-Funktional.
Inzwischen findet sich in der Literatur eine Vielzahl von verschiedenen GGA-Funktionalen sowie oftmals auch von Varianten eines bestimmten Funktionaltyps. Stellvertretend sollen hier zwei vielgebrauchte Funktionale, jeweils ein Vertreter der oben schon erwähnten empirischen und nicht-empirischen Klasse, kurz vorgestellt werden.
Zur ersteren zählt das Funktional von Becke[44]. Es beschreibt eine Korrektur der Austausch-Energie gegenüber der LDA-Form aus Gl. (2.131):

$$E_x = E_x^{LDA} - u \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} \frac{x_\sigma^2}{1 + 6u x_\sigma \operatorname{arcsinh} x_\sigma} dr, \tag{2.138}$$

hierbei sei der Spin durch $\sigma = \alpha, \beta$ repräsentiert, die Dichte und ihr Gradient sind in $x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$ enthalten. Der Parameter u hat in atomaren Einheiten den Wert 0,0042 und wurde durch einen Fit an die HF-Austauschenergien der Edelgasatome bestimmt.
Das Austausch-Funktional aus der eben zitierten Arbeit von Becke wird sehr häufig mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr[47] kombiniert, das so erhaltene Austausch-Korrelationsfunktional wird mit dem Akronym BLYP bezeichnet. Das LYP-AustauschfunktionalLYP enthält neben dem Gradienten über

$$t_w := \frac{1}{8}\left(\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2\rho\right) \tag{2.139}$$

(von Weizsäcker) auch Terme zweiter Ordnung, wird aber dennoch als einfaches GGA-Funktional gezählt. Die mathematische Form des Funktionals selbst ist relativ unübersichtlich:

$$\begin{aligned} E_c = a\int \frac{\gamma(r)}{1+d\rho^{-1/3}}\Big\{\rho + 2b\rho^{-5/3}\Big[2^{2/3}C_F(\rho_\alpha^{8/3}+\rho_\beta^{8/3}) - \rho t_w \\ +\frac{1}{9}(\rho_\alpha t_{w,\alpha} + \rho_\beta t_{w,\beta}) + \frac{1}{18}(\rho_\alpha\nabla^2\rho_\alpha + \rho_\beta\nabla^2\rho_\beta)\Big]\mathrm{e}^{-c\rho^{-1/3}}\Big\}\,dr, \end{aligned} \tag{2.140}$$

wobei a =0,04918, b =0,132, c =0,2533, d =0,349, $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ und

$$\gamma(r) := 2\left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(r)+\rho_\beta^2(r)}{\rho^2(r)}\right].$$

Das BLYP-Funktional liefert selbst für kleine Moleküle Ergebnisse, die exakter sein können als die mit korrelierten Quantenchemie-Methoden wie MP2 berechneten,[48] was es trotz seiner komplizierten funktionalen Form und seines zumindest semi-empirischen Charakters zu einem beliebten Werkzeug macht.
Ein Beispiel für ein sehr häufig gebrauchtes nicht-empirisches Funktional ist die Arbeit von Perdew, Burke und Ernzerhof.[49] Das Austausch-Korrelationsfunktional aus dieser Veröffentlichung wird gewöhnlich mit dem Akronym PBE bezeichnet. Zur Korrektur des Austausch- bzw. Korrelationsfunktionals gegenüber der LDA-Form werden hierbei folgende Ansätze gemacht:

$$E_x = \int \epsilon_x^{LDA}[\rho]F_x[\rho,\nabla\rho]dr \tag{2.141}$$

und

$$E_c = \int \left(\epsilon_c^{LDA}[\rho_\alpha,\,\rho_\beta] + H[\rho_\alpha,\,\rho_\beta,\,\nabla\rho]\right)dr. \tag{2.142}$$

Hierbei ist

$$F_x[\rho,\nabla\rho] = F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+\frac{\mu s^2}{\kappa}}, \tag{2.143}$$

wobei $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}$ mit $k_F = (3\pi\rho)^{1/3}$ einen dimensionslosen Dichtegradient bezeichnet und die Konstanten die Werte κ =0,804 und μ =0,21951 haben. Weiterhin ist

$$H[\rho_\alpha,\,\rho_\beta,\,\nabla\rho] = H(\zeta,\,t) = v\phi(\zeta)^3\ln\left\{1+\frac{w}{v}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right\}, \tag{2.144}$$

hierbei bezeichnet $t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho}$ mit $k_s = \sqrt{\frac{4}{\pi}k_F}$ einen weiteren dimensionslosen Dichtegradient. Die relative Spinpolarisation ζ aus Gl. (2.133) wird über

$$\phi(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}{2}$$

berücksichtigt und A hat die Form

$$A = \frac{w}{v}\left[\exp\left(\frac{-\epsilon_c^{LDA}[\rho]}{v\phi(\zeta)^3}\right) - 1\right]^{-1}.$$

Die Werte der Konstanten sind $v = (1 - \ln 2)/\pi^2$ und w =0,066725. Da die Konstanten κ, μ, v und w für dieses Austausch-Korrelationsfunktional nicht durch Vergleich mit experimentellen Daten o.dgl., sondern alleine dadurch bestimmt wurden, daß physikalisch herleitbare Bedingungen an E_{xc} - wie weiter oben schon einige erwähnt wurden - möglichst gut erfüllt werden, wird es in der Literatur als nicht-empirisch bezeichnet. Obwohl es also gerade nicht an experimentelle Daten angepaßt wurde, ergab das PBE-Funktional bei Vergleichsrechnungen[50] über einen großen Satz bekannter experimenteller Daten insgesamt Abweichungen, die im Bereich empirischer Funktionale wie BLYP und B3LYP (s.u.) lagen.
Um eine weitere Verbesserung der Genauigkeit von DFT-Energien, Bindungslängen etc. über das mittels GGA erreichbare Maß zu erreichen, bilden die schon erwähnten meta-GGA-Methoden einen möglichen Ansatz. Die Idee hierbei ist, das Austausch-Korrelationsfunktional nicht nur als ein Funktional der Elektronendichte und ihres Gradienten, sondern zusätzlich noch auch als Funktional der Dichte der kinetischen Energie und/oder von $\nabla^2\rho$ anzusehen. Hierbei gibt es wieder semi-empirische Ansätze, wie die meta-GGA Funktionale von Becke und Rousell (BR[51]) und Becke (B95[52]), und nicht-empirische, wie das TPSS[41,53]-Funktional von Tau, Perdew, Staroverov und Scuseria.
Die Dichte der kinetischen Energie wird hierbei durch eine Summe über alle besetzten Kohn-Sham-Orbitalen ausgedrückt:

$$\tau_\sigma(r) = \sum_i^{h.\,bes.} \frac{1}{2}\left|\nabla\psi_{i,\sigma}(r)\right|^2 \tag{2.145}$$

(der Spin wird hier wieder durch $\sigma = \alpha,\ \beta$ dargestellt) und ist somit ein implizites Funktional der Elektronendichte $\rho(r)$. Das TPSS-Funktional hat dann die allgemeine Form[41]

$$E_{xc}[\rho_\alpha,\ \rho_\beta] = \int \rho\,\epsilon_{xc}(\rho_\alpha,\ \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha,\ \nabla\rho_\beta,\ \tau_\alpha,\ \tau_\beta)\,dr. \tag{2.146}$$

Das TPSS-Funktional kann als eine Weiterentwicklung des PBE-Funktionals angesehen werden und stellt sowohl für Feststoffe und Oberflächen, als auch für Moleküle eine Verbesserung gegenüber der LDA und der PBE-Beschreibung dar.[42,54]
Auch GGA und meta-GGA-Austausch-Korrelationsfunktionale zeigen noch gewisse systematische Abweichungen, insbesondere wenn Bindungen beschrieben werden sollen. Weiterhin ist - im Gegensatz zu den quantenchemischen Methoden - nicht klar, wie man auf einem vollkommen *systematischen* Weg zu einer besseren Beschreibung der Realität kommen kann.

Allerdings kennt man aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) aus der HF-Theorie (vgl. Abschnitt 2.2.2) prinzipiell einen Teil - die Austauschenergie - der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} sogar exakt. Um zu zeigen, wie sich damit ein verbessertes Austausch-Korrelationsfunktional entwerfen läßt, soll hier der Gedankengang von Becke[55] kurz skizziert werden.
Ausgangspunkt ist die sogenannte adiabatische Verbindungsformel (*adiabatic connection formula*):

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^{\lambda} d\lambda. \tag{2.147}$$

Hierbei ist λ ein Parameter für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der den Übergang von einem nicht-wechselwirkenden zu einem realen System beschreibt. Genauer gesagt steht $\lambda = 0$ für das in der Kohn-Sham-Theorie (siehe Abschnitt 2.2.4, insbesondere die Erklärung zu den Gleichungen (2.106)- (2.117)) verwendete Referenzsystem aus nicht-wechselwirkenden Elektronen, während $\lambda = 1$ für das System mit der vollen interelektronischen Coulomb-Wechselwirkung $\frac{1}{r_{12}}$ steht. Dabei wird vorausgesetzt, daß die jeweilige Elektronendichte für jeden Wert $0 \leq \lambda \leq 1$ gleich der für das reale System ist. Gl. (2.147) verbindet also das nicht-wechselwirkende KS-Referenzsystem mit dem realen Mehrelektronensystem. U_{xc}^{λ} steht für die zur Austausch-Korrelationswechselwirkung gehörende potentielle Energie zum jeweiligen Wert von λ.
Eine der einfachsten denkbaren Näherungen für die Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie nach Gl. (2.147) ist die lineare Interpolation mit Hilfe der Anfangs- und Endpunkte:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} U_{xc}^{0} + \frac{1}{2} U_{xc}^{1}. \tag{2.148}$$

Der Term U_{xc}^{0} entspricht aber gerade der Austausch-Wechselwirkung nach den eben schon erwähnten Gleichungen (2.30) und (2.31) aus der HF-Theorie, E_x^{HF}, wobei allerdings die zugehörige Slaterdeterminante anstatt aus den HF-Molekülorbitalen aus KS-Orbitalen aufgebaut ist. Dieser Term ist somit sogar exakt auswertbar, man spricht in diesem Zusammenhang von der exakten Austauschwechselwirkung.
U_{xc}^{1} läßt sich dagegen im einfachsten Fall durch einen aus der LDA bekannten Term annähern, allerdings benötigt man hierfür nicht die gesamte Austausch-Korrelationsenergie E_{xc}^{LDA} inklusive des kinetischen Anteils, sondern nur den potentielle Energieanteil U_{xc}^{LDA}. Somit erhält man

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} E_x^{HF} + \frac{1}{2} U_{xc}^{LDA}. \tag{2.149}$$

Die zugehörige Methode wird auch als halb- und halb-Methode bezeichnet und liefert schon brauchbare Ergebnisse.[55] Dieses Funktional ist ein einfaches Beispiel für die Klasse der sogenannten hybriden Austausch-Korrelationsfunktionale.
Um die Näherung weiter zu verbessern, verallgemeinerten Becke und andere Autoren diesen Ansatz und führten statt des fixen Koeffizienten $\frac{1}{2}$ in Gl. (2.149) empirisch optimierte Parameter sowie GGA-Korrekturen zu U_{xc}^{LDA} ein. Ein wegweisender Ansatz[56] dieser Art enthält drei Parameter und beruht auf dem schon erwähnten GGA-Austauschfunktional B88[44] (Gl. (2.138)) sowie dem GGA-Korrelationsfunktional PW91[57–59], daher wird dieses

Funktional mit der Buchstabenkombination B3PW91 bezeichnet:

$$E_{xc} = a \cdot E_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + b \cdot \Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + c \cdot \Delta E_c^{PW91}. \tag{2.150}$$

Die Δ-Terme bedeuten hier jeweils die GGA-Korrektur zum jeweiligen LDA-Term, vgl. z.B. Gl. (2.138), a =0,2, b =0,72 und c =0,81 sind die an einen Satz von bekannten Daten angefitteten Parameter.
Weiter verbreitet ist die Variante B3LYP, die zum selben Austauschterm das LDA-Korrelationsfunktional VWN von Vosko et al.[60] und das oben (Gl. (2.140)) schon erwähnte GGA-Korrelationsfunktional LYP[47] verwendet:[61]

$$E_{xc} = a \cdot E_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + b \cdot \Delta E_x^{B88} + c \cdot E_c^{LYP} + (1-c)E_c^{VWN}. \tag{2.151}$$

Die Werte der Parameter sind dieselben wie in Gl. (2.150). Das B3LYP-Funktional hat durch die drei Parameter natürlich semiempirischen Charakter, liefert aber für viele Systeme sehr genaue Ergebnisse und wird daher vielfach eingesetzt. Allerdings ist leider nicht immer ganz eindeutig, welche Variante des Funktionals wirklich gebraucht wird, da der Artikel von Vosko et al.[60] mehrere Varianten für E_c enthält, deren Gebrauch in B3LYP dann auch durchaus merklich unterschiedliche Ergebnisse liefert.[62]
Die DFT-Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4 ff.) wurden größtenteils mit dem Programmpaket Gaussian (Version g03[63]) durchgeführt, welches für B3LYP das VWN-Funktional (III) verwendet.[64] Dagegen bietet z.B. das von der Funktion her in etwa gleichwertige Paket GAMESS[65] zwei Versionen an, Standard ist dort VWN-Funktional (V).[66]
Die Vielzahl an DFT-Funktionalen, die weit darüber hinausgeht, was hier kurz vorgestellt wurde, macht deutlich, daß es leider *die* universell geeignete Methode für jeden Einsatzbereich bislang nicht gibt. Daher muß man sich über die Stärken, Einsatzmöglichkeiten und Schwächen der einzelnen Variationen im Klaren sein, wenn man ein Problem mit Hilfe der DFT lösen möchte:

- **LDA:** Wie schon bei der Behandlung der Methode weiter oben erwähnt, ist die LDA für ihre konzeptionelle Einfachheit unerwartet erfolgreich darin, nicht nur Festkörper, sonder auch einzelne Atome und Moleküle zu beschreiben, obwohl für diese die Näherung einer nur langsam variierenden Elektronendichte eigentlich nicht als geeignet angesehen werden kann. Ein Teil des Erfolgs ist - wie ebenfalls schon angemerkt wurde - darauf zurückzuführen, daß sich Abweichungen aus verschiedene Fehlerquellen auf glückliche Art und Weise großteils gegenseitig aufheben. Dennoch bleiben einige Einschränkungen bestehen, die die LDA für viele Anwendungen als wenig geeignet erscheinen lassen:
  - Die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen wird von LDA-Funktionalen gewöhnlich substantiell überschätzt, z.B. bei einem H_2O-Dimer um etwa 15 kJ/mol,[67] was i.a. für Systeme, die H-Brücken enthalten, inakzeptabel sein dürfte.
  - Wie bereits erwähnt werden Bindungsenergien von Molekülen und in Festkörpern tendenziell überschätzt und Bindungslängen auf zu kurze Werte optimiert, beispielsweise können Bindungen von sp-Hybirdorbitalen in Molekülen als um etwa 1 eV je Bindung zu stabil berechnet werden,[46] was sicher

nicht akzeptabel ist. Für eine Diskussion der Ursachen sei auf die Einführung von Jones[46] verwiesen.

- Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) wird allgemein wesentlich unterschätzt, dies liegt allerdings nicht speziell an der Methode LDA, sondern ist allen bekannten Näherungen für E_{xc} gemein, richtige Ergebnisse an dieser Stelle wären nur von einem exakten Funktional zu erwarten.

- **GGA:** Funktionale dieses Typs liefern normalerweise bessere Bindungswinkel, Längen und exaktere Energien als LDA-Funktionale. Insbesondere auch schwache Bindungen wie H-Brückenbindungen werden korrekt wiedergegeben. Allerdings verbleiben auch hier noch systematische Schwächen, die man bei der Behandlung bestimmter Systeme beachten sollte:

  - Dispersionswechselwirkungen (als Teil der Van-der-Waals-Wechselwirkungen) beruhen im Gegensatz zu den elektrostatischen Wechselwirkungen auf fluktuierenden Dipolen. Sie werden von den allgemein verfügbaren DFT-Varianten nicht reproduziert.[67,68] Ist für das zu untersuchende System zu erwarten, daß diese einen wesentlichen Beitrag liefern, ist die DFT nicht das passende Werkzeug und man sollte eher auf eine geeignete quantenchemische Methode zurückgreifen. Hier findet man Standardmethoden, die diese Wechselwirkungen gut beschreiben.

  - Bei der Untersuchung der Energetik von chemischen Reaktionen kann es sich als fatal erweisen, daß Übergangszustände unter Umständen als energetisch wesentlich zu stabil beschrieben werden. Wenn n die Anzahl der am Bindungsbruch und -neuformation beteiligten Atome und m die Anzahl der Zentren (Fragmentorbitale) darstellt, so besagt eine qualitative Faustregel hierzu, daß bei ganzzahligen Werten von n/m verwertbare Ergebnisse zu erwarten sind, während Systeme mit gebrochen-rationale Werten von n/m mit hoher Wahrscheinlichkeit von GGA-Funktionalen falsch beschrieben werden.[69] Die Einbeziehung der exakten Austausch-Wechselwirkung bei hybriden Funktionalen wird von den Autoren dieses Artikels als mögliche Abhilfe gesehen.

  - Relative Energien von Zuständen verschiedener Spinmultiplizität werden oft schlecht beschrieben, am ehesten korrekt noch durch hybride Funktionale. Dies kann insbesondere für Übergangsmetalle problematisch sein.[22]

Insgesamt stellt die DFT eine Methode dar, die zwar teilweise semi-empirischen Charakter hat, aber Austausch und Korrelation explizit berücksichtigt. Insbesondere bei Verwendung von GGA-Funktionalen werden oft Genauigkeiten erreicht, die verglichen mit korrelierten Quantenchemie-Methoden etwa auf MP2-Niveau oder besser sind, während der Rechenaufwand grob etwa einer einfachen HF-Rechnung entspricht. Damit können diese Methoden beispielsweise bei Systemgrößen, für die entsprechend genaue Quantenchemie-Methoden höchstens noch zur Berechnung einer einzelnen Gesamtenergie verwendet werden können, durchaus auch zur Geometrieoptimierung herangezogen werden, wofür unter Umständen zahlreiche Energiewerte berechnet werden müssen.

Andererseits gibt es - im Gegensatz zu den Quantenchemie-Methoden - keinen systematischen Weg, um exaktere Ergebnisse zu erhalten. Man kann zwar hoffen, daß dies in der aufsteigenden Reihenfolge LDA, GGA, meta-GGA und hybride Funktionale der Fall ist, aber dies kann leider nicht garantiert werden. Schon anhand der eben aufgezählten Schwächen wird deutlich, daß die Wahl eines geeigneten DFT-Funktionals nicht so einfach ist, daß man die üblichen Programmpakete, die diese anbieten, bedenkenlos für jede Problemstellung einsetzten könnte.

2.2.5 Periodische Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine chemische Reaktion, der Protonentransfer, auf der ausgedehnten Einkristall-Oberfläche einer Metallelektrode untersucht. Zur Beschreibung eines solchen Systems mittels quantenchemischer oder DFT-Methoden existieren zwei prinzipielle Ansätze: man kann versuchen, die (gemessen mit dem Maßstab der beteiligten Reaktionspartner) prinzipiell unendliche Metalloberfläche durch periodische Wiederholung geeigneter Ausschnitte des Systems zu beschreiben, oder ohne Ausnutzung der Periodizität einen für die Problemstellung genügend großen Ausschnitt des Systems betrachten. Beide Ansätze haben Stärken und Schwächen, auf die in Abschnitt 4.4 noch genauer eingegangen wird. Letztlich verwendet wird nur der nicht-periodische Ansatz, um jedoch die Unterschiede der Methoden besser darstellen zu können, wird an dieser Stelle kurz auf die wesentlichen Grundlagen des periodischen Ansatzes eingegangen.
Möchte man den Aufbau eines perfekt-periodischen Kristalls oder einer ebensolchen Metallstruktur charakterisieren, geschieht dies üblicherweise durch die Angabe einer Elementarzelle, deren periodische Wiederholung in alle Raumrichtungen dann das betrachtete Raumgitter ergibt. Dabei gibt es nur 7 primitive Gitter (kubisch, rhomboedrisch, hexagonal, tetragonal, rhombisch, monoklin, triklin), besetzt man nicht nur deren Ecken, sondern nutzt auch die Seitenmittelpunkte und den räumlichen Mittelpunkt des Gitters, erhält man insgesamt 14 verschiedene Translationsgitter (Bravais-Gitter). Viele Metalle, unter anderem Silber, Gold und Platin, zeigen z.B. eine kubisch flächenzentrierte Struktur (kdp, kubisch-dichteste Packung, *face centered cubic*, fcc), aber auch die kubisch raumzentrierte Struktur (krz, *body centered cubic*, bcc) findet sich häufig, etwa bei Eisen, Chrom und Wolfram.[70]
Die Charakterisierung der Bravais-Gitter erfolgt durch die Angabe dreier Gittervektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ oder äquivalent durch die drei zugehörigen Längen und der gegenseitigen Winkel. Ein Punkt in der Einheitszelle hat dann die Darstellung

$$r = \alpha\vec{a} + \beta\vec{b} + \gamma\vec{c}.$$

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur solcher Systeme benutzt man ein weiteres Hilfsmittel, das sogenannte reziproke Gitter. Es wird von drei Vektoren $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ und $\vec{c}^*$ aufgespannt, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- $\vec{a}^*$ ist orthogonal zu $\vec{b}$ und $\vec{c}$, $\vec{b}^*$ ist orthogonal zu $\vec{a}$ und $\vec{c}$ und $\vec{c}^*$ ist orthogonal zu $\vec{a}$ und $\vec{b}$.

- Das Skalarprodukt $\vec{a}^* \bullet \vec{a}$ hat den Wert 2π, ebenso $\vec{b}^* \bullet \vec{b} = 2\pi$ und $\vec{c}^* \bullet \vec{c} = 2\pi$.

Physikalisch haben diese reziproken Gittervektoren die Einheit 1/Länge, daher auch die Bezeichnung *reziproker* Raum. Die primitiven Einheitszellen im reziproken Raum werden auch als Wigner-Seitz-Zellen bezeichnet. Ein weiterer hier relevanter Begriff sind die sog. reziproken Gittervektoren

$$\vec{G} = n\vec{a}^* + m\vec{b}^* + o\vec{c}^*, \quad n,\, m,\, o \in \mathbb{N}_0. \tag{2.152}$$

Die Wigner-Seitz-Zelle, die mit einem bestimmten reziproken Gitterpunkt assoziiert ist, hat die Eigenschaft, daß jeder Punkt in der Zelle näher zu diesem Punkt als zu allen anderen Gitterpunkten ist und wird im Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften periodischer Systeme auch als erste Brillouin-Zone bezeichnet.
Als besonders günstiger Ansatz zur Darstellung etwa von Atomorbitalen erweist sich deren Entwicklung in eine Fourierreihe mit sogenannten ebenen Wellen $\mathrm{e}^{i\vec{G}\bullet\vec{r}}$, s.u., die Benennung ist aus der Lösung der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen motiviert. Diese Funktionen haben die Eigenschaft, mit der selben Periodizität wie das Gitter des Realraumes zu variieren:

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{i\vec{G}\bullet\vec{r}} &= \mathrm{e}^{i(n\vec{a}^*+m\vec{b}^*+o\vec{c}^*)\bullet(\alpha\vec{a}+\beta\vec{b}+\gamma\vec{c})} \\ &= \mathrm{e}^{i(2\pi n\alpha+2\pi m\beta+2\pi o\gamma)}\,. \end{aligned} \tag{2.153}$$

Dies ergibt als Funktion von α, β und γ die gewünschte Periodizität auch für die aus diesen Funktionen gebildete Fourierreihe.
Aus der Periodizität eines Kristallgitters folgt, daß alle Observablen, etwa auch die Elektronendichte, an äquivalenten Punkten auf dem Gitter denselben Wert haben müssen. Man kann zeigen, daß Wellenfunktionen auf einem solchen Gitter daher dem sogenannte Bloch-Theorem

$$\psi(\vec{r}+\vec{T}) = \mathrm{e}^{i\vec{k}\bullet\vec{T}}\,\psi(\vec{r}) \tag{2.154}$$

genügen müssen. Hierbei ist $\vec{T}$ der Translationsvektor zur äquivalenten Position in der Nachbarzelle und $\vec{k}$ ein sog. Wellenvektor, dies ist letztlich ein zunächst beliebiger Punkt im reziproken Raum.

2.2.5.1 Näherung des quasi-freien Elektrons

In einem Metall bewegen sich die Valenzelektronen nach dem bekannten Modell des freien Elektronengases in gewissen Grenzen näherungsweise frei, ihre Dichte ändert sich über das Gitter der Atomrümpfe nur langsam und in geringem Maß. Letztere wirken in diesem Bild nur als periodisches Hintergrundpotential auf die Elektronen. Ausgehend von diesen Annahmen liegt ein Ansatz nahe, der die Lösungen der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen verwendet.
In einer Dimension lautet diese in atomaren Einheiten:

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi = E\psi, \tag{2.155}$$

die nicht-normierbaren Lösungen haben bekanntermaßen die Form $\psi = A\cdot\mathrm{e}^{\pm ikx}$, womit man leicht sieht, daß sich ein Energiekontinuum ergibt, wobei die Energie quadratisch mit dem Parameter k nach

$$E = \frac{1}{2}k^2$$

zusammenhängt. Der physikalische Sinn des Vorzeichens im Exponenten der Wellenfunktion erschließt sich über den Zusammenhang von k mit dem Impuls des Teilchens

$$p = \pm k,$$

es gibt also letztlich die Bewegungsrichtung vor.
In drei Dimensionen erhält man eine ganz ähnliche mathematische Form, die Schrödingergleichung lautet nun

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi = E\psi, \tag{2.156}$$

mit den Lösungen

$$\psi = A \cdot \mathrm{e}^{i\vec{k}\bullet\vec{r}}, \tag{2.157}$$

und dem entsprechenden Energiekontinuum

$$E = \frac{1}{2}\vec{k} \bullet \vec{k}.$$

Aus Gl. (2.157) wird klar, daß $\vec{k}$ einen Punkt im reziproken Raum darstellt, der wiederum prinzipiell beliebig gewählt sein kann. Für ein periodisches System erhält man allerdings die Einschränkung

$$\vec{k} = \left(\frac{m_\alpha}{N_\alpha}\vec{a}^*,\ \frac{m_\beta}{N_\beta}\vec{b}^*,\ \frac{m_\gamma}{N_\gamma}\vec{c}^*\right),$$

wobei die Zahlen m_α, m_β und $m_\gamma \in \mathbb{N}$ sind und $N_\alpha \cdot N_\beta \cdot N_\gamma = N$ die Anzahl N der Einheitszellen im Kristall ergeben muß, für makroskopische Kristalle ergibt dies natürlich ein quasi-kontinuierliches $\vec{k}$.
Als Bauprinzip für Wellenfunktionen, die dem Bloch-Theorem, Gl. (2.154), genügen, findet man die sogenannte Bloch-Funktion

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{i\vec{k}\bullet\vec{r}}\,\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{2.158}$$

Hierbei bezeichnet man $\mathrm{e}^{i\vec{k}\bullet\vec{r}}$ als Wellenteil und $\varphi_{\vec{k}}$ ist eine auf der Einheitszelle periodische Funktion, ein sogenanntes Bloch-Orbital.
Gl. (2.153) zeigt aber gerade, daß die oben eingeführten ebenen Wellen der Form $\mathrm{e}^{i\vec{G}\bullet\vec{r}}$ diese Anforderung der Zell-Periodizität erfüllen. Man verwendet sie daher als Basis einer Fourier-Entwicklung bei der Beschreibung eines realen Metalls:

$$\varphi_{\vec{k}}(r) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G},\,\vec{k}}\,\mathrm{e}^{i\vec{G}\bullet\vec{r}} \tag{2.159}$$

Hierbei wirkt dann im Gegensatz zum freien Teilchen ein periodisches Potential verursacht durch die Atomkerne, das sich aber analog in solch einer Basis darstellen läßt.
Die entsprechenden Blochfunktionen ergeben sich schließlich nach Gl. (2.158) und (2.159) zu

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{i\vec{k}\bullet\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G},\,\vec{k}}\,\mathrm{e}^{i\vec{G}\bullet\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G},\,\vec{k}}\,\mathrm{e}^{i(\vec{G}+\vec{k})\bullet\vec{r}}\,. \tag{2.160}$$

Die Summanden aus Gl. (2.160) haben als freies Teilchen betrachtet, d.h. als Lösung von Gl. (2.156) die kinetische Energie

$$E_{\vec{G},\vec{k}} = \frac{1}{2}(\vec{G}+\vec{k}) \bullet (\vec{G}+\vec{k}). \tag{2.161}$$

Für den Fall des realen Metalls resultieren Kohn-Sham-Gleichungen analog zu den Gleichungen (2.114) bis (2.117) und (2.119) für jeden möglichen Wert von $\vec{G}$ und $\vec{k}$:

$$\frac{1}{2}\left|\vec{G}+\vec{k}\right| c_{i,\vec{G},\vec{k}} + \sum_{\vec{G}'} c_{i,\vec{G}',\vec{k}} \left(V_{ne}(\vec{G}-\vec{G}') + V_{ee}(\vec{G}-\vec{G}') + V_{XC}(\vec{G}-\vec{G}') \right) = \epsilon_i c_{i,\vec{G},\vec{k}} \tag{2.162}$$

Hier stehen V_{ne}, V_{ee} und V_{XC} für das Kern-Elektronen, das Elektronen-Elektronen und das Austausch-Korrelationspotential, vgl. Abschnitt 2.2.4.
Einer praktischen Verwendung von Gl. (2.162) steht aber noch die prinzipiell zunächst unendliche Anzahl an zu lösenden Gleichungen gegenüber, da es unendliche viele $\vec{G}$ und durch die quasi-Kontinuität von $\vec{k}$ auch ebenso unendlich viele hiervon gibt. Ein Teil des Problems läßt sich dadurch beherrschen, daß man eine obere Schranke (*energy cutoff*) für die kinetische Energie nach Gl. (2.161), also für den Ausdruck $\frac{1}{2}(\vec{G}+\vec{k}) \bullet (\vec{G}+\vec{k})$ einführt, oberhalb derer die zugehörigen $\vec{G}$ und $\vec{k}$-Werte nicht mehr berücksichtigt werden. Hierbei erhält man einen ähnlichen Zielkonflikt zwischen der Exaktheit der Ergebnisse und dem umgekehrt zur Berücksichtigung vieler Funktionen nötigen Rechenaufwand, wie man ihn auch bei den im folgenden Abschnitt 2.2.6 näher beschriebenen Basissätzen findet.
Ein weiterer Teil des Problems läßt sich dadurch umgehen, daß man sich die Symmetrieeigenschaften zu Nutze macht und sich auf $\vec{k}$-Vektoren aus der ersten Brillouin-Zone beschränkt. Dennoch existieren auch hiervon wiederum praktisch unendlich viele, so daß man bestimmte Techniken zum „Abtasten“ (*sampling*) der $\vec{k}$-Vektoren aus der ersten Brillouin-Zone anwendet. Dazu wird zunächst die Anzahl der $\vec{k}$ durch Ausnützen der Symmetrieeigenschaften der Brillouin-Zone weiter verringert, man spricht hierbei dann auch von der irreduziblen Brillouin-Zone. Dann kommen Methoden zur numerischen Integration über diskrete $\vec{k}$-Werte zum Einsatz, die jeden Vektor mit dem von ihm repräsentierten Volumen im reziproken Raum gewichten. Die Auswahl der $\vec{k}$-Vektoren erfolgt dabei nach bestimmten Schemata, bekannte sind z.B. das nach Monkhorst-Pack[71] und das nach Chadi-Cohen.[72]
Praktisch wird Gl. (2.162) prinzipiell nach einem SCF-Schema analog zu den in den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.4 angesprochenen gelöst. Man geht hierbei von einer geratenen Elektronendichte aus, die bis zur Selbstkonsistenz verbessert wird.

2.2.6 Basissätze

Der Begriff eines Basissatzes wurde schon in Abschnitt 2.2.2 bei der Behandlung der SCF-Methode kurz angeschnitten. Die der HF-Methode zugrundeliegenden, i.a. nicht exakt bekannten Atomorbitale (AOs) ϕ_i werden zur numerischen Behandlung in einen Basissatz entwickelt, also (Gl. (2.46))

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^{L} c_{\nu i}\chi_\nu. \tag{2.163}$$

Als Basisfunktionen χ_ν werden gewöhnlich analytische Funktionen verwendet, die an das zu beschreibende chemische Element anpaßbare Parameter enthalten und numerisch günstige Eigenschaften besitzen. Da dieser Basissatz nur die endliche Größe L besitzt, ist klar, daß diese Beschreibung nicht den vollen Raum aller möglichen AOs abdecken kann, ein vollständiger Basissatz müsste unendlich groß sein. Die Kunst besteht nun darin, solche Basisfunktionen zu finden, die mit kleinstmöglichem L eine bestmögliche Wiedergabe der physikalischen Eigenschaften ergeben. Die praktische Bedeutung der ersten Bedingung wird klar, wenn man sich in Erinnerung ruft, daß der Aufwand für die HF-Methode theoretisch wie $\mathcal{O}(L^4)$ wächst (Abschnitt 2.2.2) und sich die Post-HF-Methoden (Abschnitt 2.2.3) in dieser Hinsicht noch ungünstiger verhalten.
Zwar sind die dort eingeführten Basissätze aus der HF-Theorie heraus motiviert, jedoch hat sich bei der Behandlung der Kohn-Sham-DFT (Abschnitt 2.2.4, vgl. Gl. (2.118)) gezeigt, daß auch dort die Kohn-Sham-Orbitale in einen Basissatz entwickelt werden und dabei oft dieselben Basissätze wie bei den quantenchemischen Methoden zum Einsatz kommen.
Wie schon bei Gl. (2.46) erwähnt, wäre es physikalisch naheliegend, für die χ_ν Funktionen zu wählen, die analytisch die Form der Atomorbitale des Wasserstoffs besitzen. Diese sogenannten Orbitale vom Slater-Typ (STOs, *Slater Type Orbitals*) besitzen folgende allgemeine Form:

$$\chi_{\alpha,\zeta,n,l,m_l} = NY_{l,m_l}(\theta,\,\varphi)R_{n,l} = NY_{l,m_l}(\theta,\,\varphi)r^{n-1}\,\mathrm{e}^{-\zeta r}\,. \tag{2.164}$$

Hierbei ist N eine Normierungskonstante, ζ für den Gebrauch als Basisfunktion ein frei wählbare Parameter, während an dieser Stelle im Falle des Wasserstoffatoms natürlich die sich aus der Lösung der Schrödingergleichung ergebende Zahl steht. Die Variable r steht für den Abstand des Elektrons vom Kern. Die Y_{l,m_l} werden als Kugelflächenfunktionen bezeichnet, $R_{n,l}$ als Radialteil. An Stelle von r^{n-1} stehen bei den Wasserstofforbitalen die sog. assoziierten Legendre-Polynome $\mathcal{L}_{n,l}$, dies sind Polynome vom Grad $n-1$, die von der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l abhängen. Diese bewirken, daß die physikalischen Orbitale radiale Knoten besitzen, die den STOs fehlen und die nur durch Linearkombinationen von STOs darstellbar sind. Genauere Angaben zum physikalischen Hintergrund der Wasserstofforbitale findet man z.B. in den bekannten Lehrbüchern von Atkins[73] oder Wedler.[74]
Jedoch werden für die gebräuchlichen Basissätze für nicht-periodische Systeme praktisch ausschließlich Orbitale vom Gauß-Typ (GTO, *Gaussian Type Orbital*) verwendet, welche die funktionelle Form[22]

$$\chi_{\alpha,\zeta,n,l,m_l} = NY_{l,m_l}(\theta,\,\varphi)r^{2n-2-l}\,\mathrm{e}^{-\zeta r^2} \tag{2.165}$$

besitzen.
GTOs unterscheiden sich sowohl im Verhalten bei $r = 0$ (also nahe dem Atomkern) als auch für große Werte von r signifikant von den STOs, welche wie schon erwähnt einen physikalisch gut begründbaren Ansatz darstellen. Beim Kern erreichen die GTOs ein Maximum, während die STOs (in Kugelkoordinaten gedacht) sozusagen eine Spitze, also einen Sprung in der ersten Ableitung, zeigen. Für große Abstände vom Kern führt der quadratische Exponent der GTOs zu einem - im Vergleich zu den STOs - zu schnellen Abklingen der Amplitude der Funktion, die GTOs unterschätzen also z.B. tendenziell die weitreichende Überlappung und die Ladungsdichte am Kern.

Jedoch besitzen sie andererseits klare Vorteile in der praktischen Behandlung während des SCF-Zyklus. Hier sind die GTOs numerisch deutlich leichter handhabbar, insbesondere wenn Integrale über Basisfunktionen zu verschiedenen Atomen berechnet werden sollen. Dies tritt bei der Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen (2.56) massiv in Form von 2-Elektronen-Integralen wie

$$< \chi_\mu(1)\chi_\alpha(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_\beta(1)\chi_\nu(2) >$$

auf (vgl. Gl. (2.59)), wobei 1 und 2 hier die beiden Elektronen und μ, α, β, ν die verschiedenen Basisfunktionen bezeichnen. Da diese Integrale für jede Kombination von μ und ν für alle möglichen Kombinationen von α und β aus allen Basisfunktionen zu berechnen sind, ist klar, daß der Hauptaufwand i.a. in der Berechnung solcher Integrale liegen wird, für die die χ_i drei oder vier verschiedene Zentren ($r_i = 0$) besitzen. Dabei ist die Verwendung von GTOs von Vorteil, da Produkte aus diesen Basisfunktionen leicht auszurechnen sind. Sie lassen sich als *ein* neues GTO zu einem einfach analytisch zu berechnenden, neuen Zentrum schreiben, eine ausführliche Darstellung hierzu findet man z.B. in Lit.[21]

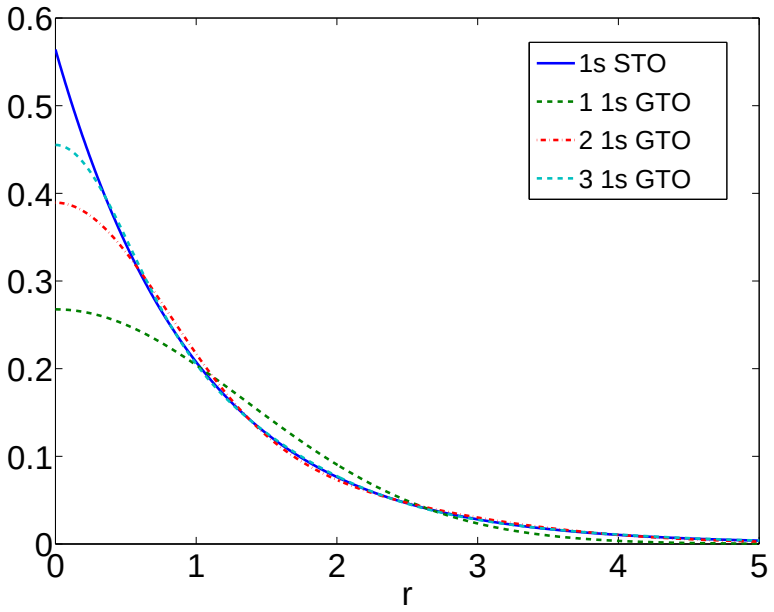


Abbildung 2.2: 1s STO und beste Näherung durch ein 1s GTO sowie Linearkombinationen aus zwei und drei 1s GTOs. Werte der Koeffizienten[21,75] aus Minimierung des Integrals der quadratischen Differenz.

Da - wie eben beschrieben - das physikalische Verhalten von *einem* GTO aufgrund seiner analytischen Eigenschaften nur unzureichend wiedergegeben wird, benötigt man zur näherungsweise korrekten Beschreibung eines Atomorbitals, das sich gut durch ein einzelnes STO modellieren ließe, mehrere GTOs. Abb. 2.2 verdeutlicht nochmals die Problematik bei der Annäherung eines STO durch nur ein GTO und zeigt beispielhaft, daß erst ab einer Linearkombination von mindestens drei GTOs eine vernünftige Beschreibung möglich ist.

2.2.6.1 Ordnungsmerkmale von Basissätzen

Das 1s STO aus Abb. 2.2 ist ein Beispiel für einen *minimalen* Basissatz für Wasserstoff oder Helium. Die Bezeichnung minimal wird hier verwendet, da der Basissatz nur gerade so viele Funktionen enthält wie die Anzahl der im Atom vorhandenen, gefüllten Orbitale, hier also ein 1s STO für das 1s Orbital. In einem nicht ganz so strengen Sinn wird der Ausdruck aber auch für Basissätze verwendet, die dieselbe Anzahl Basisfunktionen besitzen wie die entsprechende Periode im Periodensystem Orbitale zeigt, also für die zweite Periode mit Lithium bis Neon z.B. dann eine 1s-, eine 2s- und drei 2p-Funktionen. Wie weiter oben erläutert, wird für den praktischen Gebrauch gewöhnlich auf GTOs zurückgegriffen. Hier benötigt man drei oder mehr GTOs, um die Eigenschaften eines STO ausreichend wiederzugeben. Dementsprechend werden Basissätze, die drei, vier oder mehr GTOs zu diesem Zweck verwenden, auch als minimale Basissätze bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel, das auch in heutiger Quantenchemie-Software standardmäßig zur Verfügung steht, ist der STO-3G Basissatz,[75,76] der ein STO durch eine Linearkombination von drei GTOs darstellt.

Verdoppelt man die Anzahl der Basisfunktionen gegenüber einer minimalen Basis, erhält man eine sogenannte Zweifach-Zeta-Basis (*Double Zeta*, DZ). Der griechische Buchstabe Zeta (ζ) wird in der Bezeichnung verwendet, da er üblicherweise für den Koeffizienten im Exponent eines STO , vgl. Gl. (2.164), gebraucht wird. Gewöhnlich wird eine solche DZ-Basis für jedes zu beschreibende Orbital eine Funktion mit großem ζ, die also den Bereich der Ladungswolke eng am Kern gut beschreibt, enthalten und eine mit kleinem ζ, die langsamer mit dem Abstand vom Kern abfällt, also eher diffus ist, und so den Bereich der Ladungswolke weiter entfernt vom Kern umfaßt. Durch die Verwendung zweier Funktionen erhöht sich natürlich die Anzahl der Variationsparameter im SCF-Zyklus entsprechend, was einerseits eine bessere Beschreibung der Realität ergibt, aber andererseits auch den Rechenaufwand wachsen läßt. Viele in der Chemie häufig auftretende Probleme, wie z.B. Bindungen unterschiedlicher räumlicher Symmetrie an einem Zentralatom, lassen sich mit einem minimalen Basissatz nicht hinreichend genau beschreiben, hierfür benötigt man mindestens einen DZ-Basissatz.

Erhöht man die Anzahl der Basisfunktionen in diesem Sinne weiter, gelangt man zu einer Dreifach-Zeta-Basis (*Triple Zeta*, TZ), Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem Basissatz von TZ-Qualität. Analog kann man diese Reihe zur Vierfach-Zeta-Basis (*Quadruple Zeta*, QZ), Fünffach-Zeta-Basis (*Quintuple Zeta*, 5Z, da hier der Buchstabe Q nicht mehr eindeutig wäre) usw. gelangen. Allerdings sind die allgemeinen Einsatzmöglichkeiten von Basissätzen von 5Z-Qualität und höher durch die hohen Ansprüche an die Rechenleistung stark beschränkt, da wie schon erwähnt nicht nur die Qualität der Lösung durch die höhere Anzahl an Variationsparametern steigt, sondern auch der Rechenaufwand je nach Methode sich $\mathcal{O}(L^4)$ oder noch ungünstiger verhalten kann. Da als zweiter entscheidender Faktor hier auch die Größe des zu untersuchenden Systems eingeht, kann die Grenze des Machbaren durchaus bereits bei einer niedrigeren Qualitätsstufe des Basissatzes erreicht sein.

Es gibt jedoch Möglichkeiten, bei schwereren Atomen (2. Periode und höher) das Anwachsen des Rechenaufwandes etwas in Grenzen zu halten. Bei schwereren Atomen spielen die Elektronen auf den Niveaus unterhalb der Valenzschale (sog. Kernelektronen) praktisch keine Rolle für das chemische Verhalten, d.h. insbesondere ändern sich ihre Orbitale bei

der Bildung oder dem Bruch einer chemischen Bindung nicht wesentlich. Daher bietet es sich an, den Schwerpunkt auf die Verbesserung der Beschreibung der Valenzelektronen zu legen und nur die Anzahl der dafür verwendeten Basisfunktionen zu verdoppeln, verdreifachen usw. Man spricht dann von einem Basissatz mit geteilter Valenz (*Split Valence Basis*), die zugehörige Abkürzung für z.B. einen Basissatz, bei dem nur die Anzahl der Valenz-Basisfunktionen verdoppelt wurde, ist dann VDZ (*Valence Double Zeta*). Da im tatsächlichen Gebrauch fast nur diese Art von Basissätzen verwendet wird, wird das V in der Bezeichnung allerdings oft weggelassen und einfach von einem DZ-, TZ- usw. Basissatz gesprochen.
Andererseits tragen die Kernelektronen aber je nach Element zu einem großen Teil der Gesamtenergie bei, hier sollte also auch eine möglichst akkurate Wiedergabe der Eigenschaften erfolgen, wenn auch die Flexibilität nicht so groß sein muß wie bei den Valenzelektronen. Eine (nicht nur auf die Kernelektronen beschränkte) Möglichkeit hierzu bildet das Konzept der Kontraktion:
Ein GTO nach Gl. (2.165) geht mit 2 Variationsparametern in die Entwicklung nach Gl. (2.163) ein, seinem Exponenten ζ und dem Entwicklungskoeffizienten $c_{\nu i}$, man spricht in diesem Zusammenhang von einer primitiven Gauß-Funktion (PGTO). Hier ergibt sich nun die Möglichkeit, eine fixe Linearkombination aus k solchen PGTOs zu bilden, die dann als *eine* Funktion in das SCF-Schema eingeht, dies wird dann als Kontraktion bezeichnet (*Contracted Gaussian Type Orbital*, CGTO):

$$\chi^{\mathrm{CGTO}} = \sum_{i=0}^{k} c_i \chi_i^{\mathrm{PGTO}}. \tag{2.166}$$

Die Kontraktionskoeffizienten c_i können nun also einmalig durch eine geeignete Rechnung optimiert werden, die z.B. sicherstellt, daß die Beschreibung der Energie, Elektronendichte nahe beim Kern etc. für die Kernelektronen hinreichend gut ist. Bei der Verwendung des Basissatzes innerhalb des SCF-Zyklus für eine tatsächliche chemische Problemstellung ist nun aber nur noch ein Parameter für das CGTO χ^{CGTO} zu optimieren.
Wie oben schon angedeutet, ist das Konzept der Kontraktion jedoch nicht auf die Kernelektronen beschränkt, sondern wird auch bei den Valenzelektronen angewandt, oft in Kombination mit einer geteilten Valenz. Der Gebrauch der Bezeichnungen DZ, TZ, QZ usw. bezieht sich hierbei dann auf die Anzahl der CGTOs. Zur Charakterisierung von kontrahierten Basissätzen wird i.a. die Schreibweise (10s,4p/4s) → [3s,2p/2s] verwendet. In runden Klammern ist die Anzahl der PGTOs gegeben, in eckigen Klammern die Anzahl der CGTOs. Vor dem Schrägstrich stehen die PGTOs bzw. CGTOs für die schwereren Atome, dahinter für Wasserstoff (und Helium).

2.2.6.2 Pople-Basissätze

Eine speziell Klasse von Basissätzen, die den o.g. Bauprinzipien folgt, wird i.a. nach John A. Pople[§] benannt, der sie, zusammen mit einigen Mitautoren, im wesentlichen entworfen hat und auch darüber hinaus einen großen Einfluß auf das Gebiet der Quantenchemie hatte. Diese Basissätze werden sehr häufig verwendet, v.a. in der theoretischen organischen Chemie, aber auch in anderen Gebieten. Ihre Benennung folgt einem systematischen Schema, das die Qualität und das Bauprinzip des jeweiligen Basissatzes erkennen läßt.

[§]Nobelpreis für Chemie 1998, zusammen mit Walter Kohn

So ist der Basissatz 3-21G[77–82] vom VDZ-Typ, die Zahl 3 vor dem Bindestrich sagt aus, daß die Kern-Orbitale (einfach-zeta) durch ein CGTO bestehend aus drei PGTOs dargestellt werden. Die hinter dem Bindestrich folgende Zahlenkombination 21 repräsentiert die Beschreibung der Valenzorbitale in DZ-Qualität, wobei ein CGTO aus zwei PGTOs für den „inneren“ Teil der Valenzorbitale und ein PGTO für den diffusen Teil verwendet wird. Der Großbuchstabe G steht für Gauß-Funktion, also im Englischen für *Gaussian*.

Ausgesprochen häufig gebraucht - auch im Rahmen dieser Arbeit - wird der VDZ Basissatz 6-31G[83–92] , hier bestehen die Kern-Orbitale aus einem CGTO zusammengesetzt aus hier nun sechs PGTOs, die Valenzorbitale werden - wieder in DZ-Qualität - im inneren Teil von einem CGTO aus drei PGTOs und im diffusen Teil aus einem PGTO dargestellt. Im Vergleich zu 3-21G enthält er also gleichviele CGTOs, allerdings werden die jeweiligen kontrahierten Funktionen durch wesentlich mehr primitive Funktionen dargestellt, was bessere Resultate erwarten läßt. Ebenfalls häufig findet man den VTZ Basissatz 6-311G[93,94], bei dem die Valenzorbitale (TZ) durch eine kontrahierte Funktion aus drei primitiven Funktionen sowie durch ein und nochmals ein PGTO repräsentiert werden.

Für die eben behandelten Basissätze stehen für viele wichtige Elemente die Werte der Exponenten und Kontraktionskoeffizienten aus Optimierungen für die jeweiligen Atome zur Verfügung, und sie sind standardmäßig in Quantenchemie-Programmpaketen wie Gaussian[63] oder GAMESS[65] enthalten.

2.2.6.3 Ergänzungen zu den Basissätzen: Polarisations- und diffuse Funktionen

Wie oben bei der Beschreibung der DZ-Basissätze schon erwähnt, ist einer der Vorteile eines solchen Basissatzes gegenüber einem Minimalen, daß sich Bindungen oder allgemeiner Elektronenverteilungen unterschiedlicher räumlicher Symmetrie an einem Zentralatom nur damit richtig beschreiben lassen. Das heißt beispielsweise, daß es mit einem DZ-Basissatz möglich ist, daß sich das $2p_x$ vom $2p_y$-Orbital an einem Atom in mehr als der räumlichen Ausrichtung unterscheidet. Dies ist aber nur innerhalb der jeweils vorgegebenen Symmetrie möglich, d.h. ein s-Orbital ist auf *seine* Kugelsymmetrie beschränkt usw. In der Realität wird diese Symmetrie allerdings bei der Ausbildung von Bindungen oftmals nicht erhalten bleiben, z.B. ist die Verteilung der Elektronen um eine Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindung sicher nicht mehr kugelförmig, die Ladungswolke ist aus Sicht des Wasserstoffs zum C-Atom hin verzerrt. Stehen zur Beschreibung dieser Situation *am* Wasserstoffatom nur die 1s-Funktionen zur Verfügung, können die aus dem SCF-Zyklus resultierenden MOs die reale Situation nur unzureichend wiedergeben. Abhilfe kann man hier schaffen, in dem man dem Basissatz zusätzlich zu den s-Funktionen auch (im isolierten Atom leere) Funktionen mit p-Symmetrie hinzufügt, bei der Bildung der σ-Bindung im Beispiel kann dann die nun zur Verfügung stehende p_z-Funktion in Bindungsrichtung die Beschreibung verbessern. Dies kann man auch als die Bildung eines sp-Hybridorbitals ansehen. Man spricht hier dann vom Hinzufügen einer Polarisationsfunktion.

Analog kann man zu den Funktionen mit p-Symmetrie in einem Basissatz solche mit d-Symmetrie hinzufügen usw., also allgemein den Basissatz durch hinzufügen von Funktionen mit höherer Nebenquantenzahl vergrößern. Sollte die nächst höhere Nebenquantenzahl noch nicht ausreichen, um das gegebene Problem richtig beschreiben zu können, kann man etwa auch zu den d-Polarisationsfunktionen noch weitere mit f-Symmetrie hin-

zufügen, was jedoch meistens nicht nötig sein sollte, bei Post-HF-Methoden aber an Bedeutung gewinnen kann, weiterführende Angaben hierzu findet man z.B. im Buch von Jensen.[22]

Ein weiteres Problem kann auftreten, wenn Moleküle beschrieben werden sollen, bei denen ein wesentlicher Teil der Ladungsverteilung relativ weit von den Atomkernen entfernt (und nicht in Form einer Bindung) auftritt, wie es etwa bei Anionen der Fall ist. Hier ist die oben schon beschriebene Eigenschaft der GTOs, in größerer Entfernung vom Kern schnell gegen 0 abzufallen, von Nachteil. Um Abhilfe dafür zu schaffen, kann man sogenannte diffuse Funktionen, also GTOs mit einem kleinen ζ im Exponenten, zum Basissatz hinzufügen.

Beim Hinzufügen von Polarisations- und diffusen Funktionen zu Basissätzen wird oft unterschieden, ob diese die Sätze von Basisfunktionen für Wasserstoff und Helium oder die für die schwereren Elementen ab der 2. Periode vergrößern sollen. Zwar sind Polarisationsfunktionen wie an obigem Beispiel gezeigt gerade auch für Bindungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, von Bedeutung für deren korrekte Modellierung. Jedoch kann es Fälle geben, in denen die Wasserstoffatome nur eine passive Rolle im zu untersuchenden Molekül spielen sollten, man also annimmt, daß sie für die Eigenschaft oder Reaktion von Interesse keinen entscheidenden Beitrag liefern. Erhält man die gesuchte Größe etwa, indem man die Gesamtenergien mehrerer Konformationen eines Moleküls vergleicht, zwischen denen sich die Bindungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, nicht ändern, so sollte der Fehler, den man durch das Weglassen der Polarisationsfunktionen für H macht, immer gleich groß sein und sich bei der Subtraktion der Energien aufheben. Dagegen sollten wenn z.B. Wasserstoffbrückenbindungen als wichtig für das vorliegende Problem erachtet werden, auf jeden Fall auch Polarisationsfunktionen für die leichten Elemente hinzugefügt werden.

In der Nomenklatur der Pople-Basissätze lassen sich Polarisations- und diffuse Funktionen auf systematische Art und Weise kennzeichnen. Ein zusätzlicher Satz diffuse Funktionen für die schwereren Elemente wird durch ein „+“ vor dem G gekennzeichnet, ist der Basissatz so erweitert, daß auch die Basisfunktionen für Wasserstoff um diffuse Funktionen ergänzt werden, wird dies mit „++“ angezeigt, also etwa in der Form 6-31++G. Polarisationsfunktionen werden nach dem G spezifiziert, in der exaktesten Variante der Terminologie unter genauer Angabe der verwendeten Funktionen in Klammern: 6-311++G(2df,2pd) ist z.B. ein Basissatz mit diffusen Funktionen sowohl für Wasserstoff als auch die schwereren Elemente, bei dem für die schwereren Elemente zwei d- und eine f-Funktion als Polarisationsfunktionen hinzugefügt wurden. Für Wasserstoff sind zum gleichen Zweck zwei zusätzliche p- und eine d-Funktion vorhanden. In einer etwas weniger genauen Nomenklatur ist 6-31+G* synonym zu 6-31+G(d), also einer zusätzlichen d-Funktion zur Polarisation für die schwereren Atome, 6-31+G** ist synonym zu 6-31+G(d,p), d.h. neben obiger d-Funktion auch eine p-Funktion zur Polarisation für Wasserstoff. Letztere Nomenklatur ist allerdings mit diesem Beispiel schon ausgereizt und für den obigen Fall nicht anwendbar, da hier mehr Möglichkeiten als die genannte denkbar sind.

Es gibt natürlich weit mehr Familien von Basissätzen als die hier vorgestellten Pople-Basissätze, auch wenn diese verbreitet in Gebrauch sind. Die anderen Basissätze haben jeweils eine eigene Nomenklatur, aus der zwar i.a. zu erkennen ist, ob es sich um einen DZ-, TZ- usw. Basissatz handelt, der genaue Aufbau muß aber meist nachgeschlagen werden. Polarisationsfunktionen sind manchmal schon in der „Standardausführung“ von Basissätzen enthalten, die Erweiterung mit diffusen Funktionen muß dagegen normaler-

weise explizit gewählt werden, diese Erweiterung wird dann oft durch ein „aug-“ vor dem Basissatznamen gekennzeichnet (*augmented*, erweitert).

2.2.6.4 Effektive Kernpotentiale

Die bisher behandelten Konzepte für Basissätze ermöglichen es, HF- und DFT-Rechnungen mit Atomen aus den oberen Bereich des Periodensystems, insbesondere die ersten beiden Perioden, problemlos auch für größere Systeme durchzuführen. Damit läßt sich ein nicht unwesentlicher Teil der in der Chemie interessanten Probleme behandeln, allerdings wird der Rechenaufwand zu hoch, wenn man darüber hinaus schwerere Elemente aus dem Periodensystem berücksichtigen möchte. Dies ist natürlich insbesondere der Fall, wenn wie im Rahmen dieser Arbeit die als Katalysatoren interessanten Nebengruppenmetalle in großer Zahl im zu behandelnden System vertreten sind. Die hohe Anzahl an Elektronen läßt die benötigte Rechenzeit hier sowohl für DFT- als auch HF-Methoden weit über das für praktische Belange vertretbare Maß ansteigen.

Wie bei der Behandlung der Basissätze mit geteilter Valenz schon angesprochen wurde, leisten die Kernelektronen kaum einen Beitrag zum chemischen Verhalten. Andererseits sind sich aber für die Berechnung korrekter Valenzorbitale wichtig, da hier die Abstoßung zwischen den Kern- und den Valenzelektronen berücksichtigt werden muß. Weiterhin spielen insbesondere in der 5. und 6. Periode bei den Kernelektronen relativistische Effekte schon eine nicht zu vernachlässigende Rolle, wodurch eigentlich das Ende des Gültigkeitsbereiches der Schrödingergleichung erreicht ist. Zu den betroffenen Nebengruppenelementen zählt z.B. auch das als Katalysator so wichtige Platin. Ein Ansatz, die beiden genannten Probleme zu lösen bzw. zu umgehen besteht in der Verwendung sogenannter effektiver Kernpotentiale (*Effective Core Potential*, ECP).

Die Idee hierbei ist, die Kernelektronen nicht explizit im SCF-Zyklus zu behandeln, sondern ihren Effekt, also die Elektronen-Elektronen-Abstoßung, durch ein Potential zu modellieren, in welchem dann ggf. auch relativistische Effekte enthalten sein können. Diese können zuvor mit Methoden berechnet werden, die über die Lösung der Schrödingergleichung hinausgehen. Das grundsätzliche Vorgehen zum Design eines solchen ECP kann man wie folgt skizzieren:

Zunächst führt man für das zu behandelnde Atom eine Rechnung auf HF-, DFT- oder ggf. relativistischem Niveau durch, die alle Elektronen explizit berücksichtigt und insbesondere die korrekten Valenzorbitale liefert. Dann werden die Kernelektronen durch ein Potential, das vom Kern-Elektronen-Abstand abhängt, ersetzt. Dies ist i.a. eine Entwicklung in einen Satz analytischer Funktionen, die justierbare Parameter enthält. Häufig werden hier wieder Gauß-Funktionen verwendet. Daneben werden auch die Valenzorbitale durch sog. Pseudo-Orbitale ersetzt, die in der weiter vom Kern entfernten Region in ihrer Form mit den tatsächlichen Lösungen übereinstimmen. Allerdings oszillieren die wahren Valenzorbitale mit größerer Hauptquantenzahl n in der Nähe des Kerns, da sie hier eine Knotenstruktur zeigen, die dazu führt, daß sie zu den Kernorbitalen orthogonal sind. Diese Knotenstruktur in der Nähe des Kerns besitzen die Pseudo-Orbitale nicht. Im letzten Schritt werden dann die Parameter des Potentials so angepaßt, daß eine entsprechende SCF-Prozedur Pseudo-Orbitale liefert, die in den entsprechenden Bereichen (weiter entfernt vom Kern) mit den zuerst berechneten Valenzorbitalen übereinstimmen.

Wie für viele Werkzeuge in der Computerchemie, muß man auch für ECPs entsprechend

dem vorliegenden Problem eine Abwägung zwischen der Genauigkeit der erzielbaren Ergebnisse und dem Aufwand an Rechenzeit treffen. Die entscheidende Größe, die die Qualität von ECPs - abgesehen von der Sorgfalt und dem Aufwand bei der Erzeugung - bestimmt, ist die Anzahl der Elektronen aus den äußeren Schalen, die durch das ECP ersetzt werden, also nicht als zur Valenzschale gehörig angesehen werden. Man spricht hier von einem sogenannten großen Kern (*large core*), wenn nur die tatsächlichen Valenzorbitale explizit betrachtet werden, also für die Übergangsmetalle die ns, $(n-1)$d und np Orbitale. Bei Silber sind dies dann beispielsweise 10 4d und 1 5s Elektron. Dagegen spricht man von einem kleinen Kern (*small core*), wenn man auch die $(n-1)$s und die $(n-1)$p Orbitale zur expliziten Berechnung hinzunimmt, bei Silber hat man dann 2 4s, 6 4p, 10 4d und 1 5s Elektron explizit zu behandeln, also 19 Elektronen anstatt 11 im Fall des kleinen Kerns. Jedoch ergibt ein ECP mit kleinem Kern oft bessere Resultate für Eigenschaften, die über die reine Molekülgeometrie hinausgehen.
Im Rahmen dieser Arbeit sind die beiden Übergangsmetalle Silber und Platin mittels ab-initio Methoden zu behandeln. Hierzu wird vor allem der Basissatz LanL2DZ[95–98] (*Los Alamos National Laboratory 2 Double Zeta*) eingesetzt. Bei der hier im wesentlichen verwendeten Implementierung in Gaussian[63] werden die Elemente H-Ne durch den Basissatz D95V[95] beschrieben. Bei den schwereren Elementen ab Na wird für die Valenzelektronen ein DZ-Basissatz aus GTOs verwendet, während die Kernelektronen durch ein ECP repräsentiert werden. Für die Nebengruppenelemente der hier relevanten 5. und 6. Periode beinhaltet das LanL2DZ-ECP relativistische Effekte.[96,98] Weiterhin werden für K-Cu, Rb-Ag und Cs-Au ECPs mit kleinem Kern verwendet.[98]
Eine weiter Möglichkeit, schwerere Elemente für die rechnerische Behandlung mit ab-initio Methoden zugänglich zu machen, ist die sogenannte Näherung des eingefrorenen Kerns (*frozen core approximation*). Hierbei werden alle Elektronen explizit behandelt, nur werden die Kernorbitale nicht im SCF-Zyklus optimiert, stattdessen werden für ihre Parameter fix die Werte eingesetzt, die für das isolierte Atom erhalten wurden. Dies vermindert die Anzahl der Variationsparameter beträchtlich, dagegen bleibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung voll berücksichtigt und nicht wie bei den ECPs in Form eines gefitteten Potentials. Wie bei den ECPs ignoriert werden hier nur die Veränderungen bei den Kernorbitalen aufgrund der Änderung der chemischen Umgebung.

2.2.6.5 Basis aus ebenen Wellen

Insbesondere zur Beschreibung periodischer Festkörper, aber auch von durch periodische Wiederholung eines Teilbereiches darstellbarer Oberflächen, werden DFT-Programme eingesetzt, die von vornherein die Periodizität der betrachteten Systeme berücksichtigen. Für Problemstellung dieser Art werden (wenn auch nicht zwingend, vgl. den DFT-Code SIESTA[99]) normalerweise keine atomaren Basissätze wie die oben beschriebenen GTOs (Gl. (2.165)), sondern ebene Wellen (*plane waves*) als Basisfunktionen verwendet (vgl. Gl (2.160)):

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G},\,\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i(\vec{G}+\vec{k})\bullet\vec{r}}\,. \tag{2.167}$$

Diese eignen sich hierfür besonders, da ihre mathematischen Eigenschaften die Periodizität schon beinhalten, vgl. den Abschnitt 2.2.5 über periodische Systeme.
Allerdings ergibt sich hierbei wieder, analog zu den atomaren Basissätzen basierend auf

GTOs, das Problem, daß mit wachsender Ordnungszahl der rechnerische Aufwand zur expliziten Berücksichtigung aller Elektronen im System zu groß wird. Der gebräuchlichste Lösungsansatz hierfür ist sehr ähnlich zu den im vorigen Abschnitt 2.2.6.4 vorgestellten effektiven Kernpotentialen (ECPs). Wieder wird die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem Kern und den kernnahen Elektronen durch ein in diesem Zusammenhang dann Pseudopotential genanntes Potential ersetzt. Dieses ergibt wiederum Wellenfunktionen für die Valenzelektronen, die im äußeren, chemisch relevanten Bereich möglichst mit denjenigen aus einer alle Elektronen berücksichtigenden Rechnung übereinstimmen sollten. Näher beim Kern zeigen Sie allerdings - vergleichbar mit dem analogen Effekt für Pseudo-Orbitale bei den ECPs - i.a. nicht die Knotenstruktur mit starken Oszillationen der Originale, wodurch sich als weiterer Effizienzgewinn die Anzahl der für die Darstellung benötigten ebenen Wellen verringert.

Die Pseudopotentiale können nach bestimmten Eigenschaften weiter beispielsweise in normerhaltende (*norm-conserving*), ultra-weiche (*ultrasoft*) usw. Pseudopotentiale eingeteilt werden, eine ausführlichere Beschreibung hierzu findet man z.B. wieder im Buch von Jensen,[22] wo auch weiterführende Literaturstellen angegeben sind.

2.3 Kraftfelder

Die bis hierher beschriebenen quantenchemischen und DFT-Methoden sind aufgrund ihres ab-initio Ansatzes prinzipiell sehr flexibel für verschiedene Anwendungen geeignet. Konkret bedeutet dies, da keine (oder nur sehr allgemeine) Annahmen über das zu behandelnde System gemacht werden, sind auch keine besonderen Anpassungen nötig, wenn z.B. ein weiteres chemisches Element in eine Berechnung einbezogen werden oder eine andere Kristallstruktur behandelt werden soll. Die zu dieser Aussage aber auch gehörigen Einschränkungen wurden größtenteils bei der Besprechung der jeweiligen Methode in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt.

Eine wesentliche Einschränkung ist jedoch nicht rein prinzipieller Natur, sondern beruht darauf, daß die zur Verfügung stehende Rechenzeit – oder gleichwertig die Rechengeschwindigkeit der benutzten Computer – begrenzt ist. Konkret können quantenchemische und DFT-Methoden bestenfalls Systeme mit wenigen tausend Atomen statisch behandeln. Die behandelbaren Systemgrößen werden jedoch ungenügend, sobald z.B. Flüssigkeiten dynamisch simuliert werden sollen. Hier läuft man oftmals Gefahr, durch zu kleine Systemgrößen periodische Eigenschaften künstlich zu erzeugen. Weiter können auch extrem große Moleküle wie Enzyme oder sonstige große Systeme, bei denen die zeitliche Entwicklung simuliert werden soll, bei der expliziten Behandlung der elektronischen Struktur Rechnerressourcen erfordern, die nicht verfügbar sind.

Den Ansatz für eine Lösung dieser Probleme liefert die Born-Oppenheimer-Näherung, vgl. Abschnitt 2.2.1. Da man annimmt, daß die Elektronen den Kernen auf der Zeitskala der Kernbewegungen praktisch instantan folgen, läßt sich der Hamiltonoperator für die Atomkerne so schreiben, daß die elektronische Gesamtenergie nur als von den Kernkoordinaten abhängiger Term $E_e(R)$ auftritt. Dies resultiert in der Form Schrödingergleichung wie sie

in Gl. (2.19) angegeben ist:

$$\left(\hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{V}}_{nn} + E_e(R)\right) \psi^{nuc}(R) = E \cdot \psi^{nuc}(R).$$

Hierbei steht $R = (R_1, R_2, \ldots, R_N)$ für die Koordinaten der Atomkerne.
Damit kann man aber weiterhin annehmen, daß sich alle in obiger Gleichung enthaltenen Anteile der Gesamtenergie auch klassisch nur als Funktion der jeweiligen Koordinaten darstellen lassen, und man kann eine Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$ der Gesamtenergie aufstellen. Diese läßt sich nun unter Zusammenfassung der von $\hat{\mathbf{V}}_{nn}$ und E_e herrührenden Anteile folgendermaßen schreiben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_n(P) + \mathcal{V}(R),$$

wobei $P = (P_1, P_2, \ldots, P_N)$ für die Impulse der Atomkerne steht. Den Anteil der kinetischen Energie kann man dann klassisch als

$$\mathcal{T}_n(P) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{f} \frac{P_{if}^2}{2m}$$

berechnen, der zweite Summationsindex f steht hier für die jeweiligen Freiheitsgrade.
Der Anteil der potentiellen Energie $\mathcal{V}(R)$ ist dagegen wesentlich komplizierter zu behandeln, da sich aufgrund des Vielteilchen-Charakters nicht nur eine einfache Aufsummation von Einzelwechselwirkungen ergibt. Als einfachstes Modell kann man zunächst ein System bestehend aus N Einzelatomen (keine Moleküle) betrachten, in dem folgende Wechselwirkungen herrschen:

$$\mathcal{V}(R) = \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(R_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i} V_{ij}(R_i, R_j) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_{ijk}(R_i, R_j, R_k) + \ldots \quad (2.168)$$

Hierbei steht V_{ext} für die Wirkung eines externen Feldes, also etwa eines von außen angelegten elektrischen Feldes. Die V_{ij} werden als sog. Paarwechselwirkungen bezeichnet und die V_{ijk} als Dreiteilchen-Wechselwirkungen. Dementsprechend heißt die erste nicht in Gl. (2.168) aufgeführte Wechselwirkungsklasse Vierteilchen-Wechselwirkung usw. Hat man eine analytische oder numerische Darstellung der Potentialterme in Gl. (2.168) gefunden, spricht man von einem Kraftfeld.
Selbst wenn man entsprechende analytische Ausdrücke für die Dreiteilchen- und höheren Wechselwirkungen zur Verfügung hat, stellt doch ihre numerische Auswertung vergleichsweise hohe Rechenzeitanforderungen, da bei großen Systemen ggf. entsprechend aufwendige Mehrfachsummen zu berechnen sind. Daher versucht man, ihre explizite Berechnung zu vermeiden. Abschätzungen für festes Argon[100] zeigen, daß etwa 10% der Gitterenergie auf die V_{ijk} zurückzuführen ist und die höheren Terme einen noch wesentlich kleineren Beitrag liefern. Man nimmt an, daß auch bei einer Verallgemeinerung auf Flüssigkeiten und sonstige Vielteilchen-Systeme keine wesentlich größeren Anteile zu berücksichtigen sind und verwendet daher i.a. die folgende Näherung:

$$\mathcal{V}(R) \approx \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(R_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i} V_{ij}^{eff}(R_i, R_j). \quad (2.169)$$

$V_{ij}^{eff}(R_i, R_j)$ enthält hier einen mittleren (effektiven) Dreiteilchen-Beitrag, entspricht also nicht der Wechselwirkung zweier einzelner Atome, sondern ist nur für ein Vielteilchen-System gültig.

2.3.1 Berechnung der Wechselwirkungen aus analytischen Kraftfeldern

Zur praktischen Anwendung von Kraftfeldern werden häufig analytische Funktionen der Atomkoordinaten für $V_{ij}^{eff}(R_i, R_j)$ eingesetzt, man kann aber beispielsweise auch Interpolationen von tabellierten Werten o.dgl. verwenden. Für gewöhnlich werden der Natur der auftretenden Wechselwirkungen entsprechend unterschiedliche Formen von Potentialfunktionen verwendet. Treten im betrachteten System geladene Teilchen, also Ionen, auf, oder möchte man Effekte wie Polarisierbarkeit und Partialladungen berücksichtigen, so müssen die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen beschrieben werden. Dies geschieht oft mittels des klassischen Coulomb-Potentials, welches die Wechselwirkung zweier Punktladungen wiedergibt (in atomaren Einheiten):

$$V_{ij}^{Coul}(R_i, R_j) = \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}},$$

hierbei steht $R_{ij} = \left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|$ für den gegenseitigen Abstand der Ladungen, und Z_i und Z_j bezeichnen die zugehörigen Ladungszahlen. Alternativ zur Berechnung über einzelne Punktladungen kann man die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen auch über geeignet zentrierte elektrische Multipole (oftmals werden nur die Di- und Quadrupole verwendet) beschreiben. Dieser Ansatz kann helfen, Rechenzeit einzusparen, ist jedoch weniger flexibel als die Beschreibung über Punktladungen.
Weiterhin unterscheidet man gewöhnlich zwischen den analytischen Potentialen, die die Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls, also letztlich verursacht durch Bindungen, beschreiben und solchen, die die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen wiedergeben. Letztere kann man noch in attraktive Wechselwirkungen oder Dispersionswechselwirkungen, verursacht durch fluktuierende Dipole, und repulsive Wechselwirkungen, für die letztlich eine Kombination von Kern-Kern-Wechselwirkungen und der elektronischen Austausch-Wechselwirkung verantwortlich ist, unterteilen. Erstere sind vergleichsweise langreichweitig, die letztere ist von kurzreichweitiger Natur.
Für ein sehr einfaches ungeladenes System wie Edelgasatome, in dem keine chemischen Bindungen berücksichtigt werden müssen, kann es für ein erstes, simples Modell ausreichend sein, die beteiligten Atome als harte Kugeln zu beschreiben und keine weiteren Wechselwirkungen zu betrachten. Das zugehörige Wechselwirkungspotential hat folgende Form:

$$V_{ij}^{HS}(R_i, R_j) = \begin{cases} 0 & R_{ij} \geq \sigma \\ \infty & R_{ij} < \sigma \end{cases} \tag{2.170}$$

Hierbei steht $R_{ij} = \left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|$ nun für den gegenseitigen Abstand der Atome und σ gibt den Radius der harten Kugel (HS *Hard Sphere*) an.
Eine wesentlich realistischere Beschreibung kann dadurch erreicht werden, daß der repulsive Charakter der intermolekularen (oder -atomaren im einfachen Edelgasbeispiel) Wechselwirkung für sehr kleine Abstände und der attraktive Charakter für größere Abstände im Potential berücksichtigt wird. Ein sehr häufig verwendetes Wechselwirkungspotential, welches in dieser Art gebaut ist, ist das sogenannte Lennard-Jones-Potential. Im folgenden

werden zwei mögliche, gleichwertige Darstellungen des Potentials gezeigt:

$$V_{ij}^{LJ}(R_{ij}) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{6} \right\} = \varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{R_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{R_{ij}}\right)^{6} \right\}. \tag{2.171}$$

Das Lennard-Jones-Potential besteht aus zwei Teilen, einem längerreichweitigen attraktiven Teil ($-\frac{1}{R_{ij}^6}$) und einem kurzreichweitigen repulsiven Teil ($\frac{1}{R_{ij}^{12}}$). Der Parameter ε steht hierbei in beiden Fällen für die maximale Tiefe der Potentialkurve beim Gleichgewichtsabstand r_0, vgl. den in Abb. 2.3 gezeigten Verlauf der Kurve. $\sigma = \frac{1}{2^{1/6}} r_0$ bezeichnet den Abstand, bei dem das Potential 0 wird, also in etwa das Analogon zum Radius der harten Kugel in Gl. (2.170). σ bzw. r_0 und ε sind gleichzeitig die beiden Parameter, mit denen das

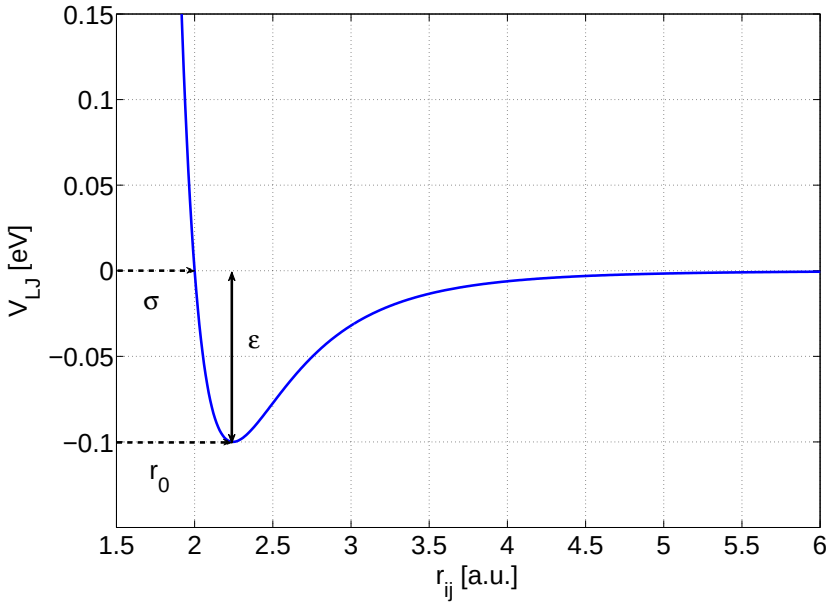


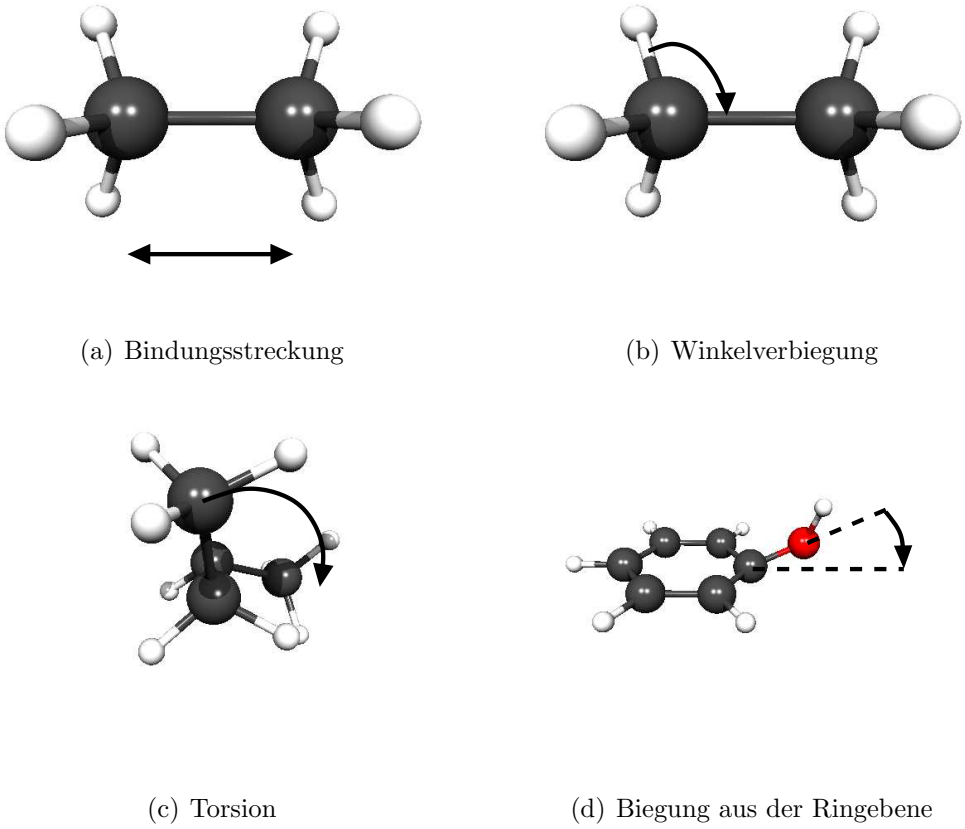
Abbildung 2.3: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials.

Potential an die Erfordernisse des zu behandelnden Systems angepaßt werden kann. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß mittels ab-initio Methoden erhaltene Potentialkurven möglichst gut durch das analytische Potential approximiert werden.

2.3.1.1 Intramolekulare Wechselwirkungen

Als erste Näherung können Moleküle innerhalb eines mit Kraftfeldern simulierten Systems einfach als starr angenommen werden, folglich werden Translation und Rotation in so einem Fall wie die der Massenverteilung entsprechenden Bewegungen um den Massenschwerpunkt beschrieben. Dies stellt jedoch selbst für sehr kleine Moleküle eine starke Vereinfachung dar, und ist für größere Moleküle, beispielsweise mit langen organischen Resten keine realistische Option mehr, da diese natürlich vielfältige interne Freiheitsgrade besitzen, und z.B. Rotationen um C-C-Bindungen mit nur kleinen Barrieren bei Raumtemperatur eine wichtige Rolle spielen können.

Aufgrund ihrer von den bis jetzt beschriebenen Wechselwirkungen sehr verschiedenen Natur und Stärke werden die Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls in Kraftfeldern i.a. gesondert und mit anderen Potentialfunktionen behandelt. Genauer sind dies gewöhnlich die Wechselwirkungen von direkt oder über einen oder eventuell zwei Nachbarn durch Bindungen verbundenen Atomen. Van-der-Waals-Wechselwirkungen etwa zwischen verschiedenen Ketten innerhalb eines Moleküls werden dagegen normalerweise wie intermolekulare Wechselwirkungen behandelt. Je nach Kraftfeld können beispielsweise auch 1-4-Wechselwirkungen (vgl. die Ausführungen über Rotationen um Bindungen weiter unten) sowohl Beiträge von speziellen intramolekularen Torsionstermen, als auch von den gewöhnlichen, intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen der beteiligten Reste beinhalten.
Die intramolekularen Wechselwirkungen lassen sich nach der Art des durch sie eingeschränkten Freiheitsgrades einteilen, vgl. Abb. 2.4. Zunächst muß jedes Kraftfeld natürlich die Streckung einer Bindung energetisch beschreiben können, bei größeren Molekülen kommen jedoch noch die Änderung des Winkels zwischen zwei Bindungen an einem Atom sowie die Rotation um eine Bindung (Torsion) dazu. Weiterhin kann es je nach Molekülgeometrie Spezialfälle wie z.B. die Biegung aus der Ringebene bei Aromaten geben, auf einige wird weiter unten noch eingegangen.



(a) Bindungsstreckung

(b) Winkelverbiegung

(c) Torsion

(d) Biegung aus der Ringebene

Abbildung 2.4: Die zu den verschiedenartigen intramolekularen Kraftfeldtermen gehörigen Freiheitsgrade.

Nach dem bisher Gesagten kann man die potentielle Energie aus den Gleichungen (2.168) und (2.169) auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned}\mathcal{V}(R) &= \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(R_i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}\left(V_{ij}^{vdW} + \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}\right) \\ &\quad + \sum_{\text{Bindungen}} V_{ij}^{Bdg} + \sum_{\text{Winkel}} V_{ijk}^{Winkel} + \sum_{\text{Torsionen}} V_{ijkl}^{Tors}.\end{aligned} \tag{2.172}$$

Der zweite Summand kann als Summe über effektive Paarwechselwirkungen im Sinne von Gl. (2.169) betrachtet werden, aus dem oben gesagten wird jedoch klar, daß *intramolekular*, wenn entsprechend gebaute Moleküle vorhanden sind, auch Dreiteilchen-Wechselwirkungen und Vierteilchen-Wechselwirkungen (Winkel, Torsionen) berücksichtigt werden müssen. In diesem Sinne ist Gl. (2.169) nur für ein einfaches System aus Einzelatomen, aber nicht für ein molekulares System anwendbar.

- **Bindungsstreckung:** Da dieser Freiheitsgrad bei allen Molekülen auftritt, muß eine dementsprechende Beschreibung in jedem Kraftfeld enthalten sein. Die meisten klassischen Kraftfelder sind nicht dafür gedacht, starke Dehnungen oder gar den Bruch von Bindungen richtig wiederzugeben, sondern beschränken sich auf kleine Auslenkungen in der Nähe der Gleichgewichtslage, wie sie auch physikalisch bei Raum- oder mäßig erhöhter Temperatur zu erwarten sind, sofern keine chemischen Reaktionen im System vorliegen. Für die Modellierung dieser kleinen Auslenkungen genügt das harmonische Schwingungsmodell, bei dem die Bindung als eine dem Hook'schen Gesetz gehorchende Feder mit Federkonstante k betrachtet wird. Das zugehörige harmonische Potential hat folgende einfache Form:

  $$V_{ij}^{Harm}(R_{ij}) = \frac{k}{2}\left(R_{ij} - r_0\right)^2. \tag{2.173}$$

  r_0 wird gewöhnlich als Gleichgewichtslänge bezeichnet, dies ist z.B. für zweiatomige Moleküle auch vollkommen korrekt. Allerdings kann sich die Gleichgewichtslänge einer Bindung, um die die Bindungslänge bei 0 K mit der Nullpunktsenergie schwingt, bei komplexeren Molekülen durchaus von r_0 unterscheiden, da außer dem harmonischen Potential zur Beschreibung der Bindung noch weitere Wechselwirkungen auf die beiden Atome einwirken können. Daher wird manchmal auch der Begriff Referenzlänge gebraucht. Die zu erwartenden Abweichungen sind jedoch so gering, daß sie für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden können, daher wird im folgenden weiterhin von der Gleichgewichtslänge gesprochen. Dies ist auf die analogen Referenzgrößen bei anderen Potentialen übertragbar.

  Möchte man eine bessere Beschreibung einer Bindung erreichen, die auch noch im anharmonischen Streckbereich gültig ist, so verwendet man oft das sog. Morse-Potential:

  $$V_{ij}^{Morse}(R_{ij}) = \varepsilon\left\{1 - \mathrm{e}^{-a(R_{ij}-r_0)}\right\}^2. \tag{2.174}$$

  Der Parameter ε bestimmt die Tiefe des Potentialminimums im Vergleich zu $V_{ij}^{Morse}(\infty)$ und r_0 bezeichnet wieder den Gleichgewichtsabstand, vgl. Abb. 2.5. Der dritte Parameter a enthält die Informationen über das Schwingungsverhalten der

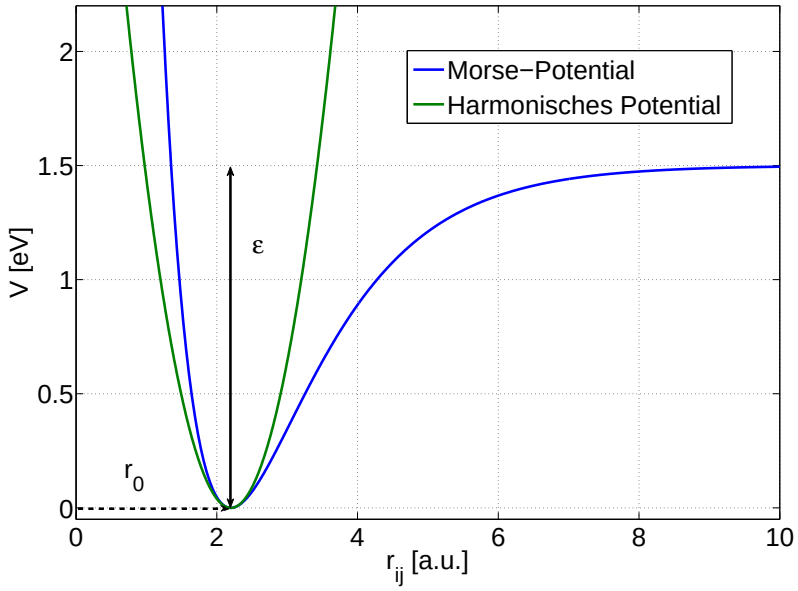


Abbildung 2.5: Verlauf des Harmonischen und des Morse-Potentials im Vergleich.

Bindung und bestimmt damit die Form des Potentialminimums, man erhält ihn, wenn man die Schwingungsfrequenz ω des Schwingungsgrundzustandes und die reduzierte Masse μ der beteiligten Atome kennt, aus der Beziehung $a = \omega\sqrt{\frac{\mu}{2\varepsilon}}$. Nimmt man für ω wieder das harmonische Schwingungsmodell an, so ergibt sich mit $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ der Zusammenhang $a = \sqrt{\frac{k}{2\varepsilon}}$.

Wie aus Abb. 2.5 zu sehen ist, gibt das Morse-Potential eine recht gute Beschreibung des Verlaufs, der für größere Abstände zweier Atome zu erwarten ist und liefert auch das richtige Verhalten für $R_{ij} \longrightarrow \infty$, es konvergiert gegen einen konstanten Wert. Der Grenzwert kann leicht durch eine additive Konstante z.B. auf 0 verschoben werden, sofern dies benötigt wird. Dagegen liefert das harmonische Modell für größere Auslenkungen klar unrealistische Werte, die Bindung würde nach diesem Modell nie dissoziieren, stattdessen steigt die Energie natürlich weiter quadratisch mit R_{ij}.

Allerdings stimmen das Harmonische und das Morse-Potential in der Nähe des Minimums gut überein, beide ergeben eine gleichwertige Beschreibung des Schwingungsgrundzustandes für dasselbe k. Da das harmonische Potential numerisch weit einfacher auszuwerten ist, wird es daher häufig in Kraftfeldern anstelle eines realistischeren Potentials verwendet, sofern keine großen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage erwartet werden.

- **Winkel zwischen Bindungen:** Da hier i.a. keine zu großen Auslenkungen zu erwarten sind, reicht meist eine Beschreibung mittels eines harmonischen Potentials aus:

$$V_{ijk}^{Winkel}(\theta) = \frac{k}{2}\left(\theta - \theta_0\right)^2 . \tag{2.175}$$

Der Winkel θ zwischen den beteiligten Bindungen ist hier zugleich der Winkel zwischen den Atomen i, j und k, damit ist klar, daß es sich hierbei um eine Dreiteilchen-Wechselwirkung handelt, vgl. auch das einfache Beispiel Wasser in Abb. 2.6. θ_0

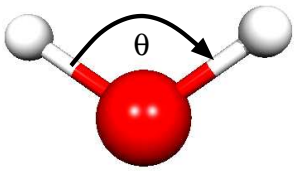


Abbildung 2.6: Winkel zwischen den beiden O-H-Bindungen bei Wasser.

bezeichnet den Gleichgewichtswinkel, im Beispiel Wasser beträgt er 104,5°, ein weiteres bekanntes Beispiel stellt ein sp^3-hybridisiertes Kohlenstoffatom dar, hier ist $\theta_0 = 109{,}5°$. In Fällen, in denen die Modellierung über ein harmonisches Potential sich als doch nicht ausreichend erweist, erfolgt die Darstellung dann meist als Polynom höherer Ordnung in θ.

- **Torsion um eine Bindung:** Die bekanntesten Beispiele für diesen Freiheitsgrad findet man bei den Alkanen, der einfachste Fall hier ist Ethan, bei dem die Rotationsbarriere ca. 13 kJ/mol[101] beträgt. Zum Vergleich: die C-C-Bindungsenthalpie einer Einfachbindung in einem Alkan beträgt ca. 346 kJ/mol.[101] Durch die beiden Methylgruppen etwas komplizierter ist n-Butan, das in Abb. 2.4(c) in einer der möglichen ekliptischen Konformationen (die H-Atome bzw. Methylgruppen liegen auf Deckung) gezeigt ist. Dies entspricht einem Energiemaximum, während die Staffel-Formen (*staggered*) gewöhnlich die Energieminima bilden. Abhängig von den in 1- und 4-Stellung vorhandenen Atomgruppen kann es hier also mehrere, eventuell auch verschieden tiefe Minima und verschieden hohe Maxima beim Durchlaufen einer Rotation um 360° geben. Details sowie die genaue Nomenklatur zur Benennung der Konformationen findet man in den Lehrbüchern der Organische Chemie, z.B. im Buch von Beyer und Walter.[101]

  Da die Energiebarrieren hier - wie auch an obigem Beispiel gezeigt - i.a. nicht allzu hoch sind, findet man zwar die meisten Moleküle in den energiearmen Konformationen, allerdings ist die Rotation um die Bindung für gewöhnlich auch bei Raumtemperatur durchaus möglich, so daß hier kein harmonisches Potential verwendet werden kann. Die Darstellung der Wechselwirkung in den Kraftfeldern erfolgt daher typischerweise über eine Entwicklung in eine Cosinus-Reihe, welche die nötige Periodizität ergibt:

$$V_{ijkl}^{Tors}(\omega) = \sum_n \frac{V_n}{2} \left\{1 + \cos(n\omega + \gamma)\right\}. \tag{2.176}$$

Der Summationsindex n wird in diesem Zusammenhang als Multiplizität bezeichnet, da er für jeden Summanden angibt, wieviele Minima während einer Drehung durchlaufen werden. ω ist der Torsionswinkel, also z.B. in Abb. 2.4(c) der Winkel zwischen den beiden Methylgruppen in der Blickrichtung der C(2)-C(3)-Bindung gesehen. Durch die mindestens beteiligten 4 Atome (i, j, k und l) hat die Beschreibung der Bindungstorsion den Charakter einer Vierteilchen-Wechselwirkung. Der Parameter γ wird als Phasenfaktor bezeichnet, hiermit kann man den Winkel, bei dem die Minima auftreten, verschieben. Oft genügt ein passender Term aus obiger Entwicklung, verschieden tiefe Minima erfordern jedoch eine Beschreibung durch mehrere geeignete Summanden aus Gl. (2.176).

Abhängig von den zu modellierenden Molekülstrukturen und der gewünschten Exaktheit kann es notwendig sein, weitere Terme über die eben gezeigten Klassen hinaus in die Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen in einem Kraftfeld aufzunehmen. So sind beispielsweise die Torsionsterme aus Gl. (2.176) für die Modellierung einer gewinkelten, aber linearen Struktur aus vier Atomen gedacht. Damit läßt sich aber ein Fall wie in Abb. 2.4(d) anhand von Phenol gezeigt kaum behandeln. Man bezeichnet diese Situation auch als Biegung aus der Ebene. Alleine durch die Vorgabe einer Beschreibung der Winkel zwischen den benachbarten Bindungen im Ring und der C-O-Bindung zum Substituenten läßt sich die Veränderung des Winkels zur Ringebene nicht genügend modellieren. Es können Formen wie die in Abb. 2.4(d) gezeigte vom Kraftfeld als energetisch günstig berechnet werden, obwohl Experimente und ab-initio-Berechnungen klar ergeben, daß die C-O-Bindung in der Ringebene liegen sollte. Daher wählt man für solche Fälle z.B. eine Beschreibung über Torsionsterme, denen aber kein entsprechendes reales Bindungsgerüst zugrunde liegt („mißbräuchliche“ Verwendung von Torsionstermen - *improper torsions*), oder sonstige spezielle Darstellungsformen.
Eine weitere Klasse von zusätzlichen Termen in Kraftfeldern sind die sogenannten Kreuzterme. Diese dienen dazu, Freiheitsgrade in Molekülen miteinander zu koppeln, wenn eine solche Kopplung aus dem Experiment oder ab-initio-Berechnungen bekannt ist. Beispielsweise weiß man, daß bei Wasser (vgl. Abb 2.6) der Winkel zwischen den beiden O-H-Bindungen deren Länge beeinflußt. Berechnet man für einen gegenüber dem Gleichgewichtszustand künstlich kleiner gehaltenen Winkel die optimale Bindungslänge, erhält man einen etwas größeren Wert als im relaxierten Fall, umgekehrt ergibt ein größerer Winkel eine geringfügig kürzere Bindung. Möchte man diese Verknüpfung auch in einem Kraftfeld abbilden, muß man dementsprechend eine Kopplung zwischen dem Bindungswinkel und der Bindungslänge schaffen, was einen Kreuzterm erfordert. Diese Art der Verknüpfung von Freiheitsgraden ist in neueren Kraftfeldern häufig zu finden.
Man findet in der Literatur eine Vielzahl von Kraftfeldern. Manche sind insbesondere für bestimmte Stoffklassen geeignet, wie z.B. AMBER[102,103], welches ein bekanntes Kraftfeld für Proteine, Nukleinsäuren und sonstige organische Moleküle darstellt. Andere, wie z.B. die von Norman L. Allinger und Mitautoren entwickelten Kraftfelder MM2[104], MM3[105–108] und MM4[109–113] verfolgen einen allgemeineren Ansatz, MM3 kann prinzipiell mit allen Elementen des Periodensystems umgehen,[108] jedoch erfordert diese allgemeine Anwendbarkeit, daß zur Beschreibung eines bestimmten Systems unter Umständen fehlende Parameter über allgemeine Näherungsgleichungen aus Daten für andere Systeme abgeschätzt werden müssen. Dadurch kann aber die erreichbare Genauigkeit stark eingeschränkt wer-

den. Daher liegt auch bei den MM2/MM3/MM4-Kraftfeldern das Hauptaugenmerk auf der Beschreibung von organischen Molekülen. Die letztlich nicht perfekt zu erreichende Allgemeinheit stellt - wie weiter oben schon angedeutet - auch einen prinzipiellen Unterschied zu den ab-initio Methoden dar, die im Grundsatz mit allen Elementen in allen Verbindungen umgehen können. Daß diese Aussage in der praktischen Anwendung in dieser Form nicht ganz zu halten ist, wird aus dem bei den einzelnen Methoden in den vorangegangenen Abschnitten Besprochenen klar, als Beispiele seien die gewöhnlich nicht allgemein anwendbaren Basissätze oder die fehlende Beschreibung der Dispersionswechselwirkungen in der DFT genannt.

2.3.1.2 Wassermodelle

Die Fähigkeit, das Verhalten einer großen Anzahl von Wassermolekülen auf realistische Art zu simulieren, ist offensichtlich eine der grundlegenden Anforderungen für eine sinnvolle Simulation eines elektrochemischen Vorgangs in wäßriger Umgebung. Aber auch z.B. in der Biochemie spielt Wasser als Solvens eine entscheidende Rolle.

Durch seine speziellen Eigenschaften im Hinblick auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, aber auch was das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit angeht, stellt das an sich sehr kleine und einfache Molekül eine nicht triviale Aufgabe bei der Beschreibung mittels eines Kraftfeldes dar. Diese Beschreibung muß andererseits aber die o.g. Eigenschaften richtig wiedergeben, damit der spezielle Charakter von flüssigem Wasser, z.B. als Lösungsmittel oder Elektrolyt, in genügender Qualität modelliert werden kann. Weiterhin bringt es die Rolle von Wasser als Lösungsmittel mit sich, daß häufig hunderte oder mehr Moleküle simuliert werden müssen, folglich ist bei Wassermodellen immer auch die Minimierung der benötigten Rechenzeit von Bedeutung, was oft den Einsatz von ab-initio Methoden aussschließt. Daher gibt es eine ganze Reihe von speziellen Kraftfeld-Modellen für Wasser. Die wichtigsten Eigenschaften einiger Vertreter dieser Klasse werden im folgenden kurz vorgestellt.

Viele gebrüchliche Wassermodelle haben zunächst die prinzipielle Gestaltung der intermolekularen Wechselwirkungen als Gemeinsamkeit: Die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen werden gewöhnlich durch Partialladungen modelliert, die über das Coulomb-Potential, Gl. (2.3.1), wechselwirken, während die kürzerreichweitigen attraktiven und repulsiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen i.a. durch ein nur zwischen den Sauerstoffatomen wirkendes Lennard-Jones-Potential, Gl. (2.171), dargestellt werden. Wesentliche Unterschiede gibt es hingegen in der Behandlung der intramolekularen Freiheitsgrade, einfache Wassermodelle beinhalten hier nur eine starre Geometrie, und in der Anzahl, der geometrischen Platzierung und dem Betrag der Partialladungen. In fortgeschrittenen Modellen ist zusätzlich auch oft eine explizite Polarisierbarkeit des Wassers implementiert.

Starre Wassermodelle verzichten auf die Modellierung der intramolekularen Bindungsschwingungen und Verbiegungen, benötigen dafür aber andererseits den geringsten Rechenaufwand. Typische Vertreter sind die TIP3P- und TIP4P-Modelle[114] sowie das SPC[115]- und das darauf aufbauende SPC/E-Modell[116]. Diese Unterscheiden sich v.a. in der Anzahl und Anordnung der Partialladungen, bei den SPC-Modellen und TIP3P wird eine negative Partialladung am Ort des Sauerstoffatoms plaziert, welche von zwei positiven Partialladungen an den Orten der Wasserstoffatome kompensiert wird.

Beim TIP4P-Modell sitzt die negative Partialladung dagegen separat auf der H-O-H-Winkelhalbierenden, vom Sauerstoff weg in Richtung der Wasserstoffatome verschoben. Auch andere Anordnungen, z.B. mit zwei negativen Partialladungen am Ort der freien Sauerstoff-MOs (ST2-Modell[117]), werden eingesetzt.

Die Werte der Partialladungen werden oft so gewählt, daß das Dipolmoment des Moleküls in etwa 2,3 bis 2,6 D beträgt und damit nicht dem Dipolmoment eines einzelnen Wassermoleküls in der Gasphase von 1,85 D, sondern eher den experimentellen Resultaten und Werten aus ab-inito Rechnungen für flüssiges Wasser von etwa 2,9 D nahe kommt, vgl. z.B. die Übersicht in Lit.[118]

Solche statischen Wassermodelle bilden allerdings einige spezielle Eigenschaften, wie z.B. den Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers[118] oder natürlich die entsprechenden Schwingungsspektren, nur schlecht ab. Beeinflussen solche Eigenschaften das Simulationsergebnis, so benötigt man ein flexibles Wassermodell. Hierbei werden meist, wie z.B. im Modell von Toukan und Rahman,[119] die intramolekularen O-H-Streckschwinungen über harmonische Potentialterme, vgl. Gl. (2.173), realisiert. Die H-O-H-Biegung kann über einen entsprechenden harmonischen Winkelterm oder äquivalent über einen zusätzlichen, keiner realen Bindung entsprechenden H-H-Abstandsterm realisiert werden.

Für Fragestellungen, bei denen zu erwarten ist, daß die Polarisierbarkeit der Wassermoleküle eine wichtige Rolle spielt, also z.B. die Solvatisierung von Ionen oder die Simulation von Phasengrenzen, wurden entsprechende, polarisierbare Wassermodelle entwickelt, z.B. Lit.[120–122] Diese können durchaus auf einfacheren Modellen aufbauen wie das SPC-Fw-Modell von Wu et al.[118] oder das auf dem Toukan-Rahman-Modell beruhende polarisierbare Wasser von Walbran und Kornyshev.[123] Die Realisierung kann z.B. über induzierte Dipole entlang der O-H-Bindungen (NCC-Modell[124]), über variable Partialladungen oder wie beim in Abschnitt 3.2 diskutierten Modell von Walbran und Kornyshev über eine speziell bewegliche, zusätzliche Partialladung im Molekül erfolgen.

Sind Diffusion, Grenzflächen und Solvatisierungseigenschaften für die durchzuführenden Simulationen von großer Bedeutung, so wird nach dem eben Gesagten klar, daß ein polarisierbares und flexibles Wassermodell verwendet werden sollte. Da dies insbesondere für den Protonentransfer innerhalb von Flüssigwasser und natürlich auch die Simulation der Phasengrenze zur Elektrode zutrifft, wird für alle Simulationen im Rahmen dieser Arbeit das Modell von Walbran und Kornyshev[123] verwendet. Übersichten und Vergleiche zu den verschiedenen Wassermodellen findet man z.B. im Buch von Leach[21] und in Lit.[118,125]

2.4 Molekulardynamik

Die bisher vorgestellten ab-initio Methoden erfüllen alle die Aufgabe, gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung zu gegebenen Positionen der Atomkerne die zugehörige elektronische Struktur und die entsprechenden Energien zu berechnen. Neben der reinen Energieberechnung können sie auch dazu verwendet werden, die Struktur von Molekülen oder Festkörpern zu optimieren, jedoch liefert eine solche Optimierung streng genommen nur eine Struktur, wie sie bei 0 K zu erwarten ist. Möchte man die Dynamik molekularer Systeme simulieren und dabei keine weiteren Annahmen treffen, so ist für das Gesamtsystem

die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{\mathbf{H}}\,\Psi = \imath\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{2.177}$$

zu lösen. Durch das Lösen des quantenmechanischen Problems auch für die Kerne ist es möglich, Aussagen über Eigenschaften wie die Nullpunktsbewegung der Kerne oder das Auftreten von Tunneleffekten zu machen. Jedoch kann man durch entsprechende Abschätzungen zeigen, daß solche Quanteneffekte für alle Elemente außer Wasserstoff bei den in der Chemie relevanten Fragestellungen weitestgehend vernachlässigbar sind. Dagegen ist aus vielen Beispielen bekannt, daß Reaktionen unter Beteiligung von Wasserstoffatomen einen deutlichen Isotopeneffekt zeigen, d.h. diese Reaktionen unterliegen einem deutliche Einfluß des Tunneleffekts auf die Dynamik der Reaktion.

2.4.1 Klassische Molekulardynamik

Verzichtet man dagegen zunächst auf die Modellierung dieser quantenmechanischen Eigenschaften der Atomkerne, so kann die Dynamik der Kernbewegung gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung, vgl. Abschnitt 2.2.1, als Bewegung klassischer Teilchen auf der durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Kerne und die elektronische Struktur erzeugten Potentialhyperfläche (PES) betrachten (Gl. (2.19)), siehe auch Gl. (2.8) ff. Dazu benötigt man Techniken, die es erlauben, die Berechnung der Wechselwirkungsenergien, etwa nach dem Coulomb'schen Gesetz und den im Abschnitt 2.3 vorgestellten Kraftfeldern, mit der Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen nach Newton zu kombinieren. Die zu lösende Bewegungsgleichung ist im Prinzip direkt dem zweiten Newton'schen Gesetz entnehmbar, $F = m{\cdot}a$ läßt sich unter Verwendung von $a = \frac{d^2r}{dt^2}$ für die Beschleunigung und $F = -\frac{dV}{dr}$ für die Berechnung der Kraft aus der Steigung der potentiellen Energie als Differentialgleichung

$$-\frac{1}{m}\frac{dV}{dr} = \frac{d^2r}{dt^2} \tag{2.178}$$

formulieren. Kennt man die Ableitung der potentiellen Energie nach allen Koordinaten, so ist das dritte Newton'sche Gesetz (Actio gleich Reactio) und damit die Berechnung aller relevanten Kräfte relativ leicht zu realisieren, während die Lösung von Gl. (2.178) ein i.a. durch die Kopplung der Teilchenbewegungen durch die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander sehr komplexes Vielteilchenproblem darstellt. Dieses ist nur in sehr einfachen Modellfällen wie etwa harten Kugeln, die nur durch vollelastische Stöße wechselwirken, analytisch handhabbar.
Für alle komplizierteren Fälle benötigt man demgemäß ein effizientes und stabiles numerisches Verfahren zur Lösung von Gl. (2.178), d.h. eine Möglichkeit, aus den mittels Kraftfeldern oder anderen Methoden berechenbaren Kräften und den vorhandenen Koordinaten der Atome den zeitlichen Verlauf ihrer Bewegung zu berechnen, man spricht hierbei von einer Trajektorie. Die numerische Berechnung einer solchen Trajektorie, d.h. die näherungsweise Lösung von Gl. (2.178), wird i.a. als Integration der Differentialgleichung bezeichnet. Für die zugehörige Simulationsmethode, also die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Bewegungen innerhalb eines Systems aus vielen, miteinander über Wechselwirkungen gekoppelten Atomen, verwendet man den Begriff *Molekulardynamik* (MD). Je

nachdem, ob die Wechselwirkungen innerhalb des Systems mittels Kraftfeldern beschrieben werden oder über quantenchemischer Methoden berechnet werden, spricht man von *klassischer MD* oder *ab-initio MD* (AIMD).
Damit die mittels eines numerischen Verfahrens berechneten Trajektorien sowohl zur Auswertung physikalischer Größen über Ensemblemittelwerte nach den aus der statistischen Mechanik bekannten Formeln als auch zur Analyse dynamischer Vorgänge geeignet sind, müssen sie einige Anforderungen erfüllen:

- Energieerhaltung: Eine Simulation im mikrokanonischen Ensemble (N, V, E konstant) muß die Gesamtenergie des Systems erhalten.
- Übereinstimmung mit der analytischen Lösung: Für solche Fälle, in denen eine analytische Beschreibung der Lösung von Gl. (2.178) möglich ist, sollte die numerische Lösung mit dieser möglichst gut übereinstimmen.
- Zeitliche Umkehrbarkeit: Die Trajektorien sollten nicht von der zeitlichen Verlaufsrichtung abhängen, d.h. eine „Rückwärtsintegration“ in negativer zeitlicher Richtung sollte wieder zum Ausgangspunkt zurückführen.

Insbesondere der zweite Punkt ist stark von der Genauigkeit des numerischen Verfahrens abhängig und kann in jedem Fall nur über eine beschränkte zeitliche Länge der Trajektorie erfüllt werden, da sich ab einem gewissen Punkt zwangsweise die numerischen Abweichungen so aufsummieren, daß sie auf den beobachtbaren Verlauf Einfluß nehmen. Für eine ausführliche Diskussion sei auf das Buch von Allen und Tildesley[100] verwiesen.
Ein bewährter Ansatz zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen ist die Methode der finiten Differenzen. Hierbei wird versucht, den gesuchten zeitlichen Verlauf einer Größe dadurch zu erhalten, daß man diese z.B. in eine Taylorreihe entwickelt, mit welcher ausgehend vom Zustand zu einem Zeitpunkt t die Größe zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ berechnet werden kann. Dieser neue Zustand ist dann der Ausgangspunkt für die nächste Iteration usw. Entscheidend für den rechnerischen Aufwand und die erreichbare Präzision ist hierbei die Wahl des Zeitschrittes Δt, welcher bestimmt, in welchem Abstand auf der physikalischen Trajektorie die diskreten Punkte berechnet werden.
Für ein System aus mehreren Atomen unter den o.a. Annahmen, d.h. insbesondere der Born-Oppenheimer-Näherung und der Gültigkeit der klassischen Bewegungsgleichungen, kann eine solche Taylorreihe folgendermaßen angesetzt werden:

$$\begin{aligned} r(t+\Delta t) &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\Delta t)^i}{i!} \frac{\partial^i r(t)}{\partial t^i} && (2.179)\\ &= r(t) + \Delta t v(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} a(t) + \frac{(\Delta t)^3}{6} \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \dots \\ v(t+\Delta t) &= v(t) + \Delta t\, a(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \dots && (2.180)\\ a(t+\Delta t) &= a(t) + \Delta t \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \dots && (2.181) \end{aligned}$$

Hierbei steht wie oben der Vektor r für die Koordinaten aller Atome, v für die zugehörigen Geschwindigkeiten und a für die Beschleunigungen. Optimaler Weise erfolgt nur die

Berechnung von $r(t+\Delta t)$ und $v(t+\Delta t)$ nach obigem Reihenansatz, während $a(t+\Delta t)$ mittels physikalischer Zusammenhänge (Kraftfeld) allein aus den neuen Koordinaten berechnet werden kann. Zur praktischen Anwendung muß nun noch entschieden werden, an welcher Stelle die obigen Reihen abgebrochen werden sollen, und wie eine numerisch stabile Implementierung erfolgen soll.
Einige der gebräuchlichsten Ansätze hierfür sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Eine Möglichkeit, eine bessere Beschreibung als durch eine bloßes Abbrechen der Reihe aus Gl. (2.179) zu erhalten, besteht darin, daß neben der Information über die aktuellen Koordinaten auch die Koordinaten aus dem vorhergehenden Schritt einbezogen werden. Damit erhält man mit Gl. (2.179):

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} a(t) + \frac{(\Delta t)^3}{6}\frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \frac{(\Delta t)^4}{24}\frac{\partial^4 r(t)}{\partial t^4} + .. \quad (2.182)$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - \Delta t v(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} a(t) - \frac{(\Delta t)^3}{6}\frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + \frac{(\Delta t)^4}{24}\frac{\partial^4 r(t)}{\partial t^4} + .. \quad (2.183)$$

Addition der Gl. (2.182) und (2.183) sowie Abbruch nach dem 3. Glied ergibt dann:

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 a(t). \quad (2.184)$$

Man erhält also eine Methode 4. Ordnung (da dies die niedrigste vernachlässigte Potenz ist), benötigt aber weder die Geschwindigkeiten noch Terme 3. Ordnung explizit. Dieser Algorithmus geht auf Verlet[126] zurück und ist trotz mancher Nachteile bis heute in Gebrauch. Gegenüber den Anfangszeiten der Computerchemie ist heutzutage der erhöhte Speicheraufwand durch das Einbeziehen der Koordinaten aus dem vorherigen Schritt eher vernachlässigbar, schwerer wiegt jedoch, daß durch den Wegfall der Geschwindigkeitsterme diese Information auch nicht mehr zur Berechnung der kinetischen Energie zu Verfügung steht. Werden die Momentangeschwindigkeiten explizit benötigt, kann man sie natürlich näherungsweise aus finiten Differenzen berechnen:

$$v(t) = \left(r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)\right)/2\Delta t. \quad (2.185)$$

Daneben steht beim Start der numerischen Integration i.a. nur ein Satz von Anfangskoordinaten $r(t_0)$ zur Verfügung, die Information $r(t_0-\Delta t)$ fehlt. Diese können natürlich über die (wenn vorhanden) Anfangsgeschwindigkeiten und Kräfte aus einer geeigneten Näherung abgeschätzt werden. Der schwerwiegendste Nachteil des Verlet-Algorithmus besteht jedoch in seinem vergleichsweise ungünstigen numerischen Verhalten: zur Differenz zweier relativ großer Terme, also $2r(t) - r(t-\Delta t)$ wird ein sehr kleiner Term, $(\Delta t)^2 a(t)$, wobei typische Werte für den Zeitschritt im Bereich 10^{-14}s liegen, addiert. Dies kann durch die systembedingte Ungenauigkeit der Operation im Rechner zu einem relativ instabilen numerischen Verhalten führen.[100]
Ein formal-mathematisch äquivalentes, allerdings numerisch günstigeres Integrationsschema ist der sogenannte Bocksprung-Algorithmus[127,128] (*leap-frog scheme*):

$$v(t+\frac{1}{2}\Delta t) = v(t-\frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t\, a(t) \quad (2.186)$$

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \Delta t\, v(t+\frac{1}{2}\Delta t) \quad (2.187)$$

Aus den Gleichungen (2.186) und (2.187) wird auch die Herkunft der Bezeichnung klar: Ausgehend von der Information über die Geschwindigkeiten einen halben Zeitschritt vor der aktuellen Zeit berechnet man zunächst die Geschwindigkeit für den Zeitpunkt eines halben Zeitschrittes später. Mit dieser Information lassen sich dann ausgehend von den aktuellen Koordinaten die Koordinaten für den nachfolgenden Zeitschritt berechnen. Die Informationen über Geschwindigkeit und Ort sind also hier asynchron, sie überholen sich wechselseitig; wenn man sich noch vor Augen führt, daß $v(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ als Hilfsmittel zur Berechnung der neuen Orte benötigt wird und umgekehrt $a(t)$, illustriert das Bild der Bocksprünge das Vorgehen sehr plastisch.
Der Bocksprung-Algorithmus enthält im Gegensatz zum Verlet-Algorithmus nicht die numerisch kritischen Differenzen großer Zahlen. Aber auch hier stehen die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t nicht direkt zur Verfügung, um etwa die kinetische Energie zu bestimmen. Man kann diese aber leicht via

$$v(t) = \frac{1}{2}\left(v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + v(t - \frac{1}{2}\Delta t)\right) \tag{2.188}$$

berechnen. Einen Vergleich der Leistungsfähigkeit des Bocksprung- mit dem Verlet- und einem weiteren Algorithmus findet man in Lit.[129]
Auch das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Integrationsschema ist formalmathematisch äquivalent zum Verlet-Algorithmus, die sogenannte Geschwindigkeits-Version des Verlet-Algorithmus[130] (*velocity Verlet scheme*) bietet aber gleichfalls numerische und praktische Vorteile gegenüber diesem. Die neuen Ortskoordinaten lassen sich hier direkt aus den aktuellen Positionen, Geschwindigkeiten und Kräften berechnen:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t\, v(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 a(t) \tag{2.189}$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}\Delta t\,(a(t) + a(t + \Delta t)) \tag{2.190}$$

Um eine speichersparende Implementierung zu erreichen, ist es günstig, wenn zur Berechnung der aktuellen Geschwindigkeit nicht die Beschleunigungen aus dem vorigen Zeitschritt zusammen mit den aktuellen Beschleunigungen vorgehalten werden müssen, so wie es nach Gl. (2.190) geschehen müsste. Man kann die neue Geschwindigkeit aber auch leicht in zwei Schritten berechnen, indem man nach der Berechnung der neuen Koordinaten zuerst die alten Beschleunigungen für

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}\Delta t\, a(t)$$

nutzt und die alten Geschwindigkeiten mit diesem Wert überschreibt. Den Zwischenwert überschreibt man dann in einem 2. Schritt nach der Berechnung der neuen Beschleunigungen mit

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t\, a(t + \Delta t).$$

Der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus hat gegenüber der Originalversion des Verlet-Algorithmus mehrere Vorteile: Die Geschwindigkeiten zum jeweiligen Zeitpunkt stehen direkt zur Auswertung zur Verfügung, man benötigt nur die Informationen aus dem unmittelbar vorangehenden Zeitschritt zur Berechnung der neuen Koordinaten und die numerischen Nachteile des Verlet-Algorithmus werden auch hier vermieden.

Wie oben schon angedeutet, ist neben der Wahl eines geeigneten Integrationsalgorithmus der Wert des Zeitschrittes Δt von entscheidender Bedeutung für die Qualität einer MD-Simulation. Idealerweise sollte er so gewählt sein, daß diese Wahl die aus der Simulation gewonnenen Ergebnisse nicht beeinflußt. Kritisch hierbei sind insbesondere Bereiche der zugrundeliegenden PES mit starker Krümmung, da hier zu große Änderungen der Raumkoordinaten der beteiligten Atome während eines zu lange gewählten Zeitschrittes dazu führen, daß nicht-vernachlässigbare Sprünge im Verlauf der Kräfte und Energien auftreten. Diese können wiederum zu einem nicht-physikalischen Verhalten des Systems führen, z.B. kann die Anforderung der Energieerhaltung nicht mehr erfüllt werden oder nicht-physikalische Änderungen in den Kräften können entsprechende Richtungsänderungen nach sich ziehen, wodurch die Simulation wertlos wird.

Andererseits kann der Zeitschritt natürlich nicht beliebig kurz gewählt werden, weil ansonsten der Aufwand für eine Trajektorie zu hoch wird. Im allgemeinen hat eine MD-Trajektorie eine gewisse Mindestlänge, die je nach Problemstellung z.B. von der Zeitskala der zu beschreibenden Reaktion oder für die Bestimmung thermodynamischer Größen von der angestrebten Qualität der Statistik abhängt, da ja die wesentlichen Bereiche des Phasenraumes erkundet werden müssen. Typische Trajektorienlängen reichen etwa vom zweistelligen Picosekundenbereich bis zu Nanosekunden (10^{-11} s - 10^{-9} s). Als Faustregel für eine ausreichend genaue Integration sollte der Zeitschritt etwa eine Größenordnung kleiner als die Periode der schnellsten Bewegung im System gewählt sein.[21] Werden diese explizit simuliert, sind i.a. die Bindungsschwingungen innerhalb der Moleküle die schnellsten Bewegungen in einem molekularen System, typische Werte für den dazu erforderliche Zeitschritt bewegen sich entsprechend in der Größenordnung von Bruchteilen von Femtosekunden (10^{-15} s). Damit muß man allerdings schon in der Größenordnung von Millionen Integrationen durchführen, um auf eine Trajektorienlänge im Bereich einer Nanosekunde zu kommen.

Sieht man aus chemisch-physikalischen Überlegungen solche schnellen intramolekularen Bewegungen als irrelevant für die zu beantwortende Fragestellung an, bietet es sich natürlich an, die entsprechenden Freiheitsgrade künstlich einzuschränken, also beispielsweise die Länge von bestimmten Bindungen konstant zu halten, um damit dann den Zeitschritt entsprechen länger wählen zu können. Kann man intramolekulare Bewegungen im Extremfall gänzlich vernachlässigen, lassen sich die Moleküle im System dementsprechend als feste Körper mit drei Translationsfreiheitsgraden und Rotation um den Schwerpunkt beschreiben. Technisch erfordert dies die Einführung von Randbedingungen in die Simulation (*constraint MD*) und spezielle Algorithmen, die bekanntesten sind der SHAKE- und der RATTLE-Algorithmus. Da diese allerdings innerhalb des in dieser Arbeit entwickelten Modells nicht verwendet werden, sei an dieser Stelle auf die Behandlung in den entsprechenden Büchern[21,22,100] verwiesen.

2.4.2 Bestimmung dynamischer und thermodynamischer Eigenschaften

Ist man am dynamischen Verlauf eines Vorganges auf molekularer Ebene interessiert, erhält man aus MD-Simulationen prinzipiell direkt die gewünschten Daten, vorausgesetzt der Vorgang läuft so schnell ab, daß er innerhalb der simulierten Zeitspanne beobacht-

bar ist. Einschränkend wirkt aber, daß die gewöhnlich verwendeten Kraftfelder, siehe Abschnitt 2.3, nur statische Bindungen beschreiben können, Reaktionen und damit eine Änderung der Bindungsverhältnisse erfordern entweder die Anwendung von ab-initio MD Methoden, vgl. Abschnitt 2.4.3, oder spezielle reaktive Kraftfelder, auf die in Abschnitt 2.4.5 noch näher eingegangen wird. Hat man eine geeignete Beschreibung der Wechselwirkungen und gegeben, können Reaktionsverläufe oder etwa Änderungen der Geometrie bei komplizierten Strukturen wie Enzymen simuliert werden. Allerdings muß man beachten, daß die makroskopisch zu beobachtende Kinetik eines Vorganges ein statistisches Mittel aus sehr vielen mikroskopischen Prozessen darstellt, um also verläßliche kinetische Daten zu gewinnen, muß eine ausreichende Anzahl an Trajektorien simuliert werde und auf geeignete Weise eine Statistik erstellt werden.
Auch der beobachtbare thermodynamische Makrozustand eines Systems wird durch meist sehr viele Mikrozustände auf molekularer Ebene realisiert. Makroskopisch kann er jedoch durch wenige Zustandsvariablen, z.B. durch die Vorgabe von N, V und T, also der Stoffmenge, des Volumens und der Temperatur, vollständig charakterisiert werden, theoretisch sind die anderen makroskopischen Eigenschaften nach den Gesetzen der Thermodynamik daraus bestimmbar. Mittels Simulationstechniken auf molekularer Ebene, also z.B. MD-Simulationen oder etwa Monte-Carlo (MC) Methoden, könne jedoch keine makroskopischen Stoffmengen simuliert werden. Auf die MC Methoden wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen, gute Beschreibungen finden sich in verschiedenen Lehrbüchern, wie etwa u.a. in Lit.[21,22,100] Man benötigt also Methoden, um aus Simulationen beschränkter mikroskopischer Stoffmengen und kurzer zeitlicher Länge Aussagen über thermodynamische Größen zu gewinnen.
Der Zustand eines Systems aus N mikroskopischen Teilchen läßt sich durch die Angabe von $3N$ Raumkoordinaten und $3N$ Impulskoordinaten beschreiben; eine Trajektorie der zeitlichen Entwicklung des Systems verläuft also in einem $6N$-dimensionalen Raum, dem sogenannten *Phasenraum*. Ein Punkt aus diesem Raum sei im folgenden mit Γ bezeichnet. Könnte man eine Simulation durchführen, deren zugehörige Trajektorie alle Punkte des Phasenraumes durchläuft, würden dabei alle für das System möglichen Energiezustände angenommen und man könnte mit diesen Daten die Zustandssumme Q direkt berechnen, z.B. für ein System bei konstanter Stoffmenge, Volumen und Temperatur nach

$$Q = \sum_{\Gamma} \mathrm{e}^{-E(\Gamma)/kT} \,. \tag{2.191}$$

Daraus wiederum lassen sich wiederum alle relevanten Größen nach den aus der statistischen Thermodynamik bekannten Gesetzen direkt berechnen. Eine solche fiktive Trajektorie heißt *ergodisch*, die Resultate wären unabhängig vom Ausgangspunkt. Gleichwohl ist klar, daß eine solche Simulation für nahezu jedes etwas komplexere, praktisch relevante System nicht in endlicher Zeit durchführbar ist.
Dennoch kann man Aussagen über thermodynamische Größen aus Computersimulationen endlicher Länge gewinnen. Dazu versucht man, mit der Simulation eine repräsentative Teilmenge von Punkten des Phasenraumes abzudecken, die nach der zugehörigen physikalischen Wahrscheinlichkeitsdichte p verteilt sind. Eine solche Teilmenge wird als *Ensemble* bezeichnet. Wählt man wieder konstante N, V und T als Bedingungen, so ist die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte die der bekannten Boltzmann-Verteilung:

$$p(E(\Gamma)) \sim \mathrm{e}^{-E(\Gamma)/kT} \,. \tag{2.192}$$

Mittels einer Standard-MD-Simulation erhält man eine Satz zeitlich korrelierter Punkte konstanter Energie aus dem Phasenraum; eine Monte-Carlo-Simulation generiert per Konstruktion der Methode Boltzmann-verteilte Punkte, allerdings fehlen hier die Informationen über die Impulse, es sind also nur solche Größen aus einer Standard-MC-Simulation bestimmbar, die ohne deren Kenntnis berechnet werden können. Den Schlüssel zur Berechnung des Erwartungswertes einer thermodynamischen Größe X aus diesen Daten stellt die *Ergodenhypothese* dar:

$$\langle X\rangle = \langle X\rangle_{\text{Ensemble}} = \lim_{M\to\infty}\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} X(\Gamma_i) = \langle X\rangle_{\text{Zeit}} = \lim_{t_f\to\infty}\frac{1}{t_f}\int_0^{t_f} X(\Gamma(t))\,dt, \qquad (2.193)$$

wobei M für die Größe des Ensembles steht. Somit sind in der Grenze einer unendlich langen Trajektorie und eines unendlich großen Ensembles Zeit- und Ensemblemittelwert gleich dem wahren Erwartungswert der Observablen. Aus einer MC-Simulation läßt sich durch direkte Mittelung $\langle X\rangle_{\text{Ensemble}}$ und aus einer MD-Simulation ebenso $\langle X\rangle_{\text{Zeit}}$ bestimmen, allerdings sind in beiden Fällen $M \to \infty$ bzw. $t_f \to \infty$ natürlich in der Realität nicht erreichbar. Gleichwohl konvergiert der Wert für viele Observablen in Abhängigkeit von ihrer Natur auch schon nach endlich vielen Simulationsschritten in genügender Weise. Die Abhängigkeit der Konvergenz von der Natur der gesuchten Observablen soll im folgenden etwas genauer erklärt werden. Betrachtet man die innere Energie U im NVT-Ensemble, so findet man folgenden Zusammenhang zur Zustandssumme des Systems:

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{kT^2}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V. \qquad (2.194)$$

Setzt man an dieser Stelle Gl. (2.191) ein, ergibt sich mit den oben eingeführten Bezeichnungen unter Vernachlässigung von Integrationskonstanten

$$\begin{aligned} U &= \frac{kT^2}{Q}\sum_{i=1}^{M}\frac{\partial}{\partial T}\,\mathrm{e}^{-E(\Gamma_i)/kT} \\ &= \sum_{i=1}^{M} E(\Gamma_i)\frac{\mathrm{e}^{-E(\Gamma_i)/kT}}{Q} \\ &\underset{\text{Gl.2.192}}{=} \sum_{i=1}^{M} E(\Gamma_i)p(\Gamma_i). \end{aligned} \qquad (2.195)$$

Ganz analog erhält man für die freie Energie A durch geschicktes Erweitern

$$\begin{aligned} A &= -kT\ln Q = kT\ln\frac{1}{M}\frac{\sum_{i=1}^{M}\mathrm{e}^{-E(\Gamma_i)/kT}\,\mathrm{e}^{E(\Gamma_i)/kT}}{Q} \\ &\underset{\text{Gl.2.192}}{=} -kT\ln M + kT\ln\sum_{i=1}^{M}\mathrm{e}^{E(\Gamma_i)/kT}\,p(\Gamma_i). \end{aligned} \qquad (2.196)$$

Damit ist klar, daß sich zwar die innere Energie U als normaler Mittelwert berechnen läßt, für den aufgrund der Form von $p(\Gamma_i)$ die Bereiche des Phasenraumes mit niedriger

Energie entscheidend sind. Diese Zustände werden sowohl von MD- als auch von MC-Simulationen i.a. hinreichend gut abgedeckt, d.h. sie treten bei endlichen Temperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Simulation auf. Damit wird der aus der Simulation berechnete Mittelwert von U gewöhnlich schnell gegen den „wahren“ Erwartungswert von U konvergieren. Dagegen sind für den Wert der freien Energie auch Bereiche des Phasenraumes mit hoher Energie mit entscheidend, diese besitzen zwar nur eine geringe Wahrscheinlichkeit, die Energie geht hier aber exponentiell ein. Diese Bereiche des Phasenraumes entsprechen z.B. Zuständen, in denen sich Moleküle wesentlich näher sind, als dies im Gleichgewicht zu erwarten ist, und damit eine hohe Abstoßungsenergie zwischen ihnen auftritt. Solche Zustände werden jedoch in Standard-MC und MD-Simulationen kaum angenommen, daher ist hier eine unbefriedigende Konvergenz des Mittelwerts von A zu erwarten.

Der eben gezeigte Zusammenhang gilt allgemeiner, „mechanische“ Größen wie die innere Energie, Druck, Enthalpie etc. hängen funktionell von der Ableitung der Zustandssumme ab und sind damit gut als Mittelwert aus einer MD oder MC-Simulation zu gewinnen. „Thermische“ oder „entropische“ Größen wie die freie oder die Gibbs'sche Energie, welche mit der Entropie des Systems verbunden sind, sind hingegen direkt von der Zustandssumme abhängig und erfordern i.a. eine Simulationstechnik, die den gesamten Phasenraum abdeckt, was von gewöhnlichen MC oder MD-Simulationen nicht erwartet werden kann. Eine solche Technik stellt z.B. das *umbrella sampling*[131] dar. Details hierzu finden sich in den Lehrbüchern der statistischen Thermodynamik und z.B. in Lit.[21,22,100]

Wie schon erwähnt, erhält man bei einer Simulation mit Standard-MD Technik eine Trajektorie, die innerhalb der numerischen Grenzen der Methode bei konstanter Gesamtenergie durchlaufen wird. Daher ist das *mikrokanonische* oder NVE-Ensemble das natürliche Ensemble der Molekulardynamik. Da bei Monte-Carlo Simulationen Zustandsänderungen mit einer Wahrscheinlichkeit von $e^{-\Delta E/kT}$ ablaufen, ergibt sich auf ebenso natürliche Weise ein Ensemble mit Boltzmann-verteilten Energiezuständen, d.h. Standard-MC-Simulationen erzeugen ein *kanonisches* oder NVT-Ensemble. Weitere häufig gebrauchte Ensembles sind das *isotherm-isobare* oder NPT-Ensemble und das *großkanonische* oder μVT-Ensemble.

Dabei sind die MD und MC-Simulationsmethoden nicht auf das jeweilige natürliche Ensemble beschränkt, sondern man kann mittels geänderten Simulationsalgorithmen auch mit anderen Ensembles arbeiten. So wird z.B. das NVT-Ensemble sehr häufig bei MD-Simulationen verwendet, da es den realistischen Laborbedingungen oft am nächsten kommt. Die konstante Temperatur in der MD kann mit Hilfe von Thermostaten erreicht werden, vgl. dazu Abschnitt 2.4.4. Auch NPT und sogar μVT-MD Simulationen sind mit Hilfe spezieller Techniken möglich. Bei den MC-Simulationstechniken ist u.a. die großkanonische Variante weit verbreitet.

Eine erwähnenswerte Einschränkung bei der statistisch-thermodynamischen Auswertung von MD-Simulationen liegt darin begründet, daß die von der Simulation generierten Konfigurationen zeitlich korreliert sind. Dies beeinträchtigt jedoch die statistische Mittelung über thermodynamische Größen, man benötigt zu diesem Zweck hinreichend unabhängige Punkte im Phasenraum. Dies bedeutet, daß hierfür nur Punkte verwendet werden können, die zeitlich weiter als die sog. Korrelationszeit auseinander liegen. Andererseits bedeutet ein zu großer zeitlicher Abstand natürlich einen unnötigen Verlust von Informationen, man muß hier also einen geeigneten Wert bestimmen.

2.4.3 Ab-initio MD

Die den klassischen MD-Simulationen zugrundeliegenden Kraftfelder, vgl. Abschnitt 2.3 haben natürlich den großen Nachteil, u.U. nur in recht engen Grenzen für Situationen geeignet zu sein, für die sie nicht angefittet wurden. Weiterhin ist wie weiter oben schon erwähnt die Beschreibung chemischer Reaktionen, also dem Bruch von Bindungen und ihrer Neubildung, i.a. außerhalb des Rahmens ihrer Fähigkeiten, hierfür benötigt man spezielle reaktive Kraftfelder, siehe Abschnitt 2.4.5. Diese sind aber wiederum gewöhnlich auch daran gebunden, daß zunächst speziell Daten für den zu beschreibenden Vorgang angefittet werden müssen. Daher gibt es viele Anwendungen, für die es von großem Vorteil ist, wenn man die Vorteile der Simulation der Dynamik eines Vorganges mittels MD mit einer ab-initio Beschreibung der elektronischen Struktur und damit der Born-Oppenheimer PES kombinieren kann.
Der direkte und naheliegende Ansatz hierzu ist dementsprechend auch als *Born-Oppenheimer* Molekulardynamik (BOMD) bekannt. Hier wird einer der oben beschriebenen Integrationsansätze für die Bewegungsgleichungen, vgl. Abschnitt 2.4.1, mit der Berechnung einer konvergierten Wellenfunktion (oder äquivalent Elektronendichte bei der Verwendung von DFT-Methoden) für die Elektronen in jedem Integrationsschritt gekoppelt. Diese liefert die benötigten Energien und Kräfte, die dann wieder wie im Fall der klassischen MD zur Lösung der Bewegungsgleichungen verwendet werden.
Ein Nachteil dieser Methode ist, daß nicht vollständig konvergierte Wellenfunktionen dazu führen, daß Kernbewegungen künstlich gebremst werden.[22] Die daraus resultierenden hohen Anforderungen an die Konvergenz der ab-initio Elektronenstrukturmethode tragen natürlich weiterhin zum sehr hohen Aufwand für diese Methode bei, welcher ihren Einsatz für viele Zwecke unmöglich macht.
Obgleich sie immer noch wesentlich aufwendiger als eine klassische MD-Simulation ist, kann die *Car-Parrinello* Molekulardynamik[132] (CPMD) dieses Problem auf elegante Art teilweise umgehen. Bei dieser Methode wird nur im ersten Simulationsschritt mittels DFT-Techniken eine konvergierte Elektronenstruktur berechnet. Den Parametern der dafür verwendeten Orbitale wird dann für eine Behandlung als Freiheitsgrade *innerhalb* der Simulation der Dynamik des Systems eine *fiktive* Masse zugeordnet. Die Behandlung dieser fiktiven Freiheitsgrade erfordert zwar eine allgemeinere Formulierung der Bewegungsgleichungen, prinzipiell können aber die in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Verfahren zur numerischen Integration auch hier verwendet werden. Die Orthogonalität der Orbitale kann dabei als Randbedingung erzwungen werden.
Die Vorteile der CPMD gegenüber der BOMD liegen v.a. im deutlich reduzierten Aufwand und einem guten numerischen Verhalten, da sich auftretende Fehler oft in günstiger Weise gegenseitig aufheben. Dennoch sind die erreichbaren Längen der Trajektorien durch den im Vergleich zur klassischen, kraftfeldbasierten MD immer noch wesentlich kürzer, anstelle von Nanosekunden können hier auch in Systemen, in denen nur relativ leichten Elemente vorkommen wie etwa bei Wasser, nur Trajektorienlängen in der Größenordnung von einigen 10 ps erreicht werden, vgl. etwa Lit.[133–135] Dies liegt teilweise auch daran, daß der Zeitschritt oft kleiner als bei analogen Simulationen mit klassischen Techniken gewählt werden muß. Dennoch hat sich die CPMD Methode auf verschiedenen Feldern als sehr erfolgreich erwiesen, gerade auch im Bereich des Protonentransfers innerhalb flüssigen Wassers, siehe z.B. die Arbeiten von Tuckerman et al.,[136–138] wurden wichtige Resultate

erzielt.
Allerdings enthält die Methode mit der fiktiven Masse wieder einen empirisch zu bestimmenden Parameter, dessen Wahl stark vom betrachteten System abhängig ist. Sein Wert sollte so gewählt werden, daß er innerhalb eines Bereiches liegt, in dem die Ergebnisse der Simulation nicht von der konkreten Wahl abhängen. Hierbei haben sich besonders Metalle, Halbleiter und das Wasserstoffatom als problematisch herausgestellt. Der typische Wertebereich der fiktiven Masse liegt bei einigen hundert a.u., dies ist schon relativ nahe am Proton mit 1836 a.u., was zu Kopplungen zwischen Kern- und fiktiven Orbital-Freiheitsgraden führen kann.
Insbesondere bei Simulationen der Struktur von flüssigem Wasser oder des Protonentransfers darin hat sich die Wahl der fiktiven Masse als kritisch erwiesen. Wird sie im falschen Bereich gewählt, so sind die aus der Simulation gewonnenen Struktureigenschaften des Wassers künstlich von ihr abhängig[133] und nicht in Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten. Allerdings erhält auch mit einer „korrekten“ Wahl der fiktiven Masse eine zu geringe Selbstdiffusion und eine Überbetonung der inneren Struktur des Wassers.[133] Dies beeinflußt natürlich auch CPMD-Simulationen des Protonentransfers innerhalb von Wasser, hier wurden ältere Simulationen mit einer fiktiven Masse im falschen Bereich durchgeführt.[135] Weiterhin wurde gezeigt, daß bei Simulationen von flüssigem Wasser auch die Wahl des verwendeten Austausch-Korrelations-Funktionals einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse hat, die häufig verwendeten Funktionale BLYP, PBE und TPSS, vgl. Abschnitt 2.2.4, führen gleichfalls zu einer Überbetonung der inneren Struktur und einer zu trägen Dynamik, so daß die CPMD bislang noch nicht als „black-box“-Methode für kondensierte Systeme angesehen werden kann.[134]

2.4.4 Molekulardynamik bei konstanter Temperatur

Das natürliche Ensemble für eine Molekulardynamik-Simulation ist das mikrokanonische oder NVE-Ensemble. Für viele Fragestellungen an dynamische Simulationen wäre es allerdings wünschenswert, wenn bei einer vorgegebenen, konstanten Temperatur, d.h. im kanonischen oder NVT-Ensemble, simuliert werden könnte, z.B. da dies oft den im Labor herrschenden Bedingungen entspricht oder weil die Dynamik eines Vorganges bei verschiedenen, vorgegebenen Temperaturen untersucht werden soll.
Dies ist im NVE-Ensemble nicht möglich, da bei konstanter Gesamtenergie durch

$$E_{ges} = \mathcal{V}(R) + \mathcal{T}(P)$$

der Wert der kinetischen Energie $\mathcal{T}(P)$ praktisch durch den Wert der potentiellen Energie zur jeweiligen Zeitpunkt festgelegt ist. Damit steht aber auch die Temperatur des Systems fest, da bei einem System aus N Teilchen nach dem Gleichverteilungssatz der Thermodynamik

$$\mathcal{T}(P) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\frac{P_i^2}{m} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} k_B T(3N - N_c) \tag{2.197}$$

gilt. Hierbei stehen P_i und v_i für den Impuls- bzw. Geschwindigkeitsbetrag der Teilchen, k_B für die Boltzmann-Konstante und N_c bezeichnet die Anzahl der Randbedingungen.

Diese Zahl ist i.a. ≥ 3, da mindestens 3 Freiheitsgrade dadurch verloren gehen, daß in periodischen MD-Simulationen gewöhnlich eine resultierende Bewegung des Massenschwerpunktes des Systems nicht zugelassen wird. Somit wird die Temperatur direkt durch die Geschwindigkeiten der Teilchen bestimmt.
Eine naheliegende Methode, um eine konstante Temperatur während der Simulation zu erreichen, ist alle Geschwindigkeiten in jedem Schritt so zu skalieren, daß nach Gl. (2.197) die gewünschte Temperatur erreicht und gehalten wird. Diese Methode ist natürlich sehr einfach umzusetzen und erfordert keine weiteren Veränderungen am Simulationsalgorithmus. Daher wurde sie zu Anfang auch häufig eingesetzt. Allerdings greift man auf diese Weise stark in die Dynamik des Systems ein, es resultieren nicht-physikalische Beschleunigungen, die Sprüngen in den auf die Teilchen wirkenden Kräften entsprechen. Dadurch entstehen Effekte, die letztlich die aus der Simulation gewonnenen Resultate unphysikalisch beeinflussen können.
Um diese Nachteile zu vermeiden, wurden Methoden gesucht, die weniger drastisch in die Dynamik des Systems eingreifen. Ein Ansatz hierzu geht von der Vorstellung aus, daß das simulierte System an ein externes Bad konstanter Temperatur gekoppelt wird. Ist diese Kopplung nicht zu stark, sollte der Einfluß auf die momentane Dynamik des Systems hinreichend vernachlässigbar sein. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Thermostaten.
Eine oft genutzte Methode dieser Art ist der sogenannte Berendsen-Thermostat[139], der auch für die Simulationen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Auch hier werden die Geschwindigkeiten skaliert, so daß eine vorgegebene Temperatur T_0 erreicht wird. Der zugehörige Skalierungsfaktor wird nach

$$\lambda = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_B}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right)^{1/2} \tag{2.198}$$

berechnet, wobei Δt den Zeitschritt der MD, τ_B die Zeitkonstante des Thermostaten und T die aktuelle Temperatur des Systems bezeichnet. Setzt man $\tau_B = \Delta t$, erhält man die eben beschriebene direkte Skalierung mit den entsprechenden Nachteilen. Für $\tau_B \gg \Delta t$ erhält man dagegen, z.B. ausgehend von einer höheren Temperatur, über die Zeit eine exponentiellen Abfall gegen die vorgegebene Temperatur und damit ein Verhalten, was in dieser Hinsicht der gewünschten, relativ schwachen Kopplung an ein externes Bad entspricht.
Allerdings stellt diese Technik strenggenommen keine Simulation im kanonischen Ensemble dar, da eigentlich nur die Geschwindigkeiten vorsichtig skaliert werden, während die zugrundeliegende Physik der MD weiter dem NVE-Ensemble entspricht, weiterhin schwankt die tatsächliche Temperatur je nach Wahl von τ_B u.U. beträchtlich um den vorgegebenen Wert. Jedoch konnte gezeigt werden, daß der Einfluß der Skalierung auf die momentane Dynamik des Systems bei geeigneter Wahl von τ_B tatsächlich so gering ist, daß die aus der Simulation gewonnenen Ergebnisse nicht wesentlich durch den Thermostaten beeinflußt werden bzw. NVT-Werten entsprechen.
So wurde z.B. schon in der Veröffentlichung von Berendsen et al.[139] ein Flüssigwasser-System auf den Einfluß des Thermostaten hin untersucht und dabei festgestellt, daß statische Struktureigenschaften praktisch überhaupt nicht und für $\tau_B > 0{,}1$ ps dynamische Eigenschaften der Einzelteilchen nicht signifikant beeinträchtigt werden. Dagegen zeigen

Werte von $\tau_B < 0{,}1$ ps einen beträchtlichen Einfluß auf die Fluktuationen von globalen Eigenschaften wie der Gesamtenergie. In einer späteren Untersuchung[140] an einem ähnlichen System konnte jedoch gezeigt werden, daß bei einer geeignet großen Wahl der Thermostatkonstante zeitliche Korrelationen in den Fluktuationen solcher Eigenschaften gut mit dem ungestörten Verhalten ohne Thermostat übereinstimmen.
Ein weiterer Ansatz, der auch mathematisch eine Simulation im NVT-Ensemble darstellt, ist der sogenannte Nosé-Hoover-Thermostat[141,142]. Hier wird die Kopplung an das externe Bad nicht durch direkte Skalierung der Geschwindigkeiten der Teilchen, sondern dadurch erreicht, daß die Dynamik des Systems statt mittels der Newton'schen mit den allgemeineren Lagrange-Bewegungsgleichungen beschrieben wird, in die ein zusätzlicher Freiheitsgrad für den Thermostaten eingeführt wird. Dies erfordert zwar einen Eingriff in den eigentlichen Simulationsalgorithmus gegenüber einer NVE-Simulation, stellt aber andererseits eine erfolgreiche und vielfach eingesetzte Methode zur Durchführung einer kanonischen MD-Simulation dar.
Es existieren noch weitere Methoden zum erreichen einer konstanten Temperatur während einer MD-Simulation, etwa Ansätze, bei denen eine Kombination von MD und stochastischer Teilchenbewegung zum Einsatz kommt. Für Details hierzu sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.

2.4.5 Empirische Beschreibung reaktiver Kraftfelder

Wie schon mehrfach erwähnt, sind die für gewöhnlich im Rahmen von klassischen MD-Simulationen eingesetzten Kraftfelder, siehe Abschnitt 2.3, nicht in der Lage, den Verlauf einer Änderung der Bindungsverhältnisse, also insbesondere chemische Reaktionen, zu beschreiben. Dieser Nachteil ist besonders im Kontext von MD-Simulationen zu entsprechenden Fragestellungen wesentlich, daher werden einige spezielle Methoden, die geeignet sind, um diese Einschränkung zu überwinden, an dieser Stelle kurz vorgestellt.
Daneben existieren noch mehrere andere Ansätze, oftmals auch für spezielle Einsatzzwecke; genannt sei etwa die Methode von Brenner.[143] Da solche Probleme mit der Beschreibung von Reaktionen natürlich nicht auftreten, wenn man ab-initio MD betreibt, siehe Abschnitt 2.4.3, liegt auch der Ansatz nahe, eine Kombination aus klassischen Kraftfeld- und ab-initio-Methoden anzustreben, bei der nur der Teilbereich des Systems, in dem die Reaktion auftritt, mit der aufwendigeren quantenmechanischen Methode behandelt wird. Solche Hybrid-Ansätze werden oft als QM/MM-Methoden (Quantenmechanik/Molekularmechanik) bezeichnet, ein frühes, für MD-Simulationen geeignetes Beispiel diese Prinzips kann man im Artikel von Field et al.[144] finden. Einen kurzen Überblick über die Entwicklung dieser Methoden findet man z.B. im Buch von Jensen.[22]

2.4.5.1 BOC

Möchte man Diffusion eines Adsorbates über die verschieden koordinierten Adsorptionsplätze einer Metalloberfläche und die eventuell der Adsorption nachfolgende Veränderung der Bindungsverhältnisse innerhalb eines Adsorbatmoleküls bis hin zur Dissoziation beschreiben, so benötigt man ein Modell, das es erlaubt, die sich dynamisch ändernden Stärken der verschiedenen auftretenden Bindungen miteinander zu korrelieren. Eine solche Beschreibung der Wechselwirkungen ausgehend vom Begriff der Bindungsordnung

wurde von Shustorovich et al.[145,146] seit der Mitte der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts entwickelt. Dieser Ansatz ist als Methode der Erhaltung der Bindungsordnung (*Bond Order Conservation*, BOC) bekannt.
Die Grundprinzipien des BOC-Modells werden im folgenden am einfachsten Fall eines einatomigen Adsorbates A auf der Einkristall-Oberfläche eines Metalls M skizziert und mögliche Verallgemeinerungen kurz angedeutet. Man geht dabei von folgender Definition der Zwei-Zentren-Bindungsordnung Z aus:

$$Z = \mathrm{e}^{-\frac{1}{b}(r-r_0)} \,. \tag{2.199}$$

Hierbei bezeichnet r den Abstand zwischen Metall und Adsorbat, r_0 den Gleichgewichtsabstand einer M-A-Einfachbindung und b ist eine Konstante, die aus experimentellen Daten bestimmt werden kann. Die zugehörige Bindungsenergie wird nun durch

$$E(Z) = -Q_0(2Z - Z^2) \tag{2.200}$$

modelliert, daher liegt ihr Minimum bei einer Bindungsordnung von $z = 1$ und dementsprechend einem Abstand von $r = r_0$. Der Parameter Q_0 beschreibt dabei die Dissoziationsenergie der Bindung. Das Potential aus Gl. 2.200 wird in Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dem BOC-Modell als Morse-Potential bezeichnet, allerdings fehlt hier gegenüber dem Original, vgl. Gl. (2.174), der konstante Term, nur der lineare und quadratische Term werden hier berücksichtigt. Der Vergleich mit Gl. (2.174) zeigt auch, wie die Konstante b aus Gl. (2.199) bestimmt werden kann. Aufgrund der Verwendung des Morse-Potentials für alle Wechselwirkungen wird die Methode auch als BOC-*MP* bezeichnet, wobei die Autoren betonen, daß auch andere Beschreibungen des Potentials verwendbar wären, siehe z.B. den Artikel von Sellers und Shustorovich.[147]
Wendet man sich nun dem Fall zu, daß sich ein Adsorbat der Metalloberfläche annähert, muß die Beschreibung auf mehrere Bindungszentren erweitert werden, es muß also das System M_n-A, wobei n die Koordinationszahl für das Adsorbat darstellt, bzw im allgemeineren Fall das System M_n-X_m für Adsorbate bestehend aus m eventuell verschiedenen Atomen (X = A, B ...) behandelt werden. Dabei geht das Modell von folgenden Annahmen aus:

- Jede Zwei-Zentren-Wechselwirkung wird von Morse-Potentialen beschrieben.
- Alle Wechselwirkungen mit gleichartigen Bindungspartnern sind paarweise additiv.
- Bei einer Bewegung entlang der Oberfläche und einer möglichen Dissoziation des Adsorbatmoleküls bleibt die Gesamt-Bindungsordnung erhalten und ist normiert, also z.B. für den Fall M_n-A:

$$\sum_{i=1}^{n} Z_{\mathrm{A}_i} = 1. \tag{2.201}$$

- Wechselwirkungen sind auf die nächsten Nachbarn beschränkt.

Die letzte Annahme bedeutet also, daß z.B. auf einer (100)-Metalloberfläche in on-top Position $n = 1$, in bridge-Position $n = 2$ und in hollow-Position $n = 4$ gesetzt wird.

Bei vorgegebenem n wird das globale Energieminimum im System M_n-A für äquivalenten Zwei-Zentren-Bindungen und damit nach Gl. (2.201) $Z = 1/n$ erreicht.[145] Damit ist aber nach Gl. (2.199) $1/n = e^{-\frac{1}{b}(r-r_0)}$ was zu einem Gleichgewichtsabstand

$$r_n = r_0 + b \ln n \tag{2.202}$$

führt. Diese Beziehung war schon früher empirisch von Pauling gefunden worden, zum weiteren Zusammenhang der BOC Methode mit der Kraftkonstante der Bindungen und der sog. Badger-Regel findet man Details im Artikel von Sellers.[148]
Die zugehörige Bindungsenergie kann man nun Dank der paarweisen Additivität der Wechselwirkungen nach Gl. (2.200) zu

$$E_n(Z) = Q_0 \sum_{i=1}^{n} (2Z - Z^2) \underset{Z=1/n}{=} Q_0(2 - 1/n) \tag{2.203}$$

bestimmen. Damit entspricht nach diesem Modell das globale Energieminimum für ein einatomiges Adsorbat immer der höchsten Koordinationszahl, eine Adsorption on-top sollte stets einem Maximum entsprechen.[145] Dies stimmt auch für viele Adsorbate gut mit experimentellen Resultaten überein, allerdings gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel, eine könnte auch der im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtige Fall von Wasserstoff auf Pt(111) sein, vgl. etwa die DFT-Resultate von Jacob und Goddard.[149]
Gl. (2.201) läßt sich analog auf zwei- und mehratomige Adsorbate erweitern,[145] gleichwohl wird dabei die Zahl der zu berücksichtigenden Terme schnell groß. Allerdings kann man auch unter Vernachlässigung der Individualität der Metallatome effektive Einzelbindungsordnungen einführen, die es ermöglichen, das Verhalten von Adsorbaten vor einer glatten Modellwand zu beschreiben, d.h. anstelle des individuellen Bindungsabstandes r in Gl. (2.199) geht der senkrechte Abstand zur Fläche in die Berechnung ein. Ein solches Modell wurde von Pecina und Schmickler[11,150,151] erfolgreich verwendet, um das Verhalten von Wasser vor einer Silberelektrode zu beschreiben. Hier erhält man dann analog zu Gl. (2.201)

$$Z_{\mathrm{O}} + Z_{\mathrm{H}_A} + Z_{\mathrm{H}_B} + Z_{\mathrm{H_2O}} = 1$$

als Bedingung zur Erhaltung der Bindungsordnung.

2.4.5.2 ReaxFF

Das reaktive Kraftfeld ReaxFF von van Duin, Goddard et al.[152] hat mit der eben vorgestellten BOC-Methode die Idee gemeinsam, die aus mehreren Bindungen resultierende Gesamtenergie in einer chemischen Verbindung mittels der Bindungsordnung zu beschreiben, die wiederum von der geometrischen Anordnung der Atome abhängt. Allerdings unterscheiden sich die verwendeten Definitionen deutlich, und es wird hier keine Erhaltung der Bindungsordnung postuliert, stattdessen wird die Valenz jedes Atoms in die Betrachtungen einbezogen. Die Beschreibung der Wechselwirkungen ist zudem deutlich komplexer angelegt als die auf das Morse-Potential beruhende Form der BOC-Methode. Obwohl der ursprüngliche Entwurf von ReaxFF ausdrücklich für die Beschreibung von Kohlenwasserstoffen gedacht ist, ist das Kraftfeld auch auf andere Stoffklassen und Systeme anwendbar und in diesem Sinne ein Entwurf von größerer Allgemeinheit als das auf Reaktionen an Oberflächen ausgelegte Konzept der BOC-Methode.

Hier wird folgende Definition der (vorläufigen) Bindungsordnung zwischen zwei Atomen i und j verwendet:

$$BO^*_{ij} = \exp\left(p_{\sigma,1}\left(\frac{r_{ij}}{r^{\sigma}_0}\right)^{p_{\sigma,2}}\right) + \exp\left(p_{\pi,3}\left(\frac{r_{ij}}{r^{\pi}_0}\right)^{p_{\pi,4}}\right) + \exp\left(p_{\pi\pi,5}\left(\frac{r_{ij}}{r^{\pi\pi}_0}\right)^{p_{\pi\pi,6}}\right). \quad (2.204)$$

Der Ausdruck besteht – gekennzeichnet durch die Indizes der Konstanten – aus je einem Exponentialterm für eine σ-Bindung sowie für eine erste und zweite π-Bindung. r_{ij} steht für den gegenseitigen Abstand der Atome, die Parameter r^{σ}_0, r^{π}_0 und $r^{\pi\pi}_0$ repräsentieren die entsprechenden Gleichgewichts-Bindungslängen, die restlichen $p_{*,*}$-Parameter sind dimensionslose Konstanten. Die Bindungsordnung zwischen zwei Atomen hat, da die Konstanten $p_{\sigma,1}$, $p_{\pi,3}$ und $p_{\pi\pi,5} < 0$ sind, maximal eine Wert von 3, ist nur eine σ-Bindung vorhanden, ist ihr Wert auf 1 begrenzt.
Die Abweichung der Gesamt-Bindungsordnung eines Atoms i von seiner Valenz Val_i wird mittels

$$\Delta_i = \sum_j BO^*_{ij} - Val_i \quad (2.205)$$

quantifiziert, mit Hilfe von Δ_i und Δ_j werden wiederum Korrekturterme bestimmt, mit deren Hilfe aus der vorläufigen Bindungsordnung BO^*_{ij} der korrigierte Wert BO_{ij} berechnet wird, alle Details hierzu findet man in Lit.[152] Die zugehörige Bindungsenergie wird dann als

$$E_{bond} = -D_E \cdot BO_{ij} \cdot \mathrm{e}^{p_{E,1}(1-BO^{p_{E,2}}_{ij})} \quad (2.206)$$

modelliert, D_E, $p_{E,1}$ und $p_{E,2}$ sind hier wiederum empirisch zu bestimmende Parameter. In die Gesamtenergie des Kraftfeldes gehen allerdings noch weit mehr Beiträge ein, z.B. für Über- und Unterkoordination, Valenzwinkel, Torsionen usw., die neben der Bindungsordnung und den Valenz-Korrekturtermen auch von von geometrischen Variablen wie den Winkeln zwischen Bindungen abhängen.
Aufgrund der detaillierten Beschreibung der interatomaren Wechselwirkungen enthält das ReaxFF-Kraftfeld eine Vielzahl von Parametern, die anhand von Daten über Bildungsenthalpien und aus ab-initio-Rechnungen angepaßt wurden. Der Verzicht auf spezielle empirische ad-hoc Korrekturen, wie sie in anderen Kraftfeldern enthalten sind[152] macht es sehr allgemein einsetzbar und Dank des vergleichsweise geringen Rechenaufwandes stellt es eine der wenigen gangbaren Methoden dar, Reaktionen z.B. bei großen organischen Molekülen zu simulieren, die mittels ab-initio MD wegen des hohen Aufwands nicht zugänglich sind. Erweiterungen des Kraftfeldes ermöglichen z.B. Simulationen von durch die Übergangsmetallatome Co, Ni und Cu katalysierten Reaktionen,[153] von Vorgängen Pt-Oberflächen[154] oder von Gold.[155]

2.4.5.3 EVB

In diesem Abschnitt soll auf die allgemeinen Grundlagen und Eigenschaften der empirischen Valenzbindungsmethode (EVB - *Empirical Valence Bond*) näher eingegangen werden, welche zur Beschreibung der Protonentransferreaktionen im Rahmen der MD-Simulationen in dieser Arbeit verwendet wurde. Diese Methode gründet in der heutigen Form v.a. auf Arbeiten von Warshel et al. ab 1980.[156–158] Die Grundidee, die die zugrundeliegende, auf Pauling[159,160] zurückgehende Valenzbindungstheorie (VB) dadurch für numerische Berechnungen zugänglich zu machen, daß man die auftretenden Energien der

Resonanzstrukturen und die quantenmechanischen Resonanzintegrale (s.u.) durch aus experimentellen Daten oder einfacheren Abschätzungen gewonnenen Zahlenwerten ersetzt, ist noch wesentlich älter, siehe z.B. den Artikel von Coulson und Danielsson (1954)[161] über die Wasserstoffbrückenbindung.
Allerdings wurde die Methode erst richtig für MD-Simulationen einsetzbar, als man neben der Benutzung von bewährten Kraftfeldern für die Berechnung der Energien der Resonanzstrukturen auch die Resonanzintegrale durch empirisch zu parametrisierende, analytische Funktionen ersetzte und somit letztlich auch eine Methode hatte, um die auftretenden Kräfte und Energien als Funktion der Koordinaten des Systems zu berechnen. Hierdurch läßt sich einerseits erst die gesuchte Grundzustandsenergie eines Resonanzhybrids mittels numerischer Methoden auf einem Computer in einem Zeitrahmen berechnen, der den Einsatz der Methode zur Bestimmung der in einer MD-Simulation benötigten Energien erlaubt, und andererseits erhält man auch gleich die zur Integration der Bewegungsgleichungen nötigen Kräfte, vgl. Abschnitt 2.4.1. Auf die Grundzüge der mathematischen Behandlung der Grundzustandsenergie in der VB- und EVB-Methode wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen. Einen Abriß der geschichtlichen Entwicklung und der Varianten der EVB-Methode kann man im Artikel von Florián[162] nachlesen.
Der ursprüngliche VB-Ansatz zur Beschreibung des elektronischen Grundzustandes geht von einer Linearkombination verschiedener Resonanzstrukturen aus:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle. \tag{2.207}$$

Hierbei bezeichnet $|\psi\rangle$ die Wellenfunktion des sogenannten Resonanzhybrids, während die $|i\rangle$ die Resonanzstrukturen repräsentieren. Diese lassen sich mit den aus der organischen Chemie bekannten Grenzformen assoziieren, was das Konzept für die chemische Intuition leicht zugänglich macht. Während in der ursprünglichen Nomenklatur von Warshel et al. die englischen Entsprechungen (*resonance hybrid* bzw. *resonance structure*) der bekannten Begriffe verwendet wurden, sind in der aktuellen englischen Originalliteratur die Begriffe diabatischer Zustand (*diabatic state*) für die $|i\rangle$, und adiabatischer Zustand (*adiabatic state*) für $|\psi\rangle$ verbreitet, welche daher im folgenden auch gleichwertig verwendet werden.
Zur Bestimmung der Grundzustandsenergie geht man den gebräuchlichen Weg über das Variationsprinzip der Quantenmechanik. Dabei muß die resultierende Wellenfunktion normiert sein, was die Nebenbedingung für das Lagrange'sche Multiplikatorverfahren liefert. Letztlich kann man den Koeffizientenvektor $c = (c_i)$ dann berechnen, indem man ein generalisiertes Eigenwertproblem löst:

$$Hc = ScE, \tag{2.208}$$

wobei die Matrixelemente von H, der sogenannten Hamilton'schen Matrix, die Form $H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle$ haben und die Matrix S aus den Überlappungsintegralen $S_{ij} = \langle i|j\rangle$ besteht. Für gewöhnlich nimmt man an, daß die Zustände $|i\rangle$ orthonormal sind, damit gilt dann $S_{ij} = \delta_{ij}$, und es genügt, ein gewöhnliches Eigenwertproblem zu lösen:

$$Hc = Ec. \tag{2.209}$$

Geht man davon aus, daß man alle zur Beschreibung des tatsächlichen adiabatischen Zustandes nötigen (eventuell auch zahlreichen) diabatischen Zustände (Resonanzstrukturen)

gefunden hat und diese orthonormal sind, so läßt sich mit dem bisher vorgestellten Ansatz eine innerhalb der getroffenen Annahmen exakte Lösung des quantenmechanischen Problems berechnen. Allerdings kann dies einen hohen Aufwand erfordern, da mit steigender Zahl der diabatischen Zustände auch eine immer größere Anzahl an quantenmechanischen Integralen berechnet werden muß, um die Elemente der Matrix H zu erhalten. Für praktisch relevante Problemstellungen bedeutet dies insbesondere, daß numerische Methoden angewandt werden müssen, um die Integrale zu lösen. Weiterhin benötigt man für eine MD-Simulation wie oben erwähnt nicht nur die Grundzustandsenergie, sondern auch die zugehörigen Kräfte, die aus numerischen Lösungen nicht direkt abgeleitet werden können. Daher führt man einige Vereinfachungen ein, die eine effizienten Berechnung sowohl der Potentialhyperfläche als auch der Kräfte im System während einer dynamischen Simulation erlauben:
Zunächst schränkt man die Anzahl der zu betrachtenden Resonanzstrukturen dadurch ein, daß man nur diejenigen berücksichtigt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit zu irgendeinem Zeitpunkt während der Simulation einen wesentlichen Beitrag zum Resonanzhybrid leisten sollten. Bei der Auswahl greift man i.a. auf die chemische Intuition zurück, überlegt also beispielsweise, welche Geometrien der betrachteten Moleküle entlang eines Reaktionspfades auftreten können und welche Resonanzstrukturen zur Beschreibung der dabei zu erwarteten Bindungssituation nötig sind.
Weiterhin nähert man die Elemente der Hamilton'schen Matrix H, also die quantenmechanischen Integrale $H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle$, durch empirische Ausdrücke an. Da die Diagonalelemente $H_{ii} = \langle i|\hat{H}|i\rangle$ physikalisch die Bedeutung der Energie der Resonanzstruktur $|i\rangle$ besitzen, besteht eine gebräuchlicher Ansatz darin, sie durch die Energiewerte zu ersetzen, die ein passendes empirisches Kraftfeld für die der Resonanzstruktur entsprechende Bindungssituation liefert. Die Nicht-Diagonalelemente (oder auch Kopplungen) H_{ij} werden gewöhnlich durch geeignete analytische Funktionen ersetzt, deren Parameter so angepaßt werden, daß z.B. experimentelle Daten oder aus ab-initio-Simulationen erhaltene Ergebnisse möglichst gut wiedergegeben werden. Insgesamt kann man so die Hamilton'schen Matrix H als Funktion der rein klassischen Koordinaten der *Atomkerne* im System darstellen, wobei die quantenmechanische Natur der elektronischen Koordinaten bis zu einem gewissen Grad implizit berücksichtigt wird.
Somit verbleibt nun noch, Gl. (2.209) mit einer geeigneten Methode zu lösen. Für eine geringe Anzahl an diabatischen Zuständen ist dies natürlich analytisch möglich, vgl. z.B. das Zwei-Zustands-Modell von Walbran et al.[123] Benötigt man allerdings zur Beschreibung des betrachteten Systems mehr Zustände, bietet sich eine numerische Lösung an, wie sie effizient in den bekannten numerischen Bibliotheken, z.B. *lapack (Linear Algebra PACKage)*[163], implementiert ist. Gleichgültig wie genau man zu dieser Lösung gelangt, man erhält einen Satz von Eigenwerten und zugehörigen Eigenvektoren. Der niedrigste Eigenwert repräsentiert den Erwartungswert für die Grundzustandsenergie (oder adiabatische Energie) E_0 des betrachteten Systems. Der adiabatische Zustand kann nun mit Hilfe des zugehörigen Eigenvektors $c^g = (c_i^g)$ berechnet werden:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i^g |i\rangle. \tag{2.210}$$

Gleichung (2.210) zeigt auch die physikalische Interpretation der Koeffizienten des Grundzustands-Eigenvektors: die Quadrate der Koeffizienten, $(c_i^g)^2$, lassen sich als die

Gewichte deuten, mit denen der zugehörige diabatische Zustand $|i\rangle$ zum adiabatischen Zustand beiträgt. Wendet man nun noch das Hellmann-Feynman-Theorem an, kann man neben der Energie des Grundzustandes auch die für eine MD-Simulation benötigten Kräfte entlang aller relevanten Koordinaten (d.h. Freiheitsgrade der Atomkerne) berechnen. Bezeichnet man einen solchen Freiheitsgrad mit x_l, so gilt:

$$\begin{aligned} F_{x_l} &= -\frac{\partial E_0}{\partial x_l} = -\langle\psi|\frac{\partial H}{\partial x_l}|\psi\rangle \\ &= -\sum_{i,j} c_i^g c_j^g \frac{\partial H_{ij}}{\partial x_l}. \end{aligned} \tag{2.211}$$

Für die Diagonalelemente H_{ii} stehen die hier benötigten Ableitungen gewöhnlich schon aus dem zur Berechnung benutzten empirischen Kraftfeld zur Verfügung. Für die Nicht-Diagonalelemente können Sie analytisch angegeben werden, wenn diese – wie oben beschrieben – durch analytische Funktionen dargestellt werden.
Ein Vorteil der EVB-Methode gegenüber den bisher in diesem Abschnitt vorgestellten Ansätzen liegt in der Deutung der quadrierten Koeffizienten des Grundzustands-Eigenvektors als Gewichte der diabatischen Zustände begründet. Mittels der Zuordnung der diabatischen Zustände zu Resonanzstrukturen ermöglichen sie eine chemische Interpretation der simulierten Vorgänge. Hiermit kann man z.B. unabhängig von geometrischen Kriterien, die angesichts der Zahl der Freiheitsgrade in einem System, das z.B. flüssiges Wasser enthält, u.U. nicht einfach zu definieren sind, eine mechanistische Interpretation eines Reaktionsverlaufs vornehmen und hat z.B. ein klares Kriterium für das Vorliegen eines Ausgangs- oder Endzustandes in der Hand. Weiterhin kann die EVB-Methode prinzipiell mit beliebigen Kraftfeldern zur Beschreibung der diabatischen Zustände kombiniert werden, d.h. werden Wechselwirkungen benötigt, für die schon eine gute empirische Beschreibung bekannt ist, kann diese ohne weiteres in den EVB-Rahmen integriert werden. Schon Warshels erster EVB-Artikel[156] enthält Protonentransferreaktionen als Beispiele für mögliche Anwendungen der EVB-Methode. Speziell der Protonentransfer innerhalb von flüssigem Wasser wurde seit der Mitte der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts ausgiebig mit verschiedenen EVB-Modellen untersucht, einen Überblick darüber gibt Abschnitt 3.2. Darüber hinaus wird die Methode auch schon lange[156,158] intensiv eingesetzt, um Protonentransferreaktionen innerhalb von organischen Molekülen, z.B. im Rahmen von Tautomerie,[164] und biomolekularen Systemen, z.B. innerhalb von biologischen Membranen oder Enzymen zu simulieren. Der Artikel von Swanson et al.[165] gibt beispielsweise einen Überblick über neuere Ergebnisse auf diesem Feld. Neben Protonentransferreaktionen werden auch allgemeinere Reaktionen mittels EVB-Modellen untersucht, ein Beispiel auf dem Gebiet der organischen Chemie sind S_N2-Reaktionen[157] in wässriger Lösung.

Kapitel 3

EVB-Modell zum Protonentransfer auf Metallelektroden

Im Rahmen dieser Arbeit sollen der Mechanismus und die Kinetik des ersten Schritts der HER, der Volmer-Reaktion (Gl. 2.3), an den Metallen Silber und Platin mit theoretischen Methoden näher untersucht werden. Diese beiden Metalle sind auch experimentell gut untersucht und repräsentieren mit Silber einen Vertreter der Übergangsmetalle, die als eher schlechte Katalysatoren auf dem linken Ast des Vulkan-Graphen zu finden sind, während Platin als bester bekannter Katalysator am Maximum zu finden ist. Daher kann man erwarten, daß eine genauere Beschäftigung mit diesen beiden Vertretern deutliche Unterschiede im Verhalten der Metalle erkennen läßt, die sich dann auch auf das Verhalten chemisch verwandter Elektrodenmaterialien verallgemeinern lassen.
Im folgenden wird zunächst ein Überblick über den Stand der experimentellen und theoretischen Forschung zum Thema gegeben. Dann folgt ein Abschnitt über Modelle zum Protonentransfer innerhalb von Wasser, bevor das hier neuentwickelte Modell zum elektrochemischen Protonentransfer detailliert vorgestellt wird.

3.1 Überblick über die experimentelle und theoretische Literatur zum Protonentransfer

Aufgrund der guten katalytischen Eigenschaften des Metalls und der daraus folgenden technischen Relevanz wurde die HER an Platinelektroden in zahlreichen Untersuchungen behandelt. Allerdings unterscheidet sich Platin von Silber und den meisten anderen Metallen dadurch, daß es schon bei Potentialwerten über dem Einsetzen der eigentlichen Wasserstoffentwicklung – welche bei einem Potential von 0 V gegen die Standardwasserstoffelektrode (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE) beginnt – die Adsorption einer Lage von atomarem Wasserstoff zeigt, dieses Phänomen wird analog zur entsprechenden Abscheidung von Metallionen als Unterpotentialabscheidung (*Under Potential Deposition*, UPD) bezeichnet.
Genauere Untersuchungen der HER an Platin in sauerer Lösung zeigen eine Abhängigkeit des vorherrschenden Mechanismus von der angelegten Überspannung. Die Brutto-

Reaktionsrate ist bei geringen Überspannungen zunächst vom Abtransport des molekularen Wasserstoffs durch Diffusion bestimmt, dann folgt ein Bereich, in dem die Tafel-Reaktion (Gl. (2.4)) geschwindigkeitsbestimmend ist, während bei noch negativeren Potentialwerten auch ein Beitrag der Heyrovsky-Reaktion (Gl. (2.5)) gefunden wurde.[166] Diese Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zeigen, daß die in Frage kommenden Reaktionsschritte hier mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen müssen. Neuere Untersuchungen der HER an verschiedenen Einkristallflächen von Platinelektroden zeigen eindeutig eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Einkristallfläche,[166,167] allerdings stimmen die beiden genannten Untersuchungen zwar darin überein, daß die (110)-Fläche die größte Austauschstromdichte ergibt, während sich bei der Rangfolge der (111)- und (100)-Flächen sowie den jeweils vorherrschenden Reaktionsmechanismen Unterschiede zeigen.

Für polykristallines Silber wurde schon Mitte des letzten Jahrhunderts der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus mit der Volmer-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt gefunden.[168] Diese Feststellung bestätigen auch neuere Untersuchungen an Silber (100), (110) und (111)-Einkristalloberflächen für alle untersuchten Flächen.[169,170] Bei der Reaktivität der Einkristallelektroden wurde bei Silber übereinstimmend die Reihenfolge $(111) > (100) > (110)$ gefunden.[18,169,170]

Analog zu den vielfältigen experimentellen Untersuchungen war die HER in den letzten Jahrzehnten auch Gegenstand zahlreicher theoretischer Arbeiten. Ein Ansatzpunkt für ein verbreitetes Modell aus den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts ist die quantenmechanische Natur des eigentlichen Reaktionsschrittes der Volmer-Reaktion (Gl.2.3), also des Übergangs des Protons aus der wäßrigen Phase durch die elektrochemische Doppelschicht auf das Metall. Da dieser Schritt räumlich die Überbrückung einer Strecke von höchstens wenigen Ångstrœm erfordert, ist es aufgrund der geringen Masse des Protons ein sicher nicht unlogischer Ansatz, hier keinen klassischen Transport, sondern einen quantenmechanischen Tunnelprozeß zu vermuten. Die wohl bekannteste derartige Theorie stammt von Levich et al.[10]

Allerdings kann dieses Modell einige experimentell gefundene Eigenschaften nicht befriedigend erklären. Wenn die Durchtunnelung einer Barriere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktion ist, so erwartet man einen starken *Isotopeneffekt*, d.h. ersetzt man den Wasserstoff durch Deuterium, sollte eine wesentlich stärkere Verlangsamung der Reaktion auftreten, als nach den Modellen für sich klassisch verhaltende Atome aufgrund der Verdopplung der Atommasse vorhergesagt wird. Hingegen findet man im Fall der HER experimentell einen aus Sicht des Modells unerwartet kleinen Isotopeneffekt.[17,171] Eine weiterer Punkt ist die bei der HER oftmals gefundene Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Durchtrittsfaktors.[17,18] Diese läßt sich mit der ursprünglichen Theorie von Levich et al. nicht befriedigend erklären, allerdings kann dieses Problem durch eine Erweiterung[19] des Modells gelöst werden.

Die auf einer Erklärung der Eigenschaften der HER durch den Tunneleffekt beruhenden Modelle gehen i.a. davon aus, daß der Tunnelprozeß und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ein vor der Metalloberfläche sitzendes Hydronium-Ion, welches eine zur Oberfläche weisende O-H-Bindung aufweist, als Ausgangszustand hat. Einen anderen Ansatz verfolgt das Modell von Pecina und Schmickler:[11,150,151] Hier wird davon ausgegangen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt *vor* Erreichen dieses Zustands erfolgt. Das Proton gelangt durch Diffusion in der flüssigen Phase gemäß dem

Grotthuss-Mechanismus in einen Zustand, in dem es Teil eines Hydronium-Ions innerhalb der *zweiten* Wasserschicht vor der Metalloberfläche ist. Für den weiteren Transfer zur Metalloberfläche wird nun ein konzertierter Mechanismus postuliert, der die *Umorientierung* eines Wassermoleküls aus der ersten Schicht voraussetzt, so daß dieses erstens eine O-H-Bindung aufweist, die senkrecht zur Oberfläche hin zeigt, und zweitens geeignet zum Hydronium-Ion orientiert ist, so daß es über eine Wasserstoffbrücke ein Proton akzeptieren kann. Eine solche Orientierung eines Wassermoleküls vor der Oberfläche ist gewöhnlich nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Als Resultat der Umorientierung und des Protonentransfers in die erste Wasserschicht ergibt sich ein Zwischenzustand mit einem Hydronium-Ion, welches innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche liegt und von dem eine O-H-Bindung zur Oberfläche weist, d.h. der Ausgangspunkt der oben angeführten, auf dem Tunneleffekt beruhenden Modelle. Von diesem Zwischenzustand erfolgt – nach diesem Modell direkt in einem konzertierten oder zumindest einem unmittelbar folgenden, schnellen Prozeß – der Übergang des nach unten weisenden Protons zur Oberfläche.

Ausgehend von diesem Modell wurden Monte Carlo-Simulationen einer Wasserphase an einer Silberelektrode durchgeführt, die mittels der BOC-Methode, siehe Abschnitt 2.4.5, als glatte Wand modelliert wurde. Durch den Einsatz einer umbrella sampling Technik (vgl. auch Abschnitt 2.4.2) konnte die Änderung der freien Energie während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, der eben erklärten Umorientierung eines Wassermoleküls aus der ersten Wasserschicht vor der Metallelektrode, berechnet werden. Somit konnten auch die freie Aktivierungsenergie und der zugehörige Energie- und Entropieanteil für diesen Vorgang aus den Simulationen bestimmt werden. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Oberflächenladungsdichte auf dem Metall und der Temperatur untersucht.

Als Ergebnis ergab sich eine starke Temperaturabhängigkeit der freien Aktivierungsenergie, somit ist das Resultat konsistent zur beobachteten Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors. Weiterhin läßt sich mit der Annahme des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts nach dem Pecina-Schmickler-Modell der experimentell gefundene kleine Isotopeneffekt erklären. Die mit dem Modell gefundene starke Abhängigkeit von der Oberflächenladungsdichte kann wiederum auch als Verbindung zur chemischen Natur der Metallelektrode betrachtet werden, da diese über die Lage des Nulladungspotentials (*Potential of Zero Charge*, PZC) mit dem experimentell zu beobachtenden Potential verknüpft ist.

Somit ist das Pecina-Schmickler-Modell in der Lage, die wesentlichen Widersprüche zwischen den Theorien zur HER und den experimentellen Beobachtungen aufzulösen. Gleichwohl kann mit diesem Modell nicht der *gesamte* Protonentransfer zur Metalloberfläche simuliert werden, da der Übergang von der ersten Wasserschicht auf die Elektrode mit der Entladung des Protons nicht explizit behandelt werden kann. Damit muß die Annahme, daß der geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Volmer-Reaktion vor diesem letzten Schritt stattfindet, ein Postulat bleiben, welches nicht aus dem Modell selbst heraus belegbar ist. Zudem kann der molekulare Mechanismus des letzten Schritts natürlich auch nicht untersucht werden. Weiterhin sind kinetische Größen wie Reaktionsraten mittels der verwendeten MC-Simulationen nicht zugänglich, hierfür müßten MD-Techniken verwendet werden. Auch die Frage nach der genauen Rolle der chemischen Natur des Metalls kann nach diesem Modell nur eingeschränkt untersucht werden, man könnte zwar

prinzipiell der Frage nachgehen, wie die Natur des Metalls oder auch die Struktur seiner Oberfläche die Umorientierung von Wassermolekülen direkt an der Oberfläche beeinflußt, müßte aber dabei den Einfluß auf den letzten Schritt des Protonentransfers immer als nicht wesentlich für den Gesamtprozeß ansehen.

Ein zunächst vielversprechender Ansatz wäre nun, das Problem mit Hilfe der in Abschnitt 2.4.3 kurz beschriebenen ab-initio MD Methoden anzugehen. Insbesondere der beachtliche Beitrag dieser Methoden[4,5,135,137,172] zur Aufklärung des Protonentransports innerhalb der wäßrigen Phase legt ein solches Vorgehen nahe, auch wenn in diesem Zusammenhang durchaus einige Probleme bei der Anwendung auf wäßrige Systeme klar wurden,[6,133–135] vgl. auch die Anmerkungen hierzu in Abschnitt 2.4.3.

Diese Methoden haben den großen Vorteil, daß man sich keine Gedanken um den Entwurf eines neuen Modells, also z.B. die für ein EVB-Modell benötigten diabatischen Zustände, machen muß, da die gesamte physikalische Beschreibung aller relevanten Vorgänge durch die quantenmechanische Natur der ab-initio MD prinzipiell ohne besondere Modifikationen möglich ist. Allerdings zeigt schon eine grobe Abschätzung der hierfür benötigten Rechenzeit, daß dies für die im Rahmen dieser Arbeit gegebene Problemstellung, die auch die Untersuchung der Reaktionskinetik einschließt, keine realistische Option sein kann. Um Aussagen über die Reaktionskinetik treffen zu können, benötigt man eine statistisch relevante Anzahl an Einzeltrajektorien, die - wie später gezeigt wird - durchaus einige hundert Pikosekunden an simulierter Zeit lang sein können. Eine solche Untersuchung ist natürlich insbesondere dann von Interesse, wenn die Abhängigkeit der Reaktionskinetik und eventuell des beobachteten Mechanismus von einem Parameter wie z.B. dem Elektrodenpotential näher betrachtet werden kann. Hierzu benötigt man dann aber auch für jeden Wert dieses Parameters wiederum eine ausreichende Anzahl an Einzeltrajektorien.

Dagegen kann eine ab-initio MD Simulation eines elektrochemisch relevanten Systems aufgrund ihrer sehr hohen Anforderungen an Rechenzeit höchstens einige Pikosekunden einer einzelnen Trajektorie abdecken. Elektrochemische Systeme erfordern hierbei besonders große Einheitszellen, um eine realistische Simulation sowohl des Inneren der Wasserschicht als auch der Phasengrenze zu gewährleisten, bei der keine künstliche Periodizität durch die Wechselwirkung mit den benachbarten periodischen Bildern auftreten sollte. Einige Pikosekunden sind aber ein Zeitraum, innerhalb dessen sich zwar ein Protonentransfer innerhalb der Wasserschicht vor einer Metallelektrode untersuchen läßt.[173] Doch selbst auf einem guten Katalysator wie Platin ist ein Transfer eines Protons *zum* Metall innerhalb einer so kurzen Zeit nur unter Zuhilfename vergleichsweise hoher elektrischer Felder zu beobachten, hierzu gibt es einige wenige Beispiele in der Literatur.[174–176] Diese Art der Untersuchung liefert zwar vielversprechende Ansätze zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des letzten Reaktionsschrittes, jedoch ist eine einzelne Trajektorie, während der das Elektrodenpotential variiert wurde, sicher nicht zur umfassenden Untersuchung der Reaktionsdynamik des Protonentransfers geeignet.

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe von theoretischen Arbeiten zur HER veröffentlicht, die – gegenüber den letzten beiden vorgestellten Modellen – von einem konzeptionell sehr verschiedenen Ansatz ausgehen,[13,177–183] da hier die Effekte des Temperaturbereichs, in dem elektrochemische Reaktionen i.a. stattfinden, vernachlässigt werden. Hierbei werden hochentwickelte DFT-Methoden (vgl. Abschnitt 2.2.4) eingesetzt, um optimierte Strukturen minimaler Energie, also Ausgangs- und Endzustände von Teilreaktionen, sowie Übergangszustände zu berechnen. Allerdings entsprechen diese Strukturen

der Situation bei 0 K und die Dynamik der umgebenden Wassermoleküle wird nicht explizit in den Reaktionsverlauf einbezogen. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wird, ist dies aber ein integraler Bestandteil der komplexen Prozesse, die beim Austausch von Protonen innerhalb der wäßrigen Phase ablaufen. Somit basieren diese Modelle auf der Annahme, daß die wäßrige Phase für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht entscheidend ist. Werden die umgebenden Wassermoleküle explizit behandelt, so geschieht dies mittels einer oft zweilagigen, eisartigen Struktur, die aus Geometrieoptimierungen erhalten wird, welche wie erwähnt der physikalischen Situation bei 0 K entsprechen. Die so erhaltenen Geometrien sind auch tatsächlich zu experimentell gefundenen Strukturen bei sehr tiefen Temperaturen vergleichbar.[184] Allerdings zeigen neue Untersuchungen von Schnur und Groß[185] mittels AIMD-Techniken, daß die zweilagige, eisartige Struktur auf Ag(111) bei Raumtemperatur nicht stabil ist und sich auch auf Pt(111) beträchtliche Fluktuationen der Moleküle ergeben; es kann keine sichere Aussage getroffen werden, ob die Erhaltung der hexagonalen Grundstruktur in letzterem Fall ein physikalischer Effekt oder zumindest teilweise eine künstliche Konsequenz aus der gewählten Einheitszelle der periodischen Rechnungen ist.[185]

Der eben beschriebene Ansatz liefert aufgrund der hohen Qualität der verwendeten Berechnungsmethoden zweifellos *innerhalb* der getroffenen Annahmen sehr genaue Resultate zum Verlauf der *potentiellen* Energie während der betrachteten elektrochemischen Reaktionen. Auch haben Nørskov et al.[186] vor kurzem gezeigt, daß die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen einer sauren wäßrigen Lösung und Platin (111) nicht entscheidend von der Temperatur abhängt, sofern drei oder mehr Wasserschichten verwendet werden. Hierzu wurde die Potentialdifferenz über die fest-flüssig Phasengrenze für eine kurze dynamische Simulation bei Raumtemperatur (wenige ps) mit der aus einer statischen Berechnung bei 0 K verglichen. Dies kann aber nichts an der Tatsache ändern, daß zur Untersuchung von kinetischen Eigenschaften der HER, wie etwa Reaktionsraten, die Dynamik des Lösungsmittels geeignet in die Beschreibung eingebunden werden muß, damit die Rolle der dynamischen Prozesse, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen und neu gebildet werden und die untrennbar mit der Umorientierung und Diffusion von Wasser verbunden sind, umfassend berücksichtigt werden kann. Damit können die vom o.g. Ansatz ausgehenden Modelle wieder nur einen Teilbereich der relevanten physikalisch-chemischen Vorgänge abdecken, und es bleibt zumindest unklar, wie schwerwiegend die zugrundeliegenden Annahmen die erhaltenen Ergebnisse beeinflussen.

Andererseits liefern die modernen DFT-Methoden eine sehr gute Beschreibung der elektronischen Struktur der in der Elektrochemie als Elektroden verwendeten Metalle. Daher können sie einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Katalyse der HER durch das Elektrodenmaterial liefern, wenn sie im Rahmen eines entsprechend gestalteten Gesamtmodells eingesetzt werden.

Ein solches Modell wurde in den letzten Jahren von Santos et al. vorgestellt und weiterentwickelt. Ausgehend von Elementen der Marcus-Theorie[187] zum elektrochemischen Elektronentransfer, des Anderson-Newns Modells,[188,189] welches die elektronische Zustandsdichte (*Density Of States*, DOS) eines Metalls mit der Chemisorption von Adsorbaten in Verbindung setzt, und der Hückel-Theorie haben Santos, Koper und Schmickler[190,191] einen Hamiltonoperator für elektrochemische Reaktionen mit Bindungsbruch aufgestellt. Die benötigten DOS-Daten können hierbei aus DFT-Simulationen der Metalle gewonnen werden. Aufbauend auf diesem Modell wurde ein Mechanismus zur Erklärung der d-Band

Katalyse bei *elektrochemischen* Reaktionen vorgeschlagen.[192,193] Als eine erste Anwendung wurde die Wasserstoffoxidation[194] an Metallen untersucht, wobei sich zeigte, daß qualitativ die unterschiedliche katalytische Aktivität zwischen den untersuchten Übergangsmetallen gut erklärt werden konnte. Jedoch fehlten dem Modell in diesem Status noch Austausch- und Korrelationsterme, so daß wirklich quantitative Aussagen nicht möglich waren.
Dieses Defizit konnte wiederum durch die Einbindung von Ergebnissen aus DFT-Simulationen behoben werden, so daß mittlerweile die freien Energie elektrochemischer Reaktionen als Funktion der Reaktanden- und Solvenskoordinaten berechnet werden kann.[195] Neben der Wasserstoffoxidation[14,196] konnte das Modell auch erfolgreich auf die HER[14,195,197] angewandt werden. Allerdings kann das Modell von Santos et al. zwar die chemische Natur der betrachteten Übergangsmetalle mittels ihrer elektronischen Struktur explizit berücksichtigen, jedoch geht die gleichsam wichtige Rolle der wäßrigen Phase nur in Form zweier Parameter,[195] der Solvatations- und der Reorganisierungsenergie, ein. Daher kann auf diese Weise nur ein Teilaspekt des realen Mechanismus detailliert abgebildet werden und es wäre wünschenswert, die Behandlung des Lösungsmittels mit Hilfe von Simulationstechniken zu verbessern, die in der Lage sind, das Verhalten von Wasser während der betrachteten Reaktion auf molekularer Ebene explizit wiederzugeben. In diesem Sinne können das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte MD-Modell und das eben vorgestellten Modell als sich sinnvoll gegenseitig ergänzende Techniken angesehen werden.

3.2 Überblick über Modelle zum Protonentransfer in Wasser

Die Fähigkeit, den Protonentransfer innerhalb der wäßrigen Phase ausreichend exakt zu beschreiben, gehört natürlich zu den unbedingt notwendigen Anforderungen für ein vollständiges Modell des elektrochemischen Protonentransfers. Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten zum Protonentransfer in Wasser, die insbesondere dadurch motiviert wurden, daß die Autoren die mit klassischen Diffusionsmodellen nicht erklärbare, außergewöhnlich hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Protonen modellieren und den dahinterliegenden Mechanismus aufklären wollten. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die wichtigsten Modelle auf diesem Gebiet.
Die Beweglichkeit von Protonen in Wasser zeigt etwa fünf- bis siebenmal höhere Werte als vergleichbare Kationen wie etwa Li^+.[73] Diese ungewöhnliche Eigenschaft hat die Diffusion von Protonen in Wasser über viele Jahrzehnte zum Gegenstand von Forschungsarbeiten gemacht. Eine mögliche Erklärung beruht – ähnlich zu den entsprechenden Theorien beim Protonentransfer auf Metalle, vgl. Abschnitt 3.1 – auf der besonderen quantenmechanischen Natur des Wasserstoffatoms, d.h. es wird angenommen, daß Protonen eine auftretende Potentialbarriere zu einem wesentlichen Anteil nicht klassisch überwinden, sondern durchtunneln, was zur beobachteten hohen Mobilität führen soll. Allerdings paßt diese Erklärung nicht zum experimentell gefundenen Isotopeneffekt, bei dem zwischen Wasserstoff und Deuterium nur der klassisch zu erwartenden Faktor $\sqrt{2}$ gefunden wird, welcher der Wurzel des Verhältnisses der Massen der Isotope entspricht.[5]
Die prinzipielle Idee eines Mechanismus, der die experimentellen Resultate befriedigend

erklären kann, geht auf über 200 Jahre alte Arbeiten von T. von Grotthuss[1] zurück. Diese Idee besteht darin, daß im Gegensatz zur klassischen Diffusion, wie sie bei anderen Ionen auftritt, im Falle des Protons nicht ein *bestimmtes* Atom über weitere Strecken wandert, sondern nur die positive Überschußladung transportiert wird, indem im Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen durch Brüche und Neubildungen von Sauerstoff-Wasserstoff(brücken)bindungen Protonen zwischen den Wassermolekülen „weitergereicht" werden. Dabei legen die Atome selbst allerdings nur sehr kleine Strecken zurück, die einer Verschiebung *innerhalb* einer $O-H\cdots O$ Wasserstoffbrücke entsprechen. Dieser sogenannte Grotthuss-Mechanismus ist inzwischen auch weitgehend anerkannt und wird in den neueren Lehrbüchern der Physikalischen Chemie[73] verwendet, auch wenn über die genauen Details, wie etwa den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, immer noch debattiert wird.[6,165]

Unstrittig ist, daß in wäßriger Lösung ein Proton nie für sich, sondern immer nur als Teil eines solvatisierten Komplexes auftritt. Als solche Einheiten wurden in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts das Eigen-Ion[2] $H_9O_4^+$, also im Prinzip ein Hydronium-Ion H_3O^+ zusammen mit seiner ersten Solvathülle, und das Zundel-Ion[3] $H_5O_2^+$, in dem das Proton symmetrisch zwischen zwei Wassermolekülen geteilt wird, vorgeschlagen. Nach dem heutigen Bild des Verhaltens von Protonen in Wasser sind diese beiden Zustände eines solvatisierten Protons nicht als sich gegenseitig ausschließende, jeweils nur alleine mögliche und richtige Formen anzusehen, sondern eher als Grenzformen, die sehr beide ihren Beitrag zum tatsächlichen Zustand des gelösten Protons leisten und sehr schnell ineinander umgewandelt werden. Experimentell sind die beiden Zustände nur schwierig zu erfassen,[198] es ist daher nicht verwunderlich, daß für beide Formen experimentelle Arbeiten existieren, die jeweils das Bild des Eigen- oder des Zundel-Ions unterstützen.[199–202]

Aufgrund der genannten Probleme bei der experimentellen Erfassung des Protonentransfers in Wasser bieten die seit wenigen Jahrzehnten bestehenden Möglichkeiten zur Simulation des Vorgangs im Computer den einzig gangbaren Weg, genauere Erkenntnisse über den zugrundeliegenden Mechanismus zu erhalten. Hierbei haben sich zwei Simulationstechniken als besonders erfolgreich herausgestellt, die in Abschnitt 2.4.3 vorgestellte ab-initio Molekulardynamik, hierbei wurde insbesondere die Car-Parrinello MD häufig eingesetzt, und die in Abschnitt 2.4.5 vorgestellte EVB-Methode, welche zu einer klassischen MD-Simulation die Fähigkeiten zur Beschreibung von Bindungsbrüchen und -neuformierungen hinzufügt.

Insbesondere die Forschergruppe um M. Tuckerman, M. Parrinello, K. Laasonen, M. Sprik, D. Marx et al. hat ausgehend von einer ersten Arbeit aus dem Jahr 1994[136] eine Reihe von Untersuchungen[4,137,138,172,203] veröffentlicht, in denen nicht nur das Verhalten von Protonen in Lösung mit CPMD-Techniken untersucht, sondern auch ein Schwerpunkt auf das Diffusionsverhalten von Hydroxid-Ionen (OH^-) gelegt wurde.[136–138,204] Weiterhin wurde auch der Protonentransfer z.B. in Ionenkanälen von Biomolekülen[205] und in nicht-wäßrigen Systemen wie Methanol[206] mit CPMD-Techniken untersucht. Einen guten Überblick über die Resultate dieser und anderer Arbeiten gibt der Übersichtsartikel von Marx.[5] Als ein zentrales Resultat der AIMD-Untersuchungen zum Protonentransfer in Wasser kann man festhalten, daß die oben erwähnten Eigen- und Zundel-Komplexe beides tatsächlich auftretenden Zustandsformen eines solvatisierten Protons darstellen und daß ihre gegenseitige Umwandlung ein wichtiger Bestandteil des Protonentransfer-Mechanismus ist. Allerdings wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt nicht ein Bindungsbruch räumlich direkt

beim Proton, sondern das Aufbrechen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der ersten und zweiten Solvathülle eines solvatisierten Hydronium-Ions identifiziert. Dies führt dazu, daß die Koordinationszahl eines Wassermoleküls innerhalb der ersten Solvathülle von vier auf drei sinkt und dieses dann über den Zwischenzustand eines symmetrischen Zundel-Ions das Überschuß-Proton akzeptiert und wieder ein entsprechend solvatisiertes Eigen-Ion ausbildet.[5] Das Proton selbst wandert hierbei nur über eine sehr kurze Strecke, der Übergang vom ursprünglichen Hydronium-Ion entlang der Wasserstoffbrückenbindung zum Nachbarmolekül zum zwischenzeitlichen, symmetrischen Zundel-Ion, wobei das ursprüngliche Hydronium-Ion die übrigen daran beteiligten Atome stellt, bedeutet nur eine sehr kleine Verschiebung hin zu symmetrischen Bindungsverhältnissen; dasselbe gilt für den weiteren Schritt zum Endzustand.

Aufgrund des gegenüber der klassischen Diffusion nur geringfügigen Massentransports spricht man beim Grotthuss-Mechanismus auch von *struktureller Diffusion*, um diese von der gewöhnlichen *Vehikel-* oder *Stokes-Diffusion* abzuheben, auch wenn die Verwendung des Begriffes nicht ganz einheitlich ist, vgl. Lit.[207] und Lit.[5]

Der große Vorteil der CPMD-Technik besteht darin, daß die elektronische Struktur des Systems zusammen mit der Lösung der Bewegungsgleichungen berechnet wird und somit eine quantenmechanische Beschreibung der Wechselwirkungen erfolgt. Damit muß – im Gegensatz zur häufig bei den klassischen Kraftfeldern zu findenden Situation – keine spezielle Anpassung an die gegebene Problemstellung erfolgen. Jedoch erfolgt die Lösung der Bewegungsgleichung auch hier quasi-klassisch, d.h. ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung werden klassische Bewegungsgleichungen für die Kernfreiheitsgrade gelöst. Daher kann die oben schon angedeutete Fragestellung, ob beim Protonentransfer in Wasser nicht der quantenmechanische Tunneleffekt eine entscheidende Rolle für die Protonenbewegung spielt, so nicht gelöst werden. Allerdings kann die Car-Parrinello-Simulationstechnik mit der sogenannten Pfadintegralmethode kombiniert werden. Diese ermöglicht es, auch das Verhalten der Kerne quantenmechanisch zu behandeln. Entsprechende Untersuchungen[4,172,203] zeigen, daß sich das Proton quantenmechanisch betrachtet praktisch ungehindert entlang der $H_2O \cdots H \cdots OH_2$ Wasserstoffbrücke eines Zundelkomplexes bewegen kann; dies kann man so erklären, daß die sehr geringe Energiebarriere schon alleine durch die Nullpunktsenergie im entsprechenden Doppel-Minimum-Potential überwunden werden kann. Daher wird zur Erklärung des Protonentransfers in wäßriger Umgebung kein quantenmechanischer Tunneleffekt benötigt. Weiterhin liefert auch die klassische Behandlung der Kernfreiheitsgrade effektiv richtige Ergebnisse, da die dort auftretende Energiebarriere so gering ist, daß sie bei 300 K in der Größenordnung von $k_B T$ liegt und damit problemlos alleine durch thermische Fluktuationen überwunden werden kann.[5]

Somit konnten viele der für den Protonentransfer in Wasser relevanten Fragestellungen mittels CPMD-Simulationen verfolgt und aufgeklärt werden. Dennoch kommt die mittels dieser Technik ermittelte Diffusionskonstante zwar in der Größenordnung dem experimentellen Wert recht nahe, ist aber dennoch wesentlich zu klein.[135] Weiterhin treffen die in Abschnitt 2.4.3 genannten Probleme der CPMD, also die korrekte Wahl der fiktiven Masse und unphysikalische Effekte durch die verwendeten Funktionale insbesondere auch auf frühe CPMD-Simulationen zum Protonentransfer zu.[135] Neben diesen eher technischen Schwierigkeiten spielt auch noch ein grundlegenderes Problem der AIMD-Methoden für den Protonentransfer eine Rolle, der gegenüber klassischen MD-Simulationen deutlich

höhere Aufwand an Rechenzeit. Dadurch können nur Systeme von weniger als hundert Wassermolekülen über einige zehn Pikosekunden verfolgt werden. Dies sollte zwar für eine reine Betrachtung des Protonentransfers in Wasser keine zu gravierende Näherung sein, allerdings können spezielle Fragestellungen, wie etwa die Simulation des Protonentransfers durch die Polymerelektrolyt-Membran von Brennstoffzellen, Systemgrößen und simulierte Zeiträume erfordern, die zwar ohne weiteres mittels der Kombination aus klassischer MD und EVB, nicht jedoch mit AIMD-Methoden erreichbar sind.[5]
Daher verbleibt trotz des Erfolges der CPMD-basierten Simulationen insbesondere für Anwendungen, die große Systeme und lange Simulationszeiten erfordern, aber auch auf dem Gebiet des Protonentransfers in Wasser, genügend Rechtfertigung und auch Bedarf für die Verwendung von speziellen Simulationstechniken, die auf Warshels EVB-Ansatz[156–158] beruhen. Schon in diesen Arbeiten wird auch der Protonentransfer als Anwendung der EVB-Methode behandelt, allerdings sind erst die Arbeiten von Lobaugh und Voth[208] und Sagnella und Tuckerman[209] explizit dem Protonentransfer in Wasser gewidmet. In diesen beiden Modellen wird versucht, den Protonentransfer von einem Wassermolekül zum nächsten mittels zweier Resonanzstrukturen für einen $H_5O_2^+$-Komplex zu beschreiben:

$$H_2O - H \cdots OH_2 \quad (1) \quad \leftrightarrow \quad H_2O \cdots H - OH_2 \quad (2). \tag{3.1}$$

Aufgrund der Beschränkung auf nur zwei Zustände hat die Hamilton'sche Matrix aus Gl. (2.209) hier eine sehr einfache Form

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \tag{3.2}$$

wobei für die Diagonalelemente $H_{ii} = \langle i|\hat{H}|i\rangle$ wie in Abschnitt 2.4.5 beschrieben die jeweilige Energie, die ein geeignetes empirisches Kraftfeld für die Zustände (1) und (2) liefert, eingesetzt wird. Die Nicht-Diagonalelemente oder Kopplungen $H_{12} = H_{21}$, welche exakt quantenmechanisch als $H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle$ zu berechnen wären, werden durch empirisch angepaßte analytische Funktionen dargestellt. Das zugehörige Eigenwertproblem (Gl. (2.209))

$$Hc = Ec.$$

hat in diesem Fall die einfache analytische Lösung

$$E_0 = \frac{H_{11} + H_{22} - \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 - 4H_{12}^2}}{2}. \tag{3.3}$$

Trotz ihrer Einfachheit konnte mit den beiden Zwei-Zustands-Modellen gut untersucht werden, wie sich die Hyperflächen der potentiellen Energie und der freien Energie beim Protonentransfer zwischen zwei Wassermolekülen in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Sauerstoffatome und der Position des Protons dazwischen darstellen. In beiden Arbeiten wurden u.a. auch die Kerne mit Hilfe der oben schon erwähnten Pfadintegralmethode quantenmechanisch behandelt. Als Resultat zeigte sich in Übereinstimmung mit den oben zitierten CPMD-Arbeiten, daß sich der Protonentransfer entlang der $H_2O \cdots H \cdots OH_2$ Wasserstoffbrücke eines Zundelkomplexes als ein Prozeß beschreiben läßt, der keine Aktivierungsenergie erfordert, womit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Protonentransfers insgesamt in der Veränderung der Solvathülle zu suchen ist.

Allerdings kann mit diesen beiden EVB-Modellen der Grotthuss-Mechanismus in Wasser nicht umfassend simuliert werden, da die Zusammensetzung des verwendeten Zundelkomplexes nicht dynamisch verändert werden kann, die Modelle sind auf die Untersuchung der Verhältnisse innerhalb eines gegeben Zundelkomplexes fokussiert und beschränkt. Weiterhin erwächst aus der Beschränkung auf ein Zwei-Zustands-Modell eine weitere Schwierigkeit: Während bei der Beschreibung einer Situation, in der sich das Proton in etwa symmetrisch zwischen den Sauerstoffatomen zweier Wassermoleküle aufhält – was dem ursprünglichen Gedanken des Zundel-Ions entspricht – sicher die beiden diabatischen Zustände aus Gl. 3.1 den im Vergleich zu allen anderen denkbaren Zuständen entscheidenden Beitrag zum adiabatischen Zustand liefern werden, ist die Beschreibung eines Zustandes mit anderer Symmetrie wesentlich kritischer zu sehen. Hält sich das Proton eher in der Nähe *eines* Sauerstoffatoms auf – also ein Zustand, der anschaulich als Eigen-Ion beschrieben werden kann – so kann dies im Falle eines Zwei-Zustands-Modells zwar dadurch beschrieben werden, daß praktisch nur einer der beiden diabatischen Zustände zum adiabatischen Zustand beiträgt. Allerdings kann ein perfekt symmetrisches Eigen-Ion in diesem Fall nur dadurch modelliert werden, daß der Beitrag des anderen Zustandes *exakt* Null ist, da sich ansonsten die Wasserstoffbrückenbindung des vom Modell gewählten Protons von den anderen beiden des formalen H_3O^+-Ions unterscheiden würde. Somit ist es mit einem solchen Modell in der betrachteten Situation nicht möglich, die Überschußladung über die gesamte Ausdehnung des formalen Eigen-Ions oder gar darüber hinaus zu delokalisieren, was ein wesentlich realistischeres Bild ergeben würde.

Auch in nicht-symmetrischen Situationen ist es von Vorteil, wenn Beiträge von Zuständen, bei denen Wassermoleküle aus der ersten oder gar zweiten Solvathülle formal als H_3O^+-Ion betrachtet werden, zum adiabatischen Zustand beitragen. Dies ermöglicht es, der delokalisierten Natur der Überschußladung besser gerecht zu werden und damit die in den CPMD-Simulationen gefundene strukturelle Diffusion akkurater zu beschreiben. Eine weitere Voraussetzung dafür ist die Möglichkeit, den Satz an Atomen und Molekülen, welche an den jeweiligen diabatischen Zuständen beteiligt sind, dynamisch im Laufe der Simulation anzupassen, so daß immer die Zustände in die Berechnung eingeschlossen werden, von denen ein nicht-verschwindender Beitrag erwartet werden kann. Sowohl die Vernachlässigung eines vorher berücksichtigten Zustandes (oder äquivalent das Entfernen von Atomen oder Molekülen aus der Menge der mittels des EVB-Algorithmus speziell Behandelten), als auch die Neuberücksichtigung eines Zustandes (oder das Hinzufügen von Atomen oder Molekülen) sind nicht-triviale Aufgaben, da in beiden Fällen *alle* betreffenden Nicht-Diagonalelemente vernachlässigbar klein sein müssen, um künstliche Sprünge in der Energie und damit eine Verletzung der Energieerhaltung zu vermeiden.

EVB-Modelle für den Protonentransfer in Wasser, die sowohl die dynamische Anpassung der berücksichtigten Zustände als auch eine Beschreibung durch viele Zustände ermöglichen, wurden von Vuilleumier und Borgis[210–213] und kurz darauf von Schmitt und Voth[214,215] vorgestellt. Da sie im Gegensatz zu den frühen Zwei-Zustands-Modellen in der Größenordnung 10 bis 15, bei Berücksichtigung der dritten Solvathülle sogar eher 20 bis 40 diabatische Zustände umfassen, werden sie als Vielzustands-EVB Modelle (*Multi-State EVB*, MS-EVB) bezeichnet. Die MS-EVB Modelle der beiden Gruppen sind vom Grundkonzept der diabatischen Zustände sehr ähnlich, unterscheiden sich aber in Form und Parametrisierung der Nicht-Diagonalelemente. Nach Schmitt und Voth haben hier auch nur quantenmechanisch zu begründende Wechselwirkungen der Ladungsverteilungen der

diabatischen Zustände mit dem Solvens einen wesentlichen Einfluß.[214] Daher sind ihre Nicht-Diagonalelemente so modelliert, daß sie explizit auch eine Funktion der Konfiguration des umgebenden Lösungsmittels darstellen.
Durch die Erweiterung hin zu den Vielzustands-Modellen stellt die EVB-Methode ein Werkzeug zur Beschreibung des Protonentransfers in Wasser dar, mit dem sich auch im Vergleich zu den zeitlich früher durchgeführten CPMD-Studien geeignet erscheinende Modelle[5] konstruieren lassen. Auch wenn neuere Studien zeigen, daß die zugrundeliegende Vorstellung wahrscheinlich immer noch zu einfach ist,[6] so stimmen die Resultate der MS-EVB-Studien doch zumindest qualitativ mit dem Mechanismus für den Protonentransfer überein, der von Agmon[216] unter Berücksichtigung zahlreicher experimenteller Resultate und erster theoretischer Ergebnisse aus CPMD-Simulationen vorgeschlagen wurde. Demnach kann ein nicht zur sofortigen Rückreaktion führender Protonentransfer ausgehend von einem dem Eigen-Ion ähnlichen Zustand nur stattfinden, wenn eine Donor-Wasserstoffbrückenbindung bricht, die von einem Wassermolekül aus der zweiten Solvathülle des Protons zu dem Wassermolekül in der ersten Schicht führt, welches dann als Akzeptor des Protons fungiert, und sich das Molekül aus der zweiten Schicht umorientiert. Dies liegt im wesentlichen daran, daß Wassermoleküle im Schnitt etwa vierfach, dagegen formale Hydronium-Ionen nur dreifach koordiniert sind. Ebenso muß die durch den Protonentransfer und die damit verbundene Verwandlung des vormaligen Hydronium-Ions in ein Wassermolekül entstehende Unterkoordination des letzteren durch eine ähnliche Umorientierung eines Wassermoleküls aus der zweiten Solvathülle ausgeglichen werden.
Solche Rotationen laufen nach experimentellen und CPMD-Resultaten mit einer zur Rate des Protonentransfers kompatiblen Zeitkonstante ab. Somit stellen der angesprochene Bindungsbruch und die damit verbundenen Umorientierungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Grotthuss-Mechanismus dar und nicht der eigentliche, wie oben schon erwähnt, über einen dem Zundel-Ion ähnlichen Zwischenzustand verlaufende und energetisch praktisch barrierelose Protonentransfer zwischen den beiden Wassermolekülen. In Anlehnung an die biblische Erzählung von Moses, der das Rote Meer vor sich teilte, während sich die Wasserfläche hinter ihm und den Israeliten wieder schloß, wird diese Vorstellung vom Verlauf des Protonentransfers auch als Moses-Mechanismus bezeichnet.[6,216]
Insbesondere von Voth et al. wurde ihr MS-EVB-Modell in den letzten Jahren kontinuierlich weiterentwickelt (MS-EVB2,[217] SCI-MS-EVB[218] zur Simulation mehrerer Protonen in einem System, MS-EVB3[219]). Gegenüber den AIMD-Methoden liegt die besondere Stärke der MS-EVB-Technik wie schon angedeutet darin, daß problemlos große Systeme über relativ lange Zeiträume simuliert werden können, um z.B. den Einfluß der durch die üblichen periodischen Randbedingungen künstlich erzeugten Periodizität zu minimieren. Neben der Nutzung dieses Vorteils zur Aufklärung des Protonentransfers in Wasser z.B. auch mittels Analyse der auftretenden Bindungsordnungen[220] wurde die MS-EVB-Methode weiterhin beispielsweise auch zur Simulation des Protonentransfers innerhalb der molekularen Strukturen eines Virus[221] oder innerhalb der für die Entwicklung von Brennstoffzellen technisch sehr bedeutenden Nafion®-Membran[222] angewandt.
Neben dem unstrittigen Erfolg der MS-EVB-Methode zeigt jedoch gerade das letzte Beispiel der Nafion®-Membran auch deutlich eine Schwäche: Bringt man mehr als ein Überschuß-Proton in das System, so läßt es sich insbesondere bei der durch die Berücksichtigung sehr vieler Zustände bedingten großen räumlichen Ausdehnung des Protonentransfer-Komplexes nicht vermeiden, daß die zu zwei Protonen gehörigen Kom-

plexe überlappen. Unter einem Protonentransfer-Komplex soll im Zusammenhang mit der EVB-Simulationstechnik die Menge an Atomen und Molekülen verstanden werden, die zu einem bestimmten Zeitpunkt der Simulation an mindestens einem der betrachteten diabatischen Zustände beteiligt sind. Eine solche Überlappung führt dann jedoch dazu, daß für jeden diabatischen Zustand innerhalb eines Komplexes *alle* diabatischen Zustände des anderen mitberücksichtigt werden müssen und umgekehrt, d.h. neben den technischen Schwierigkeiten einer geeigneten Implementierung steigt die Anzahl der zu berücksichtigenden Zustände exponentiell an, so daß der Aufwand für eine dynamische Simulation zu hoch wird.
Dieses Problem tritt dann auf, wenn Situationen, in denen eine hohe Protonenkonzentration herrscht, simuliert werden sollen. Hierfür sind die protonenleitenden Kanäle innerhalb von Nafion®-Membranen ein gutes Beispiel. Daher konnten die Simulationen in Lit.[222] auch mit nur einem Proton durchgeführt werden, welches nach der MS-EVB2[217]-Methode behandelt wurde und damit ein realistisches Verhalten nach dem Grotthuss-Mechanismus zeigen konnte. Um die für eine realistische Beschreibung notwendige hohe Protonenkonzentration zu erreichen, wurden im Verhältnis 1:39 ''klassische", also nicht-dissoziierbare, Hydronium-Ionen hinzugefügt. Somit können natürlich wertvolle Aussagen über das Verhalten des einen MS-EVB-Protons in seiner lokalen Umgebung sowie über die Unterschiede zu den klassischen Hydronium-Ionen gewonnen werden, aber gerade diese wesentlichen Unterschiede[222] zeigen auch, daß das System als ganzes so nicht befriedigend modelliert werden kann.
Eine gerade für derartige Simulationen geeignete Alternative stellt das Zwei-Zustandsmodell von Walbran und Kornyshev[123] dar. Obwohl es neben dem grundsätzlichen Weg der Energieberechnung (Gl. (3.1)–(3.3)) natürlich auch die oben angesprochenen prinzipiellen Nachteile der Beschreibung des Protonentransfers mittels nur zwei Zuständen mit den Modellen von Lobaugh und Voth[208] und Sagnella und Tuckerman[209] teilt, so ist es doch in der Lage, zumindest die qualitativen Charakteristika des Grotthuss-Mechanismus zu reproduzieren und zeigt dabei einige wichtige Vorteile:

- Dynamische Veränderbarkeit des Protonentransfer-Komplexes aufgrund einfacher Kriterien

- Verwendung polarisierbarer Modelle sowohl für Wasser als auch für Hydronium-Ionen

- Einheitliche Ladungsverteilung in beiden diabatischen Zuständen

Der erste Punkt ist natürlich von entscheidender Bedeutung, wenn mit dem Modell ein Protonentransfer über eine wesentliche Strecke, d.h. mehrere Wassermoleküle, simuliert werden soll. Diese Fähigkeit war z.B. im Modell von Sagnella und Tuckerman[209] nicht gegeben. Die Hauptschwierigkeit hierbei besteht wie oben angedeutet darin, daß beim Hinzufügen oder Weglassen eines Teils des Protonentransfer-Komplexes alle Kopplungen zu diesem Teil, d.h. alle Nicht-Diagonalelemente unter Beteiligung von diabatischen Zuständen, in denen das Proton mittels einer Bindung an den betreffenden Teil gebunden ist, verschwinden müssen, um die Anforderung der Energieerhaltung zu erfüllen. Im

Modell von Walbran und Kornyshev ist (vgl. Gl. (3.2))

$$H_{12} = H_{21} = \Lambda_0 \left[\left(\frac{Q_0}{\delta_0} \right)^2 - 1 \right]^2, \tag{3.4}$$

wobei

$$Q_0 = r_{\mathrm{O}_1-\mathrm{H}_B} - r_{\mathrm{O}_2-\mathrm{H}_B} \tag{3.5}$$

eine Symmetrievariable darstellt, die für ein symmetrisches Zundel-Ion, in dem das Proton H_B denselben Abstand r vom einen Sauerstoffatom (O_1) wie vom anderen (O_2) besitzt, exakt Null ist und in allen anderen Situationen einen positiven oder negativen Wert in Abhängigkeit von der Differenz der beiden Abstände besitzt. Λ_0 und δ_0 stellen empirische Parameter dar. Die Kopplungsfunktion ist ein Polynom 4. Ordnung, welches für $Q_0 = 0$ den maximalen Wert Λ_0 besitzt und zwei Nullstellen bei $Q_0 = \pm\delta_0$ besitzt, ab denen es dann auf Null gesetzt wird. Daher kann durch eine geeignete Wahl von δ_0 erreicht werden, daß im Falle eines symmetrischen H_3O^+-Ions die Kopplung zum zweiten Zustand exakt Null ist und ein neuer, besser geeigneter Partner zur Ausbildung eines neuen formalen $H_5O_2^+$-Ions gesucht werden kann.
Die Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle wird in diesem Modell sowohl im Fall von Wasser als auch beim formalen Hydronium-Ion durch Partialladungen, d.h. Punktladungen am Ort der jeweiligen Atome, realisiert, wie dies bei vielen Wassermodellen der Fall ist. Im Unterschied zu den meisten zeigen jedoch beim Modell von Walbran und Kornyshev sowohl das Wassermolekül als auch das Hydronium-Ion eine nicht-träge Polarisierbarkeit, d.h. eine solche, die auch durch im Vergleich zu den O-H-Schwingungen hochfrequente Störungen angeregt werden kann. Die Realisierung erfolgt dadurch, daß die eigentlichen Sauerstoffatome in beiden Modellen nur eine Masse von 15,8 a.u. erhalten, diese sind dann mittels eines Potentials mit Massepunkten P verbunden, welche die fehlende Masse von 0.2 a.u. sowie eine Partialladung von -0,66 a.u. tragen. Das Potential hat die Form

$$V(r_{\mathrm{OP}}) = \frac{1}{2} k_2 \, r_{\mathrm{OP}}^2 + \frac{1}{4} k_4 \, r_{\mathrm{OP}}^4, \tag{3.6}$$

hier bezeichnet r_{OP} den Abstand des Sauerstoffs vom Massepunkt P. Die Masse der P-Teilchen und die beiden Parameter k_2 und k_4 des Potentials sind so gewählt, daß der gewünschte Frequenzbereich erreicht wird. Die weiteren Partialladungen sind 0,33 a.u. für die Wasserstoffatome sowie 0 für das Sauerstoffatom in Wasser, während das Sauerstoffatom im Hydronium-Ion eine Partialladung von +0.67 a.u. trägt. Die weiteren Potentiale und Parameter im Wassermodell entsprechen denen des Modells von Toukan und Rahman,[119] vgl. auch Abschnitt 2.3.1.2, während die des isolierten Hydroniummodells den Parametern eines H_3O^+ im Modell von Schmitt und Voth[215] entsprechen. Einzelheiten zur Polarisierbarkeit im Modell und den weiteren Wechselwirkungstermen findet man in Lit.[123]
Gegenüber der Realisierung z.B. über Dipole oder durch die Veränderung von Ladungen bietet dieses Modell den Vorteil, daß konzeptionell sehr einfach ist und die zugehörige Implementierung nur die Konzepte der intermolekularen Wechselwirkungsterme und Partialladungen benötigt, die auch in einem nicht-polarisierbaren, flexiblen Wassermodell enthalten sind. Insbesondere kann die Berechnung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen unter periodischen Randbedingungen über die effiziente Standardmethode der Ewald-Summation erfolgen.

Im EVB-Modell sind die eben beschriebenen Zustände eines reinen Wassermoleküls und Hydronium-Ions natürlich nur als Teile innerhalb der beiden diabatischen Zuständen enthalten. Normalerweise würde man in einem EVB-Ansatz die eben beschriebenen Ladungsverteilungen auch für jeden diabatischen Zustand gesondert wählen, d.h. das im ersten Zustand zum Hydronium-Ion gehörige Sauerstoffatom würde die Ladung +0.67 tragen, während das andere Sauerstoffatom im formalen $H_5O_2^+$-Ion seiner Rolle als Wasser-Sauerstoff entsprechend in diesem Zustand die Partialladung 0 hätte. Im zweiten Zustand wären die Ladungen dann dementsprechend vertauscht. Dies bringt allerdings den Nachteil mit sich, daß die Coulomb-Wechselwirkungen des *gesamten* Systems in jedem Zustand neu berechnet werden müssen, da diese zu langreichweitig für eine lokale Betrachtung sind. Für eine Simulation mit vielen Protonen wird dies jedoch zu aufwendig, da es nun für jeden Zustand *jedes* Protonentransfer-Komplexes geschehen muß.

Daher wird im Modell von Walbran und Kornyshev die Symmetrievariable aus Gl. (3.5) weiterhin verwendet, um mittels einer stetig differenzierbaren ''Ladungswechselfunktion", vgl. Gl. (4.18), die Ladungsverteilung im formalen $H_5O_2^+$-Ion für *beide* Zustände des EVB-Modells *gleich* zu bestimmen. Dies geschieht so, daß für $Q_0 \leq -\delta_0$ die gesamte variable Ladung von +0.67 auf dem ersten Sauerstoffatom liegt. Da dies einer Situation entspricht, in der das Überschuß-Proton diesem Sauerstoffatom wesentlich näher ist als dem Zweiten, liegt hier schon rein geometrische ein näherungsweise reiner, Eigen-Ion-ähnlicher Zustand vor, in dem zusammen mit der Partialladung des dritten Protons eine Gesamtladung von +1 a.u. auf dem H_3O^+-Ion des ersten Zustandes liegt. Eine entsprechende Gewichtung der beiden Zustände ist in der Folge auch als Resultat der Diagonalisierung im EVB-Algorithmus zu erwarten. Der umgekehrte Fall tritt für $Q_0 \geq \delta_0$ ein, hier findet man die variable Partialladung von +0.67 ganz auf dem zweiten Sauerstoffatom. Dazwischen sorgt die erwähnte Ladungswechselfunktion für einen stetigen Übergang zwischen den beiden Grenzfällen.

Dies hat den großen Vorteil, daß jeder Protonentransfer-Komplex in jedem EVB-Zustand nur eine Ladungsverteilung besitzt, so daß die Coulomb-Wechselwirkungen für das gesamte System nur einmal berechnet werden müssen. Weiterhin ist der Protonentransfer-Komplex, also das formale Zundel-Ion, in diesem Modell klein genug, so daß eine Überlappung mit dem Protonentransfer-Komplex eines zweiten Überschuß-Protons im Algorithmus zur dynamischen Veränderung der Komplexe ausgeschlossen werden kann, ohne daß dies unphysikalische Effekte zur Folge hätte; eine Annäherung zweier Protonen auf so kurze Distanz würde eine sehr starke Coulomb-Abstoßung bewirken und kann somit ausgeschlossen werden.

Trotz der expliziten Modellierung der Polarisierbarkeit sowohl des umgebenden Wassers als auch der Wasser- und Hydroniummoleküle innerhalb der EVB-Zustände zeigt das Modell von Walbran und Kornyshev auch einige Nachteile: Während die Mobilität der Protonen etwa um einen Faktor zwei zu gering ist, wird die Beweglichkeit der Wassermoleküle überschätzt.[123] Die Delokalisierung des Überschuß-Protons kann – insbesondere in Eigen-Ion ähnlichen Zuständen – nicht in der Art reproduziert werden, wie es bei den MS-EVB-Modellen der Fall ist.[223] In solch einem Zustand trägt das zentrale Hydronium-Ion nach den Ergebnissen der MS-EVB-Simulationen nur eine Ladung von ca. 0,6-0,7 a.u.,[165,217,219] im Zwei-Zustands-Modell jedoch die volle Ladung von 1 a.u.

Weiterhin überwiegen in Simulationen von Protonen in Wasser Zundel-ähnliche, also näherungsweise symmetrische Zustände,[207] während CPMD[4] und MS-EVB-Resultate[217] eher

das Überwiegen von dem Eigen-Ion ähnlichen Zuständen vorhersagen. Allerdings zeigt der Vergleich der CPMD-Verteilung (Abb. 2 in Lit.[4]) für den Fall einer rein klassischen gegenüber der quantenmechanischen Behandlung der Atomkerne, daß sich diese Gewichtung im letzteren Fall wieder mehr in Richtung des symmetrischen Zundelkomplexes verschiebt.

Die genannten Nachteile rühren zumindest teilweise von der Beschränkung auf zwei Zustände her, diese führt dazu, daß das Modell von Walbran und Kornyshev den MS-EVB-Modellen insbesondere dann nicht ebenbürtig ist, wenn es um die Untersuchung der mechanistischen Details des Protonentransfers in Wasser geht. Andererseits besitzt es jedoch die Fähigkeit, die gegenüber gewöhnlicher Ionendiffusion deutlich höhere Mobilität von Protonen zumindest semi-quantitativ wiederzugeben und dabei auch die entscheidenden Merkmale des Grotthuss-Mechanismus zu reproduzieren. Durch die explizite Modellierung der Polarisierbarkeit der beteiligten Moleküle und v.a. durch die konzeptionelle Einfachheit und die einheitliche Ladungsverteilung in allen Zuständen, wodurch viele Protonen in einem System auf engem Raum simuliert werden können, ist es für manche Anwendungen sogar besser geeignet als die meisten MS-EVB-Ansätze. So konnten Spohr et al.[223] die Diffusion von Protonen innerhalb einer Nafion®-Membran unter Verwendung einer hohen Konzentration von Protonen, die alle den Grotthuss-Mechanismus zeigen konnten, untersuchen. Die Einfachheit des Modells bei gleichzeitig guter Wiedergabe der qualitativen Eigenschaften des Protonentransfers in Wasser ist auch der entscheidenden Faktor, der dazu geführt hat, daß das Modell von Walbran und Kornyshev als Basis für die Erweiterung hin zum Protonentransfer auf Metalloberflächen im Rahmen dieser Arbeit gewählt wurde, vgl. den folgenden Abschnitt 3.3.

Es sollte jedoch auch erwähnt werden, daß es in neuerer Zeit auch bei den MS-EVB-Modellen Weiterentwicklungen gibt, die Verbesserungen in Richtung der eben genannten Vorteile bedeuten. So haben Brancato und Tuckerman ein polarisierbares MS-EVB-Modell vorgestellt, bei welchem für jeden diabatischen Zustand induzierte Punkt-Dipole bestimmt werden.[224]

Weiterhin haben Wang und Voth das MS-EVB2-Modell[217] unter Verwendung selbstkonsistenter und iterativer (*self-consistent iterative*, SCI) Techniken zum SCI-MS-EVB-Modell[218]weiterentwickelt, welches die Simulation mehrerer Protonen in einem System erlaubt. Hierbei wenden die Autoren zwei Techniken an, um den weiter oben schon erwähnten Hauptschwierigkeiten zu begegnen: der exponentielle Anstieg der Anzahl der Zustände bei Überlappung von Protonentransfer-Komplexen wird begegnet, indem in solch einem Fall das betreffenden Molekül nur bei einem der Komplexe explizit zu den diabatischen Zuständen beiträgt und die dem entgegenstehenden übrigen Zustände nicht berücksichtigt werden. Die gegenseitigen Wechselwirkungen der Protonentransfer-Komplexe werden berechnet, indem zunächst die EVB-Eigenwert-Gleichung für jeden Komplex gelöst wird, und in den nächsten Schritten die Wechselwirkungen zu den anderen Komplexen basierend auf deren Lösungen aus dem jeweils vorherigen Schritt berechnet werden, dieses Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz iteriert. Die Anzahl der in der Praxis benötigten Iterationen hängt von der Protonenkonzentration ab, bewegt sich jedoch für 5 M Lösungen noch durchschnittlich im einstelligen Bereich. Das Gesamtverfahren skaliert linear mit der Anzahl der Protonen,[218] jedoch ist der Rechenzeitaufwand mit diesem sehr ausgefeilten Modell natürlich um ein vielfaches höher als z.B. bei gleicher Protonenanzahl für das einfache Modell von Walbran und Kornyshev.

3.3 Design des neuentwickelten EVB-Modells

In diesem Abschnitt werden die für das Modell gewählten diabatischen Zustände erläutert. Weiter wird auf die den Diagonalelementen der Hamilton'schen Matrix zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentiale eingegangen und die analytische Form und Funktionsweise der Nicht-Diagonalelemente erklärt. Hierbei wird insbesondere auch dargestellt, wie der Protonentransfer-Komplex in den jeweiligen Situationen dynamisch veränderbar ist, und welche Anforderungen sich hieraus an das Design des Modells und insbesondere an die Nicht-Diagonalelemente ergeben.
Um das Design des EVB-Modells zu verstehen, ist es hilfreich, sich zu vergegenwärtigen, welche Anforderungen ein solches Modell in den verschiedenen Bereichen eines elektrochemischen Systems aus Metallelektrode und wäßriger Phase erfüllen muß. Damit sowohl die Dynamik als auch der energetische Verlauf der Reaktion richtig beschrieben werden, müssen mehrere verschiedenartige Änderungen des chemischen Zustands in verschiedenen molekularen Umgebungen simuliert werden können:

- Ausgangspunkt ist der innere Bereich der wäßrigen Phase, hier muß das Modell die – wie erwähnt sonst bei keinem Ion zu beobachtende – Diffusion eines Protons über den weiter oben beschriebenen Grotthuss-Sprung-Mechanismus hinreichend korrekt beschreiben.

- Weiter muß das Modell zusätzlich den Transport in die in ihrer Struktur schon von der Elektrode beeinflußten Wasserschichten direkt am Metall leisten können. Hierzu benötigt man neben dem Grotthuss-Mechanismus auch eine brauchbare Beschreibung der Wasser-Metall-Wechselwirkungen, damit eine realistische räumliche Struktur des Wassers und eine wirklichkeitsgetreue Reaktion auf eine Störung der reinen Wasserstruktur durch das Proton gegeben ist.

- Natürlich stellt die Beschreibung des Übergangs des Protons aus der wäßrigen Phase zum Metall eine ganz entscheidende Anforderung an ein solches Modell dar. Hierbei muß nicht nur der Bindungsbruch zwischen Sauerstoff und Wasserstoff und die Neuausbildung der Metall-Wasserstoff-Bindung wiedergegeben werden, sondern auch die Entladung des Protons.

- Die richtige Beschreibung der Metall-Wasserstoff-Bindung bzw. des richtigen Adsorptionsplatzes des Wasserstoffs auf der Oberfläche impliziert eine weitere Anforderung: Auch die Diffusion eines Wasserstoffatoms auf der Metalloberfläche sollte möglichst wirklichkeitsnah beschrieben werden, um ein realistisches Verhalten des Wasserstoffatoms nach dem Transfer zu erhalten.

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurde zur Erfüllung des ersten Punktes im Rahmen dieser Arbeit das Zwei-Zustandsmodell von Walbran und Kornyshev[123] gewählt. Trotz der oben diskutierten Schwächen gegenüber MS-EVB-Modellen bei der Beschreibung des Protonentransfers in Wasser ist dieses Modell in der Lage, die Besonderheiten der Grotthuss-Diffusion auf einem Niveau zu beschreiben, welches man als zumindest semi-quantitativ korrekt ansehen kann. Damit bietet es eine ausreichende Ausgangsbasis für die Studien über den Protonentransfer zu verschiedenen Metalloberflächen, bei denen

die Details des Transfermechanismus in Wasser nicht im Fokus stehen und auch keinen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse haben sollten.
Ziel dieser Arbeit ist es, ein *einfaches* Modell für den Protonentransfer auf eine ideale (111)-Oberfläche von Metallen zu entwickeln. Dieses soll verwendet werden, um zu untersuchen, wie sich die chemischen Eigenschaften von und die Unterschiede zwischen guten Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklung wie Platin und mäßigen Katalysatoren wie Silber auf die Dynamik und den mechanistischen Verlauf der Volmer-Reaktion, Gl. (2.3), auswirken. Somit werden weder Effekte von Oberflächendefekten oder komplexeren, z.B. gestuften, Oberflächen behandelt, noch wird untersucht, wie die Unterschiede zwischen verschiedenen Einkristalloberflächen den Vorgang beeinflussen. Auch der Einfluß von Adatomen, Oberflächenlegierungen, Oxidbildung etc. wird nicht betrachtet. Weiterhin beschränken sich die Untersuchungen auf stark saure Lösungen, d.h. Effekte etwa durch adsorbierte OH-Radikale oder Hydroxid-Ionen, die je nach Elektrodenpotential und pH-Wert durchaus als Dissoziationsprodukte des Wassers gefunden werden können, werden nicht betrachtet, auch wenn sie unter geeigneten Bedingungen durchaus eine Rolle beim Protonentransfer spielen könnten, vgl. z.B. Lit.[173]
Eine umfassendere Betrachtung unter Einbeziehung dieser Effekte wäre zwar denkbar, allerdings ist der dafür zu erwartende Mehraufwand bei der mechanischen Funktionsweise und Parametrisierung des Modells sehr hoch; weiterhin würde die Vielzahl möglicher zusätzlicher Einflußfaktoren die Analyse der die Reaktion entscheidend bestimmenden Parameter erschweren. Daher zielt das hier vorgestellte Modell ausdrücklich auf eine Beschreibung idealer, vereinfachter Systeme, um eine Untersuchung der grundlegenden Mechanismen zu ermöglichen.

3.3.1 Protonentransfer-Komplex und diabatische Zustände

Für das neue EVB-Modell wird – wie es auch bei den im vorigen Abschnitt vorgestellten Modellen der Fall ist – eine Gruppe von Atomen aus dem System herausgegriffen, welche den Protonentransfer-Komplex bilden. Die insgesamt neun diabatischen Zustände sind nach der chemischen Intuition gewählt, d.h. es wurde versucht, durch vorherige Überlegung die voraussichtlich für den Protonentransfer entscheidenden geometrischen Situationen zu identifizieren und dann alle Grenzstrukturen – also Bindungssituationen – zu berücksichtigen, von denen ein wesentlicher Beitrag erwartet werden kann. Beides beruht natürlich letztlich auf subjektiven Kriterien wie Erfahrungen mit Grenzstrukturen in anderen Bereichen der Chemie. Andererseits gibt es keine praktikable Möglichkeit, nur durch objektiven Kriterien eine hinreichend kleine Anzahl an möglichen, relevanten Zuständen vorherzusagen.
Die gewählte Gruppe von Atomen besteht zunächst aus zwei Wassermolekülen und einem Überschuß-Proton, die zusammen den Teil des Komplexes bilden, der den Protonentransfer innerhalb des Wassers beschreibt. Die beiden zugehörigen diabatischen Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ entsprechen denen des zugrundeliegenden Modells von Walbran und Kornyshev[123] und können prinzipiell wie in Gl. (3.1) schematisch dargestellt werden. Abb. 3.1 verdeutlicht nochmals den Unterschied zwischen den beiden Zuständen, bei unveränderter Geometrie wird einmal eine Bindung von einem der Sauerstoffatome zum geometrisch eine Brücke zwischen den beiden Wassermolekülen bildenden Wasserstoffatom H_B gezeichnet (Abb. 3.1(a)) und einmal vom anderen Sauerstoffatom (Abb. 3.1(b)); dementsprechend

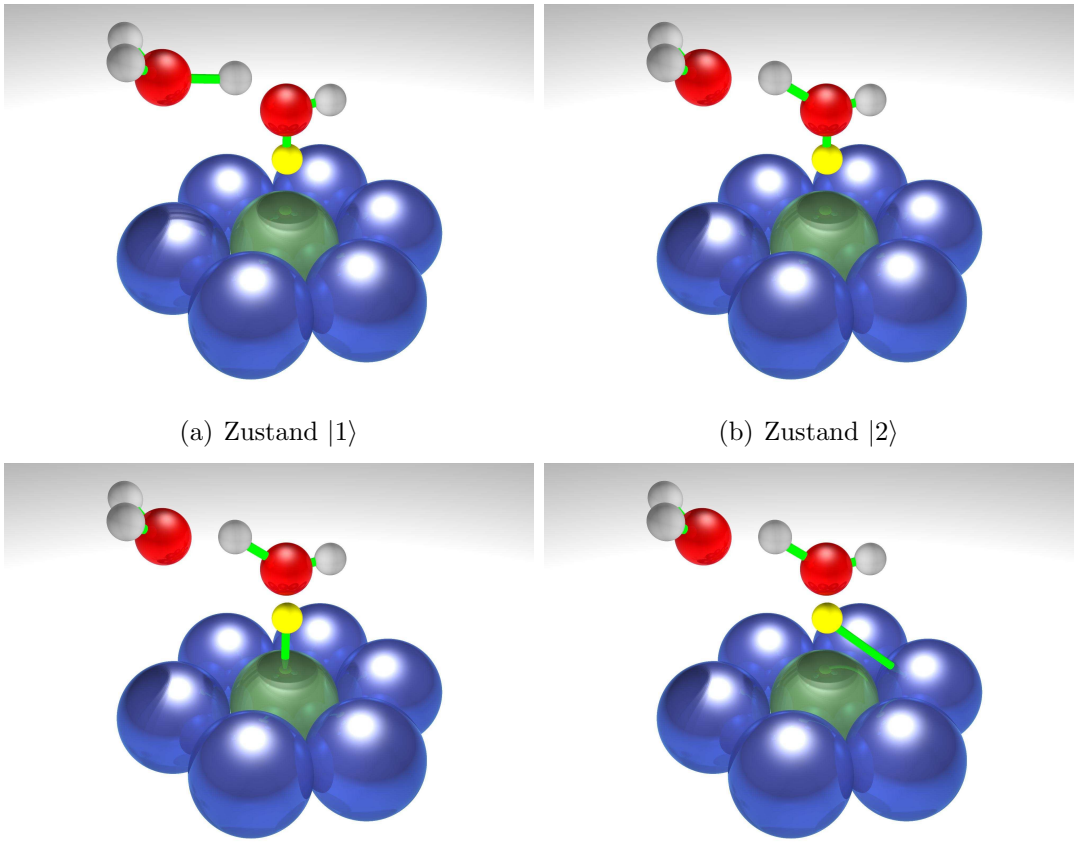
unterscheidet sich dann die Beschreibung durch das zugrundeliegende Kraftfeld in den beiden Zuständen.

Wie weiter oben schon erwähnt, können mit diesem Modell als Grenzfälle für einen symmetrischen Zustand das Zundel-Ion und für einen sehr unsymmetrischen, dem Eigen-Ion $H_9O_4^+$ ähnlichen Zustand, nur das Hydronium-Ion H_3O^+ dargestellt werden, wobei insbesondere letzteres eine höhere Ladung aufweist, als es in einer MS-EVB-Beschreibung der Fall wäre. Dies sind jedoch auch im Zwei-Zustands-Modell nur Grenzfälle, der mittels Diagonalisierung der Hamilton'schen Matrix berechnete Grundzustand liegt meist zwischen diesen beiden.

Die dynamische Neuzusammensetzung dieses Teils des Protonentransfer-Komplexes erfolgt, wie im vorigen Abschnitt für das Originalmodell beschrieben, aus einem reinen H_3O^+-Zustand heraus, in dem die Kopplungsfunktion zum zweiten Zustand vernachlässigbar klein ist und somit ohne Verletzung der Energieerhaltung ein neues, geometrisch günstiger gelegenes Wassermolekül zur Bildung eines formalen $H_5O_2^+$-Ions gefunden werden kann. Die Kopplung im neugebildeten Komplex muß zu diesem Zeitpunkt allerdings auch noch ebenfalls praktisch Null sein. Somit kann sich die Zusammensetzung dieses Teils des Komplexes dynamisch während der Simulation ändern und der Grotthuss-Mechanismus simuliert werden. In genügend großer Entfernung zur Metalloberfläche, so daß nur die eben beschriebenen ersten beiden diabatischen Zustände zum adiabatischen Zustand beitragen, verhält sich das neue, erweiterte Modell exakt wie das Zwei-Zustands-Modell aus Lit.[123]

Zusätzlich zu den Atomen, die als formales $H_5O_2^+$-Ion aufgefaßt werde können, enthält der Protonentransfer-Komplex des neue EVB-Modells auch sieben Metallatome aus der (111)-Oberfläche des jeweiligen Metalls. Hierbei formen ein zentrales Metallatom und seine sechs nächsten Nachbarn immer ein symmetrisches Sechseck auf der Oberfläche, wie es in Abb. 3.1 als Ausschnitt ohne die übrigen Metallatome der Oberfläche dargestellt ist. Solange alle Kopplungen der entsprechenden Zustände vernachlässigt werden können, erfolgt die Auswahl der Metallatome zusammen mit der Auszeichnung eines der Wasserstoffatome aus dem Zundel-Ion als 'Kandidat' für den Protonentransfer nach einem reinen Abstandskriterium. Dabei wird aus den vier Wasserstoffatomen, die *nicht* die Brücke (H_B) zwischen den beiden Wassermolekülen bilden, dasjenige ausgewählt, welches der Metalloberfläche am nächsten ist. Dieses wird im folgenden auch als H^* bezeichnet und ist in Abb. 3.1 gelb dargestellt. Dessen nächster Nachbar auf der Oberfläche wird wiederum als 'Pivot'-Metallatom (grün) gekennzeichnet und bildet das Zentrum des Sechsecks aus Oberflächenatomen. Zusammen mit seinen sechs nächsten Nachbarn (hellblau) stellt es dann den Metall-Teil des Protonentransfer-Komplexes dar.

In Zustand $|3\rangle$, Abb. 3.1(c), ist das gewählte H^* Atom an das Pivot-Metallatom gebunden, während die verbleibenden vier Wasserstoffmoleküle und die beiden Sauerstoffatome zu zwei Wassermolekülen gruppiert werden, d.h. das H_B-Atom wird Teil eines Wassermoleküls am zweiten Sauerstoffatom. In den übrigen Zuständen geht die Metall-Wasserstoff-Bindung von einem der Nachbarn des Pivot-Metallatoms aus, während die sonstige Bindungssituation unverändert bleibt. In Abb. 3.1(d) ist der diabatische Zustand $|4\rangle$ als Beispiel für die verbleibenden sechs Zustände gezeigt. In der gezeigten Situation, d.h. mit H_B in symmetrischer Position über dem Pivot-Metallatom, sind diese alle äquivalent, dies gilt aber natürlich nicht allgemein. Die Zustände $|4\rangle$ bis $|9\rangle$ sind so durchnumeriert, daß Zustände, in denen die Metall-Wasserstoff-Bindung von räumlich benachbarten Me-



(a) Zustand $|1\rangle$ (b) Zustand $|2\rangle$

(c) Zustand $|3\rangle$ (d) Zustand $|4\rangle$

Abbildung 3.1: Im neuentwickelten EVB Modell verwendete diabatische Zustände. Man beachte, daß die Geometrie in allen Abbildungen dieselbe ist, nur die Bindungsverhältnisse ändern sich.

tallatomen ausgeht, auch aufeinanderfolgende Zustandsnummern haben; hierbei folgt am Ende auf die 9 wieder die 4. Dies ist für die Gestalt der Hamilton'schen Matrix relevant, vgl. Abschnitt 4.2.

Die Behandlung der Ladungsverteilung erfolgt in den diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ wie im Originalmodell, d.h. die schon in Abschnitt 3.2 erwähnte Ladungswechselfunktion bestimmt die Verteilung der Partialladungen der beiden Sauerstoffatome. Dagegen stellen die 'Metall'-Zustände $|3\rangle$ - $|9\rangle$ neutrale Spezies dar, d.h. zeitgleich mit dem Protonentransfer zur Oberfläche erfolgt im Modell auch die Entladung des Komplexes. Die Metalloberfläche wird in den Simulationen durch eine Schicht bestehend aus 5 oder 6 Lagen Metallatomen modelliert. Um die Effekte der bei einer Annäherung von ionischen Spezies an Metalloberflächen auftretenden Bildladung zumindest grob wiederzugeben, wird die effektive Gesamtladung des Protonentransfer-Komplexes von +1 a.u. in Zustand $|1\rangle$ und $|2\rangle$ durch eine Gegenladung von -1 a.u. neutralisiert, die gleichmäßig auf alle Metallatome der *untersten* Lage der Metallschicht verteilt ist. Dies ergibt dann auf Höhe der Oberfläche und darüber näherungsweise den Effekt einer homogenen Ladungsverteilung und zusammen mit der begrenzten Systemgröße von etwa 20×20 Å^2 in Richtung der Oberfläche

und den periodischen Randbedingungen eine grobe Näherung für den Bildladungseffekt im Metall. Die Gegenladung wird entsprechend dem Gewicht variiert, mit dem die ersten beiden diabatischen Zustände zum adiabatischen Zustand beitragen. Somit ist das EVB-Modell an sich stets nach außen elektroneutral und die Gesamtladung wird während des Protonentransfers zu jedem Zeitpunkt erhalten. In Tabelle 4.4 findet man die Werte der relevanten Partialladungen zu allen diabatischen Zuständen.
Auch der Metallteil des Protonentransfer-Komplexes kann - entsprechend den Veränderungen in der Zusammensetzung des $H_5O_2^+$-Teils, oder auch nur aufgrund von einfachen Lageveränderungen der Wasserstoffatome - dynamisch verändert bzw. ausgetauscht werden. Liegt eine günstigere Kombination aus einem neuen H^* und den entsprechenden Metallatomen vor, als aktuell im Protonentransfer-Komplex enthalten sind, so können diese ausgetauscht werden, sofern wieder alle relevanten Kopplungsfunktionen sowohl in der alten als auch der neuen Zusammensetzung hinreichend nahe Null sind. Ein solcher Austausch sollte einerseits natürlich immer möglich sein, wenn sich das formale $H_5O_2^+$-Ion noch in einiger Entfernung zur Oberfläche befindet, daher müssen die Kopplungsfunktionen zwischen den entsprechenden Zuständen in ihrer Reichweite begrenzt sein. Andererseits sollte er jedoch selbst dann möglich sein, wenn sich der $H_5O_2^+$-Teils nahe der Oberfläche, auch z.B. innerhalb der ersten Wasserschicht vor dem Metall, befindet, wenn in der entsprechenden Situation kein wesentlicher Beitrag einer Bindung zur Oberfläche zu erwarten ist. Letzteres ist unbedingt notwendig, da ansonsten ein künstlicher 'Gummiband-Effekt' auftreten kann, d.h. Zustände mit einem einmal gewählten H^*-Atom haben, obwohl dieses u.U. nicht mehr die günstigste Wahl für einen Protonentransfer darstellt, immer noch nicht-verschwindende Kopplungsfunktionen zu den entsprechenden Metall-Zuständen. Die negative, also nicht-physikalische Auswirkung besteht dabei nicht unbedingt nur aus dem dementsprechenden, vom EVB-Algorithmus bestimmten Beitrag zur Gesamtenergie und den Kräften; auch wenn letzterer nicht groß ist, wird auf diese Weise doch verhindert, daß H^* 'richtig' zugewiesen wird und z.B. das $H_5O_2^+$-Ion entsprechend seiner physikalischen Dynamik entlang der Oberfläche diffundieren kann.
Aus dem im letzten Absatz Gesagten wird klar, warum es hier ein großer Vorteil ist, daß die Größe des 'wäßrigen' Teils des Protonentransfer-Komplexes durch die Verwendung eines Zwei-Zustandsmodells für die Grotthuss-Diffusion in Wasser auf ein formales $H_5O_2^+$-Ion begrenzt ist: Hierdurch kommen nur vier Wasserstoffatome für den Protonentransfer auf das Metall in Frage, und aus dieser überschaubaren Menge kann mittels der beschriebenen Kriterien auf relativ einfache und eindeutige Weise ein Kandidat (H^*) für den Transfer bestimmt werden. Somit läßt sich die Anzahl der Metall-Zustände in vernünftiger Weise auf die eben beschriebenen Sieben begrenzen. Würde man als Grundlage für den wäßrigen Teil des Komplexes ein MS-EVB-Modell wählen, so wären wesentlich mehr Wasserstoffatome in diesem Teil enthalten. Die Auswahl eines einzigen davon als H^* wäre in jedem Fall substantiell komplexer, wahrscheinlich sogar nicht auf physikalisch sinnvolle Art möglich. Die Alternative hierzu wäre die zeitgleiche Berücksichtigung aller möglichen Wasserstoffatome, d.h. mit *jedem* H-Atom wäre eine Anzahl an Metall-Zuständen in der Größenordnung der hier Vorgestellten zu berücksichtigen, was die Gesamtzahl der diabatischen Zustände schnell sehr groß werden ließe. Mit einem solchen Modell wäre dann aber eine Aufgabenstellung wie in dieser Arbeit, welche – wie später erläutert wird – die Simulation von mehreren Hundert Trajektorien im Längenbereich von einigen 10 ps bis zur ns-Größenordnung umfaßt, kaum zu leisten.

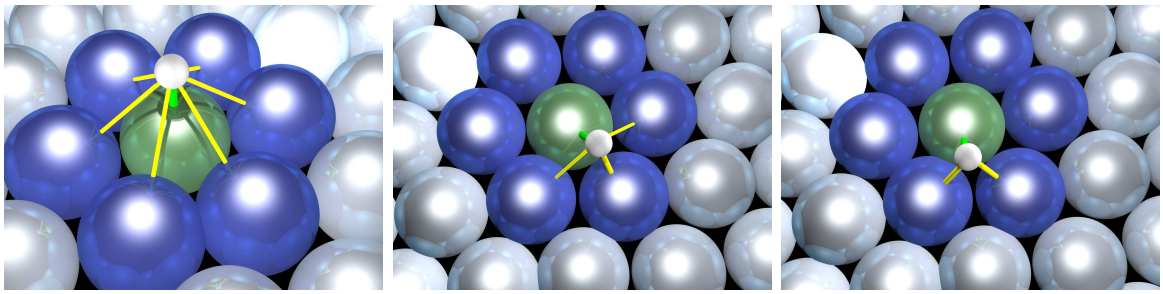
Kapitel 4

Protonentransfer auf Platin

Das in Abschnitt 3.3 beschriebene Design des neuentwickelten EVB-Modells ist allgemeingültig, d.h. es wird für alle zu behandelnden Metalle verwendet. Zu einer vollständigen Beschreibung des Modells fehlen nun natürlich noch wesentliche Elemente: Die Berechnung der Energien der diabatischen Zustände, die funktionelle Form, Funktionsweise und Parameter der Nicht-Diagonalelemente oder Kopplungsfunktionen sowie Details zur Ladungsverteilung und Kraftberechnung. Die hierbei verwendeten Prinzipien und funktionellen Formen sind zwar größtenteils auch allgemeingültiger Natur, jedoch natürlich nicht die zugehörigen Parameter, welche die chemische Natur der Metalle widerspiegeln. Weiterhin unterscheidet sich auch die Form der Funktionen an manchen Stellen. Daher wäre es sehr schwierig, eine allgemeine Darstellung der noch fehlenden Elemente zu geben, ohne Bezug auf ein bestimmtes Metall zu nehmen. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel die weiteren Eigenschaften des Modells anhand von Platin zusammen mit den für dieses Metall passenden Parametern gegeben. Bei der Behandlung von Silber in Kapitel 5 werden dann nur noch die sich unterscheidenden Werte der Modellparameter sowie die im Vergleich zur Darstellung hier unterschiedlichen funktionellen Formen einiger analytischer Funktionen diskutiert.
Vorweg noch eine kurze Anmerkung zur Notation von Adsorptionsplätzen auf der Metalloberfläche: mangels prägnanter deutscher Bezeichnungen werden die Adsorptionsplätze auf der (111)-Oberfläche von Metallen im folgenden mit den entsprechenden englischen Begriffen bezeichnet: *on-top* für ein einfach koordiniertes Adsorbat direkt auf einem Oberflächenatom, *bridge* für ein zweifach koordiniertes Adsorbat und *fcc hollow* bzw. *hcp hollow* für die jeweiligen dreifach koordinierten Adsorptionsplätze, vgl. Abb. 4.1.
Im folgenden wird zunächst beschrieben, wie die Energie der diabatischen Zustände und damit der Wert der Diagonalelemente H_{ii} in der Hamilton'schen Matrix berechnet wird. Der nächste Abschnitt befaßt sich dann mit den Kopplungsfunktionen, also den Nicht-Diagonalelementen H_{ij}.

4.1 Die Energie der diabatischen Zustände

Wie im vorherigen Abschnitt erklärt, beruht die Beschreibung des Protonentransfers innerhalb der wäßrigen Phase auf den beiden diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, welche oh-



(a) on-top (b) bridge (c) hollow

Abbildung 4.1: Mögliche Adsorptionsplätze des Wasserstoffatoms nach dem Protonentransfer; die gezeigten Bindungen deuten die für die jeweilige Symmetrie relevanten EVB-Zustände an, vgl. auch Abb. 3.1.

ne den Einfluß der Metalloberfläche und damit der verbleibenden Zustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ dasselbe Verhalten ergeben wie im zugrundeliegende Modell von Walbran und Kornyshev.[123] Die zugehörigen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen werden größtenteils von analytischen Potentialfunktionen beschrieben, wie sie auch in klassischen, nicht-EVB MD-Modellen von wäßrigen Lösungen verwendet werden. So werden z.B. die intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkungen durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben, zur Form dieser Potentialfunktion vgl. Abschnitt 2.3, Gl. (2.171). Als ein Beispiel für intramolekulare Wechselwirkungen sei die O-H-Bindung im Hydronium-Ion genannt, diese wird durch ein Morse-Potential modelliert, zur funktionellen Form siehe Abschnitt 2.3, Gl. (2.174). Eine Besonderheit des Modells von Walbran und Kornyshev stellt die Modellierung der Polarisierbarkeit der Moleküle dar, diese erfolgt, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, durch die Einführung eines Pseudo-Teilchens, des Massepunktes P mit einer Masse von 0,2 a.u., welcher mit der in Gl. (3.6) gezeigten Potentialfunktion mit dem Sauerstoffatom verbunden ist, welches in diesem Modell nur eine Masse von 15,8 a.u. besitzt. Die weiteren intramolekularen Wechselwirkungen des formalen $H_5O_2^+$-Ions, alle Wechselwirkungen zu Wassermolekülen außerhalb des Protonentransfer-Komplexes sowie Details und Werte der Parameter zu den erwähnten Funktionen können Lit.[123] sowie den dort genannten Referenzen entnommen werden.
Die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen des den Protonentransfer-Komplex umgebenden Wassers und der Metalloberfläche werden im Fall von Platin durch das empirische Potential von Spohr[225] beschrieben. Dieselben Potentialterme und -parameter werden für die Wechselwirkungen der H- und O-Atome innerhalb des Komplexes mit den Metallatomen inner- und außerhalb des Komplexes verwendet, sofern die H- und O-Atome im jeweiligen Zustand zu einem Wassermolekül gehören. Die Potentialfunktion für die Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und Platin hat die folgende funktionelle Form:

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{O-Pt}} &= [a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot r) + a_3 \cdot \exp(-a_4 \cdot r)] \cdot f(\rho) + \\ &\quad a_5 \cdot \exp(-a_6 \cdot r) \cdot [1 - f(\rho)]\,, \end{aligned} \tag{4.1}$$

wobei $f(\rho)$ als

$$f(\rho) = \exp(-a_7 \cdot \rho^2)$$

$\mathbf{V}_{\mathrm{O_{Water}-Pt}}$[a]		$\mathbf{V}_{\mathrm{O_{Hydronium}-Pt}}$		$\mathbf{V}_{\mathrm{H_{Water}-Pt}}$[a]		$\mathbf{V}_{\mathrm{H_{Hydronium}-Pt}}$[b]	
a_1	1182,3970 eV	a_1	13720,874 eV	b_1	1,0700375 eV	b_1	1,0700375 eV
a_2	1,1004 1/Å	a_2	1,3061 1/Å	b_2	1.2777 1/Å	b_2	1.2777 1/Å
a_3	-1177,4657 eV	a_3	-13526,816 eV				
a_4	1,0966 1/Å	a_4	-1,2999 1/Å				
a_5	624219,73 eV	a_5	7240948,8 eV				
a_6	5,3568 1/Å	a_6	5,3568 1/Å				
a_7	0,5208 1/Å^2	a_7	0,5208 1/Å^2				

Tabelle 4.1: Parameter für die O-Pt und H-Pt Wechselwirkungen für Wasser und formale Hydronium-Ionen, vgl. Gl. (4.1) und Gl. (4.2). Für die betreffenden Potentialfunktionen wurde in allen Simulationen ein Cutoff-Wert von 9,8 Å verwendet.

[a] Werte aus Lit.,[225] Energiewerte von dort umgerechnet in eV.
[b] Selbe Werte wie für Wasser.

definiert wird. Hierbei bezeichnet r den Abstand des Sauerstoffatoms zum Metallatom und ρ die Länge der Projektion des zugehörigen Abstandsvektors auf die Oberflächenebene des Metalls. Die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen und der Platinoberfläche werden durch

$$V_{\mathrm{H-Pt}} = b_1 \cdot \exp(-b_2 \cdot r) \tag{4.2}$$

beschrieben. In diesem repulsiven Potentialterm bezeichnet r wieder den Abstand der Atome. Die Werte der Parameter für beide Potentiale sind in Tabelle 4.1 enthalten.

Dieselbe analytische Form mit gleichen Parameterwerten gilt auch für die Wasserstoffatome innerhalb eines H_3O^+-Ions der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Allerdings stellte es sich bei der Anpassung der Parameter des Modells an die Ergebnisse der durchgeführten ab-initio Rechnungen auf kleinen Pt-Clustern, vgl. Abschnitt 4.4 und 4.5, heraus, daß zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen einem H_3O^+-Ion und den Platinatomen eine Potentialkurve nötig ist, die sich von der für Wasser unterscheidet. Die Unterschiede betreffen im wesentlichen die Breite und Tiefe des Potentialtopfes, so daß dieselbe funktionelle Form, allerdings mit anderen Parametern verwendet werden konnte. Letztlich ergaben sich für die Parameter für das Sauerstoffatom aus einem H_3O^+-Ion die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte.

Die übrigen Zustände $|3\rangle$ - $|9\rangle$ beschreiben, wie in Abschnitt 3.3.1 dargestellt, eine Bindungssituation, in der das Kandidaten-Wasserstoffatom H^* nicht mehr an ein Sauerstoffatom, sondern an eines der Metallatome aus dem Protonentransfer-Komplex gebunden ist. Dementsprechend verbleiben aus dem formalen Zundel-Ion der ersten beiden Zustände hier noch zwei Wassermoleküle in direkter Nachbarschaft. Die intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen der Atome aus den Wassermolekülen werden hierbei wieder auf dieselbe Art behandelt, wie es für Wasser in den ersten beiden Zustände der Fall ist, d.h. die entsprechenden Potentialfunktionen und Parameter können den vorigen Absätzen und Tabelle 4.1 entnommen werden.

Neu ist hier hingegen die Bindung des nun neutralen Wasserstoffatoms zu einem der Oberflächen-Metallatome. Dieses werde entsprechend dem jeweiligen diabatischen Zustand $|j>$ mit M_j bezeichnet, $3 \leqslant j \leqslant 9$. Die $H^* - M_j$-Bindung wird durch eine modifizierte Morse-

Funktion beschrieben:

$$V_{\mathrm{H}-M_j} = c_1 \left(1 - \exp\left[-c_2 \left(r - (c_3 + c_4\rho_{\mathrm{H}^*})\right)\right]\right)^2 - c_5 \\ + \Delta_{\mathrm{H}}(r_z) \cdot c_6 \left(1 - \exp\left(-c_7\rho_{\mathrm{H}^*}\right)\right)^2, \tag{4.3}$$

wobei mit Hilfe von $u = \frac{r_z - c_8}{c_9 - c_8}$

$$\Delta_{\mathrm{H}}(r_z) = \begin{cases} 1 & r_z \leq c_8 \\ (u^2-1)^2 & c_8 < r_z < c_9 \\ 0 & r_z \geq c_9 \end{cases} \tag{4.4}$$

definiert wird. Die Modifikationen gegenüber der Originalform des Morse-Potentials, vgl. Gl. (2.174), dienen dazu, die nicht-gleichförmige, hügelige Potentialhyperfläche bei einer Diffusion entlang der Metalloberfläche richtig wiederzugeben. In dieser Potentialfunktion bezeichnet r den Abstand $\mathrm{H}^* - \mathrm{M_j}$, ρ_{H^*} steht für die Länge der Projektion des $\mathrm{H}^* - \mathrm{M_j}$-Vektors auf die Metalloberfläche und r_z für dessen Komponente senkrecht zur Oberfläche. Die beiden Terme in der ersten Zeile von Gl. (4.3) ergeben ein Morse-Potential, welches sein Minimum der Energie c_5 bei $r = c_3$ und $\rho_{\mathrm{H}^*} = 0$, also in on-top Position, besitzt. Der verbleibende Term hat zusammen mit der ρ-Abhängigkeit des Minimums des Morse-Potentials und den entsprechenden Kopplungstermen aus der Hamilton'schen Matrix, vgl. Gl. (4.6) und Gl. (4.9), den eben erwähnten Zweck, die Form der relativ flachen PES für die Diffusion eines Wasserstoffatoms entlang der Oberfläche zu modellieren. Die Werte der Parameter wurden an die Resultate der DFT-Rechnungen, die in Abschnitt 4.4 beschrieben sind, angepaßt und sind in Tabelle 4.2 enthalten. Eine kurze Diskussion des Verhaltens von Wasserstoffatomen auf Platin findet man in Abschnitt 4.2.
Zu einer vollständigen Beschreibung der Nicht-Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Protonentransfer-Komplexes fehlen noch Potentialterme für die Wechselwirkungen des entladenen H^* Atoms in den Zuständen $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ mit dem am nächsten benachbarten Sauerstoffatom und den übrigen Wasserstoff- und Metallatome aus dem Komplex. Da das H^* Atom in diesen Zuständen weder zu einem $\mathrm{H_3O^+}$-Ion, noch zu einem Wassermolekül gehört, werden diese Wechselwirkungen auch nicht durch die für letztere Spezies weiter oben angegebenen Potentiale abgedeckt. Diese Wechselwirkungen sollen nur auf realistische Art verhindern, daß das Wasserstoffatom seinen Nachbarn zu nahe kommt, sie gehören nicht zu den eben beschriebenen bindenden Wechselwirkungen. Daher werden sie als pur repulsiv angenommen und durch den abstoßenden Zweig von Morse-Potentialen beschrieben, d.h. sie setzen erst beim Gleichgewichtsabstand einer entsprechenden Bindung mit einem Wert von Null ein und nehmen für kleinere Abstände dann die entsprechenden positiven Werte an. Folglich lautet die funktionelle Form hier:

$$V_{\mathrm{H}-X} = \begin{cases} d_{1X} \left(1 - \exp\left(-d_{2X} \left(r - d_{3X}\right)\right)\right)^2 & r < d_{3X} \\ 0 & r \geq d_{3X} \end{cases}, \tag{4.5}$$

dabei bezeichnet r wie üblich den Abstand des H^*-Atoms zu $X = \mathrm{O}, \mathrm{H}, M_i$, $i = 3 \ldots 9$, $i \neq j$ im Zustand $|j\rangle$ und d_{3X} den zugehörigen Gleichgewichtsabstand. Die Werte der Parameter können wieder Tabelle 4.2 entnommen werden.
Die letzte noch fehlende Gruppe von Wechselwirkungen stellen die Metall-Metall-Wechselwirkungen innerhalb und außerhalb des Protonentransfer-Komplexes dar. Diese

$\mathbf{V_{H-M_j}}$		$\mathbf{V_{H-M_i}}$		$\mathbf{V_{H-O}}$ [a]		$\mathbf{V_{H-H}}$	
c_1	5,12 eV	d_{1M_i}	5.12 eV	$d_{1\mathrm{O}}$	11,55 eV	$d_{1\mathrm{H}}$	4,75 eV
c_2	1,479216 Å^{-1} [b]	d_{2M_i}	1,479216 Å^{-1}	$d_{2\mathrm{O}}$	1,285 Å^{-1}	$d_{2\mathrm{H}}$	0,49 Å^{-1}
c_3	1,505 Å	d_{3M_i}	1,505 Å	$d_{3\mathrm{O}}$	0,98 Å	$d_{3\mathrm{H}}$	1,75 Å
c_4	0,22						
c_5	5,12 eV						
c_6	0,09 eV						
c_7	6,9 Å^{-1}						
c_8	1.6 Å						
c_9	5,0 Å						

Tabelle 4.2: Parameter der weiteren Potentialfunktionen für Platin, M_j bezeichnet ein Metallatom, zu dem im entsprechenden Zustand $|j\rangle$ eine Bindung existiert, M_i ein anderes Metallatom.

[a] Werte aus Lit.[123]

[b] Wert gemäß $c_2 = \omega\sqrt{\frac{\mu}{2\varepsilon}}$ aus $\omega = 2464{,}77\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\mu = \frac{1{,}008\cdot 195{,}1}{1{,}008+195{,}1}$ a.u. und $\varepsilon = 5{,}12$ eV berechnet, vgl. auch die Diskussion der Potentialform bei Gl. (2.174).

müßten die thermischen Schwingungen der Metallatome um ihre Ruhelage, ihre Reaktion auf Bewegungen in der wäßrigen Phase und des entladenen H*-Atoms sowie eventuelle Oberflächenrekonstruktionen beschreiben können. Letztere sind für Platin und Silber unter den gewählten Bedingungen nicht zu erwarten. Weiterhin ist die Masse der Metallatome sehr viel größer als die von Sauerstoff und Wasserstoff, daher kann davon ausgegangen werden, daß keine wesentlichen Bewegungen in der Metallstruktur aufgrund der Dynamik der Atome in der wäßrigen Phase auftreten sollten. Folglich sollte die in dieser Arbeit gewählte Näherung, die Metallatome unbeweglich auf ihren Gitterplätzen zu simulieren, keinen merklichen, verfälschenden Einfluß auf die Dynamik der Lösung und der Protonentransfer-Reaktionen haben. Für Platin wurde der experimentell gefundene Abstand von 2,775 Å zwischen zwei benachbarten Atomen zum Aufbau des Metallgitters und der Oberfläche verwendet.

Somit sind nun alle Nicht-Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb des Protonentransfer-Komplexes für alle diabatischen Zustände definiert. Die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Atome außerhalb des Komplexes untereinander und auch mit den Atomen des Protonentransfer-Komplexes sind für alle Zustände dieselben. Einige Beispiele wie das Wasser-Metall-Potential von Spohr und das Lennard-Jones-Potential für die O-O-Wechselwirkungen wurden weiter oben schon angesprochen, eine vollständige Beschreibung der relevanten Kraftfelder findet man in den Originalarbeiten, Lit.,[123,225] und den dort angegebenen Referenzen.

Da die Nicht-Coulomb-Wechselwirkungen außerhalb des Protonentransfer-Komplexes und des Komplexes mit seiner Umgebung in allen Zuständen gleich sind, stellen sie nur einen additiven Term zur adiabatischen Energie des EVB-Grundzustandes dar, müssen also bei der Diagonalisierung der Hamilton'schen Matrix nicht berücksichtigt werden; dagegen hängen die Coulomb-Wechselwirkungen sowohl innerhalb des Protonentransfer-Komplexes als auch mit der Umgebung von der Ladungsverteilung im Komplex ab, die sich wie erwähnt in den diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ von der in den Zuständen

$|3\rangle$ - $|9\rangle$ unterscheidet. Dieser Energiebeitrag muß also für beide Gruppen von Zuständen separat berechnet werden, hierzu wird die übliche 3-D Ewald-Summation benutzt. Diese Energiebeiträge gehen in die Diagonalterme H_{11} bis H_{99} ein. Die Berechnung der auftretenden Kräfte für jeden diabatischen Zustand folgt dabei dem normalen Schema einer gewöhnlichen MD-Simulation, wie diese in die tatsächlich im Grundzustand herrschenden Kräfte eingehen wird in Abschnitt 4.3 beschrieben. Dort findet man auch Tabelle 4.4 mit allen Partialladungen, die zu den verschiedenen Ladungsverteilungen der diabatischen Zustände führen.

4.2 Kopplungsfunktionen

Nun fehlen zur Vervollständigung der Hamilton'schen Matrix für das EVB-Modell noch die Nicht-Diagonalelemente, welche auch als Kopplungen bezeichnet werden. Hiervon können viele nach einer einfachen Regel vernachlässigt werden: Kopplungsterme H_{ij}, die (gedachten) Protonentransfer-Reaktionen über mehr als ein Atom hinweg entsprechen, erhalten den Wert Null, vgl. auch Lit.[213] Wie in Abschnitt 3.3.1 erwähnt, sind die diabatischen Zustände so durchnumeriert, daß aufeinanderfolgende Zustandsnummern zu benachbarten Metallatomen gehören. Daher gehören z.B. Kopplungen zwischen den diabatischen Zuständen $|4\rangle$ und $|6\rangle$, die nicht Edukt und Produkt eines *einzelnen* gedachten Protonentransfers sind, in die zu Null zu setzende Kategorie, da der entsprechende Protonentransfer als Folge zweier Übergänge $|4\rangle \rightarrow |5\rangle \rightarrow |6\rangle$ zu beschreiben wäre. Somit ergibt sich die folgende Form für die Hamilton'sche Matrix:

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{12} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} & H_{27} & H_{28} & H_{29} \\ 0 & H_{23} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} & H_{37} & H_{38} & H_{39} \\ 0 & H_{24} & H_{34} & H_{44} & H_{45} & 0 & 0 & 0 & H_{49} \\ 0 & H_{25} & H_{35} & H_{45} & H_{55} & H_{56} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{26} & H_{36} & 0 & H_{56} & H_{66} & H_{67} & 0 & 0 \\ 0 & H_{27} & H_{37} & 0 & 0 & H_{67} & H_{77} & H_{78} & 0 \\ 0 & H_{28} & H_{38} & 0 & 0 & 0 & H_{78} & H_{88} & H_{89} \\ 0 & H_{29} & H_{39} & H_{49} & 0 & 0 & 0 & H_{89} & H_{99} \end{pmatrix}, \tag{4.6}$$

wobei wie üblich alle Elemente als reell angenommen werden. Zustand $|2\rangle$, also H^* als Teil eines H_3O^+-Ions vor der Oberfläche, besitzt eine von Null verschiedene Kopplungsfunktion mit allen Metallzuständen $|3\rangle$ - $|9\rangle$, da je nach momentaner Lage von H^* über der Oberfläche, z.B. eher on-top, bridge oder hollow, ein direkter Protonentransfer auf alle Metallatome des Komplexes möglich sein muß. Der diabatische Zustand $|3\rangle$ koppelt mit allen anderen Metallzuständen $|4\rangle$ - $|9\rangle$, da die zentrale Lage des $|3\rangle$ zugeordneten Pivot-Metallatoms – wieder je nach Situation – grundsätzlich einen direkten Protonentransfer zu allen anderen Metallatomen erlaubt. H_{49} ist von Null verschieden, da nach einer Umrundung des Pivot-Metallatoms neben dem $|9\rangle$ zugeordneten Atom wieder das von Zustand $|4\rangle$ liegt. Zu den geometrischen Zusammenhängen vgl. auch die Abbildungen 3.1 und 4.1. Je nachdem, welche Art von chemischem Prozeß sie erleichtern, können die Kopplungs-

funktionen in drei Gruppen eingeteilt werden. Die erste davon enthält nur H_{12}, diese Funktion ermöglicht zunächst den Protonentransfer innerhalb der wäßrigen Phase. H_{12} ist eine Funktion der gegenseitigen Lage der beiden Sauerstoffatome des Protonentransfer-Komplexes und des sie zum formalen Zundel-Ion verbindenden Brücken-Wasserstoffatoms H_B. Hierbei wird das näher bei H_B gelegene Sauerstoffatom mit O_1 und das andere mit O_2 bezeichnet. Diese Kopplungsfunktion wurde unverändert aus dem Modell von Walbran und Kornyshev übernommen, somit besitzt sie die in Abschnitt 3.2, Gl. (3.4) schon gezeigte Form:

$$H_{12} = \Lambda_0 \left[\left(\frac{Q_0}{\delta_0} \right)^2 - 1 \right]^2$$

mit der Symmetrievariable

$$Q_0 = r_{\mathrm{O_1-H}_B} - r_{\mathrm{O_2-H}_B}$$

und den Parametern Λ_0 und δ_0, welche den energetischen Wert und die Breite der Kopplung bestimmen.

Alle weiteren Kopplungsfunktionen enthalten eine explizite Abhängigkeit vom Abstand der betreffenden Atome. Dadurch wird, ggf. im Zusammenspiel mit weiteren geometrischen Faktoren, ihre Reichweite immer möglichst auf die unmittelbare Umgebung beschränkt, natürlich nur in dem Maß, daß sie auf der anderen Seite auch ihre chemische Funktion im Modell ohne Einschränkungen erfüllen können. Dies erlaubt, vgl. die Diskussion in Abschnitt 3.3.1, die für die Funktion des Modells unbedingt notwendigen dynamischen Änderungen in der Zusammensetzung des Protonentransfer-Komplexes während der Simulation nach Möglichkeit ohne künstliche Einschränkungen durchzuführen, während andererseits aber auch mit einer relativ kleinen und konstanten Anzahl von Atomen im Komplex gearbeitet werden kann.

Die zweite Gruppe von Nicht-Diagonalelementen dient dazu, zwei Metallzustände aus $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ zu koppeln. Diese Kopplungen ermöglichen hauptsächlich die Diffusion des neutralen Wasserstoffatoms über die Metalloberfläche, indem sie die jeweils zwischen den Adsorptionsplätzen auftretenden Energiebarrieren herabsetzen. Weiterhin beeinflussen sie auch den Wert der Adsorptionsenergie auf allen Adsorptionsplätzen, bei denen mehr als ein Zustand relevant ist, also insbesondere in bridge- und hollow-Position. Da das Wasserstoffatom auf allen Adsorptionsplätzen ein möglicher Endzustand eines Protonentransfers aus der wäßrigen Phase sein kann, haben die Kopplungsfunktionen aus der zweiten Gruppe auch direkte Auswirkungen auf diesen.

Für diese Kopplungsfunktionen werden folgende Bezeichnungen der beteiligten Atome verwendet: wie oben schon eingeführt H^* für dasjenige Wasserstoffatom aus dem Protonentransfer-Komplex, welches zum jeweiligen Zeitpunkt Kandidat für den Protonentransfer zur Metalloberfläche ist, bzw. falls dieser schon abgeschlossen ist, bezeichnet es das adsorbierte neutrale Wasserstoffatom. M_i steht für das jeweilige Metallatom, von dem im Zustand $|i\rangle$ aus $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ formal eine Bindung zu H^* gebildet wird. Die Kopplung zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ ist dann eine Funktion der Summe beider Metall-Wasserstoff-Abstände, d.h. mit

$$r_{sum,1} = r_{\mathrm{H^*-}M_i} + r_{\mathrm{H^*-}M_j} \tag{4.7}$$

und

$$x(r_{sum,1}) = \frac{r_{sum,1} - r_{max,1}}{r_{lim,1} - r_{max,1}}. \tag{4.8}$$

gilt

$$H_{ij} = \Lambda_1 \cdot \left(x^2 - 1\right)^2, \tag{4.9}$$

wobei für $r_{sum,1} > r_{lim,1}$ oder $r_{sum,1} < r_{max,1} - (r_{lim,1} - r_{max,1})$ die Kopplungsfunktion $H_{ij} = 0$ gesetzt wird.
Die hier verwendeten empirischen Parameter sind der die maximale Kopplungsstärke Λ_1, die für $x(r_{sum,1}) = 0$ erreicht wird, weiterhin der mit $r_{max,1}$ bezeichnete Wert von $r_{sum,1}$, bei dem dieses Maximum des Absolutwertes von H_{ij} erreicht wird und $r_{lim,1}$, welcher die Werte von $r_{sum,1}$ bestimmt, an denen die Funktion zu Null wird, d.h. dieser Parameter stellt eine Art äußere Grenze der Kopplungsfunktion dar. Die verwendete funktionale Form gewährleistet nicht nur, daß H_{ij} für $r_{sum,1} = r_{lim,1}$ zu Null wird, sondern gleichzeitig auch alle Ableitungen. Somit entfällt die Notwendigkeit, Kräfte und Energien unterhalb eines Schwellwertes auf Null zu setzen. Diese Situation würde z.B. bei Verwendung einer Exponentialfunktion an dieser Stelle auftreten, woraus letztlich wiederum Probleme mit der Anforderung der Energieerhaltung hervorgehen könnten. Die Werte aller Parameter für Platin sind in Tabelle 4.3 enthalten.
In der Literatur findet man etliche Artikel, die sich mit der Adsorption von Wasserstoff auf der (111)-Oberfläche von Platin beschäftigen, z.B. Lit.[149,183,226–229] Während man insgesamt eine gewisse Übereinstimmung darin findet, daß die Energiebarriere für die Wanderung eines Wasserstoffatoms über die Oberfläche recht gering ist (ein Wert ist etwa < 0.13 eV[227]), gibt es keinen derartigen Konsens, was die genaue Form der Potentialhyperfläche und den bevorzugten Adsorptionsplatz angeht, hier werden die on-top- und die fcc hollow-Position genannt. Jedoch sind die Unterschiede in der Adsorptionsenergie zwischen diesen so gering, daß wahrscheinlich sogar der Beitrag der Nullpunktsenergie dafür entscheidend ist.[149] Solche quantenmechanisch begründeten Feinheiten sind mit einem zumindest quasi-klassischen MD-Modell, auch wenn es wie beim vorliegenden EVB-Modell auf quantenmechanischen Ideen basiert, kaum zu reproduzieren. Weiterhin soll das EVB-Modell v.a. den Protonentransfer aus der Lösung auf die Oberfläche beschreiben, die vollständig exakte Wiedergabe der Diffusion von Wasserstoff auf einer Metalloberfläche im Vakuum ist hierzu nicht unbedingt entscheidend.
Aus diesem Grund, und um weiterhin Konsistenz zu den Produktzuständen des Protonentransfers aus den DFT-Rechnungen zu Platin, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden und in Abschnitt 4.4 beschrieben sind, zu erreichen, wurden die Parameter des Pt-H-Potentials aus Gl. (4.3) an die DFT-Rechnungen für die eindimensionalen Modellprozesse, vgl. Abschnitt 4.5, angepaßt. Dazu wurde ein Fall gewählt, bei dem der Abstand des nach dem Protonentransfer zurückbleibenden Wassermoleküls zur Oberfläche groß ist, so daß nahe bei der Oberfläche nur die Pt-H-Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielen sollten. Damit wurde die eben genannte Potentialfunktion zunächst nur für eine Adsorption on-top angepaßt. Durch diese Einschränkung verschwinden in Gl.(4.3) alle Teile, die von ρ_{H^*} abhängen, sowie durch eine geeignete Vorwahl der entsprechenden Parameter auch alle Kopplungsfunktionen an dieser Stelle, und es verbleibt eine reine Morsefunktion, deren Parameter relativ einfach mit ausreichender Genauigkeit an die Ergebnisse der DFT-Rechnungen angepaßt werden können.
Die übrigen Parameter sowohl des Potentials als auch der Kopplungsfunktionen aus der zweiten Gruppe können nur gemeinsam angepaßt werden, für Platin wurde dies in einer Art und Weise vorgenommen, daß die daraus hervorgehende PES für die Diffusion eines einzelnen Wasserstoffatoms ziemlich flach ist und in on-top sowie den hollow-Positionen

$\mathbf{H_{12}}$		$\mathbf{H_{ij}}$		$\mathbf{H_{2i}}$	
$\Lambda_0{}^{ab}$	-3,1 eV	Λ_1	-0,145 eV	Λ_2	-2,71 eV
$\delta_0{}^b$	0,55 Å			ι_1	0,525
		$r_{max,1}$	3,8 Å	$r_{max\,2}$	5,05 Å
		$r_{lim,1}$	4,5 Å	$r_{lim,2}$	7,9 Å
				γ	5,8824
				ι_2	0,68 Å
				ι_3	0,5161
				ι_4	0,091
				α_0	$116{,}0°{}^b$
				β_{ang}	32,5°
				c_{H}	1,3 Å
				c_{O}	1,3 Å

Tabelle 4.3: Parameter der Nicht-Diagonalelemente (Kopplungen) für Platin, $i,\ j = 3 \ldots 9$.

[a] In der Originalarbeit mit positivem Vorzeichen. Dieses spielt bei einem Zwei-Zustands-Modell im Gegensatz zu hier keine Rolle.

[b] Aus Lit.[123]

Minima zeigt. Weiterhin besitzt sie ein Tal mit einer nur sehr geringen Barriere zwischen bridge- und hollow-Position, so daß die Hauptcharakteristika, welche in den oben genannten Artikeln beschrieben sind, durch das Modell wiedergegeben werden.
Die dritte Gruppe von Nicht-Diagonalelementen ist hauptverantwortlich für den energetischen Verlauf des Protonentransfers zum Metall. Damit sind die Kopplungen aus dieser Gruppe einerseits von großer Bedeutung für die Qualität des Modells. Andererseits erfordern die zahlreichen Einflußfaktoren wie der Abstand des Wasserstoffatoms von der Oberfläche, seine Lage relativ zu den Positionen der Metallatome auf der Oberfläche und der interne Zustand des Zundel-Ions die bei weitem komplizierteste funktionelle Form innerhalb des EVB-Modells.
Im folgenden steht O^* für das Sauerstoffatom aus dem Protonentransfer-Komplex, an welches das Kandidaten-Wasserstoffatom H^* in den ersten beiden Zuständen gebunden ist. H_1 und H_2 bezeichnen das zweite an O^* gebundene Wasserstoffatom und das Brücken-Wasserstoffatom. Letzteres wurde oben mit H_B bezeichnet, die genaue Identität dieser beiden Atome ist hier aber nicht relevant, da sie nur in ihrer Funktion innerhalb eines formalen Hydronium-Ions an O^* in die Betrachtung eingehen. M_i wird wieder für das entsprechende Metallatom aus dem Protonentransfer-Komplex verwendet, welches in einem der Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ eine Bindung mit H^* eingeht.
Nun werden zunächst folgende Variablen definiert, wobei r_{X-Y} wie üblich für die jeweiligen gegenseitigen Abstände steht:

$$Q_{sym,2} = r_{\mathrm{O}^*-\mathrm{H}^*} - r_{M_i-\mathrm{H}^*} \tag{4.10}$$

stellt eine zu Q_0 aus Gl. (3.5) analoge Symmetrievariable, hier für die Lage von H^* zwischen O^* und dem Metallatom M_i dar;

$$r_{sum,2} = r_{\mathrm{O}^*-\mathrm{H}^*} + r_{M_i-\mathrm{H}^*} \tag{4.11}$$

gibt wie die analoge Variable aus Gl. (4.7) den Einfluß des Betrages der gegenseitigen Abstände wieder;

$$Q_{ang,\,2,\,j} = \frac{\alpha_j - \alpha_0}{\beta_{ang}} \tag{4.12}$$

bildet die Abweichung des Winkels α_j der Atome H^*, O^* und H_j ($j = 1, 2$) von seinem Gleichgewichtswert α_0 für das H_3O^+-Ion ab und beschreibt damit eine Verbiegung der idealen Geometrie eines solchen. ρ_y bezeichnet die Länge der Projektion des $M_i - Y$-Vektors auf die Ebene der Metalloberfläche.
Die Kopplungsfunktion selbst wird dann in der Form eines Produktes verschiedener Terme formuliert:

$$\begin{aligned} H_{2i} &= \Lambda_2 \cdot \sigma(Q_{sym,\,2},\, r_{sum,\,2}) \cdot \Delta_2(r_{sum,\,2}) \cdot \\ &\quad \Theta(Q_{ang,\,2,\,1}) \cdot \Theta(Q_{ang,\,2,\,2}) \cdot \Upsilon(\rho_{H^*},\, \rho_{O^*}). \end{aligned} \tag{4.13}$$

Hierbei werden folgende Funktionen verwendet:

$$\sigma(Q_{sym,\,2},\, r_{sum,\,2}) = \gamma \left({Q_*}^4 + \frac{\iota_2}{r_{sum,\,2}} \right) \cdot \left({Q_*}^2 - 1 \right)^2, \tag{4.14}$$

hier geht in $Q_* = \frac{Q_{sym,\,2}}{r_{sum,\,2}(1-\iota_1)}$ die oben beschriebene Abhängigkeit von der Symmetrie ein und durch die Berücksichtigung von $r_{sum,\,2}$ entsteht zu einem gewissen Grad für verschiedene Abstände des O^* Atoms von der Oberfläche ein unterschiedliches Profil der Kopplungsfunktion. Weiterhin ergibt

$$\Delta_2(r_{sum,\,2}) = \iota_3 \,(x - 3/2)\,(x - 1) \cdot \left(x^2 - 1 \right)^2, \tag{4.15}$$

mit $x = \frac{r_{sum,\,2} - r_{max,\,2}}{r_{lim,\,2} - r_{max,\,2}}$ einen Dämpfungseffekt für größere Abstände von der Oberfläche. Der Ausdruck

$$\Theta(Q_{ang,\,2,\,j}) = \frac{1}{\iota_4} \left(Q^4_{ang,\,2,\,j} + \iota_4 \right) \cdot \left(Q^2_{ang,\,2,\,j} - 1 \right)^2, \tag{4.16}$$

gibt die Energie wieder, die benötigt wird, um das formale H_3O^+-Ion an O^* gegenüber seiner Idealgeometrie zu verbiegen, also letztlich die Abhängigkeit von der Gestalt der Orbitale des Sauerstoffatoms. Zu guter letzt verkörpert

$$\Upsilon(\rho_{H^*},\, \rho_{O^*}) = \left[\left(\frac{\rho_{H^*}}{c_H} \right)^2 - 1 \right]^2 \cdot \left[\left(\frac{\rho_{O^*}}{c_O} \right)^2 - 1 \right]^2, \tag{4.17}$$

v.a. die unebene Form der Metalloberfläche.
In Abbildung 4.4(d) kann man einen Eindruck davon gewinnen, wie sich die Stärke und das Profil der Kopplungsfunktion mit $r_{sum,\,2}$ und $Q_{sym,\,2}$ ändern. Trifft mindestens eine der folgenden Bedingungen zu, wird H_{2i} zu Null gesetzt:

$$\begin{aligned} \rho_{H^*} > c_H; \quad \rho_{O^*} > c_O; \quad r_{sum,\,2} > r_{lim\,2}; \quad r_{sum,\,2} < 2 \cdot r_{max,\,2} - r_{lim,\,2}; \\ |Q_*| > 1; \quad |Q_{ang,\,2,\,j}| > 1 \end{aligned}$$

Die empirisch zu bestimmenden Parameter für diese dritte Gruppe von Kopplungsfunktionen sind Λ_2, γ, ι_1, ι_2, ι_3, ι_4, $r_{lim,\,2}$, $r_{max,\,2}$, α_0, β_{ang}, c_H und c_O. Die jeweiligen Werte für Platin sind wieder in Tabelle 4.3 enthalten.

An dieser Stelle ist die Beschreibung der Nicht-Diagonalelemente des Modells komplett. Im vorangegangenen Abschnitt wurden schon die nicht-Coulomb-Anteile der Diagonalelemente detailliert besprochen, somit fehlen zu einem vollständigen Bild des neuen EVB-Modells noch genaue Angaben zu den Ladungsverteilungen in den diabatischen Zuständen sowie zur Berechnung der Kräfte im adiabatischen Zustand. Diese Punkte werden im folgenden Abschnitt ausführlicher behandelt.

4.3 Ladungsverteilungen und Kräfte

Wie in Kapitel 3 schon diskutiert wurde, entspricht die Behandlung der Ladungsverteilungen in den diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ genau der Vorgehensweise des Originalmodells von Walbran und Kornyshev,[123] da auch das neue, erweiterte Modell für große Abstände von der Oberfläche den Protonentransfer exakt wie letzteres modellieren soll. Wie in Abschnitt 3.2 anhand des Originalmodells qualitativ beschrieben wurde, besitzen die Partialladungen auf den Sauerstoffatomen des Protonentransfer-Komplexes in *beiden* diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ *dieselben* Werte, welche nur vom Wert der Symmetrievariablen Q_0 aus Gl. (3.5) abhängen, also letztlich von der geometrischen Lage der Atome O_1, O_2 und H_B (Bezeichnungen wie oben).
Die Realisierung erfolgt über eine „Ladungswechselfunktion“, welche letztlich nur die Aufgabe hat, stetig differenzierbar zwischen einer unteren und einer oberen Grenze von 0 nach 1 umzuschalten und bei diesen Grenzwerten jeweils eine Steigung von 0 zu zeigen. Diese Funktion wurde von Walbran und Kornyshev folgendermaßen definiert:

$$f(Q_0) = \begin{cases} 0 & Q_0 < -\chi_0 \\ \frac{1}{2} + \frac{\zeta}{5}\left(\frac{Q_0}{\chi_0}\right)^5 - \frac{2\zeta}{3}\left(\frac{Q_0}{\chi_0}\right)^3 + \zeta\left(\frac{Q_0}{\chi_0}\right) & -\chi_0 \leq Q_0 \leq \chi_0 \\ 1 & Q_0 > \chi_0 \end{cases} . \tag{4.18}$$

Der empirische Parameter χ_0 definiert die erwähnte obere und untere Grenze, $\zeta = \frac{15}{16}$ ergibt die gewünschte Form der Funktion, also die Nullstelle für $-\chi_0$ und den Wert 1 für χ_0, der im Modell verwendete Wert von χ_0 ist $\chi_0 = 0{,}5$ Å. Eine graphische Darstellung der Funktion $f(Q_0)$ findet sich im Artikel von Walbran und Kornyshev.[123]
Die eigentliche Verteilung der Partialladungen wird dann über

$$\begin{aligned} \tilde{q}_{O_1} &= (1 - f(Q_0))\, q_{O_{H_3O^+}} + f(Q_0)\, q_{O_{H_2O}} \\ \tilde{q}_{O_2} &= (1 - f(Q_0))\, q_{O_{H_2O}} + f(Q_0)\, q_{O_{H_3O^+}}, \end{aligned} \tag{4.19}$$

erreicht. Hierbei steht q_X für eine der Partialladungen eines reinen Zustandes; diese sind in Tabelle 4.4 enthalten. Man beachte, daß hier teilweise – um eine konsistente Nomenklatur des erweiterten Modells zu erreichen – andere Bezeichnungen verwendet werden als im Originalartikel. Um die Gesamtladung des Systems zu erhalten und eine, wenn auch sehr einfache, Realisierung der Bildladung auf dem Metall zu erreichen, wird die Gesamtladung von +1 a.u. des Protonentransfer-Komplexes in den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ durch eine ebenso große Gegenladung neutralisiert, die über alle Metallatome der untersten Lage (also der Grenzfläche Metall-Lösung abgewandt) der Metallschicht verteilt wird.

Atom	$\|\mathbf{1}>, \|\mathbf{2}>$	$\|\mathbf{3}> - \|\mathbf{9}>$
$H_{H_3O^+}$	0.33	
$O_{H_3O^+}$ [a]	0.67	
$P_{H_3O^+}$	-0.66	
H_{H_2O}	0.33	0.33
O_{H_2O} [a]	0.00	0.00
P_{H_2O}	-0.66	-0.66
H^*	0.33[b]	0.00
M [c]	0.00	0.00
M [d]	-1.00[ef]	0.00[f]

Tabelle 4.4: Formale Ladungen für die diabatischen Zustände in a.u. M = Pt, Ag, alle Werte sind für beide Metalle identisch. Die Werte für Wasser und das Hydronium-Ion sind aus Lit.[123] entnommen.

[a] Werte für reine Zustände, vgl. die Diskussion im Text.

[b] In diesen diabatischen Zuständen als Teil eines formalen H_3O^+-Ions oder H_2O-Moleküls.

[c] Als Teil des Protonentransfer-Komplexes.

[d] Angegeben ist die Gesamtladung der untersten Metallage; man erhält die individuellen Atomladungen durch Division durch die Anzahl der dort enthaltenen Metallatome.

[e] Effektiver Ladungswert hängt vom adiabatischen Zustand ab.

[f] Hinzu kommt ggf. zusätzliche Ladung, um vom PZC verschiedene Elektrodenpotentiale zu realisieren.

Dagegen sind, wie auch schon bei der Diskussion des Designs der Zustände, Abschnitt 3.3.1, geschildert, die Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ an sich elektroneutral, da hier das Proton schon an der Oberfläche entladen wurde. Dementsprechend erhalten hier die Wasserstoff- und Sauerstoffatome aus dem Protonentransfer-Komplex, welche die nach dem Protonentransfer zurückbleibenden Wassermoleküle bilden, dieselben Partialladungen, wie sie für die übrigen Wassermoleküle des Systems verwendet werden; das übertragene Wasserstoffatom erhält in jedem dieser Zustände die Ladung 0, ebenso die Metallatome der untersten Lage, vgl. Tabelle 4.4.
Allerdings können die Metallatome der untersten Lage in allen Zuständen eine zusätzliche Ladung tragen, diese dient dazu, ein ggf. gewünschtes Elektrodenpotential auf indirekte Weise vorzugeben. Für Potentialwerte außerhalb des Potentials des Ladungsnullpunktes (PZC, *potential of zero charge*) kann man abschätzen, welche Oberflächenladungsdichte in etwa dem gewünschten Potentialwert entspricht, diese wird dann durch zusätzliche Ladungen auf den Metallatomen der untersten Lage realisiert.
Nachdem die Energie des adiabatischen Zustandes E_0 und der zugehörige Grundzustands-Eigenvektor c^g nach dem EVB-Algorithmus bestimmt sind, kann auch eine adiabatische Ladungsverteilung berechnet werden. Hierzu werden für alle diabatischen Zustände $|i\rangle$ die Partialladungen q_k^i eines Atoms k im jeweiligen Zustand, vgl. Tabelle 4.4, durch die Einträge des Grundzustands-Eigenvektors gewichtet, man erhält die adiabatische Partialladung q_k also aus

$$q_k = \sum_{i=1}^{9} \left(c_i^g\right)^2 q_k^i. \tag{4.20}$$

Auf diese Weise kann auch eine effektive Gegenladung für die Metallatome der untersten Schicht aus der adiabatischen Überschuß-Ladung bestimmt werden.

Als letztes Problem verbleibt nun noch, daß für die Durchführung eine MD-Simulation nicht unbedingt die Absolutwerte der Gesamtenergie, sondern vielmehr die Kräfte auf die einzelnen Atome benötigt werden. Wie in Abschnitt 2.4.5.3 schon im allgemeinen Zusammenhang erwähnt, können diese für jeden atomaren Freiheitsgrad x_l mittels des Hellmann-Feynman-Theorems bestimmt werden (Gl. (2.211)):

$$\begin{aligned} F_{x_l} &= -\frac{\partial E_0}{\partial x_l} = -\langle\psi|\frac{\partial H}{\partial x_l}|\psi\rangle \\ &= -\sum_{i,j} c_i^g c_j^g \frac{\partial H_{ij}}{\partial x_l}. \end{aligned}$$

Konkret bedeutet dies, daß die Kräfte in den einzelnen diabatischen Zuständen, d.h. $\frac{\partial H_{ii}}{\partial x_l}, \quad i = 1 \ldots 9$ wieder mit dem Beitrag des jeweiligen Zustands zum adiabatischen Zustand, also $(c_i^g)^2$, gewichtet werden. Diese Kraftbeiträge können relativ einfach berechnet werden, da alle hier verwendeten Kraftfelder analytisch abgeleitet werden können, der Wert der jeweiligen Ableitung kann schon gleich bei der eigentlichen Energieberechnung bestimmt und abgespeichert werden.
Zusätzlich sind jedoch auch Kräfte, die aus den Nicht-Diagonaltermen entstehen, zu berücksichtigen. Diese werden mit dem Produkt der entsprechenden Eigenvektor-Komponenten gewichtet, dies sind also alle Ausdrücke $c_i^g c_j^g \frac{\partial H_{ij}}{\partial x_l}$ für $i, j = 1 \ldots 9$, $i \neq j$. Im vorliegenden Modell ist auch die Berechnung dieser Beiträge prinzipiell unkompliziert, da alle Kopplungsfunktionen als analytische Ausdrücke realisiert sind und abgeleitet werden können. Entsprechend werden auch bei der Berechnung der Kopplungen gleich alle relevanten Ableitungen bestimmt und zur Verrechnung nach der Bestimmung des Grundzustands-Vektors gespeichert.
Somit wurden nun bis hier alle Wechselwirkungs- und Kraftterme, die zur Funktion des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten EVB-Modells notwendig sind, beschrieben, sowie die Werte der entsprechenden Parameter angegeben. Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie diese Werte basierend auf den Resultaten von DFT-Rechnungen für kleine Systeme bestimmt wurden.

4.4 Ab-initio Simulationen für Platin an einfachen Modellsystemen

In den folgenden Abschnitten werden Modellprozesse vorgestellt, die es erlauben sollten, die für die Kernfunktionen des Modells relevanten Vorgänge mittels DFT zu beschreiben, wobei allerdings die für ab-initio-Methoden zu hohe Komplexität des vollständigen elektrochemischen Systems stark reduziert wurde. Genauer gesagt wurde der Protonentransfer zum Metall ausgehend von einem Hydronium-Ion im Vakuum untersucht, d.h. auf die Beschreibung der Lösung und auch des Wassermoleküls, welches zusammen mit dem Hydronium-Ion das formale $H_5O_2^+$-Ion im EVB Protonentransfer-Komplex bildet, wurde verzichtet.
Der Grundgedanke hinter diesem Vorgehen ist, die *unbekannten* Potentiale und Kopplungsfunktionen des EVB-Modells isoliert in der Gasphase anzupassen, während der

Einfluß der Nachbarmoleküle bzw. der gesamten wäßrigen Phase durch die *bekannten* Terme des bewährten Kraftfeldes beschrieben werden soll, wenn dann im Rahmen der MD-Simulationen das vollständige elektrochemische System simuliert wird. Diese schon bekannten Terme, also z.B. die Wechselwirkung H_2O-H_3O^+, sollen im EVB-Modell gegenüber der Beschreibung innerhalb einer wäßrigen Lösung nicht geändert werden, um das Modell konsistent zu halten. Ein derartige Vorgehensweise wurde schon von Warshel[158] beschrieben. Um sie anwenden zu können, muß man die paarweise Additivität der verschiedenen Beiträge voraussetzen, d.h. für die Diagonalelemente die Annahme

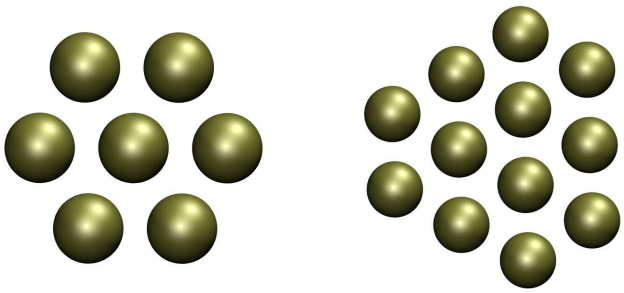
$$H_{ii} = H_{ii}^g + V^{KS} + V^{SS} \tag{4.21}$$

treffen, wobei H_{ii}^g für die Energie des diabatischen Zustandes in der Gasphase, V^{KS} für die Wechselwirkungen zwischen dem Protonentransfer-Komplex und dem Solvens und V^{SS} für die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen steht. Letzterer Term ist in allen diabatischen Zuständen gleich und kann auch als Konstante zur adiabatischen Grundzustandsenergie addiert werden. Diese Annahme ist konsistent mit dem Konzept der verwendeten empirischen Kraftfelder, da schon dort die intermolekularen Wechselwirkungen über paarweise additive Terme beschrieben werden, und sollte somit keine zusätzliche Näherung darstellen.
Allerdings muß man weiterhin auch annehmen, daß die Beschreibung der *Form* (nicht der absoluten Lage) der PES der Reaktion in der elektrochemischen Umgebung durch die an die PES der Gasphasenreaktion angepaßten nicht-Diagonalelemente hinreichend gut ist, d.h.

$$H_{ij} = H_{ij}^g. \tag{4.22}$$

Diese Näherung kann man einerseits rational begründen, da der Einfluß des Solvens zwar eine Verschiebung der Energien der jeweiligen elektronischen Zustände, aber keine so große Änderung der Form der PES bewirken sollte, daß diese nicht mehr von den gewählten analytischen Funktionen beschrieben werden könnte. Jedoch lassen sich andererseits die durch diese Näherung bedingten Abweichungen im Fall des hier verwendeten EVB-Modells kaum quantifizieren, da zumindest der naheliegende Weg, dies durch Vergleich mit ab-initio MD-Simulationen des vollen elektrochemischen Systems zu erreichen, durch den zu hohen Aufwand für letztere nicht möglich ist.
Möchte man ab-initio-Rechnungen zu Prozessen auf Einkristalloberflächen von Metallen durchführen, so bestehen wie in Abschnitt 2.2.5 dargestellt grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Realisierung: Man kann einen geeigneten Ausschnitt der Oberfläche verwenden, welcher durch periodische Randbedingungen die gesamte Oberfläche darstellen soll, oder einen endlichen, genügend großen Ausschnitt einsetzen, welcher geeignet ist, die Eigenschaften der quasi-unendlichen Metalloberfläche zu modellieren.
Beide Ansätze zeigen spezifische Stärken und Schwächen. Bei der periodischen Wiederholung muß besonders darauf geachtet werden, daß keine künstlichen Effekte durch Wechselwirkungen mit den benachbarten Zellen auftreten, also etwa Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Adsorbaten auf der Oberfläche. Weiterhin ist es generell technisch schwierig, geladene Systeme, wie sie etwa bei einem H_3O^+-Ion als Adsorbat vorliegen, zu simulieren. Andererseits werden bei Verwendung von genügend vielen Metallagen sowohl die Bandstruktur des Metalls als auch die Eigenschaften der Oberfläche meist sehr gut wiedergegeben.

Verwendet man endlich große Ausschnitte der Oberfläche, die von Vakuum umgeben sind, spricht man von einem Clustermodell. Hier stellen Adsorbate mit Dipolmoment keine grundsätzliche Schwierigkeit dar und geladene Systeme können problemlos simuliert werden. Andererseits stellt sich immer die Frage, wie gut die verwendeten Cluster die Eigenschaften der Metalloberfläche modellieren, d.h. insbesondere, ob die elektronische Struktur genügend gut der der ausgedehnten Oberfläche entspricht und damit ein realistisches Verhalten der Adsorbate mit guten Werten etwa für die Adsorptionsenergien erreicht wird. Insbesondere die Randbereiche von solchen Clustern stellen hier empfindliche Zonen dar, in denen Effekte auftreten können, die nicht dem Verhalten der wahren Oberfläche entsprechen. Weiterhin hat auch hier die Anzahl der verwendeten atomaren Metallschichten u.U. einen wichtigen Einfluß auf die Qualität des Modells.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden für Platin relativ kleine Cluster bestehend aus nur einer Lage mit 7 oder 12 Atomen verwendet, siehe Abb. 4.2. Der Hauptgrund für die Wahl des Clustermodells war, damit die mit der Überschußladung des Protons verbundenen Schwierigkeiten bei periodischen Systemen zu vermeiden. Weiterhin wird im folgenden klar, daß sehr viele ab-initio-Rechnungen durchgeführt werden mußten, um eine genügende Datenbasis zur Anpassung der empirischen Parameter des EVB-Modells zu gewinnen. Da die Behandlung von Platin hohe Rechenzeitanforderungen stellt, war dies in vernünftiger Zeit nur unter Verwendung der genannten, sehr kleinen Cluster zu realisieren, auch der Einsatz von periodischen Systemen wäre voraussichtlich unter diesem Gesichtspunkt zu aufwendig gewesen.
Andererseits ist bekannt,[149,230] daß man für ein wirklich exaktes Modell einer Metalloberfläche dreischichtige Cluster mit einer Anzahl von etwa 30 oder mehr Atomen verwenden sollte. Für die analogen Rechnungen an Silber, vgl. Kap. 5, konnte dies umgesetzt werden, da Silber wesentlich geringere Ansprüche im Sinne der Rechenzeit stellt und diese Rechnungen weiterhin zu einem späteren Zeitpunkt erfolgten, als wesentlich mehr und bessere Computersysteme dafür zur Verfügung standen. Für Platin war dies hingegen nicht möglich, zugleich zeigten Testrechnungen mit einem 28-Atom-Cluster, daß hierbei schwer zu lösende Konvergenzprobleme auftreten können. Derartige Schwierigkeiten traten auch bei den kleineren Clustern auf, allerdings in noch beherrschbarem Umfang. Weiterhin findet man in der Literatur durchaus Beispiele dafür, daß auch kleinere Systeme als die hier verwendeten als geeignetes Modell für Oberflächenreaktionen an Platin angesehen werden, vgl. z.B. Lit.[231]
Betrachtet man das Energieniveau des HOMO der beiden verwendeten Cluster (Pt_7: -5,99 eV, Pt_{12}: -6,02 eV), so findet man eine recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert der Austrittsarbeit für Pt(111) von 5,7 eV.[232] Daher sollten die beiden Cluster doch ein recht brauchbares Modell für die Metallelektrode ergeben, auch wenn sie natürlich einen v.a. der Machbarkeit im Sinne des Rechenaufwands geschuldeten Kompromiß darstellen.
Die Auswahl der Modellprozesse beruht weitgehend auf der chemischen Intuition. Allein aufgrund der Vielzahl von möglichen Ausgangsgeometrien (Adsorptionsplatz, Ausrichtung) für ein H_3O^+-Ion vor der Oberfläche gibt es zu viele potentielle Reaktionspfade für einen Protonentransfer zur Oberfläche, um diese alle in ab-initio-Rechnungen zu berücksichtigen. Daher mußten eine geringe Anzahl von plausiblen und voraussichtlich relevanten Pfaden ausgesucht werden, anhand derer die Abhängigkeit der PES der Reaktion von Parametern wie dem Abstand von der Oberfläche und der Orientierung der Moleküle un-



(a) Pt_7 (b) Pt_{12}

Abbildung 4.2: Für die DFT-Rechnungen an Platin verwendete Cluster mit 7 und 12 Atomen.

tersucht wurde. Die analytische Form und die Parameter der Nicht-Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix des EVB-Modells wurden dann so bestimmt, daß die wichtigen Eigenschaften der ab-initio PES unter denselben Bedingungen, d.h. für ein Hydronium-Ion im Vakuum, reproduziert werden konnten.

Für die ab-initio-Rechnungen wurde aufgrund der gegenüber ähnlich genauen Methoden wie MP2 i.a. geringeren benötigten Rechenzeit die DFT-Technik, vgl. Abschnitt 2.2.4 gewählt. Als Austausch-Korrelationsfunktional wurde das hybride B3LYP-Funktional[56,61] gewählt, insbesondere zur genauen Version in der verwendeten Implementierung siehe Abschnitt 2.2.4, Unterabschnitt 2.2.4.2. Das für alle im folgenden beschriebenen Rechnungen benutzte Programmpaket ist Gaussian 03.[63]

Zur Beschreibung der Elektronen der Sauerstoff- und Wasserstoffatome wurde der VDZ Pople-Basissatz 6-31G(d,p)[84,233] verwendet, siehe Abschnitt 2.2.6 für weitere Informationen und Literaturstellen. Für die Platinatome wurde der Basissatz LanL2DZ[95–98] eingesetzt, bei dem die inneren Elektronen durch ein relativistisches ECP, die äußere Elektronenhülle (5s 5p 5d 6s 6p) hingegen durch einen DZ-Basissatz beschrieben werden, eine weitergehende Beschreibung findet man wieder in Abschnitt 2.2.6.

In der Literatur, z.B. Lit.,[149,234,235] findet man Artikel zur Adsorption von Molekülen insbesondere auf Pt-Clustern, in denen zunächst der elektronische Grundzustand der entsprechenden Cluster auch im Hinblick auf die Spinmultiplizität bestimmt wird. Dabei wird dann meist eine vom Singulett-Zustand verschiedene Spinmultiplizität gefunden, für die der Cluster die niedrigste elektronische Energie zeigt. Dieser Spinzustand wird dann im weiteren für die Berechnung der Adsorbatzustände zugrundegelegt. Dieser Ansatz muß natürlich verfolgt werden, wenn eine Adsorption oder Reaktionen an den entsprechenden Metallclustern modelliert werden soll, man also wirklich an den Eigenschaften der Nanoteilchen interessiert ist. Da hier dagegen die Eigenschaften einer ausgedehnten Einkristall-Metalloberfläche untersucht werden sollten, wurde im Rahmen dieser Arbeit nur der Singulett-Zustand für die Metallcluster verwendet.

Um zu überprüfen, ob die oben genannte Kombination von Basissätzen zur Beschreibung des hier untersuchten Systems geeignet ist, wurden Testrechnungen mit anderen bzw. erweiterten Basissätzen durchgeführt. Hierfür wurde jeweils die Geometrie des H_3O^+-Ions in

Basissatz	ΔE_{ads} [eV]	r(Pt-H*) [Å]
LanL2DZ/6-31G(d, p)	-1.79	1.563
LanL2DZ/6-31G+(d, p)	-1.91	1.546
LanL2DZ/6-31G++(d, p)	-1.97	1.547
LanL2DZ/6-31G++(d, p)	-2.04	1.545
LanL2MB/6-31G(d, p)	-1.66	1.607
LanL2MB/6-31G+(d, p)	-1.99	1.557

Tabelle 4.5: Überprüfung der Eignung der gewählten Basissatz-Kombination: B3LYP Adsorptionsenergie eines Hydronium-Ions (ΔE_{ads}) und Pt-H*-Gleichgewichtsabstand (r(Pt-H*)), auf einem Pt_{10} (7+3) Cluster mit verschiedenen Kombinationen von Basissätzen für Platin, Sauerstoff und Wasserstoff (Pt/O, H) berechnet. In allen Fällen wurde die Geometrie des H_3O^+-Teils in on-top Position optimiert, vgl. Abb. 4.3(a).

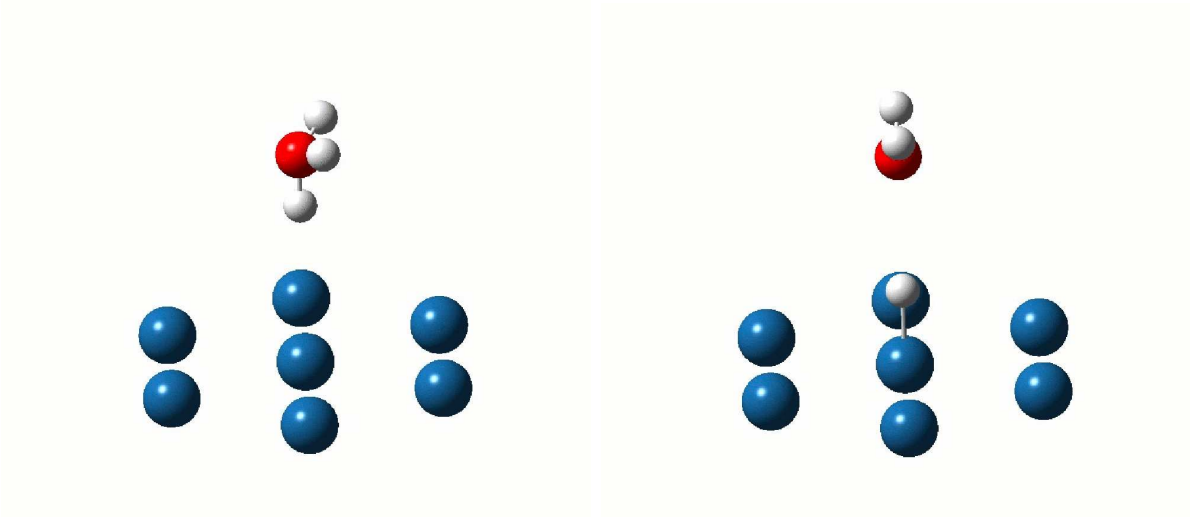
on-top Position, wobei ein Wasserstoffatom zum Metall zeigt, vgl. Abb. 4.3(a), auf einem Pt_{10} (7+3) Cluster unter Verwendung der jeweiligen Basissatzkombination optimiert. Die erhaltenen Werte für die Adsorptionsenergie und den Pt-H-Gleichgewichtsabstand findet man in Tabelle 4.5.

Wie zu sehen ist, treten auch für gegenüber der Kombination LanL2DZ/6-31G(d,p) erweiterte Basissätze weder wesentliche, unerwartete Änderungen der Adsorptionsenergie, noch merkliche Verschiebungen beim Gleichgewichtsabstand auf. Daher erscheint das hier gewählte Vorgehen gerechtfertigt, in allen weiteren Simulationen diese Kombination zu verwenden, wodurch Rechenzeit gespart werden kann.

Als erster Schritt wurde ein Hydronium-Ion auf einem Pt_7-Cluster ausgehend von verschiedenen Anfangsgeometrien optimiert. Dies diente dazu, einen Überblick über die möglichen Geometrien zu gewinnen, mit denen ein Hydronium-Ion auf Platin adsorbiert sein könnte, und damit auch geeignete Ausgangsgeometrien für die Modellprozesse zu finden. Als energetisch günstigste Geometrie hat sich dabei die erwiesen, bei der in on-top Position ein Wasserstoffatom in Richtung Platin zeigt, vgl. Abb. 4.3(a). Die zweitgünstigste Geometrie zeigt das Sauerstoffatom wieder in on-top Position, allerdings liegt das Molekül hier flach auf der Oberfläche. Hier kann man wiederum unterscheiden, ob die Wasserstoffatome dabei auf die hollow Positionen oder auf die benachbarten Metallatomen zeigen, siehe dazu die Abb. 4.5(e), 4.5(a), und 4.5(b). Die entsprechende Gesamtenergie ist hier für den Fall „nach hollow“ um 0,43 eV und für den Fall „nach on-top“ um 0,52 eV höher als bei der günstigsten Geometrie. Alle so gefundenen Geometrien haben den on-top Adsorptionsplatz als gemeinsames Merkmal, dieser scheint also der bevorzugte Adsorptionsplatz für ein Hydronium-Ion auf Platin zu sein.

Die eben beschriebenen drei Geometrien wurden als Ausgangspunkte für die im folgenden beschriebenen Modellprozesse gewählt. Je nachdem, ob zur Festlegung der Position des übergehenden Wasserstoffatoms beim Protonentransfer eine oder zwei Variablen benötigt werden, wird zwischen ein- und zweidimensionalen Modellprozessen unterschieden. Bei allen Berechnungen wurden die Metallatome auf festen Positionen gehalten, deren Abstand dem Gleichgewichtsabstand von 2,77 Å für direkt benachbarte Platinatome im ausgedehnten Festkörper entspricht.

4.4.1 Eindimensionale Modellprozesse



(a) Anfgangsgeometrie (b) Endgeometrie

Abbildung 4.3: Anfangs- und Endgeometrie der 1-D Modellprozesse, mit DFT berechnet.

Die konzeptionell am einfachsten zu beschreibende Möglichkeit, wie ein Protonentransfer ausgehend von einem H_3O^+-Ion vor der Oberfläche zum Metall vonstatten gehen kann, ist sicher folgender Prozeß:
Das Hydronium-Ion liegt in on-top Position über der Oberfläche und ist so orientiert, daß eines der Wasserstoffatome, H^*, direkt zum Metall, also auf den on-top Adsorptionsplatz auf Platin, weißt. Aus dieser Position erfolgt eine Bewegung des H^*-Atoms zur Oberfläche, wodurch die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung bis zum Bindungsbruch geschwächt wird, während mit zunehmender Annäherung an das Metall die Wechselwirkungen mit diesem zunehmen und schließlich die Ausbildung einer Bindung zum Platinatom und damit eine Adsorption des neutralen H^*-Atoms in on-top Position erfolgt. Anfangs- und Endzustand dieses Prozesses sind in Abb. 4.3 gezeigt, hierzu wurde das Sauerstoffatom O^* in seiner Position 4 Å vor der Oberfläche fest gehalten, während das H^*-Atom in kleinen Schritten zur Oberfläche bewegt wurde. Dabei wurden die Positionen der verbleibenden Wasserstoffatome stets optimiert, daher ihre unterschiedliche Position in Anfangs- und Endzustand.
Verfolgt man auf diese Art den energetischen Verlauf dieses Prozesses für verschiedene, feste Abstände des Sauerstoffatoms von der Oberfläche, erhält man die Abhängigkeit der auftretenden Potentialbarriere vom Abstand. Zusätzlich können mögliche Verschiebungen des Anfangs- und Endzustandes mit dem Pt-O^*-Abstand beobachtet werden. Die Wiedergabe beider Einflüsse sind wichtige Anforderungen an die Kopplungsfunktionen der 3. Gruppe, $H_{2j}, \quad j = 3 \ldots 9$ (vgl. Abschnitt 4.2), somit stellen die erhaltenen Potentialdaten wichtige Eingangsdaten zum Anpassen der empirischen Parameter dieser Kopplungen dar.
Da die zugehörigen Konfigurationen bei bekanntem Sauerstoff-Metall-Abstand schon allein durch die Angabe der Höhe des Wasserstoffatoms H^* über der Oberfläche bestimmt

sind, werden diese Modellprozesse im folgenden als eindimensional bezeichnet. Ihre Potentialverläufe wurden für verschiedene Sauerstoff-Metall-Abstände von 2,5 Å bis 9,0 Å mittels DFT berechnet.

Trotz ihrer Einfachheit können diese Modellprozesse auch durchaus als relevant für den tatsächlichen elektrochemischen Prozeß angesehen werden, denn einerseits stellt die Ausgangsgeometrie für einen optimierten O*-Pt-Abstand von 3,08 Å die optimale Konfiguration für die Adsorption eines H_3O^+-Ions auf der Oberfläche dar, siehe auch im vorherigen Abschnitt, und andererseits ist die Adsorption on-top und somit der Endzustand für ein Wasserstoffatom zumindest ein lokales Energieminimum, vgl. die Diskussion in Abschnitt 4.2. Die zugehörige Orientierung des H_3O^+-Ions kann daher als optimal für den Protonentransfer angesehen werden. Allerdings verbleibt die Frage, ob sie tatsächlich Voraussetzung für das Ablaufen des Transfers ist, und wenn ja, in welcher Reihenfolge der letzte Grotthuss-Protonentransfer zum zugehörigen Sauerstoffatom und eine eventuelle Neuausrichtung des formalen H_3O^+-Ions erfolgen. Weiterhin bleibt zu klären, welcher dieser Prozesse letztlich geschwindigkeitsbestimmend ist, vgl. dazu auch Abschnitt 3.1, insbesondere die Absätze über das Modell von Pecina und Schmickler.[11,150,151]

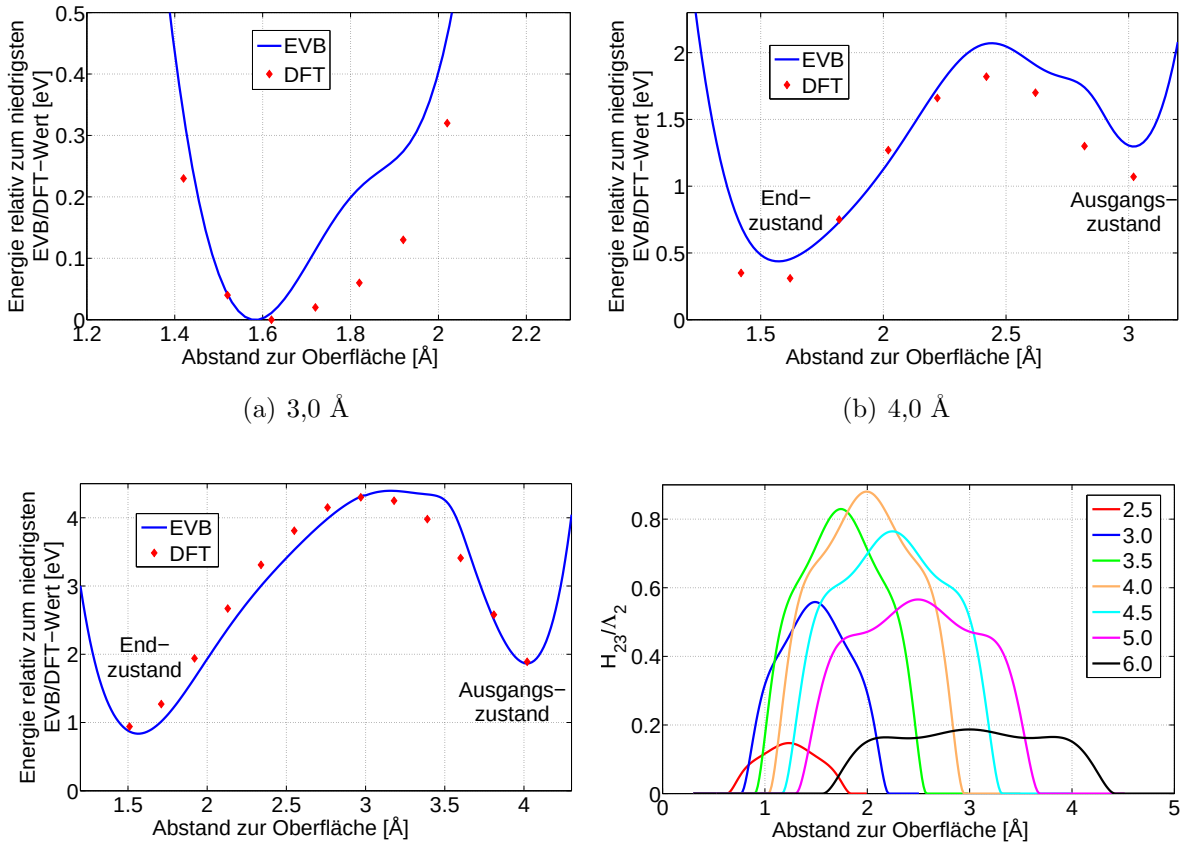
Auf den genauen Vorgang des Anpassens der empirischen Parameter des Modells wird in Abschnitt 4.5 noch genauer eingegangen, aber als Vorgriff sind in Abb. 4.4 neben den DFT-Energien auch die Energiekurven des EVB-Modells für eine analoge Zusammensetzung des Systems und die jeweils gleichen Geometrien enthalten. Die in Abb. 4.4 (a)-(c) enthaltenen Kurven zeigen den energetischen Verlauf des eindimensionalen Modell-Protonentransfers für drei repräsentative Abstände des Sauerstoffatoms von der Oberfläche. Der in Abb. 4.4(a) gezeigte Abstand von 3,0 Å entspricht beinahe dem oben erwähnten Gleichgewichtsabstand von 3,08 Å für ein H_3O^+-Ion in dieser Ausrichtung. Für einen typischen Reaktionsverlauf würde man an dieser Stelle einen Kurvenverlauf erwarten, der die Eigenschaften eines Doppelminimum-Potentials zeigt. Stattdessen findet man nur ein einzelnes Minimum, ohne jede energetische Barriere.

Für größere Sauerstoff-Platin-Abstände findet man dagegen eine veränderte Kurvenform mit den erwarteten zwei Minima und einer Energiebarriere zwischen diesen. Abb. 4.4(b) zeigt als Beispiel den Verlauf für einen Sauerstoff-Platin-Abstand von 4,0 Å. Hier entspricht das rechte Minimum dem Ausgangszustand eines an den Sauerstoff gebundenen H*-Atoms (vgl. Abb 4.3(a)), während das Linke dem Endzustand mit dem ans Metall gebundenen H* (vgl. Abb 4.3(b)) zuzuordnen ist

Neben der hier neu hinzugekommenen Barriere für die Transfer-Reaktion fallen auch die geänderten Lagen der Minima ins Auge: Sowohl das Rechte als auch das Linke unterscheiden sich erstens untereinander, der Ausgangszustand liegt mehr als 0,5 eV ungünstiger als der Endzustand. Weiterhin liegt aber auch die Energie des Endzustandes hier deutlich höher als das gemeinsame Minimum aus Abb. 4.4(a). Diese Tendenzen setzen sich bei den noch größeren O*-Pt-Abständen weiter fort, dabei wächst die Energiebarriere für den Protonentransfer auf über 2,5 eV. Als Beispiel für die Form der Kurve bei größeren Abständen ist in Abb. 4.4(c) ein O*-Pt-Abstand von 5,0 Å gezeigt.

Ab etwa 6,0 Å (ohne Abbildung) bleibt sowohl die energetische Lage des Rechten als auch die des linken Minimums nahezu konstant. Bei diesen Abständen entspricht das rechte Minimum einem nur lose adsorbierten H_3O^+-Ion, während das linke Minimum den Endzustand anzeigt, also einem adsorbierten H*-Atom zuzuordnen ist. Da der Endzustand und die Barriere für große Abstände nahezu unverändert bleiben, wurde der energetische

Verlauf für 9,0 Å (ohne Abbildung) verwendet, um einige der Parameter des Wasserstoff-Platin-Potentials, Gl. (4.3), zu bestimmen, vgl. auch die Diskussion in Abschnitt 4.2.



(a) 3,0 Å

(b) 4,0 Å

(c) 5,0 Å

(d) H_{23}

Abbildung 4.4: Eindimensionale Modellprozesse: a) - c): Vergleich von EVB und DFT Energien für verschiedene Abstände des Sauerstoffatoms zum Platinatom, alle Energien sind relativ zum tiefsten Minimum aufgetragen; d): Kopplungsfunktion für den senkrechten Protonentransfer in on-top-Position für verschiedene O-Pt-Abstände (in Å), zum Wert von Λ_2 vgl. Tabelle 4.3.

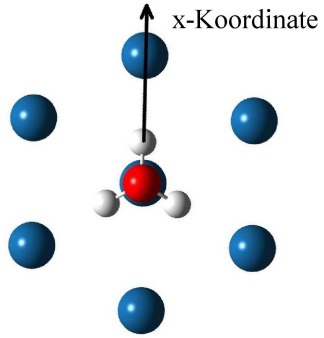
Betrachtet man die weiter oben beschriebene, für den Gleichgewichtsabstand H_3O^+-Pt optimierte Geometrie näher, findet man, daß der Abstand des nächsten Platinatoms zu H^* etwa 1,6 Å, und der von H^* zum O^*-Atom 1,5 Å beträgt, also eine fast symmetrische Konfiguration auf der Pt-H^*-O^*-Achse vorliegt. Weiterhin zeigt eine Analyse der Partialladungen nach der Mulliken-Methode, daß der Pt_7-Metallcluster eine Ladung von 0,485 a.u. trägt, also ein merklicher Ladungstransfer vom H_3O^+-Ion zum Metall stattgefunden hat, dieser andererseits aber nicht vollständig ist. Zusätzlich liegt wie eben erwähnt das einzige Energieminimum für den Gleichgewichtsabstand (Abb. 4.4(a)) deutlich niedriger als die beiden Minima für die Anfangs- und insbesondere auch die Endzustände für allen anderen O^*-Pt-Abstände. Hierbei unterscheiden sich die Abstände H^*-Pt im Endzustand

jedoch jeweils kaum. Daraus kann man schließen, daß das einzelne Minimum für Abstände nahe des Gleichgewichtsabstandes einer Dreizentrenbindung Pt-H*-O* entspricht.
Insgesamt kann man für die in diesem Abschnitt behandelten eindimensionalen Modellprozesse sagen, daß für einen Abstand des H_3O^+-Ions von der Oberfläche nahe des Gleichgewichtsabstandes und eine Ausrichtung, bei der ein Wasserstoffatom zum Metall weißt, der Protonentransfer ein Prozeß ohne Energiebarriere ist. Dagegen findet man für größere Abstände eine schnell mit dem Abstand anwachsende Barriere.
Dieser Trend ist vergleichbar mit den Ergebnissen einer aktuellen Studie,[236] in der – ebenfalls mit DFT – ein ähnlicher Prozeß auf Quecksilber untersucht wurde. Allerdings gibt es zwei wichtige Unterschiede: Während für die ab-initio-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit der Ausgangszustand aus einem einzelnen Hydronium-Ion vor der Metalloberfläche besteht, haben Nazmutdinov et al.[236] für ihre Studie noch zwei zusätzliche Wassermoleküle zum Hydronium-Ion hinzugefügt, um den Effekt des Solvens auch in den ab-initio-Rechnungen zu modellieren. Hier wurde dagegen wie oben diskutiert in den ab-initio-Rechnungen auf Solvensmoleküle absichtlich verzichtet, da der Effekt des Lösungsmittels durch die entsprechenden Kraftfelder in den MD-Simulationen berücksichtigt wird. Zusätzliche Wassermoleküle verändern aber natürlich die Lage der Energieniveaus der Ausgangszustände, so daß diese nicht direkt vergleichbar sind.
Weiterhin zeigt sich die unterschiedliche chemische Natur der beiden Metalle darin, daß für Hg kein einzelnes Minimum für den Gleichgewichtsabstand gefunden wurde, sondern eine Doppelminimum-Form des Potentials. Hier kann man also davon ausgehen, daß keine Dreizentrenbindung gebildet wird.

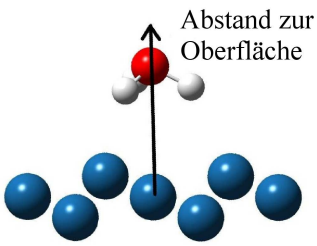
4.4.2 Zweidimensionale Modellprozesse

Das EVB-Modell soll für alle möglichen gegenseitigen Orientierungen der am Protonentransfer beteiligten Moleküle und der Oberfläche ein realistisches Verhalten zeigen. Jedoch ist es wie weiter oben schon diskutiert nicht möglich, auch nur aus allen denkbaren Orientierungen eines H_3O^+-Ions vor der Oberfläche den Verlauf aller möglichen Reaktionspfade mit ab-initio-Methoden zu berechnen, man muß eine Auswahl treffen. Neben der Adsorption on-top, bei der ein Wasserstoffmolekül zum Metall zeigt, gibt es wie schon gezeigt wurde noch zwei weitere Möglichkeiten zur Adsorption eines H_3O^+-Ions in on-top Position, die lokalen Energieminima entsprechen: in beiden Orientierungen liegt das Hydronium-Ion flach on-top auf der Oberfläche, wobei alle Wasserstoffatome schräg zur Oberfläche hin weisen; im ersten Fall, siehe Abb 4.5(a), zeigen alle Wasserstoffatome auf benachbarte Platinatome, im anderen Fall ist das Molekül um 30° gedreht, so daß die Wasserstoffatome auf hollow-Positionen zeigen, siehe Abb. 4.5(f).
Bei beiden Orientierungen ist zwar nicht zu erwarten, daß sie ideal für den Protonentransfer sind, andererseits sollten sie jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit während des Protonentransfers in der elektrochemischen Umgebung und damit im Verlauf der MD-Simulationen auftreten, da in einer solchen Orientierung bis zu drei Donor-Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Wassermolekülen der ersten Wasserschicht vor der Metalloberfläche gebildet werden können. Die aus der guten Einbindung in das Netzwerk der Wasserstoffbrücken der wäßrigen Phase resultierende Stabilisierung könnte eine solche Orientierung im Gegensatz zum isolierten H_3O^+-Molekül sogar energetisch bevorzugen.

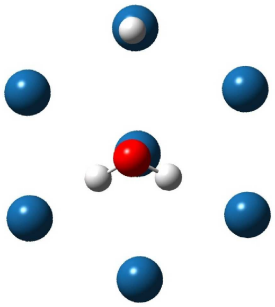
Sowohl die on-top Position als auch die hollow-Position stellen zumindest lokale Energieminima für die Adsorption eines Wasserstoffatoms auf Platin dar, wobei in der Literatur keine vollständige Einigkeit über die Rangfolge herrscht, man jedoch annehmen kann, daß diese beiden Positionen gegenüber allen anderen energetisch begünstigt sind und sie ähnliche Adsorptionsenergien zeigen, vgl. die Diskussion in Abschnitt 4.2. Daher sind beide jeweils potentielle Endzustände für einen Protonentransfer aus einer flachen Orientierung des H_3O^+-Ions.
Allerdings ist in diesen Fällen nicht von vornherein klar, wie die PES für den Protonentransfer aussehen könnte und welcher Weg der energetisch günstigste ist. Daher kann nicht wie im vorigen Abschnitt ein eindimensionaler Pfad vorausgewählt werden, entlang dessen der energetische Verlauf verfolgt wird; andererseits ist es aufgrund der Symmetrie des Systems in beiden Fällen unwahrscheinlich, daß eine Bewegung parallel zur Oberfläche, aus der Richtung der O*-H*-Bindung heraus, zu einer günstigeren Energie führt. Daher sollte es genügen, entsprechende Schnittebenen senkrecht zur Metalloberfläche zu betrachten, die jeweils die Richtung der ursprünglichen O*-H*-Bindung enthalten.



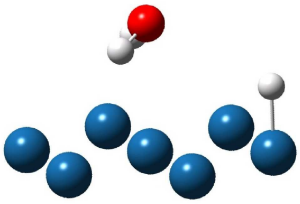
(a) Ausgangsgeometrie „nach on-top“



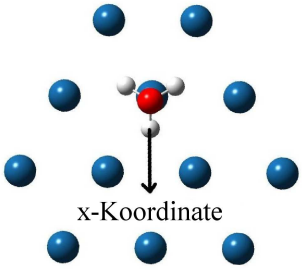
(b) Ausgangsgeometrie „nach on-top“, Seitenansicht



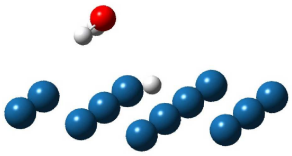
(c) Endgeometrie „nach on-top“



(d) Endgeometrie „nach on-top“, Seitenansicht



(e) Ausgangsgeometrie „nach hollow“



(f) Endgeometrie „nach hollow“, Seitenansicht

Abbildung 4.5: Anfangs- und Endgeometrien der 2-D Modellprozesse, mit DFT berechnet. Die Pfeile zeigen die Koordinaten für die PES-Darstellungen in Abb. 4.6.

Die Position des H*-Atoms innerhalb solch einer Ebene läßt sich dementsprechend mit zwei kartesischen Koordinaten beschreiben. Eine natürliche Wahl für diese ist es, die Höhe über der Oberflächenebene und die dazu senkrechte Richtung zu wählen, welche vom

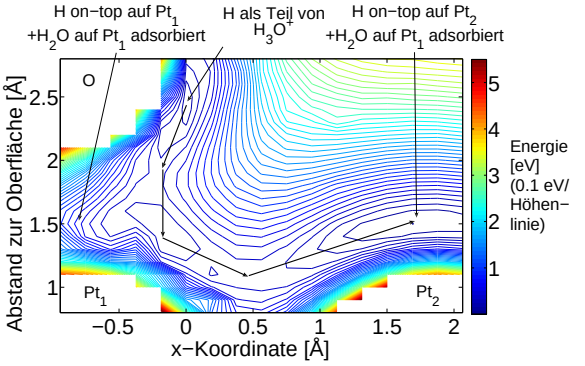
Adsorptionsplatz auf das wahrscheinliche Ziel des Protonentransfers, also die benachbarte on-top bzw. hollow-Position, weißt. Letztere wird im folgenden jeweils als „x-Koordinate“ bezeichnet. Die Koordinaten und die zugehörigen Anfangs- und Endgeometrien werden für beide zweidimensionalen Prozesse in Abb. 4.5 gezeigt.

Wie dort zu sehen ist, wurde für den Protonentransfer „nach on-top“, also in Richtung der eben erwähnten benachbarten on-top Position, wieder der schon aus dem vorigen Abschnitt bekannte Pt_7-Cluster verwendet. Um für den Transferpfad in Richtung auf eine der benachbarten hollow-Positionen, also „nach hollow“, mögliche Randeffekte zu minimieren, wurde hier der Pt_{12}-Cluster gewählt, vgl. auch Abb. 4.2. In beiden Fällen erfordert der Aufbau einer 2-dimensionalen PES die Berechnung vieler einzelner Positionen des H^*-Atoms. Daher war hier der Aufwand zu hoch, um jeweils die Positionen der übrigen Atome des ursprünglichen H_3O^+-Ions in jedem Punkt zu optimieren. Folglich wurde ausgehend von der optimierten Geometrie des adsorbierten Hydronium-Ions nur das H^*-Atom entsprechend bewegt und die PES dann aus den DFT-Energien (*single point*) der resultierenden statischen Strukturen aufgebaut.

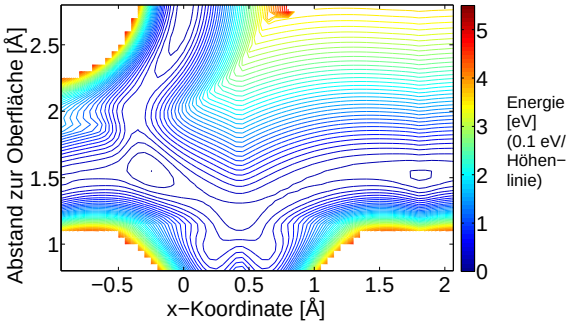
Darstellungen der erhaltenen PES sind in Abb. 4.6 sowohl für die DFT-Energien als auch wieder für die entsprechenden Energien aus dem EVB-Modell gezeigt. Wie schon bei den eindimensionalen Modellprozessen wurden für letztere ein analoges System und dieselben Koordinaten verwendet, vgl. Abschnitt 4.5. Zur besseren Orientierung sind jeweils in den DFT-Darstellungen für den „nach on-top“ Prozeß, Abb. 4.6(a), und den „nach hollow“ Prozeß, Abb.4.6(d) einige charakteristische Positionen markiert.

Betrachtet man die DFT PES für die beiden zweidimensionalen Modellprozesse, so ist ihre Form insgesamt recht ähnlich. In beiden Fällen findet man ein deutlich ausgebildetes Tal, welches den Pfad minimaler Energie für den Protonentransfer enthält. Folgt man diesem, so muß ausgehend vom relaxierten, adsorbierten H_3O^+-Ion beides Mal nur eine Energiebarriere von höchstens wenigen Zehntel eV überwunden werden, um die O^*-H^*-Bindung zu brechen. Bemerkenswerter Weise besteht der energetisch günstigste Weg zu diesem Bindungsbruch nicht darin, die O^*-H^*-Bindung entlang der Bindungsachse zu strecken, sondern in einer Verbiegung der Bindung in Richtung der Oberfläche. Weiterhin zeigt insbesondere Abb. 4.6(a) entlang des weiteren Verlaufs des Pfades der minimalen Energie deutlich ein lokales Minimum in der Nähe desjenigen Platinatoms, auf dem das zurückbleibenden Wassermolekül weiterhin adsorbiert ist. Der weitere Weg zu den Endkonfigurationen in benachbarter on-top bzw. hollow Position verläuft dann in beiden Fällen durch ein relativ flaches Energietal.

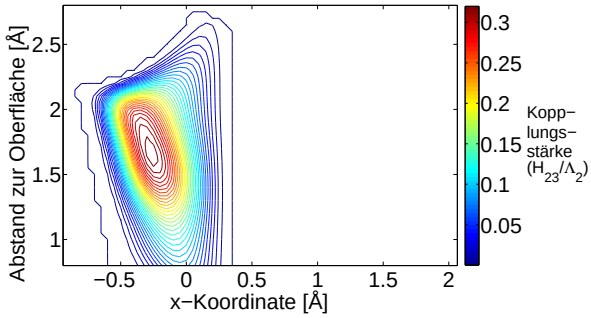
Aus dem eben Gesagten läßt sich schließen, daß der wichtigste Beitrag des Metalls zur Transferreaktion nicht vom am Ende des Prozesses liegenden Adsorptionsplatz herrührt, sondern von demjenigen Platinatom kommt, auf dessen on-top Position das ursprüngliche H_3O^+-Ion adsorbiert ist. Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt behandelten, eindimensionalen Modellprozessen findet man hier auch ausgehend von den optimierten Gleichgewichtsstrukturen eine nennenswerte, wenn auch nicht allzu hohe Barriere für die Transferreaktionen. Dies ist einerseits ein Hinweis darauf, daß das Bild des Modells von Pecina und Schmickler,[11,150,151] nach dem – für eher schlechte Katalysatoren wie Silber – eine für den Protonentransfer nötige Neuausrichtung von Molekülen innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Metalloberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Prozesses ist, auch für Platin zumindest teilweise zutreffen könnte. Andererseits ist es für fundierte Aussagen über das elektrochemische System auf jeden Fall nötig, den Einfluß



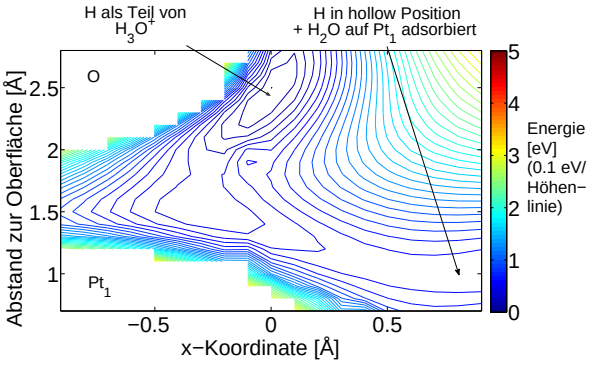
(a) DFT PES



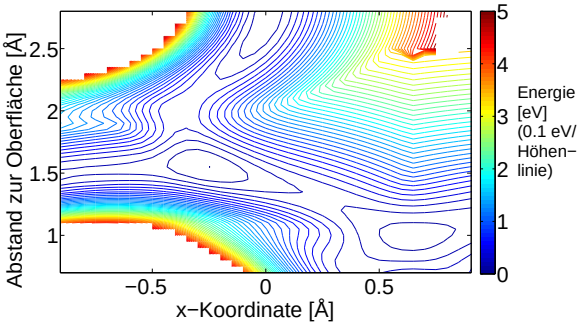
(b) EVB PES



(c) EVB Kopplungsfunktion H_{23}



(d) DFT PES



(e) EVB PES

Abbildung 4.6: Mittels DFT und dem EVB-Modell berechnete Potentialhyperflächen für die zweidimensionalen Modellprozesse im Vergleich: a) - c): Protonentransfer zur nächstgelegenen on-top Position, zum Wert von Λ_2 vgl. Tabelle 4.3, d), e): Protonentransfer zur hollow Position.

der gesamten Umgebung aus wäßriger Phase und Metall auf die Dynamik des Prozesses zu berücksichtigen, was im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des EVB-Modells geschehen soll.

4.5 Anpassen der EVB-Modellparameter

Für den Großteil der im neuen EVB-Modell verwendeten Potentialfunktionen und die Kopplungsfunktion H_{12} werden im Fall von Platin – wie schon weiter oben erwähnt – aus der Literatur bekannte Parameter verwendet. Über die Anpassung der Parameter des neuen Potentials von neutralen Wasserstoffatomen auf Platin, Gl. (4.3), und der Kopplungsfunktionen der zweiten Gruppe, Gl. (4.9), an die Ergebnisse der oben beschriebenen DFT-Rechnungen und die in der Literatur diskutierten Merkmale der PES wurde schon in den Abschnitten 4.2 und 4.4.1 berichtet. Damit verbleiben noch die Parameter der Nicht-Diagonalelemente H_{2i} aus der dritten Gruppe, die einerseits durch ihre komplizierte funktionelle Form, vgl. Gl. (4.13) bis (4.17), und ihre zahlreichen Parameter sicher die größte Herausforderung darstellen, andererseits aber zu einem großen Teil für den zentralen Prozeß innerhalb des Modells, den eigentlichen Transfer des Protons zum Metall, verantwortlich sind.

Im Grunde bedeutet das Anpassen der Parameter der Kopplungsfunktionen nichts anderes als die Lösung eines mehrdimensionalen Optimierungsproblems, wobei die zu minimierende Größe die Abweichung der EVB- von der DFT-Energie ist. Jedoch müssen hier auch einige Randbedingungen, etwa physikalisch sinnvolle Maximalwerte für den Betrag der Kopplungsfunktion, oder sinnvolle geometrische Grenzen für Parameter wie $r_{max,\,2}$ und $r_{lim,\,2}$ beachtet werden, die beispielsweise zusätzlich auch nicht völlig unabhängig gewählt werden können. Auch sind nicht alle Bereiche der gesamten zur Verfügung stehenden ab-initio PES gleich wichtig für die Funktion des EVB-Modells, hier muß nach physikalischen Kriterien gewichtet werden. Weiterhin kann man geeignete Werte für einige Parameter, genannt seien insbesondere c_{H} und c_{O}, direkt aus der Geometrie der Metalloberfläche, also etwa dem gegenseitigen Abstand der Atome, ableiten.

Im Gegensatz zur Prozedur bei Silber, vgl. Kap. 5, für welches über eine Verknüpfung des MD-Simulationsprogramms mit dem Programmpaket MATLAB® ein Weg zur Verfügung stand, spezielle Optimierungsalgorithmen zu verwenden, war für das Anpassen der Parameter für Platin noch kein vergleichbares Werkzeug vorhanden. Daher wurden die Parameter wenn möglich, wie gleich beschrieben wird, nach ihrer Funktion getrennt behandelt und in einem iterativen Prozeß programmgestützt variiert. Die letztliche Auswahl einer geeigneten Kombination konnte allerdings nur manuell erfolgen.

Technisch wurde für die Anpassung der EVB-Parameterwerte ein zum System aus den MD-Simulationen, welche ab dem folgenden Abschnitt beschrieben werden, analoges System eingesetzt. Dies bedeutet, daß ebenfalls eine tetragonale Simulationsbox von $22{,}2\times19{,}23\times80{,}00$ Å^3 verwendet wurde und die (111) Metalloberfläche durch 256 Platinatome in einer Schicht bestehend aus 4 atomaren Lagen repräsentiert wurde. Im Gegensatz zu den MD-Simulationen wurde allerdings hier kein zusätzliches Wasser verwendet, sondern nur die unverzichtbaren Komponenten des Protonentransfer-Komplexes, d.h. neben

dem Metall-Teil ein formales $H_5O_2^+$-Ion. Da wie erwähnt die DFT-Rechnungen bewußt nur mit einem isolierten H_3O^+-Ion durchgeführt wurden, wurde auch hier ein H_3O^+-Ion vor der Oberfläche plaziert, während das verbleibende H_2O-Molekül in so großer Entfernung von der Oberfläche an einer fixen Position gehalten wurde, daß es aufgrund der Cutoff-Werte der verwendeten Potentiale keinerlei energetischen Einfluß auf die Vorgänge an der Oberfläche nehmen konnte. Da die Absolutwerte der DFT- und EVB-Energien nicht direkt verglichen werden können, wurden alle zu vergleichenden Energiewerte jeweils auf den Wert des tiefsten Minimums bezogen. Die EVB-Energiewerte wurden für die aus den DFT-Rechnungen erhaltenen Koordinaten berechnet, indem im MD-Simulationsprogramm der Integrationsalgorithmus abgeschaltet wurde und nur die Berechnungsroutinen für die potentielle Energie verwendet wurden.
Betrachtet man zunächst den Verlauf der DFT-Energien für die eindimensionalen Modellprozesse aus den Abbildungen 4.4(a) bis 4.4(c), so kann man einige Anforderungen an die Kopplungsfunktionen ablesen:

- Sie müssen das Anwachsen der Energiebarriere für den Protonentransfer von Null auf mehrere eV mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche wiedergeben.

- Die Funktionen müssen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche breiter werden, d.h. mit wachsendem Abstand der zum Anfangs- und Endzustand gehörigen Minima den größer werdenden Bereich zwischen diesen abdecken; andernfalls erhielte man für größere Abstände von der Oberfläche durch die Wirkung der Kopplungsfunktion nur ein weiteres lokales Minimum im Zentrum der Barriere.

- Weiterhin müssen die Kopplungen auch noch die oben erwähnte tiefere Energie für das gemeinsame Minimum bei Abständen nahe des Gleichgewichtsabstandes reproduzieren, welche durch die Ausbildung der Dreizentrenbindung zustande kommt. Dieser Energiegewinn kann nicht durch die Potentialfunktionen selbst modelliert werden, da ansonsten die Energien der Anfangs- und Endzustände für größere Abstände des H_3O^+-Ions von der Oberfläche nicht richtig wiedergegeben würden. Daher muß sich die Kopplungsfunktion so verhalten, daß sie für große Abstände von der Oberfläche nur *außerhalb* der zu den Anfangs- und Endzuständen gehörigen Minima, also im Bereich der Barriere, nennenswerten Einfluß ausübt, nahe der Oberfläche jedoch *innerhalb* der dann vereinigten Minima.

Aus dem eben Gesagten wird klar, daß eine nur von der Symmetrie abhängige Kopplungsfunktion, etwa von der Form wie H_{12} (Gl. (3.4)), diese Anforderungen nicht erfüllen kann, eine zusätzliche Abhängigkeit vom Abstand muß gegeben sein. Daher wurden diejenigen Parameter der Funktion aus Gl. (4.13), welche zu Termen gehören, die vom Abstand der Atome von der Oberfläche abhängen, so angepaßt, daß sie die Resultate aus Abschnitt 4.4.1 reproduzieren.
In Abb. 4.4 kann man für die gezeigten Abstände des H_3O^+-Ions von der Oberfläche den Verlauf der EVB-Energiekurve mit den DFT-Energien vergleichen. Insgesamt ist die Übereinstimmung der beiden Verläufe recht zufriedenstellend, wenn es auch einige Abweichungen gibt. Beim Anpassen der Parameter wurde besonderen Wert auf den Bereich um den Gleichgewichtsabstand (3,08 Å) gelegt, da dieser für die MD-Simulationen am wichtigsten sein sollte. Dagegen sind Abweichungen in der Höhe der Barriere in den Bereichen,

wo diese 1 eV und mehr beträgt, weniger gravierend, da für diese größeren Abstände vom Metall kein Protonentransfer zur Oberfläche zu erwarten ist. Somit reicht schon ein ungefähr richtiger Wert völlig aus, der nur sicherstellt, daß keine unphysikalischen Transferreaktionen stattfinden.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Symmetrie und der atomaren Abstände ist in Abb. 4.4(d) die Kopplungsfunktion H_{23} für den eindimensionalen Modellprozeß, der in Abschnitt 4.4.1 beschrieben wurde, bei mehreren verschiedenen Abständen des Hydronium-Ions von der Oberfläche gezeigt.

Neben abstands- und symmetrieabhängigen Faktoren enthält die Kopplungsfunktion aus Gl. (4.13) auch einen Term, der bei Abweichungen von der on-top Position dämpfend wirkt, und solche, die den Effekt des Verbiegens der idealen Geometrie eines H_3O^+-Ions enthalten. Diese beeinflussen v.a. die Form der EVB-PES für die zweidimensionalen Modellprozesse, indem sie insbesondere zu den Barrieren beim Bruch der O^*-H^*-Bindung beitragen, vgl. Abb. 4.6(b) und 4.6(e). Daher wurden die entsprechenden Parameter v.a. im Hinblick darauf angepaßt, daß das EVB-Modell die genannten Barrieren aus den DFT-Rechnungen reproduziert.

Weiterhin ist in allen Situationen, in denen nach den Ergebnissen der DFT-Rechnungen und auch der Logik der Chemie *ein* reiner diabatischer Zustand den adiabatischen Grundzustand dominiert, kein substantieller Beitrag der Kopplungsfunktionen zu erwarten. Wie schon erwähnt sollte im vorliegenden EVB-Modell der Wert der Kopplungen in einer solchen Situation dann auch tatsächlich praktisch Null sein, damit die Zusammensetzung des Protonentransfer-Komplexes dynamisch angepaßt werden kann, ohne das Kriterium der Erhaltung der Gesamtenergie zu verletzen. Daher wurden die Werte aller dafür relevanten Parameter auch im Hinblick auf dieses Kriterium gewählt. In Abb. 4.6(c) ist zur Illustration im zweidimensionalen Fall die Kopplung H_{23} als Funktion der entsprechenden Koordinaten für den „nach on-top“ Modellprozeß gezeigt.

Vergleicht man in Abb. 4.6 wieder die EVB- mit den DFT-Energien, so sollte die Übereinstimmung in der Gesamtform der PES und den Schlüsseleigenschaften, die für den Protonentransfer-Prozeß entscheidend sind, insgesamt gut genug für den mit dem EVB-Modell beabsichtigten Zweck sein, wenngleich hier wieder einige Abweichungen offensichtlich sind. Beim Vergleich von EVB- und DFT-Daten sollte generell auch berücksichtigt werden, daß die hier gezeigten ab-initio Daten sicher hinsichtlich ihrer Qualität verbessert werden könnten, insbesondere was – wie weiter oben schon diskutiert – die Größe der verwendeten Metallcluster angeht. Unter Verwendung besserer DFT-Daten könnte das vorliegende EVB-Modell mit Sicherheit verbessert und eventuell auch an manchen Stellen vereinfacht werden.

Dennoch ist hiermit ein Zustand des Modells erreicht, der es erlaubt, den Protonentransfer zum Metall im Rahmen von MD-Simulationen eines elektrochemischen Systems aus hunderten Molekülen zu simulieren. Aufgrund der in diesem Abschnitt gezeigten Resultate kann man sagen, daß die entscheidenden Reaktionsschritte dabei auf einer vernünftigen Basis von Resultaten aus ab-initio Rechnungen für kleine Systeme stehen.

4.6 MD-Trajektorien auf Platin

Im folgenden werden zunächst der Aufbau des verwendeten Simulationssystems und die sonstigen technischen Grundlagen der durchgeführten MD-Simulationen erläutert. Anschließend wird exemplarisch die Entwicklung einiger charakteristischer Parameter im Verlauf des Protonentransfers anhand beispielhafter Einzeltrajektorien aufgezeigt. Weiterhin werden dann die Kinetik des Prozesses, sein energetischer Verlauf und Aussagen über den Mechanismus systematisch basierend auf einer statistischen Auswertung der erhaltenen Daten untersucht. Abschließend wird noch die Rolle der Solvensmoleküle insbesondere nahe der Metalloberfläche diskutiert, bevor die Resultate der Studie an Platin zusammenfassend dargestellt und bewertet werden.
In Abschnitt 3.1 wurde diskutiert, warum es sehr schwierig ist, mittels statischer DFT-Techniken oder ab-initio-MD die Dynamik des Protonentransfers auf ein Metall unter voller Berücksichtigung des umgebenden Solvens zu behandeln: neben eher technischen Schwierigkeiten fehlt bei ersteren Methoden v.a. die Behandlung der Dynamik des Lösungsmittels, die bei den praktisch relevanten Temperaturen aber nicht zu vernachlässigen ist, bei letzteren ist der Rechenaufwand so hoch, daß bislang die Simulation einer genügende Anzahl von Trajektorien mit aussagekräftigen Längen bei weitem außerhalb der realistischen Möglichkeiten liegt. Dagegen stellt die hier verwendete Kombination von klassischer MD zur Behandlung des Solvens und dem EVB-Modell, welches basierend auf quantenmechanischen Ideen und Methoden eine Beschreibung von Reaktionen innerhalb einer klassischen MD-Simulation erlaubt, einen vielversprechenden Ansatz dar. Hier kann einerseits die Dynamik des Solvens basierend auf bewährten Modellen behandelt werden, andererseits ist der Rechenaufwand aber auch gering genug, um genügend viele und lange Trajektorien zu simulieren, die eine statistisch aussagekräftige Datenbasis zur Untersuchung der Reaktionsdynamik liefern können.
Weiterhin sind im Bereich der klassischen MD-Simulationen erprobte Techniken vorhanden, welche eine realistische Simulation eines elektrochemischen Systems erleichtern: neben der Simulation im für die Technik natürlichen mikrokanonischen oder NVE-Ensemble kann eine MD-Simulation auch problemlos mit Hilfe von Thermostaten im kanonischen oder NVT-Ensemble durchgeführt werden, vgl. Abschnitt 2.4.4, welches in realistischer Weise den typischen Laborbedingungen für ein elektrochemisches System, d.h. einer vorgegebenen, konstanten Temperatur entspricht. Weiterhin ist die Verwendung von periodischen Randbedingungen Standard für MD-Simulationen. Im Gegensatz zu den entsprechenden ab-initio Techniken ist hier der Rechenaufwand aber gering genug, so daß die Dimensionen der Simulationsbox ohne Schwierigkeiten genügend groß gegenüber den Cutoff-Werten der Potentialterme gewählt werden kann, so daß keine künstliche gegenseitige Beeinflussung der periodischen Bilder auftreten kann. Allerdings müssen hier u.U. auch die wesentlich längerreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen beachtet werden.
Allerdings verbleibt eine Schwierigkeit: Weder im mikrokanonischen noch im kanonischen Ensemble kann auf direkte Weise ein chemisches oder elektrochemisches Potential definiert werden. Das Elektrodenpotentialist aber andererseits die übliche experimentelle Meßgröße für alle Versuche, die mit den hier durchgeführten Simulationen verglichen werden können. Es gibt allerdings auch in NVT-MD Simulationen einen Parameter, der technisch problemlos variiert werden kann und dessen Variation eine Veränderung des

Elektrodenpotentials indirekt abbildet, die Oberflächenladungsdichte des Metalls. Jedoch können die beiden Größen leider nicht direkt ineinander überführt werden. Zwar gilt theoretisch einfach

$$\phi_E = \frac{\sigma}{C} + \phi_{pzc} \tag{4.23}$$

wobei ϕ_E für das Elektrodenpotenial, σ für die Oberflächenladungsdichte, C für die Doppelschichtkapazität und ϕ_{pzc} für das Potential am Ladungsnullpunkt (*potential of zero charge*, PZC) steht. Jedoch ist die Doppelschichtkapazität in Wirklichkeit keine Konstante, eine solche Näherung kann man höchstens in der Nähe des Ladungsnullpunktes machen; stattdessen findet man

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_H} \tag{4.24}$$

mit der Gouy-Chapman-Kapazität C_{GC} und der Helmholtz-Kapazität C_H . Dabei ist C_{GC} von der Elektrolytkonzentration und dem Elektrodenpotential abhängig, während C_H zwar unabhängig von der Elektrolytkonzentration ist, dafür aber von der Oberflächenladungsdichte und der chemischen Natur des Metalls abhängt;[7] genauere Details findet man z.B. im eben zitierten Lehrbuch der Elektrochemie.
Im Fall von Silber ist zumindest der Wert des PZC experimentell unstrittig bestimmt, es liegt bei -0,5 V gegen die Standardwasserstoffelektrode (*standard hydrogen electrode*, SHE). Dagegen ist bei Platin bislang weder der Wert des PZC, noch die Doppelschichtkapazität experimentell gesichert. Zumindest vernünftige Näherungswerte sind hier jedoch bekannt, im folgenden wird $\phi_{pzc} \approx 0,4$ V vs. SHE[237] und $C \approx 30\ \mu\mathrm{F cm}^{-2}$ angenommen. Somit kann der Effekt des Elektrodenpotentials indirekt über eine Variation der Oberflächenladungsdichte untersucht werden, da deren Werte zumindest näherungsweise für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Metalle in Potentiale umgerechnet werden können. Für die im folgenden beschriebenen Simulationen wurden Oberflächenladungsdichten von -7,5 $\mu\mathrm{C\,cm}^{-2}$ bis -18,8 $\mu\mathrm{C\,cm}^{-2}$ gewählt, was mit den genannten Werten nach Gl. (4.23) etwa einem Potential zwischen +0,15 V und -0,23 V vs. SHE entspricht. Der Wert von +0,15 V liegt zwar außerhalb des Bereichs der eigentlichen Wasserstoffentwicklung, aber innerhalb des Bereichs unterhalb von 0,4 V, in dem experimentell die Ausbildung einer Monolage Wasserstoff beobachtet wird.

4.6.1 Zusammensetzung des Simulationssystems und technische Realisierung der Trajektorien

Das für die Simulationen des Protonentransfers auf Platin hauptsächlich verwendete System besteht aus einer Platinschicht aus 256 Metallatomen in vier atomaren Lagen, welche eine (111)-Oberfläche zur Lösung hin besitzt. Wie erwähnt wurden die Platinatome während der Simulation unbeweglich auf Positionen gehalten, die ihrer Gleichgewichtslage im Festkörper entsprechen. Auf den Bereich über der Metallschicht wurden zunächst zufällig 256 Wassermoleküle und das formale $H_5O_2^+$-Ion verteilt. Die Metallschicht paßt exakt in eine tetragonale Simulationsbox von 22,2 x 19,23 x 80,00 $\mathrm{Å}^3$. Die Größe in x- und y-Richtung ist so gewählt, daß keine künstlichen Wechselwirkungen der periodischen Bilder auftreten sollten, andererseits der Rechenaufwand aber auch vertretbar bleibt. Die sehr große Ausdehnung in z-Richtung stellt sicher, daßein ausreichend großer Vakuum-Bereich

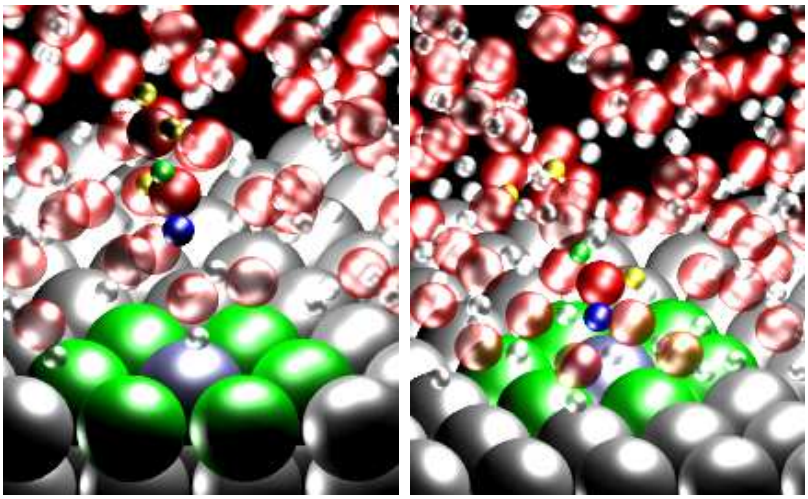
zwischen der Wasserschicht und dem nächsten periodischen Bild, also der Unterseite der Metallschicht dort, verbleibt. Die zur Berechnung der nicht-Coulomb Wechselwirkungen verwendeten Potentialterme wurden in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, die Coulomb-Wechselwirkungen wurden mittels der Ewald-Summationsmethode in drei Dimensionen berechnet.

Bei den im folgenden beschriebenen Trajektorien wurde die für eine Simulation im NVT-Ensemble notwendige konstante mittlere Temperatur mittels eines Berendsen-Thermostats[139] eingehalten. Dabei wurden eine Zeitkonstante von $\tau_B = 2,5$ ps und, wenn nicht explizit abweichend angegeben, eine mittlere Temperatur von 298,15 K benutzt, vgl. Abschnitt 2.4.4. Als Integrationsalgorithmus wurde der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus mit einem MD-Zeitschritt von $\Delta t = 0,25$ fs verwendet, siehe auch Abschnitt 2.4.1, Gl.(2.189). Die Wahl eines vergleichsweise kurzen Zeitschrittes stellt zusammen mit der Form der Potentialterme und insbesondere der funktionellen Form und der Wahl der Parameter der Kopplungsfunktionen sicher, daß der Simulationsalgorithmus im NVE-Ensemble auch während des Protonentransfers die Gesamtenergie erhält.

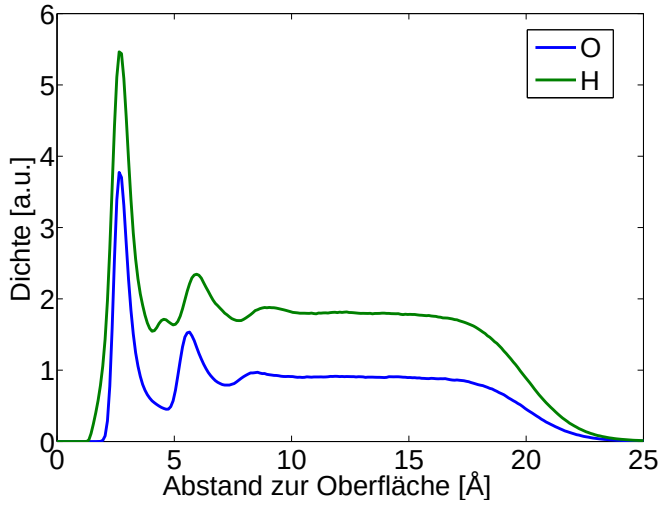
Wie in Abschnitt 4.3 schon beschrieben, wurden die angegebenen Werte der Oberflächenladungsdichte dadurch realisiert, daß – in den ersten beiden diabatischen Zuständen zusätzlich zur Gegenladung zur Kompensation der Überschußladung des Protons – ein entsprechender Ladungsbetrag gleichmäßig auf die Metallatome der untersten Lage verteilt wurde, so daß ein näherungsweise homogenes elektrisches Feld an der Oberfläche herrschen sollte. Für jeden Wert der Oberflächenladungsdichte wurden mindestens 30 unabhängige Trajektorien berechnet, um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Zur Gewinnung von geeigneten Ausgangskonfigurationen für die Trajektorien wurde, ausgehend von der oben erwähnten zufälligen Anfangsverteilung der Wassermoleküle, das $H_5O_2^+$-Ion weiter als 12 Å entfernt von der Oberfläche hinzugefügt. Daraufhin wurde das System zunächst auf die übliche Weise ins Gleichgewicht gebracht, d.h. zu kleine Atomabstände wurden unter Verwendung von Cutoff-Werten für die Kräfte im System relaxiert und anschließend das System weiter äquilibriert. Hierzu mußte verhindert werden, daß schon zu diesem Zeitpunkt ein Transfer des überschüssigen Protons in Richtung der oder gar ganz zur Oberfläche stattfinden konnte. Daher wurde einerseits die Neuzusammensetzung des Protonentransfer-Komplexes und auch die Kopplungsfunktionen im EVB-Algorithmus ausgeschaltet. Somit entsprach der Zustand des Protonentransfer-Komplexes während der Gleichgewichtseinstellung einem reinen H_3O^+-Ion mit einem in der Nähe befindlichen Wassermolekül. Um dieses Hydronium-Ion weiterhin an einer gewöhnlichen Diffusion in Richtung der negativ geladenen Oberfläche zu hindern, wurde ein zusätzliches, rein repulsives Potential in z-Richtung eingeführt, dessen Wirkung auf den Protonentransfer-Komplex beschränkt war und das diesen im Bereich jenseits von 12 Å vor der Oberfläche hielt.

Für jede Oberflächenladungsdichte wurde nach Einstellung eines Gleichgewichts unter den genannten Einschränkungen für den Protonentransfer-Komplex die Gleichgewichts-Trajektorie unter Beibehaltung dieser Einschränkungen weitergeführt. Dabei wurden im zeitlichen Abstand von 3 ps Konfigurationen extrahiert; dieser Abstand sollte groß genug sein, um eine Unabhängigkeit der Konfigurationen zu gewährleisten. Ausgehend von den so gewonnenen Konfigurationen wurden die einzelnen Trajektorien jeweils gestartet, indem das zusätzliche Potential abgeschaltet und ab dann der volle EVB-Algorithmus verwendet wurde.



(a) (b)



(c)

Abbildung 4.7: Für die MD-Simulationen verwendetes System: a) Momentaufnahme eines formalen $H_5O_2^+$-Ions in Lösung, b) Momentaufnahme eines Protonentransfers zur Oberfläche, c) Dichteprofile für die Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome des Wassers bei $\sigma = -7.5\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$.

Um die Dynamik des Protonentransfers zum Metall quantifizieren zu können, muß ein Nullpunkt auf der Zeitskala definiert werden. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Trajektorien zu gewährleisten, sollten diese jeweils im Bezug auf den späteren Protonentransfer in einem möglichst äquivalenten Zustand sein. Daher wurde bei jeder der Trajektorien die Zeitmessung dann gestartet, wenn der Schwerpunkt des formalen $H_5O_2^+$-Ions zum ersten Mal einen Abstand von 10 Å zur Oberfläche unterschritt. Dadurch entstand zugleich jeweils ein gewisser zeitlicher und räumlicher Abstand zur Anfangskonfiguration. Damit hatte das System Gelegenheit, sich aus dem u.U. etwas unnatürlichen Anfangszustand eines reinen H_3O^+-Ions in einen den restlichen Koordinaten entsprechenden Zustand zu entwickeln. Genauer gesagt bedeutet das Umschalten auf den vollen EVB-Algorithmus

und das Abschalten des zusätzlichen Potentials zwischen der Gleichgewichtstrajektorie und dem Beginn jeder reaktiven Trajektorie auch einen Sprung in den Energien und Kräften im Vergleich zwischen beiden Trajektorien. Beide Eingriffe sind aber zur Simulation der Gleichgewichtstrajektorie unvermeidbar, und die entstehenden, eventuell in gewisser Weise nicht der Physik des vollen Modells entsprechenden Konfigurationen sollten keine Einschränkung für eine physikalisch korrekte Simulation ab diesem Zeitpunkt darstellen. Dennoch ist es von Vorteil, sich das System zunächst etwas unter konstanten Bedingungen entwickeln zu lassen.
Als zweiten, entscheidenden Zeitpunkt im Verlauf jeder Trajektorie muß man nun noch den Abschluß des eigentlichen Protonentransfers zum Metall definieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Protonentransfer als abgeschlossen betrachtet, wenn erstmals die Metall-Zustände, also die diabatischen Zustände $|3\rangle$ - $|9\rangle$, zusammen mehr als 90% Anteil am adiabatischen Zustand haben, also

$$\sum_{i=3}^{9}(c_i^g)^2 > 0,9. \tag{4.25}$$

Diese mechanistische Definition hat gegenüber einer natürlich auch möglichen Geometrischen, also z.B. über den Abstand von H^* zum Metall, u.a. den Vorteil, daß sie unabhängig vom tatsächlichen Adsorptionsplatz gültig ist. Nach Gl. (4.20) bedeutet sie, daß nur noch weniger als 0,1 a.u. an adiabatischer Überschußladung auf dem formalen $H_5O_2^+$-Ion vorhanden ist. Alle weiteren relevanten Zeitpunkte werden in Abschnitt 4.6.3 definiert.
Somit steht nun auch ein Abbruchkriterium für die Trajektorien zur Verfügung: Alle Simulationen wurden nach dem Erreichen des eben definierten Kriteriums noch für 2,5 ps weitergeführt und dann beendet. Je nach Oberflächenladungsdichte ergab sich für Platin eine Gesamtlänge der Trajektorien zwischen ungefähr 10 ps und 600 ps. Im Falle von Platin endeten alle Trajektorien für die genannten Oberflächenladungsdichten letztlich mit einen Protonentransfer, so daß keine aufgrund zu großer Länge abgebrochen werden mußte.
Zur Veranschaulichung des für die MD-Simulationen verwendeten Systems und der beim Protonentransfer ablaufenden Prozesse sind in Abb. 4.7 zwei Momentaufnahmen bei einer Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -7.5\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ und ein Dichteprofil in z-Richtung, d.h. senkrecht zur Oberfläche, enthalten. Die erste Momentaufnahme, Abb. 4.7(a), zeigt ein formales $H_5O_2^+$-Ion in einem Zustand, den man als Adsorption an der Oberfläche charakterisieren kann, vgl. weiter unten, die andere, Abb. 4.7(b) zeigt den Vorgang des eigentlichen Protonentransfers zum Metall. Die Dichteprofile für Sauerstoff- und Wasserstoffatome in Abb. 4.7(c) zeigen ähnliche Merkmale wie in der Literatur[225] publizierte Daten für pures Wasser auf Pt(100), die unter Verwendung desselben Wechselwirkungspotentials wie hier simuliert wurden. Die Profile für beide Elemente zeigen ausgehend von der Oberfläche eine bevorzugte Anordnung der Wassermoleküle in Schichten, wobei der Grad der Ordnung mit zunehmender Entfernung schnell abnimmt. Man kann im Sauerstoffprofil sehr gut eine erste Lage um das erste Maximum des Profils bei etwa $z = 2,6$ Å, sowie eine schon diffusere zweite Lage um das Maximum bei ca. 5,5 Å erkennen. Die dritte Lage bei etwa 8 Å ist nur noch schwach ausgeprägt und geht in den konstanten Wert der Dichte im Inneren des Wasserfilms über. Das Profil für Wasserstoff zeigt insgesamt ähnliche Merkmale, besitzt aber zusätzlich ein lokales Maximum bei $z = 4,5$ Å, also genau im Bereich des

ersten Minimums des Sauerstoffprofils. Dieses Zwischenmaximum zeigt, daß zwischen den Molekülen der ersten und zweiten Wasserschicht Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die Profile beider Elemente gehen ab etwa $z = 17$ Å stetig zu auf einen Wert von Null zurück, hier findet man also die Grenzschicht zwischen Wasserfilm und Vakuum. Somit befindet sich insbesondere die Umgebung der Grenze bei $z = 10$ Å, ab der die Zeit zum Protonentransfer gemessen wird, innerhalb des Bereichs, in dem der Wasserfilm die Eigenschaften des inneren Bereichs eines ausgedehnten Solvensvolumens zeigt.

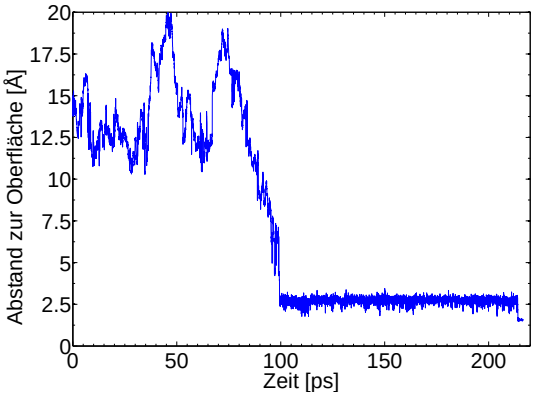
4.6.2 Betrachtung des Protonentransfers anhand von Einzeltrajektorien

Natürlich können fundierte Aussagen über die Kinetik oder den Mechanismus der Reaktion nur anhand von statistisch aussagekräftigen, gemittelten Ergebnissen über viele Einzelreaktionen getätigt werden, eine solche Betrachtung erfolgt in den nächsten Abschnitten. Allerdings verliert man auf diese Weise auch einen Teil der Aussage der Daten: die gemittelten Größen können nicht mehr direkt auf ihr konkretes Zustandekommen, also z.B. auf Momentaufnahmen der Simulation, zurückgeführt werden. Da jedoch auch ein solches Verständnis wichtig ist, werden in diesem Abschnitt einige charakteristische Resultate aus individuellen Trajektorien vorgestellt.

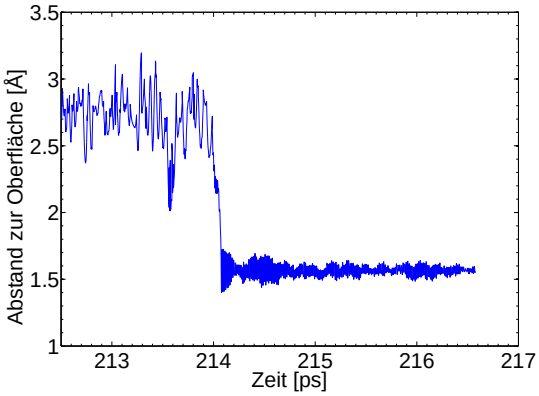
Abb. 4.8 zeigt den zeitlichen Verlauf des Abstands des vom Algorithmus zum jeweiligen Zeitpunkt als Kandidat für den Protonentransfer bestimmten H^*-Atoms zur Oberfläche oder gleichbedeutend seiner Höhe über der Oberfläche. Senkrechte Verläufe entsprechen einem Sprung und wirken in solch einem Diagramm zunächst unphysikalisch, zeigen aber hier nur völlig korrekt die Besonderheiten des Grotthuss-Mechanismus und des Modells. Einerseits kann nämlich bei sonst konstanter Zusammensetzung des Protonentransfer-Komplexes auch nur das H^*-Atom seine Identität ändern, sofern die entsprechenden Kopplungen Null sind, was zu einem Sprung im Diagramm führen kann. Weiterhin kann dies auch geschehen, wenn im Zuge eines Protonentransfers innerhalb der flüssigen Phase nach dem Grotthuss-Mechanismus ein neues Wassermolekül Teil des Protonentransfer-Komplexes geworden ist, welches z.B. auch wesentlich näher an der Oberfläche liegen kann. Solche Sprünge sind – aufgrund der hohen Auflösung durch die kurze Gesamtzeit der Trajektorie – v.a. in Abb. 4.8(c) deutlich zu sehen.

Abb. 4.8(a) zeigt einen typischen Verlauf für einen geringen Absolutwert der Oberflächenladungsdichte. Zunächst diffundiert der Protonentransfer-Komplex offensichtlich eine Zeit lang durch das Innere des Wasserfilms, bevor er dann die Oberflächenregion erreicht. Dort verbleibt er für einen wesentlichen Anteil der Gesamtzeit, wobei das H^*-Atom in dieser Phase einen typischen Abstand von 2,5 bis 3,0 Å von der Oberfläche zeigt. Dies bedeutet, daß sich zumindest ein Teil des Protonentransfer-Komplexes innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche befindet, vgl. Abb. 4.7(c). Daher kann man diese Phase als adsorbierten Zustand bezeichnen. Abb. 4.8(b) zeigt den Zeitraum um den eigentlichen Protonentransfer bei etwa 214 ps in hoher zeitliche Auflösung: die Höhe des H^*-Atoms verringert sich auf ca. 1,5 Å. Dies ist, vgl. Abschnitt 4.4.1, ein charakteristischer Abstand für ein on-top an ein Platinatom gebundenes Wasserstoffatom.

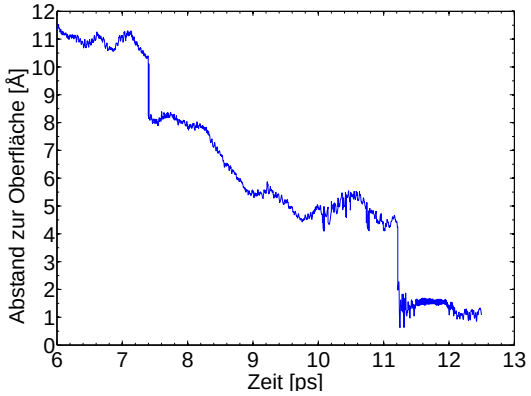
Die andere Trajektorie, die einer hohen Oberflächenladungsdichte entspricht, Abb. 4.8(c), zeigt dagegen sehr unterschiedliche Hauptmerkmale. Zunächst ist die Gesamtdauer der



(a) $\sigma = -7,5\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$



(b) $\sigma = -7,5\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$, beim Transfer



(c) $\sigma = -18,8\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$

Abbildung 4.8: Mechanismus des Protonentransfers zur Metalloberfläche: zeitlicher Verlauf der Höhe des H*-Atoms über der Oberfläche für zwei Trajektorien mit verschiedener Oberflächenladungsdichte σ. Bei der geringeren Oberflächenladungsdichte ist vor dem Transfer zur Oberfläche ein adsorbierter Zustand zu beobachten.

Trajektorie um etwa einen Faktor 20 kürzer. Daneben fehlt aber auch der adsorbierte Zustand mit seinem charakteristischen Abstand des H*-Atoms von 2,5 bis 3,0 Å völlig. Wie man dem Diagramm ab etwa 11 ps entnehmen kann, folgt dem letzten Grotthuss-Sprung in die erste Wasserschicht vor der Oberfläche praktisch augenblicklich der Protonentransfer zur Oberfläche. Dies kann man wieder an typischen Abständen von 1,5 Å und darunter festmachen, wobei Abstände deutlich unter 1,5 Å noch auf eine weitere, bei der geringeren Oberflächenladungsdichte nicht beobachteten Umstand hinweisen: solche geringen Höhen über der Oberflächenebene sind für eine Adsorption des neutralen Wasserstoffatoms in einer nicht-on-top Position, also etwa hollow oder bridge, zu erwarten.

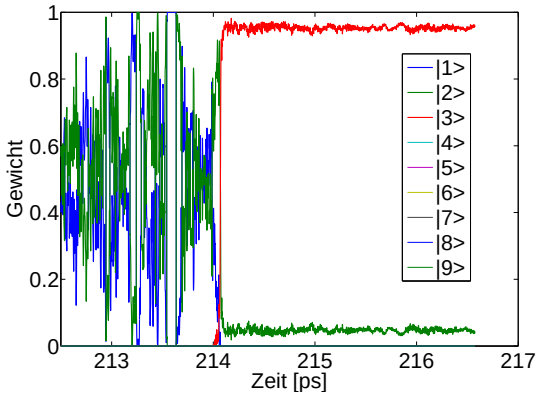
Wie schon weiter oben erwähnt, kann man die Quadrate der Koeffizienten des Grundzustands-Eigenvektors, $(c_i^g)^2$, als Gewichte deuten, mit denen der jeweilige diabatische Zustand $|i\rangle$ zum adiabatischen Zustand beiträgt. Da für jeden Zeitpunkt in einer Trajektorie auch diese Koeffizienten vorliegen, kann man stets bestimmen, welche diabatischen Zustände am meisten zum adiabatischen Zustand beitragen. So läßt sich nicht nur im Sinne obiger Definition feststellen, wann der Protonentransfer zur Oberfläche abge-

schlossen ist, sondern z.B. auch, welche Zustände zum Verlauf kurz davor beitragen und damit, ob der Transfer eher über einen konzertierten oder einen schrittweisen Mechanismus verläuft.

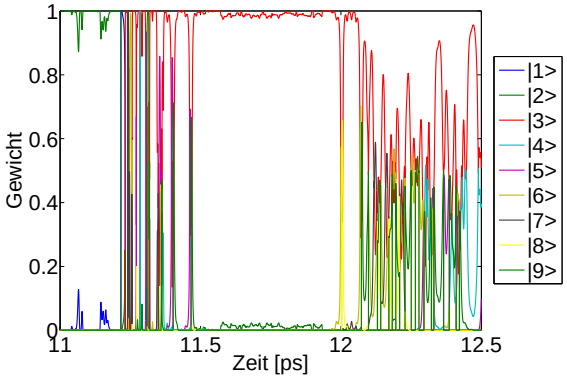
Ein konzertierter Mechanismus sollte so ablaufen, daß zunächst ein eher symmetrischer Zundel-Zustand vorliegt, in dem beide Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ in etwa gleicher Art zum adiabatischen Zustand beitragen. Der letzte Grotthuss-Protonentransfer zur Oberfläche erfolgt dann durch einen Transfer des Zundel-Brückenatoms H_B zum O^*-Sauerstoffatom, von dem sich praktisch simultan H^* auf dem Weg zur Oberfläche löst. Dagegen kann man von einem schrittweisen Mechanismus erwarten, daß zunächst deutlich unterscheidbar ein solvatisiertes Hydronium-Ion vor der Oberfläche (entsprechend etwa einem Eigen-Ion) gebildet wird, bevor dann der eigentliche Protonentransfer zur Oberfläche stattfindet. Damit bliebe vor dem Transfer noch Zeit, durch Rotation des Hydronium-Ions eine günstigere Orientierung zu erreichen. Für diesen Mechanismus müsste man dementsprechend erwarten, daß direkt vor dem Transfer zum Metall einer der Zustände $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ alleine den adiabatischen Zustand dominiert, aus technischen Gründen der Implementierung kommt hierfür nur $|2\rangle$ infrage, welcher immer dem Hydronium-Zustand an O^* zugeordnet wird. Dies stellt aber keine in irgendeiner Art physikalisch wirksame Einschränkung dar, da die Zuordnung der beiden Zustände aus physikalischer Sicht ohne Folgen ist.

Abb. 4.9 zeigt Auftragungen der einzelnen Gewichte der diabatischen Zustände aus zwei Trajektorien, jeweils mit hoher zeitlicher Auflösung um den Zeitpunkt des Protonentransfers zur Oberfläche. Das erste Beispiel, Abb. 4.9(a), entspricht wieder der obigen Trajektorie mit einer Oberflächenladungsdichte von -7,5 $\mu C\,cm^{-2}$. Im ersten Abschnitt des Diagramms, in etwa bis zum Zeitpunkt 213,8 ps, erkennt man ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, bei dem meist beide zugleich wesentlich zum adiabatischen Zustand beitragen, also ein Zundel-artiger Zustand vorherrscht. Kurz vor dem Protonentransfer zur Oberfläche, welcher bei ca. 214 ps erkennbar ist, gewinnt dann $|2\rangle$ an Gewicht, bis ein fast reiner Hydronium-Zustand erreicht ist, welcher aber sehr schnell von Zustand $|3\rangle$ abgelöst wird, d.h. dem Zustand, in dem das H^*-Atom an das Pivot-Metallatom gebundenen ist, wobei zwei Wassermoleküle vom ursprünglichen formalen $H_5O_2^+$-Ion zurückbleiben.

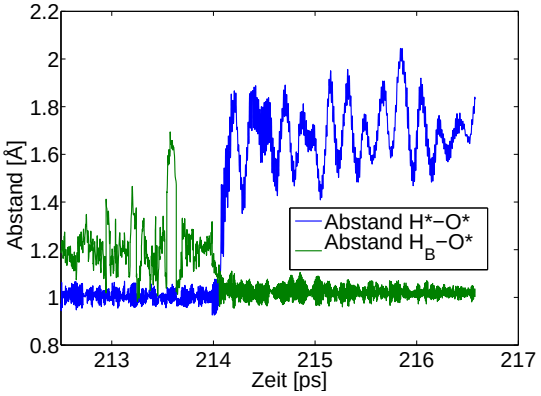
Das zweite Beispiel, Abb. 4.9(b), zeigt wiederum Daten aus der Trajektorie mit einer Oberflächenladungsdichte von -18,8 $\mu C\,cm^{-2}$. Hier kann man für den Zeitraum vor dem Protonentransfer, also etwa bis 11,2 ps, erkennen, daß Zustand $|2\rangle$ den adiabatischen Zustand praktisch vollständig dominiert, also wieder ein Zustand vorliegt, der einem Eigen-Ion ähnlich ist. Interessant ist hier jedoch der Bereich nach dem Protonentransfer, hier wird $|2\rangle$ im Gegensatz zum eben erläuterten Beispiel nicht durch *einen* Metall-Zustand ersetzt, sondern durch einen gemischten Zustand aus mehreren der Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$. Im weiteren Verlauf, ab etwa 11,5 ps, dominiert dann wieder $|3\rangle$ alleine, bevor bis zum Ende des abgebildeten Zeitraums wieder eine Phase mit relevanten Beiträgen mehrerer Metallzustände folgt. Eine solche Änderung kann man unterschiedlichen Bindungsverhältnissen des jetzt neutralen, adsorbierten Wasserstoffatoms H^* zuordnen. Dominiert nur Zustand $|3\rangle$, so ist das Wasserstoffatom mit hoher Wahrscheinlichkeit on-top an das Pivot-Metallatom gebunden, tragen dagegen mehrere Metallzustände in nennenswerter Weise bei, so ist dies ein Hinweis, daß wahrscheinlich eine Adsorption in bridge oder hollow Position vorliegt, wo die Ausbildung von Bindungen ausgehend von verschiedenen Metallatomen zu erwarten ist.



(a) $\sigma = -7,5\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$



(b) $\sigma = -18,8\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$



(c) $\sigma = -7,5\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$

Abbildung 4.9: Mechanismus des Protonentransfers auf Platin: Beiträge der diabatischen Zustände zum adiabatischen Zustand, a) Protonentransfer unter Beteiligung eines Metallzustandes, b) Protonentransfer unter Beteiligung mehrerer Metallzustände, c) Wasserstoff-Sauerstoff-Abstände als Indikatoren für einen Rollentausch, siehe Text.

Das letzte Diagramm, Abbildung 4.9(c) veranschaulicht den Protonentransfer anhand weiterer charakteristischer Größe, den intramolekularen Abständen im Protonentransfer-Komplex. Die blaue Kurve zeigt den Abstand zwischen dem Wasserstoffatom H^*, welches der Kandidat für den Protonentransfer ist, und dem Sauerstoffatom O^*, an welches dieses Wasserstoffatom in den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ gebunden ist. Die grüne Kurve zeigt den Abstand zwischen dem Brücken-Wasserstoffatom H_B, über welches die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Teilen des formalen Zundel-Ions in den ersten beiden Zuständen gebildet wird, und wieder dem Sauerstoffatom O^*. Vor dem Protonentransfer bei etwa 214 ps schwankt die grüne Kurve um einen Wert von im Mittel ca. 1,2 Å, was einen typischen Abstand innerhalb einer O-H-O Wasserstoffbrücke darstellt, während die blaue Kurve nahe bei einem Wert von 1,0 Å bleibt, was ein typischer Wert für eine echte O-H-Bindung ist. Gleichzeitig zum Protonentransfer übernimmt dann H_B die Rolle von H^* und wird ein gewöhnliches, an ein Sauerstoffatom gebundenes Wasserstoffatom innerhalb eines Wassermoleküls mit dem zugehörigen Abstand von etwa 1,0 Å. Dagegen wächst, erkennbar an der blauen Kurve, der Abstand zwischen H^* und O^* stark an, was auf einen

Bindungsbruch hinweist.

Nun kann man aus den eben geschilderten Beobachtungen an Einzeltrajektorien wie schon erwähnt natürlich keine verallgemeinernden Schlüsse ziehen, hierzu benötigt man eine Untersuchung anhand einer statistisch relevanten Anzahl von Trajektorien. Jedoch lassen sich aufgrund der gemachten Beobachtungen sinnvolle Fragen stellen, die mit Hilfe der Daten aus vielen Trajektorien beantwortet werden können. Eine sehr naheliegende Frage ist etwa, ob sich die Beobachtung bestätigt, daß bei geringen Oberflächenladungsdichten ein adsorbierter Zustand auftritt, d.h. das formale Zundel-Ion sich für einen längeren Zeitraum innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche aufhält. Weiterhin fand der eigentliche Protonentransfer dann ausgehend von diesem Zustand zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt statt, so daß Adsorption und Transfer zwei deutlich unterscheidbare Prozesse sind. Dagegen wurde für eine vergleichsweise hohe Oberflächenladungsdichte kein adsorbierter Zustand beobachtet, dafür ein praktisch simultaner Prozeß bestehend aus dem letzten Grotthuss-Protonentransfer zur Oberfläche und dem finalen Übergang des Protons auf die Metalloberfläche.

Auch aufgrund der anhand der Gewichte der diabatischen Zustände gemachten Beobachtungen lassen sich einige interessante Fragen formulieren, etwa, ob sich die oben beschriebene Beobachtung eines schrittweisen Mechanismus über einen fast reinen Hydronium-Zustand ($|2\rangle$) auch in den gemittelten Daten niederschlägt, und wenn ja, ob eventuell eine Korrelation zur Oberflächenladungsdichte besteht. Auch die Beobachtung, daß es Trajektorien gibt, bei denen nur ein einzelner Metallzustand wesentlich am Protonentransfer und dem adiabatischen Zustand im Anschluß daran beteiligt ist, andererseits aber auch solche, bei denen mehrere Metallzustände relevant sind, was auf eine Adsorption z.B. in hollow Position und auch eine höhere Mobilität hindeuten könnte, ist sicher ein interessanter Punkt für eine systematische Untersuchung.

4.6.3 Kinetik des Protonentransfers

Um die Kinetik des Protonentransfers quantitativ zu untersuchen und einige der eben genannten Fragen beantworten zu können, müssen zunächst einige Definitionen für aussagekräftige Zeitmessungen getroffen werden. Weiter oben wurden schon zwei dieser Definitionen vorweggenommen, der Nullpunkt der Zeitmessung, t_0, wurde als der Zeitpunkt im Verlauf der Trajektorie festgelegt, zu dem der Schwerpunkt des formalen $H_5O_2^+$-Ions zum ersten mal der Oberfläche näher als 10 Å kommt. Der Abschluß des Protonentransfers zum Metall, oder anders gesagt das Erreichen eines adsorbierten Zustandes für das neutrale Wasserstoffatom, wurde als eine Konfiguration definiert, in der die Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ zusammen mehr als 90% Anteil am adiabatischen Zustand haben, vgl Gl.(4.25), damit läßt sich die Endzeit des Protonentransfers, t_f, als der Zeitpunkt des erstmaligen Erreichens dieses Zustandes definieren. Die Verwendung des Begriffs „erstmalig“ sollte hier keine Einschränkung darstellen, aufgrund der Vielzahl von Trajektorien konnte zwar nicht jede einzeln begutachtet werden, jedoch fiel bei keinem der einzeln betrachteten Verläufe eine Rückreaktion oder wesentliche Oszillationen auf. Darauf aufbauend kann man eine Zeit zur Entladung, t_E, als die Zeitspanne zwischen diesen beiden Zeitpunkten definieren, also

$$t_E := t_f - t_0. \tag{4.26}$$

Weiterhin benötigt man ein zeitliches Maß für die im vorigen Abschnitt angesprochene Adsorption des $H_5O_2^+$-Ions. Als adsorbierter Zustand soll daher im folgenden eine Konfiguration bezeichnet werden, in der sowohl das Kandidaten-Wasserstoffatom H^* als auch das Sauerstoffatom O^*, an welches es in den ersten beiden diabatischen Zuständen gebunden ist, sich innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Metalloberfläche befinden, also für beide $z < 4,5$ Å gilt, vgl. Abb. 4.7(c). Damit läßt sich eine Zeit zwischen Adsorption und Entladung t_{AE} als die Zeitspanne zwischen dem Punkt t_a in der Trajektorie, an dem *letztmalig vor* dem Protonentransfer der adsorbierte Zustand erreicht wird, und t_f definieren,

$$t_{AE} := t_f - t_a. \tag{4.27}$$

Als dazu komplementäres Zeitmaß wird im folgenden die Zeit, welche das formale $H_5O_2^+$-Ion vom Inneren der Lösung bis zum adsorbierten Zustand benötigt, als

$$t_{IA} := t_E - t_{AE} \tag{4.28}$$

definiert.

Vor einer Auswertung der so gewonnen kinetischen Informationen sollte man aber noch die Aussagekraft der so gemessenen Zeitwerte einordnen. Aufgrund der Vielzahl der im System vorhandenen Wassermoleküle, von denen viele direkt oder indirekt am Protonentransfer beteiligt sind, ist die Anzahl der den Prozeß beeinflussenden Freiheitsgrade sehr hoch, was wiederum erwarten läßt, daß die Werte der Zeiten bis zur Entladung für dieselbe Oberflächenladungsdichte eine große Streuung zeigen. Dies wird durch Abb. 4.10 bestätigt, in der die Verteilungen von t_E aus den jeweils mindestens 30 Trajektorien für einige Werte der Oberflächenladungsdichte gezeigt sind. Wie zu erwarten werden die Zeiten mit wachsender negativer Oberflächenladungsdichte insgesamt kürzer. Jedoch sieht man auch, daß für jeden Wert von σ eine oder mehrere Trajektorien mit gegenüber der Mehrzahl der anderen besonders langen Entladezeiten existieren. Da jeweils nur eine sehr begrenzte Anzahl solcher besonders „langsamer“ Trajektorien beobachtbar ist, kann hier nur gemutmaßt werden, daß die Ursache jeweils in einer besonderen lokalen Konfiguration innerhalb der adsorbierten Wasserschicht liegt. Letztlich findet man aber auch in diesen Trajektorien den finalen Protonentransfer, daher könnte sich entweder die lokale Struktur entsprechen verändert haben oder eine Diffusion entlang der Oberfläche an einen Ort mit günstigeren Voraussetzungen stattgefunden haben, jedoch sind die Ursachen wie gesagt sehr schwer zu erfassen.

Allerdings würden diese außergewöhnlich langen Trajektorien eine direkte Auswertung nach den oben angegebenen Zeiten durch entsprechende Mittelwertbildung relativ stark beeinflussen, wobei zumindest sehr fraglich ist, ob sie auch einen dementsprechenden Einfluß auf die Rate der reellen, experimentellen Reaktion haben. Denn bei dieser werden auf der hier betrachteten zeitlichen Größenordnung gesehen ständig Reaktanden nachgeliefert und somit finden einige „steckengebliebene“ Reaktanden (Trajektorien) praktisch keinen Niederschlag in den beobachtbaren Reaktionsraten.

Bei einer Mittelung über das Inverse der beobachteten Zeiten, d.h. über Raten, beeinflussen die außerordentlich „langsamen“ Trajektorien das Ergebnis dagegen kaum. Daher wurden zur kinetischen Auswertung an dieser Stelle gemittelte Raten verwendet. Dementsprechend wurden für jeden Wert der Oberflächenladungsdichte eine mittlere Rate für die Entladung eines Protons, $\langle k_E \rangle$ und eine mittlere Rate für die Diffusion aus dem Lösungsinneren bis zur Adsorption, $\langle k_{IA} \rangle$, als das Mittel über die reziproken t_E- bzw. t_{IA}-Zeiten

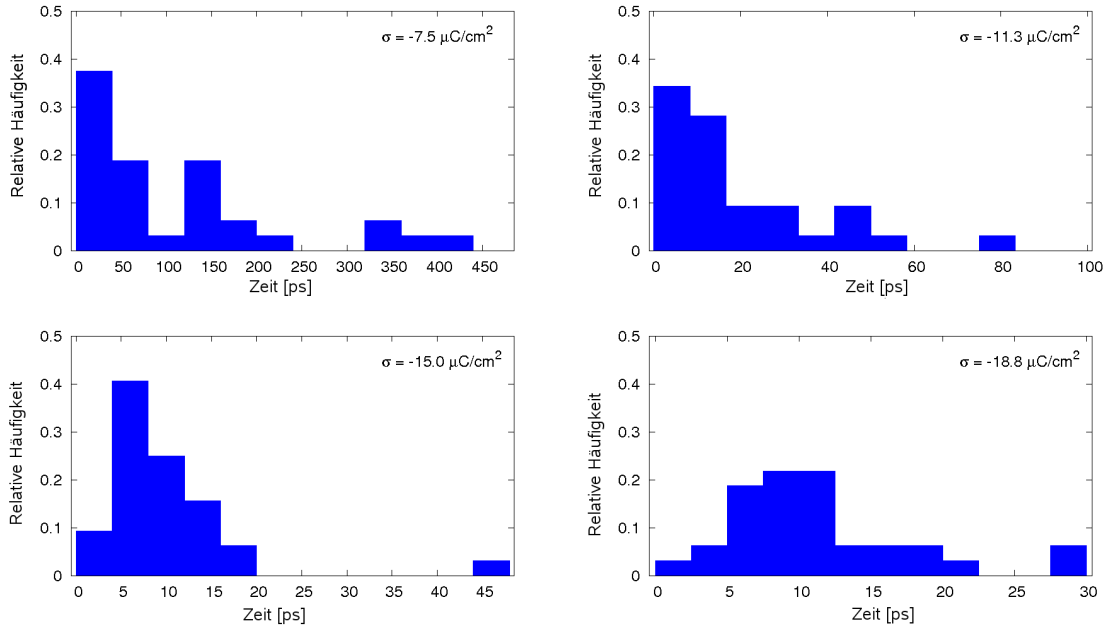


Abbildung 4.10: Histogramme der Verteilungen der Zeit zur Entladung, t_E, für verschiedenen Werte der Oberflächenladungsdichte. Man beachte die großen Unterschiede in den jeweiligen Zeitskalen.

nach

$$\langle k_\alpha \rangle = \langle 1/t_\alpha(i) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} t_\alpha^{-1}(i) \tag{4.29}$$

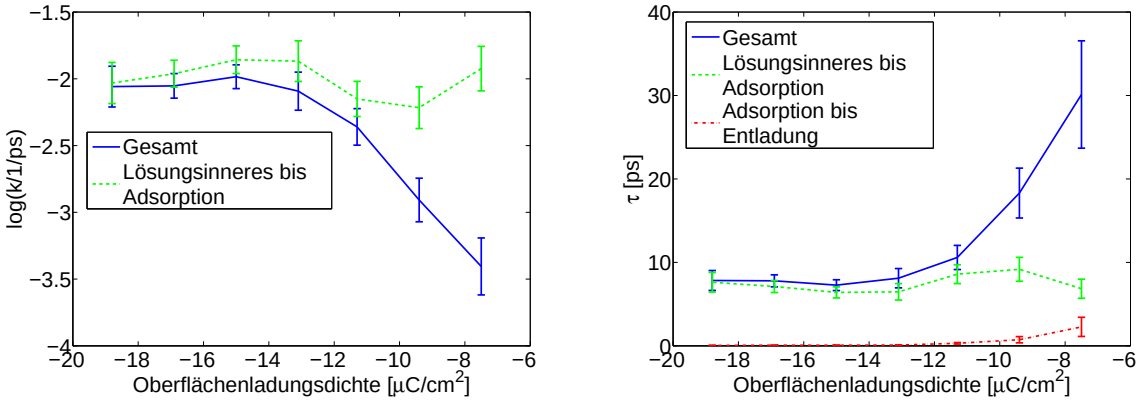
berechnet. Hierbei steht i für die laufenden Nummern der jeweiligen Trajektorien und α für E bzw. IA. Um Fehlerbalken angeben zu können, wurde jeweils die Standardabweichung σ_S des Mittelwerts nach

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{\langle k_\alpha^2 \rangle - \langle k_\alpha \rangle^2}{N-1}}\,. \tag{4.30}$$

berechnet, die Fehlerbalken in Abb. 4.11(a) sind durch die Methode der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung aus $\pm\sigma_S$ berechnet.
Im Falle der Zeit zwischen dem Erreichen des adsorbierten Zustandes und der Entladung, t_{AE}, kann das Vorgehen aus Gl. (4.29) zur Berechnung der entsprechenden Rate $\langle k_{AE} \rangle$ nicht direkt angewandt werden. Der Grund hierfür ist, daß – wie schon im vorigen Abschnitt als simultaner Reaktionsverlauf anhand einer einzelnen Trajektorie für -18,8 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$beschrieben – bei hohen Oberflächenladungsdichten t_{AE} so kurz ist, daß diese Zeit anhand der Daten der Trajektorien nur zu exakt Null berechnet werden kann. Hierbei muß man beachten, daß die Daten jeder Trajektorie in Intervallen von 25 fs aufgezeichnet wurden, noch kleinere Intervalle würden zu nicht mehr handhabbaren Datenmengen führen. In diesen Fällen wurde der entsprechende t_{AE}-Wert zur Berechnung der mittleren Rate $\langle k_{AE} \rangle$ auf 25 fs gesetzt.
Aus den gemittelten Raten konnten nun wieder gemittelte Zeiten $\langle \tau_\alpha \rangle$ nach

$$\langle \tau_\alpha \rangle = 1/\langle k_\alpha \rangle \tag{4.31}$$

berechnet werden, α steht hier für E, IA und AE. Die zugehörigen Fehlerbalken wurden wieder durch die Methode der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt. Nach dem oben Gesagten ist natürlich eine direkte Interpretation von $\langle k_{AE} \rangle$ nicht sinnvoll, allerdings ist der daraus berechnete Wert von $\langle \tau_{AE} \rangle$ wieder durchaus aussagekräftig, daher ist die entsprechende Kurve in Abb. 4.11(a) nicht enthalten, während sie in der Abbildung für die Zeiten, Abb. 4.11(b) berücksichtigt ist. Dennoch ist klar und auch aus Abb. 4.11(b) ersichtlich, daß die Relation $t_E = t_{IA} + t_{AE}$, wie sie in der Definition von t_{IA}, Gl. (4.28) zum Ausdruck kommt, für die durch Bildung des Reziproken aus den gemittelten Raten berechneten mittleren Zeiten $\langle \tau_\alpha \rangle$ nicht mehr gilt.



(a) (b)

Abbildung 4.11: Kinetik des Protonentransfers zur Metalloberfläche: a) logarithmische Auftragung der mittleren Rate für die Entladung eines Protons, $\langle k_E \rangle$ (blau) und der mittleren Rate für die Diffusion aus dem Lösungsinneren bis zur Adsorption $\langle k_{IA} \rangle$ (grün); b) mittlere Zeiten zur Entladung $\langle \tau_E \rangle$ (blau), für die Diffusion aus dem Lösungsinneren bis zur Adsorption $\langle \tau_{IA} \rangle$ (grün) und zwischen Adsorption und Entladung $\langle \tau_{AE} \rangle$ (rot). Zu den jeweiligen Definitionen, der Methode der Mittelung und weiteren Details vgl. die entsprechenden Abschnitte im Text.

Abb. 4.11(a) zeigt die logarithmische Auftragung der jeweiligen Rate $\ln\langle k_\alpha \rangle$ gegen die Oberflächenladungsdichte für den gesamten Entladungsvorgang (blau) bzw. die Diffusion aus dem Lösungsinneren bis zur Adsorption (grün). Geht man dabei vom geringsten Betrag der negativen Oberflächenladungsdichte zum höchsten, also von rechts nach links, so steigt $\ln\langle k_E \rangle$ zwischen $\sigma = -7,5\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ und -13,4 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ zunächst näherungsweise linear an, um dann für $\sigma < -13,4\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ einen in etwa konstanten Wert einzunehmen. Dagegen kann $\ln\langle k_{IA} \rangle$ (grün) im Rahmen der gezeigten Fehlerbalken als praktisch Konstant über den gesamten Bereich von σ angesehen werden.
Daraus läßt sich schließen, daß bei stark negativer Oberflächenladungsdichte der Gesamtprozeß des Protonentransfers aus dem Inneren der Lösung zur Elektrode und schließlich auf das Metall durch die Zeit dominiert wird, die das Proton benötigt, um die Oberfläche zu erreichen. Daher kann man bei diesen Oberflächenladungsdichten von einem transportlimitierten Prozeß sprechen. Allerdings sollte man hier hinzufügen, daß korrekterweise die Art der Fortbewegung der positiven Überschußladung im durch die Oberflächenladung erzeugten elektrischen Feld als Wanderungs- und nicht als Diffusionsprozeß bezeichnet wer-

den sollte, ganz abgesehen davon, daß natürlich dieser nach dem Grotthuss-Mechanismus ablaufende Vorgang nicht als Diffusion im klassischen Sinn betrachtet werden kann.
Hat der Protonentransfer-Komplex dann die Elektrodenoberfläche erreicht, so läuft bei stark negativem σ der letztliche Protonentransfer zur Oberfläche hin praktisch augenblicklich ab. Dementsprechend ist die vom $H_5O_2^+$-Ion innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche verbrachte Zeit sehr kurz. Diese gewinnt dagegen bei den weniger negativen Oberflächenladungsdichten zunehmend an Bedeutung, wie man am deutlichen Rückgang der Gesamtrate $\langle k_E \rangle$ bei praktisch konstanter $\langle k_{IA} \rangle$ erkennen kann. Es ist zu erwarten, daß die im adsorbierten Zustand verbrachte Zeit für noch weniger negative Werte von σ als die hier Untersuchten den Gesamtprozeß dominieren würde. Allerdings kann diese Annahme im Rahmen dieser Arbeit nicht mit entsprechenden Simulationen belegt werden, da die benötigten Simulationszeiten für solche geringen Oberflächenladungsdichten einen deutlich zu hohen Rechenaufwand ergeben hätten.
Abb. 4.11(b) enthält die nach Gl. (4.31) berechneten mittleren benötigten Zeiten für die jeweiligen Vorgänge als Funktion der Oberflächenladungsdichte. Die Zeit für den gesamten Vorgang bis zur Entladung $\langle \tau_D \rangle$ ist in der blauen Kurve, die Zeit für die Diffusion aus dem Inneren der Lösung bis zur Adsorption $\langle \tau_{IA} \rangle$ ist in der grünen Kurve und die im adsorbierten Zustand verbrachte Zeit $\langle \tau_{AE} \rangle$ ist in der roten Kurve gezeigt. Bedingt durch die für eine statistische Auswertung relativ geringe Anzahl an Trajektorien fallen auch hier die Fehlerbalken recht groß aus, wobei die jeweils recht kleinen Balken bei $\sigma = -16,9\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ durch die hier höhere Gesamtzahl von 84 Trajektorien zustande kommen. Dennoch sind die wichtigsten Trends wieder klar erkennbar. Diese Auftragung hat gegenüber den Raten aus Abb. 4.11(a) den Vorteil, daß die Verzerrung der Kurven durch die bei den Raten zur Darstellung notwendige Logarithmierung entfällt, und enthält weiterhin zwei Zusatzinformationen: zum einen sind die hier gezeigten Absolutwerte im Verhältnis zu den Zeitwerten aus Einzeltrajektorien interpretierbar, zum anderen kann hier die Kurve für $\langle \tau_{AE} \rangle$ explizit gezeigt werden.
Wieder von links nach rechts gehend nimmt die mittlere Gesamtzeit bis zur Entladung, konsistent zu den Beobachtungen für die Rate, schnell von einem Wert von etwa 30 ps bei $\sigma = -7,5\ \mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$auf einen Wert von etwa 10 ps bei -11,3 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ab. Für noch negativere Werte von σ bleiben diese Zeiten dann in etwa konstant bei Werten zwischen 7 und 8 ps. Hier wird, wie oben angesprochen, die Gesamtzeit von der Zeit dominiert, die für die Annäherung an die Oberfläche benötigt wird (grüne Kurve). Auch hier beobachtet man einen im Rahmen der Fehlerbalken nahezu konstanten Wert für letztere Zeiten über alle Werte von σ. Für die stark negativen Werte der Oberflächenladungsdichte ist die im adsorbierten Zustand verbrachte Zeit praktisch Null, hier bestätigt sich also die Beobachtung eines praktisch simultanen Verlaufs, die im vorigen Abschnitt an der Einzeltrajektorie für die hohe Oberflächenladungsdichte gemacht wurde. Bei weniger negativem σ steigt dieser Wert auf einige ps an. Man sollte dabei allerdings wie oben erwähnt beachten, daß durch die Berechnungsmethode der τ-Werte die Beziehung für die ursprünglichen Zeiten $t_E = t_{IA} + t_{AE}$ nicht mehr gilt, was natürlich eine Einschränkung für die Interpretation der Absolutwerte darstellt.
Insgesamt kann man festhalten, daß bei nur geringer negativer Oberflächenladungsdichte zunächst ein adsorbierter Zustand erreicht wird, bevor in der Folge der letztendliche Protonentransfer zur Oberfläche erfolgt, während bei den stärker negativen Werten von σ der adsorbierte Zustand praktisch nicht auftritt und dem Erreichen der Oberfläche fast simul-

tan der Transfer zum Metall folgt. In dieser Hinsicht kann mit den in diesem Abschnitt gezeigten Daten zur Kinetik die entsprechende Vermutung aus dem vorigen Abschnitt bestätigt werden.

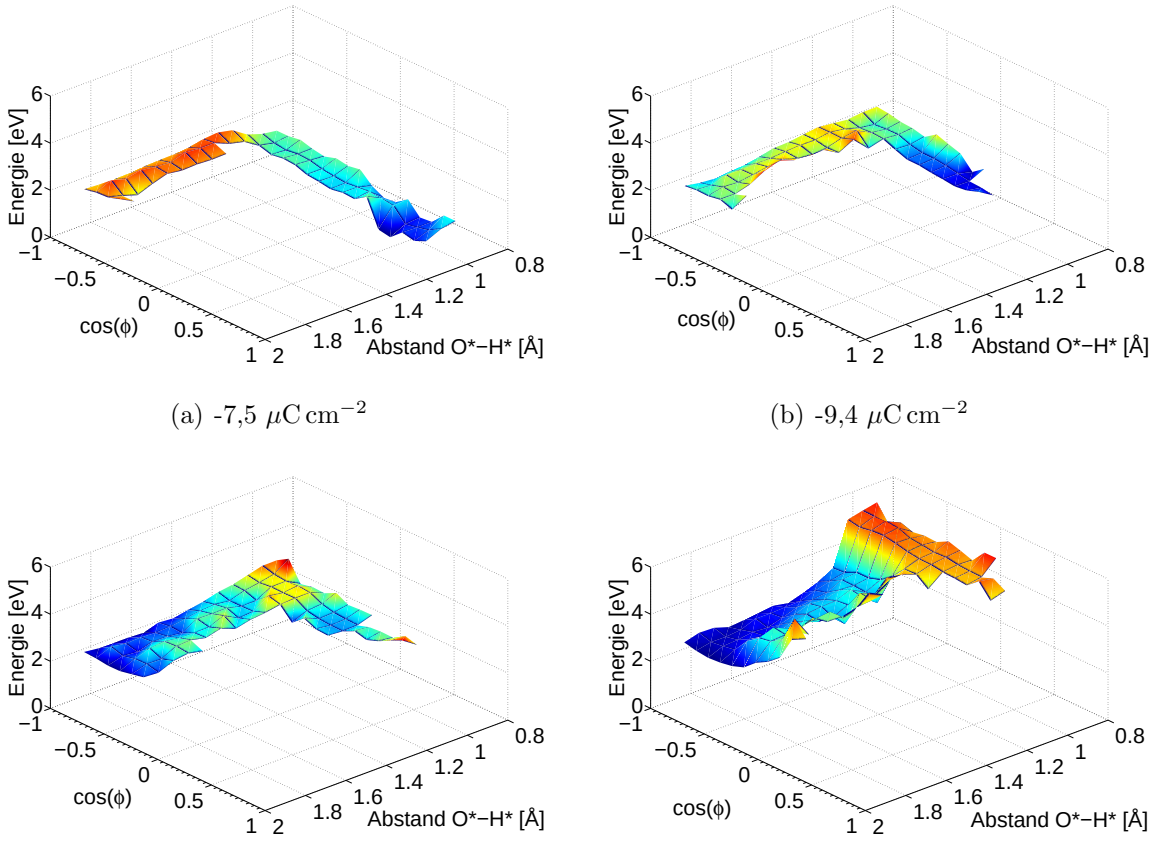
4.6.4 Energetische Betrachtung des Protonentransfers

In den folgenden beiden Abschnitten wird der Zeitraum um den eigentlichen Protonentransferprozeß aus der wäßrigen Phase zur Elektrode genauer untersucht. Wie eben schon erwähnt wurde, beträgt die zeitliche Auflösung der vom Verlauf der Trajektorien aufgezeichneten Simulationsdaten nur 25 fs, so daß eine detaillierte Untersuchung von Vorgängen, die sich auf dieser zeitlichen Größenordnung oder darunter abspielen, mit solchen Daten nicht möglich ist. Allerdings ergibt sich aus der Diskussion im vorigen Abschnitt, daß bei hohen negativen Oberflächenladungsdichten durchaus der eigentliche Protonentransfer zum Metall in einem Zeitraum von weniger als 25 fs stattfindet. Um dennoch genaue Untersuchungen des energetischen und mechanistischen Verlaufs des eigentlichen Protonentransfers durchführen zu können, wurden die Trajektorien in einem kurzen Zeitfenster um den Zeitpunkt des eigentlichen Transfers mit voller zeitlicher Auflösung wiederholt.
Eine solche Wiederholung ist technisch nicht einfach zu realisieren, da sich bei MD-Simulationen kleinste numerische Abweichungen bei der Integration im Verlauf einer Trajektorie akkumulieren und letztlich dazu führen können, daß zwei Trajektorien mit identischen Startpunkten nach einiger Zeit einen merklich unterschiedlichen Verlauf zeigen, obwohl beide im Rahmen der Genauigkeit der Rechenoperationen auf den jeweiligen Computern „richtig“ berechnet wurden. Numerische Abweichungen in einer Größenordnung, bei der man auf jeden Fall noch von richtigen Ergebnissen sprechen kann und muß, aber gleichzeitig durchaus solche Phänomene auftreten können, treten typischerweise schon bei Verwendung verschiedener Prozessortypen in PC-Systemen oder zwischen PC- (i586- oder x86_64-Architektur) und z.B. auf der SPARC®-Architektur beruhenden Systemen auf. Als typische Folge zeigen auf unterschiedlichen Prozessortypen berechnete Trajektorien u.U. bereits nach wenigen tausend MD-Schritten numerisch signifikante Abweichungen.
Da die hier betrachteten Trajektorien auf unterschiedlichen Rechnersystemen mit verschiedener Architektur berechnet wurden, mußte für die Wiederholung jeder Trajektorie wieder ein zumindest baugleicher Rechner und ein mit demselben Compiler übersetzter Programmcode verwendet werden. Unter Beachtung dieser Vorgaben konnten alle Trajektorien einwandfrei reproduziert werden. Um die erwähnte volle zeitlichen Auflösung beim Transfer zu erhalten, wurde zunächst der Zeitpunkt des Transfers durch das oben angegebene Kriterium, d.h. der erste Zeitpunkt in der Trajektorie, zu dem die Metallzustände $|3\rangle$ - $|9\rangle$ zusammen mehr als 90% zum adiabatischen Zustand beitragen, bestimmt. Dann wurde die Trajektorie ab 1000 Schritten vor diesem Zeitpunkt wiederholt und dabei die Daten jedes Zeitschrittes gespeichert. Weitere 1000 Zeitschritte nach dem Transfer wurde die Wiederholung beendet, so daß insgesamt ein Zeitintervall von 0,5 ps, 250 fs vor und 250 fs nach dem eigentlichen Zeitpunkt des Transfers, zur Analyse verwendet werden konnte.
Um den energetischen Verlauf des Protonentransfer- und -entladungsprozesses untersuchen zu können, wurde aus den Simulationsdaten die potentielle Energie des $H_5O_2^+$-Ions, $E_{pot,\,H_5O_2^+}$ berechnet. Allerdings enthalten allein die direkt am Protonentransfer beteiligten

Moleküle zu viele Freiheitsgrade, um eine während des Transferprozesses zu beobachtende Größe als Funktion aller Freiheitsgrade darzustellen. Daher wurden zwei charakteristische Größen, anhand derer der Verlauf des Transfers gut erkennbar ist, ausgewählt. Dies ist zum einen der Abstand $r_{\mathrm{O^*H^*}}$ des Kandidaten-Wasserstoffatoms $\mathrm{H^*}$ zum Sauerstoffatom $\mathrm{O^*}$, an welches es ursprünglich gebunden ist, zum anderen der Winkel ϕ zwischen dem $\vec{r}_{\mathrm{O^*H^*}}$-Vektor und der zur wäßrigen Phase zeigenden Oberflächennormalen.
$E_{pot,\,\mathrm{H_5O_2^+}}$ setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$E_{pot}(r_{\mathrm{O^*H^*}}, \cos\phi) = E_{\mathrm{intra,\,H_5O_2^+}} + E_{\mathrm{H_5O_2^+-W}} + E_{\mathrm{H_5O_2^+-metal}} + E_{\mathrm{electrode}}. \tag{4.32}$$

Hierbei bezeichnet $E_{\mathrm{intra,\,H_5O_2^+}}$ die intramolekulare Energie des $\mathrm{H_5O_2^+}$-Ions, $E_{\mathrm{H_5O_2^+-W}}$ die Summe seiner Wechselwirkungen zu allen Wassermolekülen, $E_{\mathrm{H_5O_2^+-metal}}$ die Wechselwirkungen zu allen Metallatomen und $E_{\mathrm{electrode}}$ die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen allen Ladungen auf dem $\mathrm{H_5O_2^+}$-Ion und den Ladungen, die die Oberlfächenladungsdichte der Elektrode modellieren. Technisch gesehen wird $E_{pot,\,\mathrm{H_5O_2^+}}$ berechnet, in dem zu einem gegebenen Satz von Koordinaten aus den Simulationsdaten zunächst die potentielle Energie des gesamten Systems berechnet wird, von dieser abgezogen wird dann die potentielle Energie zu denselben Koordinaten, wobei allerdings alle Atome (einschließlich der für die Polarisierbarkeit des Modells benötigten Massepunkte P) durch nicht-wechselwirkende „Geister"-Atome ersetzt sind. Aus diesen Werten wurde dann noch für jede Oberflächenladungsdichte und jedes aufgetretene Wertepaar von $r_{\mathrm{O^*H^*}}$ und ϕ ein Mittelwert über die Konfigurationen innerhalb der Trajektorien und alle zugehörigen Trajektorien gebildet. Dabei betrug die Auflösung $\delta r = 0,1$ Å und $\delta\cos\phi = 0,1$. Abb. 4.12 zeigt dieses Zeit- und Trajketorienmittel $\langle E_{pot}(r_{\mathrm{O^*H^*}}, \cos\phi)\rangle$ für vier verschiedene Werte der Oberlfächenladungsdichte. Hierbei muß man allerdings beachten, daß die Anzahl der Werte, die zum Mittelwert bei einem Punkt $(r_{\mathrm{O^*H^*}}, \cos\phi)$ beitragen, stark schwanken kann, je nachdem, wie oft dieser Punkt im Verlauf der relevanten Trajektorien auftritt, daher ist die statistische Qualität der gezeigten Energiefläche nicht überall gleich gut. Punkte, die in den jeweils betrachteten Trajektorien nicht auftreten, werden entsprechend auch nicht als Teil der Flächen gezeigt. Alle Energiewerte werden relativ zum globalen Energieminimum über alle Konfigurationen aller Trajektorien und Oberflächenladungsdichten angegeben.
Die Bereiche auf der rechten Seite der Diagramme, also $r_{\mathrm{O^*H^*}} \approx 1$ Å und $\cos\phi > 0,5$, entsprechen einer typischen Bindungssituation und Orientierung des noch intakten Zundel- oder Eigen-Ions, in der das Kandidaten-Wasserstoffatom $\mathrm{H^*}$ an das Sauerstoffatom $\mathrm{O^*}$ mit dem dafür charakteristischen Bindungsabstand gebunden ist, und die Richtung dieser Bindung leicht von der Oberfläche weg weist. In Abb. 4.12(a) ist zu sehen, daß auch das globale Energieminimum in diesen Bereich fällt. Wie schon erwähnt ist $\mathrm{H^*}$ bedingt durch das Design des Modells im Normalfall das Wasserstoffatom aus dem $\mathrm{H_5O_2^+}$-Ion, welches der Oberfläche am nächsten ist. Da es aus der Abbildung nicht unmittelbar ersichtlich ist, sollte allerdings auch erwähnt werden, daß Konfigurationen mit $\cos\phi > 0,2$ im hier beobachteten Zeitintervall unmittelbar um den Protonentransfer eher selten vorkommen und somit dieser Bereich eine recht hohe statistische Unsicherheit beinhaltet.
Dagegen zeigen die Bereiche auf der linken Seite der Diagramme, also $r_{\mathrm{O^*H^*}} > 1,4$ Å und $\cos\phi < -0,5$ die energetische Situation nach dem Protonentransfer: Der größere Abstand zeigt, daß die Bindung zwischen $\mathrm{H^*}$ und $\mathrm{O^*}$ gebrochen ist, das nun neutrale Wasserstoffatom ist auf der Metalloberfläche adsorbiert, somit zeigt $\vec{r}_{\mathrm{O^*H^*}}$ auch insgesamt eine Ausrichtung zur Oberfläche hin.



(a) -7,5 μC cm^{-2}

(b) -9,4 μC cm^{-2}

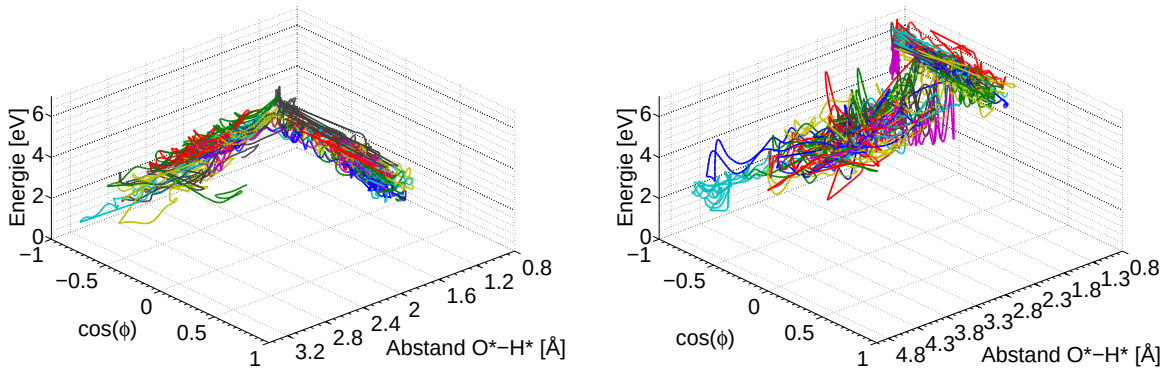
(c) -11,3 μC cm^{-2}

(d) -16,9 μC cm^{-2}

Abbildung 4.12: Mittlere Potentialhyperfläche für den Protonentransfer bei verschiedenen Werten der Oberflächenladungsdichte, ϕ bezeichnet den Winkel zwischen dem Vektor $\vec{r}_{\mathrm{O^*H^*}}$ vom Sauerstoff- zum übergehenden Wasserstoffatom und der Oberflächennormalen, für eine genauere Erläuterung der aufgetragenen Größen siehe Text.

Zwischen diesen beiden Bereichen, die den Reaktanden und Produkten des Transfers zugeordnet werden können, liegen weite leere Teile des Konfigurationsraumes, die also nie innerhalb einer der Trajektorien realisiert wurden. Die beide Bereiche verbindende Region beinhaltet den Vorgang des eigentlichen Protonentransfers und ist insgesamt recht schmal, wenn auch mit steigender negativer Oberflächenladungsdichte eine tendenzielle Zunahme der Breite zu beobachten ist. Vergleicht man die mittlere Energie im Reaktanden- mit der im Produktbereich, so ist für $\sigma = -7,5\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$, Abb. 4.12(a), offensichtlich, daß der Protonentransfer im Hinblick auf $E_{pot,\,\mathrm{H_5O_2^+}}$ energetisch ungünstig ist. Da die Reaktion dennoch schnell abläuft, kann dies nur bedeuten, daß der Anstieg von $E_{pot,\,\mathrm{H_5O_2^+}}$ durch einen Gewinn an Energie beim Lösungsmittel ausgeglichen wird, dieser Beitrag ist in Gl. (4.32) nicht enthalten. Dennoch stellt sich natürlich die Frage, warum keine Rückreaktion beobachtet wird, die entsprechend vom Zustand des an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffatoms zurück zu einem gelösten $\mathrm{H_5O_2^+}$-Ion führen müsste. Ein Faktor ist hierbei sicher, daß alle Trajektorien nur bis 2,5 ps nach dem Protonentransfer weiterberechnet wurden, dadurch wird die Rückreaktion im Vergleich zur Hinreaktion ziemlich unwahrscheinlich.

Weiterhin ist die Rückreaktion mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine Veränderung der Umgebung gehindert: Die beiden verbleibenden Wassermoleküle des vormaligen formalen $H_5O_2^+$-Ions ändern nach dem Protonentransfer ihre Orientierung und werden nach kurzer Zeit als Wassermoleküle in das Wasserstoffbrücken-Netzwerk der wäßrigen Umgebung eingebunden. Dadurch entsteht eine von der Ausrichtung der Moleküle her und/oder auch sterisch ungünstige Konfiguration für die Rückreaktion. Da die Charakterisierung einer möglichen Rückreaktion nicht zu den eigentlichen Zielen dieser Arbeit gehört, wurde auf eine weitere Untersuchung, z.B. durch längere Simulationen ausgehend von einem adsorbierten, neutralen Wasserstoffatom, verzichtet.
In den Abb. 4.12(b) und 4.12(c) kann man dann erkennen, daß zwischen σ = -9,4 μC cm^{-2} und -11,3 μC cm^{-2} die potentiellen Energien von Reaktand und Produkt ziemlich ähnlich werden, weiterhin ist hier auch keine statistisch relevante Energiebarriere erkennbar. Vergrößert man die negative Oberflächenladungsdichte weiter, so erhält man ein insgesamt abfallendes Energieprofil der Protonentransferreaktion, vgl. dazu Abb. 4.12(d) für σ = -16,9 μC cm^{-2}.

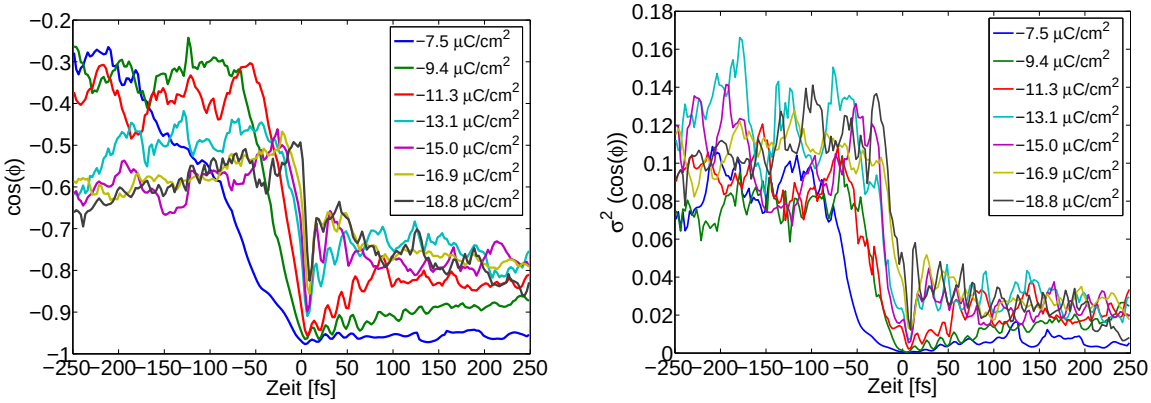


(a) -9,4 μC cm^{-2} (b) -16,9 μC cm^{-2}

Abbildung 4.13: Auftragung der potentiellen Energie entlang von sieben Trajektorien je Wert der Oberflächenladungsdichte, ϕ bezeichnet den Winkel zwischen dem Vektor $\vec{r}_{O^*H^*}$ vom Sauerstoff- zum übergehenden Wasserstoffatom und der Oberflächennormalen, für eine genauere Erläuterung der aufgetragenen Größen siehe Text.

Allerdings kann man sich an dieser Stelle durchaus fragen, ob die Mittelung über alle Zeiten in den Trajektorien und die verschiedenen Trajektorien nicht ein Ergebnis liefert, welches eventuell in gewisser Weise untypisch für den tatsächlichen Verlauf der Einzeltrajektorien ist. Daher wurde auch der energetische Verlauf von Einzeltrajektorien nachvollzogen. Abb. 4.13 zeigt für zwei Werte der Oberflächenladungsdichte und jeweils sieben zufällig gewählte Trajektorien die Entwicklung der potentiellen Energie, wie eben aufgetragen über der $(r_{O^*H^*}, \cos\phi)$-Ebene. Bei σ = -9,4 μC cm^{-2}, Abb. 4.13(a), kann man gut erkennen, daß sich die Trajektorien zuerst in Richtung einer Orientierung der $O^* - H^*$-Bindung antiparallel zur Oberflächennormalen entwickeln, also $\cos\phi \to -1$, bevor erst dann die Dissoziation der Bindung auftritt, also $r_{O^*H^*}$ größer wird. Dagegen kann man beim negativeren Wert von σ = -16,9 μC cm^{-2}, Abb. 4.13(b), beobachten, daß erstens insgesamt der für die Trajektorien erreichbare Bereich merklich breiter geworden ist und

zweitens auch schon eine Dissoziation der Bindung auftritt, *ehe* die Ausrichtung der Bindung in Richtung der Oberfläche abgeschlossen ist.
Offensichtlich sorgt die Verminderung der Energiebarriere für die Reaktion mit zunehmend negativen Werten von σ also dafür, daß der Protonentransfer auch bei einem Winkel ϕ von wesentlich weniger als 180° zur Oberflächennormalen stattfinden kann, wodurch eine wesentlich breitere Verteilung der Trajektorien auf der $(r_{O^*H^*}, \cos\phi)$-Ebene entsteht. Dadurch gelangen die entladenen Wasserstoffatome auch häufiger in hollow- oder bridge-Positionen, als in on-top-Position, vgl. die Diskussion weiter unten. Weiterhin besitzen sie nach der Reaktion möglicherweise einen höheren Überschuß an kinetischer Energie in Richtung parallel zur Oberfläche, welche durch die relativ flache PES für ein adsorbiertes Wasserstoffatom auf Pt(111) auch nur langsam abgebaut werden kann, d.h. das thermische Gleichgewicht mit der Umgebung stellt sich nur allmählich ein.



(a) (b)

Abbildung 4.14: Orientierung der $O^* - H^*$-Bindung während des Protonentransfers: a) über die Trajektorien gemittelter Wert von $\cos\phi$ für verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte. ϕ bezeichnet wieder den Winkel zwischen dem Vektor $\vec{r}_{O^*H^*}$ vom Sauerstoff- zum übergehenden Wasserstoffatom und der Oberflächennormalen; b) Standardabweichung $\sigma_S^2(\cos\phi) = \langle(\cos\phi)^2\rangle - \langle\cos\phi\rangle^2$ für verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte.

Zur genaueren Untersuchung der mit steigender negativer Oberflächenladung abnehmenden Neigung der $O^* - H^*$-Bindung, sich vor dem eigentlichen Übergang antiparallel zur Oberflächennormalen auszurichten, ist in Abb. 4.14(a) für jede Oberflächenladungsdichte der zeitliche Verlauf des Trajketorienmittels von $\cos\phi$, $\langle\cos\phi\rangle(t)$, gezeigt. Hierzu wurden die Zeitachsen der jeweils zu mittelnden Trajektorien so verschoben, daß als gemeinsamer Bezugspunkt der Zeitpunkt des Protonentransfers nach obiger Definition bei $t = 0$ liegt, der Mittelwert gebildet und in einem Zeitintervall von 250 fs vor und nach der Reaktion aufgetragen. Der eben erwähnte Trend ist hier deutlicher zu sehen als in Abb. 4.12 und 4.13. Bei der am wenigsten negativ geladenen Elektrodenoberfläche, σ = -7,5 μC cm^{-2} (blaue Kurve), sieht man, daß ab etwa $t = -200$ fs ein klarer Abfall des Wertes von $\langle\cos\phi\rangle$ von etwa -0,3, also einer nur schwachen Ausrichtung gegenüber der Oberflächennormalen, auf Werte $\leq$ -0,9 stattfindet, welche gleichbedeutend mit einer annähernd vollständigen,

antiparallelen Ausrichtung zur Oberflächennormalen sind. In diesem Zustand findet dann erst bei $t = 0$ die Reaktion statt.
Bei den beiden nächst höheren Oberflächenladungsdichten, σ = -9,4 μC cm^{-2} und -11,3 μC cm^{-2} (dunkelgrün und rot), ist der Beginn der Ausrichtung näher an den Zeitpunkt der Reaktion verschoben, sie beginnt bei etwa $t = 70$ und 50 fs. Dagegen kann man für große negative Werte der Oberflächenladungsdichte, σ = -13,1 bis -18,8 μC cm^{-2}, beobachten, daß die dort dann nicht mehr so vollständige Ausrichtung und der Protonentransfer zeitlich praktisch zusammenfallen, sie finden innerhalb eines Intervalls von etwa 20 fs statt.
Betrachtet man die positive Zeitskala, d.h. den Zeitraum unmittelbar nach der Reaktion, so sieht man für σ = -7,5 μC cm^{-2} (blaue Kurve), daß der Vektor $\vec{r}_{\mathrm{O^*H^*}}$, also die Richtung der nun gebrochenen Bindung zwischen den beiden Atomen, in der oben beobachteten antiparallelen Ausrichtung zur Oberflächennormalen verbleibt. Man kann daraus schließen, daß das entladene Wasserstoffatom in on-top-Position auf der Oberfläche adsorbiert ist, da nicht zu erwarten ist, daß sich das Sauerstoffatom O* innerhalb des hier beobachteten Zeitraumes wesentlich von seinem Adsorptionsplatz on-top eines der Platinatome wegbewegt. Geht man wieder zu höheren negativen Werten von σ, so zeigt sich deutlich eine Abnahme dieser Ausrichtung von $\vec{r}_{\mathrm{O^*H^*}}$, dies kann man auf eine erhöhte Besetzung auch der hollow- und bridge- Positionen auf der Oberfläche durch das neutrale Wasserstoffatom zurückführen.
Zur Überprüfung der statistischen Aussagekraft des zu Abb. 4.14(a) Gesagten sind in Abb. 4.14(b) die zugehöhrigen Werte der Standardabweichung von $\cos(\phi)$, $\sigma_S^2(\cos\phi) = \langle(\cos\phi)^2\rangle - \langle\cos\phi\rangle^2$, ebenfalls in derselben Weise wie oben zeitlich aufgelöst, aufgetragen. Für die weniger negativen Werte der Oberflächenladungsdichte geht der Wert der Standardabweichung deutlich vor Beginn der Reaktion in Richtung von Null zurück, bei σ = -7,5 μC cm^{-2} (blaue Kurve) z.B. ab etwa t = -100 fs. Weiterhin wird für alle Oberflächenladungsdichten auch vor einem Zeitpunkt von t = -100 fs ein relativ kleiner Wert von σ_S^2 zwischen etwa 0,06 und 0,16 gefunden, was bedeutet, daß die nicht-vollständige Ausrichtung vor dem Protonentransfer auch für größere negative Werte der Oberflächenladungsdichte signifikant ist. Für $t > 0$ werden generell sehr kleine Werte von σ_S^2 beobachtet. Damit kann man sagen, daß die oben getätigten Aussagen durchaus statistisch signifikant sind.

4.6.5 Mechanistische Trends

Einer der Vorteile des EVB-Ansatzes besteht darin, daß zu jedem Zeitpunkt der Simulation nicht nur Informationen über die aktuelle, geometrische Konfiguration des Systems vorliegen, sondern auch der innere, quantenmechanische Zustand des Protonentransfer-Komplexes durch die Gewichte c_i^2, $i = 1 \ldots 9$ charakterisiert werden kann, mit denen die diabatischen Zustände zum adiabatischen Zustand beitragen, vgl. Abschnitt 2.4.5.3, Gl.(2.210). Für diese Größen kann man, analog wie in Abb. 4.14, ebenfalls zeitaufgelöste Mittelwerte über die Trajektorien bilden, um einen tieferen Einblick in die Zustandsänderung des Protons während der Entladung zu bekommen.
Abb. 4.15 zeigt solche Mittelwerte als Funktion der Zeit für verschiedene Werte der Oberflächenladung σ, wobei die Zeitachse für jede Trajektorie wieder – wie bei Abb. 4.14 erklärt – zunächst so verschoben wurde, daß bei $t = 0$ der Zeitpunkt des Protonentransfers liegt. Wie weiter oben (Abschnitt 3.3) schon erwähnt, wird der adiabatische Zustand

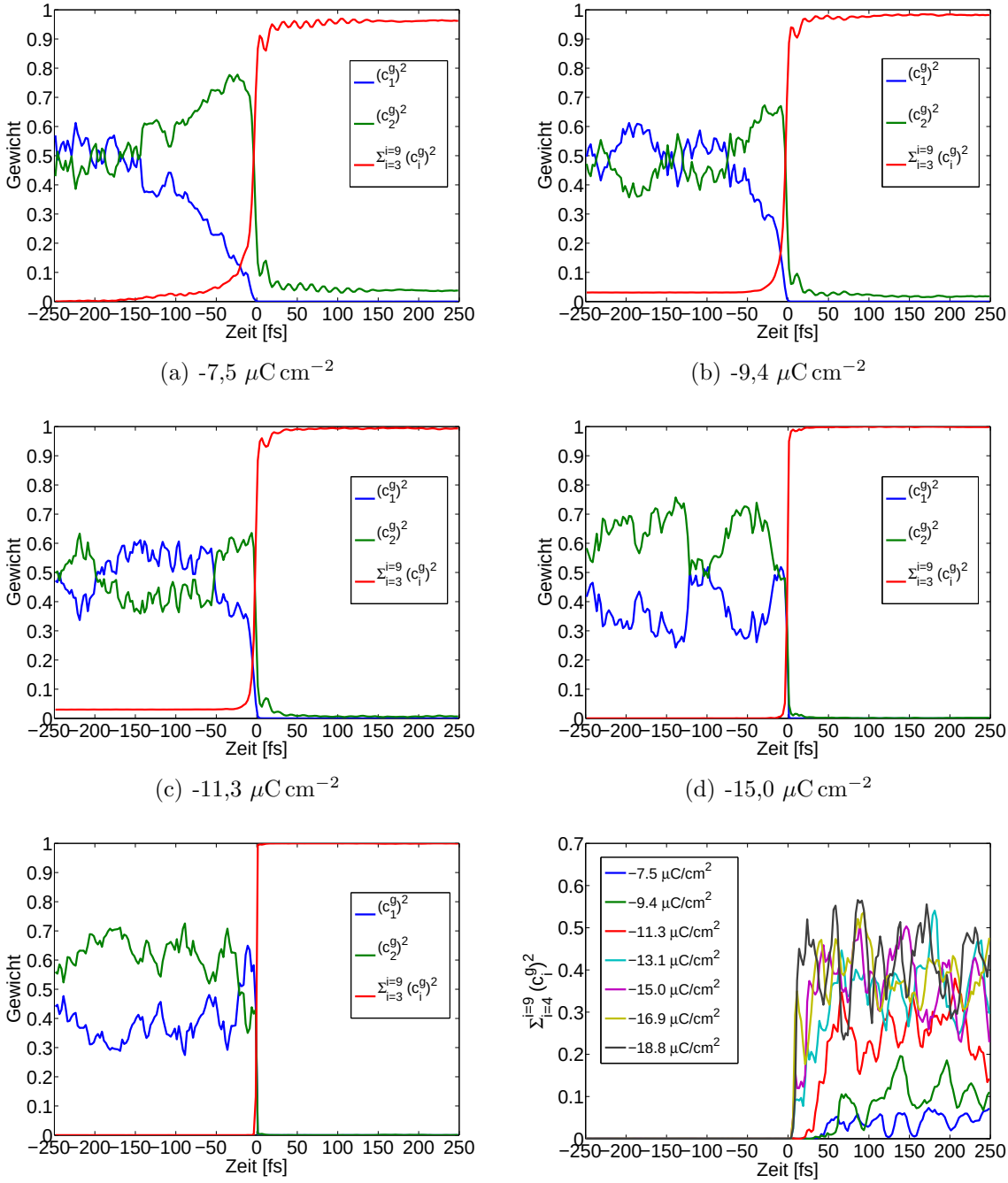
des Protonentransfer-Komplexes aus den beiden Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ gebildet, die das Proton als Teil eines formalen H_3O^+-Ions in der wäßrigen Phase beschreiben und somit im folgenden als „Wasserzustände“ bezeichnet werden, sowie den Zuständen $|3\rangle$ – $|9\rangle$, die den Zustand eines entladenen, an Oberflächenatome gebundenen Wasserstoffatoms beschreiben und dementsprechend weiter oben schon als „Metallzustände“ eingeführt wurden. Dabei ist Zustand $|2\rangle$ bedingt durch den Aufbau des Modells immer der Zustand, in welchem das Wasserstoffatom H^*, welches zum jeweiligen Zeitpunkt Kandidat für den Übergang auf das Metall ist, Teil eines formalen H_3O^+-Ions am zugehörigen Sauerstoffatom O^* ist. Dieser Zustand kann als „Sprungbrett“ für den Protonentransfer vom formalen $H_5O_2^+$-Ion zur Oberfläche betrachtet werden.

In Abb. 4.15 a) bis e) ist der zeitliche Verlauf der Zustände $|1\rangle$ (blau) und $|2\rangle$ (grün) sowie der aufsummierte Beitrag der Metallzustände $|3\rangle$ – $|9\rangle$ (rot) gezeigt. In allen Abbildungen ist der Zeitpunkt des Protonentransfers ($t = 0$) auch leicht am steilen Anstieg der roten Kurve zu identifizieren. Am interessantesten ist jedoch das Verhalten von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ kurz vor dem eigentlichen Protonentransfer. Bei der geringsten hier behandelten negativen Oberflächenladungsdichte von $\sigma =$ -7,5 μC cm^{-2} (Abb. 4.15(a)) dominiert offensichtlich ab etwa $t = -100$ fs bis zum Protonentransfer der diabatische Zustand $|2\rangle$ den adiabatischen Zustand. Dies bedeutet, daß ein Hydronium-artiger Zustand in der ersten adsorbierten Wasserlage vorliegt. Bei der nächst größeren negativen Oberflächenladungsdichte von -9,4 μC cm^{-2} (Abb. 4.15(b)) ist diese Dominanz im Mittel schon schwächer ausgeprägt und setzt später ein, bei -11,3 μC cm^{-2} (Abb. 4.15(c)) ist sie noch stärker reduziert und dauert nur noch weniger als 50 fs an. Geht man zu noch höheren negativen Oberflächenladungsdichten, so kann man keine signifikante Dominanz des Sprungbrett-Zustandes $|2\rangle$ mehr direkt vor dem Protonentransfer beobachten.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse und denen aus den vorigen Abschnitten kann man folgendes Bild des Protonentransfers auf die Pt(111)-Oberfläche entwerfen: Für geringe negativen Oberflächenladungsdichten läuft der Prozeß schrittweise ab, d.h. zunächst erreicht der Protonentransfer-Komplex nach einer Diffusion bzw. Migration im elektrischen Feld durch die wäßrige Phase, bestehend aus Grotthuss-Sprüngen und klassischen Beiträgen, die erste, an der Metalloberfläche adsorbierte Wasserschicht. Dort verbleibt er einige Zeit in einem adsorbierten Zustand, bevor irgendwann begünstigt durch thermische Fluktuationen eine Situation entsteht, in der die $O^* - H^*$-Bindung anfängt, in Richtung der Oberfläche zu zeigen, während gleichzeitig die verbrückende H-Bindung zum anderen Sauerstoffatom im formalen $H_5O_2^+$-Ion geschwächt wird. Dies führt zu einem Hydronium-artigen Sprungbrett-Zustand innerhalb der adsorbierten Schicht, wobei H^* Teil dieses formalen Hydronium-Ions ist. Aus diesem Zustand heraus wird letztlich das Proton entladen und an die Oberfläche übertragen.

Dagegen ist für sehr hohe negative Oberflächenladungsdichten praktisch keine Wartezeit zwischen der Adsorption des Hydronium-Teils des Protonentransfer-Komplexes an der Oberfläche und der eigentlichen Entladung zu erkennen. Hier erfolgt der letzte Grotthuss-Schritt aus dem Inneren der Lösung praktisch simultan mit dem Bruch der $O^* - H^*$-Bindung, wie man daraus erkennen kann, daß bei diesen Werten von σ ein nahezu symmetrischer $H_5O_2^+$-Zustand der Entladung vorangeht, d.h. die beiden diabatischen Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ haben ähnliches Gewicht, vgl. z.B. Abb. 4.15(e).

Ein weiterer Trend, den man aus Abb. 4.15 ersehen kann, ist, daß mit wachsender negativer Oberflächenladungsdichte der Anstieg der roten Kurve, also des Beitrags der Me-



(a) -7,5 μC cm^{-2} (b) -9,4 μC cm^{-2}

(c) -11,3 μC cm^{-2} (d) -15,0 μC cm^{-2}

(e) -18,8 μC cm^{-2} (f)

Abbildung 4.15: Über die Trajektorien gemittelte Beiträge der diabatischen Zustände, zeitlich aufgelöst; a) - e) nach Oberflächenladungsdichte: c_2^2 (grün) bezeichnet das Gewicht des H_3O^+-Zustandes am Sauerstoffatom O*, von dem sich das übergehende Wasserstoffatom während des Protonentransfers zur Oberfläche löst, c_1^2 (blau) den Beitrag des H_3O^+-Zustandes am anderen Sauerstoffatom des formalen $H_5O_2^+$-Ions. Die roten Kurven zeigen die Summer der Beiträge aller Metallzustände, $\sum_{i=3}^{9} c_i^2$; f) aufsummierter Beitrag der Zustände $|4\rangle$ - $|9\rangle$ für verschiedene Werte von σ.

tallzustände, welcher gleichzeitig ein Maß für die Entladung des Protons ist, zunehmend steiler wird, was einem immer schnelleren Ablauf des eigentlichen Reaktionsschrittes entspricht. Die für diesen Schritt anzusetzende Zeit geht von etwa 25 bis 50 fs bei geringer negativer Oberflächenladungsdichte (Abb. 4.15(a) und 4.15(b)) auf kaum mehr von 0 unterscheidbare Werte etwa bei -18,8 μC cm^{-2}(Abb. 4.15(e)) zurück. Bei geringer Obeflächenladungsdichte wird zwar ein Wert von $\sum_{i=3}^{9} c_i^2 > 0{,}9$ erreicht, jedoch ist der Prozeß erkennbar auch nach 250 fs nicht ganz abgeschlossen, es verbleibt immer noch ein gewisser Beitrag des diabatischen Zustandes $|2\rangle$ zum Grundzustand. Bei den negativeren Oberflächenladungsdichten ist die Entladung des Protons dagegen innerhalb weniger fs komplett abgeschlossen.

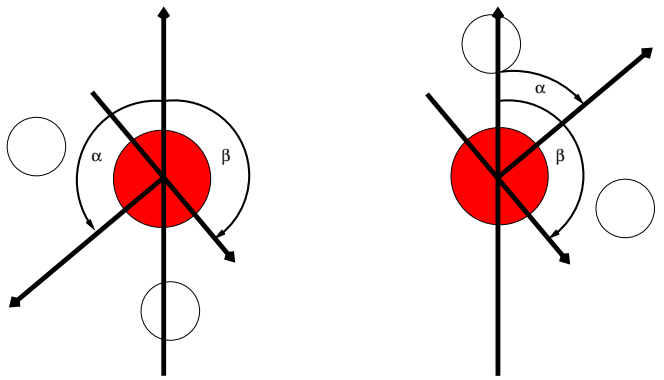
Aus Abb. 4.15(f) ist noch ein weiterer interessanter Trend zu entnehmen. Hier sind die aufsummierten Gewichte der nicht-pivot Metallzustände $|4\rangle$ bis $|9\rangle$ gezeigt, d.h. derjenigen Zustände, in welchen das entladene Wasserstoffatom eben nicht an das Platinatom gebunden ist, über dem der Prozeß des Protonentransfers stattfand (letzteres entspricht Zustand $|3\rangle$), sondern an eines der benachbarten Metallatome. Dieser Beitrag ist für σ = -7,5 μC cm^{-2} relativ klein und steigt aber in Richtung der höheren negativen Oberflächenladungsdichten immer mehr an. Dies bestätigt die weiter oben vorgenommene Interpretation, denn es bedeutet, daß für wenig negatives σ das Wasserstoffatom vornehmlich in der on-top Position über demjenigen Platinatom verbleibt, an dem schon das ursprüngliche formale Hydroniumion adsorbiert war. Dagegen kann das Wasserstoffatom bei stärker negativen Werten von σ den Protonentransfer durchaus auch in einer bridge- oder hollow-Position beenden.

Die zunehmende Bedeutung der bridge- und hollow-Positionen als Endzustand nach dem Protonentransfer kann durch zwei Beobachtungen erklärt werden: Bei der Diskussion der Abbildungen 4.12, 4.13 und 4.14 wurde festgestellt, daß bei höherer negativer Oberflächenladungsdichte der $\vec{r}_{\mathrm{O^*H^*}}$-Vektor weniger stark antiparallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet sein muß, also daß der Protonentransfer auch bei Winkeln deutlich kleiner als 180° stattfinden kann. Andererseits wächst gleichzeitig die treibenden Kraft für die Reaktion, was zu einem größeren Überschuß an kinetischer Energie für das Proton führt, was z.B. indirekt auch in Abb. 4.15 anhand der Geschwindigkeit der Prozesse zu beobachten ist. Diese kinetische Energie wird zumindest teilweise in laterale kinetische Energie, d.h. Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Oberflächenebene, umgewandelt werden. Das Zusammenwirken beider Effekte ergibt einen höheren Anteil der bridge- und hollow-Positionen, was wiederum nach der Konstruktion des Modells erhöhten Beiträgen der diabatischen Zustände $|4\rangle$ bis $|9\rangle$ zum adiabatischen Zustand entspricht.

Wie schon weiter oben diskutiert wurde (Abschnitt 4.2), wurden die Modellparameter für Platin so gewählt, daß die nur geringen Barrieren für die Diffusion eines Wasserstoffatoms im Vakuum, welche in der Literatur, z.B. Lit.,[149,227] beschrieben werden, näherungsweise reproduziert werden. Weiterhin üben nach einem vollständigen Protonentransfer und der einhergehenden Entladung zum Wasserstoffatom die umgebenden Wassermoleküle keinen großen Einfluß mehr auf das Wasserstoffatom aus. Daher führt das vorliegende Modell zu einer ähnlich leichten Oberflächendiffusion des Wasserstoffatoms innerhalb der Wasser-Metall-Grenzfläche wie auf der freien Metalloberfläche. Aktuelle DFT-Ergebnisse von Ghoda et al.[238] bestätigen, daß die Anwesenheit von Wasser tatsächlich wenig Einfluß auf Prozesse direkt an der Elektrodenoberfläche hat. Somit sollte das hier beobachtete Verhalten des EVB-Modells durchaus realistisch sein.

4.6.6 Protonentransfer innerhalb der wäßrigen Phase - Einfluß der Metalloberfläche

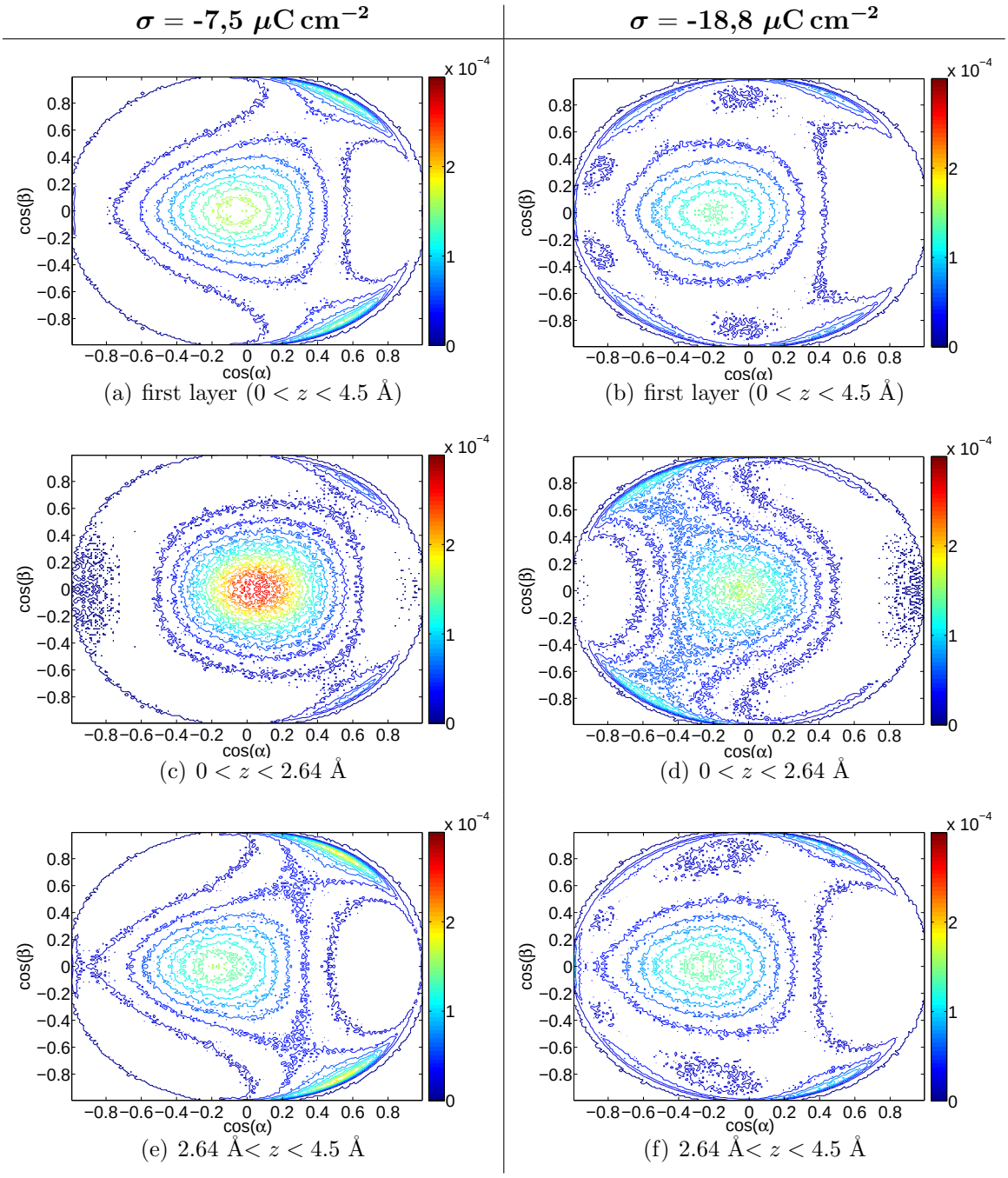
Um das Bild des Protonentransfers auf Pt(111) weiter abzurunden und noch von einer anderen Seite zu beleuchten, wurde zusätzlich zur bisher vorgestellten Studie mit reaktiven Trajektorien auch das Verhalten der elektrochemischen Umgebung, in der die Reaktion stattfindet, näher untersucht. Um das Verhalten dieser Umgebung, also des an der Oberfläche adsorbierten Wassers, von den Störungen durch das Überschuß-Proton zu separieren, wurden zusätzliche MD-Trajektorien nur mit dem klassischen System Wasser-Pt(111) berechnet, d.h. ohne Verwendung des EVB-Algorithmus. Abgesehen von diesem Unterschied in der Zusammensetzung wurden die übrigen Parameter der Simulationen wie bei den reaktiven Trajektorien gewählt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten; insbesondere das verwendete Platin-Wasser-Potential entsprach genau dem in Abschnitt 4.1 angegebenen von Spohr.[225]
Der Faktor, von welchem man erwarten kann, daß er von besonderer Wichtigkeit für die Protonentransfer-Reaktion ist, ist die Orientierung der hierbei besonders relevanten Wassermoleküle, d.h. derjenigen, die sich innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Elektrode befinden und damit potentiell direkt am letzten Reaktionsschritt beteilig sein können. Dies sind die Moleküle, die in Abb. 4.7(c) zum Bereich um das erste Maximum der Sauerstoff-Dichte beitragen. Um diese Orientierung bei verschiedenen Oberflächenladungsdichten untersuchen zu können, wurde jeweils nach einer Äquilibrierungsphase eine Gleichgewichtstrajektorie von über einer Nanosekunde Länge integriert, so daß eine Mittelung der entsprechenden Größen über die betreffenden Moleküle und die Trajektorie statistisch aussagekräftige Werte ergibt.
Abb. 4.17 zeigt zweidimensionale Verteilungen für zwei Winkel, die die Orientierung der Wassermoleküle gegenüber der Oberfläche charakterisieren: α bezeichnet den Winkel zwischen dem Dipolvektor eines Wassermoleküls und der zur flüssigen Phase weisenden Oberflächennormalen, β den Winkel zwischen dem H-H-Vektor eines Wassermoleküls und ebenfalls der Oberflächennormalen. Da die Richtung des H-H-Vektors aufgrund der Molekülsymmetrie nur willkürlich gewählt werden kann, wurden die Verteilungen bezüglich $\cos(\beta)$ symmetrisiert. Um die Trends bei steigender negativer Oberflächenladungsdichte zu verdeutlichen, wurde σ = -7,5 μC cm^{-2} (linke Spalte) und -18,8 μC cm^{-2} (rechte Spalte) gewählt.
Die Abbildungen 4.17 a) und b) zeigen die Verteilungen für die Wassermoleküle aus der gesamten ersten Lage vor der Elektrode, d.h. das Sauerstoffatom der Wassermoleküle hat einen Abstand zwischen 0 und 4,5 Å zur Oberfläche, vgl. Abb. 4.7(c). Bei σ = -7,5 μC cm^{-2} können hierbei zwei charakteristische Ausrichtungen der Wassermoleküle unterschieden werden: Das ausgeprägte Maximum bei $\cos(\alpha) \approx \cos(\beta) \approx 0$ entspricht Molekülen, die im Wesentlichen flach zur Oberfläche innerhalb der adsorbierten Wasserschicht liegen und somit i.a. Donor-Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb dieser Schicht ausbilden können. Die beiden anderen Maxima bei $\cos(\alpha) \approx 0{,}5$ und $\cos(\beta) = \pm\ 0{,}8$ werden dagegen von Wassermolekülen gebildet, die bevorzugt eine Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Adsorbatschicht und eine in Richtung der zweiten Wasserschicht vor der Metalloberfläche ausbilden, vgl. auch Abb. 4.16(b). Mit steigender negativer Oberflächenladungsdichte, Abb. 4.17(b), verschiebt sich das erste Maximum in Richtung kleinerer, negativer Werte von $\cos(\alpha)$, da sich der Dipolvektor der Wassermoleküle zunehmend in Richtung der



(a) (b)

Abbildung 4.16: Veranschaulichung möglicher Orientierungen von Wassermolekülen: Ein Wasserstoffatom zeigt a) nach unten b) nach oben; die Verteilungen der beiden eingezeichneten Winkel, α bezeichnet den Winkel zwischen dem Dipolvektor eines Wassermoleküls und der zur flüssigen Phase weisenden Oberflächennormalen, β den Winkel zwischen dem H-H-Vektor eines Wassermoleküls und der Oberflächennormalen, sind in Abb. 4.17 gezeigt.

negativ geladenen Oberfläche ausrichtet. Die anderen beiden Maxima werden gleichzeitig schwächer.
Um einen genaueren Einblick in das Zustandekommen dieser über die gesamte erste Wasserschicht gemittelten Eigenschaften zu bekommen, kann man den Bereich um das erste Maximum der Dichte der Sauerstoffatome in Abb. 4.7(c) in zwei Hälften teilen: Die Wassermoleküle, die der Oberfläche am nächsten sind, also der linken Hälfte des Maximums mit einer z-Koordinate (Abstand zur Oberfläche) $z <$ 2,64 Å zugeordnet werden können, zeigen ein je nach Oberflächenladungsdichte ausgeprägt unterschiedliches Verhalten. Bei σ = -7,5 μC cm^{-2} ist das Maximum bei $\cos(\beta) \approx 0$ gegenüber Abb. 4.17(a) hin zu positiveren Werten von $\cos(\alpha)$ verschoben und stärker ausgeprägt, während die anderen beiden Maxima zwar schwächer ausgeprägt, aber an derselben Stelle zu finden sind. Jedoch findet man bei σ = -18,8 μC cm^{-2} ein deutlich unterschiedliches Verhalten, hier ist nicht nur das erste Maximum wieder zu kleineren Werten von $\cos(\alpha)$ verschoben, sondern man kann auch eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit für eine Orientierung der Wasserstoffatome in Richtung der Oberfläche erkennen ($(cos\alpha, \cos\beta) \approx (-0,6, \pm 0,7)$, vgl. auch Abb. 4.16(a)). Somit ist zu erwarten, daß ein Grotthuss-Sprung ausgehend von einem H_3O^+-Ion innerhalb der zweiten Wasserschicht zu einem dieser Wassermoleküle in der ersten Wasserschicht dadurch erleichtert wird, daß dessen Sauerstoffatom mit seinen beiden freien Elektronenpaaren in Richtung der zweiten Wasserschicht weißt. Weiterhin ist nach einem solchen Sprung mindestens eines der Wasserstoffatome des das Überschuß-Proton akzeptierenden Wassermoleküls ein vielversprechender Kandidat für einen sofortigen Transfer zur Metalloberfläche, da hierfür keine größere Umorientierung des Moleküls mehr nötig ist.
Die Wassermoleküle, die der anderen, von der Oberfläche abgewandten Hälfte des Dichtemaximums zuzuordnen sind (2,64 Å$< z <$ 4,5 Å) zeigen hingegen ein vergleichsweise wenig charakteristisches Verhalten, gleichwohl ist auch hier der Trend, daß sich der Di-



(a) first layer ($0 < z < 4.5$ Å)

(b) first layer ($0 < z < 4.5$ Å)

(c) $0 < z < 2.64$ Å

(d) $0 < z < 2.64$ Å

(e) 2.64 Å$< z < 4.5$ Å

(f) 2.64 Å$< z < 4.5$ Å

Abbildung 4.17: Orientierung von Wasser auf Pt(111): Zweidimensionale Histogramme für die Verteilung der Winkel zur Oberflächennormalen, einmal des Dipolvektors der Wassermoleküle (α) und des Wasserstoff-Wasserstoff-Vektors in den Wassermolekülen (β), vgl. auch Abb. 4.16, für zwei verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte σ und in verschiedenen Abstandsbereichen zur Oberfläche.

polvektor der Moleküle mit steigender negativer Oberflächenladung mehr zur Oberfläche hin ausrichtet, aus den Abb. 4.17(e) und 4.17(f) zu erkennen.
Insgesamt unterstützen die Ergebnisse aus der Untersuchung der Orientierung der Wassermoleküle die Interpretationen aus den vorigen Abschnitten zu den reaktiven Trajektorien. Insbesondere für die sehr schnelle Reaktion ohne die Ausbildung eines adsorbierten Zustandes innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche, wie sie für hohe negative Werte der Oberflächenladungsdichte beobachtet wurde, bietet die hier gefundene, erhebliche Wahrscheinlichkeit einer für diesen Prozeß günstigen Umorientierung der oberflächennahen Wassermoleküle einen plausiblen Erklärungsansatz.

4.6.7 Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergie des Protonentransfers nach Arrhenius

Die Kinetik einer chemischen Reaktion wird wesentlich durch ihre Aktivierungsenergie bestimmt. Mit diesem Begriff bezeichnet man den Energiebetrag, der ausgehend von den Reaktanden in der jeweiligen Reaktionsrichtung überwunden werden muß, um zu den Produktzuständen zu kommen. Im einfachsten Fall führt der Reaktionsverlauf nur über ein Energiemaximum, dem der Übergangszustand zugeordnet werden kann, die Aktivierungsenergie ergibt sich dann aus der Differenz zwischen diesem Maximum und dem Energieniveau der Reaktanden.
In Abschnitt 4.6.4 wurde der energetische Verlauf des Protonentransfers anhand der potentiellen Energie des Zundelions, $E_{pot,\,\mathrm{H_5O_2^+}}$, untersucht. Damit konnten zwar interessante Einblicke in den Verlauf der Reaktion gewonnen werden, insbesondere in die Unterschiede zwischen geringen und größeren negativen Oberflächenladungsdichten und die jeweils erreichbaren Bereiche des Konfigurationsraumes, jedoch kann die Aktivierungsenergie der Reaktion nicht aus den zugehörigen mittleren PES bestimmt werden. Dies liegt zum einen daran, daß $E_{pot,\,\mathrm{H_5O_2^+}}$ nach ihrer Definition in Gl. (4.32) die Energie des Lösungsmittels nicht beinhaltet. Weiterhin würde aber auch eine Analyse des Verlaufs der Gesamtenergie einer NVT-MD-Simulation keine belastbaren Werte für die Aktivierungsenergie liefern.
Ein möglicher Ansatz zur Überwindung dieser Einschränkungen wäre die Bestimmung der freien Aktivierungsenergie der Reaktion mittels der sog. *umbrella sampling* Technik (vgl. auch Abschnitt 2.4.2), die z.B. von Pecina und Schmickler[11,150,151] im Rahmen von MC-Simulationen erfolgreich zur Bestimmung der freien Aktivierungsenergie der Umorientierung eines Wassermoleküls vor einer Ag(111)-Oberfläche eingesetzt wurde. Allerdings ist die technische Umsetzung für das im Rahmen dieser Arbeit gewählte MD/EVB-Modell, auch aufgrund der Besonderheiten der EVB-Technik, mit zumindest nicht einfach zu überwindenden Problemen verbunden. Daher wurde hier ein Ansatz gewählt, bei dem der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit ausgenutzt wird. Hierzu sind keine besonderen Techniken erforderlich, jedoch die Simulation zahlreicher Trajektorien.
Im allgemeinen laufen chemische Reaktionen mit steigender Temperatur schneller ab. Eine Gleichung zur quantitativen Beschreibung dieses Zusammenhangs wurde von Arrhenius schon Ende des 19. Jahrhunderts auf der Basis empirischer Daten gefunden:

$$k = A \cdot \mathrm{e}^{-\varepsilon_A/k_BT} = A \cdot \mathrm{e}^{-E_A/RT}\,. \tag{4.33}$$

Hierbei bezeichnet k die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Reaktion, also den

Proportionalitätsfaktor zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Reaktanden, z.B.

$$-\frac{d\,[C]}{dt} = k \cdot [C] \tag{4.34}$$

im Fall einer Reaktion erster Ordnung. Weiterhin wird A als präexponentieller Faktor bezeichnet, ε_A bzw. E_A stehen für den Wert der molekularen bzw. molaren Aktivierungsenergie und k_B und R bezeichnen wie üblich für die Boltzmann- und die allgemeine Gaskonstante. Es existiert keine für alle Reaktionsmechanismen gültige theoretische Herleitung der Arrhenius-Gleichung, jedoch wird der grundsätzliche funktionelle Zusammenhang aus Gl. (4.33) bestätigt, wenn man ausgehend von unterschiedlichen Voraussetzungen und Ansätzen der Theorie des aktivierten Komplexes von Evans, Polanyi und Eyring oder der einfachen Stoßtheorie für Reaktionen in der Gasphase folgt. Eine ausführliche Darstellung der Theorien und Zusammenhänge findet man z.B. im Buch von Wedler.[74] Als Resultat der einfachen Stoßtheorie für eine Reaktion 2. Ordnung in der Gasphase ergibt sich beispielsweise

$$k = N_A \sigma_Q \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{min}/RT}, \tag{4.35}$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante, σ_Q den Stoßquerschnitt und μ die reduzierte Masse der Reaktionspartner bezeichnet. E_{min} steht für die minimale kinetische Energie, die für einen erfolgreichen Stoß benötigt wird, diese hängt über

$$E_A = E_{min} + \frac{RT}{2}$$

mit der molaren Aktivierungsenergie zusammen.
Für eine *Abschätzung* der Aktivierungsenergie, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt werden soll, ist der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur nach Gl. (4.33) jedoch ausreichend. Hierzu wird die linearisierte Form der Arrhenius-Gleichung verwendet, d.h. man formt Gl. (4.33) zu

$$\ln k = \ln A - \frac{\varepsilon_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \tag{4.36}$$

um. Eine Auftragung von $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$, eine sog. Arrhenius-Auftragung, sollte also eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich der Wert der Aktivierungsenergie berechnen läßt. In einem Laborexperiment würde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und der jeweils zugehörige Wert von k bestimmt werden.
Bei einem einfachen Laborexperiment läßt sich der Zeitpunkt des Beginns der Reaktion i.a. klar definieren, da man festhalten kann, wann die Reaktanden zusammengegeben wurden. Die Schwierigkeit liegt hierbei eher in der genauen Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen der Stoffe, dieser läßt sich zwar z.B. relativ leicht, instantan und ohne Beeinflussung der Reaktion aufnehmen, wenn sich bei der Reaktion optische Eigenschaften wie der Drehwinkel von polarisiertem Licht oder die Lichtabsorption ändern, oft sind solche Daten jedoch experimentell erheblich schwieriger zu erfassen. Ein Beispiel hierfür sind sehr schnelle Reaktionen wie z.B. auch die elektrochemische Wasserstoffentwicklung auf Platin.

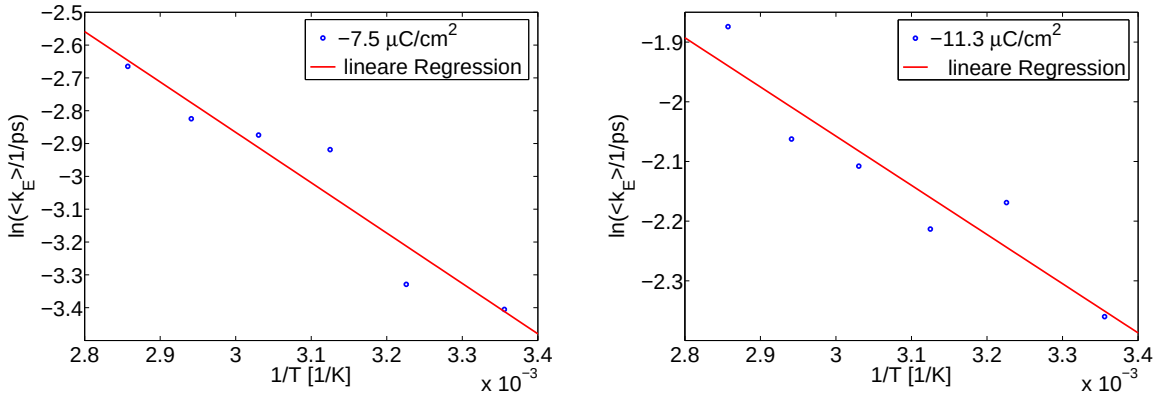
Da jeweils nur ein Proton simuliert werden kann und aufgrund der Beschränkungen der Systemgröße kann der Verlauf der Protonenkonzentration aus Simulationen mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten EVB-Modell nicht direkt bestimmt werden. Damit ist es auch nicht möglich, den Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten k etwa über die Methode der Halbwertszeiten (vgl. z.B. das Buch von Wedler[74]) direkt anzugeben. Man kann jedoch aus jeweils zahlreichen Trajektorien, die bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen für verschiedene Temperaturwerte simuliert werden, eine mittlere Reaktionsrate für jede Temperatur bestimmen. Da für alle Trajektorien von derselben Protonenkonzentration ausgegangen werden kann, entspricht die mittlere Rate des Protonentransfers aus den Simulationen bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor der Geschwindigkeitskonstanten k, vgl. auch Gl. (4.34). Dieser Faktor ergibt jedoch bei einer Arrhenius-Auftragung nach Gl. (4.36) nur eine additive Konstante, die keinen Einfluß auf den gesuchten Wert der Aktivierungsenergie ε_A besitzt.

Allerdings kann man für die hier vorgestellten Simulationen zwar den Endzeitpunkt der Reaktion t_f anhand von physikalischen Kriterien, vgl. Abschnitt 4.6.3, eindeutig definieren. Dagegen ist die Festlegung des Nullpunktes der Zeitmessung t_0 als den Zeitpunkt, zu dem der Protonentransfer-Komplex der Oberfläche erstmals näher als 10 Å kommt, in gewisser Weise willkürlich, wie auch jede andere in diesem Rahmen denkbare Definition. Andererseits stellt die damit in Abschnitt 4.6.3 definierte Zeit zur Entladung t_E, vgl. Gl. (4.26), und die davon abgeleitete mittlere Rate $\langle k_E \rangle$, siehe Gl. (4.29), die einzige Möglichkeit zur Charakterisierung der Kinetik des Protonentransfers unter den hier gegebenen Voraussetzungen dar. Unter der Annahme, daß die Wanderung des Protons durch das Lösungsinnere keinen entscheidenden Einfluß auf die Kinetik besitzt, sollte es dennoch möglich sein, eine vernünftige Abschätzung der Aktivierungsenergie zu erhalten.

Ausgehend von den in Abschnittt 4.6.3 vorgestellten Resultaten wurden zwei relativ geringe Absolutwerte der Oberflächenladungsdichte, σ = -7,5 und -11,3 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$, für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ausgesucht. Bei den größeren Oberflächenladungsdichten ist der eigentliche Protonentransfer zum Metall so schnell, daß dort v.a. die Temperaturabhängigkeit der Diffusion durch die wässrige Phase in das Ergebnis eingehen würde, vgl. Abb. 4.11. Neben den bisher schon vorgestellten Trajektorien bei einer konstanten Temperatur von 298 K wurden zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit für beide Werte von σ Simulationen bei 310, 320, 330, 340 und 350 K durchgeführt. Dazu wurden in der in Abschnitt 4.6.1 beschriebenen Weise aus Gleichgewichtstrajektorien für jede Kombination aus σ und T unabhängige Anfangskonfigurationen für die reaktiven Trajektorien erzeugt und ausgehen von diesen wieder jeweils mindestens 30 Trajektorien berechnet. Abgesehen von der jeweiligen Temperatur stimmen die weiteren technischen Details der Simulationen mit der Beschreibung in Abschnitt 4.6.1 überein.

Aus den Daten der Trajektorien wurden für die jeweilige Oberflächenladungsdichte und Temperatur wie in Abschnitt 4.6.3 beschrieben mittlere Rate $\langle k_E \rangle$ berechnet. Diese sind in Abb. 4.18 gegen $1/T$ aufgetragen. Man kann erkennen, daß sich für beide Oberflächenladungsdichten der zu erwartende qualitative Zusammenhang, also wachsende Reaktionsraten mit steigender Temperatur, einstellt. Berechnet man mittels linearer Regression aus den erhaltenen Datenpunkten eine Regressionsgerade, so erhält man für -7,5 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$

$$\ln(\langle k_E \rangle / (1/\mathrm{ps})) = -1,53 \cdot 10^3 \mathrm{K} \cdot \frac{1}{T} + 1,74$$



(a) -7,5 μC cm^{-2} (b) -11,3 μC cm^{-2}

Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der mittleren Reaktionsraten ($\langle k_E \rangle$): Arrhenius-Auftragungen für -7,5 und -11,3 μC cm^{-2}zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Protonentransfers.

und für -11,3 μC cm^{-2}

$$\ln(\langle k_E \rangle / (1/\mathrm{ps})) = -824\mathrm{K} \cdot \frac{1}{T} + 0,415.$$

Hierbei beträgt der Korrelationskoeffizient für -7,5 μC cm^{-2} ρ_k = -0,957 und für -11,3 μC cm^{-2} ρ_k = -0,936, dies ist in beiden Fällen nahe am idealen Wert von ρ_k = -1,0 für Daten, die über einen negativen linearen Zusammenhang verknüpft sind, wie er hier nach Gl. (4.36) als Hypothese erwartet wurde.
Aus den beiden Steigungen ergibt sich nach Gl. (4.36) für -7,5 μC cm^{-2}

$$\varepsilon_A \approx 1,53 \cdot 10^3\mathrm{K} \cdot k_B = 0,132eV$$

und für -11,3 μC cm^{-2}

$$\varepsilon_A \approx 824\mathrm{K} \cdot k_B = 0,071eV.$$

Dies sind beides sehr niedrige Werte, die einen schnellen Reaktionsverlauf erwarten lassen. Wie zu Anfang von Abschnitt 4.6 ausgeführt, entspricht ein Wert von σ = -7,5 μC cm^{-2} in etwa einem Potential von +0,15 V vs. SHE, mit denselben Annahmen und Gl. (4.23) erhält man für σ = -11,3 μC cm^{-2} etwa +0,02 V. Beide Werte liegen wie schon erwähnt außerhalb des Bereichs der eigentlichen Wasserstoffentwicklung, jedoch innerhalb des Bereichs zwischen dem Gleichgewichtspotential von 0,0 V und +0,4 V, in dem die Ausbildung einer stark adsorbierten Monolage Wasserstoff beobachtet wird. Dieser Prozeß verläuft für eine experimentelle Bestimmung der Rate zu schnell, was gut zu den hier bestimmten geringen Werten von ε_A paßt. Auch die Abnahme des Wertes von ε_A mit wachsender negativer Oberflächenladungsdichte ist physikalisch plausibel. Weiterhin fanden Santos et al.[14] mit einem völlig unterschiedlichen Modellierungsansatz (vgl. die Erläuterungen und Literaturstellen zu diesem Modell in Abschnitt 3.1) einen Wert von $\varepsilon_A < 0,1$ eV beim Gleichgewichtspotential, welcher gleichfalls gut mit dem hier gefundenen Wert von ca. 0,07 eV bei etwa 0,0 V (σ = -11,3 μC cm^{-2}) übereinstimmt. Insgesamt lassen sich die

hier gefundenen Trends und Werte zwar nicht streng durch einen Vergleich mit experimentellen Daten belegen, jedoch erscheinen sie durchaus realistisch und sind vernünftig erklärbar.

4.7 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse für Platin

In diesem Kapitel wurde beschrieben, wie sich mit der EVB-Methode und einem konzeptionell relativ einfachen Modell des Protonentransfers zu Metallelektroden realistische MD-Simulationen der Vollmer-Reaktion an einer Platin (111)-Oberfläche durchführen lassen. Dies erfordert u.a. genügend lange simulierte Zeiten, so daß eine Reaktion innerhalb des Verlaufs der jeweiligen Trajektorie beobachtet werden kann, ein ausreichend großes System, um künstliche Effekte durch die periodischen Randbedingungen zu vermeiden, und eine wirklichkeitsnahe Wiedergabe der Dynamik des Lösungsmittels. Diese Anforderungen lassen sich auf absehbare Zeit nicht mit ab-initio-Simulationstechniken erfüllen, dagegen ist der hier beschriebene Ansatz, der die quantenmechanischen Ideen der Valenzbindungstehorie mit empirischen Kraftfeldern kombiniert, ein geeigneter Weg, die geforderten Fähigkeit zur Beschreibung einer Reaktion mit einem sparsamen Umgang mit den benötigten Rechenzeiten zu kombinieren. So war es möglich, sehr viele, auch durchaus mehrere hundert Picosekunden lange Trajektorien zur Untersuchung des Einflußes der Oberflächenladungsdichte bzw. des Elektrodenpotentials und der Temperatur zu simulieren und auch statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.
Zunächst wurden zahlreiche DFT-Simulationen einfacher Prozesse auf der Metalloberfläche im Vakuum durchgeführt, um die empirischen Parameter der analytischen Kopplungsfunktionen zwischen den Zuständen des Protons in der Lösung und den Zuständen des entladenen Wasserstoffatoms an der Oberfläche sowie innerhalb der beiden Gruppen anzupassen. Das hierbei verwendete Clustermodell für die Metalloberfläche ermöglichte es in Kombination mit bewährten Basissätzen und dem häufig gebrauchten DFT-Funktional B3LYP, durch die Simulation relativ kleiner Systeme Prozesse an der ausgedehnten Metalloberfläche nachzustellen; jedoch lassen sich die so erzielten Ergebnisse sicherlich durch den Einsatz größerer Cluster oder besserer Techniken in Kombination mit modernen Rechnersystemen noch verbessern. Aber auch schon die mit dem vorliegenden Modell erzielten Ergebnisse sind ermutigend, und wie im folgenden Kapitel dieser Arbeit anhand von Silber gezeigt wird, sind die Methodik und die funktionellen Formen der verwendeten analytischen Funktionen auch auf andere Metalle übertragbar.
Für die MD-Simulationen wurde anschließend ein System bestehend aus mehreren atomaren Lagen Platin und einer über 17 Å dicken Schicht flüssigen Wassers auf der (111)-Oberfläche des Metalls verwendet. Die dynamischen Simulationen wurden ausgehend von Konfigurationen aus Gleichgewichtstrajektorien gestartet, bei denen der Protonentransfer-Komplex in einem Bereich des Wassers genügend weit von der Oberfläche gehalten wurde, so daß die hier herrschenden Eigenschaften dem Inneren einer Elektrolytlösung entsprechen. Der weitere Verlauf der Trajektorien wurde dann bis kurze Zeit nach der Vollendung des Protonentransfers zur Oberfläche aufgezeichnet.

Um eine erste Vorstellung vom Verlauf der Reaktion zu bekommen, wurden Einzeltrajektorien bei einer geringen und einer relativ großen negativen Oberflächenladungsdichte in ihrem Verlauf analysiert und verglichen. Es zeigte sich, daß bei -7,5 $\mu C\,cm^{-2}$ nach der Annäherung an die Oberfläche der Protonentransfer-Komplex zuerst einen schwach adsorbierten Zustand in etwa 2,5 bis 3 Å vor der Oberfläche einnimmt, bevor dann nach einiger Zeit der Protonentransfer zum Metall erfolgt. Bei -18,8 $\mu C\,cm^{-2}$ erfolgte dagegen ein vergleichsweise sehr schneller und sofortiger Protonentransfer direkt zur Oberfläche. Im folgenden wurden dann für jeden Wert der zu untersuchenden Parameter – zunächst der Oberflächenladungsdichte, anschließend der Temperatur – eine statistisch signifikante Anzahl von Trajektorien betrachtet und u.a. auch anhand der durch die Untersuchung der Einzeltrajektorien gewonnenen Ideen und Hypothesen ausgewertet.

Als Bereich für die Untersuchung des Einflußes der Oberflächenladungsdichte wurden insgesamt 7 Werte zwischen den schon erwähnten σ = -7,5 $\mu C\,cm^{-2}$ und -18,8 $\mu C\,cm^{-2}$ gewählt. Zwar ist eine völlig eindeutige Zuordnung dieser Werte zu den entsprechenden Elektrodenpotentialen leider nicht möglich, jedoch zeigt eine Abschätzung, daß dieser Bereich etwa +0,15 bis -0,23 V vs. SHE entspricht. Somit ergeben die geringen negativen Oberflächenladungsdichten Potentiale im Bereich zwischen +0,4 und 0,0 V, in dem die Unterpotentialabscheidung einer Monolage Wasserstoff beobachtet wird, wobei die Reaktion so schnell abläuft, daß die entsprechende Rate experimentell nicht bestimmt werden kann. Die stärker negativen Oberflächenladungsdichten liegen dann im Bereich der eigentlichen der Wasserstoffentwicklung, hier würde man experimentell natürlich schon das Vorhandensein der erwähnten Monolage Wasserstoff auf der Oberfläche erwarten, die allerdings vom vorliegenden Modell nicht berücksichtigt werden kann, andererseits erlauben die beobachteten Änderungen im Reaktionsverlauf dennoch interessante Rückschlüsse auf den Mechanismus der hier betrachteten Vollmer-Reaktion.

Die Untersuchung der für die Reaktion benötigten Zeiten für den jeweiligen Wert der Oberflächenladungsdichte ergab insbesondere bei kleinem $|\sigma|$ eine relativ breite Streuung. Dies ist angesichts der Vielzahl der Freiheitsgrade, die beim Gesamtprozeß des Protonentransfers eine Rolle spielen, auch durchaus zu erwarten. Insbesondere bei geringer negativer Oberflächenladungsdichte traten einzelne, sehr lange Trajektorien auf, die bei einer experimentellen, makroskopischen Untersuchung keinen Beitrag zur beobachtbaren Rate liefern würden, hier jedoch bei einer Mittelung über die Zeiten relativ stark ins Gewicht fallen. Daher wurde zur weiteren Auswertung über die Reaktionsraten gemittelt und die entsprechenden Zeiten wurden durch Bildung des Inversen berechnet.

Bei der Betrachtung der Reaktionsraten wurden zwei Bereiche mit unterschiedlicher Charakteristik gefunden. Für die betragsmäßig kleinen Oberflächenladungsdichten, etwa $\sigma > -12\ \mu C\,cm^{-2}$, wächst die Reaktionsrate näherungsweise exponentiell mit dem Betrag von σ, ein Verhalten, daß dem Tafel-Gesetz (Gl. (2.7)) entspricht und für die Protonentransfer-Reaktion zu erwarten war. Dagegen bleibt die Rate im Bereich der stärker negativen Werte von σ näherungsweise konstant. Bei diesen Werten der Oberflächenladungsdichten spielt gleichzeitig die vom Protonentransfer-Komplex vor dem eigentlichen Protonentransfer zum Metall in einem adsorbierten Zustand an der Oberfläche verbrachte Zeit keine wesentliche Rolle mehr. Vielmehr zeigen sowohl die Untersuchung der mittleren Raten als auch der Reaktionszeiten, daß die Kinetik des Transports zur Oberfläche näherungsweise unabhängig von σ ist. Daher kann man schließen, daß die Reaktion in diesem Bereich vom Transport des Protons limitiert wird. Dieser Transport

erfolgt hier nicht im Sinne einer normalen Diffusion, sondern durch eine Kombination von Wanderung im elektrischen Feld, welches im vorliegenden Modell nicht durch gegensätzlich geladene Ionen abgeschirmt wird, und Diffusion. Daher sollte man das kinetische Verhalten der Reaktion in diesem Bereich auch nicht wie gewöhnlich als Diffusionslimitierung bezeichnen.

Damit kann man die Resultate der Untersuchung der Kinetik folgendermaßen deuten: Bei großen Absolutwerten der negativen Oberflächenladungsdichte besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Transport des Protonentransfer-Komplexes zur Elektrode, welcher durch eine Kombination von Grotthuss-Sprüngen und klassischer Diffusion bzw. Migration erfolgt. An der Oberfläche angelangt läuft der eigentliche Protonentransfer zum Metall sehr rasch ab. Geht man zu kleineren Werten von $|\sigma|$, so ändert sich die Rate für den Transportprozeß bis zur Adsorption kaum, dagegen wird die Rate für das Erreichen einer für die Weiterreaktion günstigen Orientierung kleiner. Zum positiven Ende der hier betrachteten Skala von σ hin wird dieser wesentlich durch thermische Fluktuationen angetriebene Prozeß dann zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Dieses Verhalten bei kleinen negativen Oberflächenladungsdichten ähnelt dem von Pecina und Schmickler[11,150,151] vorgeschlagenen Mechanismus für Metalle, die keine guten Katalysatoren darstellen. Nach diesem Modell besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion in der Umorientierung eines Wassermoleküls innerhalb der ersten, direkt adsorbierten Wasserschicht, der dem abschließenden konzertierten Protonentransfer, d.h. dem Übergang eines Protons aus der zweiten Wasserschicht zu diesem Wassermolekül und der praktisch gleichzeitigen Abgabe eines anderen Protons zur Oberfläche, vorausgeht. Nach den Ergebnissen der in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen ist bei den geringen Oberflächenladungsdichten zwar kein solcher konzertierter letzter Reaktionsschritt zu beobachten, da sich der Protonentransfer-Komplex schon in einem schwach adsorbierten Zustand innerhalb der ersten Wasserschicht befindet. Aber die Analyse zeigt definitiv eine charakteristische Zeitspanne, welche in diesem adsorbierten Zustand verbracht wird, während der sich aber noch keine für den Protonentransfer geeignete Orientierung der beteiligten Moleküle eingestellt hat, d.h. dem eigentlichen Protonentransfer zur Oberfläche mit einhergehender Entladung muß auch hier eine Umorientierung innerhalb der ersten Wasserschicht vorausgehen. Damit folgt aus dem EVB-Modell bei kleinem $|\sigma|$ ein schrittweiser Mechanismus aus Adsorption und späterer Umorientierung.

Bei den größten negativen Oberflächenladungsdichten ergibt sich dagegen ein anderes Bild: Der hier gefundene Mechanismus läßt sich als konzertierter Zwei-Protonen-Transfer beschreiben, bei dem der letzte Grotthuss-Schritt, also ein Protonentransfer von einem Molekül aus der zweiten Wasserschicht zu einem, das innerhalb der direkt am Metall adsorbierten Schicht liegt, praktisch simultan mit dem Transfer eines der nahe der Oberfläche befindlichen Protonen aus dem formalen Zundel-Ion zum Metall erfolgt. Im Gegensatz zur eben beschriebenen Situation besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier nicht aus einer Umorientierung. Aus den Untersuchungen des energetischen Verlaufs der Reaktion und des Orientierungsverhaltens von Wasser an Pt(111) lassen sich zwei mit größerer Oberflächenladungsdichte auftretende Effekte identifizieren, die dieses Verhalten begründen:

Einerseits kann bei großem $|\sigma|$ der letzte Schritt zur Oberfläche auch ablaufen, ohne daß die entsprechende O-H-Bindung vollständig zur Oberfläche hin zeigt (vgl. die Diskussion im Text zu den Abb. 4.12, 4.13 und 4.14), und andererseits ändert sich durch die

hohe Oberflächenladungsdichte die mittlere Orientierung der Wassermoleküle der ersten Schicht so, daß an sich schon mehr Wasserstoffatome in Richtung der Oberfläche weisen (vgl. Abb 4.17).
Auch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik in einem Bereich zwischen Raumtemperatur und 350 K für zwei Werte der Oberflächenladungsdichte ergab interessante Ergebnisse. Der Verlauf der Reaktionsraten mit der Temperatur stimmt genügend gut mit dem aus der Sicht der einfachen Reaktionskinetik zu erwartenden exponentiellen Zusammenhang überein, so daß eine Bestimmung der Aktivierungsenergien möglich ist. Die aus entsprechenden Arrhenius-Auftragungen gewonnenen Aktivierungsenergien von etwa 0,13 eV bei -7,5 μC cm^{-2}und 0,07 eV bei -11,3 eV bestätigen die mit anderen theoretischen Methoden gewonnenen Ergebnisse.[14] Da wie oben erwähnt diese Werte von σ in den Bereich der Unterpotentialabscheidung einer Monolage Wasserstoff fallen, die für eine experimentelle Bestimmung ihrer Rate zu schnell verläuft, kann man zumindest sagen, daß weder die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zu den Raten der Reaktion in Abhängigkeit von σ noch die geringen Werte der Aktivierungsenergien den experimentellen Ergebnissen widersprechen.
Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß mittels des EVB-Modells zwar die aus dem quantenmechanischen VB-Modell stammenden diabatischen Zustände in die klassische MD-Simulationstechnik integriert werden können, was neben der bloßen Möglichkeit, chemische Reaktionen zu simulieren, z.B. auch die detaillierte Analysen des Mechanismus der simulierten Vorgänge ermöglicht. Dadurch sind interessante Einblicke in sehr schnelle Prozesse in hoher zeitlicher Auflösung möglich, wie sie auch in diesem Kapitel präsentiert wurden. Jedoch kann durch den Ansatz der klassischen MD der quantenmechanische Tunneleffekt nicht berücksichtigt werden. Beim in diesem Kapitel behandelten Beispiel von Platin zeigen die erhaltenen klassischen Resultate keine sehr hohen Barrieren und insgesamt schnelle Reaktionsverläufe, so daß man annehmen kann, daß ähnlich wie für den Protonentransfer in Wasser (vgl. z.B. Lit.[5] und die Diskussion in Abschnitt 3.2), bei dem die sehr geringe Energiebarriere schon durch die Nullpunktsenergie überwunden werden kann, der Tunneleffekt auch hier größtenteils vernachlässigt werden kann. Höchstens bei sehr geringen Oberflächenladungsdichten und damit einhergehenden größeren Energiebarrieren könnte der Beitrag des quantenmechanischen Tunneleffekts wesentlich werden.

Kapitel 5

Protonentransfer auf Silber

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie das EVB-Modell angepaßt werden mußte, um nach der Simulation des Protonentransfers am sehr gut katalytisch wirksamen Metall Platin auch den eher schlechten Katalysator Silber beschreiben zu können. Hierbei wurde das in Abschnitt 3.3 beschriebene Grunddesign des Modells nicht verändert, insbesondere die Anzahl der diabatischen Zustände und die diesen zugrundeliegenden Bindungsverhältnisse wurden als universal gültig angesehen. Um den Unterschieden in der chemischen Natur von Silber gegenüber Platin gerecht zu werden, mußten aber natürlich die Parameter der entsprechenden Potential- und Kopplungsfunktionen angepaßt werden, und an manchen Stellen war es auch nötig, eine andere funktionelle Form für einige Potentialfunktionen zu wählen.
Im folgenden werden zunächst die Änderungen an den Diagonal- und an den Nicht-Diagonalelementen der Hamilton'schen Matrix beschrieben, wobei nur diejenigen analytischen Potentialfunktionen explizit angegeben werden, deren funktionelle Form oder Parameter für Silber gegenüber der Modellierung von Platin in Kapitel 4 verändert wurden, ansonsten wird auf die entsprechenden Abschnitte in Kapitel 4 verwiesen. Anschließend werden wieder die ab-initio-Rechnungen vorgestellt, die der Neuparametrisierung des Modells für Silber zugrunde liegen und es wird auch kurz auf die Methode des Anpassens der Parameter eingegangen. In einem weiteren Abschnitt werden dann die mit dem Modell durchgeführten MD-Simulationen zu Silber dargestellt.

5.1 Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix für Silber

Die ersten beiden diabatischen Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ beschreiben, wie in den vorausgegangenen Kapiteln genauer erläutert wurde, den Protonentransfer *innerhalb* der wässrigen Phase mittels des Grotthuss-Mechanismus. Viele derjenigen Potentialfunktionen, die zu den zugehörigen Energien H_{11} und H_{22} beitragen, beschreiben Wechselwirkungen, zu denen die Metallatome im System nicht beitragen und sind damit natürlich unabhängig von der Natur des Metalls. Diese sowie z.B. auch die zur Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen der Wassermoleküle in den übrigen Zuständen verwendeten Funktionen

und ihre Parameter wurden daher auch im Fall von Silber beibehalten; die Grundzüge des hierbei zugrundeliegenden Zwei-Zustandsmodells von Walbran und Kornyshev wurden in Abschnitt 3.2 dargestellt, alle Details können Lit.[123] entnommen werden.
Jedoch müssen natürlich wie bei Platin auch Wechselwirkungen des Metalls zu Wasser bzw. dem formalen Hydronium-Ion innerhalb von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ berücksichtigt werden, sobald sich der Protonentransfer-Komplex der Metalloberfläche genähert hat. In der Literatur findet man verschiedene Ansätze für ein Wechselwirkungspotential zwischen Silber und Wasser, als ein ausgefeiltes Beispiel sei das Potential von Siepmann und Sprik[239] genannt. Jedoch existiert meines Wissens in der Literatur bislang kein Potential für die Silber-Hydronium-Wechselwirkungen, wie sie innerhalb des hier entwickelten Modells benötigt werden. Damit war von vornherein klar, daß zum Anpassen eines solchen Potentials entsprechende eigene ab-initio-Rechnungen durchgeführt werden mußten, wie natürlich auch für die von der Natur des Metalls beeinflußten Nicht-Diagonalelemente. Es erschien aber auf jeden Fall sinnvoll, eine konsistente Datengrundlage, d.h. dieselbe ab-initio-Methode, denselben Metallcluster, Basissätze etc., für alle für Silber relevanten Potentialfunktionen im Modell zu verwenden. Daher wurde auch das Silber-Wasser-Potential auf der Basis einer gegenüber Platin etwas abgewandelten funktionellen Form an eigene Daten angepaßt. Die Beschreibung der zugehörigen DFT-Rechnungen und des Anpassens der Parameter erfolgt in Abschnitt 5.3, hier werden zunächst nur die Potentialfunktionen zusammen mit den optimierten Parametern angegeben.
Als funktionelle Form für die Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und Silberatomen wurde sowohl im Fall von H_2O als auch für den H_3O^+-Sauerstoff wie bei Platin wieder die von Spohr[225] eingeführte Funktion verwendet (vgl. Gl. (4.1)):

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{O-Ag}} &= [a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot r) + a_3 \cdot \exp(-a_4 \cdot r)] \cdot f(\rho) + \\ &\quad a_5 \cdot \exp(-a_6 \cdot r) \cdot [1 - f(\rho)]\,, \end{aligned} \tag{5.1}$$

wobei $f(\rho)$ wiederum als

$$f(\rho) = \exp(-a_7 \cdot \rho^2)$$

definiert ist. r bezeichnet den entsprechenden O-Ag-Abstand und ρ die Projektion des Abstandsvektors auf die Metalloberfläche. Die Werte der für Silber optimierten Parameter können sowohl für Wasser als auch das Hydronium-Ion aus Tabelle 5.1 entnommen werden. Allerdings zeigen die ab-inito Rechnungen für Wasser auf Silber (Abschnitt 5.3.1, insbesondere Abb. 5.3(b)), daß die ausschließlich repulsive Potentialform, wie sie von Spohr[225] für die H-Pt-Wechselwirkungen verwendet wurde, für Silber nicht geeignet ist. Stattdessen wird hier eine verschiebbare Morse-Funktion verwendet, vgl. auch Gl. 2.174:

$$V_{\mathrm{H-Ag}} = b_1 \cdot [1 - \exp(-b_2 \cdot (r - b_3))]^2 - b_1. \tag{5.2}$$

Wie üblich bezeichnet r auch hier den Abstand der entsprechenden Atome. Diese Morsefunktion wird ebenfalls zur Beschreibung der Paarwechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen des formalen Hydronium-Ions und den Silberatomen verwendet. Die optimierten Werte der Parameter b_i sind wieder sowohl für Wasser als auch das Hydronium-Ion in Tabelle 5.1 enthalten. Die Funktionen aus Gl. (5.1) und (5.2) werden – mit den entsprechenden Parametern aus Tabelle 5.1 – auch für die Beschreibung der Wechselwirkungen aller übrigen Wassermoleküle außerhalb des Protonentransfer-Komplexes mit den Silberatomen eingesetzt.

$\mathbf{V}_{\mathrm{O_{Wasser}-Ag}}$		$\mathbf{V}_{\mathrm{O_{Hydronium}-Ag}}$		$\mathbf{V}_{\mathrm{H_{Wasser}-Ag}}$		$\mathbf{V}_{\mathrm{H_{Hydronium}-Ag}}$	
a_1	992,61348 eV	a_1	345,16599 eV	b_1	0,0251 eV	b_1	0,4328 eV
a_2	497,02 1/Å	a_2	2,0170 1/Å	b_2	1,0761 1/Å	b_2	1,6148 1/Å
a_3	-128413,01 eV	a_3	-744,84107 eV	b_3	3,4982 Å	b_3	2,1510 Å
a_4	17,306 1/Å	a_4	11,443 1/Å				
a_5	624219,73 eV	a_5	7240948,8 eV				
a_6	4,0420 1/Å	a_6	93,083 1/Å				
a_7	0,021632 1/Å^2	a_7	0,010000 1/Å^2				

Tabelle 5.1: Optimierte Parameter für die O-Ag und H-Ag Wechselwirkungen für Wasser und formale Hydronium-Ionen, vgl. Gl. (5.1) und Gl. (5.2). Für die betreffenden Potentialfunktionen wurde in allen Simulationen ein Cutoff-Wert von 9,8 Å verwendet.

Die zweite Gruppe innerhalb der diabatischen Zustände, d.h. die Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$, beschreiben die Situation nach erfolgtem Protonentransfer: Die bisherige Bindung zwischen dem Kandidaten-Wasserstoffatom H* und dem entsprechenden Sauerstoffatom ist gebrochen, dafür ist das inzwischen neutrale H*-Atom an eines der Metallatome aus der Oberfläche gebunden, die zum Protonentransfer-Komplex gehören. Die übrigen Atome, welche in den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ein formales $H_5O_2^+$-Ion bilden, ergeben in $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ zwei Wassermoleküle. Deren Wechselwirkungen zur Silberoberfläche werden mit denselben Funktionen und Parametern wie für die übrigen Wassermoleküle im System und diejenigen aus den ersten beiden Zuständen modelliert, s.o.
Allerdings müssen darüber hinaus hier auch die bindenden und nicht-bindenden Wechselwirkungen des neutralen Wasserstoffatoms zu Silber sowie die nicht-bindenden Wechselwirkungen zu den benachbarten Wasserstoff- und Sauerstoffatomen definiert werden. Letztere sollten allerdings unabhängig von der Natur des Metalls sein, daher können hier wieder dieselbe analytische Form und die Parameter aus Abschnitt 4.1, vgl. insbesondere Gl. (4.5) und Tabelle 4.2, verwendet werden.
Für die bindenden Wechselwirkungen wird auch für Silber die in Gl. (4.3) gegebene modifizierte Form eines Morse-Potentials verwendet, welche es erlaubt, die hüglige Form der Potentialhyperfläche entlang der Ag(111)-Oberfläche zu beschreiben:

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{H}-M_j} = c_1 \left(1 - \exp\left[-c_2 \left(r - (c_3 + c_4 \rho_{\mathrm{H}^*})\right)\right]\right)^2 - c_5 \\ + \Delta_{\mathrm{H}}(r_z) \cdot c_6 \left(1 - \exp\left(-c_7 \rho_{\mathrm{H}^*}\right)\right)^2, \end{aligned}$$

wobei $\Delta_{\mathrm{H}}(r_z)$ mit Hilfe von $u = \frac{r_z - c_8}{c_9 - c_8}$ als

$$\Delta_{\mathrm{H}}(r_z) = \begin{cases} 1 & r_z \leq c_8 \\ (u^2 - 1)^2 & c_8 < r_z < c_9 \\ 0 & r_z \geq c_9 \end{cases}$$

definiert ist. Wie schon in Abschnitt 4.1 beschrieben, bezeichnet r wieder den Abstand von H* zum jeweiligen Metallatom M_j, ρ_{H^*} die Projektion des zugehörigen Vektors auf die Metalloberfläche und r_z die Länge seiner Komponenten senkrecht zur Oberfläche. Auch wenn die Form der Potentialhyperfläche für die Diffusion von Wasserstoff sich zwischen den (111)-Oberflächen von Platin und Silber sogar qualitativ unterscheidet, vgl.

$\mathbf{V_{H-M_j}}$		$\mathbf{V_{H-M_i}}$ [a]	
c_1	4,473 eV	d_{1M_i}	4,473 eV
c_2	0,95 Å^{-1}	d_{2M_i}	0,95 Å^{-1}
c_3	1,715 Å	d_{3M_i}	1,715 Å
c_4	0,166		
c_5	2,292 eV		
c_6	-0,3 eV		
c_7	3,117 Å^{-1}		
c_8	1,75 Å		
c_9	3,1 Å		

Tabelle 5.2: Parameter der weiteren Potentialfunktionen für Silber, M_j bezeichnet ein Metallatom, zu dem im entsprechenden Zustand $|j\rangle$ eine Bindung existiert, M_i ein anderes Metallatom.

[a]Die Bezeichnungen in dieser Spalte beziehen sich auf Gl. (4.5) (repulsiver Ast einer Morse-Funktion).

Abschnitt 5.3.3, so hat sich die analytische Form dieser Potentialfunktion dennoch als ausreichend flexibel zur Beschreibung beider Fälle erwiesen. Für weitere Details zur Form des Potentials sei auf Abschnitt 4.1 verwiesen. Die zugehörigen Parameter der bindenden und nicht-bindenden H-Ag-Wechselwirkungen wurden wieder anhand der Ergebnisse der weiter unten beschriebenen DFT-Rechnungen optimiert und sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Die Behandlung der Partialladungen und Ladungen im System und innerhalb des Protonentransfer-Komplexes erfolgt im Fall von Silber exakt wie für Platin, d.h. die entsprechenden Beschreibungen und Werteangaben in den Abschnitten 4.1 und 4.3 besitzen auch hier Gültigkeit. Insbesondere findet natürlich auch auf Silber einhergehend mit dem Transfer des Protons aus der flüssigen Phase zur Oberfläche eine Entladung statt, d.h. das in den Zuständen $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ an ein Metallatom gebundene Wasserstoffatom trägt keine Ladung mehr. Auch wird wieder die Gesamtladung des Systems erhalten, in dem die Überschußladung von +1e in den diabatischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ durch eine entsprechende Gegenladung auf der Metalloberfläche neutralisiert wird. Ebenso macht die geänderte Ladungsverteilung zwischen den beiden genannten Gruppen von Zuständen eine zweimalige Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen im System nötig. Die Berechnung der auftretenden Kräfte erfolgt gleichfalls exakt wie bei Platin, alle Angaben hierzu sind in Abschnitt 4.3 enthalten.

Wie bei Platin kann auch bei Silber davon ausgegangen werden, daß die Schwingungsfreiheitsgrade der Metallatome keinen wesentlichen Einfluß auf die betrachteten Vorgänge auf der Oberfläche haben. Weiterhin ist hier ebenfalls nicht mit Rekonstruktionsvorgängen an der Oberfläche zu rechnen. Daher wird auch bei Silber auf ein explizites Metall-Metall Wechselwirkungspotential verzichtet, stattdessen werden die Silberatome in ihrem experimentellen Gleichgewichtsabstand von 2,884 Å festgehalten. Somit sind nun die Form und die zugehörigen Parameter der zur Berechnung der diabatischen Energien H_{11} bis H_{99} nötigen Wechselwirkungsterme bestimmt. Für die hier nicht explizit genannten Potentiale gilt wie oben erwähnt, daß sie mit den bei Platin verwendeten identisch sind und die entsprechende Beschreibung in Kapitel 4 zu finden ist.

5.2 Nicht-Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix

Die Struktur der Hamilton'schen Matrix des EVB-Modells, Gl. (4.6), hängt nur von der Definition der diabatischen Zustände ab und ist somit insbesondere unabhängig von der Natur des Metalls. Weiterhin zeigte sich beim Anpassen der Parameter der Kopplungsfunktionen an die Ergebnisse der DFT-Rechnungen auf Silber, daß die in Abschnitt 4.2 für Platin eingeführten funktionellen Formen genügend flexibel sind, um auch die Eigenschaften von Silber beim Protonentransfer wiederzugeben. Eine genauere Diskussion des Vorgehens und der beim Anpassen erzielten Resultate erfolgt dann anhand der Ergebnisse der DFT-Rechnungen in Abschnitt 5.3. Um das Modell jedoch transparent und nachvollziehbar zu beschreiben, werden an dieser Stelle die Parameter der wesentlichen Kopplungsfunktionen im Überblick angegeben; da wie erwähnt die analytischen Formen der Funktionen unverändert bleiben konnten, wäre es eigentlich nicht nötig, diese nochmals anzugeben. Um jedoch dem daran interessierten Leser ein ständiges Blättern zu ersparen, werden die entsprechenden Funktionen in unmittelbarer Nähe zu den Wertetabellen wiederholt, für eine genauere Beschreibung der Funktionsweise der Kopplungen wird aber auf Abschnitt 4.2 verwiesen.
Wie dort genauer ausgeführt, können die Nicht-Diagonalelemente der Matrix nach ihrer Funktion in drei Gruppen eingeteilt werden. Die erste davon umfaßt H_{12}, welches den Protonentransfer innerhalb der flüssigen Phase ermöglicht. Diese Funktion ist einschließlich ihrer Parameter komplett unabhängig von der Natur der Elektrodenoberfläche, daher gelten die hierzu in Abschnitt 4.2 gemachten Angaben hier unverändert.
Die zweite Gruppe besteht aus H_{ij}, $3 \leq i, j \leq 9$, diese Nicht-Diagonalelemente koppeln die Zustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ miteinander, so daß insbesondere eine Diffusion des entladenen Wasserstoffatoms über die Metalloberfläche ermöglicht wird. Weiterhin beeinflussen diese Funktionen über die Adsorptionsenergie des entladenen Wasserstoffatoms indirekt auch den eigentlichen Protonentransfer zur Metalloberfläche, daher liegt hier natürlich eine starke Abhängigkeit von der chemischen Natur der Oberfläche vor. Im folgenden bezeichne H^* wieder das Kandidaten-Wasserstoffatom und M_i dasjenige Metallatom, an welches es im Zustand $|i\rangle$ gebunden ist.
Damit läßt sich die Abhängigkeit der Kopplungsfunktion von den jeweiligen Abständen durch die in Gl. (4.7)

$$r_{sum,1} = r_{H^*-M_i} + r_{H^*-M_j}$$

und Gl. (4.8)

$$x(r_{sum,1}) = \frac{r_{sum,1} - r_{max,1}}{r_{lim,1} - r_{max,1}}.$$

eingeführten Variablen beschreiben. Die eigentliche Kopplung als Funktion von $x(r_{sum,1})$ lautet dann nach Gl. (4.9)

$$H_{ij} = \Lambda_1 \cdot \left(x^2 - 1\right)^2,$$

wobei für $r_{sum,1} > r_{lim,1}$ oder $r_{sum,1} < r_{max,1} - (r_{lim,1} - r_{max,1})$ das Element $H_{ij} = 0$ gesetzt wird. Die Werte der empirischen Parameter Λ_1, $r_{max,1}$ und $r_{lim,1}$ sind in Tabelle 5.3 angegeben.

$\mathbf{H_{ij}}$		$\mathbf{H_{2i}}$	
Λ_1	-0,497 eV	Λ_2	-1,319 eV
		ι_1	0,444
$r_{max,1}$	3,752 Å	$r_{max,2}$	5,606 Å
$r_{lim,1}$	4,9 Å	$r_{lim,2}$	8,3 Å
		γ	0,3378
		ι_2	0,587 Å
		ι_3	19,991
		ι_4	0,04426
		α_0	116,0°
		β_{ang}	29,28°
		c_{H}	1,36 Å
		c_{O}	1,36 Å

Tabelle 5.3: Parameter der Nicht-Diagonalelemente (Kopplungen) für Silber, $i,\ j = 3 \ldots 9$.

Die Kopplungsfunktionen der dritten Gruppe, H_{2i}, $3 \leq i \leq 9$, sind von zentraler Bedeutung für das Modell, da sie für den Protonentransfer zwischen der wässrigen Phase und der Metalloberfläche verantwortlich sind. Wie in Abschnitt 4.2 ausgeführt wird, erfordert die Vielzahl an Freiheitsgraden, die diesen Prozeß beeinflussen können, eine relativ komplexe analytische Form der Funktion. Dies hat auch zur Folge, daß eine ganze Reihe von Atomen aus dem Protonentransfer-Komplex eine unmittelbare Rolle für H_{2i} spielen:
Wie bisher schon bezeichne H^* das Kandidaten-Wasserstoffatom, O^* sei dann dasjenige Sauerstoffatom, an welches es in den ersten beiden diabatischen Zuständen gebunden ist. Weiterhin werden H_1 und H_2 zur Bezeichnung der beiden weiteren Wasserstoffatome gebraucht, welche zusammen mit H^* und O^* in Zustand $|2\rangle$ ein formales $\mathrm{H_3O^+}$-Ion bilden. M_i wird wieder für dasjenige Metallatom verwendet, an welches H^* im Zustand $|i\rangle$ gebunden ist.
Auch hier müssen zunächst die relevanten Variablen definiert werden, es sind dies die Symmetrievariable (Gl. (4.10))

$$Q_{sym,2} = r_{\mathrm{O}^*-\mathrm{H}^*} - r_{M_i-\mathrm{H}^*}$$

für die Lage von H^* zwischen O^* und M_i, weiterhin analog zur oben gebrauchten Variablen $r_{sum,1}$

$$r_{sum,2} = r_{\mathrm{O}^*-\mathrm{H}^*} + r_{M_i-\mathrm{H}^*}$$

und für die Verbiegung des $\mathrm{H_3O^+}$-Ions gegenüber seiner idealen Geometrie

$$Q_{ang,2,j} = \frac{\alpha_j - \alpha_0}{\beta_{ang}},$$

wobei α_j für den Winkel der Atome H^*, O^* und H_j ($j = 1, 2$) und α_0 für den entsprechenden Gleichgewichtswert steht. Für ein Atom Y bezeichne ρ_Y wieder die Länge der Projektion des $M_i - Y$-Vektors auf die Ag(111) Oberfläche.
Die eigentliche Kopplungsfunktion besteht aus verschiedenen Faktoren, diese sind im einzelnen:

- Die Abhängigkeit von Symmetrie und Oberflächenabstand, mit $Q_* = \frac{Q_{sym,\,2}}{r_{sum,\,2}(1-\iota_1)}$ ist

$$\sigma(Q_{sym,\,2},\, r_{sum,\,2}) = \gamma \left({Q_*}^4 + \frac{\iota_2}{r_{sum,\,2}} \right) \cdot \left({Q_*}^2 - 1 \right)^2 .$$

- Eine Dämpfungsfunktion, mit der Hilfsvariablen $x = \frac{r_{sum,\,2} - r_{max,\,2}}{r_{lim,\,2} - r_{max,\,2}}$ ist diese als

$$\Delta_2(r_{sum,\,2}) = \iota_3 \left(x - 3/2\right) \left(x - 1\right) \cdot \left(x^2 - 1\right)^2$$

  definiert.

- Die Verbiegung gegenüber der perfekten H_3O^+-Geometrie über

$$\Theta(Q_{ang,\,2,\,j}) = \frac{1}{\iota_4} \left(Q^4_{ang,\,2,\,j} + \iota_4 \right) \cdot \left(Q^2_{ang,\,2,\,j} - 1 \right)^2 .$$

- Die atomare Struktur oder Unebenheit der Metalloberfläche durch

$$\Upsilon(\rho_{\mathrm{H}^*},\, \rho_{\mathrm{O}^*}) = \left[\left(\frac{\rho_{\mathrm{H}^*}}{c_{\mathrm{H}}} \right)^2 - 1 \right]^2 \cdot \left[\left(\frac{\rho_{O^*}}{c_O} \right)^2 - 1 \right]^2 ,$$

Damit wurde die eigentliche Kopplungsfunktion als (siehe Gl. (4.13))

$$\begin{aligned} H_{2i} \;\; = \;\; & \Lambda_2 \cdot \sigma(Q_{sym,\,2},\, r_{sum,\,2}) \cdot \Delta_2(r_{sum,\,2}) \cdot \\ & \Theta(Q_{ang,\,2,\,1}) \cdot \Theta(Q_{ang,\,2,\,2}) \cdot \Upsilon(\rho_{\mathrm{H}^*},\, \rho_{\mathrm{O}^*}). \end{aligned}$$

definiert. H_{2i} wird zu Null gesetzt, falls eine der folgenden Bedingungen eintritt:

$$\rho_{\mathrm{H}^*} > c_{\mathrm{H}}; \quad \rho_{\mathrm{O}^*} > c_{\mathrm{O}}; \quad r_{sum,\,2} > r_{lim\,2}; \quad r_{sum,\,2} < r_{max,\,2} - (r_{lim,\,2} - r_{max,\,2}); \quad |Q_*| > 1; \quad |Q_{ang,\,2,\,j}| > 1$$

Die zugehörigen empirischen Parameter sind Λ_2, γ, ι_1, ι_2, ι_3, ι_4, $r_{lim,\,2}$, $r_{max,\,2}$, α_0, β_{ang}, c_{H} und c_{O}; ihre neuen Werte für Silber sind in Tabelle 5.3 enthalten.
Wie weiter oben schon erwähnt, sind die im Modell verwendeten Partialladungen für Silber und Platin identisch, die Werte können Tabelle 4.4 entnommen werden; auch die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen und der Kräfte im EVB-Schema erfolgt auf genau dieselbe Art und Weise, daher sei an dieser Stelle nur nochmals auf Abschnitt 4.3 verwiesen.
Damit sind alle Elemente der Hamilton'schen Matrix für Silber spezifiziert. Bevor allerdings in Abschnitt 5.4 auf die mit dem Modell durchgeführten MD-Simulationen zum Protonentransfer auf Ag(111) eingegangen wird, folgt zunächst eine Beschreibung der der Parametrisierung des Modells zugrundeliegenden DFT-Daten und der Anpassung der Modellparameter, wobei auch ein Vergleich zu den entsprechenden Daten bei Platin gezogen wird.

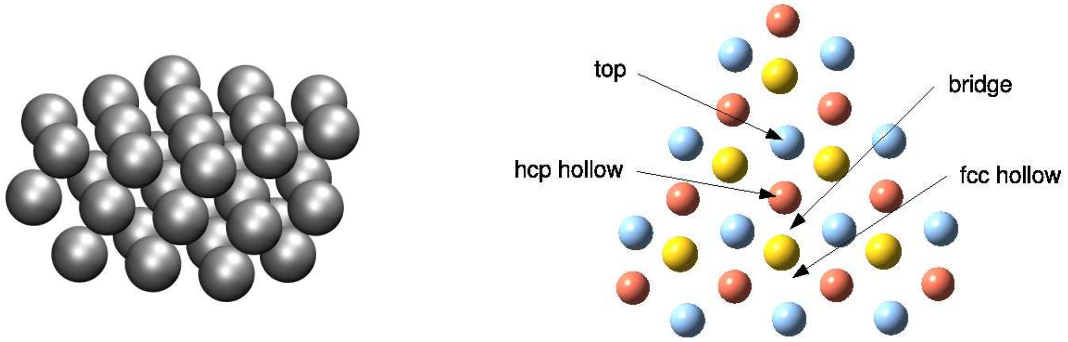
5.3 Ab-initio Simulationen und Anpassen eines Kraftfeldes für Silber

Um das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und zunächst für Platin parametrisierte EVB-Modell auch für MD-Simulationen an Silber anwenden zu können, benötigt man ein empirisches Kraftfeld, welches zumindest die Wechselwirkungen der Metalloberfläche mit folgenden drei Spezies beschreiben kann: Wasser, dem Hydronium-Ion (H_3O^+) und einem Wasserstoff-Atom. Da die mittels DFT-Rechnungen zu gewinnenden Daten dem primären Ziel des Anpassens eines solchen Kraftfeldes dienen, unterscheidet sich das Vorgehen hier in gewisser Weise von dem bei einer reinen ab-initio-Studie. Bei einer solchen, die dazu dient, die auftretenden Wechselwirkungen und Geometrien z.B. für ein formales H_3O^+-Ion auf Silber mit ab-inito-Rechnungen möglichst realistisch zu charakterisieren, würde man natürlich auch der Änderung des Adsorptionsverhaltens etc. beim Hinzufügen einer einfachen Solvathülle aus beispielsweise einem, zwei usw. Molekülen besondere Aufmerksamkeit widmen, um auf das Verhalten an der Grenzfläche zwischen wässriger Phase und Metall schließen zu können, vgl. etwa Lit.[230] Die Aufgabe hier besteht jedoch wie gesagt zuvorderst darin, ein entsprechendes empirisches Kraftfeld zu generieren, in dem ein existierendes Modell erweitert wird, innerhalb dessen z.B. die Wasser-Hydronium-Wechselwirkungen schon definiert sind. D.h. es müssen hier nur die Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle zur Oberfläche bestimmt werden, während die Solvatation schon im Kraftfeld enthalten ist und aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen Studien auch möglichst unverändert bleiben sollte. Daher werden im folgenden nur nicht-solvatisierte Moleküle betrachtet.

Um die entsprechenden Daten zu erhalten, wurde eine Reihe von ab-initio Rechnungen auf Silber-Clustern verschiedener Größe durchgeführt, welche wieder die (111)-Oberfläche des Metalls modellieren. Um dabei weiterhin möglichst konsistent zu den in Kapitel 4 für Platin vorgestellten Daten zu bleiben, wurde hier dasselbe Austausch-Korrelationsfunktional, also das hybride B3LYP-Funktional[56,61] und dieselben Basissätze, d.h. wieder der Pople-Basissatz 6-31G(d,p)[84,233] für die Sauerstoff- und Wasserstoffatome, sowie der Los Alamos Basissatz LanL2DZ[95–98] mit effektivem Kernpotential (ECP) für die Silberatome verwendet, siehe auch Abschnitt 2.2.6. Wie für die Studie an Platin wurde auch für Silber das Standard-Programmpaket Gaussian 03[63] eingesetzt. Beim Vergleich der Ergebnisse mit in der Literatur publizierten Daten sollte man beachten, daß der LanL2DZ-Basissatz mit ECP, wie er in Gaussian verwendet wird, die Elektronen aus der 4s, 4p, 5s und 4d Schale explizit behandelt, während die übrigen Elektronen durch das ECP beschrieben werden.[98] Damit werden für jedes neutrale Silberatom 19 Elektronen explizit berücksichtigt, im Gegensatz zum Vorgehen in Lit.,[230,240] wo für einige Atome aus der ersten Lage des Clusters 11 Elektronen und sonst nur 1 Elektron explizit behandelt wurden.

Um einen Ausgangspunkt für die nähere Untersuchung der PES der jeweiligen Systeme zu finden, wurden für ein Wasserstoffatom, ein Wassermolekül und ein Hydronium-Ion jeweils die optimierten Geometrien und Energien für verschiedene Adsorptionsplätze bestimmt. Um die Geometrieoptimierungen zu beschleunigen und gleichzeitig den Einfluß der Clustergröße zu untersuchen, wurden entsprechende Rechnungen auf einem einlagigen Cluster mit 12 Atomen, einem zweilagigen Cluster mit 22 Atomen (12/10) und zwei dreila-

gigen Clustern mit 28 Atomen (12/10/6) bzw. 35 Atomen (14/13/8) durchgeführt, wobei die Ergebnisse der kleineren Cluster als Ausgangspunkt für die nächstgrößeren verwendet wurden. Ab dem 28-atomigen Cluster sollten die Ergebnisse als ziemlich zuverlässiges Modell für die Ag(111)-Oberfläche dienen können,[230] wobei die endliche Clustergröße allerdings auch in diesen Bereichen u.U. dazu führen kann, daß Abweichungen vom Verhalten der ausgedehnten Oberfläche auftreten können. Abb. 5.1(b) zeigt den Silbercluster mit 28 Atomen, der für die meisten Rechnungen verwendet wurde, wobei die einzelnen Schichten durch die Farben unterschieden werden und die verschiedenen Adsorptionsplätze auf der ersten Schicht entsprechend markiert sind.



(a) (b)

Abbildung 5.1: Zwei der für die DFT-Rechnungen verwendeten Silbercluster, a) Ag_{35} in Seitenansicht, b) Ag_{28} von oben mit den der (111)-Oberfläche entsprechenden Adsorptionsplätzen, blau: oberste Schicht, rot: zweite Schicht, gelb: dritte Schicht.

Während der Geometrieoptimierungen wurden alle Silberatome auf ihren Positionen festgehalten, die Geometrie der Cluster entspricht einem kleinsten Silber-Silber-Abstand von 2,884 Å, wie er experimentell für einen ausgedehnten Silber-Kristall gefunden wird. Falls nicht explizit erwähnt, wurden die Adsorptionsenergien nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Adsorbat+Cluster}} - E_{\text{Cluster, Vakuum}} - E_{\text{Adsorbat, Vakuum}}. \tag{5.3}$$

5.3.1 Wasser auf Silber(111)

5.3.1.1 Adsorption eines einzelnen Wassermoleküls

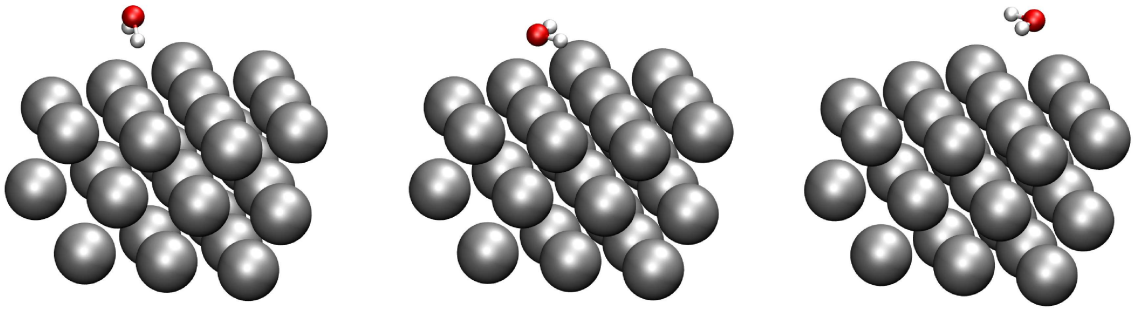
Die Aufgabe, eine optimierte Geometrie für ein auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen der Silberoberfläche befindliches Wassermolekül zu bestimmen, erwies sich als schwierig und zeitaufwendig. Derartige Probleme wurde auch von anderen Autoren berichtet,[230] die Hauptursache ist wahrscheinlich in der flachen Potentialhyperfläche für die Ausrichtung des Wassermoleküls zu suchen, die es den Optimierungsalgorithmen der ab-initio Programmpakete schwierig macht, ein eindeutiges Minimum zu finden, vgl. auch Abb. 5.3(b) und den zugehörigen Text weiter unten.

Position	on-top		fcc hollow	hcp hollow
Quelle	E_{ads} [eV]	α [°]	E_{ads} [eV]	E_{ads} [eV]
Ag_{28} (eigene Berechnung)	-0,35[a] / -0,35[b]	-[c]	-0,26[b]	
Lit.[230] (MP2, Clustermodell)	-0,35 [bd] / -0,30 [be]	-		
Lit.[241] (DFT, PW92, periodische Metallagen)	-0,18	81	-0,13	-0,14
Lit.[242] (DFT, BLYP, periodische Metallagen)	-0,53	60		
Lit.[243] (DFT, PBE, periodische Metallagen)	-0,2	107		

Tabelle 5.4: Adsorptionsenergie E_{ads} und Winkel α des Molekül-Dipolvektors zur Oberflächennormalen für Wasser auf Silber (111) an verschiedenen Adsorptionsplätzen sowie Vergleich zu Studien aus der Literatur.

[a] voll relaxiert
[b] Bei einem erzwungenen Winkel von $\alpha = 90°$
[c] Vgl. die Diskussion im Text
[d] nicht relaxiert, Ag_{28}
[e] nicht relaxiert, Ag_7

Tabelle 5.4 zeigt die mittels des Clustermodells und der Kombination B3LYP/LanL2DZ/6-31G(d,p) ermittelten Adsorptionsenergien für verschiedene mögliche Plätze auf der Oberfläche im Vergleich zu Literaturwerten. Die in der Literatur zu findenden Untersuchungen stimmen i.a. darin überein, daß der bevorzugte Adsorptionsplatz für Wasser die on-top Position sein sollte, was auch durch die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen bestätigt wird. Da in der Literatur weiterhin beschrieben wird, daß der Einfluß der Relaxation der internen Freiheitsgrade des Wassermoleküls sowie der Orientierung zur Oberfläche nur von geringerer Bedeutung ist,[230] wurde auch eine Reihe von Optimierungsrechnungen durchgeführt, bei denen eine parallele Ausrichtung der Molekülebene des Wassers zur Oberfläche erzwungen wurde. Auf diese Art lassen sich die bei der Optimierung auftretenden Probleme durch die flache Potentialhyperfläche vermindern. In Abb. 5.2 sind zwei Beispiele für auf diese Art optimierte Strukturen zusammen mit der voll relaxierten Struktur on-top gezeigt. In diesem Fall ergibt sich sowohl für die voll relaxierte als auch für die parallele Struktur eine Adsorptionsenergie von 0,35 eV, wobei sich aber die jeweils gefundenen Gleichgewichtsabstände des Sauerstoffatoms von der Oberfläche wesentlich unterscheiden, für die voll relaxierte Struktur, bei der beide Wasserstoffatome zur Oberfläche zeigen, findet man 3,47 Å, bei der erzwungenen parallelen Orientierung dagegen 2,83 Å. Die Tatsache, daß hier mehrere Strukturen mit praktisch gleicher Energie existieren, macht die Schwierigkeiten bei der Bestimmung einer eindeutigen optimierten Geometrie nochmals klar.
Wie man aus den Zahlen in Tabelle 5.4 leicht ersehen kann, findet sich in der Literatur ein ziemlich weiter Bereich von Werten für die Adsorptionsenergie von Wasser auf Ag(111), offensichtlich existiert hier eine starke Abhängigkeit vom benutzten Modellsystem und der jeweiligen ab-initio-Methode. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den Werten überein, die von Paredes Olivera et al. mittels MP2-Rechnungen ebenfalls auf einem endlichen Clustermodell erhalten wurden. Die Adsorptionsenergien,



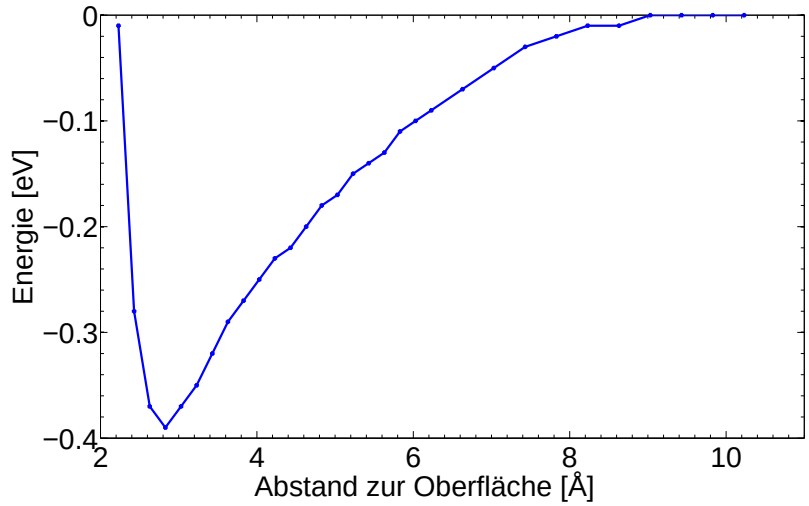
(a) on-top (b) on-top, parallel (c) fcc hollow

Abbildung 5.2: Wassermolekül auf einem 28-atomigen Silbercluster a) on-top, voll relaxiert, b) und c) Molekülebene in während der Optimierung erzwungener paralleler Lage zur Oberfläche, on-top bzw. fcc hollow, vgl. auch Tabelle 5.4.

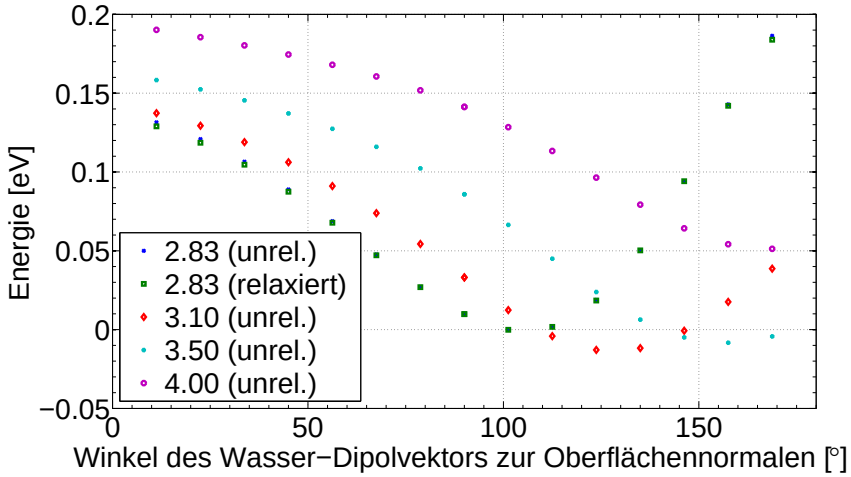
die mit periodischen DFT-Rechnungen gefunden wurden,[241,243] sind meist etwas geringer, wobei andererseits Izvekov und Voth[242] ebenfalls mit einem periodischen DFT-Ansatz einen bedeutend größeren Wert gefunden haben. Die Gründe für die doch ziemlich starken Abweichungen zwischen diesen Energiewerten, die alle mit periodischen DFT-Rechnungen erhalten wurden, liegen wahrscheinlich in den technischen Details der jeweiligen Rechnungen verborgen. Insgesamt gibt es, was den optimalen Adsorptionsplatz und den Neigungswinkel des Wassermoleküls angeht, trotz einiger Abweichungen doch eine durchaus vernünftige Übereinstimmung zwischen den hier durchgeführten Rechnungen und den – mit beiden Ansätzen berechneten – Daten aus der Literatur.

5.3.1.2 Weitere Erkundung der PES und Anpassen der Potentialparameter

Ausgehend von den eben beschriebenen, optimierten Konfigurationen wurde die Potentialhyperfläche von Wasser auf der Ag(111)-Oberfläche auf verschiedenen Wegen weitergehend erkundet: Der Sauerstoff-Silber-Abstand wurde in on-top Position variiert, hierbei wurde durchgehend eine parallele Orientierung des Moleküls zur Oberfläche beibehalten, die hieraus resultierende Potentialkurve ist in Abb. 5.3(a) gezeigt. Weiterhin wurde auch die Orientierung des Moleküls variiert, hierzu wurde für verschiedene O-Ag-Abstände systematisch der Winkel zwischen dem Molekül-Dipolvektor und der Oberflächennormalen in einem Bereich von 0 bis 180° verändert, das entsprechende Diagramm ist in Abb. 5.3(b) gezeigt.
Zunächst kann man feststellen, daß die Energiewerte in Abb. 5.3(b) insgesamt nur über einen relativ engen Energiebereich von etwa 0,22 eV variieren, dennoch zeigen die Kurven einen klaren Trend. Die Minima der Kurven bewegen sich für größere O-Ag-Abstände zu größeren Winkeln hin, die Gradzahlen für die niedrigste Energie beginnen bei etwa 100°, d.h. einer fast parallelen Ausrichtung zur Oberfläche bei einem Abstand von 2,83 Å, und erreichen etwa 160°, also eine fast senkrecht zur Oberfläche weisende Ausrichtung, bei einem Abstand von 3,50 Å. Dabei liegen die jeweiligen Energieminima in etwa gleich tief, was die weiter oben getroffene Aussage stützt, daß die Poentialhyperfläche insgesamt sehr



(a)



(b)

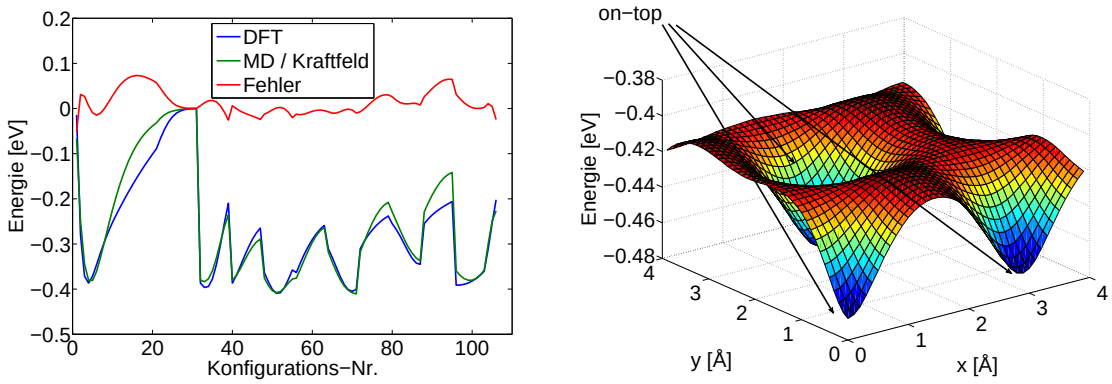
Abbildung 5.3: Wassermolekül auf einem 28-atomigen Silbercluster, a) Scan der potentiellen Energie als Funktion des Silber-Sauerstoff-Abstandes bei fixierter interner Geometrie des Moleküls und paralleler Orientierung der Molekülebene zur Oberfläche, vgl. Abb. 5.2 b), b) Scan der potentiellen Energie über dem Winkel des Molekül-Dipolvektors zur Oberflächennormalen für verschiedene O-Ag-Abstände, interne Freiheitsgrade relaxiert und nicht-relaxiert. Alle Abstände in Å.

flach ist und damit ein absolutes Energieminimum nur sehr schwer zu bestimmen ist.

Zusätzlich zu den eben geschilderten Wegen wurde die Wasser-Silber PES auch in vertikaler Richtung zur Oberfläche weiter untersucht, indem ein starres Wassermolekül auf zehn verschiedene Positionen auf der Oberfläche verschoben und die entsprechende Energie berechnet wurde. Somit standen am Ende für 106 verschiedene Konfigurationen Werte der elektronischen Gesamtenergie zur Verfügung, die zum Anpassen der Parameter der analytischen Potentialfunktionen (Gl. (5.1) und (5.2)) verwendet werden konnten.

Wie schon in Abschnitt 5.1 erwähnt, wurde die funktionelle Form, welche von Spohr[225] für Platin-Sauerstoff-Wechselwirkungen eingeführt wurde, auch für die Ag-O-Wechselwirkungen hier verwendet, siehe Gl. (5.1). Jedoch kann man aus Abb. 5.3(b) deutlich erkennen, daß eine ausschließlich repulsive Form des Potentials, wie sie von Spohr[225] für die Pt-H-Wechselwirkungen verwendet wurde, vgl. Gl. (4.2), hier nicht geeignet ist. Daher wurde für die Ag-H-Wechselwirkungen eine verschiebbare Morse-Funktion gewählt, zu deren funktioneller Form siehe Gl. (5.2).
Zum Anpassen der Parameter wurde ein System bestehend aus einer Metallschicht aus sechs atomaren Lagen Silber mit einer (111)-Oberfläche und einem Wassermolekül aufgesetzt. Die Silberatome wurden auf ihren Gleichgewichtspositionen für einen ausgedehnten Silberkristall festgehalten, d.h. mit einem dem experimentellen Wert entsprechenden gegenseitigen Abstand von 2,884 Å. Die Metallschicht wurde in eine genau passende tetragonale Simulationsbox von 23,07 x 19,98 x 80,00 $Å^3$ eingebettet, weiterhin wurden in alle drei Raumrichtungen periodische Randbedingungen verwendet. Diese Systemgröße sollte in Verbindung mit einem Cutoff-Wert von – wie bei Platin – 9,8 Å für beide Potentialterme genügend groß sein, so daß künstliche Wechselwirkungen zwischen den periodischen Bildern ausgeschlossen sind.
Für die Optimierungsläufe wurde eine spezielle Bibliothek entwickelt, die es einerseits erlaubt, die Routinen zur Berechnung der potentiellen Energie aus dem MD-Simulationsprogramm einzusetzen, um die dem jeweiligen Kraftfeld und den vorgegebenen Parametern entsprechende potentielle Energie des Systems für eine beliebige Serie einzulesender Koordinaten zu bestimmen, ohne den Integrationsalgorithmus zu verwenden. Andererseits kann diese Bibliothek an das numerische Programmpaket MATLAB® gekoppelt werden, welches dann die Kraftfeldparameter (oder eine beliebige Untermenge davon) variabel vorgeben kann und als Rückgabewert die Summe der quadrierten Abweichungen zwischen den ab-inito- und Kraftfeldenergiewerten erhält. Hierbei können die einzelnen Konfigurationen zusätzlich unterschiedlich gewichtet werden. Somit können die diversen mehrdimensionalen Optimierungsalgorithmen, welche in MATLAB zur Verfügung stehen, benutzt werden, um einen optimalen Parametersatz für das jeweilige Kraftfeld zu bestimmen.
Als Optimierungsalgorithmen für die mehrdimensionale Parametersuche wurden sowohl der Nelder-Mead Simplex Algorithmus, wie er in der MATLAB *fminsearch* Funktion implementiert ist, als auch ein sogenannter genetischer Algorithmus, die Evolutionsstrategie mit Anpassung der Covarianz-Matrix (*Evolution Strategy with Covariance Matrix Adaptation*, CMA-ES),[244–246] verwendet. Neben dem speziellen Optimierungsverfahren erlaubt es letzterer, den Wertebereich der Parameter auf physikalisch sinnvolle Werte einzugrenzen.
Entsprechend dem eben skizzierten Verfahren wurde das Wassermolekül während der Optimierung in jeder Iteration jeweils einmal an alle Positionen bewegt, die den 106 Konfigurationen entsprechen, zu denen Energiewerte aus den DFT-Rechnungen vorlagen. Die dabei verwendete interne Geometrie des Wassermoleküls entsprach ebenfalls der des ab-inito Wassers. Wie eben beschrieben wurde für jede Konfiguration aus den potentiellen Energiewerten des Kraftfeldes und den hinterlegten DFT-Werten die Differenz gebildet, quadriert, aufsummiert und die Summe zur Optimierung verwendet.
Die entsprechenden optimierten Parameter sind in Tabelle 5.1 enthalten. Die sich letztlich für diesen optimierten Parametersatz ergebende Kurve, welche die DFT- und Kraftfeldenergiewerte zusammen mit ihrer Differenz für jede Konfiguration zeigt, kann Abb. 5.4

entnommen werden. Zusätzlich enthält diese Abbildung auch eine zweidimensionale Energiehyperfläche für das Kraftfeld, für welche der Wasser-Silber-Abstand in der jeweiligen Position auf der Oberfläche optimiert wurde.



(a) (b)

Abbildung 5.4: Wasser auf Silber (111), Kraftfeld mit optimierten Parametern, siehe Tabelle 5.1. a) Vergleich DFT-Kraftfeld für alle 106 DFT-Konfigurationen, vgl. Text. b) 2-D PES für Wasser auf Ag(111) mit dem Kraftfeld berechnet, hierbei wurde die z-Koordinate optimiert.

Obwohl einige Abweichungen zwischen den DFT-Daten und den Energien aus dem optimierten Kraftfeld offensichtlich sind, erscheint die Übereinstimmung insgesamt doch recht gut zu sein. Die größten Abweichungen treten für Konfigurationen auf, in denen das Wassermolekül relativ weit von der Oberfläche entfernt ist und liegen offensichtlich im unterschiedlichen Verhalten der Sauerstoff-Silber Potentialfunktion, Gl. (5.1), im Vergleich zu den DFT-Daten für solche größeren Abstände von der Oberfläche begründet. Diese Unterschiede sollten keine kritischen Auswirkungen auf die MD-Simulationen haben. Weiterhin bleibt der Absolutwert der Abweichungen für jede Konfiguration unter 0,1 eV, was trotz der insgesamt flachen PES als durchaus akzeptabel angesehen werden kann.

5.3.2 Wechselwirkungen zwischen Hydronium-Ionen und Silber

Wie im Fall von Wasser wurde auch für das Hydronium-Ion zunächst eine Geometrieoptimierung eines einzelnen Adsorbats für verschiedene Positionen auf der Oberfläche durchgeführt. Ausgehend von den so gewonnenen Geometrie- und Energiedaten wurde dann die Potentialhyperfläche des Ions auf der Silberoberfläche genauer untersucht, um genügend Daten für das Anpassen der benötigten Kraftfeldparameter zu gewinnen.

5.3.2.1 Adsorption eines einzelnen Hydroniumions

Wie weiter oben schon diskutiert wurde, stand bei dieser Studie die Gewinnung von geeigneten Daten zum Anpassen des empirischen Kraftfeldes im Vordergrund, daher wurde hier absichtlich auf die Berücksichtigung von Solvatationseffekten, die z.B. in Lit.[230,240] ausführlich untersucht und diskutiert wurden, verzichtet. Was die Adsorption eines ein-

Adsorptionsplatz	on-top	fcc hollow	hcp hollow	bridge
E_{ads} [eV] (diese Arbeit)	-2,06	-2,15	-2,12	-2,17
E_{ads} [eV] Lit.[230,240]	-2,34	-2,46	-2,43	-2,34
Abstand O-Oberfläche [Å] (diese Arbeit)	3,00	2,85	2,92	3,02
Abstand O-Oberfläche [Å] Lit.[230,240]	2,81	2,70 [a]	2,78	2,87
Partialladung des H_3O^+-Ions [a.u.] (diese Arbeit)	0,80	0,79	0,80	0,73
Partialladung des H_3O^+-Ions [a.u.] Lit.[240]	0,90	-	0,86	0,71

Tabelle 5.5: Adsorptionsenergie E_{ads}, Abstand des Sauerstoffatoms zur Oberfläche und Partialladung auf dem Adsorbat nach Mulliken für ein Hydroniumion auf Silber, Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturwerten; zu den Unterschieden in der Geometrie des Adsorbates im Vergleich mit Lit.[230,240] siehe Text und Abb. 5.5. Fälle mit Protonentransfer sind in der Tabelle nicht berücksichtigt, vgl. hierzu die entsprechenden Stellen im Text.

[a] Abgeschätzt aus Abb. 3 in Lit.[230]

zelnen H_3O^+-Ions angeht, konnten die Beobachtungen von Paredes Olivera et al.[230,240] im Großen und Ganzen bestätigt werden. Wie von diesen Autoren festgestellt wurde, können bei der Optimierung der Molekülgeometrie für jeden Adsorptionsplatz auf der Oberfläche mehrere lokale Minima mit leicht unterschiedlichen Werten der Adsorptionsenergie gefunden werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit berechneten Werte der Adsorptionsenergie aus Tabelle 5.5 entsprechen den in Abb. 5.5 gezeigten optimierten Geometrien. Hierbei unterscheiden sich die hier gefundenen optimalen Geometrien einerseits meist von denen, die Paredes Olivera et al.[230] als optimal identifiziert hatten. Aber andererseits wurde oft die Konfiguration, die von diesen Autoren als optimal bezeichnet wurde, hier als ein lokales Minimum mit ähnlicher Energie erkannt.

Für den on-top Adsorptionsplatz stellte sich die gekippte Geometrie, wie sie ganz links in Abb. 5.5 gezeigt ist, als optimal heraus. Diese wurde ausgehend von einer symmetrischen Konfiguration gefunden, bei der alle drei Wasserstoffatome zur Oberfläche hin wiesen und denselben Abstand von dieser hatten, indem die – für das Hydronium-Ion natürliche – Beschränkung auf die C_{3v}-Symmetrie fallen gelassen wurde. Allerdings sind die Energieunterschiede zu anderen möglichen Konfigurationen des Adsorbates ziemlich gering; so entspricht eine Geometrie, in der das H_3O^+-Ion wie eben beschrieben flach auf der Oberfläche liegt, dabei allerdings noch um 180° um seine Symmetrieachse gedreht ist, der von Paredes Olivera et al.[230] gefundenen optimalen Struktur und weist eine nur leicht ungünstigere Adsorptionsenergie von -1,98 eV auf. Eine andere Geometrie, bei der ein Wasserstoffatom nach unten zeigt, ergibt E_{ads} = -2,00 eV.

Auf dem hcp hollow Adsorptionsplatz ergab eine volle Geometrieoptimierung ohne Randbedingungen eine Struktur, bei der zwei Wasserstoffatome zur Oberfläche hin weisen, während eines nach oben zeigt, dies ist die zweite Struktur von links in Abb. 5.5. Diese Struktur ist vergleichbar mit einer der in Lit.[230] beschriebenen Gleichgewichtsgeometrien, die dort ebenfalls erhalten wurde, indem die Randbedingung einer C_{3v}-Symmetrie aufgehoben wurde. Hier führte eine Drehung des Moleküls um eine Achse senkrecht zur Oberfläche und durch das Sauerstoffatom dazu, daß die entsprechende Optimierung mit

einem zur Oberfläche transferierten Proton und einem separaten Wassermolekül endete.

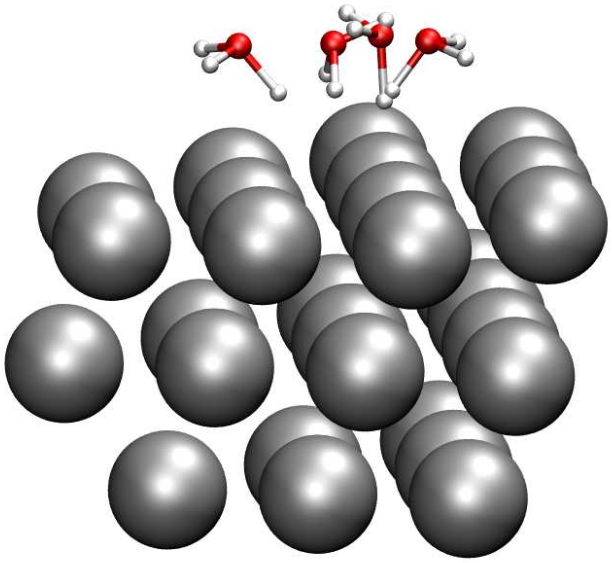


Abbildung 5.5: Optimierte Geometrien für ein Hydronium-Ion auf dem on-top, hcp hollow, bridge und fcc hollow Adsorptionsplatz (von links nach rechts) für Ag_{28}.

Für den bridge-Adsorptionsplatz ergab sich ein Verhalten, welches stark vom Ausgangspunkt und der Art der Optimierung abhing. Wurde zunächst der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und der Oberfläche relaxiert und anschließend die Positionen der Wasserstoffatome für diesen dann fixen Abstand optimiert, so ergab sich eine Struktur, wie sie in Abb. 5.5 gezeigt ist. Diese entspricht auch ziemlich gut der Struktur, die Paredes Olivera et al.[230] für diesen Adsorptionsplatz gefunden haben. Jedoch beschreiben diese Autoren nur für den Fall, daß das Molekül zur Oberfläche gedrückt wird, einen Protonentransfer, während die Rechnungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit einen solchen einfach dadurch ergaben, daß die Freiheitsgrade der Wasserstoff- und Sauerstoffatome zeitgleich relaxiert wurden. Diese Optimierung ergab ein Wasserstoffatom, welches in 1,12 Å Entfernung von der Oberfläche adsorbiert war und ebenfalls ein separates Wassermolekül mit einem Abstand vom Sauerstoffatom zur Oberfläche von 3,28 Å. Der Protonentransfer ist in diesem Fall wirklich nahezu vollständig, die Mulliken-Partialladungen auf dem Wassermolekül ergeben in der Summe nur noch 0,12 a.u. Da die Adsorption in diesem Fall von einem Ladungstransfer und einer chemischen Reaktion begleitet wird, sollte man die entsprechende Energie strenggenommen nicht mehr als Adsorptionsenergie bezeichnen. Jedoch zeigt der Wert von -2,80 eV natürlich, daß dieses Minimum wahrscheinlich das wirklich globale ist.
Im Fall der fcc hollow Position wurde die optimale Geometrie wieder gefunden, indem ausgehen von einem symmetrischen H_3O^+-Ion, welches mit nach unten weisenden Wasserstoffatomen flach auf der Oberfläche lag, die Beschränkung auf C_{3v}-Symmetrie aufgehoben wurde. Die entsprechende gekippte Struktur ist in Abb. 5.5 ganz rechts gezeigt, sie entspricht gut derjenigen, die in Lit.[230] als optimal beschrieben wird. Auch auf diesem Adsorptionsplatz sind die Unterschiede in der Adsorptionsenergie zu anderen möglichen

Strukturen relativ gering, die eben beschriebene symmetrische Struktur zeigt einen nur wenig ungünstigeren Wert von E_{ads} = -2,12 eV, dreht man diese Geometrie wieder um 180° um die Symmetrieachse des Moleküls, so ergibt sich ein Wert von E_{ads} = -2,06 eV.

Insgesamt kann man sagen, daß die Potentialhyperfläche für die Adsorption eines Hydronium-Ions auf Ag(111) ziemlich flach erscheint, auch wenn die Möglichkeit eines Protonentransfers zur Oberfläche in manchen Fällen ein eher kompliziertes Verhalten ergibt. Dies deutet schon im Voraus an, daß es nicht möglich ist, die Parameter einer empirischen Potentialfunktion für die Wechselwirkungen Hydronium-Silber anzupassen, ohne sich gleichzeitig um eine geeignete Beschreibung des Protonentransfers zu kümmern. Vergleicht man die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit denen von Paredes Olivera et al.,[230,240] so stellt man zunächst einige auffallende Abweichungen in den jeweils gefundenen optimierten Molekülstrukturen des Adsorbates fest. Andererseits gibt es eine weitgehende Übereinstimmung darin, daß für jeden Adsorptionsplatz mehrere Strukturen ähnlicher Energie existieren. Die Bestimmung eines globalen Optimums aus diesen kann aber durchaus in entscheidender Weise von kleinen Unterschieden beeinflußt werden, wie sie aufgrund unterschiedlicher Optimierungsalgorithmen, Methoden und Programmpakete auftreten können. An einem Adsorptionsplatz, nämlich in bridge Position, treten wirklich wesentliche Unterschiede auf, allerdings kann man die Tatsache, daß auch die hier gefundenen Strukturen stark von der Art der Optimierung beeinflußt wurden, vgl. weiter oben, als Hinweis darauf ansehen, daß ein anderer Optimierungsalgorithmus durchaus auch ein anderes Ergebnis liefern könnte. Weiterhin besteht eine durchaus bemerkenswerte Übereinstimmung darin, daß die Adsorption immer über zumindest einen wesentlichen Beitrag der Wasserstoffatome zu erfolgen scheint, mindestens eines von ihnen zeigt in allen optimierten Strukturen immer zur Oberfläche und ist dieser auch näher als das Sauerstoffatom.

Trotz der recht guten Überteinstimmung, was die meisten Trends angeht, existiert doch eine auffällige, konstanter Differenz von etwa 0,3 eV zwischen den hier erhaltenen Energiewerten und den Werten von E_{ads}, welche aus Lit.[230] entnommen werden können. Um die Gründe hierfür genauer zu beleuchten, wurden Energieberechnungen (*single point*) für den schon oben beschriebenen Fall einer symmetrischen, flach auf der hcp hollow Position liegenden Struktur vorgenommen. Der Wert von E_{ads} für diese unter Aufrechterhaltung der C_{3v}-Symmetrie des Moleküls optimierte Struktur beträgt -2,12 eV für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Kombination B3LYP/LanL2DZ/6-31G(d,p). Verwendet man einen anderen Basisatz und ein anderes ECP für die Metallatome, ergibt sich keine merkliche Veränderung, derselbe Wert von E_{ads} = -2,12 eV wurde für single point Rechnungen mit der Kombination B3LYP/SDD/6-31G(d,p) gefunden. Geht man jedoch weg vom hybriden DFT-Funktional B3LYP zur quantenchemischen Störungsrechnung auf MP2-Niveau, wie sie in Lit.[230,240] verwendet wurde, erhält man einen Wert von E_{ads} = -2,35 eV (MP2/LanL2DZ/6-31G(d,p)). Möglicherweise könnte sich eine noch größere Differenz ergeben, wenn man mittels MP2 eine weitere Optimierung durchführen würde, jedoch deutet auch dieser Wert, der nur aus Berechnungen der Einzelenergien erhalten wurde, darauf hin, daß der Hauptgrund für die erwähnte Energiedifferenz in der Verwendung unterschiedlicher Methoden zu suchen ist.

5.3.2.2 Weitere Erkundung der PES und Anpassen der Potentialparamerter

Wie schon bei Wasser wurden auch hier die eben beschriebenen optimierten Geometrien auf verschiedenen Adsoptionsplätzen der Oberfläche als Ausgangspunkt für weitere DFT-Rechnungen genommen, um die zugehörige PES weiter zu erkunden und eine breite Datenbasis zum Anpassen der benötigten Potentialparameter zu schaffen. Im empirischen Kraftfeld werden die Wechselwirkungen zwischen einem Hydronium-Ion und der Silberoberfläche wie bei Wasser durch Gl. (5.1) und (5.2) beschrieben, und natürlich sollten die zum Fitten der Parameter dieser Funktionen verwendeten Daten auch insbesondere solche Konfigurationen umfassen, von denen man annehmen kann, daß sie während der MD-Simulationen besonders häufig auftreten, d.h. insbesondere der während der dynamischen Simulationen unter dem Einfluß des umgebenden Wassers zu erwartende bevorzugte Adsorptionsplatz sollte genauer untersucht werden.

Im Fall von Wasser kann dieser wichtigste Adsorptionsplatz leicht identifziert werden: Als Resultat der DFT-Studie erweist sich die on-top Position als stabilster Adsorptionsplatz für ein einzelnes Wassermolekül auf Ag(111), vgl. Tabelle 5.4, und auch in der Literatur zu findende MD-Simulationen für pures Wasser auf anderen Übergangsmetallen wie z.B. Platin(111),[225] welches einen ähnlichen Abstand zwischen benachbarten Atomen wie Silber aufweist, zeigen, daß die on-top Position auch unter diesen Bedingungen der bevorzugte Adsorptionsplatz bleibt. Sind benachbarte Metallatome auf der Oberfläche in etwa 2,8 Å voneinander entfernt, so erlaubt dies die Bildung eines stabilisierenden Netzwerkes aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den auf den on-top Plätzen adsorbierten Wassermolekülen.

Im Fall des Hydronium-Ions ist der bevorzugte Adsorptionsplatz leider nicht vergleichbar leicht zu bestimmen, schon die zugehörigen DFT-Rechnungen für ein einzelnes Ion sind nicht so eindeutig wie bei Wasser, vgl. Tabelle 5.5. Schließt man Protonentransfer-Reaktionen zunächst aus, so zeigen sich nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Positionen, aber dennoch erscheinen eher die bridge oder die beiden hollow Positionen günstiger als die on-top Position. Andererseits ist auch die Energiedifferenz zur on-top Position innerhalb eines Bereiches von 0,1 eV. Daher kann man annehmen, daß der Adsorptionsplatz eines in eine Wasserschicht eingebetteten Hydronium-Ions vor allem durch die Wechselwirkungen innerhalb der wässrigen Phase bestimmt sein wird, also durch das für das Hydronium-Ion besonders wichtige Netzwerk aus Wasserstoffbrücken. Besonders wichtig deshalb, da es ja nur formal als H_3O^+ bezeichnet wird, in Wirklichkeit in Lösung aber realistischer als $H_5O_2^+$- oder $H_9O_4^+$-Ion zu beschreiben ist. Da durch das Wasserstoffbrücken-Netzwerk aller Wahrscheinlichkeit und auch den Erfahrungen mit Platin nach die on-top Position bevorzugt wird, wurde diese ausgesucht, um eine Potentialkurve für die Bewegung des Ions senkrecht weg von der Oberfläche zu bestimmen und um die Abhängigkeit von der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche genauer zu untersuchen. Dennoch wurden natürlich auch die anderen Adsorptionsplätze sowie dazwischenliegende Orte auf der Oberfläche beim Anpassen der Potentialparameter berücksichtigt, um ein möglichst komplettes Bild zu erhalten.

Abb. 5.6 zeigt die zugehörigen Potentialkurven, die sich aus den eben beschriebenen Bewegungen des Hydronium-Ions in on-top Position ergeben. Die Kurve in Abb. 5.6(a) entspricht dabei einer Variation des Abstandes zur Oberfläche zwischen 2,58 und 9,89 Å. Die hierbei benutzte Konfiguration ist ein flach auf der Oberfläche liegendes H_3O^+-Ion,

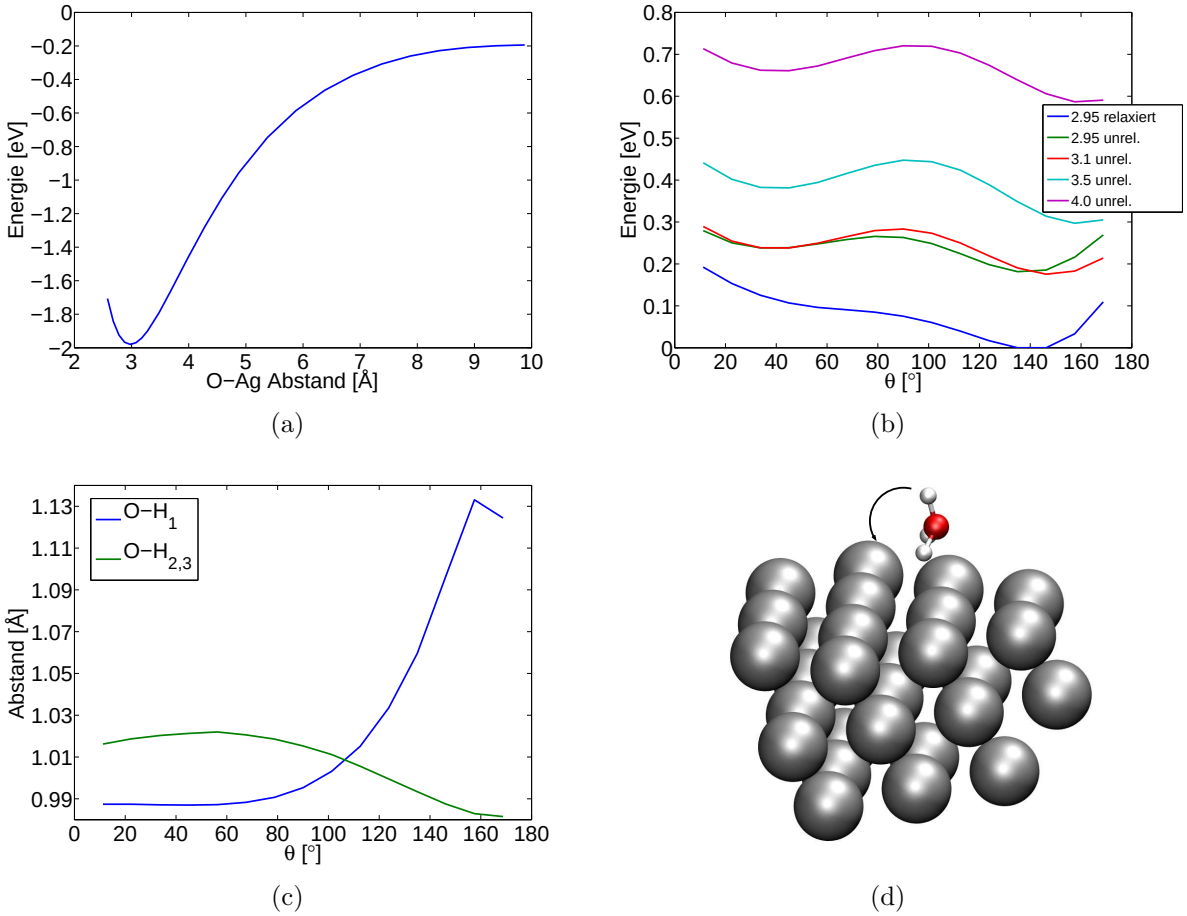


Abbildung 5.6: Hydronium-Ion auf Ag_{28}, H_1 und $H_{2,3}$ bezeichnen die Wasserstoffatome, H_1 weist in d) nach oben; a) Potential als Funktion des O-Ag-Abstands in on-top Position mit fester interner Molekülgeometrie des H_3O^+-Ions und flach liegender Ausrichtung, siehe Text, b) Variation des Winkels θ des O-H_1-Vektors zur Oberflächennormalen für verschiedene O-Ag-Abstände, relaxiert und unrelaxiert, c) Relaxation der internen O-H-Abstände in Abhängigkeit vom Winkel θ, d) Skizze zur Rotation in b) und c).

bei dem alle Wasserstoffatome schräg nach nach unten zeigen. Diese Geometrie wurde für alle Abstände unverändert beibehalten; im Gegensatz zur der in Abb. 5.5 auf dem on-top Platz gezeigten, voll relaxierten Geometrie besitzt das hier verwendete H_3O^+-Ion C_{3v}-Symmetrie. Verglichen mit der doch eher geringeren Potentialtiefe für Wasser, Abb. 5.3(a) ist die hier berechnete Tiefe doch beachtlich, was sich natürlich auch in der entsprechend höheren Adsorptionsenergie ausdrückt, siehe weiter oben.
Abb. 5.6(b) enthält Potentialkurven, die erhalten wurden, indem das Molekül für verschiedene Abstände von der Oberfläche – wie in Abb. 5.6(d) angedeutet – um eine Achse parallel zur Oberfläche durch das Sauerstoffatom gedreht wurde. Das dabei zunächst nach oben weisende Wasserstoffatom wird mit H_1 bezeichnet, ausgehend von dieser Konfiguration wurde der Winkel θ zwischen dem O-H_1-Vektor und der Oberflächennormalen vergrößert, bis dieses Wasserstoffatom nach unten zeigte und entsprechend die anderen beiden Wasserstoffatome im Molekül, H_2 und H_3, von der Oberfläche weg wiesen. Diese Bewegung

wurde wie erwähnt in verschiedenen Abständen von der Oberfläche durchgeführt, beginnend bei 2,95 Å, dem Gleichgewichtsabstand eines flach liegenden H_3O^+-Ions mit C_{3v}-Symmetrie. Hier wurde der Verlauf der Energie sowohl mit einer festen Molekülstruktur, als auch unter Relaxation der internen Molekülfreiheitsgrade durchgeführt. Für die übrigen, größeren Abstände von 3,1, 3,5 und 4,0 Å konnten die Potentialkurven aufgrund der hohen Rechenzeitanforderungen nur nicht-relaxiert, also mit fester interner Molekülgeometrie, berechnet werden. Alle Energiewerte sind relativ zum Minimum der relaxierten Kurve angegeben.
Offensichtlich bewirkt die Relaxation der internen Molekülfreiheitsgrade hierbei einen ziemlich bemerkenswerten Energieunterschied, im Gegensatz zum Wassermolekül, vgl. Abb. 5.3(b). Weiterhin ist zwar der Bereich der Energiedifferenz innerhalb jeder Kurve geringer als 0,2 eV, dabei zeigen die unrelaxierten Kurven jedoch alle eine typische Doppelminimum-Form. Das Maximum bei $\theta \approx 100°$ entspricht hierbei einer ziemlich flachen Ausrichtung des Moleküls und ist in der relaxierten Kurve nicht zu sehen. Dagegen stimmen für 2,95 Å die relaxierte und die unrelaxierte Kurve gut im Hinblick auf den Winkel überein, der zum globalen Minimum gehöhrt, dieses tritt bei $\theta \approx 140°$ auf, was gleichfalls gut zur optimalen Struktur in on-top Position, siehe Abb. 5.5, paßt. Bemerkenswerter Weise ist jedoch auch diese Struktur nur gekippt, das H_1-Atom zeigt nicht senkrecht nach unten. Für Abstände größer 3,1 Å verschiebt sich das globale Minimum dann in Richtung $\theta \approx 170°$, was einer solchen Struktur mit praktisch senkrecht nach unten weisendem H_1 entspricht.
Das lokale Minimum der unrelaxierten Kurven verbleibt in allen Fällen bei $\theta \approx 40°$, was einer gekippten Struktur entspricht, wobei H_2 und H_3 nach unten zeigen. Sowohl die relaxierten als auch die unrelaxierten Potentialkurven stellen wertvolle Eingangsdaten für die Optimierung der Parameter des Kraftfelds dar, da zur Berechnung der Kraftfeld-Energie, wie schon bei Wasser beschrieben, genau dieselben Geometriedaten wie bei den ab-initio-Rechnungen verwendet wurden und der Effekt der internen Relaxation des H_3O^+-Ions auch vom Kraftfeld reproduziert werden sollte.
Abb. 5.6(c) verdeutlicht die interne Relaxation des Hydronium-Ions, hier ist der Bindungsabstand zwischen dem Sauerstoffatom und H_1 (blaue Kurve) bzw. $H_{2,3}$ (grüne Kurve) aufgetragen. Offensichtlich erfährt insbesondere die O-H_1-Bindung mit wachsendem θ eine bemerkenswerte Streckung, wenn auch kein Bindungsbruch auftritt. Auch wenn hierzu keine entsprechenden Kurven gezeigt werden, sollte doch nicht unerwähnt bleiben, daß auch die internen Winkel des Moleküls nennenswerte Relaxationseffekte zeigen.
Zusätzlich zu den Konfigurationen, die aus den in den vorangehenden Absätzen dargestellten Untersuchungen zur Verfügung standen, wurden für die Anpassung der Kraftfeldparameter noch weitere Situationen berücksichtigt; wie bei Wasser wurde ein starres H_3O^+-Ion in vertikaler Richtung über die Oberfläche bewegt und dabei auch die sich auf verschiedenen Zwischenpositionen ergebende Energie berechnet. Weiterhin wurden die im vorigen Abschnitt beschriebenen optimierten Konfigurationen sowie weitere, partiell optimierte geometrische Strukturen zur Datengrundlage hinzugefügt, welche am Ende insgesamt 109 Konfigurationen für das Hydronium-Ion umfaßte.
Was die Metallschicht angeht, konnte hier das für Wasser schon in Abschnitt 5.3.1 beschriebene System zur Berechnung der Kraftfeld- (oder in diesem Fall besser EVB-) Energie vollständig übernommen werden. Jedoch wurde schon weiter oben erwähnt, daß die Optimierung der Geometrie des Adsorbats für das Hydronium-Ion auch Konfigurationen

ergab, in denen ein zumindest teilweiser Protonentransfer stattgefunden hatte. Weiterhin kann auch für zahlreiche der anderen Konfigurationen in der Nähe der Oberfläche, für die DFT-Energien berechnet wurden, ein – wenn auch vielleicht nur kleiner – Beitrag der Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ im EVB-Modell erwartet werden. Dies führt aber dazu, daß in der Hamilton'schen Matrix das entsprechende Nicht-Diagonalelement von Null verschieden sein sollte und in der Folge auch ein tieferer Wert der adiabatischen Energie im Vergleich zur diabatischen Energie des reinen H_3O^+-Zustandes auftritt. Daher müssen an die Optimierungsprozedur für das Kraftfeld im Fall des H_3O^+-Ions drei zusätzliche Anforderungen gestellt werden, damit sie verläßliche Werte liefern kann:
Der vollständige Protonentransfer-Komplex muß im System vorhanden sein, so daß der EVB-Algorithmus uneingeschränkt verwendet werden kann, weiterhin müssen auch die Wechswelwirkungen des neutralen Wasserstoffatoms mit der Oberfläche zur Verfügung stehen, die zur Berechnung der diabatischen Energien der beteiligten Metallzustände benötigt werden, und auch die entsprechenden Nicht-Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix müssen verfügbar sein.
Erstere Anforderung war relativ leicht zu erfüllen, um den vollständigen Protonentransfer-Komplex im System zu haben, wurde ein formales Zundelion in der Simulationsbox plaziert. Um nun aber dieselben Bedingungen wie in den DFT-Rechnungen zu schaffen, wurde nur das H_3O^+-Ion in die Nähe der Oberfläche gesetzt, wohingegen das verbleibende Wassermolekül weit genug entfernt plaziert wurde, so daß jegliche störenden Wechselwirkungen ausgeschlossen waren. Daher konnte auch nur der diabatische Zustand aus $|1\rangle$ und $|2\rangle$, der einem H_3O^+-Ion am entsprechenden Sauerstoffatom entsprach, einen nichtverschwindenden Beitrag liefern.
Die übrigen Anforderungen waren dagegen wesentlich schwerer zu erfüllen, da es natürlich nicht möglich ist, alle Parameter zu den genannten Potentialen und Nicht-Diagonalelementen zeitgleich anzupassen. Daher wurde ein iteratives Vorgehen gewählt: Zuerst wurden die Hauptmerkmale des H_3O^+-Silber-Potentials grob angepaßt, wobei alle Nicht-Diagonalelemente der Hamilton'schen Matrix auf Null gesetzt wurden. Anschließend wurden das Wasserstoff-Silber-Potential und die Parameter der Kopplungsfunktionen optimiert, vgl. die folgenden Abschnitte 5.3.3 und 5.3.4. Daraufhin wurden wieder die Parameter des Hydronium-Silber-Potentials optimiert, dieses Mal unter Verwendung des vollen EVB-Algorithmus inklusive der Kopplungen. Diese Prozedur mußte mehrmals iteriert werden, bis ein konsistenter Parametersatz für alle Potentiale und Kopplungen vorlag, die entsprechenden Werte für das H_3O^+-Silber-Potential (Gl. (5.1) und (5.2)) sind in Tabelle 5.1 enthalten.
Technisch wurde die Optimierung wieder wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben unter Verwendung der Simplex- und CMA-ES Algorithmen durchgeführt.

5.3.3 Wasserstoff auf Silber(111)

Da der Protonentransfer-Komplex in den Metallzuständen $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ aus zwei Wassermolekülen und einem auf der Metalloberfläche adsorbierten, neutralen Wasserstoffatom besteht, muß das EVB-Modell natürlich auch in der Lage sein, die Wechselwirkungen eines Wasserstoffatoms zum Metall zu beschreiben. Diese werden im folgenden ausgehend von der Adsorption eines Atoms näher betrachtet und es wird beschrieben, wie die zugehörigen empirische Funktionen angepaßt wurden.

5.3.3.1 Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms

Für die Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms auf Ag(111) findet man in der Literatur einige Studien basierend auf periodischen DFT-Rechnungen, aus denen vertrauenswürdige Daten entnommen werden können, z.B. Lit.[12,247,248] In diesen Studien wurden unter Verwendung periodischer Randbedingungen Metallschichten als Modell für eine ausgedehnte Silberoberfläche eingesetzt, wobei eine 2 x 2 Einheitszelle und eine Wasserstoff-Bedeckung von $\frac{1}{4}$ Monolage für die DFT-Rechnungen verwendet wurden. Ein solches System sollte ein vernünftiges Modell für ein einzelnes Wasserstoffatom auf der Oberfläche darstellen. Übereinstimmend wurden dabei die hollow-Positionen als günstigste Adsorptionsplätze identifiziert.

Um wieder sowohl einen Vergleich mit den Literaturdaten zu erlauben als auch einen ersten Rahmen für das Anpassen der Parameter der empirischen Potential- und Kopplungsfunktionen zu setzen, wurden die Adsorptionsenergien auf den on-top, fcc hollow, hcp hollow und bridge Plätzen mittels des Clustermodells berechnet. Obwohl sich die on-top Position dabei als ziemlich unvorteilhaft herausstellte und sie auch aus gut nachvollziehbaren Gründen in den o.g. Studien vernachlässigt wurde, werden ihre Energiedaten hier dennoch unbedingt für die Funktion der Mechanik des EVB-Modells benötigt; weiterhin kann auch nicht a priori ausgeschlossen werden, daß diese Position im Beisein von Wasser nicht doch für den Protonentransfer von Bedeutung sein könnte.

Um Störungen durch Randeffekte des Metallclusters soweit als möglich auszuschließen, wurde hier ein Ag_{35}-Cluster für die DFT-Rechnungen verwendet, vgl. Abb. 5.1(a). Ein einzelnes, auf der Silberoberfläche adsorbiertes Wasserstoffatom ist bezogen auf ein Wasserstoffmolekül in der Gasphase energetisch instabil,[12,247] dennoch besitzt es eine negative Adsorptionsenergie, wenn man diese auf ein Wasserstoffatom im Vakuum bezieht. Die entsprechenden, auf dem Ag_{35}-Cluster berechneten Energiewerte und Gleichgewichtsabstände sind -1,51 eV und 1,71 Å für die on-top Position, -1,82 eV und 1,19 Å in bridge Position, -1,80 eV und 1,08 Å auf dem fcc hollow und -1,97 eV und 1,09 Å auf dem hcp hollow Platz.

Zieht man die doch recht verschiedenen Ansätze in Betracht, die im Rahmen dieser Arbeit und den genannten Literaturstellen verwendet wurden, so kann man sagen, daß die hier berechneten Werte für die hollow Positionen ziemlich gut mit den Adsorptionsenergien von -2,08 eV (fcc) und -2,06 eV (hcp) für das PBE-Funktional und den Werten von -1,92 eV (fcc) und -1,90 eV (hcp) für das RPBE-Funktional übereinstimmen, die von Greeley und Mavrikakis[248] berechnet wurden. Der von diesen Autoren gefundene Gleichgewichtsabstand liegt mit 0,82 Å (fcc) und 0,83 Å (hcp) etwas unter den hier gefundenen Werten. Koper und van Santen[249] fanden in ihrer DFT-Studie auf verschieden großen, zwei- und dreilagigen Silber-Clustern von Ag_{10} (7/3) bis Ag_{25} (12/6/7) eine relativ ausgeprägte Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Größe und elektronischen Struktur des Clusters. Sie erhielten auf zwei verschiedenen zweilagigen Clustern eine on-top Adsorptionsenergie von -1,14 und -1,29 eV bei einem Abstandswert von etwa 1,7 Å und Werte von -1,42 und -1,77 eV für die hcp hollow Position bei einem Abstand von etwa 1,0 Å von der Oberfläche. Auf zwei dreilagigen Clustern (Ag_{19} und Ag_{25}) erhielten sie -2,01 und -1,69 eV sowie wieder 1,0 Å für die fcc hollow Position. Die grundsätzlichen Trends aus der hier durchgeführten Untersuchung stimmen mit diesen Daten überein, auch wenn die Absolutwerte gewisse Abweichungen zeigen. Koper und van Santen schätzten selbst

einen Bereich von -1,8 bis -2,0 eV[249] als verläßliche Angabe für die hollow-Position ab, was wiederum gut zu den hier ermittelten Werten paßt. Weiterhin stimmen die hier berechneten Werte recht gut mit dem experimentell ermittelten Absolutwert von unter 2,0 eV[250] überein. Der Effekt der Clustergröße konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht werden, aber die generell gute Übereinstimmung gerade mit den aus periodischen DFT-Rechnungen und Experimenten stammenden Daten zeigt doch, daß letztlich der hier verwendete Ag_{35}-Cluster ein ausreichend verläßliches Modell der Ag(111)-Oberfläche darstellen sollte.

5.3.3.2 Weitere Erkundung der PES und Anpassen der Potentialparameter

Um die Datenbasis zum Anpassen der Potentialparameter zu verbreitern, wurde die Adsorptionsenergie an mehreren Zwischenpositionen auf einem Pfad von der on-top über die hcp hollow, bridge und fcc hollow Positionen zur nächsten on-top Position berechnet, indem jeweils die beiden parallel zur Oberfläche verlaufenden Koordinaten konstant gehalten wurden und die Höhe des Wasserstoffatoms über der Oberfläche optimiert wurde. Da das EVB-Modell so aufgebaut ist, daß die Unterschiede zwischen den hcp und fcc hollow Plätzen konstruktionsbedingt kaum wiedergegeben werden können – die sieben im Protonentransfer-Komplex enthaltenen Metallatome stammen immer ausschließlich aus der obersten Lage – wurde während der Optimierung den Konfigurationen bis zur bridge Position am meisten Gewicht gegeben.

Wie schon beim Hydronium-Ion, so wird auch hier die PES für das EVB-Modell nicht nur vom Wasserstoff-Silber Paarpotential, Gl. (4.3), sondern auch von denjenigen Nicht-Diagonalelementen bestimmt, die die Metallzustände $|3\rangle$ bis $|9\rangle$ koppeln, also den von Null verschiedenen $H_{ij}, \quad i, j = 3 \ldots 9$ aus der Hamilton'schen Matrix, siehe Gl. (4.6) und (4.9). Andererseits beeinflussen sowohl die Form der Wasserstoff-Metall PES als auch diese Kopplungsfunktionen ihrerseits den energetischen Verlauf des eigentlichen Protonentransfers vom formalen Hydronium-Ion zur Metalloberfläche, da sie insbesondere direkt die Energie des Produktzustandes mitbestimmen, vgl. auch Abschnitt 5.3.2 und 5.3.4. Daher mußten die jeweiligen Parameter, wie weiter oben schon erwähnt, in einer iterativen Prozedur angepaßt werden. Speziell für den Fall der Ag-H-Wechselwirkungen bedeutete dies, daß zunächst die Form des Morse-artigen Potentials für den on-top Platz (vgl. Gl. (4.3)) an eine DFT-Kurve aus dem eindimensionalen Modellprozeß, bei dem ein Protonentransfer ausgehend von einem Hydronium-Ion in perfekt senkrechter Richtung zur Oberfläche betrachtet wird, angepaßt wurde. Dieser Modellprozeß wird in Abschnitt 5.3.4 näher beschrieben; für einen großen Abstand des Hydronium-Ions von der Oberfläche erhält man eine Kurvenform, die in der Nähe der Oberfläche nur durch die Wasserstoff-Silber-Wechselwirkungen bestimmt wird. Dann wurde der oben beschriebene Diffusionsprozeß von der on-top zur nächsten on-top Position benutzt, um die Parameter des Paarpotentials und der Kopplungsfunktionen so anzupassen, daß eine möglichst gute Beschreibung der PES entlang der Oberfläche erreicht werden konnte.

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, waren mehrere Iterationen der Parameteroptimierung notwendig, um einen konsistenten Gesamtsatz für das Modell zu erhalten. Die für Silber optimierten Parameter des Paarpotentials aus Gl. (4.3) und der Kopplungen (Gl. (4.9)) sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 angegeben. Die resultierende EVB PES für die Diffusion eines Wasserstoffatoms auf der Ag(111) Oberfläche ist in Abb. 5.7 gezeigt.

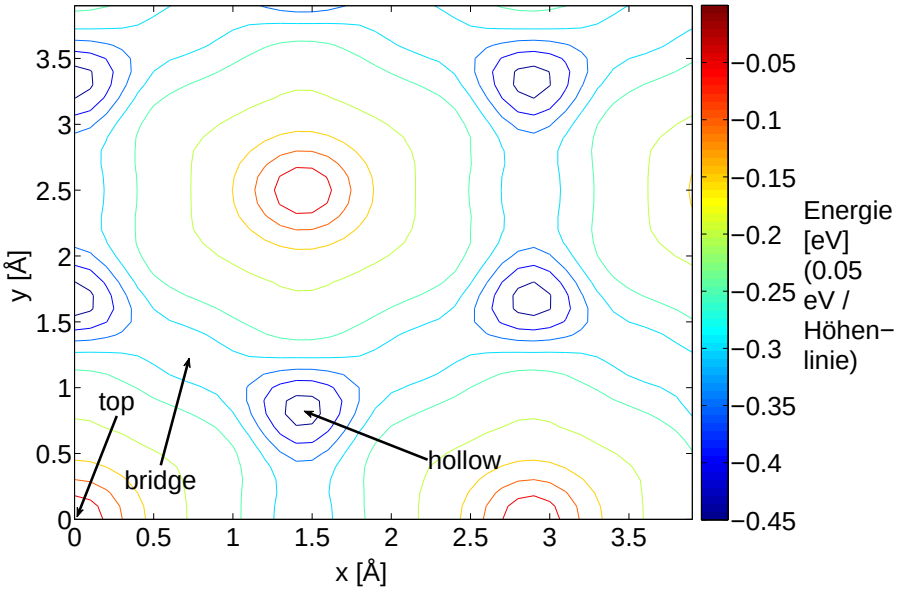


Abbildung 5.7: Diffusion eines Wasserstoffatoms über eine Ag(111) Oberfläche: 2-D PES, EVB-Modell.

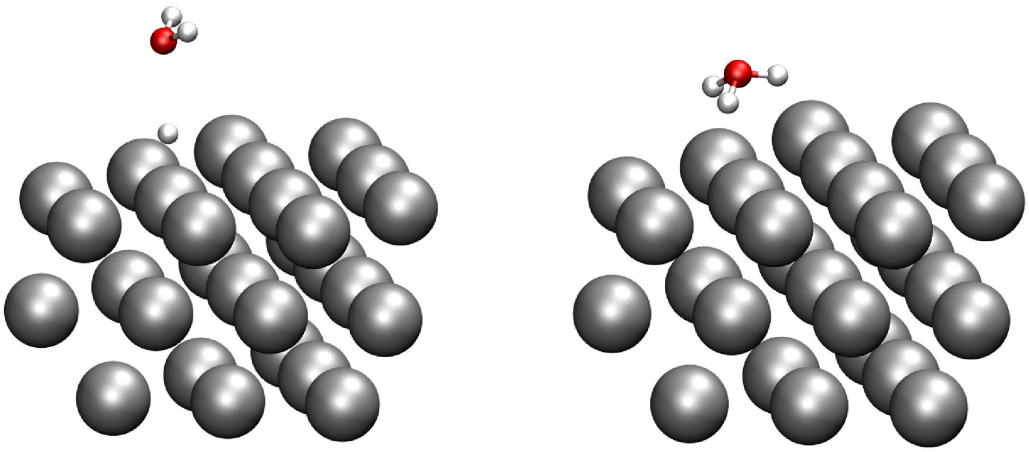
Wie man sieht, wird die relativ große Energiedifferenz zwischen der on-top Position und der übrigen Adsorptionsplätzen recht gut wiedergegeben. Weiterhin beobachteten Greeley und Mavrikakis[248] eine Diffusionsbarriere von ca. 0,13 eV auf dem Weg von der fcc hollow über die bridge zur hcp hollow Position, der Verlauf der EVB PES entlang dieses Weges stimmt damit ziemlich gut überein.

5.3.4 Anpassen der EVB-Modellparameter für Silber

Die vorangegangenen Abschnitte haben die Ergebnisse von ab-initio Studien zu Wasser und den Edukten und Produkten der Protonentransfer-Reaktion aus der wässrigen Phase zur Elektrodenoberfläche behandelt und es wurde dargelegt, wie die entsprechenden Parameter der Potentiale im EVB-Modell angepaßt wurden. Der hier betriebene Aufwand war im Vergleich zu Platin wesentlich höher, da für Silber die entscheidenden Potentiale nicht aus der Literatur entnommen werden konnten. Im folgenden wird nun der für das Modell zentrale Teil des Prozesses, also der eigentliche Protonentransfer, betrachtet. Wie bei Platin wurden hierzu wieder zahlreiche DFT-Rechnungen durchgeführt, um den energetischen Verlauf und die Veränderungen in den Molekülgeometrien entlang mehrerer möglicher Reaktionspfade zu charakterisieren. Letztere wurden wie bei Platin anhand der chemischen Intuition festgelegt, vgl. Abschnitt 4.4.

Eine Gruppe von möglichen Pfaden besteht wieder aus einem vertikalen Protonentransfer ausgehend von einem Hydronium-Ion in on-top Position, von dem ein Wasserstoffatom zur Oberfläche weist, hin zu einem in on-top Position adsorbierten Wasserstoffatom, siehe Abb. 5.8(a). Dieser Adsorptionsplatz ist zwar für das Wasserstoffatom energetisch ungünstig, vgl. die Diskussion im vorigen Abschnitt, andererseits kann aber eine Diffusi-

on zu einem günstigeren Adsorptionsplatz umgehend erfolgen, und das Modell sollte auf jeden Fall in der Lage sein, die Barriere für diesen Reaktionspfad im Vergleich zu einer flachen Orientierung des H_3O^+-Ions richtig wiederzugeben. Weiterhin lassen sich anhand solcher Reaktionspfade gut Veränderungen in der Barrierenhöhe und den Ausgangs- und Endzuständen für unterschiedliche Abstände des H_3O^+-Ions von der Oberfläche untersuchen. Daraus lassen sich durch einen Vergleich mit dem Verhalten auf Platin auch Rückschlüsse auf ein eventuell unterschiedliches chemisches Verhalten der beiden Metalle ziehen. Da die hierbei betrachtete Variable nur die Höhe des übergehenden Protons über der Oberfläche ist, werden diese Prozesse im folgenden wieder als eindimensionale Modellprozesse bezeichnet, vgl. Abschnitt 4.4.1.
Als weitere mögliche Ausgangsposition wurde ein flach auf dem on-top Platz liegendes Hydronium-Ion betrachtet, vgl. Abb. 5.8(b). Hier wurde im Gegensatz zu Platin, siehe Abschnitt 4.4.2, nur der Protonentransfer zu einer benachbarten hollow Position betrachtet, da nach den ab-initio Rechnungen für Wasserstoff – wie eben schon erwähnt – die Adsorption auf einem benachbarten on-top Platz energetisch so ungünstig ist, daß ein solcher Prozeß sehr unwahrscheinlich erscheint. Ein Protonentransfer ausgehend von einem flach liegenden H_3O^+-ion erfordert eine Veränderung sowohl der Höhe des Protons über der Oberfläche als auch der Position entlang einer auf der Oberfläche liegenden Koordinate, daher wird dieser Prozeß hier wieder als zweidimensionaler Modellprozeß bezeichnet.



(a) (b)

Abbildung 5.8: Modellprozesse für den Protonentransfer auf Silber, a) eindimensionaler, vertikaler Transfer in on-top Position, Endzustand, b) zweidimensionaler Transferprozeß, Ausgangszustand.

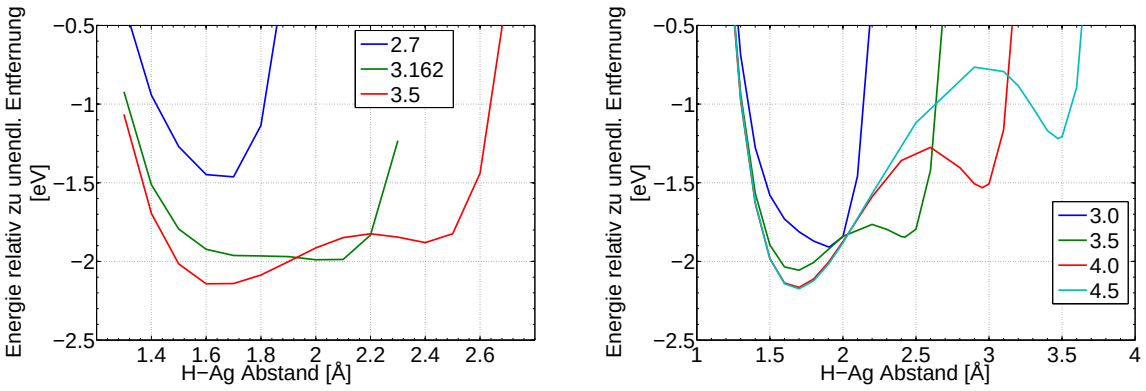
Der Hauptzweck der hier vorgestellten DFT-Rechnungen ist es, das Anpassen derjenigen Nicht-Diagonalelemente aus der Hamilton'schen Matrix zu ermöglichen, die die Zustände, bei denen das Proton Teil der wässrigen Phase ist, mit den Metallzuständen koppeln, also der Matrixelemente H_{2i}, $i = 3 \ldots 9$. Die zugehörigen optimierten Parameter sind in

Tabelle 5.3 angegeben. Wie schon weiter oben ausführlich diskutiert wurde, können die Kopplungsfunktionen und Potentiale des EVB-Modells nicht völlig unabhängig voneinander betrachtet werden, die gegenseitigen Abhängigkeiten machten es notwendig, den Optimierungsprozeß für die oben behandelten Potentialparameter und die hier betrachteten Kopplungsparameter mehrfach zu iterieren, wobei sich die Kopplungsfunktionen H_{2i} aufgrund der Komplexität der betrachteten Prozesse und der damit einhergehenden, relativ komplizierten funktionellen Form der analytischen Funktionen als die größten Herausforderungen erwiesen. Als Clustermodell für die Ag(111)-Oberfläche wurde hier wieder der in Abb. 5.1(b) gezeigte Cluster aus 28 Silberatomen verwendet.

5.3.4.1 Eindimensionale Modellprozesse

Wie eben erwähnt wird nun zunächst ein Prozeß betrachtet, bei dem ein Proton in vertikaler Richtung von einem in on-top Position adsorbierten Hydroniumion, von dem ein Wasserstoffatom nach unten zeigt, zur Metalloberfläche übertragen wird und sich am Ende in einer Lage wie in Abb. 5.8(a) gezeigt befindet. Einerseits könnte man argumentieren, daß hier bei Silber im Gegensatz zu Platin nicht zu erwarten ist, daß ein solcher Prozeß nennenswert zum tatsächlichen Protonentransfer beiträgt, da Daten aus der Literatur und die in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten eigenen Rechnungen übereinstimmend zeigen, daß die on-top Position ein energetisch ungünstiger Platz für ein Wasserstoffatom auf Silber ist, siehe auch weiter oben. Andererseits wurde in den vorangegangenen Abschnitten aber auch gezeigt, daß die on-top Position für Wasser den besten Adsorptionsplatz darstellt und für das Hydronium-Ion eine Adsorptionsenergie aufweist, die nahe des Optimalwertes liegt, vgl. insbesondere Abschnitt 5.3.2. Weiterhin wurde für Wasser durch dynamische Simulationen in der Literatur nachgewiesen, daß auch innerhalb einer Wasserschicht bei Raumtemperatur die on-top Position bevorzugt ist.[242] Daher kann man annehmen, daß ein Wassermolekül, welches in on-top Position adsorbiert ist, kaum seine Position verändern wird, weil es durch einen Grotthus-Protonentransfer ein Proton übertragen bekommt. Dies gilt insbesondere, da man erwarten kann, daß die kleine Differenz in der Adsorptionsenergie dadurch überkompensiert wird, daß das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, in welches das Molekül eingebunden ist, erhalten bleiben kann. Somit gibt es gute Gründe, diesen Prozeß auch hier zumindest als Grenzfall, den das Modell wiedergeben können muß, zu berücksichtigen.

Hierbei wurden mehrere Abstände des Sauerstoffatoms zur Oberfläche zwischen 2,7 Å und 8,0 Å berücksichtigt, u.a. natürlich auch der Gleichgewichtsabstand für das Hydroniumion in dieser Konfiguration von 3,2 Å. Da der dazu nötige Aufwand an Rechenzeit sehr hoch war – es wurde auch hier wieder der Ag_{28}-Cluster verwendet – konnten nur wenige Kurven voll relaxiert berechnet werden, d.h. unter Optimierung der Position der übrigen Wasserstoffatome zu jeder Bewegung des übergehenden Protons. Bei den übrigen Kurven wurden die Positionen dieser Atome fest gehalten. Die zugehörigen Kurven sind in Abb. 5.9 enthalten. Bei den relaxierten Kurven, Abb 5.9(a), fallen mehrere bemerkenswerte Eigenschaften auf: Zwingt man das H_3O^+-Ion in einen Abstand unterhalb des Gleichgewichtsabstandes, in diesem Fall 2,7 Å, so erhält man ein wesentlich erhöhtes Energieniveau der gesamten Kurve, man vergleiche diese mit derjenigen zum Gleichgewichtsabstand von 3,16 Å und auch der unrelaxierten Kurve für 3,0 Å in Abb. 5.9(b). Wie zu erwarten ist, findet man für 2,7 Å nur ein einziges Minimum. Geht man zum erwähnten



(a) (b)

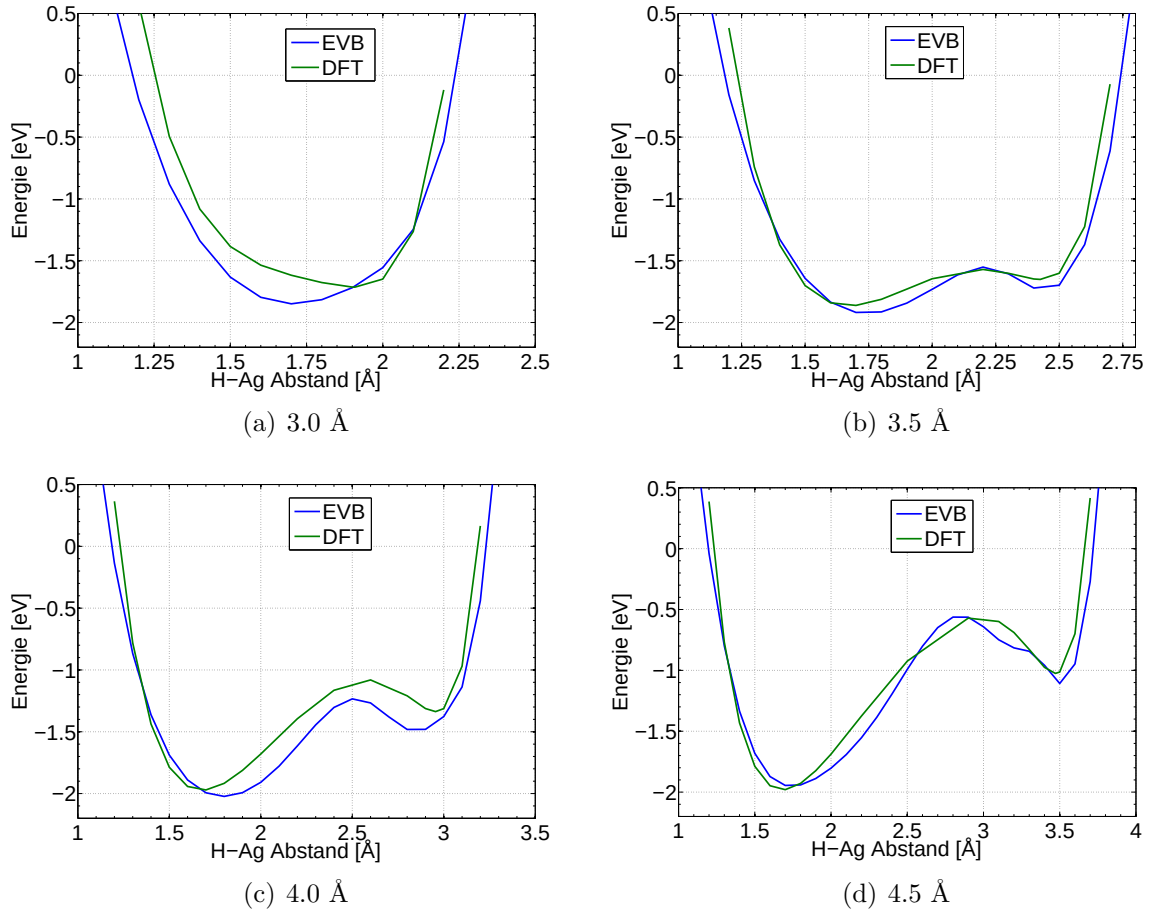
Abbildung 5.9: Vertikaler Protonentransfer zur on-top Position auf der Silber (111) Oberfläche, Daten aus DFT-Rechnungen. a) Das Sauerstoffatom befindet sich in der Nähe der Oberfläche, verbleibende H_3O^+-Struktur relaxiert, b) Kurven für mehrere Abstände des Sauerstoffatoms von der Oberfläche, verbleibende H_3O^+-Struktur nicht relaxiert.

Gleichgewichtsabstand für ein adsorbiertes H_3O^+-Ion, so fällt besonders der relativ breite Bereich mit einem praktisch konstanten Energiewert für Werte des Abstands des Protons von der Oberfläche zwischen etwa 2,1 und 1,6 Å auf. Dieses Merkmal ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Barriere zwischen dem Energieminimum, welches bei einem Abstandswert von 3,5 Å dem adsorbierten, vollständigen H_3O^+-Ion entspricht (rechts) und dem zweiten Minimum (links), welches dort vom adsorbierten Wasserstoffatom nach dem Protonentransfer herrührt, hier verschwunden ist.

Die eben beschriebene Doppelminimum-Potentialform ist auch im unrelaxierten Fall bei 3,5 Å noch deutlich sichtbar und erscheint in ausgeprägter Form für alle größeren Abstandswerte in Abb. 5.9(b). Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft, die besonders schön in Abb. 5.9(a) deutlich wird, ist die Tatsache, daß zwar für den Gleichgewichtsabstand von 3,16 Å nur ein einziges, gemeinsames Minimum existiert, das Energieniveau dieses Minimums aber höher liegt als im Falle des linken Minimums, also des adsorbierten Wasserstoffatoms, bei einem O-Ag-Abstand von 3,5 Å. Für größere Abstände des Sauerstoffatoms von der Oberfläche wächst – wie zu erwarten ist – die Barriere für den Protonentransfer-Prozeß schnell weiter an.

Im Gegensatz zum hier gefundenen Ergebnis entsprach dieser Modellprozeß im Fall von Platin nahe des O-Pt Gleichgewichtsabstandes von etwa 3,1 Å der optimalen Konfiguration für den Protonentransfer zur Oberfläche, da einerseits wie hier die für größere Abstände gleichfalls beobachtete Energiebarriere für den Transfer zur Oberfläche und die Adsorption des Protons auf der Oberfläche verschwindet, aber andererseits im Gegensatz zu hier die Ausbildung einer Dreizentrenbindung zwischen Platin, Wasserstoff und Sauerstoff zu einer Absenkung des Energieniveaus unter die einzelnen Minima aller anderen Kurven führt, vgl. Abschnitt 4.4.1, insbesondere Abb. 4.4. Dieser Vorgang schließt einen substantiellen Ladungstransfer vom Hydronium-Ion zur Oberfläche ein, eine Analyse der Partialladungen nach Mulliken zeigt, daß eine Partialladung von 0,485 a.u. dem Metallcluster zugeordnet werden kann. Dagegen beobachtet man bei Silber nur einen La-

dungstransfer von 0,242 a.u. und der generelle Anstieg des Energieniveaus für die Kurve bei 3,16 Å unterstützt gleichfalls die Schlußfolgerung, daß hier keine Ausbildung einer Dreizentrenbindung vorliegt, was letztlich auf die unterschiedliche chemische Natur der beiden Metalle zurückzuführen ist.



(a) 3.0 Å (b) 3.5 Å

(c) 4.0 Å (d) 4.5 Å

Abbildung 5.10: Vertikaler Protonentransfer zur on-top Position auf Ag(111), Vergleich von DFT- und EVB-Daten für verschiedene O-Ag Abstände, vgl. auch die Erklärung im Text.

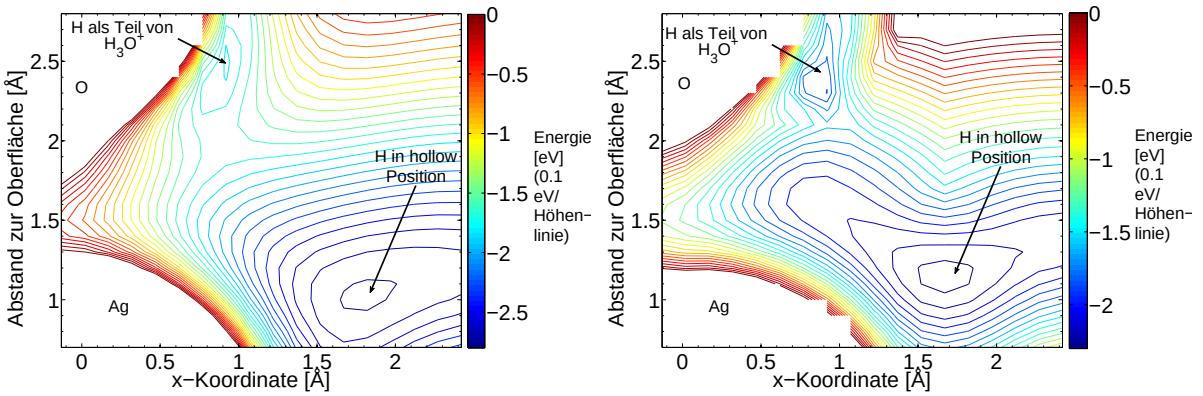
Abb. 5.10 zeigt einige nicht-relaxierte DFT-Kurven im Vergleich mit mittels des EVB-Modells errechneten Energiewerten, welche unter Verwendung des optimierten Parametersatzes, vgl. Tabelle 5.3, erhalten wurden. Die dabei verwendeten Molekülgeometrien waren exakt dieselben wie im Fall der DFT-Rechnungen. Man kann generell sagen, daß die Hauptmerkmale der DFT-Kurven vom EVB-Modell in vernünftiger Weise wiedergegeben werden. Aus Abb. 5.10(a) wird jedoch auch klar, daß es sehr schwierig ist, den schon erwähnten Effekt des Anstiegs des Energieniveaus nahe des Gleichgewichtsabstandes des Hydronium-Ions vollständig zu reproduzieren. Dennoch ist das Modell auf jeden Fall in der Lage, das eben beschriebene Fehlen der Dreizentrenbindung bei Silber nachzubilden. Geht man vom Gleichgewichtsabstand O-Ag nahe 3,0 Å hin zu größeren Abstandswerten, so werden sowohl die sich zwischen den beiden Minima ausbildende Energiebarrieren als auch die Energieniveaus der Minima vom EVB-Modell gut reflektiert. Insbesondere die

wachsende Höhe der Barriere zwischen 3,5 Åund 4,5 Å findet sich in den DFT- und EVB-Kurven in ziemlich schöner Übereinstimmung.
Vergleicht man die Energiebarriere von etwa 0,8 eV, wie sie im Fall von Platin für 4,0 Å Abstand von der Oberfläche aus Abb. 4.4(b) abgeschätzt werden kann, mit der entsprechenden Barriere aus Abb. 5.10(c), so erweist sich die Barrierenhöhe im Fall von Silber sogar als etwas geringer als für Platin. Jedoch ist es gut möglich, daß für Protonentransfer-Reaktionen weniger diese Barriere für größere Abstände, sondern vielmehr das Fehlen des „gemeinsamen“ Hydronium-Metall-Zustandes bei Silber, welcher bei Platin für ein niedrigeres Energieniveau beim Gleichgewichtsabstand sorgt, eine wesentliche Rolle spielt. Zusammenfassend kann man sagen, daß – wie bei Platin – das EVB-Modell für Silber in der Lage ist, die wichtigen Merkmale des energetischen Verlaufes der eindimensionalen Modellprozesse wiederzugeben; weiterhin können auch die Hauptunterschiede zwischen Silber und Platin reproduziert werden.

5.3.4.2 Zweidimensionale Modellprozesse

Eine flache Orientierung des Hydronium-Ions in on-top Position, wie sie in Abb. 5.8(b) gezeigt wird, mag zunächst nicht unbedingt als besonders geeigneter Ausgangspunkt für einen Protonentransfer zur Metalloberfläche erscheinen. Andererseits wurde in Abschnitt 5.3.2 gezeigt, daß diese Konfiguration der optimalen Geometrie für ein H_3O^+-Ion in on-top Position ziemlich nahe kommt, der Unterschied in der Adsorptionsenergie zum optimalen Wert, der einem unsymmetrischen Hydronium-Ion entspricht, ist nur sehr gering. Weiterhin sollte eine solche flache, symmetrische Konfiguration eine ziemlich realistische Orientierung für ein formales H_3O^+-Ion darstellen, welches in einer wässrigen Umgebung eingebettet ist, da stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Wassermolekülen gebildet werden können. Daher wurde diese Geometrie, bei der ein Wasserstoffatom in Richtung der hcp hollow Position zeigt, als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen des Protonentransfers mittels DFT gewählt.
Wie schon für Platin in Abschnitt 4.4.2 beschrieben und begründet wurde, muß man, um die PES für den Protonentransfer zwischen einem in der oben beschriebenen, flachen Konfiguration adsorbierten Hydronium-Ion und einer benachbarten on-top oder hollow Position zu erkunden, eine Schnittebene senkrecht zur Metalloberfläche untersuchen; diese muß natürlich sowohl das betrachtete Proton in seiner Ausgangs- als auch in seiner Endposition sowie das Silberatom, auf dem das Hydronium-Ion adsorbiert ist, enthalten. Im Fall von Silber wurde auf die Untersuchung des Reaktionspfades, welcher zu einer Adsorption in einer on-top Position auf einem benachbarten Metallatom führen würde verzichtet, da dieser Adsorptionsplatz – wie oben beschrieben – für ein Wasserstoffatom auf Silber ziemlich ungünstig ist (die gewonnene Adsorptionsenergie ist hier um 0,4 bis 0,5 eV geringer als für die hollow Positionen) und – im Gegensatz zu den eben behandelten eindimensionalen Modellprozessen – keine untersuchenswerten Effekte durch den verbleibenden Rest des Moleküls zu erwarten sind.
Da der am Ende resultierende Reaktionspfad minimaler Energie nicht a priori vorhergesagt werden kann und da auch die „seitlich“ davon gelegenen Punkte wertvolle Eingangsdaten zum Anpassen der EVB-Parameter liefern, wurde hier wieder eine vollständige zweidimensionale PES aufgebaut. Eine naheliegende Wahl der Koordinaten hierfür ist wie bei Platin die Höhe des Protons über der Oberflächenebene und ein Vektor innerhalb der

Oberflächenebene, welcher vom Silberatom, auf dem das H_3O^+-Ion adsorbiert ist, zur betrachteten hcp hollow Position zeigt, vgl. Abb. 5.1(b). Letztere Koordinate wird im folgenden der Einfachheit halber als „x-Koordinate“ bezeichnet. Da alle Berechnungen wieder auf dem Ag_{28}-Cluster durchgeführt wurden, war der Rechenaufwand so hoch, daß die Molekülstruktur nicht in jedem Schritt optimiert werden konnte. Daher wurden ausgehend von der unter Beschränkung auf C_{3v}-Symmetrie optimierten Molekülstruktur alle Atome außer dem zu transferierenden Proton auf ihren Positionen festgehalten.



(a) DFT (b) EVB

Abbildung 5.11: 2-D PES für den Protonentransfer zur hcp hollow Position auf Ag(111), a) DFT Daten, b) EVB PES.

Die so erhaltene EVB PES ist in Abb. 5.11(a) gezeigt. Wie man dort sehen kann, zeigt sich ein prägnantes Energietal, welches die Ausgangsposition des Protons, also das lokale Minimum oben links im Diagramm, mit der Endposition rechts unten verbindet. Das linke obere Minimum entspricht dem als Teil des Hydronium-Ions an das Sauerstoffatom gebundene Proton, das rechte untere Minimum stellt hier das absolute Energieminimum dar und ist dem in hcp hollow Position adsorbierten Wasserstoffatom zuzuordnen. Die im Verlauf des Reaktionspfades entlang dieses Tals zu überwindende Energiebarriere beträgt nur etwa 0,2 bis 0,3 eV. Das hier bei Silber beobachtete Tal ist zumindest qualitativ durchaus mit dem bei Platin gefundenen vergleichbar, siehe Abb. 4.6(d). Sowohl bei Silber als auch bei Platin erfolgt der Bruch der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung bemerkenswerterweise nicht durch eine Streckung entlang der Bindungsachse, sondern durch eine „Verbiegung“ in Richtung der Oberfläche.

Die zugehörige PES für das EVB-Modell wird in Abb. 5.11(b) gezeigt. Sie wurde wiederum unter Verwendung der optimierten Modellparameter aus Tabelle 5.3 und der atomaren Koordinaten aus den DFT-Rechnungen erstellt. Es zeigt sich insbesondere eine recht gute Übereinstimmung mit der DFT PES aus Abb. 5.11(a), was den Verlauf des Energietals und die Barrierenhöhe in diesem angeht. Jedoch sind natürlich auch einige kleinere Abweichungen in der Form und den absoluten Energiewerten offensichtlich; insgesamt werden dennoch die für den Protonentransfer wichtigsten Hauptmerkmale der DFT-PES wie Höhe und Position der Reaktionsbarriere oder, wie erwähnt, die Form des Energietals mit ausreichender Genauigkeit reproduziert.

Vergleicht man die EVB PES für Silber und Platin, Abb. 4.6(e) und 5.11(b) und die entsprechenden Diagramme zu den jeweiligen DFT-Rechnungen, Abb. 4.6(d) und 5.11(a) miteinander, so erscheint die EVB-PES im Fall von Silber gleichmäßiger geformt und in besserer Übereinstimmung mit den DFT-Daten zu sein; ein Grund hierfür ist sicher die insgesamt bessere Qualität sowohl der DFT-Rechnungen als auch der Prozedur zur Optimierung der EVB-Parameter für Silber. Weiterhin tritt hier das dritte, lokale Minimum in der Nähe des Metallatoms, auf welchem das H_3O^+-Ion adsorbiert ist, nicht auf; dieses ist in Abb. 4.6(e) als in den DFT-Daten (Abb. 4.6(d)) nicht so ausgeprägt auftretendes Artefakt zu sehen. Dreht man allerdings im Fall von Platin das Molekül um 30° und betrachtet den entsprechenden Protonentransfer zur nächsten on-top Position, so ist ein entsprechendes lokales Minimum sowohl in den DFT- als auch in den EVB-Daten zu sehen (Abb. 4.6(a) und 4.6(b)). Aus den oben schon diskutierten Gründen wurde der entsprechende Reaktionspfad für Silber nicht untersucht, und ein ähnlicher Effekt ist hier auch nicht zu erwarten, vgl. auch den vorigen Abschnitt zu den eindimensionalen Modellprozessen. Insgesamt werden aber für Platin wie für Silber die wichtigsten Eigenschaften der jeweiligen PES durch das EVB-Modell wiedergegeben; weiterhin erscheinen sowohl die Grundform der PES und der Reaktionspfade als auch die Barrieren für den Protonentransfer bei beiden Metallen recht ähnlich zu sein.

Somit lassen sich auf Basis der hier gezeigten DFT-Daten zwei Hauptunterschiede im für den Protonentransfer relevanten Verhalten zwischen Silber und Platin ausmachen: Die Adsorption von Wasserstoff in on-top Position ist bei Silber im Gegensatz zu Platin energetisch ungünstig und stellt nicht einmal ein lokales Minimum dar; weiterhin zeigte die Untersuchung der eindimensionalen Modellprozesse, daß sich die beiden Metalle im Verhalten nahe des Sauerstoff-Metall-Gleichgewichtsabstandes stark unterscheiden. Für Platin führt die Ausbildung einer Dreizentrenbindung zu einer Absenkung des Energieniveaus der Kurve um das gemeinsame, einzige Minimum. Dagegen existiert für Silber zwar auch nur ein Minimum, dessen Energieniveau aber insgesamt höher liegt als das tiefere, einem adsorbierten Wasserstoffatom entsprechende Minimum aus der sich bei größeren Abständen entwickelnden Doppelminimum-Form. Diese Ausbildung einer Doppelminimum-Form für größere Abstände findet sich für die eindimensionalen Modellprozesse auch bei Platin, wobei Form und Barrierenhöhe sich nicht grundlegend von Silber unterscheiden.

Daher erscheint es ziemlich unklar, wie die großen Unterschiede zwischen Silber und Platin als Katalysatoren für die HER nur auf der Basis der hier gezeigten DFT-Daten erklärt werden könnten. Somit ist eine weitergehende Untersuchung der Auswirkungen unbedingt notwendig, welche die gezeigten Unterschiede, im Zusammenspiel mit den für Silber und Platin unterschiedlichen Potentialen für Wasser und das Hydronium-Ion, in MD-Simulationen eines ausgedehnte, wässrigen Systems haben könnten. Ein Hinweis könnte allerdings schon die Beobachtung von Paredes Olivera et al.[230,240] sein, daß die Adsorptionsenergie eines Hydronium-Ions auf Silber durch solvatisierende Wassermoleküle wesentlich verringert wird; diese Autoren konnten mittels ab-initio-Rechnungen zeigen, daß durch das Hinzufügen von drei Wassermolekülen zur Ausbildung einer Solvathülle der Ladungstransfer zum Metall behindert und das formale Hydronium-Ion sogar von der Oberfläche abgehoben werden kann. Sie zogen daraus die Schlußfolgerung, daß das hydratisierte Hydronium-Ion in diesem Fall nicht spezifisch adsorbiert ist.

Abschließend kann man sagen, daß wie bei Platin auch bei Silber sowohl die hier neu vorgestellten empirischen Potentiale als auch das EVB-Modell die Hauptmerkmale wieder-

geben, welche in den DFT-Rechnungen zu den entsprechenden Spezies und insbesondere für den Protonentransfer gefunden wurden. Weiterhin werden auch die Übereinstimmungen ebenso wie die Hauptunterschiede zwischen Silber und Platin in vernünftiger Weise reflektiert. Damit ist es nun also möglich, MD-Simulationen bei Raumtemperatur für den Protonentransfer aus dem Inneren des Elektrolyten zum Metall durchzuführen, welche helfen können, die eben schon angeschnittenen offenen Fragestellungen zu den Unterschieden im katalytischen Verhalten der beiden Metalle zu beantworten.

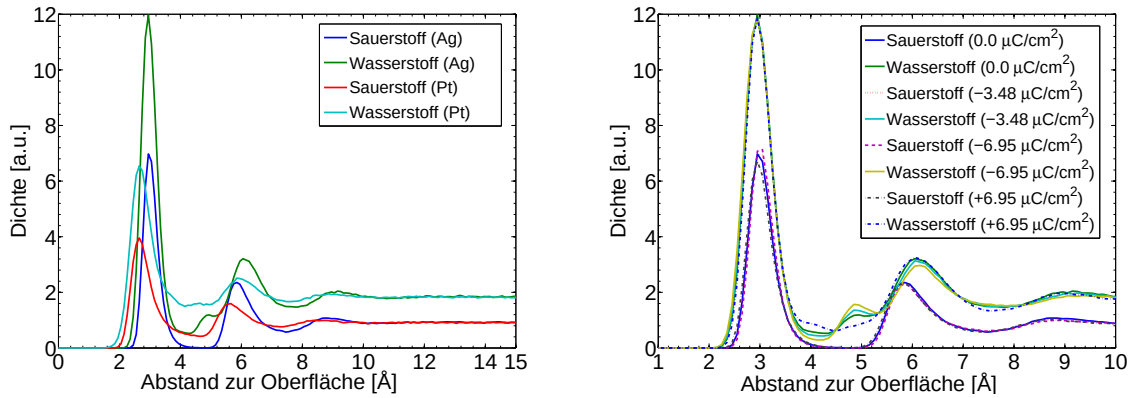
5.4 MD-Trajektorien auf Silber

Bislang wurde in diesem Kapitel beschrieben, an welchen Stellen und wie die Parameter des EVB-Modells geändert werden mußten, um den Protonentransfer auch auf Silber simulieren zu können, sowie welche neuen Potentialfunktionen zu diesem Zweck angepaßt werden mußten. Weiterhin wurde auf die zugrundeliegenden ab-initio Berechnungen näher eingegangen. In diesem Abschnitt werden nun die mit dem neuen Modell durchgeführten MD-Simulationen vorgestellt; zunächst werden Gleichgewichtssimulationen von reinem Wasser auf Ag(111) beschrieben, die einerseits dazu dienten, die neuentwickelten Potentiale für die Wasser-Silber-Wechselwirkungen zu testen, aber andererseits auch die Untersuchung einiger charakteristischer Größen erlauben, welche durch den Vergleich mit analogen Rechnungen auf Pt(111) auch Rückschlüsse für die Interpretation der Ergebnisse der Simulationen des Protonentransfers zulassen. Letztere werden im Anschluß behandelt, bevor die Ergebnisse dieses Kapitels zusammengefaßt und bewertet werden.

Wie in Abschnitt 4.6 schon ausführlich diskutiert wurde, ist es im NVT-Ensemble nicht möglich, das chemische oder elektrochemische Potential auf direkte Weise zu definieren und damit seinen Einfluß durch Variation des entsprechenden Parameters zu untersuchen. Jedoch kann eine mit dem elektrochemischen Potential korrelierte Größe, die Oberflächenladungsdichte des Metalls, in einfacher Weise variiert werden. Leider ist die Umrechnung der beiden Größen ineinander nicht völlig unproblematisch, wie im vorigen Kapitel dargelegt ergibt sich insbesondere bei Platin die Schwierigkeit, daß sowohl der Wert des Nulladungspotentials (PZC) als auch der Doppelschichtkapazität nur näherungsweise bekannt sind, siehe auch Gl. (4.23) und (4.24) sowie den zugehörigen Text. Bei Silber ist zumindest das PZC experimentell genau bestimmt, es liegt bei -0,5 V gegen die Standardwasserstoffelektrode. Jedoch ist die Doppelschichtkapazität keine Konstante, sondern variiert beträchtlich mit dem angelegten Potential, vgl. z.B. Lit.[7] Sie besitzt ein auch von der Konzentration abhängiges Maximum bei etwa 80 bis 100 $\mu\mathrm{F/cm^2}$ für $\sigma = 0$[251] und fällt dann in beide Richtungen recht schnell ab. Daher wird als grobe Näherung für die im folgenden angegebenen Umrechnungen für Silber ein mittlerer Wert von 60 $\mu\mathrm{F/cm^2}$ für $|\sigma| < 10\ \mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ und von 40 $\mu\mathrm{F/cm^2}$ für betragsmäßig größere Oberflächenladungsdichten angenommen. Beispielsweise wurden die im folgenden beschriebenen Simulationen von Wasser auf Silber für Werte von σ zwischen +6,95 und -6,95 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ durchgeführt, was nach der eben beschriebenen Abschätzung einem Elektrodenpotential zwischen -0,4 und -0,6 V vs. SHE entspricht.

5.4.1 Simulation von Wasser auf Ag(111)

Das für diese Simulationen verwendete System besteht aus einer tetragonalen Simulationsbox mit Ausmaßen von 23,07 × 19,98 × 100,00 Å^3, wobei periodische Randbedingungen in alle Raumrichtungen verwendet werden. Diese Maße sind so gewählt, daß eine Metallschicht, welche 384 Silberatome in 6 Lagen umfaßt, genau in die entsprechende xy-Ebene paßt, während die Dimension in z-Richtung so groß gewählt ist, daß keine künstlichen Wechselwirkungen zwischen den periodischen Bildern auftreten sollten. Auf die (111) Oberfläche des Metalls wurde ein Wasserfilm aus 400 Molekülen aufgebracht. Zur Variation der Oberflächenladungsdichte wurde auf der unterste Lage der Metallatome eine Gesamtladung von -2, -1, 0, 1 und 2 a.u. verteilt, welche einem Wert von σ von -6,95, -3,48, 0,0, 3,48 und 6,95 μC cm^{-2} entspricht.
Die so erhaltenen 5 Systeme wurden äquilibriert, anschließend wurden Trajektorien mit einer Länge von je 1,25 ns simuliert, um Daten im thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu gewinnen. Um hierbei eine mittlere Temperatur von 298,15 K zu gewährleisten, wurde auch hier wieder ein Berendsen-Thermostat[139] mit einer Zeitkonstante von $\tau_B = 2,5$ ps verwendet. Zur Integration der Bewegungsgleichungen wurde wie bei Platin der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus mit einem MD-Zeitschritt von $\Delta t = 0,25$ fs verwendet. Zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen im System wurde die Methode der Ewald-Summation in drei Dimensionen eingesetzt.



(a) (b)

Abbildung 5.12: Dichteprofile der Sauerstoff- und Wasserstoffatome einer Wasserschicht auf Ag(111) aus MD-Simulationen, a) Vergleich zu Platin beim PZC ($\sigma = 0,0$ μC cm^{-2}), b) Vergleich für verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte σ.

Um einen ersten Eindruck vom Verhalten des Wasserfilms auf der Silberoberfläche zu gewinnen, sind in Abb. 5.12(a) die Dichteprofile von Sauerstoff und Wasserstoff für Silber und Platin beim PZC aufgetragen. Insgesamt haben die Kurven für Silber recht ähnliche Eigenschaften wie die für Platin, wobei auch einige Unterschiede auffallen, die im folgenden diskutiert werden. Generell wird die typische Schichtstruktur beobachtet mit, ausgehend von der Metalloberfläche bei 0,0 Å, einem ersten, recht scharfen Maximum, welches der ersten, adsorbierten Wasserschicht entspricht, das zugehörige Maximum der Sauerstoffkurve befindet sich bei Silber bei etwa 3,0 Å, bei Platin bei 2,6 Å. Ein ausge-

prägtes zweites Maximum findet sich jeweils bei einem Abstand von der Oberfläche von 5,9 Å für Silber und 5,6 Å für Platin. Auch ein drittes Maximum bei etwa 8,5 bis 9,0 Å ist in beiden Fällen noch erkennbar, bevor die Kurven die für das Innere der Wasserschicht charakteristischen, konstanten Werte annehmen.

Insgesamt gesehen entspricht das hier erhaltene Ergebnis auch recht gut der Kurve von Izvekov und Voth,[242] die diese mittels ab-initio MD-Simulationen erhalten haben. Allerdings ist das erste Maximum bei diesen Autoren noch etwas schärfer ausgeprägt und erscheint schon bei etwa 2,2 Å Abstand zur Oberfläche. Die Erklärung hierfür sollte v.a. in den Unterschieden zwischen den hier zugrundeliegenden DFT-Berechnungen und den von Izvekov und Voth verwendeten Techniken liegen, vgl. auch die Diskussion in Abschnitt 5.3.1, der von diesen Autoren gefundene Gleichgewichtsabstand für ein einzelnes Wassermolekül beträgt nur 2,15 Å, während die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Techniken 2,83 Å ergeben haben. Weiterhin konnten Izvekov und Voth in ihren Simulationen nur eine Zeitspanne von 3,0 ps abdecken, wodurch die Ergebnisse statistisch nicht sehr zuverlässig sind. Daher wird an dieser Stelle auch auf eine weitergehende Diskussion der Kurvenform verzichtet. In Übereinstimmung mit Izvekov und Voth und dem, was aufgrund der hier durchgeführten DFT-Rechnungen und den daran angepaßten Kraftfeldern zu erwarten ist, ergibt sich auch in den MD-Simulationen die on-top Position als der bevorzugte Adsorptionsplatz.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß das Verhalten der Wasserschicht auf der Metalloberfläche nach dem hier verwendeten Modell nicht dem Bild einer zweilagigen, eisartigen Struktur des adsorbierten Wassers entspricht, welches reine Geometrieoptimierungen einer dünnen Wasserlage bei 0K mittels DFT-Techniken ergeben. Ausgehend von einem solchen statischen Bild wurden, wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, von einigen Autoren auch Modelle zur HER vorgeschlagen.[13,177–183] Diese berücksichtigen jedoch die Effekte der bei elektrochemischen Vorgängen normalerweise herrschenden Temperaturen nicht, d.h. die Dynamik des umgebenden Solvens wird in diesen Modellen nicht behandelt, vgl. die Diskussion in Abschnitt 3.1. Die Darstellung der mit dem vorliegenden Modell erhaltenen Ergebnisse für Silber im folgenden und der Vergleich mit Platin in Kapitel 6 wird dagegen die Bedeutung gerade dieses Aspektes verdeutlichen; weiterhin zeigen AIMD-Simulationen von Schnur und Groß,[185] daß die eisartige Wasserstruktur auf Ag(111) bei Raumtemperatur nicht stabil ist.

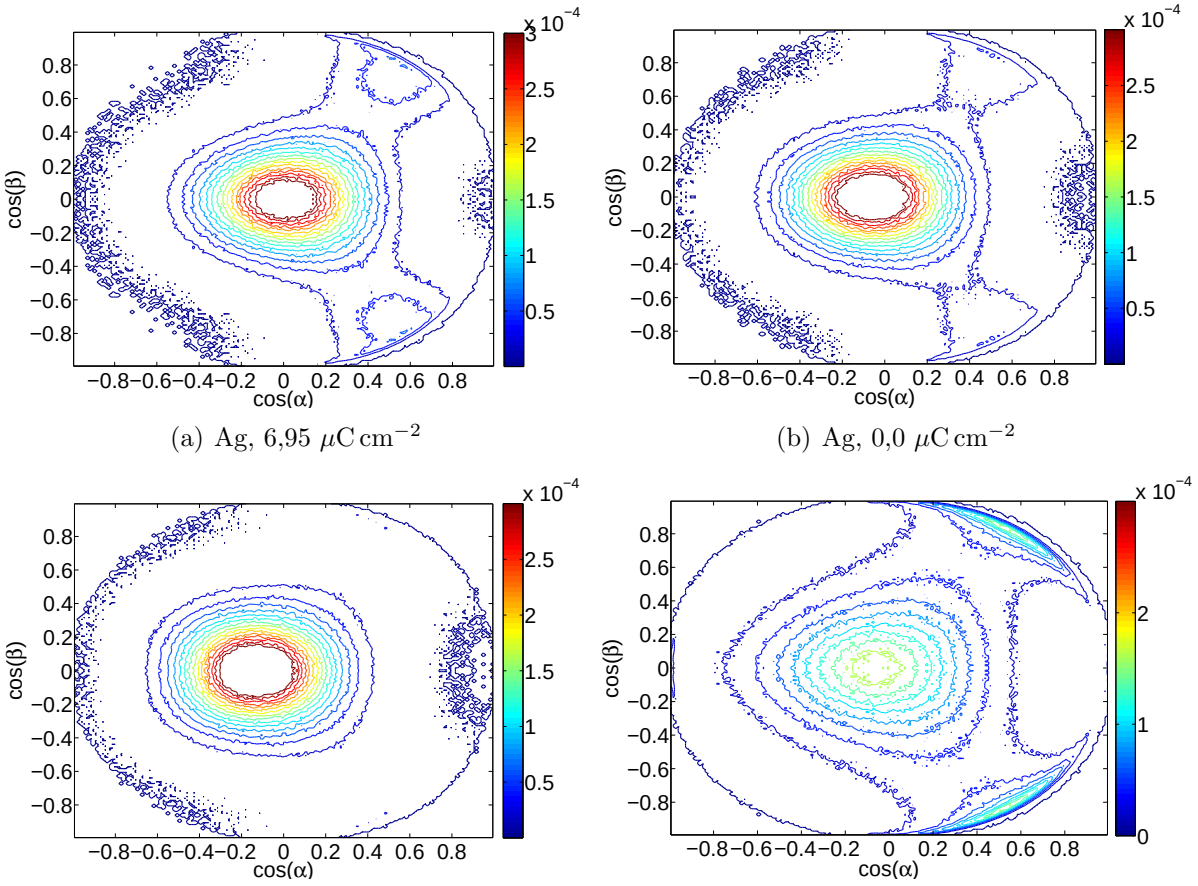
Vergleicht man in Abb. 5.12(a) die Kurven für Silber und Platin genauer, so fällt vor allem auf, daß sich das Verhalten im Bereich des ersten Minimums unterscheidet, d.h. in der Region zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht bei etwa 4 bis 5 Å Abstand von der Oberfläche. Für Pt(111) sinkt die Dichte der Sauerstoffatome in diesem Bereich auf einen Wert, der nur etwas unterhalb des konstanten Wertes liegt, der für größere Abstände im Inneren des Wasserfilms erreicht wird. Dagegen geht die entsprechende Dichtekurve für Ag(111) praktisch auf Null zurück. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Austausch von Wassermolekülen zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht bei Silber im Vergleich zu Platin stark eingeschränkt ist. Betrachtet man weiterhin die Dichtefunktion für Wasserstoff in diesem Bereich, so liegt diese für Pt(111) wieder relativ hoch, während sie für Silber vergleichsweise geringe Werte annimmt. Zudem unterscheidet sich die Form der Kurve für die beiden Oberflächen, während die Wasserstoffatome für Pt(111) eine symmetrische Brücke zwischen der ersten und zweiten Schicht bilden, d.h. Wasserstoffatome aus der ersten Schicht weisen zur zweiten und bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit

Molekülen aus dieser aus und umgekehrt von der zweiten zur ersten Wasserschicht, erscheint für Ag(111) ein assymetrischer, kleiner Hügel von Wasserstoffatomen, die von der zweiten zur ersten Wasserschicht weisen. Der entsprechende Gegenpart ist aber offensichtlich weit geringer ausgeprägt, d.h. weit weniger Wasserstoffatome aus der ersten Schicht bilden Brücken zur zweiten Schicht aus. Damit kann man insgesamt sagen, daß sich bei Platin eine Verbindung aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht etabliert, wohingegen bei Silber die beiden Schichten durch ein tieferes Tal eher getrennt bleiben.

Um diese Eigenschaft für Silber genauer zu untersuchen, wurden die entsprechenden Dichteprofile für die oben erwähnten fünf Werte der Oberflächenladungsdichte berechnet, Abb. 5.12(b) zeigt die so erhaltenen Kurven. Es zeigt sich, daß mit dem Anwachsen der negativen Oberflächenladungsdichte die Dichte der Wasserstoffatome im Bereich des ersten Minimums lokal bei etwa 4,8 Å anwächst und ein lokales Maximum ausbildet, während sie bei etwa 4,0 Å sogar noch unter den Wert für $\sigma = 0{,}0\ \mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ zurückgeht. Dies bedeutet, daß für negative Werte von σ, d.h. mit ansteigender Triebkraft für einen Protonentransfer zur Oberfläche, die Lücke zwischen den beiden Wasserschichten sogar noch eher vertieft wird, da sich die O-H-Bindungen in beiden Schichten bevorzugt in Richtung der Oberfläche ausrichten. Somit wächst auch das offensichtliche Hindernis für einen Transfer eines Protons von der zweiten zur ersten Wasserschicht an, dieser ist jedoch die Voraussetzung für den weiteren Transfer zur Oberfläche. Dagegen beobachtet man für den positivsten Wert von $\sigma = 6{,}95\ \mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$, daß sich die Dichte bei 4,0 Å erhöht, sich also mehr O-H-Bindungen von der ersten zur zweiten Wasserschicht hin ausrichten. Die übrigen Eigenschaften der Kurven sind offensichtlich im betrachteten Bereich weitgehend unabhängig vom Wert von σ.

Abb. 5.13 zeigt zweidimensionale Histogramme der Verteilungen der Orientierung der Wassermoleküle; hierbei bezeichnet α den Winkel des Dipolvektors der Wassermoleküle und β den des H-H-Vektors jeweils zur in die flüssige Phase weisenden Oberflächennormalen, siehe auch Abb. 4.16. Da die beiden Wasserstoffatome im Wassermolekül völlig gleichwertig sind, kann die Richtung des H-H-Vektors nur willkürlich festgelegt werden und die Diagramme wurden daher bezüglich $\cos(\beta)$ symmetrisiert. Die Abbildungen 5.13 a) – c) zeigen Verteilungen auf der Ag(111)-Oberfläche für verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte, in Abb. 5.13(d) ist zum Vergleich die Verteilung auf Pt(111) bei σ = -7,5 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ gezeigt, dies ist die geringste negative Oberflächenladungsdichte, bei der auf Platin mit den hier angewandten Methoden noch eine Reaktionsrate bestimmt werden konnte, vgl. Abschnitt 4.6.3. Als gemeinsames Merkmal fällt in allen Verteilungen das ausgeprägte globale Maximum bei $\cos(\alpha) \approx \cos\beta \approx 0$ auf, welches Wassermolekülen entspricht, deren Molekülebene in etwa parallel zur Metalloberfläche liegt. Die Lage dieses Maximums wird nur wenig von der Ladung der Metalloberfläche beeinflußt, ein Trend hin zu leicht negativen Werten von $\cos(\alpha)$ kann mit wachsender negativer Oberflächenladungsdichte beobachtet werden, d.h. hier weisen die beiden Wasserstoffatome bevorzugt etwas in Richtung der Oberfläche.

In den Abbildungen 5.13 a), b) und d) erkennt man zusätzlich zwei lokale Maxima bei etwa $\cos(\alpha) \approx 0{,}5$ und $\cos(\beta) \approx \pm\ 0{,}8$, die im Fall von Platin d) ausgeprägter erscheinen als bei Silber. Sie entsprechen Wassermolekülen, bei denen eine O-H-Bindung von der Oberfläche weg weist. Geht man bei Silber zu σ = -6,95 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ (Abb. 5.13 c)), so treten diese Maxima bemerkenswerterweise nicht mehr auf. Dagegen sind sie bei Platin bei -7,5



(a) Ag, 6,95 μC cm^{-2} (b) Ag, 0,0 μC cm^{-2}

(c) Ag, -6,95 μC cm^{-2} (d) Pt, -7,5 μC cm^{-2}

Abbildung 5.13: Ausrichtung der Wassermoleküle innerhalb einer Wasserschicht auf Silber und Platin aus MD-Simulationen: Zweidimensionale Histogramme für die Verteilung der Winkel zur Oberflächennormalen für den Wasser-Dipolvektor (α) und den H-H-Vektor (β); gezeigt werden verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte, der Abstand der Moleküle zur Oberfläche liegt jeweils zwischen 0 und 4,5 Å. a) -c) Silber, d) Platin, vgl. auch Abb. 4.17.

μC cm^{-2} sehr deutlich zu erkennen, und erscheinen sogar noch bei -18,8 μC cm^{-2}, wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit, siehe Abb. 4.17(b).

Die eben beschriebenen Beobachtungen unterstützen daher die bei der Interpretation von Abb. 5.12 gemachten Aussagen, daß sich Wasser auf Silber und Platin im Hinblick auf das Verhalten der direkt der Oberfläche benachbarten Moleküle unterscheidet. Während bei Platin in einem Bereich der Oberflächenladungsdichte, in dem schon eine Protonentransferreaktion zu beobachten ist, ein nennenswerte Anteil der Wassermolekülen so orientiert ist, daß eine O-H-Bindung zur zweiten Wasserschicht weist und weiterhin auch im Bereich zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht vor der Oberfläche einige Wassermoleküle zu finden sind, ist letzteres bei Silber in den Simulationen praktisch nicht zu beobachten. Weiterhin hängt auf Ag(111) die Wahrscheinlichkeit einer Orientierung der Wassermoleküle, so daß eine Wasserstoffbrücke zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht gebildet werden kann, stärker von der Ladung der Elektrode ab und verschwindet in der

ersten Schicht schon bei einem relativ geringen negativen Wert von σ praktisch ganz.
Die hier beschriebenen Simulationen von Wasser auf Ag(111) zeigen also, daß ein Protonentransfer von der zweiten in die erste adsorbierte Wasserschicht bei Silber im Vergleich zu Platin wahrscheinlich dadurch erschwert sein wird, daß zwischen den beiden Schichten bei Silber signifikant weniger Wasserstoffatome zu finden sind. Da die Geometrie der Oberfläche sich in beiden Fällen nicht sonderlich stark unterscheidet, ist der Grund hierfür mit hoher Wahrscheinlichkeit in den unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften von Wasser zu suchen.

5.4.2 Simulation des Protonentransfers auf Ag(111)

In Abschnitt 4.6 wurde beschrieben, daß auf Pt(111) für eine negative Oberflächenladungsdichte von -7,5 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ und betragsmäßig größere Werte ein zunächst langsamer Protonentransfer zur Elektrode beobachtet werden konnte. Hin zu stärker negativen Werten von σ erfolgte ein Übergang zu wesentlich höheren Reaktionsraten, bevor die Geschwindigkeit der Reaktion im Bereich der höchsten untersuchten Oberflächenladungsdichte von -18,8 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ durch den Transport des Protons limitiert wurde. Für Silber ist aufgrund der experimentell beobachteten Eigenschaften des Metalls bezüglich der HER natürlich zu erwarten, daß das Einsetzen der Reaktion erst bei negativeren Werten von σ als bei Platin erfolgt. Da es jedoch auch gerade ein Ziel dieser Arbeit ist, zu zeigen, daß das hier entwickelte EVB-Modell dieses Verhalten reproduziert, wurden für Silber MD-Trajektorien für 11 verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte beginnend schon bei -6,95 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ und ansteigend bis zu -24,33 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ simuliert. Legt man die eingangs von Abschnitt 5.4 beschriebenen Näherungen zugrunde, so kann man einen Potentialbereich zwischen -0,6 V und und -1,1 V vs. SHE für diese Werte von σ abschätzen.
Für die im folgenden beschriebenen reaktiven Trajektorien wurde ein System gewählt, welches aus einer Metallschicht aus 256 Silberatomen in 4 atomaren Lagen in einer tetragonalen Simulationsbox von 23,07 × 19,98 × 80,00 $\mathrm{Å}^3$ bestand. Auf der (111)-Oberfläche der Metallschicht wurde wieder ein Wasserfilm aufgebracht, hier bestand er aus 256 Wassermolekülen, zu denen zusätzlich ein Zundelion $H_5O_2^+$ in einem Abstand von mehr als 10 Å von der Oberfläche gegeben wurde. Abgesehen von kleinen Abweichungen in den x- und y-Dimensionen der Simulationsbox entspricht dieses System genau dem bei Platin verwendeten, so daß eine bestmögliche Vergleichbarkeit gegeben ist. Die Verkleinerung im Vergleich zum im vorigen Abschnitt beschriebenen System, welches nur für wenige Gleichgewichtstrajektorien mit purem Wasser verwendet wurde, ergibt weiterhin einen für die Berechnung zahlreicher Trajektorien für verschiedene Werte der Oberflächenladungsdichte vertretbaren Rechenaufwand. Die übrigen technischen Daten der Simulationen entsprachen den im vorigen Abschnitt schon beschriebenen Methoden und Einstellungen.
Die reaktiven Trajektorien wurden wie bei Platin ausgehend von unabhängigen Konfigurationen gestartet, die im Abstand von 3 ps aus je einer Gleichgewichtstrajektorie für jeden Wert von σ gewonnen wurden. Für diese Gleichgewichtstrajektorien wurde der EVB-Algorithmus abgeschaltet, so daß kein Protonentransfer stattfinden konnte und effektiv in der Lösung statt des variablen $H_5O_2^+$-Ions ein Hydronium-Ion fester Zusammensetzung zusammen mit einem Wassermolekül simuliert wurde. Um das Überschuß-Proton an einer gewöhnlichen Diffusion zur Oberfläche zu hindern, wie sie natürlich v.a. bei hohen negativen Oberflächenladungsdichten zu erwarten wäre, wurde wieder ein zusätzliches,

rein repulsives Potential eingesetzt. Somit konnten mit den Ausgangskonfigurationen aus diesen Gleichgewichtstrajektorien nach Abschalten des repulsiven Zusatzpotentials und Aktivieren des EVB-Algorithmus reaktive Trajektorien begonnen werden, in denen das Überschuß-Proton zu Anfang weiter als 10 Å von der Elektrode entfernt war.
Bei weniger stark negativen Oberflächenladungsdichten von $\sigma \geq$ -17,38 μC cm^{-2} konnte während simulierten Zeiten von je 1 ns je Trajektorie kein Protonentransfer beobachtet werden; daher wurden in diesem Bereich auch nur etwa 15 Trajektorien je Wert der Oberflächenladungsdichte simuliert. Für alle übrigen Werte, d.h. -17,38, -19,11, -20,85, -22,59 und -24,33 μC cm^{-2}wurden jeweils mindestens 30 Trajektorien berechnet. Die Simulationen wurden entweder 2,5 ps nachdem das Proton zur Metalloberfläche übergegangen und entladen worden war beendet oder, wenn kein Protonentransfer auftrat, nach Erreichen einer Zeitgrenze von 1 ns simulierter Zeit.
Bei σ = -19,11 μC cm^{-2} konnte ebenfalls in keiner der Trajektorien ein Protonentransfer zur Oberfläche beobachtet werden; erst bei -20,85 μC cm^{-2} oder etwa -1,0 V vs. SHE wurde in 23 der 32 simulierten Trajektorien ein Proton zur Metalloberfläche transferiert. Im Falle der noch negativeren Werte von σ ergaben alle simulierten Trajektorien einen Protonentransfer. Im Gegensatz zur Studie auf Platin, bei der die Reaktionskinetik für sieben Werte der Oberflächenladungsdichte zwischen -7,5 und -18,8 μC cm^{-2} beobachtet und verglichen werden konnte und bei der sich bei den Reaktionsraten deutliche und signifikante Unterschiede zeigten, ergaben die für Silber durchgeführten Simulationen leider zu wenige Daten zu erfolgreichen Protonentransfer-Reaktionen für zu wenige Werte von σ, so daß hier keine solche tiefergehende, statistische Auswertung durchgeführt werden konnte. Leider konnte die Studie mit dem vorliegenden Modell auch nicht ohne weiteres auf noch stärker negative Werte der Oberflächenladungsdichte ausgedehnt werden, da störende Effekte wie das „ausfranzen“ des Wasserfilms hin zum Vakuum, vgl. weiter unten im Text und Abb. 5.15, zeigen, daß die Grenze der Stabilität der verwendeten molekularen Modelle und Methoden im Hinblick auf die Stärke des elektrischen Feldes erreicht ist. Die Gründe hierfür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht werden; kritische Punkte im vorliegenden Modell könnten die Realisierung der Polarisierbarkeit der Moleküle durch oszillierende Ladungen sein oder der Effekt, daß durch starke Felder Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe der Grenzschicht zwischen dem Wasserfilm und dem Vakuum gebrochen werden können und damit der Wasserfilm destabilisiert wird. Um ein einwandfreies Modell für Simulationen mit solchen starken Feldern zu erhalten, müssten wahrscheinlich das verwendete Wassermodell und auch das EVB-Modell teilweise neu parametrisiert werden, was den Rahmen dieser Arbeit deutlich sprengen würde.
Daher soll hier der Schwerpunkt auf den Vergleich der Charakteristika der reaktiven Trajektorien bei der jeweils am wenigsten negativen Oberflächenladungsdichte gesetzt werden, bei der auf Silber und Platin jeweils noch ein Protonentransfer zum Metall beobachtet werden konnte, und untersucht werden, welche Faktoren das Einsetzen der Reaktion bei Silber behindern könnten.
Abb. 5.14(a) zeigt einen beispielhaften Verlauf der Höhe des Kandidaten-Wasserstoffatoms H* über der Metalloberfläche als Funktion der Zeit aus einer reaktiven Trajektorie auf Ag(111) bei σ = -20,85 μC cm^{-2}. In Abb. 5.14(b) ist der Zeitraum um den Protonentransfer nochmals vergrößert dargestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich die analogen Diagramme für σ = -7,5 μC cm^{-2} auf Platin gezeigt (Abb. 5.14(c) und Abb. 5.14(d)). Da H* vor dem endgültigen Transfer zur Oberfläche Teil des formalen Zundel-Ions aus dem

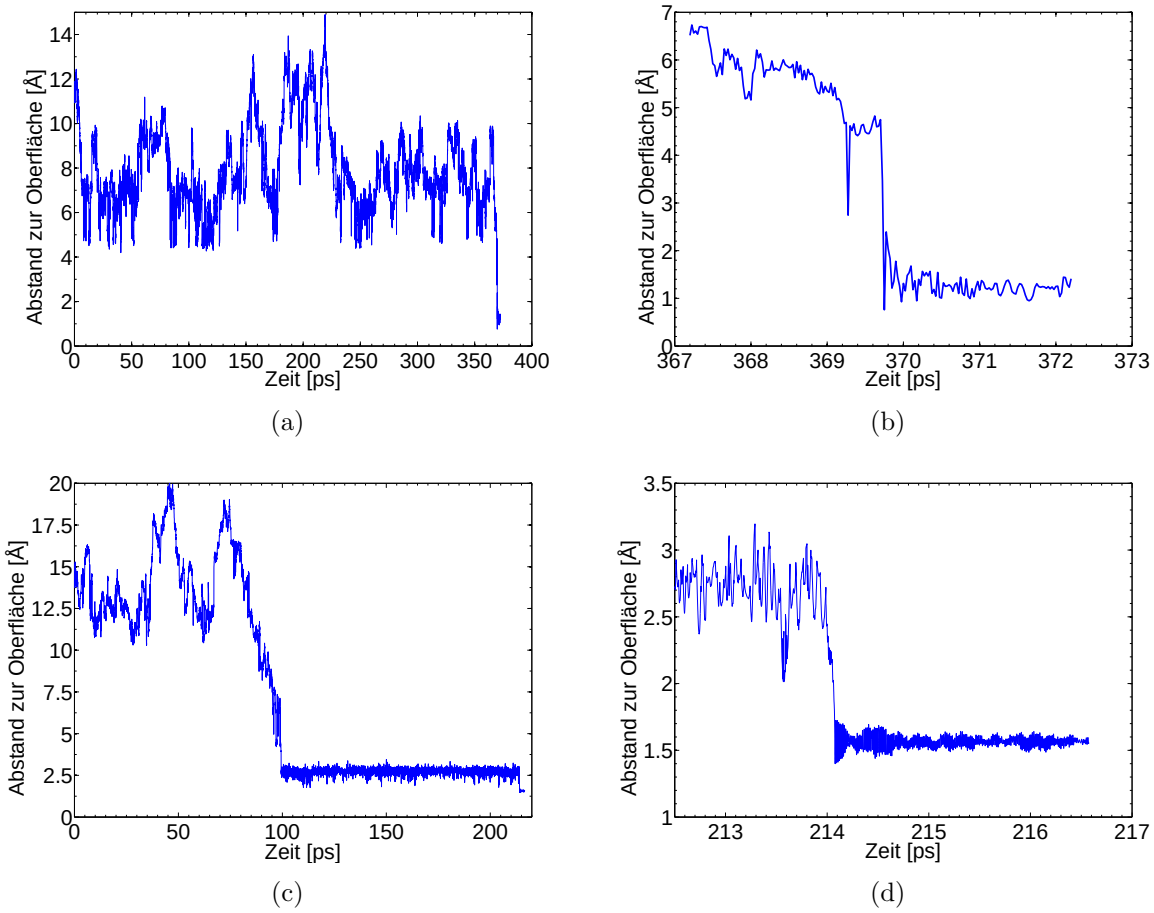


Abbildung 5.14: Betrachtung des Protonentransfers auf Silber anhand von Einzeltrajektorien: zeitlicher Verlauf der Höhe des H*-Atoms über der Metalloberfläche, a) Silber bei σ = -20,85 μC cm^{-2}, b) vergrößerte Darstellung beim Zeitpunkt des Protonentransfers, c), d) zum Vergleich Platin bei σ = -7,5 μC cm^{-2}, aus Abb. 4.8.

Protonentransfer-Komplex ist, kann seine Höhe über der Oberfläche als grober Anhalt dafür angesehen werden, wo sich dieses $H_5O_2^+$-Ion befindet. Wie schon in Abschnitt 4.6 erläutert, sind größere vertikale Sprünge in diesen Kurven Ausdruck eines Protonentransfers nach dem Grotthuss-Mechanismus und damit kein unphysikalisches Phänomen, sondern eine Konsequenz der beschriebenen physikalischen Vorgänge und des Aufbaus des Modells; wie erwähnt kann H* im Modell seine Identität z.B. bei einem Protonentransfer ändern.

Das in Abb. 5.14(a) gezeigte Verhalten ist typisch für Silber: Vor dem Protonentransfer zum Metall, in diesem Beispiel während mehr als 350 ps, bewegt sich H* und somit auch das $H_5O_2^+$-Ion in einem Bereich zwischen 5 und 10 Å vor der Oberfläche. Dies entspricht in etwa dem Bereich des zweiten und dritten Dichtemaximums in Abb. 5.12. Offensichtlich zeigt der Protonentranser-Komplex in dieser Phase trotz der hohen negativen Ladung der Elektrode eine ziemlich ausgeprägte Mobilität. Jedoch hält sich H* trotz dieser Mobilität während des gesamten Zeitraums bis 350 ps nie innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche, also im Bereich des ersten Dichtemaximum in Abb. 5.12, auf. Betrachtet

man den detaillierten Verlauf in Abb. 5.14(b), so sieht man, daß bei etwa 369,3 ps ein kurzer, offensichtlich aber erfolgloser Aufenthalt innerhalb des ersten Dichtemaximums erfolgt. Kurz darauf, bei 369,7 ps, erfolgt dann die endgültige Entladung an der Metalloberfläche. Es zeigt sich als charakteristisches Merkmal der Simulationen auf Ag(111), daß der Protonentransfer-Komplex nicht für längere Zeit in einem adsorbierten Zustand direkt vor der Oberfläche verbleibt, sondern daß praktisch sofort ein geeignetes Proton zur Oberfläche übergeht und entladen wird. Dies ist in Abb. 5.14(b) am ab etwa 369,7 ps eingenommenen Abstand von ca. 1,2 Å zu erkennen, welcher nur einem adsorbierten, neutralen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann.

Dagegen unterscheidet sich das auf Platin gefundene Verhalten, welches in Abschnitt 4.6 ausführlich beschrieben und analysiert wurde, wesentlich vom hier gefundenen: Wie Abb. 5.14(c) zeigt, erfolgt, in diesem Beispiel etwa während der ersten 100 ps, eine Diffusion durch das Innere des Wasserfilms, wobei wieder vertikale Sprünge auf den Beitrag des Grotthus-Mechanismus hinweisen. Bei etwa 100 ps wird der Bereich zwischen der zweiten und der ersten Wasserschicht, vgl. hierzu auch die Pt-Kurven in Abb. 5.12(a), problemlos durchquert. Während der nun folgenden über 100 ps bis zum tatsächlichen Protonentransfer zur Oberfläche bei etwa 214 ps verbleibt das Überschuß-Proton offensichtlich innerhalb der ersten Wasserschicht vor der Oberfläche, typische Abstandswerte von H^* in diesem Zustand liegen zwischen 2,5 und 3 Å. Dieser Zustand wurde in Abschnitt 4.6 als adsorbierter Zustand des Protonentransfer-Komplexes beschrieben. Aus diesem prä-adsorbierten Zustand erfolgt dann der letztliche Protonentransfer zur Oberfläche, welcher durch entsprechende, günstige Fluktuationsbewegungen ermöglicht wird. Hierbei geht H^* in einem schnellen Prozeß auf einen Abstand von etwa 1,5 Å über, was auf Pt charakteristisch für ein on-top adsorbiertes Wasserstoffatom ist.

Ein ähnliches Verhalten wie bei Silber, d.h. ein praktisch sofortiger Protonentransfer zur Oberfläche ohne das Auftreten eines prä-adsorbierten Zustands, nachdem das Überschuß-Proton die erste Wasserschicht erreicht hat, tritt bei Platin bei sehr hohen negativen Oberflächenladungsdichten auf, vgl. auch Abb. 4.8(c). Allerdings erfolgt dieser Schritt nach viel kürzerer Zeit als bei Silber.

Um das Fehlen des adsorbierten Zustands des Protonentransfer-Komplexes bei Silber im Vergleich zu Platin näher zu beleuchten, sind in Abb. 5.15 nochmals Dichteprofile aufgetragen, allerdings nicht nur für die Sauerstoff- und Wasserstoffatome der gewöhnlichen Wassermoleküle, sondern auch speziell für das Kandidaten-Wasserstoffatom H^* und eines der Sauerstoffatome O_1 aus dem Protonentransfer-Komplex. Letzteres ist dasjenige der beiden Sauerstoffatome aus dem formalen $H_5O_2^+$-Ion, an welchem sich mehr H_3O^+-Charakter zeigt. Die gezeigten Dichteprofile für Silber stammen aus einer nicht-reaktiven Trajektorie bei σ = -19,11 μC cm^{-2}, die Dichteprofile für Platin aus einer reaktiven Trajektorie bei -7,5 μC cm^{-2}. Die Kurven der H^* und O_1-Atome sind jeweils um den Faktor 80 skaliert, um trotz der viel geringeren Häufigkeit dieser Atome im System eine Darstellung zu erhalten, die mit den Kurven der Lösemittelmoleküle verglichen werden kann. Natürlich ergibt sich für die Atome aus dem Protonentransfer-Komplex eine wesentlich schlechtere statistische Qualität der Kurven, welche sich in einem erhöhten Rauschen zeigt. Dennoch lassen sich anhand diesen Kurven die weiter oben gemachten Beobachtungen bestätigen und weitergehend interpretieren.

Vergleicht man zunächst die Kurven für die Atome der gewöhnlichen Wassermoleküle aus Abb. 5.15 mit denen aus Abb. 5.12, so sieht man, daß sich die dort gemachte Beobach-

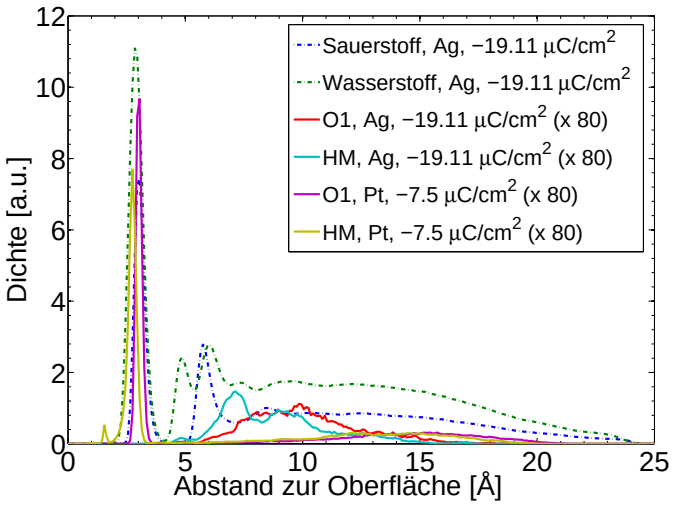


Abbildung 5.15: Dichteprofile einiger Atome aus dem Protonentransfer-Komplex im Vergleich zu den entsprechenden Profilen der Atome des umgebenden Wassers: Gezeigt sind die Profile des O_1-Atoms und des H^*-Atoms für Pt(111) und Ag(111), jeweils um den Faktor 80 skaliert, im Vergleich zu den gewöhnlichen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen aus der Trajektorie für Silber.

tung einer sich mit ansteigender negativer Oberflächenladung verstärkenden Separation von erster und zweiter Wasserschicht auch für die nochmals wesentlich größere Ladung auf der Elektrode hier, -19,11 $\mu C\,cm^{-2}$, bestätigt. Weiterhin ist in Abb. 5.15 gut zu sehen, daß die beiden Dichtekurven schon nach einem relativ kurzen Bereich mit konstantem Wert zwischen etwa 10 und 15 Å Abstand von der Oberfläche über einen relativ großen Abstandsbereich zwischen 15 und 25 Å langsam zu Null abfallen. Der nur recht kleine Bereich, innerhalb dessen der Wasserfilm relativ ungestört die Eigenschaften des Inneren von flüssigem Wasser zeigt, ist natürlich auch durch die – im Vergleich zu den im vorigen Abschnitt vorgestellten Simulationen von reinem Wasser – geringere Anzahl an Wassermolekülen bedingt. Jedoch ist der Abfall der Kurven beim Übergang zum Vakuum bei geringerer Oberflächenladungsdichte (nicht gezeigt) steiler und beschränkt sich auf einen Bereich von etwa 5 Å. Der langsame Abfall über einen weiteren Bereich hier entspricht bei einer Betrachtung des Systems zu einzelnen Zeitpunkten dem oben schon erwähnten Ausfranzen des Wasserfilms hin zum Vakuum, d.h. es bilden sich Ketten über Wasserstoffbrücken verbundener Moleküle, die jedoch nicht mehr ausreichend zwei- und dreidimensional vernetzt sind. Dies zeigt, wie ebenfalls oben schon gesagt, eine zunehmende Instabilität des Wasserfilms für betragsmäßig große Werte von σ und die damit verbundenen hohen elektrischen Feldstärken an, welche zum Bruch von Wasserstoffbrückenbindungen führen können.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, die aus den physikalischen Dichten der H^*- und O_1-Atome für Silber und Platin herausgelesen werden können, unterstützen die oben dargelegte Interpretation, daß bei Silber der bei Platin beobachtete adsorbierte Zustand des Protonentransfer-Komplexes vor dem eigentlichen Transfer zur Oberfläche nicht auftritt. Bei Pt(111) ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für beide Spezies eindeutig innerhalb

der ersten adsorbierten Wasserschicht am größten, während deutlich sichtbar wird, daß sich der Protonentransfer-Komplex im Fall von Ag(111) außerhalb dieser Schicht aufhält. Der kleine Ausschlag in der H^*-Kurve für Pt(111) kurz vor der Oberfläche entspricht dem adsorbierten und entladenen Wasserstoffatom nach der Transferreaktion.

Betrachtet man die Kurven für Ag(111) genauer, so sieht man, daß der Schwerpunkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von H^* gegenüber O_1 zwar etwas in Richtung der Metalloberfläche verschoben ist, wie es durch die Eigenschaft von H^*, i.a. das der Oberfläche am nächsten kommende Wasserstoffatom aus dem Protonentransfer-Komplex zu sein, auch zu erwarten ist. Allerdings liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von H^* nicht größtenteils im Bereich des lokalen Maximums der Wasserstoffdichte für Wasser bei etwa 4,8 Å, welches von zur ersten Wasserschicht weisenden O-H-Bindungen verursacht wird, man erkennt stattdessen ein deutliches Maximum bei etwa 7,5 Å, also im Bereich kurz vor dem zur zweiten Wasserschicht gehörigen Sauerstoff-Maximum. Daraus kann man schließen, daß sich der Protonentransfer-Cluster auf Silber die meiste Zeit in einem Bereich aufhält, in dem eine weitgehend vollständige Solvathülle gebildet werden kann.

Daher kann man vermuten, daß im Fall von Silber das Fehlen einer ausreichenden Solvathülle im Bereich näher bei der Oberfläche einen Faktor darstellt, welcher das Überschuß-Proton daran hindert, das trennende Tal in den Dichtekurven zwischen zweiter und erster Wasserschicht vor der Oberfläche zu durchqueren, denn daraus ergibt sich ein adsorbierter Zustand, der offensichtlich im Fall von Platin günstig, bei Silber dagegen ungünstig ist. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden zwei weitere Trajektorien simuliert, als deren Ausgangspunkt jedoch ein formales Zundelion *innerhalb* der ersten Wasserschicht vor der Metalloberfläche gewählt wurde.

Um überhaupt eine solche Ausgangskonfiguration zu erhalten, die auch in vernünftiger Weise zusammen mit ihrer Umgebung äquilibriert sein mußte, konnte natürlich nicht das ansonsten im Rahmen dieser Arbeit verwendete EVB-Modell mit neun Zuständen und der Fähigkeit zum Protonentransfer zur Oberfläche eingesetzt werden, da letzterer in diesem Fall gerade ausgeschlossen werden sollte, um den Effekt der Solvatation des $H_5O_2^+$-Ions von allen anderen Einflüssen zu separieren. Daher wurde für diese beiden Simulationen das Zwei-Zustandsmodell von Walbran und Kornyshev[123] verwendet, vgl. Abschnitt 3.2, das auch die Grundlage des Protonentransfers innerhalb der wässrigen Phase für das hier neu entwickelte EVB-Modell darstellt. Um neben den direkten Einflüssen des EVB-Modells auch mögliche Effekte des H_3O^+-Silber-Potentials auszuschließen, wurden hier für alle Wechselwirkungen der Atome des formalen Zundel-Ions mit der Oberfläche dieselben Potentialterme wie für die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Silber verwendet. Um weiterhin den Einfluß der Oberflächenladungsdichte zumindest ansatzweise zu untersuchen, wurde eine Trajektorie bei -13,9 $\mu C\,cm^{-2}$ und eine bei -20,85 $\mu C\,cm^{-2}$ simuliert. Wie beim neuen Modell mit neun EVB-Zuständen wurde der Effekt der Bildladung der positiven Überschußladung durch eine gleichgroße Gegenladung auf der Metallschicht berücksichtigt. Auch alle weiteren Bedingungen und technischen Einstellungen der Simulationen entsprachen den zu Anfang dieses Abschnitts beschriebenen der reaktiven Trajektorien. Beide Systeme wurden äquilibriert und anschließend die Trajektorien über eine Länge von 200 ps simuliert; die Beendigung nach 200 ps erfolgte, da schon in einem längeren Zeitraum davor keine wesentlichen Änderungen im Verhalten mehr beobachtet werden konnten.

In beiden Fällen war zu beobachten, daß sich das $H_5O_2^+$-Ion zwar für einige Zeit innerhalb

der ersten Wasserschicht aufhielt, sich also in einem adsorbierten Zustand befand, dann jedoch die Grenze zwischen erster und zweiter Wasserschicht in Richtung des inneren Bereichs des Wasserfilms überschritt. In beiden Fällen war danach kein Zurückwechseln in die erste Wasserschicht zu beobachten, stattdessen hielt sich das Überschuß-Proton während der gesamten verbleibenden simulierten Zeit innerhalb der zweiten Wasserschicht und weiter in Richtung des Inneren der wässrigen Phase auf.
Da hier alle sonstigen möglichen Einflußfaktoren, insbesondere des neuen Modells, ausgeschlossen wurden, ist dieses Verhalten entgegen des Einflusses des elektrischen Feldes nur dadurch zu erklären, daß offensichtlich die bessere Solvatation im Inneren der Lösung den Effekt der elektrostatischen Wechselwirkungen überkompensiert. Ein teilweiser Verlust der Solvathülle, wie er für einen adsorbierten Zustand des $H_5O_2^+$-Ions innerhalb der ersten Wasserschicht zu erwarten ist, erscheint auf Silber sehr ungünstig und kann nicht durch die elektrostatische Anziehung der negativ geladenen Elektrode ausgeglichen werden. Die Tendenz zur Diffusion in das Innere der Lösung, um dort Solvatationsenergie zu gewinnen, ist in guter Übereinstimmung mit den schon in Abschnitt 5.3.4 angesprochenen Resultaten einer ab-initio Studie[230] zur die Adsorption hydratisierter H_3O^+-Ionen auf Silber.
Somit kann man der Beobachtung einer für den Protonentransfer eher ungünstigen, tiefen Separation der ersten und zweiten Wasserschichten vor der Metalloberfläche bei Silber aus dem vorherigen Abschnitt noch den Einfluß der Solvathülle hinzufügen. Insgesamt erweist sich also der Transfer des Protons von der zweiten in die erste Wasserschicht als der entscheidende Schritt für die letztliche Entladung im Rahmen des hier untersuchten Volmer-Schrittes der HER auf Silber, während bei Platin für die weniger großen negativen Oberflächenladungsdichten eher ausgehend von einem prä-adsobierten Zustand die Umorientierung eines Moleküls innerhalb der ersten Schicht bestimmend ist.

5.5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse für Silber

In diesem Kapitel wurde dargelegt, wie das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte und vorher für Platin parametrisierte EVB-Modell für den Protonentransfer auf Metalloberflächen für die Simulation der Reaktion auf einer Ag(111)-Oberfläche angepaßt und neu parametrisiert wurde. Hierbei erwies sich sich die funktionelle Form der zentralen Komponenten des Modells, der Kopplungsfunktionen zwischen den diabatischen Zuständen, als genügend allgemein, um sie mit entsprechenden Anpassungen der Parameter auch für dieses Metall zu verwenden. Dagegen zeigte es sich, daß im Gegensatz zu Platin bei Silber in der Literatur kein geeignetes, konsistentes Kraftfeld für die Beschreibung aller benötigten Wechselwirkungen beschrieben ist. Daher mußte zunächst ein solches für die Wechselwirkungen von Silber zu Wasser, einem formalen H_3O^+-Ion und einem entladenen Wasserstoffatom neu erstellt werden. Mit Hilfe des so angepaßten Modells konnten Molekulardynamik-Studien über das Verhalten von flüssigem Wasser auf Ag(111) und den Verlauf der Volmer-Reaktion durchgeführt werden, durch deren Analyse charakteristische Unterschiede zwischen Silber und Platin gezeigt werden konnten.

Die dem neu angepaßten Kraftfeld zugrundeliegenden analytischen Funktionen konnten größtenteils aus dem Kraftfeld für Platin übernommen werden, erwiesen sich also als flexibel genug, um der unterschiedlichen chemischen Natur beider Metalle durch die Wahl jeweils geeigneter Parameter gerecht zu werden. Allerdings waren im Fall der Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen und dem Metall für Wasser und das H_3O^+-Ion die Unterschiede zu groß, so daß eine andere funktionelle Form gewählt werden mußte. Um eine Datenbasis für das Anpassen der Kraftfeld- und Kopplungsparameter zu erhalten, wurden wieder zahlreiche DFT-Rechnungen mit denselben Basissätzen und demselben Funktional wie bei Platin durchgeführt. Gleichwohl konnten bei Silber die bei Platin verwendeten einlagigen Clustermodelle durch dreilagige ersetzt werden, durch welche eine bessere Qualität der Resultate zu erwarten ist; allerdings entstand durch die großen Metallcluster auch ein sehr hoher Rechenaufwand. Sofern Vergleiche mit Literaturdaten möglich waren, ergab sich bei den untersuchten Adsorptionsenergien und optimierten Molekülgeometrien eine insgesamt vernünftige Übereinstimmung mit diesen. Speziell zum Anpassen der Kopplungsfunktionen wurden wieder verschiedene mögliche Modellprozesse für die Protonentransfer-Reaktion genauer betrachtet; diese sind analog zu den bei Platin verwendeten und können somit mit diesen verglichen werden.

Um den Prozeß des Anpassens der Kraftfeld- und Kopplungsparameter zu systematisieren, wurde eine Schnittstelle entwickelt, die die Kopplung der im MD-Programm verwendeten Potentialroutinen an das Programmpaket MATLAB® erlaubt. Dadurch konnte die Optimierung mittels der dort verfügbaren Algorithmen Simplex und CMA-ES[244–246] teilweise automatisiert werden. Hierzu wurde in jedem Optimierungsschritt für eine vorgegebene Anzahl von Konfigurationen jeweils die aus dem Kraftfeld und ggf. dem EVB-Modell resultierende Energie berechnet und in geeigneter Weise die Differenz zur DFT-Energie gebildet; die Summe der Differenzenquadrate bildete dann die Grundlage der Optimierung. Auf der Basis von über 100 DFT-Konfigurationen wurde zunächst ein neues Kraftfeld für Wasser auf Silber angepaßt. Im weiteren stellte sich heraus, daß die Paramter der Po-

tentialfunktionen für das H_3O^+-Ion und ein neutrales Wasserstoffatom nicht unabhängig von den EVB-Kopplungsfunktionen optimiert werden konnten. Daher mußten die entsprechenden Schritte in einem iterativen Verfahren mehrmals wiederholt werden. Hierbei standen allein für das H_3O^+-Ion nochmals ein Datensatz von mehr als 100 Konfigurationen und zum Anpassen der Wasserstoff- und Kopplungsparameter weitere über 550 Konfigurationen aus den DFT-Rechnungen zur Verfügung.

Wie erwähnt wurden bestimmte Modellprozesse oder ausgewählten Reaktionspfade für den Protonentransfer, die von einem einzelnen Hydronium-Ion ausgehen, mittels DFT-Rechnungen untersucht. Vergleicht man die so gewonnenen Daten mit der PES, die aus dem EVB-Modell resultiert, so stellt man fest, daß wie bei Platin auch bei Silber die wichtigsten Merkmale gut reproduziert werden; weiterhin geben die EVB-PES auch die in den ab-inito Rechnungen feststellbaren charakteristischen Unterschiede der beiden Metalle befriedigend wieder. Daher kann das EVB-Modell ausgehend von dieser Betrachtung als hinreichend geeignet bezeichnet werden, um den Protonentransfer in der für die Elektrochemie relevanten, wässrigen Umgebung zu simulieren.

Untersucht man die HER an Silber experimentell, so findet man das Einsetzen der Reaktion in einem Potentialbereich unterhalb -0,6 V vs. SHE. In den hier durchgeführten Simulationen traten ab einer Oberflächenladungsdichte von -20,85 $\mu C\,cm^{-2}$ Trajektorien mit einem Protonentransfer zur Oberfläche auf; rechnet man diesen Wert von σ auf die weiter oben beschriebene Art näherungsweise in ein Potential um, erhält man etwa -1,0 V vs. SHE. Bei -1,0 V läuft die Reaktion im Experiment schon schnell ab. Damit kann zwar das Potential des Einsetzens der Reaktion nicht durch die Simulationen reproduziert werden. Dies zu erwarten wäre aber auch nicht realistisch, da die hier durchgeführten MD-Simulationen nur *simulierte* Zeitspannen von höchstens wenigen ns abdecken können und somit langsame Reaktionen kaum an sich, und sicher nicht systematisch mit vertretbarem Aufwand erfaßbar sind. Aus diesem Blickwinkel ist das erreichte Ergebnis sehr befriedigend, denn wie bei Platin liegt das in der Simulation ermittelte Potential in dem Bereich, in dem nach den experimentellen Resultaten eine schnelle Reaktion zu erwarten ist. Somit konnten die fundamentalen Unterschiede der beiden Metalle bezüglich der HER reproduziert werden; für einen ausführlichen Vergleich der Ergebnisse auf beiden Metallen siehe auch das folgende Kapitel.

Leider konnte im Gegensatz zu Platin im Fall von Silber keine detaillierte Analyse der Kinetik der Reaktion durchgeführt werden, da aufgrund von eher technischen Schwierigkeiten mit den hierfür benötigten großen negativen Oberflächenladungsdichten nicht genügend reaktive Trajektorien für verschiedene Werte von σ simuliert werden konnten, um einen entsprechenden, statistisch verlässlichen Datensatz zu erhalten. Jedoch konnten auch anhand der relativ wenigen zur Verfügung stehenden Trajektorien einige grundlegende Faktoren identifiziert werden, die für den Protonentransfer zur Silberoberfläche entscheidend sind:

Eine Untersuchung des Verhaltens eines Wasserfilms auf Ag(111) mittels MD-Simulationen mit dem neu entwickelten Kraftfeld ergab, daß sich das Verhalten insbesondere im Bereich zwischen den ersten beiden Schichten aus Wassermolekülen direkt an der Oberfläche von dem bei Platin unterscheidet; bei Silber fehlen gerade bei negativ geladener Elektrode die verbindenden Wasserstoffbrücken zwischen beiden Schichten großteils. Dadurch wird der Transfer eines Protons von der zweiten zur ersten Wasserschicht, der die Voraussetzung für die Entladung des Protons an der Oberfläche

darstellt, erschwert. Da die Separation der Schichten mit zunehmender negativer Oberflächenladungsdichte offensichtlich noch vertieft wird, kann dieser Effekt die größere thermodynamische Triebkraft der Reaktion zumindest teilweise ausgleichen und zum späten Einsetzen der Reaktion beitragen. Ein Grund für dieses Verhalten ist in den zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen Wasser und Silber zu suchen: die ab-initio Rechnungen ergaben zwei Konfigurationen ähnlicher, minimaler Energie, eine, bei der das Wassermolekül bei einem geringeren Abstand des Sauerstoffatoms zum Silber von 2,83 Å mit zur Oberfläche nahezu paralleler Molekülebene ausgerichtet ist; eine zweite, bei der in einem wesentlich größerem Abstand von 3,74 Å beide O-H-Bindungen so ausgerichtet sind, daß die Wasserstoffatome in Richtung der Oberfläche weisen. Bei beiden Konfigurationen haben die Wasserstoffatome einen ähnlichen Abstand zur Oberfläche, hierdurch können *innerhalb* der ersten Wasserschicht leicht Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Weiterhin unterscheidet sich der Abstand der Ag-Atome auf der (111) Oberfläche zwar mit 2,884 Å nicht zu sehr vom entsprechenden Abstand bei Platin von 2,775 Å, jedoch paßt der größere Abstand noch besser zum Abstand zweier über eine Wasserstoffbrücke vernetzter Wassermoleküle. Dadurch ist insgesamt durch die bevorzugte Ausrichtung der Moleküle und die Geometrie der Oberfläche die Ausbildung von Wasserstoffbrücken *innerhalb* der ersten Wasserschicht erleichtert, *von der ersten zur zweiten* Wasserschicht eher erschwert.
Weiterhin ergab sich durch die Analyse des bevorzugten Aufenthaltsortes des Überschuß-Protons der Verdacht, daß auf Ag(111) der teilweise Verlust der Solvathülle beim Übertritt in die erste Wasserschicht vor der Oberfläche einen so großen Verlust an freier Energie bedeutet, daß dieser durch die Triebkraft der Reaktion, d.h. die elektrostatische Anziehung durch die negativ geladene Elektrode, sowie durch die Adsorption an der Oberfläche nicht ausreichend ausgeglichen werden kann. Diese Interpretation konnte dadurch bestätigt werden, daß in einem Computerexperiment ein Überschuß-Proton mit einem einfacheren EVB-Modell, d.h. ohne die Fähigkeit zum Transfer zur Oberfläche, ausgehend von einer Position direkt vor der Oberfläche simuliert wurde. Trotz der starken Anziehungskraft durch die negativ geladene Oberfläche desorbierte dieses und trat in einen Bereich näher zum Inneren des Wasserfilms ein, in dem die Überschuß-Ladung besser solvatisiert werden kann.
Damit kann man insgesamt sagen, daß bei Silber eher der dem eigentlichen Transfer zur Oberfläche vorangehende Übergang des Protons zur ersten Wasserschicht vor der Oberfläche entscheidend ist und nicht so sehr die bei Platin gefundene Umorientierung eines Moleküls direkt vor der Oberfläche. Weiterhin setzt die Reaktion auf Silber erst bei Werten der Oberflächenladungsdichte in mit dem vorliegenden Modell beobachtbarer Geschwindigkeit ein, bei denen sie auf Platin schon sehr schnell ist. Zusammen mit dem unterschiedlichen Nulladungspotential von Silber ergibt sich somit ein Potentialbereich, der in durchaus realistischer Weise zum experimentell beobachteten Verhalten des Metalls paßt.

Kapitel 6

Vergleich der Metalle und Diskussion

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse für Platin und Silber einander gegenübergestellt und es wird eine Einordnung in den elektrochemischen Kontext versucht. Solche Vergleiche wurden natürlich schon in den vorangegangenen Kapiteln an den entsprechende Stellen angerissen, daher ergeben sich auch Wiederholungen von Aussagen, andererseits ist eine zusammenfassende Betrachtung im Hinblick auf die Zielstellung dieser Arbeit unbedingt geboten. In einem weiteren Abschnitt werden noch einige eher technische Aspekte des hier entwickelten Modells diskutiert und neben kritischen Punkten auch mögliche Verbesserungen und Weiterentwicklungen angesprochen.

6.1 Elektrochemische Einordnung der Ergebnisse und Vergleich der beiden Metalle

Die Zielstellung dieser Arbeit war die Entwicklung eines neuen Simulationsmodells für den elektrochemischen Protonentransfer auf Metallelektroden und mit dessen Hilfe die Untersuchung der Reaktion anhand zweier beispielhafter Metalle, des sehr guten Katalysators Platin und des eher mäßige katalytische Eigenschaften zeigenden Edelmetalls Silber. Nach den für diese beiden Metalle bekannten experimentellen Daten sollte sich ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen, zu dessen Verständnis die hier durchgeführten molekularen Untersuchungen beitragen sollten.
Wie weiter oben schon mehrfach diskutiert, kann man für MD-Simulationen im NVT-Ensemble kein elektrochemisches Potential definieren; daher wurde in den hier durchgeführten Simulationen die Oberflächenladungsdichte σ der Elektroden variiert. Kennt man den Wert des Nulladungspotentials und der Doppelschichtkapazität, so kann man aus den Werten von σ näherungsweise auf das zugehörige Elektrodenpotential schließen. Die Werte des PZC unterscheiden sich für Platin und Silber recht deutlich, bei Silber kennt man einen unstrittigen experimentellen Wert von -0,5 V vs. SHE, bei Platin wird im Rahmen dieser Arbeit $\phi_{pzc} \approx 0{,}4$ V vs. SHE[237] angenommen, allerdings soll nicht unerwähnt bleiben, daß dieser Wert in der Literatur nicht unumstritten ist. Auch für die Doppelschichtkapazitäten existieren entsprechende Abschätzungen, sie sind zusammen mit den benötigten Gleichungen jeweils zu Beginn der Abschnitte 4.6 und 5.4 angegeben.

Bei Platin ergab sich ab einem Wert von σ = -7,5 μC cm^{-2} eine Entladungsreaktion, die schon so schnell abläuft, daß sie mit den hier verwendeten MD-Techniken mit vertretbarem Aufwand untersucht werden kann. Dabei zeigte sich ein Reaktionsverlauf, bei dem der Protonentransfer-Komplex zunächst durch Diffusion nach dem Grotthus-Mechanismus und natürlich auch teilweise klassische Diffusionsbewegungen die erste Wasserschicht vor der Oberfläche erreicht. Hier verbleibt er über einen nennenswerten Zeitraum in einem prä-adsorbierten Zustand, bevor durch thermische Fluktuationen eine für den letztlichen Reaktionsschritt zum Metall günstige Umorientierung erfolgt. Dann findet der Übergang zur Oberfläche mit gleichzeitiger Entladung in einem schnellen Schritt statt. Erhöht man die negative Ladung der Elektrode, untersucht wurden Werte von σ bis -18,8 μC cm^{-2}, so verändert sich der beobachtete Mechanismus, dem letzten Grotthus-Protonentransfer aus Richtung des Inneren der Lösung zur ersten Wasserschicht folgt praktisch simultan der Transfer zur Elektrode mit Entladung. Für die Geschwindigkeit der in diesem Bereich von σ nun insgesamt auch wesentlich schnellere Reaktion ist nicht mehr die Umorientierung eines Moleküls in der ersten, adsorbierten Wasserschicht vor der Metalloberfläche, sondern der Transportprozeß durch die wässrige Phase der limitierende Faktor.

Im Fall von Pt(111) lag die simulierte Zeit bis zum Protonentransfer zwar für wenig negative Werte von σ durchaus im dreistelligen ps-Bereich; jedoch war wie erwähnt für stärker geladene Elektroden eine wesentliche Beschleunigung zu beobachten. Daher stellte es zwar immer noch einen sehr großen Aufwand an Rechenzeit dar, für insgesamt sieben Werte zwischen σ = -7,5 und -18,8 μC cm^{-2} eine statistisch relevante Anzahl an Trajektorien zu berechnen, aber es erwies sich als machbar. Auf der Basis der so erhaltenen Daten konnte das sich mit σ verändernde Verhalten der Reaktion durch genauere Untersuchungen der Kinetik, des energetischen Verlaufes, der vorherrschenden diabatischen Zustände und weiterer Parameter detailliert beleuchtet werden. Eine weitere Serie von Simulationen, bei der für σ = -7,5 und -11,3 μC cm^{-2} die Temperatur des Systems variiert wurde, erlaubte es, die Aktivierungsenergie der Reaktion zu berechnen, die erhaltenen Werte waren ca. 0,13 und 0,07 eV.

Bei Silber war mit den hier verwendeten Simulationstechniken erst ab σ = -20,85 μC cm^{-2} bei einem Teil der Trajektorien eine Reaktion beobachtbar; hier wurden Werte von σ bis -24,33 μC cm^{-2} untersucht, wobei bei allen negativeren Werten der Oberflächenladungsdichte, d.h. für σ < -20,85 μC cm^{-2}, bei allen berechneten Trajektorien eine Reaktion erfolgte. Leider konnten jedoch bei Ag(111) nicht genügend Trajektorien für genügend viele unterschiedliche Werte von σ simuliert werden, um eine detaillierte statistische Analyse der Daten analog zu Pt(111) vorzunehmen. Bei einer Analyse auf der Basis einzelner Reaktionsverläufe und weiterer Simulationen stellte sich der Protonentransfer von der zweiten in die erste, direkt adsorbierte Wasserschicht vor der Oberfläche als der entscheidende Schritt heraus.

Schon alleine anhand der Tatsache, daß die Reaktion bei Silber erst bei einem Wert der durch die Oberflächenladungsdichte gegebenen Triebkraft überhaupt einsetzt, bei dem sie bei Platin schon sehr schnell ist, zeigt, daß sich die beiden Metalle auch in den MD-Simulationen fundamental unterschiedlich verhalten. Rechnet man den untersuchten Bereich bei Platin von σ = -7,5 bis -18,8 μC cm^{-2} wie beschrieben in Potentialwerte um, so erhält man einen Bereich zwischen +0,15 und -0,23 V vs. SHE. Bei Silber ergibt sich für σ = -20,85 μC cm^{-2} ein ungefährer Wert von -1,0 V vs. SHE. Experimentell beobachtet man auf Pt(111) zwischen +0,4 und 0,0 V vs. SHE die Unterpotentialabscheidung einer

Monolage Wasserstoff, die so schnell verläuft, daß die Rate experimentell nicht erfaßt werden kann. Ab 0,0 V wird dann das Einsetzen der eigentlichen Wasserstoffentwicklung beobachtet. Bei Silber setzt die Reaktion im Experiment bei etwa -0,6 V vs. SHE ein, bei -1,0 V ist sie schon schnell. Somit ergibt sich bei beiden Metallen aus den Simulationen ein Potentialwert, der innerhalb des Bereichs liegt, in dem experimentell bereits eine schnelle Reaktion zu beobachten ist. Jedoch kann man nicht erwarten, mit MD-Simulationen, deren maximale *simulierte* Zeitdauer höchstens im Bereich von ns liegt, den Übergang zu makroskopisch langsamen Reaktionsverläufen oder gar deren Einsetzen zu beobachten. Schon die dafür nötigen Zahlen und Längen der entsprechenden Trajektorien übersteigen den Bereich des Möglichen bei weitem. Vielmehr liegen beide Werte im zu erwartenden, experimentell schnellen Bereich, und – was letztlich entscheidend ist – der grundlegende *Unterschied* zwischen beiden Metallen wird in sehr befriedigender Weise reproduziert.
Ein großer Vorteil der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Simulationstechniken ist, daß die Unterschiede zwischen den Metallen nicht nur festgestellt, sondern auch deren Ursachen genauer untersucht werden können. Da die angewandten Bedingungen in den Simulationen abgesehen von der etwas unterschiedlichen Geometrie der Metalloberflächen ansonsten gleich sind, können nur die Unterschiede in den Wechselwirkungspotentialen und in den Kopplungen der Zustände für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich sein. Beide geben so gut als möglich das mittels ab-inito Rechnungen gefundene Verhalten der Metalle in einfachen, kleinen Systemen wieder. Leider ist die Qualität dieser Berechnungen durch die unterschiedlichen Clustergrößen in beiden Fällen nicht äquivalent; jedoch wurden stets dieselben Basissätze und dasselbe Funktional verwendet, so daß ein Vergleich relativer Energiewerte, wie z.B. von Adsorptionsenergien, dennoch sinnvoll ist. Somit lassen sich einige Punkte identifizieren, in denen sich Platin und Silber im Licht der hier durchgeführten Simulationen unterschieden haben:

- *Merkmale der PES zum Protonentransfer:* Ein Unterschied zwischen den beiden Metallen zeigte sich bei der Adsorption von atomarem, neutralen Wasserstoff: Während auf Pt(111) die Adsorptionsenergie für die on-top Position den für die hollow-Positionen gefundenen Energien sehr ähnlich ist und zumindest ein lokales Minimum darstellt, ergibt sich bei Ag(111) hier ein Maximum mit einer um mehr als 0,4 eV höheren Energie als in den hollow Positionen.
  Dies hat natürlich Auswirkungen auf die PES, welche man für einen vertikalen, also eindimensionalen Protonentransfer erhält, d.h. einen gedachten Prozeß, bei dem ein Proton auf der Verbindungslinie zwischen dem Sauerstoffatom eines einzelnen, on-top adsorbierten H_3O^+-Ions und einem Metallatom der Oberfläche transferiert wird. Tatsächlich findet man für Abstände zwischen Sauerstoff und Metall nahe des Gleichgewichtswertes bei Platin einen energetisch günstigen Zustand ohne Energiebarriere für den Protonentransfer, den man als Dreizentrenbindung mit O-H- und Pt-H-Anteilen deuten kann und der das globale Energieminimum für diese Prozesse auf Pt darstellt. Dagegen findet man auf Ag(111) zwar auch einen Zustand ohne Barriere, im Gegensatz zu Platin liegt dieser aber energetisch ungünstiger als ein Zustand mit adsorbiertem Wasserstoffatom und einem Wassermolekül in größerer Entfernung. Ansonsten erfolgt auf beiden Metallen für größere Abstände des H_3O^+-Ions von der Oberfläche die zu erwartende Ausbildung einer Doppelminimum-Potentialform.
  Weiter ergeben sich auch bei einem gedachten Prozeß, der von einem symmetrisch

und flach in on-top Position liegenden H_3O^+-Ion ausgeht, einige Unterschiede. Zur Beschreibung dieses Prozesses betrachtet man am besten ein Schnitt durch die PES, welcher eine Ebene aufgespannt von zwei Variablen, der Höhe des übergehenden Protons über der Oberfläche sowie dessen lateraler Position, ergibt. Die so erhaltenen zweidimensionale PES zeigt einerseits für Silber eine etwas höhere Barriere für den Protonentransfer in Richtung des Metalls; weiterhin fehlt ein bei Pt(111) als lokales Minimum erkennbarer Zustand, bei dem das Wasserstoffatom unterhalb des adsorbierten Wassermoleküls am selben Platinatom adsorbiert ist.

- *Verhalten von adsorbiertem Wasser:* Wie schon in Abschnitt 5.5 detailliert dargestellt, unterscheidet sich das Verhalten von Wasser auf Silber von dem auf Platin, insbesondere was den Bereich *zwischen* den ersten beiden Schichten von Wassermolekülen betrifft, die zu den ersten beiden Maxima in den entsprechenden Dichtekurven gehören. Auf Pt(111) existieren für alle betrachteten Werte der Oberflächenladungsdichte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen beiden Schichten, die sich als symmetrische „Brücke“ in den Dichteprofilen zeigen. Diese fehlt auf Ag(111) insbesondere bei negativen Oberflächenladungsdichten und auf der Seite ausgehend von der ersten Wasserschicht. Für dieses Verhalten kann man zwei Gründe angeben: Aus den ab-initio Rechnungen zur Adsorption von Wasser auf Silber ergeben sich zwei bevorzugte Konfigurationen des Wassermoleküls, in geringerem Abstand zur Oberfläche parallel zu dieser und in größerem Abstand mit nach unten weisenden Wasserstoffatomen. Weiterhin paßt der Abstand der Metallatome auf der (111)-Oberfläche von Silber noch besser als bei Platin zum Abstand zweier Wassermoleküle, die eine Wasserstoffbrückenbindung verbindet. Zusammen mit dem bevorzugten Adsorptionsplatz on-top wirkt dies in dieselbe Richtung wie die bevorzugte Ausrichtung der Wassermoleküle: Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der ersten adsorbierten Wasserschicht wird erleichtert, während solche von der ersten zur zweiten Wasserschicht eher erschwert werden. Dagegen ergeben die H_2O-Pt-Wechselwirkungen auf Pt(111) ein Verhalten, bei dem stets ein gewisser Teil der O-H-Bindungen aus der ersten hin zur zweiten Wasserschicht weist. Insgesamt wird so auf Silber der Grotthus-Protonentransfer aus dem Inneren des Elektrolyten zur ersten, direkt adsorbierten Wasserschicht erschwert.

- *Solvatation vs. Adsorption:* Offensichtlich hat der teilweise Verlust der Solvatationshülle beim Übergang des Überschuß-Protons aus dem Inneren der Lösung in die erste Wasserschicht bei Silber einen Verlust an freier Energie zur Folge, welcher im Gegensatz zu Platin nicht durch die Ausbildung eines adsorbierten Zustands und die elektrostatische Anziehung der Elektrode kompensiert werden kann. Simulationen mit einem einfacheren Modell, bei dem das Überschuß-Proton nicht am Metall entladen werden kann, zeigten, daß dieses auf Silber trotz der negativen Ladung der Elektrode ausgehend von einem adsorbierten Zustand diesen verläßt und von der ersten in die zweite Wasserschicht und weiter in den mehr im Inneren der Lösung liegenden Bereich übergeht. Dies ist nur durch die dort mögliche Ausbildung einer vollständigen Solvathülle erklärbar.

In Summe ergeben die eben angeführten Punkte auf Silber ein Verhalten, bei dem wie erwähnt der Protonentransfer von der zweiten zur ersten Wasserschicht letztlich das ent-

scheidende Hindernis für die Entladung des Protons darstellt, während bei Platin für geringe Oberflächenladungsdichten die Umorientierung eines Moleküls innerhalb der ersten Wasserschicht entscheidend ist. Somit sind die hier erhaltenen Ergebnisse in manchen Punkten den Resultaten des Modells von Pecina und Schmickler[11,150,151] durchaus ähnlich, nach dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion in der Umorientierung eines Wassermoleküls innerhalb der ersten, direkt adsorbierten Wasserschicht, besteht, der dem anschließenden konzertierten Protonentransfer, d.h. dem Übergang eines Protons von einem weiter von der Oberfläche entfernten zu diesem Wassermolekül und der praktisch gleichzeitigen Abgabe eines anderen Protons zur Oberfläche, vorausgeht. Die Ergebnisse für geringe Oberflächenladungsdichten bei Platin bestätigen die Bedeutung der Umorientierung eines direkt adsorbierten Moleküls, allerdings erfolgt die Entladung aus einem bereits prä-adsorbierten Zustand, d.h. im Gegensatz zum Bild des älteren Modells befindet sich das Proton bereits längere Zeit vor dem eigentlichen Protonentransfer direkt an der Metalloberfläche. Dagegen zeigen die Ergebnisse bei Silber, daß hier in Übereinstimmung beider Modelle ein Protonentransfer in Richtung der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, allerdings findet dieser zwischen der zweiten und ersten adsorbierten Wasserschicht statt, und damit im von der Oberfläche abgewandten Bereich der ersten Wasserschicht.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen konnte also einerseits der unterschiedliche Potentialbereich, in dem die HER auf Platin und auf Silber beobachtbar ist, zumindest semi-quantitativ reproduziert werden, d.h. in dem Maß, in dem die eingesetzten Methoden dies erlauben und erwarten lassen. Andererseits konnten darüber hinaus auch qualitative Erklärungen für das unterschiedliche Verhalten der Metalle abgeleitet werden, die sich gerade aus der starken Verknüpfung der Volmer-Reaktion mit dem dynamischen Verhalten des umgebenden Wassers ergeben. Dies zeigt, wie wichtig es ist, bei der Untersuchung der HER gerade diesen Aspekt der *Dynamik* des Solvens nicht zu vernachlässigen, da Solvatationseffekte zumindest solange eine große Rolle spielen können, wie geladene Spezies beteiligt sind.

Jedoch sollen auch einige kritische Punkte am vorliegenden Modell nicht unerwähnt bleiben. Zunächst betrachtet es nur einen sehr idealisierten Versuchsaufbau, der keine Oberflächendefekte oder Verunreinigungen und keine Konkurrenzreaktionen durch andere Adsorbate berücksichtigt. Solche Faktoren spielen natürlich auf realen Elektroden eine Rolle, andererseits sollte hier aber gerade der idealisierte Fall betrachtet werden, um die grundsätzlichen physikalisch-chemischen Aspekte der Reaktion zu beleuchten. Zudem besteht der hier verwendete Elektrolyt nur aus Wasser, enthält also in etwas unrealistischer Weise keine Gegenionen, welche natürlich die elektrostatischen Verhältnisse im Simulationssystem beeinflussen würden. Die Berücksichtigung geeigneter Gegenionen stellt kein grundsätzliches Problem dar, eventuell müsste das simulierte System vergrößert werden, um unrealistische Effekte zu vermeiden, und natürlich muß dazu das verwendete Kraftfeld um entsprechende Wechselwirkungsterme ergänzt werden.

Weiterhin beinhaltet das Modell keine explizite Berücksichtigung angeregter Schwingungszustände des Protons; deren Bedeutung für die HER auf Quecksilber wird durch eine Arbeit von Nazmutdinov et al.[236] gezeigt. Auch der schon mehrfach angeschnittene quantenmechanische Tunneleffekt kann durch die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Simulationstechniken in keiner Weise wiedergegeben werden; aufgrund der hier gefundenen kleinen Barrieren und der sehr schnellen Reaktion sollte dies im Fall von Platin

wie beim Grotthuss-Protonentransfer innerhalb der wässrigen Lösung[4,5,172,203] keine wesentliche Einschränkung sein. Bei Silber kann aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Simulationen höchstens spekuliert werden. Es ist zwar nur schwer denkbar, daß ein Proton die gesamte Strecke zwischen der zweiten Wasserschicht vor der Metalloberfläche und seinem Adsorptionsplatz auf der Oberfläche durch Tunneln überwindet, da dieser Weg mit sicher mehr als 4 Å sehr lang ist; dagegen könnte eine Überbrückung des Bereichs zwischen der zweiten und ersten Wasserschicht aus der Perspektive des dazwischenliegenden Weges vielleicht in Frage kommen; jedoch bleibt die Frage, ob ein solcher Prozeß nennenswerte Raten erreichen kann und zur leztlichen Entladung führt, eine solche Fragestellung kann mit den hier verwendeten Techniken wie gesagt nicht untersucht werden.

6.2 Diskussion einiger Aspekte des Modells

In diesem Abschnitt sollen abschließend einige Aspekte angeschnitten werden, die einerseits im jetzigen Modell nicht berücksichtigt sind und damit eine gewisse Unzulänglichkeit bedeuten, andererseits aber auch mögliche Weiterentwicklungen darstellen.
In den Abschnitten 3.2 und 3.3 wurde ausführlich dargelegt, daß die sogenannten Vielzustands-EVB oder MS-EVB Modelle zwar eine wesentlich bessere Beschreibung des Protonentransfers in flüssigem Wasser ergeben, jedoch auch gegenüber einfachen Modellen wie dem Zwei-Zustandsmodell von Walbran und Kornyshev[123] eine weitaus höhere Komplexität beinhalten. Um nur einen Punkt anzusprechen, man müßte bei der Entwicklung eines MS-EVB-Modells für den elektrochemischen Protonentransfer auf Metalloberflächen entweder ein geeignetes Kandidaten-Wasserstoffatom H^* für den Protonentransfer zum Metall aus allen am nun viel größeren Protonentransfer-Komplex beteiligten Wasserstoffatomen wählen. Selbst bei den einfacheren der MS-EVB-Modelle von Voth et al. (z.B. Lit.[214,215]) sind 10-15 Wassermoleküle an den diabatischen Zuständen beteiligt, somit wird die Zahl der zu berücksichtigenden Wasserstoffatome im Vergleich zu den vier in Frage kommenden Atomen aus dem vorliegenden Modell schnell unübersichtlich und es ist fraglich, ob man ein geeignetes Kriterium für die Wahl finden könnte. Alternativ könnte man auch mehrere H^*-Atome im Modell bestimmen, was dann wiederum eine sehr hohe Zahl an zu berücksichtigenden Zuständen und nicht zuletzt Metallatomen nach sich zöge.
Aus diesen Überlegungen heraus wurde, wie in Kapitel 3 erwähnt, beim vorliegenden Modell bewußt nur ein Zwei-Zustandsmodell für den Protonentransfer innerhalb der wässrigen Phase gewählt, da das Ziel hier die Entwicklung eines zumindest auf die Zustände bezogen einfachen und überschaubaren Modells war; dabei war eine Erwartung natürlich auch die, daß man damit zwar einen gewissen Fehler im Bezug auf die Simulation des Protonentransfers in der wässrigen Phase machen würde, da dieser aber für jedes Metall gleich sein sollte, könnte man ihn im Hinblick auf die hier eigentlich anvisierten Ziele vernachlässigen. Allerdings kann man sich im Hinblick insbesondere auf die nun vorligenden Ergebnisse auf Ag(111) schon fragen, ob sich ein entsprechendes MS-EVB-Modell nicht eventuell beim Versuch, das schon öfters angesprochene, trennende Tal zwischen der zweiten und der ersten, direkt adsorbierten Wasserschicht zu überwinden in anderer Weise und vielleicht letztlich realistischer verhalten würde; dieselbe Frage könnte man auch mit Blick auf die bei Silber herausgearbeitete Bedeutung der Solvatation des Überschuß-Protons stellen.
Insgesamt kann man sicher dennoch sagen, daß sich das hier gewählte Konzept möglichst weniger, einfacher Zustände für den vorgesehenen Zweck bewährt hat. Insbesondere die verwendeten Kopplungsfunktionen sind zwar in ihrer funktionellen Form recht komplex und eine Vereinfachung wäre an dieser Stelle sicher wünschenswert. Jedoch haben sie sich andererseits als ausreichend flexibel für die Beschreibung chemisch sehr unterschiedlicher Metalle erwiesen, und eine Anwendung des Modells auf weitere Metalle sollte eigentlich nur das Anpassen eines begrenzten Satzes von Parametern erfordern, sofern geeignete Daten dafür zur Verfügung stehen. Dies ist jedoch ein weiterer kritischer Punkt – für die Durchführung der benötigten ab-inito Rechnungen in ausreichender Qualität ist ein sehr hoher Aufwand an Rechenzeit und zudem eine entsprechende Expertise nötig, so daß eine

Reihenuntersuchung vieler Metalle wahrscheinlich auch in Zukunft schwierig sein wird. Daher stellt sich schon die Frage, ob man nicht eher für wenige, ausgewählte Beispiele ein Modell weiterentwickeln möchte, welches möglichst viele Effekte berücksichtigt. Dafür könnte der MS-EVB-Ansatz dann durchaus interessant sein, wenn es gelingt, nicht unbedingt die Zahl der Zustände, wohl aber die Zahl und Komplexität der Kopplungsfunktionen und der damit verbundenen Parameter gering zu halten. Der mit mehr Zuständen verbundene hohe Rechenaufwand wäre durch eine geeignete Parallelisierung des Programmcodes auf den heutigen Rechnern wahrscheinlich gut zu kompensieren; weiterhin wäre eine Weiterentwicklung hin zur Simulation von mehreren Protonen nach dem Vorbild des SCI-MS-EVB-Modells aus der Gruppe von Voth[218] denkbar.
Ein weitere naheliegende Weiterentwicklung des Modells könnte in Richtung einer vollständigen Beschreibung der HER, also inklusive des zweiten Reaktionsschrittes und eventuell der Desorption des molekularen Wasserstoffs gehen. Wie in Abschnitt 3.1 diskutiert wurde, verläuft die HER auf Platin nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus, bei höheren Überspannungen auch nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Dabei ist im Bereich Adsorption einer Monolage (UPD) natürlich nur der Volmer-Schritt geschwindigkeitsbestimmend, bei stärker negativ geladener Elektrode dominiert nach einem Bereich der Limitierung durch die Diffusion des molekularen Wasserstoffs der Tafel-Schritt, allerdings findet sich bei noch negativeren Potentialwerten auch ein Beitrag der Heyrovsky-Reaktion.[166] An Silber läuft die Reaktion nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus mit der Volmer-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.[168–170] Somit ist für die in dieser Arbeit betrachteten Potentialbereiche entsprechend der Themenstellung natürlich zunächst v.a. die hier untersuchte Volmer-Reaktion entscheidend; jedoch wäre natürlich eine Ausweitung auf den zweiten Reaktionsschritt in jedem Fall wünschenswert. Für Ag(111) wird in einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Santos et al.[252] erstmals die Heyrovsky-Reaktion mittels eines Modells basierend auf der Weiterentwicklung des SKS-Hamiltonoperators[190,191] untersucht. In diesem Zusammenhang wäre eine Ergänzung dieser Untersuchungen durch eine Weiterentwicklung des vorliegenden Modells, welche auch die Heyrovsky-Reaktion berücksichtigen könnte, besonders interessant, da mit einem solchen Modell die Rolle der Dynamik der wässrigen Phase und der Solvatation des zweiten Protons für die Weiterreaktion explizit behandelt werden könnte. Weiterhin sind nach den Ergebnissen von Santos et al.[252] die Aktivierungsenergien für den Volmer- und den Heyrovsky-Schritt von derselben Größenordnung, so daß eine explizite Modellierung beider Schritte in einer Simulation interessante Einblicke in ihr Zusammenwirken erwarten läßt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

7.1 Zusammenfassung

Die Zielstellung dieser Arbeit umfaßte die Neuentwicklung eines Modells für den elektrochemischen Protonentransfer auf Metallelektroden, welches im Rahmen klassischer Molekulardynamik-Simulationen eingesetzt werden kann. Mit diesem Modell sollte die Reaktion für zwei Metalle, Platin und Silber, welche beispielhaft einen sehr guten bzw. einen eher mäßigen Katalysator für die Wasserstoffentwicklung darstellen, genauer untersucht werden; insbesondere sollte das experimentell gefundene, unterschiedliche Verhalten der beiden Metalle reproduziert und ein tieferer Einblick in dessen Ursachen ermöglicht werden.
Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte empirische Valenzbindungs-Modell erweitert ein aus der Literatur bekanntes Modell mit zwei diabatischen Zuständen zur Beschreibung des Protonentransfers innerhalb der wässrigen Phase auf nun neun Zustände; die zusätzlichen diabatischen Zustände erlauben die Beschreibung der an der (111)-Oberfläche des Metalls ablaufenden Bindungsbrüche und -neubildungen. Durch sie wird eine quasi-quantenmechanische Beschreibung der Reaktion im Rahmen einer klassischen Molekulardynamik-Simulation ermöglicht. Dagegen können die gewöhnlich im Rahmen dieser Technik verwendeten Kraftfelder keine chemischen Reaktionen beschreiben. Zur Bestimmung der empirischen Parameter des Modells waren aufwendige ab-initio-Rechnungen an kleinen Modellsystemen notwendig, die gleichwohl schon erste Ergebnisse in Bezug auf das unterschiedliche chemischen Verhalten der beiden Metalle erbrachten.
Mittels der hier durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen war auf Platin ab einem Potential von etwa +0,15 V vs. SHE, für Silber ab etwa -1,0 V vs. SHE eine Entladungsreaktion beobachtbar. Experimentell beobachtet man auf Platin zwischen +0,4 V und 0,0 V vs. SHE die Unterpotentialabscheidung einer Monolage Wasserstoff, danach beginnt die eigentliche Wasserstoffentwicklung; auf Silber wird deren Einsetzen ab etwa -0,6 V beobachtet. In beiden Fällen ist die Reaktion bei den in den Simulationen gefundenen Potentialwerten schon schnell. Dies war zu erwarten, da die im Rahmen der verwendeten Simulationstechnik möglichen simulierten Zeiträume höchstens im Bereich von Nanosekunden sein können, und somit langsame Reaktionen nicht beobachtbar sind. Die Tatsache, daß beide aus den Simulationen ermittelte Werte erstens im jeweils zu erwartenden Potentialbereich liegen und zweitens den Unterschied zwischen beiden Metallen

offensichtlich gut reproduzieren, stellt somit ein durchaus befriedigendes Ergebnis dar.
Zur genaueren Charakterisierung wurden für Platin zahlreiche reaktive Trajektorien für verschieden stark geladenen Elektroden und unterschiedliche Temperaturwerte berechnet. Damit stand eine genügende Datenmenge für eine statistische Betrachtung der Reaktionskinetik und des Mechanismus anhand verschiedener Größen zur Verfügung. Leider konnte bei Silber, bedingt durch technische Schwierigkeiten bei den dafür notwendigen hohen negativen Oberflächenladungen, keine entsprechende Anzahl an Trajektorien berechnet werden; dennoch konnten die Hauptunterschiede zu Platin im Bezug auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion herausgearbeitet werden.
Bei Platin stellte sich bei einer geringen negativen Ladung der Metalloberfläche ein präadsorbierter Zustand, bei dem sich das Proton noch innerhalb der wässrigen Phase, jedoch schon in der ersten Wasserschicht direkt vor der Oberfläche aufhält, als entscheidend für den Verlauf der Reaktion heraus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht in diesem Fall ausgehend von einem solchen Zustand in einer durch thermische Fluktuationen getriebenen Umorientierung eines Moleküls vor der Oberfläche, welche die dann sehr schnelle Abgabe des Protons an das Metall ermöglicht. Dagegen wird der gesamte Vorgang bei hoher negativer Ladungen der Elektrode vom Transportprozeß zur Oberfläche dominiert, dort angekommen erfolgt praktisch augenblicklich die Entladung. Bei Silber erwies sich hingegen der Protonentransfer von der zweiten zur ersten, direkt an der Oberfläche adsorbierten Wasserschicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt.
Weiterhin ergab die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion auf Platin basierend auf einem Arrhenius-Ansatz plausible Werte von 0,13 eV bei einem Potential von +0,15 V vs. SHE und 0,07 eV für +0,02 V.
Als Ursachen für das unterschiedliche Verhalten von Platin und Silber konnten drei Hauptpunkte identifiziert werden:
Die mittels ab-initio-Rechnungen ermittelte Potentialhyperfläche des Protonentransfers zeigt insbesondere für solche Reaktionswege, die mit der Adsorption des Wasserstoffs in on-top Position enden, ein unterschiedliches Verhalten. Diese Position ist im Fall von Silber wesentlich ungünstiger als bei Platin und es zeigen sich auch im energetischen Verlauf der Reaktion Unterschiede, die den Protonentransfer bei Platin im Vergleich begünstigen. Auch für andere mögliche Reaktionswege ergaben sich einige kleinere Unterschiede, durch die gleichfalls eher die Reaktion auf Platin begünstigt wird.
Weiterhin zeigte sich ein recht gravierender Unterschied im Verhalten des auf der Metalloberfläche adsorbierten Wassers. Hier ergeben die Wechselwirkungen mit der Silberoberfläche mittlere Orientierungen der Moleküle in den ersten beiden Wasserschichten vor der Oberfläche, welche den Protonentransfer von der zweiten zur ersten Schicht erschweren. Dazu kommt bei Silber noch die Tatsache, daß der teilweise Verlust der Solvathülle des Protons, der beim Übergang aus dem Inneren der Lösung zur direkt an der Oberfläche adsorbierten Wasserschicht auftritt, energetisch nicht ausreichend durch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit der geladenen Oberfläche kompensiert werden kann.
Insgesamt stellt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell eine sinnvolle Ergänzung der bislang genutzten theoretischen Methoden zur Untersuchung des elektrochemischen Protonentransfers dar. Die hier durchgeführten Untersuchungen haben die Bedeutung der korrekten Beschreibung der Dynamik des umgebenden Solvens deutlich gezeigt, was neben den Möglichkeiten zur genauen Untersuchung des Reaktionsmechanismus einen wertvoller Vorteil der hier verwendeten Methodik darstellt.

7.2 Summary

The objective of this thesis was to develop a new model for the electrochemical proton transfer to metal electrodes to be used within the framework of classical molecular dynamics simulations. Employing this model, a detailed analysis of the reaction was to be performed for two metals, platinum and silver, which are characteristic examples of a very good and a rather inferior catalyst for hydrogen evolution, respectively. In particular, reproducing the different behaviour of the two metals as found in experiment and providing deeper insight into the respective causes was aimed at.

The empirical valence bond model developed for this thesis is an extension of a model for the description of proton transfer within the aqueous phase featuring two diabatic states, which has been described in literature. The extended model now comprises nine states, thereby the additional states allow for the description of bond breaking and formation at the (111)-surface of the metal. Thus, a quasi quantum-mechanical description of the reaction within classical molecular dynamics simulations becomes feasible. In contrast, the force fields commonly used together with this technique are not able to describe chemical reactions. Determining the empirical parameters of the model required extensive ab-initio calculations for small model systems, which also provided first results concerning the different chemical behaviour of the two metals.

Employing the new model to perform molecular dynamics simulations, a discharge reaction could be observed from a potential value of approximately +0.15 V vs. SHE on for platinum and from -1.0 V vs. SHE on for silver. In experiment, underpotential deposition of a monolayer hydrogen on platinum is observed between +0.4 V and 0.0 V vs. SHE, with actual hydrogen evolution starting from the latter value; on silver, the onset of hydrogen evolution can be found at approximately -0.6 V. In both cases, the reaction is already fast at the potential values found here. This was to be expected, as the simulation technique employed allows for simulated time spans of at most a few nano seconds, which is clearly too short to follow slow reactions. Thus, finding both values within the expected potential range and reproducing the differences between both metals in a fairly good manner constitute a quite pleasing result.

To enable a more detailed characterisation, in the case of platinum a large number of reactive trajectories were calculated for differently charged electrodes and different temperatures. The resulting database was sufficient to accomplish a statistical analysis of the reaction kinetics and the mechanism by means of different parameters. Unfortunately, calculating an appropriate number of trajectories was not possible for silver, mainly due to technical problems related to the high negative surface charge values needed in this case. Nevertheless, the main differences to platinum concerning the rate-determining step of the reaction could be identified.

For a lowly negatively charged platinum surface, a pre-adsorbed state featuring the proton still within the aqueous phase, but already as part of the first water layer facing the surface, turned out to be crucial for the progress of the reaction. In this case, emanating from such a pre-adsorbed state, the rate-determining step consists in the re-orientation of a molecule facing the surface, which is driven by thermal fluctuations and facilitates the transfer of the proton to the metal, the latter being a very fast process. However, going to high negative surface charge values, the overall process is dominated by the transport

of the proton to the surface. Once it has reached the interface, discharge occurs virtually instantaneous. In contrast, in the case of silver proton transfer from the second to the first water layer directly adsorbed to the surface was found to be the rate-determining step.
Furthermore, determining the activation energy of the reaction on platinum based on Arrhenius' law resulted in reasonable values of 0.13 eV at a potential value of +0.15 V vs. SHE and 0.07 eV at +0.02 V.
Investigating the reasons for the different behaviour of platinum and silver resulted in three main points:
The respective potential energy surfaces for proton transfer calculated using an ab-initio method feature noticeable differences, especially for reaction pathways ending with the hydrogen atom being adsorbed in on-top position. In the case of silver, this surface site is distinctly less favourable than for platinum; furthermore, differences during the energetic course of the reaction arise which favour proton transfer on platinum when compared to silver. For other possible reaction paths some minor differences occur as well, likewise rather facilitating the reaction on platinum.
A rather serious difference arose concerning the behaviour of the water phase adsorbed to the metal surface. Here, the interactions of water with the silver surface result in mean orientations of the molecules within the first two water layers facing the surface which hinder proton transfer from the second to the first layer.
In addition, for silver the energetic cost of partially loosing the solvation shell occurring when the proton is transferred from the inner region of the solution to the water layer directly adsorbed at the surface cannot be adequately compensated by the electrostatic interactions to the charged surface.
Altogether, the model developed here supplements the theoretical methods traditionally used to investigate electrochemical proton transfer in a sensible way. In particular, the studies performed for this thesis have clearly illustrated the relevancy of describing the dynamics of the surrounding solvent correctly; together with the options for detailed analysis of the reaction mechanism, this constitutes a valuable benefit of the method used herein.

Abbildungsverzeichnis

2.1 SCF-Verfahren . . . 24
2.2 STO und GTO . . . 56
2.3 Lennard-Jones-Potential . . . 66
2.4 Intramolekulare Kraftfeldterme . . . 67
2.5 Harmonisches und Morse-Potential . . . 69
2.6 Bindungswinkel bei Wasser . . . 70

3.1 Diabatische Zustände im EVB-Modell . . . 111

4.1 EVB-Modell: Adsorptionsplätze . . . 114
4.2 DFT: 7- und 12-Atom Platin-Cluster . . . 128
4.3 1-D Modellprozesse: DFT-Geometrien . . . 130
4.4 1-D Modellprozesse: DFT und EVB . . . 132
4.5 2-D Modellprozesse: DFT-Geometrien . . . 134
4.6 2-D Modellprozesse: DFT und EVB . . . 136
4.7 System für die MD-Simulationen . . . 143
4.8 Protonentransfer auf Pt: Abstand zur Oberfläche aus Einzeltrajektorien . . . 146
4.9 Protonentransfer auf Pt: Mechanismus anhand von Einzeltrajektorien . . . 148
4.10 Verteilung der Gesamt-Reaktionszeiten . . . 151
4.11 Kinetik des Protonentransfers . . . 152
4.12 Protonentransfer: mittlere potentielle Energie . . . 156
4.13 Protonentransfer: potentielle Energie entlang einiger Trajektorien . . . 157
4.14 Orientierung der $O^* - H^*$-Bindung während des Transfers . . . 158
4.15 Protonentransfer: gemittelte Beiträge der diabatischen Zustände . . . 161
4.16 Veranschaulichung möglicher Orientierungen von Wassermolekülen . . . 164
4.17 Orientierung von Wasser auf Pt(111) . . . 165
4.18 Arrhenius-Auftragungen für -7,5 und -11,3 $\mu C\,cm^{-2}$ . . . 169

5.1 Silbercluster mit 28 und 35 Atomen . . . 183
5.2 Wasser auf Ag_{28}, optimiert . . . 185
5.3 Wasser auf Ag_{28}, Potentialscan . . . 186
5.4 Wasser auf Ag(111), optimiertes Kraftfeld. . . . 188
5.5 Optimierte Geometrien für ein Hydronium-Ion auf Ag_{28}. . . . 190
5.6 Hydronium-Ion auf Ag_{28}, Potentialscan . . . 193
5.7 2-D EVB PES für Wasserstoff auf Silber . . . 198
5.8 Modellprozesse für den Protonentransfer auf Silber . . . 199
5.9 DFT-Daten zum vertikalen Protonentransfer auf Ag(111) . . . 201

5.10 Vergleich DFT und EVB für den vertikalen Protonentransfer auf Ag 202
5.11 2-D Modellprozeß: DFT und EVB 204
5.12 Dichteprofile für Wasser auf Ag(111) 207
5.13 Ausrichtung der Wassermoleküle auf Ag und Pt 210
5.14 Protonentransfer auf Ag: Abstand zur Oberfläche aus Einzeltrajektorien . . 213
5.15 Protonentransfer auf Ag: Dichteprofile der Atome aus dem Protonentransfer-Komplex 215

Tabellenverzeichnis

4.1 Potentialparamter O-Pt und H-Pt 115
4.2 Parameter der weiteren Potentialfunktionen für Platin 117
4.3 Kopplungsparameter für Platin 121
4.4 Formale Ladungen in den diabatischen Zuständen 124
4.5 Test verschiedener Basissätze 129

5.1 Potentialparamter O-Ag und H-Ag 177
5.2 Parameter der weiteren Potentialfunktionen für Silber 178
5.3 Kopplungsparameter für Silber 180
5.4 Adsorption von Wasser auf Silber 184
5.5 Adsorption eines Hydronium-Ions auf Silber 189

Literaturverzeichnis

1. von Grotthuss, T. C. J. D. *Annales de Chimie* **1806**, *LVIII*, 54–74.
2. Eigen, M. *Angewandte Chemie* **1963**, *75*, 489–508.
3. Zundel, G.; Metzger, H. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **1968**, *58*, 225–245.
4. Marx, D.; Tuckerman, M. E.; Hutter, J.; Parrinello, M. *Nature* **1999**, *397*, 601–604.
5. Marx, D. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1848–1870.
6. Voth, G. A. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 143–150.
7. Schmickler, W. *Grundlagen der Elektrochemie*; Vieweg: Braunschweig/Wiesbaden, 1996.
8. Tafel, J. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1905**, *50*, 641–712.
9. Trasatti, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1972**, *39*, 163–184.
10. Levich, V. G. In *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*; Eyring, H.; Henderson, D.; Jost, W., Eds.; Academic Press: New York, 1970, Vol. IXb.
11. Pecina, O.; Schmickler, W. *Chemical Physics* **1998**, *228*, 265–277(13).
12. Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, A.; Kitchin, J. R.; Chen, J. G.; Pandelov, S.; Stimming, U. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, J23–J26.
13. Nørskov, J. K.; Christensen, C. H. *Science* **2006**, *312*, 1322–1323.
14. Santos, E.; Lundin, A.; Pötting, K.; Quaino, P.; Schmickler, W. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, *13*, 1101–1109.
15. Butler, J. A. V. *Transactions of the Faraday Society* **1924**, *19*, 729–733.
16. Erdey-Gruz, T.; Volmer, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung A* **1930**, *150*, 203–213.
17. Conway, B. E.; MacKinnon, D. J.; Tilak, B. V. *Transactions of the Faraday Society* **1970**, *66*, 1203–1226.
18. Eberhardt, D.; Santos, E.; Schmickler, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *461*, 76–79.

19. Schmickler, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, *284*, 269–277.

20. Parsons, R. *Transactions of the Faraday Society* **1958**, *54*, 1053–1063.

21. Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd ed.; Pearson Education Limited: Essex, 2001.

22. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Oxford/San Francisco/Edinburgh/Weinheim, 2006.

23. Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, *84*, 457–483.

24. Staemmler, V. In *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*; Grotendorst, J.; Blügel, S.; Marx, D., Eds.; John von Neumann Institute for Computing: Jülich, 2006, Vol. 31.

25. Slater, J. C. *Physical Review* **1929**, *34*, 1293–1322.

26. Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 89–110.

27. Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 111–132.

28. Fock, V. *Zeitschrift für Physik A* **1930**, *61*, 126–148.

29. Ana Simões and Kostas Gavroglu, *Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics* **2000**, *31*, 511–548.

30. Platt, J. R. *Science* **1966**, *154*, 745–747.

31. Hall, G. G. In *Advances in Quantum Chemistry*; Löwdin, P.-O.; Sabin, J. R.; Zerner, M. C., Eds.; Academic Press, 1991, Vol. 22, pp 1–6.

32. Kutzelnigg, W. *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 572–586.

33. Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69–89.

34. Hall, G. G. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **1951**, *205*, 541–552.

35. Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 571–572.

36. Møller, C.; Plesset, M. S. *Physical Review* **1934**, *46*, 618–622.

37. Lieb, E. H. *Reviews of Modern Physics* **1981**, *53*, 603–641.

38. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.

39. Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.

40. Kohn, W. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, 1253–1266.

41. Perdew, J. P.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 6898–6911.

42. Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *Physical Review B* **2004**, *69*, 075102.

43. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244–13249.

44. Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.

45. Filippi, C.; Umrigar, C. J.; Taut, M. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 1290–1296.

46. Jones, R. O. In *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*; Grotendorst, J.; Blügel, S.; Marx, D., Eds.; John von Neumann Institute for Computing: Jülich, 2006, Vol. 31.

47. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.

48. Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 7846–7848.

49. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.

50. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 5029–5036.

51. Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Physical Review A* **1989**, *39*, 3761–3767.

52. Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 1040–1046.

53. Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 146401.

54. Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12129–12137.

55. Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372–1377.

56. Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.

57. Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671–6687.

58. Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1993**, *48*, 4978.

59. Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Physical Review B* **1996**, *54*, 16533–16539.

60. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211.

61. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.

62. Hertwig, R. H.; Koch, W. *Chemical Physics Letters* **1997**, *268*, 345–351.

63. Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

64. *Gaussian 03 Documentation*, online verfügbar unter http://www.gaussian.com.

65. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, Jr., J. A. *Journal of Computational Chemistry* **1993**, *14*, 1347–1363.

66. *GAMESS Documentation*, online verfügbar unter http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/documentation.html.

67. Meijer, E. J.; Sprik, M. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 8684–8689.

68. Cybulski, S. M.; Seversen, C. E. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 014117.

69. Gritsenko, O. V.; Ensing, B.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 8558–8565.

70. Riedel, E. *Anorganische Chemie*, 3rd ed.; Walter de Gruyter: Berlin/New York, 1994.

71. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188–5192.

72. Chadi, D. J.; Cohen, M. L. *Physical Review B* **1973**, *8*, 5747–5753.

73. Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, 2nd ed.; VCH: Weinheim/New York/Basel/Cambridge/Tokyo, 1999; 1. korrigierter Nachdruck, 1999, der 2. Auflage 1996.

74. Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5th ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2004.

75. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 2657–2664.

76. Collins, J. B.; von R. Schleyer, P.; Binkley, J. S.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 5142–5151.

77. Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 939–947.

78. Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2797–2803.

79. Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5039–5048.

80. Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *Journal of Computational Chemistry* **1986**, *7*, 359–378.

81. Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *Journal of Computational Chemistry* **1987**, *8*, 861–879.

82. Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *Journal of Computational Chemistry* **1987**, *8*, 880–893.

83. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 724–728.

84. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 2257–2261.

85. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Molecular Physics* **1974**, *27*, 209–214.

86. Gordon, M. S. *Chemical Physics Letters* **1980**, *76*, 163–168.

87. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *28*, 213–222.

88. Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L. *Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 5016–5021.

89. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3654–3665.

90. Binning Jr., R. C.; Curtiss, L. A. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 1206–1216.

91. Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 1223–1229.

92. Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 976–984.

93. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.

94. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639–5648.

95. Dunning Jr., T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaeffer III, H. F., Ed.; Plenum Press: New York, 1976, Vol. 3, pp 1–28.

96. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 270–283.

97. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 284–298.

98. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 299–310.

99. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.

100. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, 1987.

101. Beyer, H.; Walter, W.; Francke, W. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24th ed.; S. Hirzel Verlag: Stuttgart/Lepzig, 2004.

102. Weiner, S. J.; Kollman, P. A.; Case, D. A.; Singh, U. C.; Ghio, C.; Alagona, G.; Profeta, S.; Weiner, P. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 765–784.

103. Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5179–5197.

104. Allinger, N. L. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 8127–8134.

105. Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8551–8566.

106. Lii, J. H.; Allinger, N. L. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8566–8575.

107. Lii, J. H.; Allinger, N. L. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8576–8582.

108. Allinger, N. L.; Zhou, X.; Bergsma, J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1994**, *312*, 69–83.

109. Allinger, N. L.; Chen, K.; Lii, J.-H. *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 642–668.

110. Nevins, N.; Chen, K.; Allinger, N. L. *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 669–694.

111. Nevins, N.; Lii, J.-H.; Allinger, N. L. *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 695–729.

112. Allinger, N. L.; Chen, K.; Katzenellenbogen, J. A.; Wilson, S. R.; Anstead, G. M. *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 747–755.

113. Allinger, N. L.; Chen, K.-H.; Lii, J.-H.; Durkin, K. A. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1447–1472.

114. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 926–935.

115. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; ; Hermans, J. In *Intermolecular Forces*; Pullman, B., Ed.; Jerusalem symposia on quantum chemistry and biochemistry; D. Reidel: Dordrecht, Holland, 1981, p 331.

116. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6269–6271.

117. Stillinger, F. H.; Rahman, A. *Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1545–1557.

118. Wu, Y.; Tepper, H. L.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 024503.

119. Toukan, K.; Rahman, A. *Physical Review B* **1985**, *31*, 2643–2648.

120. Stillinger, F. H.; David, C. W. *Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 1473–1484.

121. Sprik, M.; Klein, M. L. *Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 7556–7560.

122. Halley, J. W.; Rustad, J. R.; Rahman, A. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 4110–4119.

123. Walbran, S.; Kornyshev, A. A. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10039–10048.

124. Niesar, U.; Corongiu, G.; Clementi, E.; Kneller, G. R.; Bhattacharya, D. K. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 7949–7956.

125. van der Spoel, D.; van Maaren, P. J.; Berendsen, H. J. C. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 10220–10230.

126. Verlet, L. *Physical Review* **1967**, *159*, 98.

127. Buneman, O. *Journal of Computational Physics* **1967**, *1*, 517–535.

128. Hockney, R. W. In *Methods in Computational Physics, Vol. IX - Plasma Physics*; B. Alder and S. Fernbach and M. Rotenberg,, Ed.; Academic Press: New York, 1970, Vol. 9, pp 136–211.

129. Amini, M.; Eastwood, J. W.; Hockney, R. W. *Computer Physics Communications* **1987**, *44*, 83–93.

130. Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 637–649.

131. Torrie, G. M.; Valleau, J. P. *Journal of Computational Physics* **1977**, *23*, 187–199.

132. Car, R.; Parrinello, M. *Physical Review Letters* **1985**, *55*, 2471–2474.

133. Grossman, J. C.; Schwegler, E.; Draeger, E. W.; Gygi, F.; Galli, G. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 300–311.

134. VandeVondele, J.; Mohamed, F.; Krack, M.; Hutter, J.; Sprik, M.; Parrinello, M. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 014515.

135. Izvekov, S.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 044505.

136. Tuckerman, M. E.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello, M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, *6*, A93.

137. Tuckerman, M. E.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello, M. *Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 150–161.

138. Tuckerman, M.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello, M. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 5749–5752.

139. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3684–3690.

140. Mudi, A.; Chakravarty, C. *Molecular Physics* **2004**, *102*, 681–685.

141. Nosé, S. *Molecular Physics* **1984**, *52*, 255–268.

142. Hoover, W. G. *Physical Review A* **1985**, *31*, 1695–1697.

143. Brenner, D. W. *Physical Review B* **1990**, *42*, 9458–9471.

144. Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 700–733.

145. Shustorovich, E. *Surface Science Reports* **1986**, *6*, 1–63.

146. Shustorovich, E. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds.; Academic Press, 1990, Vol. 37, pp 101–163.

147. Sellers, H.; Shustorovich, E. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *119*, 367–375, International Conference on Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis.

148. Sellers, H. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 968–971.

149. Jacob, T.; Goddard III, W. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 8311–8323.

150. Pecina, O. *Dissertation zur Erlangung des Dr. rer. nat.*, Abteilung Elektrochemie, Universität Ulm: Ulm, 1996.

151. Pecina, O.; Schmickler, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *431*, 47–50.

152. van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard III, W. A. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 9396–9409.

153. Nielson, K. D.; van Duin, A. C. T.; Oxgaard, J.; Deng, W.-Q.; Goddard III, W. A. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 493–499.

154. Buehler, M. J.; van Duin, A. C. T.; Jacob, T.; Jang, Y.; Berinov, B.; Goddard III, W. A. Formation of water at a Pt(111) surface: A study using reactive force fields (ReaxFF). *Nanoparticles and Nanostructures in Sensors and Catalysis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 900E*, Warrendale, PA, 2006; pp 0900–O03–09.

155. Järvi, T. T.; Kuronen, A.; Hakala, M.; Nordlund, K.; van Duin, A. C. T.; Goddard III, W. A.; Jacob, T. *European Physical Journal B* **2008**, *66*, 75–79.

156. Warshel, A.; Weiss, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 2523–2544.

157. Hwang, J.-K.; King, G.; Creighton, S.; Warshel, A. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5297–5311.

158. Åqvist, J.; Warshel, A. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 2523–2544.

159. Pauling, L.; Wilson, Jr., E. B. *Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry*; The McGraw-Hill Book Co.: New York/London, 1935.

160. Pauling, L. *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3rd ed.; Verlag Chemie: Weinheim/Bergstraße, 1968.

161. Coulson, C. A.; Danielsson, U. *Arkiv för Fysik* **1954**, *8*, 245–255.

162. Florián, J. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 5046–5047.

163. Anderson, E.; Bai, Z.; Dongarra, J.; Greenbaum, A.; McKenney, A.; Croz, J. D.; Hammarling, S.; Demmel, J.; Bischof, C.; Sorensen, D. LAPACK: a portable linear algebra library for high-performance computers. *Supercomputing '90: Proceedings of the 1990 ACM/IEEE conference on Supercomputing*, Washington, DC, USA, 1990; pp 2–11.

164. Cembran, A.; Gao, J. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2007**, *118*, 211–218.

165. Swanson, J. M. J.; Maupin, C. M.; Chen, H.; Petersen, M. K.; Xu, J.; Wu, Y.; Voth, G. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4300–4314.

166. Barber, J.; Morin, S.; Conway, B. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *446*, 125–138.

167. Markovic, N. M.; Grgur, B. N.; Ross, P. N. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5405–5413.

168. Gerischer, H.; Mehl, W. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1955**, *59*, 1049–1059.

169. Doubova, L. M.; Trasatti, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 164–176.

170. Eberhardt, D. *Dissertation zur Erlangung des Dr. rer. nat.*, Abteilung Elektrochemie, Universität Ulm: Ulm, 2001.

171. Conway, B. E.; Salomon, M. *Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 3169–3177.

172. Tuckerman, M. E.; Marx, D.; Klein, M. L.; Parrinello, M. *Science* **1997**, *275*, 817–820.

173. Meng, S. *Surface Science* **2005**, *575*, 300–306.

174. Sugino, O.; Hamada, I.; Otani, M.; Morikawa, Y.; Ikeshoji, T.; Okamoto, Y. *Surface Science* **2007**, *601*, 5237–5240.

175. Otani, M.; Hamada, I.; Sugino, O.; Morikawa, Y.; Okamoto, Y.; Ikeshoji, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **2008**, *77*, 024802.

176. Otani, M.; Hamada, I.; Sugino, O.; Morikawa, Y.; Okamotode, Y.; Ikeshojiae, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 3609–3612.

177. Jacob, T.; Goddard III, W. A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9360–9368.

178. Taylor, C. D.; Wasileski, S. A.; Filhol, J.-S.; Neurock, M. *Physical Review B* **2006**, *73*, 165402.

179. Filhol, J.-S.; Neurock, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 402–406.

180. Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5308–5309.

181. Greeley, J.; Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *Nature Materials* **2006**, *5*, 909–913.

182. Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K.; Taylor, C. D.; Janik, M. J.; Neurock, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 21833–21839.

183. Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeisl, J.; Bilgaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3241–3250.

184. Ogasawara, H.; Brena, B.; Nordlund, D.; Nyberg, M.; Pelmenschikov, A.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 276102.

185. Schnur, S.; Groß, A. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 125003.

186. Rossmeisl, J.; Skúlason, E.; Björketun, M. E.; Tripkovic, V.; Nørskov, J. K. *Chemical Physics Letters* **2008**, *466*, 68–71.

187. Marcus, R. A. *Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966–978.

188. Anderson, P. W. *Physical Review* **1961**, *124*, 41–53.

189. Newns, D. M. *Physical Review* **1969**, *178*, 1123–1135.

190. Santos, E.; Koper, M. T. M.; Schmickler, W. *Chemical Physics Letters* **2006**, *419*, 421–425.

191. Santos, E.; Koper, M. T. M.; Schmickler, W. *Chemical Physics* **2008**, *344*, 195–201.

192. Santos, E.; Schmickler, W. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2282–2285.

193. Santos, E.; Schmickler, W. *Chemical Physics* **2007**, *332*, 39–47.

194. Santos, E.; Schmickler, W. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8262–8265.

195. Santos, E.; Lundin, A.; Pötting, K.; Quaino, P.; Schmickler, W. *Physical Review B* **2009**, *79*, 235436.

196. Santos, E.; Pötting, K.; Schmickler, W. *Faraday Discussions* **2009**, *140*, 209–218.

197. Santos, E.; Quaino, P.; Hindelang, P. F.; Schmickler, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *649*, 149–152.

198. Brooker, M. H. In *The Chemical Physics of Solvation. Part B*; Dogonadze, R. R.; Kálmán, E.; Kornyshev, A. A.; Ulstrup, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1986, pp 149–185.

199. Kobayashi, C.; Iwahashi, K.; Saito, S.; Ohmine, I. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 6358–6366.

200. Heinzinger, K.; Weston, R. E. *Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 744–751.

201. Conway, B. E. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*; Elsevier: Amsterdam, 1981.

202. Zundel, G.; Fritsch, J. In *The Chemical Physics of Solvation. Part B*; Dogonadze, R. R.; Kálmán, E.; Kornyshev, A. A.; Ulstrup, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1986, pp 21–96.

203. Marx, D.; Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, *12*, A153.

204. Tuckerman, M. E.; Marx, D.; Parrinello, M. *Nature* **2002**, *417*, 925–929.

205. Sagnella, D. E.; Laasonen, K.; Klein, M. L. *Biophysical Journal* **1996**, *71*, 1172–1178.

206. Morrone, J. A.; Tuckerman, M. E. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 4403–4413.

207. Kornyshev, A. A.; Kuznetsov, A. M.; Spohr, E.; Ulstrup, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3351–3366.

208. Lobaugh, J.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 2056–2069.

209. Sagnella, D. E.; Tuckerman, M. E. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 2073–2083.

210. Vuilleumier, R.; Borgis, D. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *436-437*, 555–565.

211. Vuilleumier, R.; Borgis, D. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4261–4264.

212. Vuilleumier, R.; Borgis, D. *Chemical Physics Letters* **1998**, *284*, 71–77.

213. Vuilleumier, R.; Borgis, D. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 4251–4266.

214. Schmitt, U. W.; Voth, G. A. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 5547–5551.

215. Schmitt, U. W.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 9361–9381.

216. Agmon, N. *Chemical Physics Letters* **1995**, *244*, 456–462.

217. Day, T. J. F.; Soudackov, A. V.; Čuma, M.; Schmitt, U. W.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 5839–5849.

218. Wang, F.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 144105.

219. Wu, Y.; Chen, H.; Wang, F.; Paesani, F.; Voth, G. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 467–482.

220. Lapid, H.; Agmon, N.; Petersen, M. K.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 014506.

221. Smondyrev, A. M.; Voth, G. A. *Biophysical Journal* **2002**, *83*, 1987–1996.

222. Petersen, M. K.; Wang, F.; Blake, N. P.; Metiu, H.; Voth, G. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3727–3730.

223. Spohr, E.; Commer, P.; Kornyshev, A. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 10560–10569.

224. Brancato, G.; Tuckerman, M. E. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 224507.

225. Spohr, E. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 6171–6180.

226. Olsen, R. A.; Kroes, G. J.; Baerends, E. J. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 11155–11163.

227. Papoian, G.; Nørskov, J. K.; Hoffmann, R. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 4129–4144.

228. Källén, G.; Wahnström, G. *Physical Review B* **2001**, *65*, 033406.

229. Bădescu, Ş.; Salo, P.; Ala-Nissila, T.; Ying, S. C.; Jacobi, K.; Wang, Y.; Bedürftig, K.; Ertl, G. *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 136101.

230. Olivera, P. P.; Ferrral, A.; Patrito, E. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 7227–7238.

231. Cai, Y.; Anderson, A. B. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 9829–9833.

232. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed.; Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H., Eds.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, Florida, 1988.

233. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *28*, 213–222.

234. Kua, J.; Goddard III, W. A. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 9481–9491.

235. Jacob, T.; Muller, R. P.; Goddard III, W. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 9465–9476.

236. Nazmutdinov, R. R.; Bronshtein, M. D.; Wilhelm, F.; Kuznetsov, A. M. *Journal of Eletroanalytical Chemistry* **2007**, *607*, 175–183.

237. Climent, V.; Attard, G. A.; Feliu, J. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *532*, 67–74.

238. Gohda, Y.; Schnur, S.; Groß, A. *Faraday Discussions* **2009**, *140*, 233–244.

239. Siepmann, J. I.; Sprik, M. *Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 511–524.

240. Patrito, E. M.; Paredes-Olivera, P. *Surface Science* **2003**, *527*, 149–162.

241. Ranea, V. A.; Michaelides, A.; Ramírez, R.; Vergés, J. A.; de Andres, P. L.; King, D. A. *Physical Review B* **2004**, *69*, 205411.

242. Izvekov, S.; Voth, G. A. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 7196–7206.

243. Sanchez, C. G. *Surface Science* **2003**, *527*, 1–11.

244. Hansen, N.; Ostermeier, A. *Evolutionary Computation* **2001**, *9*, 159–195.

245. Hansen, N.; Müller, S. D.; Koumoutsakos, P. *Evolutionary Computation* **2003**, *11*, 1–18.

246. Hansen, N.; Kern, S. Evaluating the CMA Evolution Strategy on Multimodal Test Functions. *Eighth International Conference on Parallel Problem Solving from Nature PPSN VIII, Proceedings*, Berlin, 2004; pp 282–291.

247. Løvvik, O. M.; Olsen, R. A. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 3268–3276.

248. Greeley, J.; Mavrikakis, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3460–3471.

249. Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *472*, 126–136.

250. Lee, G.; Plummer, E. W. *Physical Review B* **2000**, *62*, 1651–1654.

251. Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1659–1667.

252. Santos, E.; Hindelang, P.; Quaino, P.; Schmickler, W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 6992–7000.

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind bislang folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Artikel:

- Wilhelm, F.; Schmickler, W.; Nazmutdinov, R. R.; Spohr, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10814–10826
- Wilhelm, F.; Schmickler, W.; Spohr, E. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 175001
- Wilhelm, F.; Schmickler, W.; Nazmutdinov, R. R.; Spohr, E. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 10632–10644

Konferenzbeiträge:

- Wilhelm, F.; Spohr, E.; Schmickler, W. *A Model for Proton Transfer to Metal Electrodes*, Poster, *Computational Electrochemistry - Workshop on the application of atomistic computer simulation methods to interfacial electrochemistry*, Santorin, Griechenland, September **2004**
- Wilhelm, F.; Schmickler, W.; Spohr, E. *A Model for Proton Transfer to Metal Electrodes*, Vortrag, *2nd Euregio Electrochemistry Workshop on Nano-scale and Bio-Electrochemistry*, Kerkrade, Niederlande, Mai **2006**
- Schmickler, W.; Wilhelm, F.; Nazmutdinov, R. R.; Spohr, E. *Proton Transfer to Metal Electrodes from the Kinetic and Mechanistic Viewpoint*, Vortrag, *The 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Sevilla, Spanien, September **2008**

Index

Äquilibrierung, 142, 207
Übergangszustand, 166
Überlappungsintegral, 17, 21
Äquilibrierung, 163

a.u., 8
ab-initio, 25, 62, 72, 90, 229
ab-initio MD, *siehe* Molekulardynamik
abgebrochene CI, *siehe* CI
Abschluß des Protonentransfers
    Definition, 144, 149
adiabatic connection formula, *siehe* adiabatische Verbindungsformel
adiabatic state, *siehe* adiabatischer Zustand
adiabatische Näherung, 10
adiabatische Verbindungsformel, 48
adiabatischer Zustand, 89, 90
adiabitsche Energie, 90
adsorbierter Zustand
    Definition, 150
Adsorptionsplätze, 113
    bridge, 113
    fcc hollow, 113
    hcp hollow, 113
    on-top, 113
Aktivierungsenergie, 166, 167, 173, 230
allgemeine Gaskonstante, 6
Anderson-Newns Modell, 97
AO, *siehe* Orbitale
Arrhenius, 166, 230
Arrhenius-Auftragung, 167–169, 173
Arrhenius-Gleichung, 166
    linearisierte Form, 167
atomare Einheiten, 8
Atome
    wasserstoffähnliche, 11
Atomorbitale, 20
    Linearkombination von, *siehe* LCAO
Aufenthaltswahrscheinlichkeit, 11
Austausch-Energie, 15, 39
Austausch-Korrelations-Funktional, *siehe* Funktional
Austausch-Korrelationspotential, 40, 41, 43, 54
Austausch-Wechselwirkung, 15, 39, 42, 65
    exakte, 48, 50
Austauschoperator, 17, 32
Austauschstromdichte, 6

B3LYP, *siehe* Funktional
B3PW91, *siehe* Funktional
B88, *siehe* Funktional
Basisatz, 191
Basissatz, 20, 54
    3-21G, 59
    5Z-, 57
    6-311G, 59
    6-31G, 59, 128, 182
    D95V, 62
    DZ-, 57
    ebene Wellen, 41, 62
    geteilte Valenz, 58
    LanL2DZ, 62, 128, 182, 191
    minimaler, 57
    Polarisationsfunktionen, 59
    Pople-, 58
    QZ-, 57
    SDD, 191
    STO-3G, 57
    TZ-, 57
    VDZ-, 58
bcc, *siehe* Gitter
Bedeckungsgrad, 6
Berendsen-Thermostat, *siehe* Thermostat

Biegung aus der Ebene, 71
Bildladung, 111
Bindungsordnung, 85
  Gesamt- (BOC), 86
  Gesamt- (ReaxFF), 88
  Zwei-Zentren- (BOC), 86
  Zwei-Zentren- (ReaxFF), 88
Bindungsstreckung, 68
Bindungswinkel, 69
Bloch-Funktion, 53
Bloch-Orbital, 53
Bloch-Theorem, 52, 53
BLYP, *siehe* Funktional
BOC, 85, 86, 95
Bocksprung-Algorithmus, 76
Boltzmann-Verteilung, 79
BOMD, *siehe* Molekulardynamik
Bond Order Conservation, *siehe* BOC
Born-Oppenheimer MD, *siehe* Molekulardynamik
Born-Oppenheimer-Näherung, 9, 10, 25, 36, 63, 73, 74, 100
bra-ket-Notation, 14
Brillouin-Theorem, 28, 29, 34
Brillouin-Zone, 52, 54
  irreduzible, 54
Butan, 67
Butler-Volmer-Gleichung, 6

Car-Parrinello MD, *siehe* Molekulardynamik
CGTO, *siehe* Kontraktion
Chadi-Cohen-Schema, 54
CI, 27, 33
  full, 28
  Größen-Extensivität, 29
  Größenausdehnung, 35
  Größenkonsistenz, 29, 35
  Matrix, 28
  Saekulargleichung, 28
  truncated, 29
  Wellenfunktion, 27, 28
CISD, 29
CISDT, 29
CISDTQ, 29
Closed-Shell, 20
Clustermodell, 127
CMA-ES, *siehe* Evolutionsstrategie mit Anpassung der Covarianz-Matrix
Configuration Interaction, *siehe* CI
constraint MD, *siehe* Molekulardynamik
Coulomb'sches Gesetz, 74
Coulomb-Energie, 15
Coulomb-Integral, 15
Coulomb-Löcher, 26
Coulomb-Potential, *siehe* Potential
Coulomb-Wechselwirkung, 14, 15, 74, 105, 106
Coulomboperator, 17, 32
CPMD, *siehe* Molekulardynamik

D95V, 62
density of states, *siehe* DOS
Determinante, 11
  angeregte, 26
  Eigenschaften, 11
  RHF-, 33
  Slater-, 12, 19, 33, 39
    Entwicklung, 13
    RHF-, 26
DFT, 8, 35, 45, 82
  Grid, 41
  Kohn-Sham-, 42
  Orbital-freie, 38
  Spin-polarisierte, 36, 42
diabatic state, *siehe* diabatischer Zustand
diabatischer Zustand, 89
Diagonalelemente, 90
Dichtefunktionaltheorie, *siehe* DFT
Dichteprofil, 143, 144
Diffusion, 5
  Stokes-, 100
  strukturelle, 100
  Vehikel-, 100
Dispersionswechselwirkungen, 50, 65, 72
Doppelschicht, 1
Doppelschichtkapazität, *siehe* Kapazität
DOS, 97
Double Zeta, *siehe* Basissatz
Doubles, 27, 33
doubly excited determinant, *siehe* Doubles

dreifach angeregte Determinante, *siehe* Triples
Dreifach-Zeta, *siehe* Basissatz
Dreiteilchen-Wechselwirkung, 64, 68, 70
Dreizentrenbindung, 133, 201, 202, 205, 223
Durchtrittsfaktor
  scheinbarer, 6
DZ, *siehe* Basissatz

ebene Wellen, 41, 52, 53, 62, 63
ECP, *siehe* effektive Kernpotentiale
effektive Kernpotentiale, 61, 63, 128, 182, 191
  großer Kern, 62
  kleiner Kern, 62
Eigen-Ion, 99, 102
Eigenvektor, 90
Eigenwert, 90
Eigenwertproblem, 89
Einelektronen-Integrale, 23, 24
einfach angeregte Determinante, *siehe* Singles
Einheiten
  atomare, 8
  SI-, 8
Einheitsstromdichte, 7
ekliptische Konformation, 70
elektrochemische Wasserstoffentwicklung, 5, 205, 229
Elektronendichte, 36
  Definition, 36
Empirical Valence Bond, *siehe* EVB
Energie
  adiabatische, 90
  Austausch-, 15, 39
  elektronische, 10, 12, 16
  freie, 80
  Grundzustands-, 89, 90
  innere, 80
  Korrelations-, 25, 35, 39
  potentielle des $H_5O_2^+$-Ions, 154, 166
Energiefunktional, *siehe* Funktional
energy cutoff, 54
Ensemble, 79
  NPT, 81
  NVE, 81
  NVT, 81
  μVT, 81
  großkanonisches, 81
  isotherm-isobares, 81
  kanonisches, 81, 83, 140, 206, 221
  mikrokanonisches, 75, 81, 83, 140
  NVE, 75
Ergodenhypothese, 80
ergodisch, 79
erste Brillouin-Zone, 52, 54
erweiterte Hückel-Methode, 23
EVB, 88, 99, 229
  Gewichte der diabatischen Zustände, 91, 159
  Metallzustände, 118, 160
  MS-EVB, 102, 227
  SCI-MS-, 103, 107
  Wasserzustände, 160
Evolution Strategy with Covariance Matrix Adaptation, *siehe* Evolutionsstrategie mit Anpassung der Covarianz-Matrix
Evolutionsstrategie mit Anpassung der Covarianz-Matrix, 187, 195, 218
Ewald-Summation, 105
exact exchange, *siehe* Austauschwechselwirkung

Faraday-Konstante, 6
fcc, *siehe* Gitter
Fermi-Energie, 41
Fermi-Löcher, 26
Fermionen, 11
finite Differenzen, 75
fminsearch, 187
Fockmatrix, 21, 22
Fockoperator, 18, 19
  Closed-Shell-System, 20
Fourier-Entwicklung, 53
Fourierreihe, 52
freies Teilchen, 52
frozen core approximation, 62
full CI, *siehe* CI
Funktion
  Bloch-, 53

Gauß-, 55
Funktional
Austausch-
B88, 45, 48
Austausch-Korrelations-, 38, 43, 45, 128, 182
B3LYP, 47, 49, 128, 182, 191
B3PW91, 49
B95, 47
BLYP, 46, 47, 83
BR, 47
empirisches, 43
hybrides, 48
nach Kohn und Sham, 39
nicht-empirisches, 43
PBE, 46, 47, 83, 196
RPBE, 196
TPSS, 47, 83
Definition, 37
der kinetischen Energie, 38
Energie-, 38
Hartree-Energie-, 38
Korrelations-
LYP, 46, 49
VWN, 49

GAMESS, 49, 59
Gauß'sche Fehlerfortpflanzung, 151, 152
Gauß-Funktion, 20
Gaussian, 49, 59, 62
Gaussian Type Orbital, 20
Gauß-Funktion, 61
kontrahierte, 58
primitive, 58
Generalized Gradient Approximation, *siehe* GGA
genetischer Algorithmus, 187
Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, 77, 142, 207
geschwindigkeitsbestimmender Schritt, 94, 97, 99, 101, 103, 131, 135, 172
Geschwindigkeitskonstante, 166
Gesetz
Tafel-, 7
gestaffelte Konformation, 70
GGA, 42, 43, 45, 50
meta-, 45, 47
Gitter
Bravais-, 51
kubisch flächenzentriertes, 51
kubisch raumzentriertes, 51
primitiv, 51
reziprokes, 51
Gleichungen
Arrhenius, 166
linearisierte Form, 167
Butler-Volmer-, 6
Hartree-Fock-, 16, 18
Kohn-Sham, 54
Kohn-Sham-, 40
Spin-polarisiert, 42
Roothaan-Hall, 16
Roothaan-Hall-, 21, 22
Gleichverteilungssatz, 83
Gouy-Chapman-Kapazität, *siehe* Kapazität
Größenausdehnung, *siehe* CI
Größenkonsistenz, *siehe* CI
Grotthus-Mechanismus, *siehe* Mechanismus
Grotthuss-Mechanismus, 175
großkanonisches Ensemble, *siehe* Ensemble
Grundzustand
elektronischer-, 28
Grundzustandsenergie, 89, 90
GTO, 20, 55
PGTO, 58

halb- und halb-Methode, 48
Hamilton'sche Matrix, 89, 90, 101, 108, 175, 195, 199
Hamiltonoperator
elektronischer, 10
hard sphere, *siehe* harte Kugeln
harmonisches Potential, *siehe* Potential
harte Kugeln, 65
Hartree-Energie-Funktional, *siehe* Funktional
Hartree-Fock, *siehe* HF
Hartree-Fock-Gleichungen, 16, 18
Hartree-Fock-Grenze, 25

Hartree-Produkt, 11
Hauptquantenzahl, 11
Hellmann-Feynman-Theorem, 91, 125
Helmholtz-Kapazität, *siehe* Kapazität
HER, *siehe* elektrochemische Wasserstoffentwicklung
Heyrovsky-Reaktion, 6, 94, 228
HF, 8, 32, 36, 37, 45, 48
  Näherung durch ein gemitteltes Feld, 19, 32
  RHF, 25
  ROHF, 25
  UHF, 25, 34, 42
Hohenberg-Kohn-Theorem, 36
HOMO, 41, 50, 127
Hook'sches Gesetz, 68
hydrogen evolution reaction, *siehe* elektrochemische Wasserstoffentwicklung

improper torsions, 71
Integro-Differentialgleichung, 19
Inversion, 13
isotherm-isobares Ensemble, *siehe* Ensemble
Isotopeneffekt, 94

Jellium, 43

kanonisches Ensemble, *siehe* Ensemble
Kapazität
  Doppelschicht-, 141, 206
  Gouy-Chapman, 141
  Helmholtz, 141
kdp, *siehe* Gitter
Kernelektronen, 57
  relativistische Effekte, 61
Kinetik, 79
Kohn-Sham-Gleichungen, *siehe* Gleichungen
Kohn-Sham-Matrix, *siehe* Matrix
Kohn-Sham-Orbitale, *siehe* Orbitale
Konfigurations-Wechselwirkungsmethode, *siehe* CI
Kontraktion, 58
Kontraktionskoeffizienten, 58, 59
Kopplungen, 90, 101, 104, 112, 113, 118, 119, 125, 130, 132, 136–138, 179
Kopplungsfunktionen, *siehe* Kopplungen
Korrelationsenergie, 25, 35, 39
Korrelationskoeffizient, 169
Korrelationszeit, 81
Kraftfelder, 63, 64, 75, 182
  BOC, 85
  EVB, 88
  für Wasser, 72
  reaktive, 85
  ReaxFF, 87
Kreuzterme, 71
krz, *siehe* Gitter

Löcher
  Coulomb-, 26
  Fermi-, 26
Ladungsdichtematrix, 22
Ladungsnullpunkt, *siehe* PZC
Lagrange'sche Multiplikatormethode, 17, 27
LanL2DZ, 62, 128, 182, 191
lapack, 90
large core, 62
LCAO, 16, 20, 27
LDA, 42–45, 48, 49
leap-frog scheme, 76
Legendre-Polynome
  assoziierte, 55
Lennard-Jones-Potential, *siehe* Potential
Linear Combination of Atomic Orbitals, *siehe* LCAO
lineare Regression, 168
Linearkombination von Atomorbitalen, *siehe* LCAO
Local Density Approximation, *siehe* LDA
Local Spin Density Approximation, *siehe* LSDA
Lokale Dichtenäherung, *siehe* LDA
Lokale Spindichtenäherung, *siehe* LSDA
LSDA, 44
LUMO, 50
LYP, *siehe* Funktional

Møller-Plesset Perturbation Theory, *siehe* MP

Møller-Plesset Störungstheorie, *siehe* MP
Magnetquantenzahl, 11
Marcus-Theorie, 97
MATLAB®, 137, 187, 218
Matrix
  CI-, *siehe* CI
  Kohn-Sham-, 41
Matrixelement, 14, 15
MC, *siehe* Monte-Carlo Methoden
MD, *siehe* Molekulardynamik, 8, 74
  ab-initio, 96
Mean Field Approximation, *siehe* HF
Mechanismus
  Grotthuss, 1, 5, 99, 108, 145, 153
  Volmer-Heyrovsky-, 6, 94, 228
  Volmer-Tafel-, 6, 228
meta-GGA, *siehe* GGA
Methode der Erhaltung der Bindungsordnung, *siehe* BOC
mikrokanonisches Ensemble, *siehe* Ensemble
Mittelwert
  Ensemble-, 80
  Zeit-, 80
MO, *siehe* Orbitale, 11
Modellprozesse, 125
  eindimensionale, 130, 131, 199
  zweidimensionale, 134–136, 199
Molekülorbital, 11
Molekülorbitale, 19
  virtuelle, 26
Molekulardynamik, *siehe* MD, 73, 74
  ab-initio, 75, 82, 85, 99, 208
  Born-Oppenheimer-, 82
  Car-Parrinello-, 82, 99
    fiktive Masse, 82
  klassische, 2, 74, 75, 229
  QM/MM-Methoden, 85
  Randbedingungen, 78
  Zeitschritt, 75, 78, 82, 142, 207
Monkhorst-Pack-Schema, 54
Monte-Carlo Methode, 79–81
Morse-Potential, *siehe* Potential
Moses-Mechanismus, 103
MP, 32
  MP1, 33
  MP2, 33, 34, 46, 50, 191
  MP3, 34
  MP4, 34
MP1, *siehe* MP
MP2, *siehe* MP
MP3, *siehe* MP
MS-EVB, *siehe* EVB
Mulliken-Ladungsanalyse, 132
Mulliken-Partialladungen, 189, 190
multi-state EVB, *siehe* EVB

Näherung durch ein gemitteltes Feld, *siehe* HF
Nebenquantenzahl, 11, 59
Nelder-Mead Simplex Algorithmus, *siehe* Simplex Algorithmus
Newton'sche Gesetze
  drittes, 74
  zweites, 74
Nicht-Diagonalelemente, *siehe* Kopplungen
Nosé-Hoover-Thermostat, *siehe* Thermostat
Nullpunkt der Zeitmessung
  Definition, 143, 149
Nullpunktsenergie, 68, 100, 173
Näherung des eingefrorenen Kerns, 62

Oberflächenladungsdichte, 124, 141, 206
Oberlfächenladungsdichte, 155
open-shell, 25
Orbital
  Bloch-, 53
  räumliches, 11
Orbitale, 11
  Atom-, 54
  Atom-
    Linearkombination von, *siehe* LCAO
  Atomorbitale des Wasserstoffatoms, 55
  Kohn-Sham-, 40, 41, 47
  Molekül-, 19
  Pseudo-, 61
  Spin-, 11, 12
  virtuelle, 24
  vom Gauß-Typ, 20, 55

vom Slater-Typ, 20, 55

Paarwechselwirkungen, 64
Pauli-Prinzip, 11, 12
PBE, *siehe* Funktional
Permutation, 13
PES, 10, 74, 166, 203, 204
Pfadintegralmethode, 100, 101
PGTO, 58
Phasenraum, 79
Phenol, 67, 71
plane wave basis, *siehe* Basissatz
plane waves, *siehe* ebene Wellen
Polarisationsfunktion, 59
Polarisierbarkeit, 72, 105, 114
Potential
chemisches, 140, 206
Coulomb, 65, 72
Doppelminimum-, 131, 133
elektrochemisches, 140, 206
Elektroden-, 140, 141
harmonisches, 68, 73
harte Kugeln, 65
Lennard-Jones-, 65, 72, 114, 117
Morse, 86, 116
Morse-, 68, 114
Potential des Ladungsnullpunktes, *siehe* PZC
Potential Energy Surface, *siehe* PES
potential of zero charge, *siehe* PZC
Potentialhyperfläche, *siehe* PES
präexponentieller Faktor, 167
Protonentransfer-Komplex, 103, 106, 109
Prozeß
Diffusions-, 152
transportlimitierter, 152
Wanderungs-, 152
Prozessortyp, 154
Pseudo-Orbitale, 61
Pseudopotential, 63
PW91, *siehe* Funktional
PZC, 95, 124, 141, 206, 207

QM/MM-Methoden, 85
quadruple excited determinant, *siehe* Quadruples
Quadruple Zeta, *siehe* Basissatz
Quadruples, 27
Quantenzahlen, 11
QZ, *siehe* Basissatz

Reaktionsgeschwindigkeit, 167
ReaxFF, 87
Rechnerarchitektur
i586, 154
SPARC, 154
x86_64, 154
relativistische Effekte, 61, 62
Reorganisierungsenergie, 98
Resonanzhybrid, 89
Resonanzintegral, 89
Resonanzstruktur, 89, 90
Restricted Hartree-Fock, 25
Restricted Open-shell Hartree-Fock, *siehe* HF
reziproke Gittervektoren, 52
reziproken Gittervektoren, 52
reziproker Raum, 52
RHF, 25
ROHF, *siehe* HF
Roothaan-Hall-Gleichungen, 16, 21, 22, 56

Saekulargleichung
CI-, *siehe* CI
SCF, 16, 19, 23, 24, 54, 56
direkte, 24
in der DFT, 41
konventionelle, 24
SCF-Zyklus, 23, 24, 56, 58, 61, 62
Schrödingergleichung, 9, 52, 55, 61
elektronische, 10
für ein freies Teilchen, 52, 53
zeitunabhängige, 9
Schrödingergleichung
zeitabhängige, 74
SDD, 191
selbstkonsistente Lösung, 19
Self Consistent Field, *siehe* SCF
SHE, *siehe* Standardwasserstoffelektrode
SI-Einheiten, 8
SIESTA, 62
Simplex Algorithmus, 187, 195, 218
single point Energien, 135, 191

Singles, 26, 33
singly excited determinant, *siehe* Singles
Size Consistency, *siehe* CI
Size Extensivity, *siehe* CI
Slater Type Orbital, 20
Slater-Determinante, 12
Slaterdeterminante, 12, 19, 33, 39
    Entwicklung, 13
small core, 62
Solvatationsenergie, 98
Solvatisierung, 5
Spin-polarisierte DFT, *siehe* DFT
Spinfunktion, 11
Spinorbitale, 11, 12
Spinpolarisation
    relative, 44
Spinquantenzahl, 11, 42
split valence, *siehe* Basissatz
Störungsoperator, 29, 33
Störungsrechnung, 29
Störungstheorie, 29
staggered, 70
Standardabweichung, 159
Standardwasserstoffelektrode, 93, 141, 206
statistische Thermodynamik, *siehe* Thermodynamik
STO, 20, 55
STO-3G, 57
Stoßquerschnitt, 167
Stoßtheorie
    einfache, 167

Tafel-Gesetz, 1, 7, 171
Tafel-Neigung, 7
Tafel-Reaktion, 6, 94
Taylorreihe, 75
Theorem
    Bloch-, 52, 53
    Brioullin, *siehe* Brioullin-Theorem
    Hohenberg-Kohn, *siehe* Hohenberg-Kohn-Theorem
Theorie des aktivierten Komplexes, 167
Thermodynamik, 79
    statistische, 79
Thermostat, 81, 84
    Berendsen-, 84, 142, 207
    Nosé-Hoover-, 85
Torsion, 70
Torsionswinkel, 71
Trajektorie, 74
Triple Zeta, *siehe* Basissatz
Triples, 27
triply excited determinant, *siehe* Triples
truncated CI, *siehe* CI
Tunneleffekt, 74, 94, 95, 100, 173
TZ, *siehe* Basissatz

UHF, *siehe* HF
umbrella sampling, 81, 95, 166
UMP, *siehe* MP
unitäre Transformationsmatrix, 18, 21
Unrestricted Hartree-Fock, *siehe* HF
Unterpotentialabscheidung, 93, 171, 173, 222, 229

V-Darstellbarkeit, 37
V-representability, *siehe* V-Darstellbarkeit
Valenz, 88
Valenzbindugstheorie, *siehe* VB
Van-der-Waals-Wechselwirkungen, 50, 65, 72
Variationsprinzip, 16, 17, 27, 32, 34, 37, 89
    Formulierung, 37
    Hohenberg-Kohn-, 37, 39
VB, 88, 89, 170, 173
VDZ, *siehe* Basissatz
velocity Verlet, 77
Verallgemeinerte Gradienten-Näherung, *siehe* GGA
Verlet-Algorithmus, 76, 77
Vielzustands-EVB, *siehe* EVB
vierfach angeregte Determinante, *siehe* Quadruples
Vierfach-Zeta, *siehe* Basissatz
Vierteilchen-Wechselwirkung, 64, 68, 71
volcano plot, *siehe* Vulkan-Kurve, *siehe* Vulkangraph
Vollmer-Reaktion, 170
vollständige CI, *siehe* CI
Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, *siehe* Mechanismus

Volmer-Reaktion, 6, 93, 94, 218, 225, 228
Volmer-Tafel-Mechanismus, *siehe* Mechanismus
Vulkan-Kurve, 7
Vulkangraph, 1
VWN, *siehe* Funktional

Wasser
    Bindungswinkel, 70
Wassermodelle, 72
Wasserstoff
    Atomorbitale, 55
wasserstoffähnliche Atome, 11
Wasserstoffbrückenbindung, 99
Wechselwirkungen
    Dreiteilchen-, 64, 68, 70
    Paar-, 64
    Vierteilchen-, 64, 68, 71
Wellenfunktion, 9
    Antisymmetrie, 11, 39
    elektronische, 10, 11
Wellenvektor, 52
Wigner-Seitz-Zellen, 52

Zeitschritt, 84
Zundel-Ion, 99
Zundel-Ions, 102
Zustandsdichte
    elektronische, *siehe* DOS, 97
Zustandssumme, 79
Zweielektronen-Integrale, 23, 24
zweifach angeregte Determinante, *siehe* Doubles
Zweifach-Zeta, *siehe* Basissatz

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mir den Weg in die Forschung ermöglicht und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Allen voran gilt mein Dank meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schmickler, der mir mit dem Thema dieser Arbeit nicht nur eine aktuelle, interessante und spannende Herausforderung gestellt hat, sondern auch immer bereit war, sein Fachwissen zu fruchtbaren Diskussionen beizutragen und Unterstützung zu leisten, wenn Probleme auftraten; andererseits hat er mir aber auch stets den nötigen Freiraum gelassen. Ebenfalls herausstellen möchte ich den Beitrag von Herrn Prof. Dr. Eckhard Spohr, der meine Einarbeitung in das für das Thema notwendige „Handwerk“ gelenkt und begleitet hat und auch später unsere Kooperation durch Rat, Tat und nicht zuletzt das Bereitstellen von Rechenzeit mit Leben gefüllt hat. Nicht unerwähnt bleiben soll auch, daß er sein Molekulardynamik-Simulationsprogramm als Basis für die Entwicklung des in dieser Arbeit beschriebenen Modells zur Verfügung gestellt hat. Die zahlreichen Aufenthalte in seiner Gruppe am Forschungszentrum Jülich und später in Essen stellten immer eine wichtige Inspiration und Ermutigung für mich dar.
Einen besonderen Dank möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Renat R. Nazmutdinov für die zahlreichen Ratschläge zum Arbeiten mit Gaussian, eine Vielzahl fachlicher Anregungen und die immer gute Zusammenarbeit aussprechen.
Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Axel Groß für die Übernahme des Zweitgutachtens und seine Diskussionsbeiträge, vor allem auch im Rahmen des Institutsseminars, bedanken, durch die ich manche Anregung erhalten habe und meinen Horizont auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie auch jenseits meines Themas weiten konnte.
Mein Dank gilt auch allen Kollegen, die ich in meiner Zeit an beiden Instituten kennen und schätzen lernen und mit denen ich zusammenarbeiten durfte. Insbesondere Kay Pötting, mit dem ich lange Zeit das Büro geteilt habe, möchte ich nicht nur für seine zahlreichen praktischen Ratschläge und die gute Zusammenarbeit, sondern auch für sein immer offenes Ohr für Sorgen und Nöte danken. Christian Carbogno hatte für so ziemlich jedes Problem mit unseren Rechnern einen Rat, war stets gerne zu fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen bereit und sorgte durch zahlreiche Aktivitäten inner- und auch außerhalb des Instituts mit dafür, daß meine Motivation und Freude an der Arbeit nicht nachließ. Christian Mosch war sowohl in seiner Funktion als Administrator am Institut als auch später am KIZ ein sehr hilfsbereiter und stets kompetenter Ansprechpartner.
Ein spezieller Dank gilt meinem jetzigen Kollegen Daniel Kunz für das finale Korrekturlesen der Arbeit.
Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern dafür danken, daß sie mir mein Studium ermöglicht haben und mir in allen Phasen meiner Ausbildung immer unterstützend zur Seite gestanden sind.

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.

Ulm, den 19.09.2011

_____

Florian Wilhelm