

# Kapitel 8

## Wechselwirkung mit CO

Dieses Kapitel untersucht die Reaktion von  $CO$  mit der  $V_2O_5(010)$ -Oberfläche. Dabei wird zwischen der reinen und der defektbehafteten Oberfläche unterschieden.

Genauso wie bei Kohlenwasserstoffen handelt es sich beim  $CO$ -Molekül um ein System mit geschlossenen Elektronenschalen. Da es außerdem im Experiment leicht nachzuweisen ist, wurde es im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 546 als Sonde von möglichen Adsorptions- und Reaktionsplätzen an der Oberfläche ausgewählt.  $CO$  fällt außerdem als häufiges Nebenprodukt bei katalytischen Reaktionen an.

Im Experiment wurde nur eine geringe Wechselwirkung der reinen Vanadiumpentoxidoberfläche mit  $CO$  festgestellt. Adsorbierte  $CO$ -Moleküle sind schwach an die Oberfläche gebunden und verlassen diese in TDS-Experimenten (Thermische Desorptionsspektroskopie) schon bei tiefen Temperaturen ( $\approx 40 - 50 K$ ) [123]. Es ist nur eine geringfügige Reduktion der Oberfläche durch  $CO_2$ -Bildung festgestellt worden [20, 124]. Auf reduzierten Oberflächen findet keine weitere Reduktion durch  $CO$ -Oxidation statt. Neuere Untersuchungen weisen darauf hin, dass  $CO$ -Moleküle – vermutlich an Sauerstoffleerstellen – molekular besser als auf der reinen Oberfläche adsorbieren [123], was allerdings in einer älteren Arbeit nicht festgestellt wurde [124].  $V_2O_5$ -Katalysatoren zeigen photokatalytische Aktivität bezüglich der  $CO$ -Oxidation (d.h. die  $CO$ -Oxidation erfordert eine Anregung der Katalysatoroberfläche durch elektromagnetische Strahlung) [125]. Es gibt bisher noch keine theoretische Arbeit, die die Wechselwirkung von  $CO$  mit der  $V_2O_5(010)$ -Einkristalloberfläche zum Thema hat.

### 8.1 Details der Berechnung

Hier erfolgte die Modellierung des  $V_2O_5$ -Substrats meist mithilfe des  $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters. Rechnungen für den  $O(3)$ -Platz wurden hingegen am  $V_6O_{20}H_{10}$ -Cluster durchgeführt, bei dem im Gegensatz zum größeren  $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster die inneren  $O(3)$ -Plätze in  $C_s$ -Symmetrie vorliegen.<sup>1</sup> Wie Tabelle 6.7 und 7.1 am Beispiel von elektronischen Parametern (Ladungen und Bindungsordnungen) sowie der Energielücke und der Leerstellenbildungsenergie zeigen, liefert der  $V_6O_{20}H_{10}$ -Cluster bereits eine ausreichend gute Beschreibung der  $O(3)$ -Umgebung.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsstrukturen und Übergangszustände erfolgte, soweit möglich, mittels des in 5.4 beschriebenen Verfahrens unter Einbeziehung der Atomzentren des Kohlenmonoxidmoleküls sowie des (der) nächstgelegenen Oberflächensauerstoffzentrums(-en). Mit Vibrationsanalysen an den stationären Punkten (lokalen Minima oder Sattelpunkten) konnte die Topologie der Energiefläche sondiert werden, was eine strategische Suche von Gleichgewichts- und

---

<sup>1</sup>Obwohl  $V_{10}O_{31}H_{12}$  ein größerer Oberflächencluster ist, besitzt er nicht unbedingt eine bessere Beschreibung der  $O(3)$ -Umgebung als  $V_6O_{20}H_{10}$ . Vom  $O(3)$ -Platz aus gesehen ist er nämlich nur in einer Richtung größer. In der Gegenrichtung wird die Umgebung genauso beschrieben wie in  $V_6O_{20}H_{10}$ . Darüberhinaus hat letzterer die korrekte Punktsymmetrie ( $C_s$ ) am  $O(3)$ -Platz. Beim  $V_{10}O_{31}H_{12}$  könnte die fehlende Spiegelebene am  $O(3)$ -Platz zu unphysikalischen lateralen Effekten führen.

$C(621/41/1^*)$			$C(4, 3; 4, 3)$		
$l$	$\alpha$	$c$	$l$	Dichtebasis	XC-Basis
$s$	2808.0640000	0.00201783	$s$	1114.00	371.000
	421.1383000	0.01543320		223.00	74.200
	95.5866200	0.07558155		55.72	18.600
	26.7390000	0.24782820		13.90	4.640
	8.4328270	0.47937250			
$s$	2.7605820	0.33383440	$s, p, d$	4.40	1.470
	5.4470040	-0.07784077		0.87	0.290
$s$	0.4792422	0.56895600		0.22	0.073
	0.1461565	1.00000000			
$p$	18.1308500	0.01585473			
	4.0998830	0.09568277			
	1.1858370	0.30491190			
	0.3685974	0.49350170			
$p$	0.1097200	1.00000000			
$d$	0.6000000	1.00000000			

Tabelle 8.1: Exponenten und Koeffizienten der Orbital- und Hilfsbasis zur Beschreibung der Elektronendichte am C-Atom des adsorbierenden CO-Moleküls. (Siehe zum Vergleich die Tabellen 6.1 und 6.2)

Übergangszustandgeometrien erlaubte (siehe dazu Abschnitt 5.4). In einigen Fällen musste man jedoch bei der Bestimmung der Übergangszustände auf die Berechnung von Potentialhyperflächen zurückgreifen.

Tabelle 8.1 gibt die verwendete Orbital- und Hilfsbasis des Kohlenstoffatoms an. Alle übrigen Basissätze sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 angegeben.

## 8.2 Reine Oberfläche

Zunächst soll die Wechselwirkung eines Kohlenmonoxidmoleküls mit einzelnen Typen von Oberflächenzentren untersucht werden. Die  $V_2O_5(010)$ -Oberfläche besitzt deren sechs:  $V$ ,  $O(1)$ ,  $O(2)$ ,  $O(3)$ ,  $O(2')$  und  $O(3')$ . Von diesen sind die letzten beiden Plätze jeweils von zwei Vanadylgruppen flankiert. Die daraus resultierende sterische Abstoßung macht die Reaktion von CO an ihnen unwahrscheinlich. Daher werden im Folgenden nur die ersten vier Oberflächenplätze untersucht.

Kohlenmonoxid lässt sich nicht oberhalb des Vanadiumzentrums stabilisieren. Die Wechselwirkung ist hier rein abstoßend.<sup>2</sup> Dies ist nicht weiter verwunderlich, liegt Vanadium in  $V_2O_5$  doch schon in der höchsten Oxidationsstufe, nämlich +V, vor. Damit hat es keine lokalisierten Valenzelektronen mehr und kann daher keine Carbonylbindung ausbilden. Im Gegensatz dazu kann CO mit einzelnen Oberflächensauerstoffzentren zu  $CO_2$  reagieren. Eine erste Energiebilanz lässt sich bereits aus den Ergebnissen von Abschnitt 7.4.2 sowie Gesamtenergien von  $O$ ,  $CO$  und  $CO_2$  aufstellen, aus denen sich eine Reaktionswärme von 5.89 eV für die Reaktion  $CO + O \rightarrow CO_2$  berechnet.

<sup>2</sup>Eine berechnete Stabilisierung des CO-Moleküls, etwa 7 atomare Einheiten vom Vanadiumzentrum entfernt, konnte vollständig auf einen BSSE-Effekt zurückgeführt werden. Der BSSE-Effekt wird weiter unten erklärt.

	$O(1)$	$O(2)$	$O(3)$
$E_{L(CO_2)}$	-0.85	0.47	0.18 bis 0.35

Tabelle 8.2: O-Leerstellenbildungsenergien bei der Oxidationsreaktion mit CO in eV.

Wenn eine Sauerstoffleerstelle durch diese Reaktion an der Oberfläche erzeugt wird, verkleinert sich die jeweilige Leerstellenbildungsenergie um genau diesen Betrag. Es ergeben sich also die in Tabelle 8.2 aufgeführten Leerstellenbildungsenergien  $E_{L(CO_2)}$ . Offenbar ist die  $CO$ -Oxidation an der Oberfläche nur beim  $O(1)$ -Platz mit einem Energiegewinn verbunden. Die übrigen Bildungsenergien sind allerdings nicht sehr groß.<sup>3</sup>

Während eine solche Energiebilanz zwar das Verhältnis der Produkt- und Eduktanteile im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt, sagt sie noch nichts über die Reaktionsraten der  $CO$ -Oxidation an den einzelnen Sauerstoffplätzen aus, also die Geschwindigkeit, mit der das System zum thermodynamischen Gleichgewicht strebt. Die Reaktionsraten hängen hauptsächlich von Reaktionsbarrieren ab. Daher war die Berechnung von Reaktionsbarrieren ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit.

Im Anschluss zu Abschnitt 8.2.1, das sich mit der Wechselwirkung von  $CO$  mit einzelnen Oberflächensauerstoffplätzen beschäftigt, behandelt Abschnitt 8.2.2 die gleichzeitige Wechselwirkung von  $CO$  mit zwei Sauerstoffzentren. Diese Reaktion führt zur Bildung von Oberflächenkarbonatspezies.

## 8.2.1 $CO_2$ -Oberflächenspezies

### 8.2.1.1 Gleichgewichtszustände

**Geometrie** Wenn ein Kohlenmonoxidmolekül aus der Gasphase auf ein Oberflächensauerstoffzentrum trifft, kann es mit diesem zu  $CO_2$  reagieren. Sowohl am  $O(1)$ - als auch am  $O(2)$ -Platz kann ein so gebildetes  $CO_2$  an der Oberfläche haften bleiben.<sup>4</sup> Am  $O(3)$ -Platz wurde jedoch keine stabile  $CO_2$ -Oberflächenspezies gefunden.<sup>5</sup> Die entsprechenden Adsorptionsgeometrien sind in Abbildung 8.1 gezeigt. In beiden Fällen ist die Molekülachse  $\vec{CO_2}$  (hier definiert als die Gerade, auf der die beiden Sauerstoffatomkerne liegen) gegenüber der Oberflächennormalen geneigt und zwar so, dass die Adsorptionsgeometrie  $C_s$ -Symmetrie besitzt. Die Spiegelebene liegt entlang der  $xz$ - ( $CO_2^{(1)}$ ) bzw. der  $yz$ -Ebene ( $CO_2^{(2)}$ ). Die Neigungswinkel betragen  $22.5^\circ$  bzw.  $41.1^\circ$ . Die in Tabelle 8.3 aufgelisteten Daten beziehen sich auf das RPBE-Funktional und den Triplettgrundzustand. Die Gleichgewichtszustände im energetisch höheren Singulettzustand ( $O(1)$ :  $+0.53\text{ eV}$ ,  $O(2)$ :  $+0.57\text{ eV}$ ) weichen kaum von den Grundzustandsgeometrien ab.

Für  $CO_2^{(1)}$  ergibt sich noch eine andere Gleichgewichtsgeometrie, bei der die Molekülachse ungefähr als Winkelhalbierende in das von den vier Vanadiumzentren gebildete Rechteck zeigt.

<sup>3</sup>Im Folgenden ist zu beachten, dass nur die Positionen von drei Atomen optimiert werden. Die übrigen Zentren in der Umgebung des Adsorptionsplatzes bleiben im Gegensatz zu der Untersuchung entsprechender Sauerstoffleerstellen in Kapitel 7 fixiert. Daher werden sich von Tabelle 8.2 abweichende Energiebilanzen der  $CO_2$ -Bildung ergeben.

<sup>4</sup>Diese Oberflächenspezies werden im Folgenden mit  $CO_2^{(1)}$  bzw.  $CO_2^{(2)}$  und analogen Abkürzungen bezeichnet.

<sup>5</sup>Die Vorgänge am  $O(3)$ -Platz werden weiter unten ausführlich diskutiert.

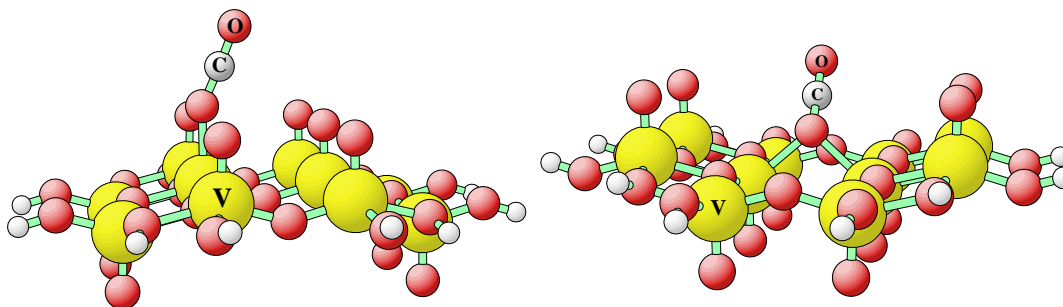


Abbildung 8.1: Gleichgewichtsgeometrien der linearen  $CO_2$ -Oberflächenspezies, die durch  $CO$ -Oxidation am (links)  $O(1)$ - und (rechts)  $O(2)$ -Platz entsteht.

	$CO_2$ (linear)			$CO_2^-$ (gewinkelt)		
	$O(1)$	$O(2)$	frei	$O(1)$	$O(2)$	frei
Sym.	$C_{s(xz)}$	$C_{s(yz)}$	$C_\infty$	$C_{s(xz)}$	$C_1$	$C_{2v}$
$d(CO)$	2.22	2.21	2.22	2.27	2.25	2.40
$d(O(n)C)$	2.25	2.28	(2.22)	2.57	2.62	(2.40)
$d(V'O(n))$	4.09	4.33	–	3.74 / 3.75	3.91 / 3.92	–
$d(V''O(3))$	–	–	–	–	4.18	–
$\Delta x(O(n))$	0.11	–	–	0.01	0.47	–
$\Delta y(O(n))$	–	0.52	–	–	0.01	–
$\Delta z(O(n))$	1.09	1.90	–	0.96	1.11	–
$\Delta r(O(n))$	1.10	1.97	–	0.96	1.20	–
$\angle(\overrightarrow{CO_2}, \hat{z})$	22.5	41.1	–	–	–	–
$\angle(OCO(n))$	176.8	175.3	180	130.6	131.8	133.3

Tabelle 8.3: Geometrische Daten des Oberflächen-Kohlendioxidmoleküls an den Plätzen  $O(n)$  für  $n = 1, 2, 3$ , verglichen mit denen eines freien, neutralen und anionischen  $CO_2$ -Moleküls. Sämtliche Werte beziehen sich auf das RPBE-Funktional.  $V'$  und  $V''$  sind die nächst und zweitnächst benachbarten  $V$ -Zentren. Bei den gewinkelten  $CO_2$ -Spezies sind die  $V^kO(n)$ -Bindungen nicht symmetrieäquivalent. Alle Längen sind in *Bohr*, Winkel in Grad ( $^\circ$ ).

Diese Geometrie besitzt keine höhere Punktsymmetrie und ist etwa um  $0.04 \text{ eV}$  weniger stabil als die erste Geometrie.

Das Ausschwenken des  $CO_2$ -Moleküls aus der errechneten Gleichgewichtsposition kostet nur sehr wenig Energie, was die schwache Bindung an die Oberfläche reflektiert. So sind nur  $0.18 \text{ eV}$  notwendig, um die  $CO_2^{(2)}$ -Spezies in die senkrechte Position zu bringen.

Insgesamt zeigt Tabelle 8.3, dass Bindungslängen und Bindungswinkel nur sehr wenig von denen des freien  $CO_2$ -Moleküls im Grundzustand abweichen. Die schwache Bindung zur Oberfläche ist für die leichte Verzerrung der  $CO_2$ -Geometrie (weniger als  $0.1 \text{ Bohr}$ ) verantwortlich.

Am  $O(2)$ - und  $O(3)$ -Platz kann die  $CO$ -Oxidation auch zu einer gewinkelten  $CO_2^-$ -Oberflächenspezies führen (siehe Abbildung 8.2). Tabelle 8.3 zeigt, dass diese Ähnlichkeit mit einem gerechneten freien, gewinkelten  $CO_2^-$ -Anion hat. Im Experiment kann  $CO_2^-$  nur in einer Neon-Matrix

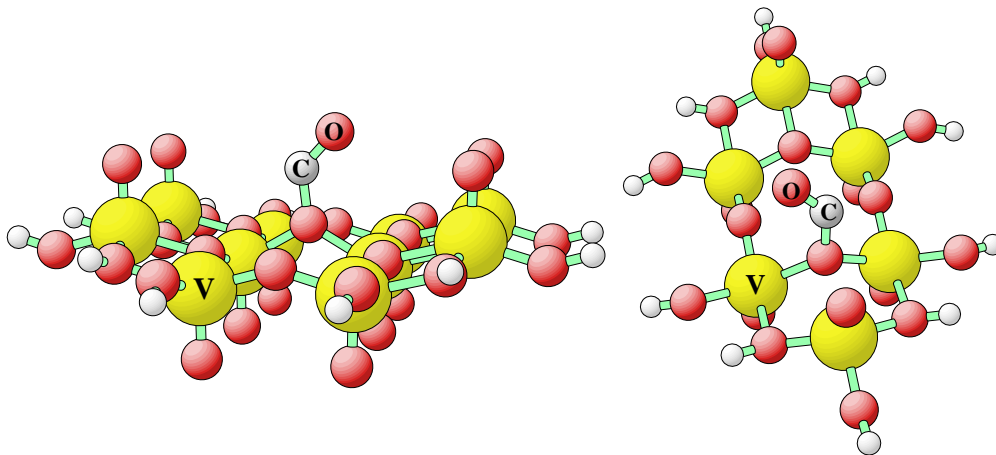


Abbildung 8.2: Gleichgewichtsgeometrien der gewinkelten  $CO_2^-$ -Spezies am (links)  $O(2)$ - und (rechts)  $O(3)$ -Platz.

	$CO_2$		$CO_2^-$	
	$^1X$	$^3X$	$^1X$	$^3X$
$O(1)$	ja	ja	nein	nein
$O(2)$	ja	ja	nein	ja
$O(3)$	nein	nein	nein	ja

Tabelle 8.4: Überblick über die gefundenen  $CO_2$ -Oberflächenspezies, aufgeteilt in lineare und gewinkelte  $CO_2$ -Geometrien sowie in Singulett- und Triplettzustand.

existieren [126]. Am  $O(2)$ - bzw.  $O(3)$ -Platz wird es offenbar durch die Oberflächenbindung, in erster Linie wohl durch die elektrostatische Monopolwechselwirkung, stabilisiert.

Die Abweichungen in der Geometrie von der Geometrie der freien Spezies sind insgesamt größer als beim linearen Oberflächenkohlendioxid, was auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat hindeutet. Auch die geringere  $VO(2)$ -Bindungslänge im Vergleich zum linearen  $CO_2$  an demselben Platz deutet auf eine stärkere Bindung an die Vanadiumzentren hin. Insbesondere sind die  $CO$ -Bindungslängen deutlich unterschiedlich. Sie lassen auf eine einfache und eine doppelte  $CO$ -Bindung schließen. Am  $O(1)$ -Platz lässt sich eine gewinkelte  $CO_2^-$ -Spezies nicht stabilisieren.

Sämtliche Adsorbatstrukturen liegen in einem Triplettgrundzustand vor. Während sich für die lineare  $CO_2$ -Oberflächenspezies auch Gleichgewichtsgeometrien im Singulettzustand finden lassen, ist dies für die gewinkelten  $CO_2^-$ -Spezies nicht möglich. Dies wird sich weiter unten durch die Berechnung von Potentialhyperflächen am  $O(2)$ -Platz bestätigen.

Ein Überblick über die gefundenen  $CO_2$ -Oberflächenspezies gibt Tabelle 8.4.

**Elektronische Struktur** Tabelle 8.5 zeigt elektronische Parameter der  $CO_2$ -Oberflächenspezies. Ebenso wie die geometrische Struktur ist auch die elektronische Struktur der linearen Oberflächenspezies der eines freien  $CO_2$ -Moleküls sehr ähnlich. Das lineare Kohlendioxidmolekül ist in

$n = 1, 2, 3$	$CO_2$ (linear)			$CO_2^-$ (gewinkelt)		
	$O(1)$	$O(2)$	frei	$O(2)$	$O(3)$	frei
$q_{total}(CO_2)$	+0.03	+0.01	0.00	-0.56	-0.57	-1.00
$q(O)$	-0.98	-0.93	-1.02	-0.97	-0.95	-1.16
$q(C)$	+2.09	+2.09	+2.05	+1.50	+1.48	+1.32
$q(O(n))$	-1.09	-1.15	(-1.02)	-1.08	-1.10	-1.16
$q(V')$	+1.92	+1.88	-	+2.02	+2.01	-
$q(V'')$	-	-	-	+2.01	+2.00	-
$q(V''')$	-	-	-	-	+2.04	-
$q_{total}^{spin}(CO_2)$	0.00	0.00	0.00	0.85	0.83	1.00
$q^{spin}(V')$	1.67	1.05	-	0.66	0.39	-
$q^{spin}(V'')$	-	-	-	0.57	0.38	-
$q^{spin}(V''')$	-	-	-	-	0.34	-
$p(CO)$	2.15	2.23	2.12	2.07	2.11	1.58
$p(O(n)C)$	1.87	1.68	(2.12)	0.93	0.83	(1.58)
$p(V'O(n))$	0.21	0.13	-	0.30	0.21	-
$p(V''O(n))$	-	-	-	0.28	0.19	-
$p(V'''O(3))$	-	-	-	-	0.16	-

Tabelle 8.5: Elektronische Parameter (Bader-Ladungen, Mulliken-Spindichte, Mayer-Bindungsordnung) der  $CO_2$ -Oberflächenspezies im Vergleich mit denen eines freien Kohlendioxidmoleküls (neutral und anionisch).  $V'$ ,  $V''$  und  $V'''$  sind in dieser Reihenfolge die nächsten Vanadiumplätze ( $V'$ ,  $V''=V^k$ ;  $V'''=V^l$  am  $O(3)$ -Platz).

beiden Fällen praktisch neutral. Die elektronische Dichte ist jeweils etwas zu den nächsten Vanadiumzentren hin polarisiert. Die kleine aber endliche  $VO(1/2)$ -Bindungsordnung reflektiert einen schwachen kovalenten Bindungscharakter zwischen dem  $CO_2$  und der Oberfläche. Eine orbitale Zerlegung der Bindungsordnung zeigt, dass die Hybridisierung des  $6\sigma$ -Orbitals von  $CO_2$  mit dem Vanadium- $3d_{z^2}$ -Zustand beim  $CO_2^{(1)}$  den wesentlichen kovalenten Beitrag liefert, während beim  $CO_2^{(2)}$  noch zusätzlich die Wechselwirkung der  $CO_2$ - $2\pi$ -Orbitale mit Vanadium- $3d$ -Zuständen eine Rolle spielen.

Die Gesamtladung der gewinkelten Oberflächenkohlendioxidspezies ist negativ, was ihre Iden-

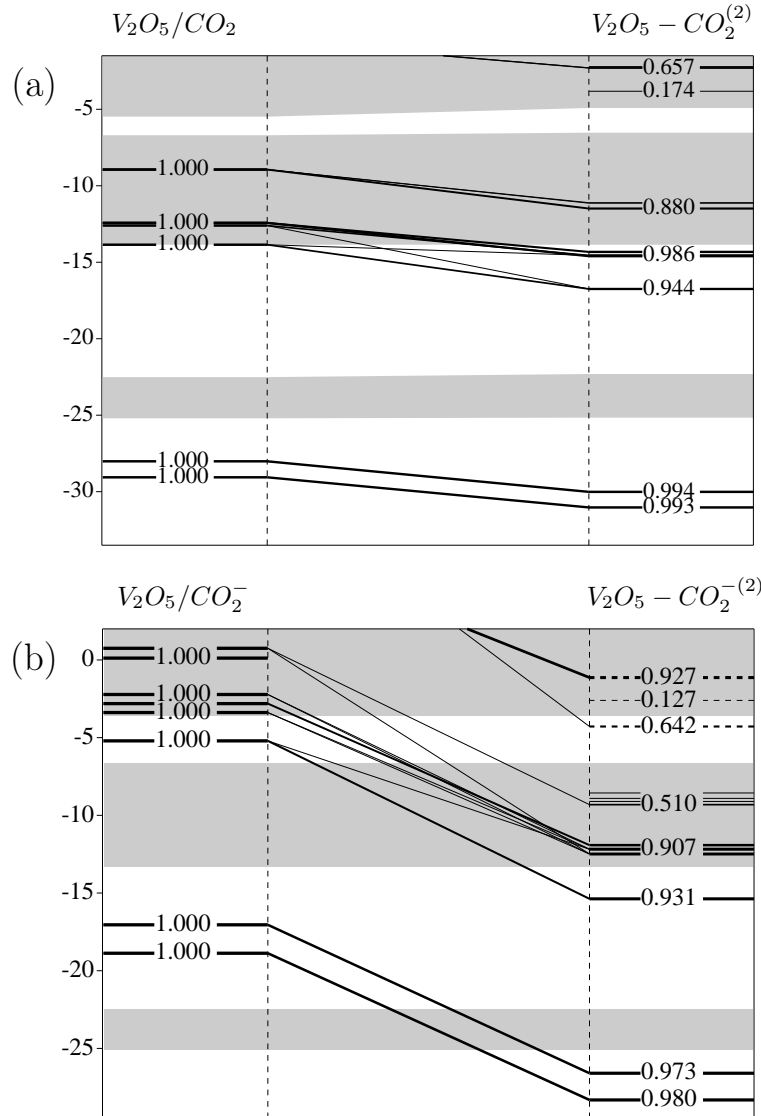


Abbildung 8.3: Orbital-Transformationsdiagramme zwischen den Systemen  $CO_2$  und Leerstellencuster im unendlichen Abstand (links) und den jeweiligen Gleichgewichtszuständen (rechts): (a) lineare  $CO_2^{(2)}$ -Spezies und (b) gewinkelte  $CO_2^{-(2)}$ -Spezies. Schwarz hervorgehoben sind nur die Orbitalbeiträge des  $CO_2^{(2)}$ . Die fast unveränderten Orbitale des Restsystems sind schattiert dargestellt. Die in der Mitte der Niveaulinien vermerkten Werte geben den Gesamtanteil der  $CO_2$ -Basisfunktionen an dem jeweiligen Orbital an. Auf der linken Achse sind die Orbitalenergien in eV abgetragen.

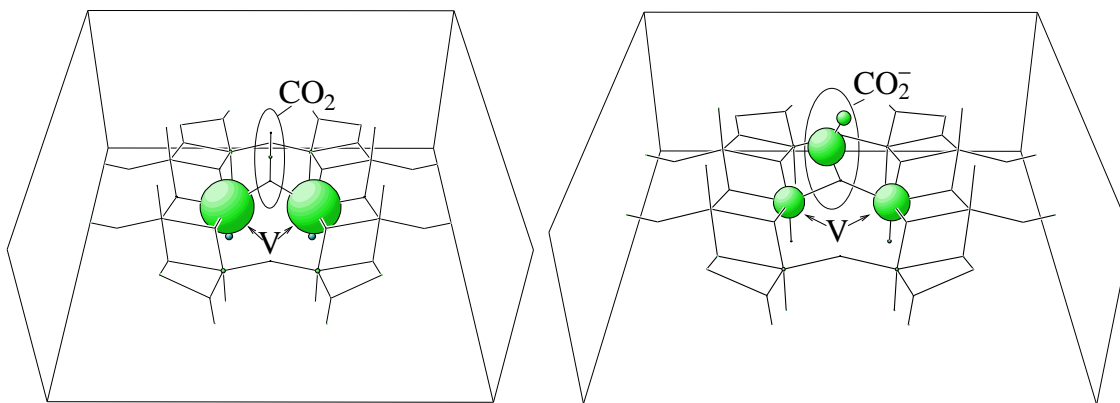


Abbildung 8.4: Spindichteverteilung aufgeteilt in Atombeiträge mittels Mulliken-Analyse für die (links) lineare, neutrale und (rechts) gewinkelte, anionische  $CO_2$ -Oberflächenspezies am  $O(2)$ -Platz (vgl. Text).

tifizierung mit  $CO_2^-$ -Anionen rechtfertigt. Allerdings beträgt die Ladung nur etwa die Hälfte einer Elementarladung. Die Elektronendichte ist deutlicher zu den nächsten Vanadiumzentren hin polarisiert als bei den neutralen, linearen  $CO_2$ -Oberflächenspezies. Dies weist ebenso auf eine stärkere Bindung an das Substrat hin wie die größeren  $VO(2/3)$ -Bindungsordnungen. Die kovalente Bindung besteht im Wesentlichen in  $\sigma$ -Bindungen der Vanadium- $3d$ -Orbitale mit  $\pi$ -Bindungen des gewinkelten  $CO_2^-$ -Anions. Solche  $\sigma$ -Bindungen sind am  $O(1)$ -Platz aus geometrischen Gründen nicht möglich. Dies könnte der Grund sein, warum das  $CO_2^-$  am  $O(1)$ -Platz nicht stabil ist.

Die stärkere Bindung der gewinkelten Spezies an die Oberfläche verglichen mit der linearen Spezies dokumentiert sich auch in den Transformationsdiagrammen in Abbildung 8.3. Dort werden die Orbitalenergien des  $CO_2^-$  deutlich stärker durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche abgesenkt, als es bei der linearen  $CO_2$ -Oberflächenspezies der Fall ist.

In Tabelle 8.5 sind auch atomare Beiträge zur Spindichte  $q^{spin} = q_e^\alpha - q_e^\beta$  angegeben, wobei  $q_e^\alpha$  und  $q_e^\beta$  die mittels Mulliken-Analyse berechneten Gesamtpopulationen der Spin-auf- bzw. Spin-ab-Elektronen am jeweiligen Atom darstellen. In Abbildung 8.4 ist die Spindichteverteilung für  $CO_2^{-(2)}$  grafisch dargestellt. Die projizierte Fläche der Kugeln ist proportional zum entsprechenden atomaren Beitrag. In Übereinstimmung mit dem freien, neutralen  $CO_2$ -Molekül verschwindet die Spindichte auf den linearen Oberflächenkohlendioxidspiezies völlig und ist im Wesentlichen auf den nächsten Vanadiumzentren der Oberfläche lokalisiert. Bei der gewinkelten  $CO_2^-$ -Spezies teilt sich die Spindichte etwa zu gleichen Teilen auf die Oberfläche und das  $CO_2^-$  auf. Damit befinden sich beide Systeme etwa in einem Dublettzustand, den man für ein  $CO_2^-$ -Anion auch erwarten würde.

**Vibronische Eigenschaften** Die schwache Bindung der linearen  $CO_2$ -Spezies an die Oberfläche äußert sich bei den Vibrationsfrequenzen in einer leichten Rotverschiebung relativ zu Schwingungen des freien  $CO_2$ . Die Frequenzen sind in Tabelle 8.6 angegeben. Sämtliche Frequenzen sind reell, so dass es sich bei den Kohlendioxidspiezies um wirkliche Minima der Potentialhyperfläche handelt.<sup>6</sup> Die größten Rotverschiebungen zeigen die hochfrequenten Streckschwingungen des  $CO_2^{(2)}$ . Der Grund hierfür könnte die stärkere Polarisation der Elektronendichte und die damit einhergehende Schwächung der  $CO_2$ -Bindungen sein. Neben den  $CO_2$ -Schwingungen ergeben sich auch zusätzliche energiearme Moden, die Schwingungen des (starreren)  $CO_2$ -Moleküls gegen die Oberfläche beschreiben. Sie sind sich recht ähnlich mit Ausnahme der zweiten  $a''$ -Mode. Diese ist am  $O(2)$ -Platz energiereicher, da das  $CO_2$  in Richtung der nächsten  $V$ -Zentren schwingt, während es sich beim  $O(1)$ -Platz senkrecht zur  $VO(1)$ -Bindung bewegt. Die Abweichungen der Vibrations-

<sup>6</sup>Auch im Singulettzustand sind die Frequenzen alle reell und nur wenig von den hier gezeigten verschieden. Dies beweist, dass die  $CO_2$ -Spezies im Singulettzustand einen metastabilen Zwischenzustand darstellen.

	$CO_2$ (linear)			$CO_2^-$ (gewinkelt)		
	$O(1)$	$O(2)$	frei	$O(2)$	$O(3)$	frei
Sym.	$C_{s(xz)}$	$C_{s(yz)}$	$C_\infty$	$C_{s(xz)}$	$C_1$	$C_{2v}$
$a'$	67	43	-	86	116	-
	127	138	-	213	190	-
	189	188	-	453	380	-
	585	540	624	727	647	696
	1329	1242	1353	957	802	(1211)
	2384	2305	2440	1806	1844	(1494)
$a''$	33	41	-	25	65	-
	163	263	-	181	151	-
	573	583	624	303	457	-

Tabelle 8.6: Vibrationsfrequenzen (in  $cm^{-1}$ ) der  $CO_2$ -Oberflächenspezies (im Triplett-Grundzustand), verglichen mit Schwingungen des freien, neutralen und anionischen  $CO_2$ -Moleküls. Die zusätzlichen Moden ergeben sich aus der schwachen Bindung an die Oberfläche (eingeschränkte Translation und Rotation). Die gewinkelte  $CO_2^-$ -Spezies am  $O(3)$ -Platz weist keine Spiegelsymmetrie auf. Eine exakte Einteilung in  $a'$  und  $a''$  ist eigentlich nicht möglich. Sie wurde daher anhand der Ähnlichkeit zu entsprechenden Moden am  $O(2)$ -Platz festgelegt.

frequenzen der gewinkelten Oberflächenspezies am  $O(2)$ -Platz gegenüber den Frequenzen des  $CO_2^-$  sind deutlich größer als bei der linearen  $CO_2$ -Spezies.<sup>7</sup> Insbesondere lassen sich die hochfrequenten Schwingungen nicht mehr den symmetrischen und antisymmetrischen Streckerschwingungen von  $CO_2^-$  zuordnen (daher die Klammern in Tabelle 8.6). Stattdessen entsprechen sie den typischen Schwingungsfrequenzen von einfachen und doppelten  $CO$ -Bindungen.<sup>8</sup>

Die Schwingungen der gewinkelten Kohlendioxidspezies gegen das Substrat sind infolge der stärkeren Wechselwirkung energetisch deutlich höher als bei der linearen Spezies. Die drei höchsten Frequenzen entsprechen Schwingungen, bei denen sich das  $O(2)$ -Sauerstoff in  $x$ - (gegen die  $VO(2)$ -Bindungen bzw. die  $V^lO(3)$ -Bindung),  $y$ - (senkrecht zu den  $VO(2)$ -Bindungen bzw. zur  $V^lO(3)$ -Bindung) und  $z$ -Richtung (überwiegend senkrecht zu den  $VO(2)$ - bzw.  $VO(3)$ -Bindungen) bewegt („frustrated translation“). Die übrigen Vibrationsmoden entsprechen eingeschränkten Rotationen („frustrated rotation“).

**Bindungsenergien** Die Bindungsenergie von  $CO$  an die reine Oberfläche ergibt sich aus der Differenz von Gesamtenergien

$$E_B(CO) = E(V_{10}O_{31}H_{12}) + E(CO) - E(V_{10}O_{31}H_{12} - CO). \quad (8.1)$$

Hierbei ist  $E_B$  positiv definiert, wenn die Reaktion exotherm, und negativ, wenn sie endotherm ist.<sup>9</sup> Die Stabilität der Bindung des Kohlendioxidmoleküls an die Oberfläche mit entsprechender  $O$ -Leerstelle wird durch seine Bindungsenergie

$$E_B(CO_2) = E(V_{10}O_{30}H_{12}) + E(CO_2) - E(V_{10}O_{30}H_{12} - CO_2) \quad (8.2)$$

bestimmt, wobei  $V_{10}O_{30}H_{12}$  der jeweilige Leerstellencluster ist.<sup>10</sup> Es ist zu beachten, dass das Reaktionsprodukt der  $CO$ -Oxidation und die Adsorption eines freien  $CO_2$  Moleküls an einer Leer-

<sup>7</sup>Das gewinkelte  $CO_2^-$  besitzt einen Rotationsfreiheitsgrad mehr und damit eine Vibrationsmode weniger als das lineare  $CO_2$ .

<sup>8</sup>Die berechnete Frequenz der antisymmetrischen Streckerschwingung des  $CO_2^-$  weicht deutlich vom experimentellen Wert,  $1658\text{ cm}^{-1}$ , ab, während die übrigen Frequenzen recht gut mit dem Experiment ( $714\text{ cm}^{-1}$  und  $1253\text{ cm}^{-1}$  [126]) übereinstimmen. Dies weist auf die typische Schwäche von DFT-Rechnungen bei Anionen hin.

<sup>9</sup>Häufig findet man in der Literatur auch die umgekehrte Definition.

<sup>10</sup>Es muss zwischen der energetischen und der strukturellen Stabilität der Bindung zwischen zwei Bindungspartnern A und B unterschieden werden. Die „energetische Stabilität“ der Bindung A-B (die Bindungsenergie) errechnet



	$CO_2$ (linear)		$CO_2^-$ (gewinkelt)	
	$O(1)$	$O(2)$	$O(2)$	$O(3)$
$E_B(CO) (^1X)$	0.10	-1.14	-1.61	-2.33
$\Delta E^{BSSE}(CO) (^1X)$	-0.14	-0.17	-0.21	-0.19
$\Delta E^{ZPC}(CO) (^1X)$	-0.13	-0.11	-0.07	-0.07
$E_B^{korr.}(CO) (^1X)$	-0.17	-1.42	-1.89	-2.59
$E_B(CO) (^3X)$	2.06	0.82	0.35	-0.28
$E_B^{korr.}(CO) (^3X)$	1.79	0.54	0.07	-0.54
$E_B(CO_2)$	0.33	0.27	-0.21	-1.52
$\Delta E^{BSSE}(CO_2)$	-0.11	-0.16	-0.20	-0.24
$\Delta E^{ZPC}(CO_2)$	-0.03	-0.02	+0.02	+0.02
$E_B^{korr.}(CO_2)$	0.19	0.09	-0.39	-1.74

Tabelle 8.7: Bindungsenergien  $E_B(CO)$  der  $CO$ -Oxidation an Oberflächensauerstoffzentren  $O(1)$ ,  $O(2)$  und  $O(3)$  bezüglich des Clusters im Grundzustand ( $^1X$ ) sowie im ersten angeregten Zustand ( $^3X$ ) und Bindungsenergien  $E_B(CO_2)$  von  $CO_2$  an Oberflächensauerstoffstellen. Die korrigierten Bindungsenergien  $E_B^{korr.}$  wurden gemäß (8.7) berechnet. Die Korrektur der Triplett-Bindungsenergien wurde mithilfe der Korrekturbeiträge der entsprechenden Singulett-Bindungsenergien vorgenommen. Dies ist, wie Testrechnungen zeigten, in sehr guter Näherung möglich. Alle Energiewerte sind in eV angegeben.

stelle als äquivalent anzusehen sind, also

$$V_{10}O_{31}H_{12} - CO = V_{10}O_{30}H_{12} - CO_2 \quad (8.3)$$

und damit

$$E(V_{10}O_{31}H_{12} - CO) = E(V_{10}O_{30}H_{12} - CO_2). \quad (8.4)$$

Die mit (8.1) und (8.2) gerechneten Bindungsenergien sind in Tabelle 8.7 aufgeführt. Außerdem sind korrigierte Bindungsenergien angegeben, in die der BSSE-Effekt sowie Nullpunktsschwingungsenergien eingerechnet wurden.

BSSE steht für „basis set superposition error“ und ist eine Folge der Übervollständigkeit des Basissatzes. Die an Kernen des Oberflächenclusters zentrierten Basisfunktionen beschreiben nicht nur die Elektronendichte der Oberfläche, sondern tragen auch zur Dichtebeschreibung des schwach gebundenen  $CO_2$ -Moleküls bei und umgekehrt. Der BSSE-Effekt führt zu einer künstlichen, anziehenden Wechselwirkung. Auf diese Weise beeinflusst er natürlich auch die Geometrieoptimierung und verfälscht so die Gleichgewichtsgeometrie. Die BSSE-Korrektur ist jedoch sehr klein, so dass ihr Einfluss auf die Geometrieoptimierung auch klein sein sollte. Ihr Einfluss auf die Bindungsenergie ist jedoch merklich. Die Berechnung und Korrektur des BSSE-Fehlers erfolgt hier nach der Boys-Bernardi-Methode [127]. Danach werden alle zur Berechnung der Bindungsenergie benötigten Gesamtenergien (siehe (8.1) oder (8.2)) mit demselben Basissatz (und zwar dem des Adsorbatsystems) berechnet. Für die Teilsysteme werden also nur die Basisfunktionen an den Kernpositionen des jeweils anderen Systems übernommen, nicht aber deren Kernladungen. Daher nennt man diese Basisfunktionen auch „Geisterfunktionen“ („ghost functions“). Der BSSE-Fehler am Beispiel der  $CO_2$ -Bindung an eine Sauerstoffleerstelle ist dann die Summe der Gesamtenergiedifferenzen der Einzelsysteme  $CO_2^*$  (d.h. in der Adsorptionsgeometrie) und  $V_{10}O_{30}H_{12}$  für den ursprünglichen Basissatz  $\mathcal{B}(CO_2^*)$  bzw.  $\mathcal{B}(V_{10}O_{30}H_{10})$  und für den erweiterten Basissatz  $\mathcal{B}(V_{10}O_{30}H_{10} - CO_2^*)$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_B^{BSSE} &= E[V_{10}O_{30}H_{10}, \mathcal{B}(V_{10}O_{30}H_{10} - CO_2^*)] - E[V_{10}O_{30}H_{10}, \mathcal{B}(V_{10}O_{30}H_{10})] \\ &\quad + E[CO_2^*, \mathcal{B}(V_{10}O_{30}H_{10} - CO_2^*)] - E[CO_2^*, \mathcal{B}(CO_2^*)]. \end{aligned} \quad (8.5)$$

sich aus der Differenz zwischen der Gesamtenergie von A-B und der Einzelenergien von A und B. Die „strukturelle“ Stabilität bezieht sich jedoch auf die Kraftwirkung zwischen den Bindungspartnern. Eine „energetisch stabile“ Bindung muss nicht unbedingt „strukturell stabil“ sein und umgekehrt. So ist die Bindungsenergie der anionischen  $CO_2^-$ -Spezies zwar kleiner als diejenige der neutralen Spezies. Sie ist jedoch stärker an die Oberfläche gebunden.

	$a'$		$a''$
$O(1)$	244	871	196
$O(3)$	288	541	666
	$a_1$	$b_1$	$b_2$
$O(2)$	434	625	340
	$a_{1g}$	$a_{2u}$	$e_{1u}$
$CO_2$	1353 (1337)	2440 (2349)	624 (667)
	$a_1$		
$CO$	2093 (2143)		

Tabelle 8.8: Referenzrechnungen zur Nullpunktkorrektur: Vibrationsfrequenzen der getrennten Systeme. Die Werte in Klammern sind experimentell bestimmte Vibrationsfrequenzen [128]. (Frequenzen in  $cm^{-1}$ )

Die so berechnete Korrektur muss zur Bindungsenergie hinzu addiert werden.

Die hier gezeigten Rechnungen wurden bei fixierten Atomkernen durchgeführt. In der Realität führen diese aber auch am absoluten Temperaturnullpunkt noch Schwingungen aus. Die mit diesen Schwingungen zusammenhängende Schwingungsenergie muss zu den berechneten Gesamtenergien hinzugefügt werden. Dies führt zur Nullpunktkorrektur („zero point correction“ = ZPC) der Bindungsenergien. Sie berechnet sich (gemäß (8.1) oder (8.2)) aus der Differenz der aufaddierten Nullpunktsschwingungsenergien der Systeme

$$\Delta E_B^{ZPC} = \frac{\hbar}{2} \left( \sum_{i=1}^{n_f^\infty} \omega_i^\infty - \sum_{i=1}^{n_f^B} \omega_i^B \right), \quad (8.6)$$

wobei  $n_f^\infty$  und  $n_f^B$  die Anzahlen der Freiheitsgrade der getrennten Systeme bzw. des gebundenen Systems sowie  $\omega_i^\infty$  und  $\omega_i^B$  die entsprechenden Winkelfrequenzen sind. Man benötigt also auch die Vibrationsfrequenzen der getrennten Systeme. Diese sind in Tabelle 8.8 aufgelistet.

In Tabelle 8.7 (und nachfolgenden Tabellen) sind neben den unkorrigierten Bindungsenergien  $E_B$  auch die Korrekturbeiträge bezüglich des BSSE-Effekts,  $\Delta E^{BSSE}$ , und der Nullpunktsschwingungen,  $\Delta E^{ZPC}$ , sowie gemäß

$$E_B^{korr.} = E_B - \Delta E^{BSSE} - \Delta E^{ZPC} \quad (8.7)$$

korrigierte Bindungsenergien angegeben.

An allen Reaktionsplätzen verläuft die  $CO$ -Oxidation im Grundzustand (Singulett) endotherm. Wenn man die Bindungsenergien mit einem angeregten Oberflächencluster (im Tripletzustand) in Beziehung setzt, verschieben sich diese um die Anregungsenergie  $1.96 eV$  ( $^3X$ -Werte in Tabelle 8.7). Die so berechnete  $CO$ -Bindungsenergie am  $O(1)$ -Platz von  $E_B^{korr.} = 1.79 eV$  ist fast so hoch wie die Anregungsenergie, während die übrigen Bindungsenergien deutlich niedriger sind.

Trotz der stärkeren Bindung der anionischen  $CO_2$ -Spezies an das Substrat, ist die neutrale Spezies am  $O(2)$ -Platz um etwa  $0.47 eV$  (inklusive BSSE-Korrektur) stabiler. Dennoch ist das gewinkelte Oberflächen- $CO_2^-$ , wie die Vibrationsanalyse in Abschnitt 8.2.1.1 gezeigt hat, nicht instabil, sondern metastabil, da sämtliche Frequenzen reell sind. Es wird sich in Abschnitt 8.2.1.2 erweisen, dass zu dem gewinkelten  $CO_2^-$  eine niedrigere Reaktionsbarriere führt als zum eigentlich energetisch tiefer liegenden, linearen  $CO_2$ , so dass während der Reaktion zumindest für kurze Zeit stets das metastabile  $CO_2^-$  vorhanden sein sollte.

### 8.2.1.2 Übergangszustände

Bisher wurden nur Gleichgewichtszustände und Bindungsenergien betrachtet. Wie eingangs erwähnt, sagen Bindungsenergien jedoch nichts über die Reaktionsraten der jeweiligen Oxidationsreaktionen aus (und nur diese sind für katalytische Reaktionen, die weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden, maßgeblich). Die Reaktionsrate wird wesentlich von der Energiebarriere bestimmt.<sup>11</sup> Die Energiebarriere (oder Aktivierungsenergie) ist die Differenz aus der Gesamtenergie am Übergangszustand („ $TS$ “, das ist der Zustand mit der höchsten Gesamtenergie entlang des Reaktionspfades) und die Summe der Gesamtenergien der getrennten Systeme (Eduktseite):

$$\Delta E = E \left[ (V_{10}O_{31}H_{12} - CO)^{TS} \right] - E(V_{10}O_{31}H_{12}) - E(CO) \quad (8.9)$$

Sie entspricht also der Energie, die aufgebracht werden muss, um die Reaktion stattfinden zu lassen (siehe dazu Abb. 8.5).<sup>12</sup>

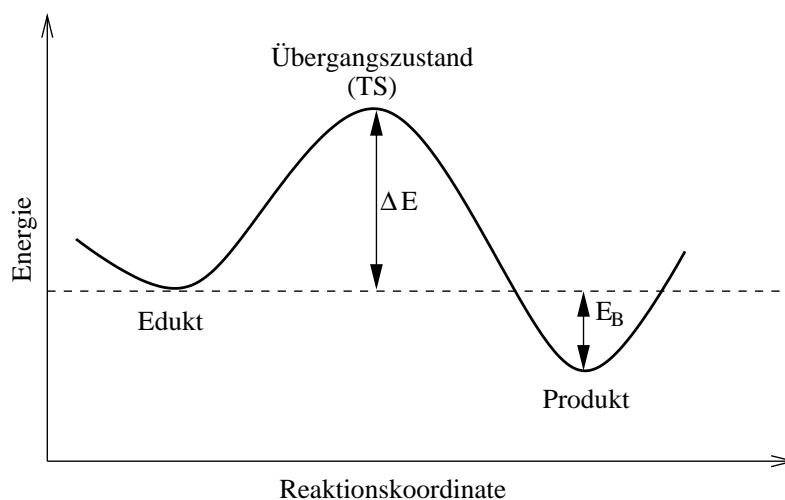


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung eines Reaktionspfades, der über eine Energiebarriere der Höhe  $\Delta E$  führt. Die größte Gesamtenergie ist am Übergangszustand (TS) erreicht. Sowohl Bindungsenergie  $E_B$  als auch Energiebarriere  $\Delta E$  sind in diesem Fall positiv.

**Übergangsstrukturen aus zweidimensionalen Potentialhyperflächen** Um die Energiebarriere für die  $CO$ -Oxidation an einem Oberflächensauerstoffplatz abzuschätzen, wurde in einem ersten Schritt der Verlauf der Gesamtenergie während der Annäherung und der Reaktion

<sup>11</sup>Neben der Energiebarriere  $\Delta E$  wird die Reaktionsrate  $k$  noch von der Topologie der Energiefläche bestimmt. Diese geht nach dem van't Hoff-Arrhenius-Gesetz

$$k = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8.8)$$

jedoch nur als linearer Vorfaktor in die Reaktionsrate ein, während die Abhängigkeit von der Energiebarriere exponentiell ist [75, 129].

<sup>12</sup>Dies ist eine etwas vereinfachende Aussage, weil mit endlicher Wahrscheinlichkeit auch geringere Energien wegen des quantenmechanischen Tunneleffekts ausreichen. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein System, das sich im Übergangszustand befindet, auch tatsächlich zur Produktseite der Reaktion übergeht, kleiner als Eins. Es besteht immer eine endliche „Umkehrwahrscheinlichkeit“. Um diese Effekte in der Reaktionsrate (8.8) zu berücksichtigen, wird häufig ein weiterer Faktor  $\kappa$  eingeführt:

$$k = \kappa \cdot \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (8.10)$$

Dabei gilt  $\kappa > 1$  für den ersten und  $\kappa < 1$  für den zweiten Effekt.

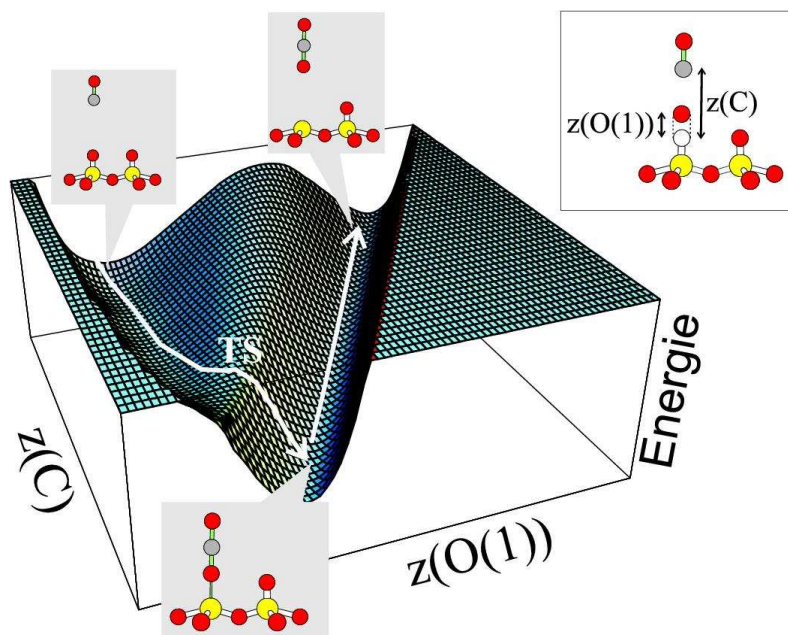


Abbildung 8.6: Potentialhyperfläche am Beispiel der  $CO$ -Oxidation am  $O(1)$ -Platz (Singulett-Energiefläche). Die übrigen Energieflächen haben eine ähnliche Form. An drei Punkten des Reaktionspfades sind die jeweils aktuellen Geometrien dargestellt. Das Bild oben rechts illustriert die Definition der verwendeten Parameter  $z(O(1))$  und  $z(C)$ .

eines aus der Gasphase kommenden  $CO$ -Moleküls mit einem Oberflächensauerstoffzentrum (zunächst nur für  $O(1)$  und  $O(2)$ ) berechnet. Dazu wurden Gesamtenergien für Potentialhyperflächen in Abhängigkeit von zwei Parametern berechnet:  $z(C)$ , dem Abstand des Kohlenstoffzentrums von der Oberfläche, und  $z(O)$ , der Position des jeweiligen Oberflächensauerstoffzentrums, also entweder  $O(1)$  oder  $O(2)$ . Alle Atome bewegen sich dabei auf derselben Geraden parallel zur  $z$ -Achse, die durch die Position des ungestörten  $O(1)$ - bzw.  $O(2)$ -Platzes definiert ist. Der  $CO$ -Bindungsabstand wurde für alle Rechnungen auf den Wert eines freien  $CO$ -Moleküls eingefroren, was aus folgenden Gründen gerechtfertigt erscheint: die Energien, die benötigt werden, um erstens die  $CO$ -Bindungslänge auf den  $CO_2$ -Bindungsabstand zu bringen, und zweitens, eine der  $CO$ -Bindungen in  $CO_2$  auf die Bindungslänge im freien  $CO$  zu stauchen, betragen weniger als  $50\text{ meV}$  (wie Referenzrechnungen ergeben), was deutlich kleiner als zu erwartende Reaktionsbarrieren ist.

Für jede Potentialhyperfläche wurde die Gesamtenergie für rund 200 unterschiedliche Geometrien ausgewertet. Diese wurden dann mithilfe von kubischen Splinefunktionen interpoliert, was zu Energieflächen für die Reaktionen am  $O(1)$ - und  $O(2)$ -Platz führte. Ein Beispiel für den  $O(1)$ -Platz ist in Abbildung 8.6 gezeigt. Die elektronische Multiplizität wurde auf den Wert der kombinierten Grundzustandsmultiplizitäten der separierten Systeme (Oberflächencluster und  $CO$ ) festgelegt, der ein Singulett ist. Dieses Vorgehen schließt Spinflipprozesse während der Reaktion aus. In einem alternativen, adiabatischen Ansatz würde man in jedem Moment der Reaktion stets die Multiplizität mit der niedrigsten Gesamtenergie annehmen. Dann erfolgten Spinflipprozesse an Schnittlinien von Energieflächen unterschiedlicher Multiplizität. Letztlich sind beide Ansätze, der adiabatische und der hier verwendete spinerhaltende Ansatz, Näherungen, über die man theoretisch nur schwer hinwegkommen kann, da man Übergangswahrscheinlichkeiten für Spinflipprozesse während der Reaktion berechnen müsste.<sup>13</sup>

<sup>13</sup>Bei der dissoziativen Adsorption von  $O_2$  auf  $Al(111)$  führt der rein adiabatische Ansatz verglichen mit dem Experiment qualitativ zu falschen Ergebnissen, die erst mit dem spinerhaltenden Ansatz korrigiert werden können [130].

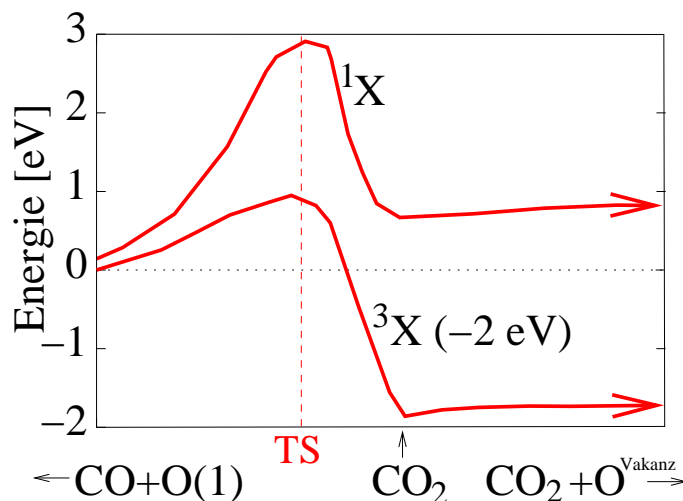


Abbildung 8.7: Gesamtenergie entlang des Reaktionspfades. Der Energienullpunkt wurde auf die Gesamtenergie der getrennten Systeme normiert.

	O(1)	O(2)
$\Delta E$ ( $^1X$ )	2.91	3.67
$\Delta E$ ( $^3X$ )	0.95	1.32

Tabelle 8.9: An Potentialhyperflächen abgelesene Reaktionsbarrieren (in eV) für die Bildung von  $CO_2$  durch  $CO$ -Oxidation bei senkrechter Annäherung des  $CO$  (lineare Übergangszustände).

In der Abbildung 8.6 ist der Reaktionspfad der  $CO$ -Oxidation, d.h. der Pfad niedrigster Gesamtenergie (bei gleichbleibender Multiplizität), eingezeichnet. Während sich das Kohlenmonoxidmolekül der Oberfläche nähert, muss es eine Reaktionsbarriere  $\Delta E$  überwinden, um schließlich mit einem Oberflächensauerstoffzentrum zum  $CO_2$  oxidiert zu werden. Das Auftreten einer Aktivierungsenergie hängt mit dem  $VO$ -Bindungsbruch an der Oberfläche zusammen. Gleichzeitig wird allerdings eine  $CO$ -Doppelbindung gebildet, so dass die Aktivierungsenergien deutlich kleiner als die Leerstellenbildungsenergien sind (siehe Tab. 7.1). Die schwache Wechselwirkung des resultierenden Kohlendioxidmoleküls mit der Oberfläche führt zu dem langgestreckten Tal, entlang welches das  $CO_2$ , wenn es einmal gebildet ist, von der Oberfläche desorbieren kann.

Die Reaktionsbarriere  $\Delta E$  kann aus eindimensionalen Graphen der Gesamtenergie entlang des Reaktionspfades abgelesen werden (siehe das Beispiel für den  $O(1)$ -Platz in Abbildung 8.7). Sie beträgt  $2.91\text{ eV}$  für die Reaktion am  $O(1)$ - und  $3.67\text{ eV}$  für die Reaktion am  $O(2)$ -Platz (Tabelle 8.9). Zusammen mit den Bindungsenergien aus Tabelle 8.7 ergeben sich für beide Plätze ähnliche Beträge für die freigesetzte Energie  $E_B + \Delta E$ , nämlich  $2.8\text{ eV}$  und  $2.5\text{ eV}$ . Diese Energien übersteigen die Bindungsenergien des entstehenden  $CO_2$  an der Oberfläche um ein Vielfaches und werden daher dafür sorgen, dass das Oberflächenkohlendioxidmolekül nicht auf der Oberfläche verbleibt und desorbiert.

Mit diesen hohen Reaktionsbarrieren kann man den experimentellen Befund erklären, dass die Reaktionsrate der  $CO$ -Oxidation unter UHV-Bedingungen an einem  $V_2O_5$ -Einkristall sehr gering ist [20, 124]. Wie bereits eingangs erwähnt, sind auf  $Al_2O_3$  deponierte  $V_2O_3$ -Nanopartikel ähnlich inert im Bezug auf  $CO$ -Oxidation, eine Anregung derselben mittels LEED-Elektronen führte jedoch zum Einsetzen der  $CO$ -Oxidation, wie Infrarotmessungen zeigten [119]. Ebenso wie  $V_2O_3$ -Einkristalle weisen Nanopartikel dieses Oxids an der Oberfläche Vanadylgruppen auf. Daher kann man davon ausgehen, dass der chemische Bindungscharakter an der Oberfläche der Vanadiumsesquioxid-Nanopartikel ähnlich derjenigen von  $V_2O_5$  ist. Um auch eine elektronisch

angeregte Oberfläche von  $V_2O_5$  zu modellieren, wurden die Potentialhyperflächen nochmals im ersten elektronisch angeregten Zustand des Substratclusters berechnet, der ein Triplett ist (siehe Abschnitt 6.4.4). Während die resultierenden Energieflächen qualitativ mit der Energiefläche in Abbildung 8.6 übereinstimmen, ändert sich die Energetik dramatisch. Die Reaktionsbarrieren reduzieren sich auf  $0.95\text{ eV}$  ( $O(1)$ ) bzw.  $1.32\text{ eV}$  ( $O(2)$ ). Weil sich die Energiewerte nun auf den angeregten Oberflächencluster beziehen, sind die entsprechenden Bindungsenergien positiv (siehe Tabelle 8.7). Darauf wurde schon oben hingewiesen.

Die so gefundenen Übergangszustandgeometrien sind durch Variation der Atompositionen entlang derselben Gerade bestimmt worden. Daher werden sie im Folgenden *lineare* Übergangszustandgeometrien oder schlicht *lineare* Übergangszustände genannt.

**Orbital-Interpretation der Barrierenverkleinerung** Warum kommt es zu diesem deutlichen Barriereunterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand?

Sowohl das  $CO$ -Molekül als auch die reine  $V_2O_5$ -Oberfläche sind Systeme mit geschlossenen Elektronenschalen. Eine Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände zwischen den Systeme führt wegen der daraus resultierenden Doppelbesetzung des antibindenden Zustandes zunächst

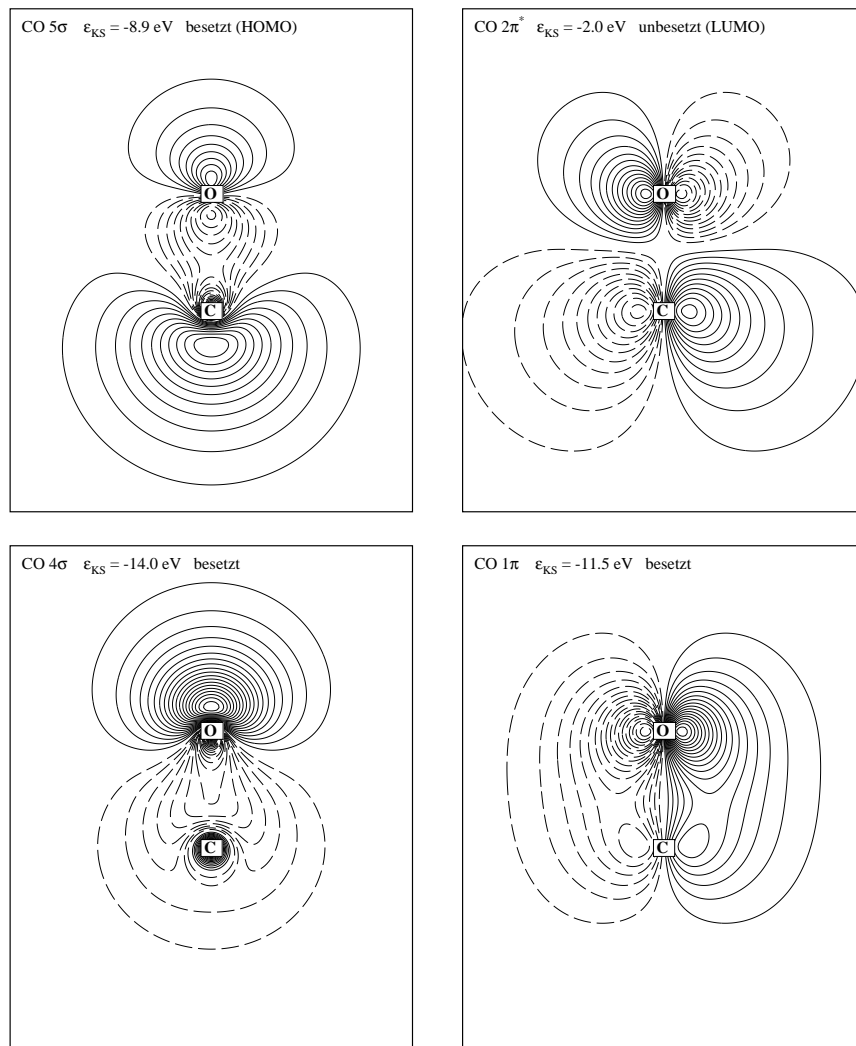


Abbildung 8.8: Molekülorbitale von freiem Kohlenmonoxid. Die Zentren sind markiert.

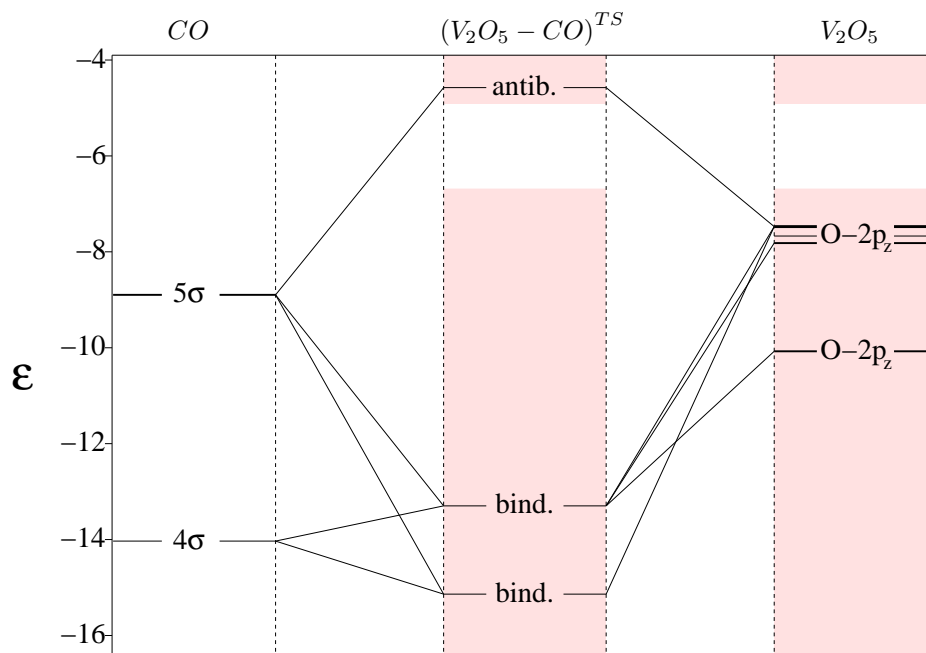


Abbildung 8.9: Orbital-Kopplung bei der  $CO$ -Oxidation am  $O(1)$ -Platz im Singulettzustand. Links ist das Niveauschema von  $CO$ , rechts das Niveauschema von  $V_{10}O_{31}H_{12}$  und in der Mitte das Niveauschema des linearen Übergangszustandes gezeigt. Hervorgehoben sind auf  $O(1)$ ,  $C$  und  $O$  lokalisierte Orbitale mit  $p_z$ -Charakter (wodurch  $\pi$ -Orbitale nicht sichtbar sind). Die übrigen (fast ungestörten) Energieniveaus sind als schattierte Regionen dargestellt. (Energieachse in  $eV$ )

zu einer repulsiven Wechselwirkung. Zudem befinden sich die besetzten und unbesetzten Energieniveaus in gleichen Energiebereichen, so dass auch ein Ladungsfluss, der zu einer ionischen Wechselwirkung führen würde, nicht stattfinden kann.

Abbildung 8.8 zeigt einige Orbitale des freien  $CO$ -Moleküls, das  $4\sigma$ -,  $1\pi$ -,  $5\sigma$ - und  $2\pi^*$ -Orbital, zusammen mit den Kohn-Sham-Einteilchenenergien. Das  $CO$ - $5\sigma$ -Orbital ist hauptsächlich am Kohlenstoff lokalisiert. Es zeigt von seinem Sauerstoffpartner weg und wird als erstes mit den besetzten  $2p_z$ -Orbitalen des Oberflächensauerstoffzentrums wechselwirken. Die so entstehenden bindenden und antibindenden Orbitale zwischen Oberfläche und  $CO$  sind jeweils doppelt besetzt. Während sich das Molekül der Oberfläche nähert, wird die Energieaufspaltung zwischen bindendem und antibindendem Orbital immer größer. Eine anziehende Wechselwirkung kann aber erst einsetzen, wenn das antibindende Orbital den Leitungsbandbereich erreicht und damit seine zwei Elektronen an leere Vanadiumorbitale abgeben kann.

Abbildung 8.9, welche auf einer Analyse der orbitalen Kopplung in der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Weise beruht, zeigt diesen Effekt für das Beispiel  $CO + O(2) \rightarrow CO_2$ . Dargestellt sind links und rechts die Energieniveaus der getrennten Systeme (links:  $CO$ , rechts  $V_{10}O_{31}H_{12}$ ) und in der Mitte die Energieniveaus des kombinierten Systems im linearen Übergangszustand. Um die Darstellung auf die Orbitale zu beschränken, die in der Nähe des Übergangszustandes am stärksten miteinander wechselwirken, sind nur solche Niveaus gezeigt, die sich auf  $p_z$ -Basisfunktionen am  $CO$ -Molekül sowie am Oberflächensauerstoffzentrum zurückführen lassen. Die schattierten Regionen repräsentieren den fast ungestörten Valenz- und Leitungsbandbereich.

Deutlich zu erkennen ist die Wechselwirkung der  $CO$ - $4\sigma$ - und  $5\sigma$ -Orbitale mit den  $p_z$ -Orbitalen der Oberflächensauerstoffzentren, die zur Ausbildung von bindenden und antibindenden Orbitalen führt. Das antibindende Orbital wandert bei zunehmender Annäherung der beiden Systeme über die HUMO-LUMO-Lücke hinweg. Der Übergangszustand ist ungefähr dann erreicht, wenn das antibindende Orbital in den Leitungsbandbereich „eintaucht“ und dadurch seine zwei Elektro-

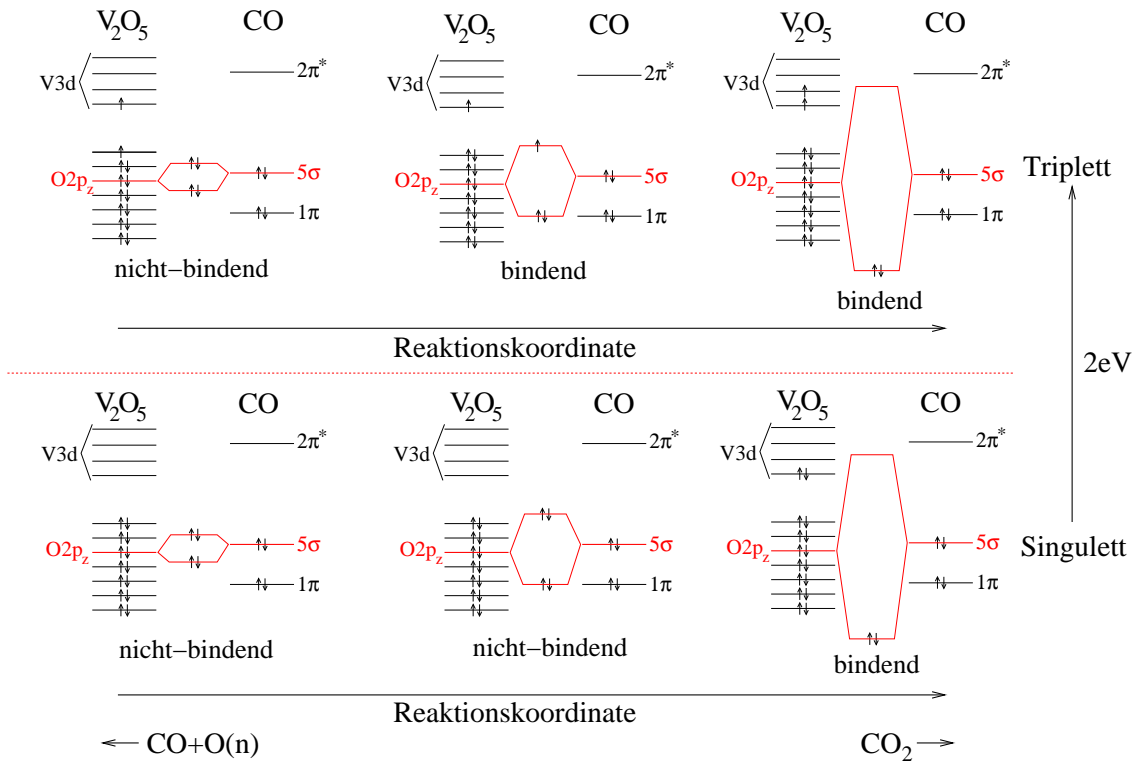


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung der Energiebarrierenverkleinerung durch Singulett-Triplett-Anregung.

nen abgeben kann. Durch Ausbildung der  $\text{CO}(2)$ -Doppelbindung sinkt die Gesamtenergie danach wieder ab.

Der erste angeregte Zustand des Oberflächenclusters wird durch Elektronentransfer vom Valenzbandbereich in den Leitungsbandbereich erzeugt (siehe Abschnitt 6.4.4). Die angeregte Oberfläche ist also kein System mit geschlossenen Elektronenschalen mehr. Folglich kann es durch kovalente Wechselwirkung des  $\text{CO}-5\sigma$ -Orbitals mit dem  $\text{O}2p_z$ -Orbital des Oberflächenauerstoffs zu einem doppelt besetzten bindenden und einem einfach besetzten antibindenden Orbital kommen. (Eine schematische Darstellung dieses Effekts ist in Abbildung 8.10 gezeigt.) Mit anderen Worten, es müssen im Singulettzustand zwei Elektronen die Energielücke überqueren, während es im Triplettzustand nur ein Elektron ist. Dieses einfache Bild der Barrierenverkleinerung wird von der Tatsache gestützt, dass die Energiedifferenzen der Barrieren am  $\text{O}(1)$ - und  $\text{O}(2)$ -Platz etwa  $2\text{ eV}$  betragen, also ungefähr der HOMO-LUMO-Lücke entsprechen.

**Elektronische Parameter am Übergangszustand** Die Ausbildung der  $\text{CO}$ -Doppelbindung sowie der  $\text{VO}$ -Bindungsbruch finden tatsächlich nahe am Übergangszustand statt. Dies zeigt Abbildung 8.11 (links), in der entsprechende Bindungsordnungen als Funktion des Reaktionspfades am Beispiel der  $\text{CO}$ -Oxidation am  $\text{O}(2)$ -Platz dargestellt sind. Auch der Ladungstransfer setzt erst in der Nähe des Übergangszustandes ein. Ein entsprechendes Diagramm der Ladung auf den benachbarten zwei Vanadiumatomen ist in Abbildung 8.11 (rechts) gezeigt. Hier sollen noch einmal Mulliken- und Bader-Ladungen verglichen werden. Während Mulliken- und Bader-Analysen ganz verschiedene Absolutwerte für Atomladungen liefern, stimmen Ladungsdifferenzen, in diesem Fall Ladungstransfers, in beiden Analysen gut überein.

Diese Beobachtungen zeigen, dass, wenn man das Auftreten eines Ladungstransfers und die Bildung sowie den Bruch von Bindungen als chemische Reaktion bezeichnet, diese in einem räumlich



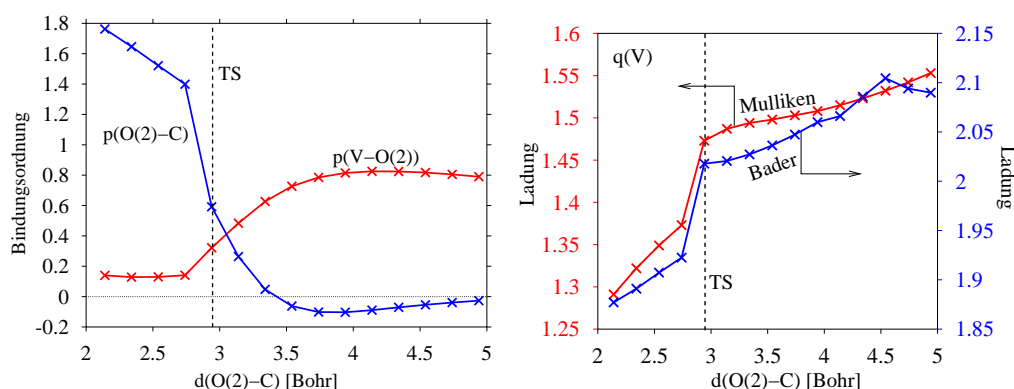


Abbildung 8.11: Bindungsordnungen der Bindungen  $O(2) - C$  und  $V - O(2)$  (links) und Atomladung auf den zwei benachbarten Vanadiumzentren (rechts) für verschiedene  $VO(2)$ -Abstände. Die Reaktion verläuft „von rechts nach links“. Die gestrichelte Linie gibt die Position des linearen Übergangszustandes an.

	$V_{10}O_{31}H_{12}/CO$	$(V_{10}O_{31}H_{12} - CO)^{TS}$	$V_{10}O_{31}H_{12} - CO$
$d(CO)$	2.18	2.20	2.21
$d(O(2)C)$	-	2.94	2.28
$d(VO(2))$	3.37	3.83	4.33
$q_{total}(CO_2)$	(-0.93)	-0.34	+0.01
$q(O)$	-1.14	-1.02	-0.93
$q(C)$	+1.14	+1.46	+2.09
$q(O(2))$	-0.93	-0.78	-1.15
$q(V)$	+2.11	+1.98	+1.88
$p(CO)$	2.36	2.24	2.23
$p(O(2)C)$	-	0.57	1.68
$p(VO(2))$	0.71	0.31	0.13

Tabelle 8.10: Geometrische und elektronische Parameter der Edukt- und Produktseite sowie des linearen Übergangszustandes (TS) für die Reaktion  $O(2)^{\delta-} + CO \rightarrow CO_2$  (Triplettzustand). Bindungslängen in Bohr.

relativ kleinen Bereich abläuft. Direkt am Übergangszustand nehmen Ladungen und Bindungsordnungen der relevanten Atomzentren Zwischenwerte an. Tabelle 8.10 listet entsprechende Werte für die Oxidation am  $O(2)$ -Platz auf. Damit stellt der Übergangszustand nicht nur einen topologischen Sattelpunkt auf der Energiefläche, sondern tatsächlich einen chemischen Zwischenzustand zwischen der Edukt- und Produktseite dar.

**Übergangsstrukturen aus der Geometrieoptimierung** Um die Einschränkung auf zwei Dimensionen aufzuheben, wurden die Übergangszustände zusätzlich mittels einer Pseudo-Newton-Raphson-Geometrieoptimierung berechnet, wobei die Hessische Matrix bei jedem Geometrieschritt mithilfe der Murtaugh-Sargent-Methode aktualisiert wurde (siehe Abschnitt 4.3).

Damit war es möglich, die Einschränkung konstanter  $CO$ -Bindungslänge aufzuheben. Außerdem konnten die vollen Punktsymmetrien der unterschiedlichen Adsorptionsplätze übernommen werden:  $C_s$  bei  $O(1)$  und  $O(3)$  sowie  $C_{2v}$  bei  $O(2)$ , so dass die Optimierung in sechs bzw. drei Dimensionen erfolgte. Die so ermittelten Geometrien weichen allerdings nur geringfügig von den aus den Energieflächen abgelesenen Übergangsstrukturen ab. Daher ist es sinnvoll, sie nach wie vor mit „linearen Übergangszuständen“ zu bezeichnen, obwohl die Atompositionen bei den Über-

Multipl.	O(1)				O(2)				O(3)	
	<sup>1</sup> X		<sup>3</sup> X		<sup>1</sup> X		<sup>3</sup> X		<sup>1</sup> X	<sup>3</sup> X
Methode	PHF	PNR	PHF	PNR	PHF	PNR	PHF	PNR	PNR	PNR
$d(CO)$	2.18*	2.21	2.18*	2.18	2.18*	2.20	2.18*	2.20	2.19	2.19
$d(O(n)C)$	3.00	2.96	3.59	3.60	2.94	2.92	2.91	2.94	2.93	3.04
$\Delta d(VO(n))$	0.57	0.58	0.21	0.21	0.62	0.62	0.41	0.41	0.43	0.25
									0.61	0.34
$\Delta E$	2.91	2.91	0.95	0.90	3.76	3.80	1.37	1.36	3.20	1.37

Tabelle 8.11: Interatomare Abstände der linearen Übergangszustandgeometrien und die zugehörigen Energiebarrieren. (PHF = Potentialhyperfläche, PNR=Pseudo-Newton-Raphson-Methode)  
\* Eingefrorener Abstand  $d(CO)$ .

gangszuständen der Oxidationsreaktion am  $O(1)$ - und  $O(3)$ -Platz nun nicht mehr exakt auf einer Geraden liegen. Das gleiche gilt für die Energiebarrieren (siehe Tabelle 8.11). Die Energiebarrieren am  $O(3)$ -Platz, die hier zum ersten Mal berechnet wurden, liegen im Singulettzustand zwischen denen am  $O(1)$ - und  $O(2)$ -Platz und im Triplettzustand etwa bei der Energiebarriere des  $O(2)$ -Platzes.

Die zusätzliche Relaxation des  $CO$ -Abstandes in der Geometrieoptimierung (PNR) lässt diesen weitestgehend unverändert. Allen Reaktionsplätzen ist gemeinsam, dass der Oberflächensauerstoffplatz am Singulett-Übergangszustand stärker aus der Oberfläche herausgehoben ist (siehe  $\Delta d(VO(n))$ ) als am Triplett-Übergangszustand, was in Übereinstimmung mit den höheren Reaktionsbarrieren im Singulettzustand ist.

Da Übergangsstrukturen mit der Pseudo-NR-Methode schneller und zudem mit weniger Einschränkungen der Freiheitsgrade berechnet werden können, wurde sie im weiteren Verlauf der Arbeit dort, wo es möglich war, angewendet.

**Verbindung mit Vibrationsanalyse** Aus der zurückliegenden Analyse stellt sich sofort die Frage, ob nicht eine andere Annäherung des  $CO$ -Moleküls eine niedrigere Barriere zufolge haben würde. Würde sich das  $CO$ -Molekül der Oberfläche zum Beispiel unter einem Winkel nähern, ließe sich der Überlapp aus  $CO$ - $5\sigma$ - und Sauerstoff- $2p_z$ -Orbital möglicherweise verringern, was auch die Abstoßung und damit die Energiebarriere verkleinern würde.

Um diese Frage zu beantworten, wurde die topologische Umgebung der mit dem Pseudo-NR-Verfahren gefundenen linearen Übergangszustandgeometrie in einer Vibrationsanalyse sondiert.

	O(1)			O(2)			O(3)		
	$C_s$	<sup>1</sup> X	<sup>3</sup> X	$C_{2v}$	<sup>1</sup> X	<sup>3</sup> X	$C_s$	<sup>1</sup> X	<sup>3</sup> X
$a'$	$i \cdot 1098$	$i \cdot 555$		$a_1$	$i \cdot 954$	$i \cdot 779$	$a'$	$i \cdot 892$	$i \cdot 695$
	$i \cdot 728$	$i \cdot 387$			179	205		$i \cdot 607$	$i \cdot 652$
	$i \cdot 45$	$i \cdot 62$			1892	1901		97	99
	196	116		$b_1$	$i \cdot 709$	$i \cdot 1136$		204	204
	287	372			82	85		488	447
	1897	2044			400	431		1959	1948
$a''$	$i \cdot 648$	$i \cdot 390$		$b_2$	$i \cdot 772$	$i \cdot 1285$	$a''$	$i \cdot 603$	$i \cdot 649$
	$i \cdot 204$	$i \cdot 63$			$i \cdot 79$	9		91	93
	161	117			322	248		433	458

Tabelle 8.12: Vibrationsfrequenzen (in  $cm^{-1}$ ) an den linearen Übergangszuständen der  $CO$ -Oxidation am  $O(1)$ -,  $O(2)$ - und  $O(3)$ -Platz in Singulett- und Triplettzustand.

Die Vibrationsmoden in Verbindung mit den zugehörigen reellen oder imaginären Vibrationsfrequenzen liefern eine vollständige Beschreibung der Energiefläche in der Umgebung des stationären Punktes. Als Ausgangspunkt dient die aus der Pseudo-NR-Methode bestimmte Übergangsstruktur. Bei dieser verschwindet der Energiegradient, was eine Voraussetzung der Vibrationsanalyse ist. Tabelle 8.12 zeigt die sich ergebenden Vibrationsmoden für die drei Plätze und jeweils für die beiden Multiplettzustände Singulett und Triplett.

Es ergeben sich insgesamt jeweils neun Vibrationsmoden, von denen die totalsymmetrischen Moden (sechs  $a'$  bzw. drei  $a_1$ ) im Variationsunterraum der Geometrieoptimierung liegen. Die Reaktionskoordinate ist verbunden mit einer imaginären Frequenz (erste Zeile). Dies ergibt sich aus der Forderung, dass die Gesamtenergie als Funktion der Reaktionskoordinate ein Maximum am Übergangszustand haben muss. In den  $a''$ - bzw.  $b_1$  und  $b_2$ -Moden liefert die Vibrationsanalyse auch Informationen über die drei bzw. die sechs übrigen Freiheitsgrade, die orthogonal zum Variationsraum der Geometrieoptimierung sind.

Die größten Frequenzen bei etwa  $1900\text{ cm}^{-1}$  entsprechen jeweils der  $CO$ -Streckschwingung, die gegenüber der Streckschwingungsfrequenz des freien  $CO$  ( $2093\text{ cm}^{-1}$  in RPBE) schon deutlich rotverschoben ist. Hier macht sich bereits eine  $CO$ -Bindungsschwächung bemerkbar, die im weiteren Verlauf der Reaktion zur  $CO_2$ -Bildung führt.

Die reellwertigen Frequenzen sind sich im jeweiligen Singulett- und Triplettzustand der Reaktionsplätze recht ähnlich. Die zur Reaktionskoordinate gehörende imaginäre Frequenz ist im Triplettzustand stets kleiner als im Singulettzustand. Dies ist einsehbar, da man eine stärkere Krümmung der Singulett-Energiefläche infolge der höheren Barriere erwarten würde.

Die tiefstmögliche Energiebarriere ist durch das Auftauchen von nur *einer* imaginären Vibrationsmode (oder mehrerer bei konkurrierenden Reaktionskanälen) entlang der Reaktionskoordinate(n) gekennzeichnet. Offenbar ist die tiefstmögliche Energiebarriere noch für keinen der Reaktionsplätze gefunden. (Es gibt in den vorliegenden Fällen nur jeweils einen Reaktionskanal:  $CO + O(n) \rightarrow CO_2$ .)

Bei der Suche nach Übergangszuständen mit niedrigerer Energiebarriere ausgehend vom linearen Übergangszustand war die alleinige Anwendung der Pseudo-NR-Methode nur in zwei Fällen (am  $O(2)$ - und  $O(3)$ -Platz im Triplettzustand) erfolgreich. In den übrigen Fällen musste wieder auf Potentialhyperflächen zurückgegriffen werden. Die Berechnung der Übergangszustände an den einzelnen Reaktionsplätzen (in der Reihenfolge  $O(2)$ ,  $O(1)$ - und  $O(3)$ -Platz) wird im Folgenden eingehend erläutert.

**Übergangszustände am  $O(2)$ -Platz** Es gibt am linearen Triplett-Übergangszustand drei  $a_1$ -Moden, von denen eine die Reaktionskoordinate darstellt. Die übrigen  $a_1$ -Frequenzen sind reell. Zwei der  $a_1$ -Moden lassen sich bereits als positive und negative Krümmung in zueinander senkrechte Richtungen ausgehend vom Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche ausmachen (siehe Abbildung 8.12). Bei der dritten Mode handelt es sich um die  $CO$ -Streckschwingung. Jede der  $b$ -Darstellungen besitzt jeweils eine Mode mit imaginärer Frequenz (siehe Tabelle 8.12). Abbildung 8.13 zeigt die imaginäre  $b_1$ -Mode. Für die entsprechende  $b_2$ -Mode muss man sich die Pfeile um  $90^\circ$  um die  $z$ -Achse gedreht denken.

Der Beschreibung der Methode zur Auffindung von Übergangszuständen in Abschnitt 5.4 folgend, muss es nun jeweils eine Übergangsstruktur niedrigerer Gesamtenergie in Richtung jeder der imaginären Frequenzen geben. Tatsächlich lässt sich eine Übergangsstruktur mit deutlich geringerer Gesamtenergie durch Verzerren gemäß Abbildung 8.13 finden. Diese ist in Abbildung 8.14 zusammen mit Pfeilen, entlang denen die Reaktion abläuft, dargestellt. Die Barrierenhöhe verringert sich dabei um beinahe  $1\text{ eV}$ . In einer Vibrationsanalyse dieses neuen Übergangszustandes taucht eine sehr kleine imaginäre Frequenz auf, die zu einer Rotation des adsorbierenden  $CO$ -Moleküls um die  $z$ -Achse Anlass gibt. Mittels einer erneuten Geometrieoptimierung wurde der endgültige Übergangszustand, der nur noch eine imaginäre Frequenz aufweist, nach einer Drehung um  $7.3^\circ$  gefunden. Der letzte Schritt reduziert die Gesamtenergie jedoch lediglich um etwa  $2\text{ meV}$ . Die Vibrationsfrequenzen zusammen mit den Energiebarrieren sind in Tabelle 8.13 zusammengefasst.

Da die Übergangsstruktur mit der letztlich tiefsten Gesamtenergie nur noch  $C_1$ -Symmetry

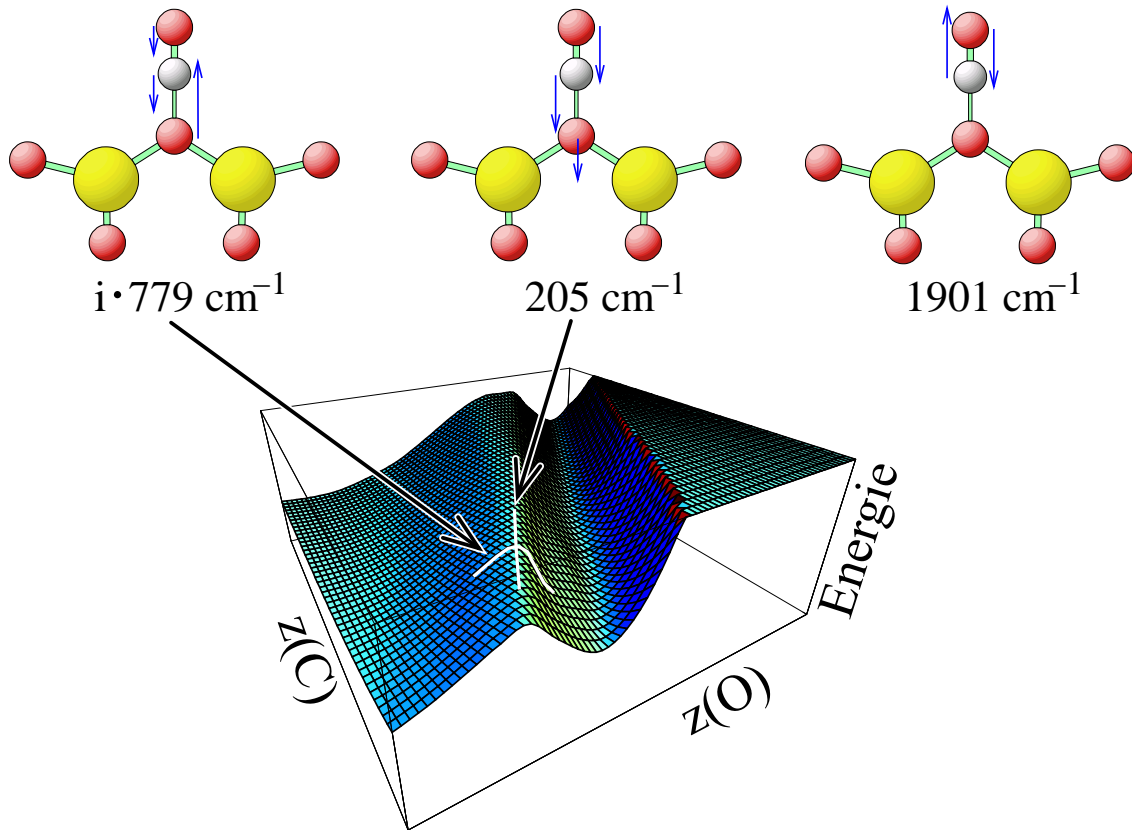


Abbildung 8.12:  $a_1$ -Vibrationsmoden am linearen Übergangszustand der CO-Oxidation am O(2)-Platz.

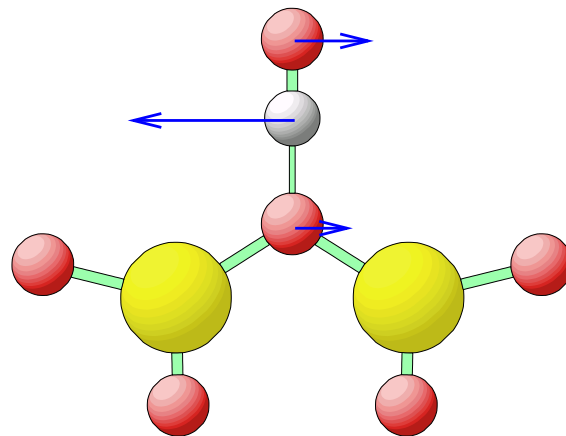


Abbildung 8.13: Vibrationsmode der imaginären  $b_1$ -Frequenz. Für die entsprechende  $b_2$ -Mode muss man sich die Pfeile um  $90^\circ$  um die  $z$ -Achse (entlang der CO-Molekülachse) gedreht denken.

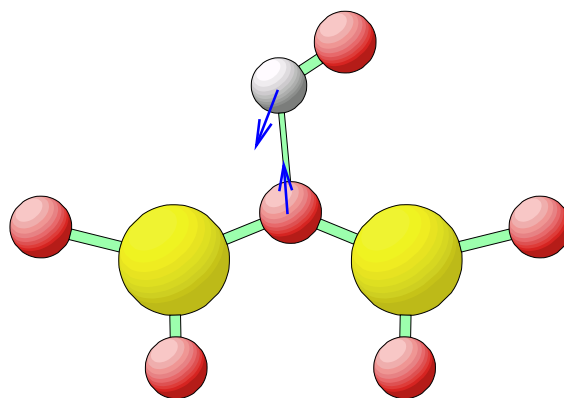


Abbildung 8.14: Endgültiger Übergangszustand ( $C_1$ -Symmetrie) für die  $CO$ -Oxidation am  $O(2)$ -Platz. Die Pfeile geben die Reaktionskoordinate an.

	$C_2$		$C_s$		$C_1$	
$\omega$	$a_1$	$i \cdot 779$	$a'$	$i \cdot 530$	$a$	$i \cdot 834$
		205		79		38
		1901		171		88
	$b_1$	$i \cdot 1136$		365	108	
		85		625	198	
		431		1964	287	
	$b_2$	$i \cdot 1285$	$a''$	$i \cdot 20$	469	
		9		87	685	
		248		295	1981	
	$\Delta E$	1.361	0.419	0.417		

Tabelle 8.13: Vibrationsfrequenzen (in  $cm^{-1}$ ) an Triplett-Übergangszuständen für die Reaktion  $CO + O(2) \rightarrow CO_2$  zusammen mit den jeweiligen Energiebarrieren (in  $eV$ ).

besitzt, wurde sie tatsächlich in einem neundimensionalen Raum gefunden! Der Versuch, den Übergangszustand durch explizites Ausrechnen einer neundimensionalen Energiefläche zu finden, wie es oben mit einer zweidimensionalen Hyperfläche gemacht worden ist, wäre natürlich ein völlig hoffnungsloses Unterfangen.

Die in Abbildung 8.14 mit den Pfeilen angedeutete Richtung der Reaktion lässt vermuten, dass das lineare  $CO_2$ -Molekül nicht sofort gebildet wird. Tatsächlich führt eine Verfolgung des Reaktionspfades stattdessen zur gewinkelten  $CO_2^{-(2)}$ -Oberflächenspezies, die damit im Verlauf der Reaktion als metastabiler Zwischenzustand auftritt.

Kommen wir nun zur Singulett-Energiefläche derselben Reaktion. Wie beim Triplettzustand ergeben sich neben der mit der Reaktionskoordinate verbundenen imaginären  $a_1$ -Mode ( $i \cdot 954 \text{ cm}^{-1}$ ) weitere imaginäre  $b$ -Moden, nämlich  $i \cdot 709 \text{ cm}^{-1}$  in  $b_1$ - und  $i \cdot 772 \text{ cm}^{-1}$  in  $b_2$ -Darstellung (siehe Tabelle 8.12). (Es gibt noch eine zusätzliche kleine imaginäre  $b_2$ -Frequenz  $i \cdot 79 \text{ cm}^{-1}$ .) Die Normalmoden stimmen in der vektoriellen Definition etwa mit denen im Triplettzustand überein. Es konnte in einer Pseudo-NR-Optimierung ausgehend von den beiden imaginären  $b$ -Moden jedoch nicht wie beim Triplettzustand ein neuer stationärer Punkt gefunden werden. Daher ist man wieder auf die aufwändige Berechnung von Potentialhyperflächen zurückgeworfen, die sich in diesem Fall als noch etwas aufwändiger erweisen, da ein neuer Freiheitsgrad, nämlich die Rotation der  $CO$ -Molekülachse in der  $xz$ -Ebene hinzukommt.

Wie schon in den zweidimensionalen Potentialhyperflächen wird der  $CO$ -Abstand nicht vari-

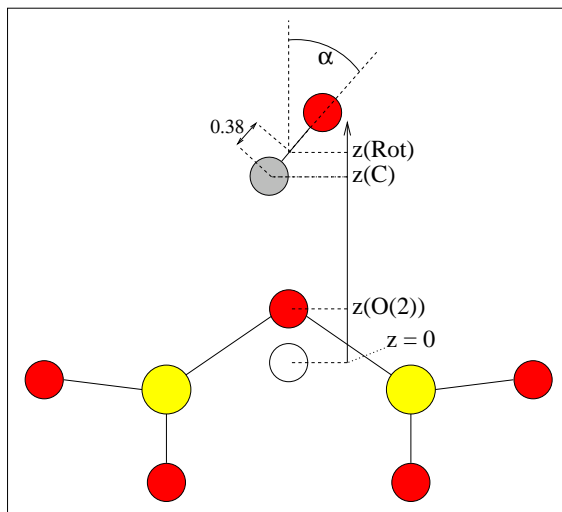


Abbildung 8.15: Definition der Parameter, die zur Berechnung der Potentialhyperfläche zum Singulettzustand am  $O(2)$ -Platz verwendet werden.

iert. Er wurde auf den Wert  $2.20 \text{ Bohr}$  festgelegt, der einen Mittelwert zwischen der linearen und der gewinkelten Übergangszustandgeometrie (im Triplettzustand) darstellt. Der im Vergleich zu oben hinzukommende dritte Parameter ist die Neigung der Molekülachse  $\alpha$  bezüglich der  $z$ -Achse innerhalb der  $xz$ -Ebene. Die Position der Rotationsachse des  $CO$ -Moleküls wurde so gewählt, dass der Triplett-Übergangszustand, der im letzten Paragraph bestimmt wurde, im Definitionsbereich der drei Parameter liegt. Sie liegt auf der  $CO$ -Molekülachse  $0.38 \text{ Bohr}$  vom Kohlenstoffzentrum entfernt. Die übrigen beiden Parameter sind wie bei der Berechnung der zweidimensionalen Potentialhyperflächen (siehe Abb. 8.6) die Position des Oberflächensauerstoffs  $z(O(2))$  sowie die Position der  $CO$ -Rotationsachse (d. h. der Schnittpunkt dieser Achse mit der  $xz$ -Ebene)  $z(Rot)$ . ( $z$  wird von der Position des ungestörten  $O(2)$ -Platzes aus gemessen, siehe dazu auch Abbildung 8.15). Aus etwa tausend Gesamtenergierechnungen wurde die Gesamtenergie für zehn  $z(O(2))$ -Werte in Abhängigkeit von  $\alpha$  und  $z(O(2)C) = z(C) - z(O(2))$  aufgetragen und dadurch zehn (mit kubischen Splinefunktionen interpolierte) Energieflächen konstruiert.

Eine der so entstehenden Potentialhyperflächen ist in Abbildung 8.16 gezeigt ( $z(O(2)) = 1.2 \text{ Bohr}$ ). Die beiden sich schneidenden Energieflächen gehören zu unterschiedlichen Verteilungen der Elektronen auf die irreduziblen Darstellungen. Maßgeblich ist jeweils die tiefere Energiefläche. Das Energieminimum (der flächenmäßig kleineren Fläche) stellt ein adsorbiertes lineares  $CO_2$  dar (allerdings nicht in der Gleichgewichtsgeometrie, in der  $z(O(2))$  einen anderen Wert annimmt). Das Energiemaximum (der flächenmäßig größeren Fläche), das den linearen Übergangszustand darstellt (also bei  $\alpha = 0$ ), ist gut zu erkennen. Die negative Krümmung (das Maximum) der Energiefläche parallel zur  $z(O(2)C)$ -Achse entspricht der imaginären  $a_1$ -Frequenz und die negative Krümmung (das Maximum) parallel zur  $\alpha$ -Achse der imaginären  $b_1$ -Frequenz.<sup>14</sup> Wenn man vom (lokalen) Energiemaximum ausgehend das  $CO$ -Molekül relativ zur  $z$ -Achse neigt (also den Berg entlang der  $\alpha$ -Achse hinabläuft), kommt man in einen Bereich mit fast verschwindender Krümmung. Dies erklärt das Scheitern der Geometrieoptimierung. Insbesondere ergibt sich kein lokales Minimum bei etwa  $\alpha = 60^\circ$ , wo man den Gleichgewichtszustand des  $CO_2^-$  erwarten würde. Dies bestätigt den bereits erwähnten Verdacht, dass die  $CO_2^-$ -Spezies an der Oberfläche nur im Triplettzustand stabil ist.

Die Schnittlinie der beiden Energieflächen in Abbildung 8.16 bildet eine Reaktionsbarriere. Der

<sup>14</sup>Das ist eigentlich nicht ganz exakt. Die Variation entlang der  $z(O(2))$ - und  $z(O(2)C)$ -Achse entspricht nicht genau den Definitionen der Vibrationsmoden, so dass sich die Bewegung entlang der Achsen, streng genommen, aus mehreren Vibrationsmoden zusammensetzt. Dies ändert jedoch nicht das qualitative Bild.

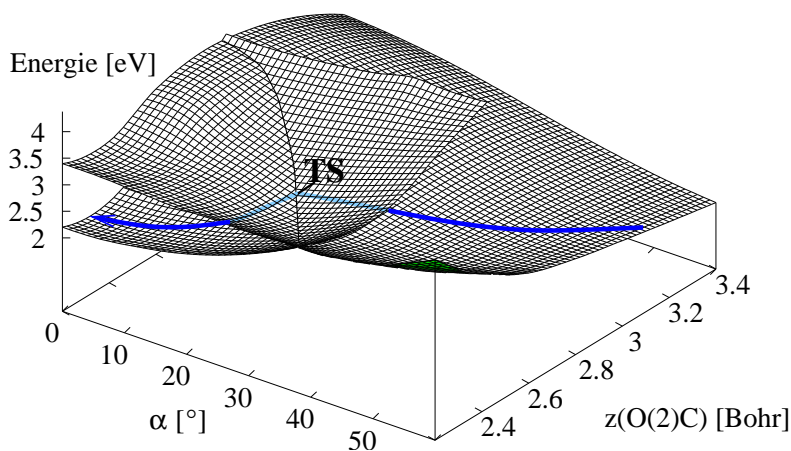


Abbildung 8.16: Potentialhyperfläche der  $CO$ -Oxidation im Singulettzustand für  $z(O(2)) = 1.2 \text{ Bohr}$ . Die Bezeichnung  $z(CO(2))$  steht für die Koordinatendifferenz  $z(C) - z(O(2))$ . Die beiden sich kreuzenden Flächen gehören zu unterschiedlichen Elektronenverteilungen auf die irreduziblen Darstellungen. Die jeweils tiefere ist die relevante Energiefläche. Der Übergangszustand (TS) befindet sich am tiefsten Punkt der Schnittlinie. Zur Illustration ist ein stets auf der tieferen Energiefläche verlaufender Reaktionspfad eingezeichnet. Es ist zu beachten, dass der reale Reaktionspfad auch entlang  $z(O(2))$  variieren wird.

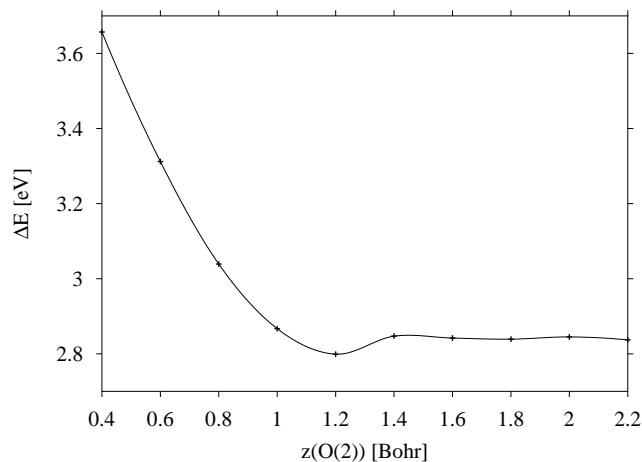


Abbildung 8.17: Energieminima der Schnittlinien als Funktion von  $z(O(2))$  (siehe auch Abb. 8.16). (Die durchgezogene Linie ist eine Spline-Interpolation.)

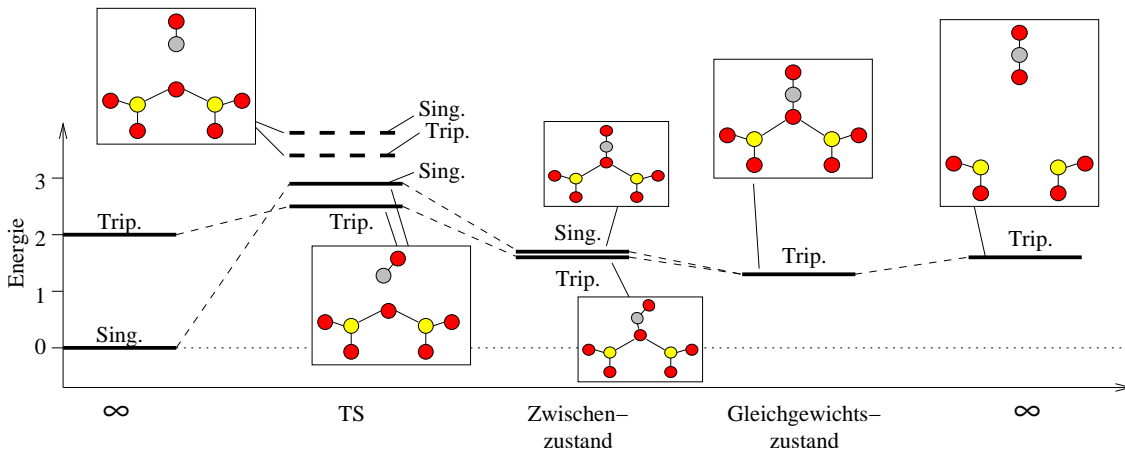


Abbildung 8.18: Energiediagramm der  $CO$ -Oxidation am  $O(2)$ -Platz. Die gestrichelten Linien stehen für die linearen Übergangszustände. Energieachse in  $eV$ .

Übergangszustand liegt im energetischen Minimum dieser Schnittlinie. Genauer gesagt, bildet das Minimum der Minima aller Flächen die kleinst mögliche Energiebarriere. Sie sind in Abbildung 8.17 in Abhängigkeit von  $z(O(2))$  aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist eine kubische Spline-Interpolation. Sie nimmt bei  $z(O(2))_{TS} = 1.21 \text{ Bohr}$ ,  $z(O(2)C)_{TS} = 2.45 \text{ Bohr}$ ,  $\alpha_{TS} = 28.1^\circ$  und  $\Delta E = 2.80 \text{ eV}$  ein Minimum an (siehe auch die Zusammenfassung in Tabelle 8.15). Dies ist zwar deutlich kleiner als die Energiebarriere bei senkrechter Annäherung ( $\Delta E = 3.80 \text{ eV}$ ), aber immer noch so hoch, dass die Reaktivität sehr klein sein dürfte.

Die für den Singulettzustand berechnete Energiebarriere wurde im Gegensatz zum Triplett-Übergangszustand nur in einem dreidimensionalen Raum gefunden, so dass der hier gezeigte Wert eine obere Schranke (für die theoretische Energiebarriere) darstellt. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass durch Variation der übrigen Freiheitsgrade eine wesentliche Verringerung der Energiebarriere (d. h. eine, die zu qualitativ anderen Resultaten führen würde) zu erzielen ist.

Abbildung 8.18 zeigt eine Zusammenfassung der Energiebarrieren in Diagrammform. Von links nach rechts sind die Energieniveaus der getrennten Systeme  $V_{10}O_{31}H_{12}$  und  $CO$  („ $\infty$ “), die Übergangszustände (TS), die Zwischenzustände (lineare, neutrale  $CO_2$ -Spezies im Singulett- und gewinkelte, anionische  $CO_2^-$ -Spezies im Triplettzustand), der Gleichgewichtszustand der linearen Kohlendioxidoberflächenspezies und die Gesamtenergien der getrennten Systeme  $V_{10}O_{30}H_{12}$  und  $CO_2$  („ $\infty$ “) abgebildet.

Die Verringerung der Energiebarriere durch die Singulett-Triplett-Clusteranregung ist offensichtlich. Auch die absolute Gesamtenergie am Übergangszustand ist im Triplett geringer als im Singulett. Dies gilt sowohl für die linearen Übergangszustände (gestrichelte Linien) als auch für die Übergangszustände mit der niedrigsten Energiebarriere. Durch Variation des  $CO$ -Neigungswinkels  $\alpha$  relativ zur Oberflächennormalen konnte die Energiebarriere sowohl im Singulett- als auch im Triplettzustand um ungefähr  $1 \text{ eV}$  abgesenkt werden. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die energetisch nahe beieinander liegenden Zwischenzustände in Singulett und Triplett eine unterschiedliche geometrische Struktur besitzen. Während der Triplett-Zwischenzustand eine gewinkelte  $CO_2^-$ -Spezies darstellt, ist der Singulett-Zwischenzustand eine lineare  $CO_2$ -Spezies, die nach einem Spinflipprozess in den Triplett-Gleichgewichtszustand übergehen kann. Die Geometrie ändert sich dabei kaum. Es wird angenommen, dass während der Reaktion der Gesamtspin erhalten bleibt. Am Ende jedoch wird früher oder später der Gesamtspin mit der niedrigsten Energie angenommen, der in diesem Fall ein Triplett ist. Für die Desorption des entstehenden  $CO_2$ -Moleküls wird nur wenig Energie benötigt.



**Übergangszustände am O(1)-Platz** Auch am linearen Übergangszustand der Oxidationsreaktion am O(1)-Platz ergeben sich imaginäre Frequenzen, deren Vibrationsmoden ähnlich derjenigen am O(2)-Platz sind. Daher sollten sich auch hier niedrigere Energiebarrieren durch Neigung der CO-Molekülachse von der Senkrechten ergeben. Weder im Singulett- noch im Triplettzustand war es jedoch möglich, eine solche neue Übergangszustandgeometrie mithilfe der Pseudo-Newton-Raphson-Methode zu finden. Daher mussten wieder Potentialhyperflächen berechnet werden.

Um den Aufwand nicht zu groß werden zu lassen, wurden die Energieflächen zunächst am kleinen  $V_2O_9H_8$ -Oberflächencluster (vgl. Abb. 6.6) berechnet. Mithilfe der so gefundenen Energiebarrieren konnte die aufwändigere Berechnung am  $V_{10}O_{31}H_{12}$  gezielt angegangen werden. Die Definition der Parameter wurde von der Berechnung der Singulett-Energiefläche am O(2)-Platz übernommen, wobei die Position des Oberflächensauerstoffplatzes O(1) und der Rotationsachse wieder nur in  $z$ -Richtung variiert wurde. Für etwa 800 unterschiedliche Geometrien je Multipllettzustand (Singulett und Triplett) erfolgten Gesamtenergieberechnungen, aus denen für jeweils sechs verschiedene  $z(O(1))$ -Werte je eine Energiefläche konstruiert wurde.

Eine der berechneten Singulett-Energieflächen ist in Abbildung 8.19 dargestellt. Im Singulettzustand erhält man zwar zwei sich schneidende Energieflächen wie in Abbildung 8.16, die Schnittlinie befindet sich aber in einem Bereich, der sich weitab vom eigentlichen Übergangszustand befindet und deshalb nicht relevant ist. (Die zweite Energiefläche ist daher nicht dargestellt.) Im Triplettzustand gibt es nur eine Energiefläche. Auf der Energiefläche kann man bei etwa  $z(O(1)C) = 2.5 \text{ Bohr}$  und  $\alpha = 40^\circ$  ein lokales Minimum erkennen, das auf ein metastabiles gewinkeltes  $CO_2^-$  hindeuten würde. Wenn man zu größeren  $z(O(1))$ -Werten übergeht, wandert das Minimum jedoch nach  $\alpha = 0^\circ$  (und zwar bei streng monoton fallender Gesamtenergie), was dann wieder einem linearen  $CO_2$  entspricht.

Für fünf der sechs zweidimensionalen Energieflächen ergibt sich ein Sattelpunkt. Trägt man diese Sattelpunkte entlang einer geeigneten Koordinate (z.B.  $z(O(1))$ ) auf, erfüllt das Minimum der so entstehenden Kurve die Bedingung eines verschwindenden Gradienten bezüglich aller drei Parameter. Abbildung 8.20 zeigt eine solche Auftragung für die Singulett-Energieflächen. Das Minimum befindet sich bei  $z(O(1))_{TS} = 0.36 \text{ Bohr}$ ,  $z(O(1)C)_{TS} = 2.78 \text{ Bohr}$ ,  $\alpha_{TS} = 46.8^\circ$  und  $\Delta E = 1.68 \text{ eV}$ . Eine ähnliche Analyse der zweidimensionalen Triplett-Energieflächen führt zu  $z(O(1))_{TS} = 0.17 \text{ Bohr}$ ,  $z(O(1)C)_{TS} = 3.76 \text{ Bohr}$ ,  $\alpha_{TS} = 59.0^\circ$  und  $\Delta E = 0.82 \text{ eV}$ . Mit die-

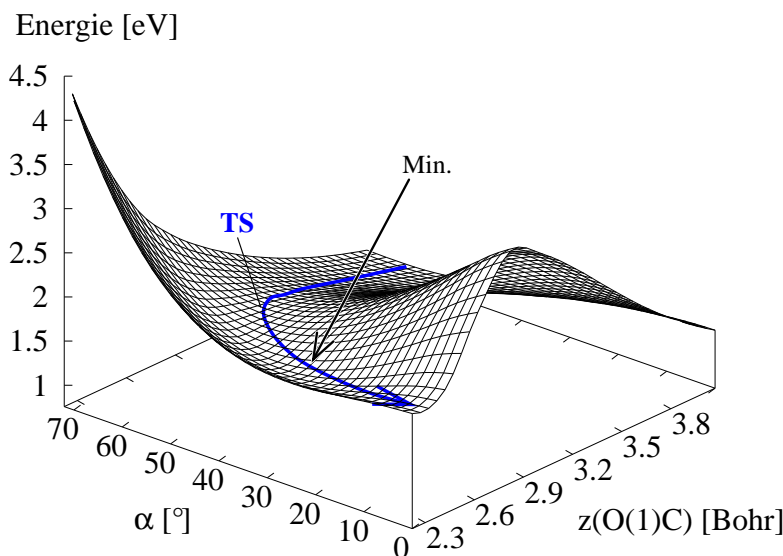


Abbildung 8.19: Singulett-Energiefläche für die Reaktion  $CO + O(1) \rightarrow CO_2$  am O(1)-Platz für  $z(O(1)) = 0.4 \text{ Bohr}$ ,  $z(O(1)C) := z(C) - z(O(1))$  mithilfe des  $V_2O_9H_8$ -Clusters. (Die Berechnung erfolgte durch kubische Spline-Interpolation von 117 Gitterpunkten.)

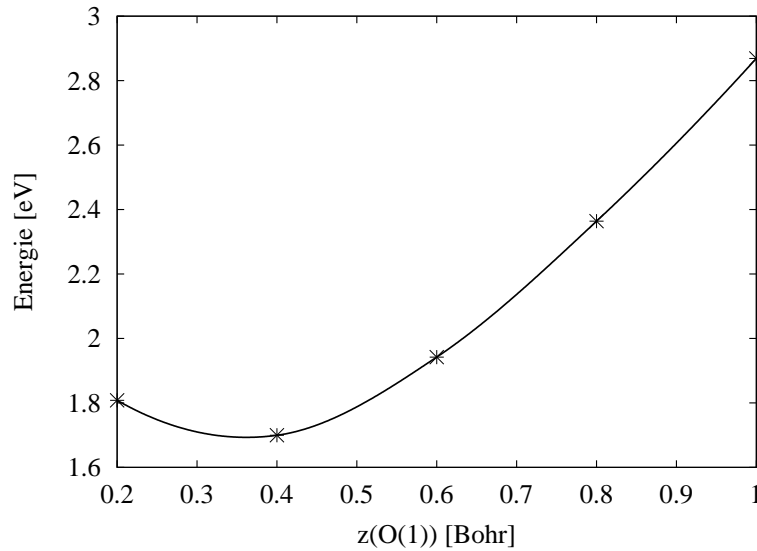


Abbildung 8.20: Sattelpunkte der zweidimensionalen Energieflächen als Funktion von  $\Delta z(O(1))$  ( $V_2O_9H_8$ ). Die durchgezogene Linie entspricht einer kubischen Spline-Interpolation.

sen Werten war nun eine gezielte Suche des Übergangszustandes am großen  $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster möglich (ungefähr hundert Gesamtenergierechnungen je Multiplizzustand). Aus den so gewonnenen Energieflächen ergibt sich der Singulett-Übergangszustand bei  $z(O(1))_{TS} = 0.31 \text{ Bohr}$ ,  $z(O(1)C)_{TS} = 2.75 \text{ Bohr}$ ,  $\alpha_{TS} = 45.1^\circ$  und  $\Delta E = 1.66 \text{ eV}$  sowie der Triplettübergangszustand bei  $z(O(1))_{TS} = 0.14 \text{ Bohr}$ ,  $z_{TS}(C) = 3.56 \text{ Bohr}$ ,  $\alpha_{TS} = 52.1^\circ$  und  $\Delta E = 0.47 \text{ eV}$  (siehe auch die Zusammenfassung in Tabelle 8.15). Die Neuberechnung am größeren Oberflächencluster ändert den Singulett-Übergangszustand sowohl geometrisch als auch energetisch im Vergleich zur Berechnung am kleinen Cluster kaum, während der Triplett-Übergangszustand eine recht deutliche Änderung besonders in der Energiebarriere erfährt.

In Abbildung 8.21 sind alle Ergebnisse für die Reaktion am  $O(1)$ -Platz in einem Diagramm zusammengefasst. Die Neigung des  $CO$ -Moleküls führt zu einer deutlichen Verkleinerung der Energiebarriere gegenüber dem linearen Übergangszustand (gestrichelte Linie), der für beide Multiplizitäten etwa bei derselben absoluten Energie liegt. Die Änderung der Energiebarriere ist jedoch unterschiedlich für Singulett- und Triplettzustand, so dass die absolute Energie des

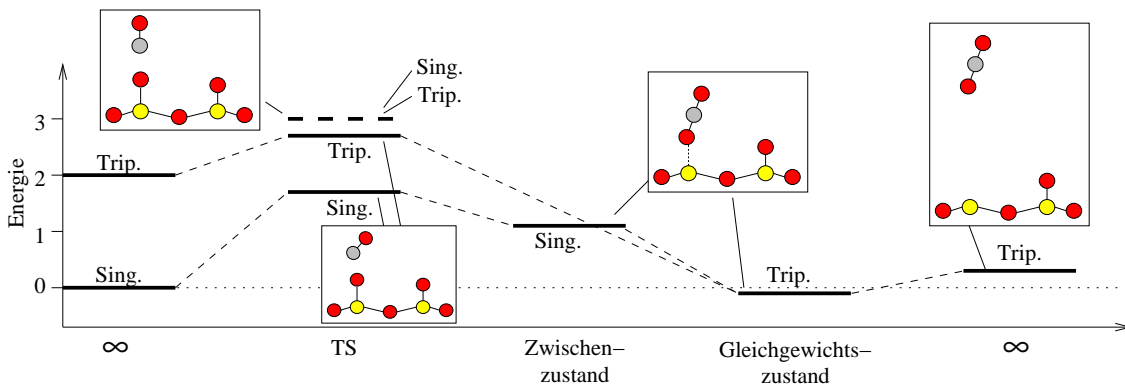


Abbildung 8.21: Energiediagramm der  $CO$ -Oxidation am  $O(1)$ -Platz. Die gestrichelte Linie steht für den Übergangszustand bei senkrechter Annäherung des  $CO$ -Moleküls. Energieachse in eV.

Triplet-Übergangszustandes im Gegensatz zur Situation am  $O(2)$ -Platz oberhalb derjenigen des Singulett-Übergangszustandes liegt. Die Energiedifferenz (etwa  $1\text{ eV}$ ) ist aber deutlich kleiner als die ursprüngliche Singulett-Triplett-Anregungsenergie (etwa  $2\text{ eV}$ ), so dass die effektive Barriereverkleinerung bestehen bleibt. Nach Überqueren der Energiebarriere wird sofort ein lineares Oberflächen- $\text{CO}_2$  gebildet. Dessen Singulettzustand stellt allerdings einen metastabilen Zwischenzustand dar, der durch einen Spinflipprozess in den Triplett-Grundzustand übergehen kann, ohne dass sich die Geometrie dabei wesentlich ändert.

**Übergangszustände am  $O(3)$ -Platz** Auch bei der  $\text{CO}$ -Oxidationsreaktion am  $O(3)$ -Platz weisen die Vibrationsmoden an den linearen Übergangszuständen (Singulett und Triplett) jeweils mehr als eine imaginäre Frequenz auf, vgl. Tabelle 8.12. Die zwei imaginären  $a'$ -Moden des Triplettzustandes sind in Abbildung 8.22 dargestellt. Die dritte ( $a''$ ) sieht der imaginären  $b_1$ -Mode am  $O(2)$ -Platz in Abbildung 8.13 ähnlich, wenn man sich die Abbildung als Schnitt parallel zur  $yz$ -Ebene mit dem  $O(3)$ -Platz in der Mitte vorstellt. Im Singulettzustand sind die Vibrationsmoden ähnlich.

Aus Abb. 8.22 wird deutlich, dass die beiden imaginären Moden zu unterschiedlichen Reaktionskanälen gehören, die beide zur  $\text{CO}$ -Oxidation führen. Der Endzustand sollte jeweils eine gewinkelte  $\text{CO}_2$ -Spezies in  $C_s$ -Symmetrie sein, die einmal „nach oben“ und einmal „nach unten“ gewinkelt ist. Um diese Endzustände zu finden, wurde ausgehend vom Übergangszustand die Geometrie gemäß den „Pfeilen“ in der Abbildung verzerrt und jeweils eine neue Geometrieoptimierung durchgeführt.

Tatsächlich lassen sich sowohl im Singulett- als auch im Triplettzustand in beiden Richtungen stationäre Punkte der Energiefläche finden (siehe Tabelle 8.14). Eine Vibrationsanalyse dieser Geo-

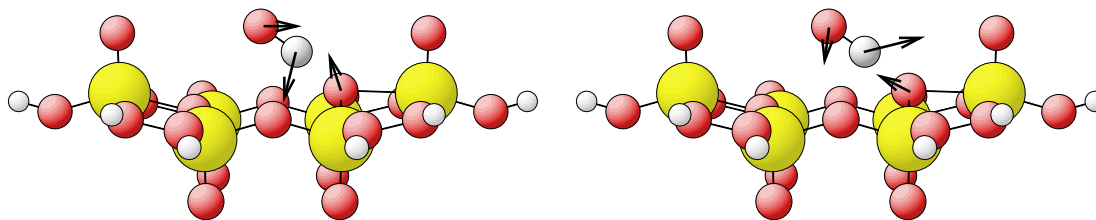


Abbildung 8.22: Zwei der drei imaginären Vibrationsmoden am linearen Triplett-Übergangszustand für die  $\text{CO}_2$ -Bildung am  $O(3)$ -Platz. Die dritte imaginäre Mode gehört zu einer anderen irreduziblen Darstellung und ist äquivalent zu der in Abbildung 8.13 dargestellten Mode am  $O(2)$ -Platz.

	eindim. (linear)		nach oben gewinkelt		nach unten gewinkelt	
	$^1X$	$^3X$	$^1X$	$^3X$	$^1X$	$^3X$
$d(\text{CO})$	2.19	2.19	2.25	2.23	2.24	2.24
$d(O(3)C)$	2.93	3.04	2.47	2.40	2.52	2.45
$d(V'O(3))$	4.01	3.86	4.10	4.10	4.28	4.16
$d(V''O(3))$	4.31	4.14	4.53	4.45	4.18	4.26
$\Delta r(O(3))$	1.42	1.08	1.67	1.62	1.79	1.64
$\angle(O(3)CO)$	$177.3^\circ$	$178.1^\circ$	$143.1^\circ$	$150.4^\circ$	$140.6^\circ$	$143.7^\circ$
$\Delta E$	3.20	1.37	2.22	0.22	2.43	0.41

Tabelle 8.14: Geometrie und Energiebarrieren der Übergangszustände in  $C_s$ -Symmetrie für die  $\text{CO}_2$ -Bildung am  $O(3)$ -Platz. Bindungsabstände in *Bohr* und Energien in *eV*.

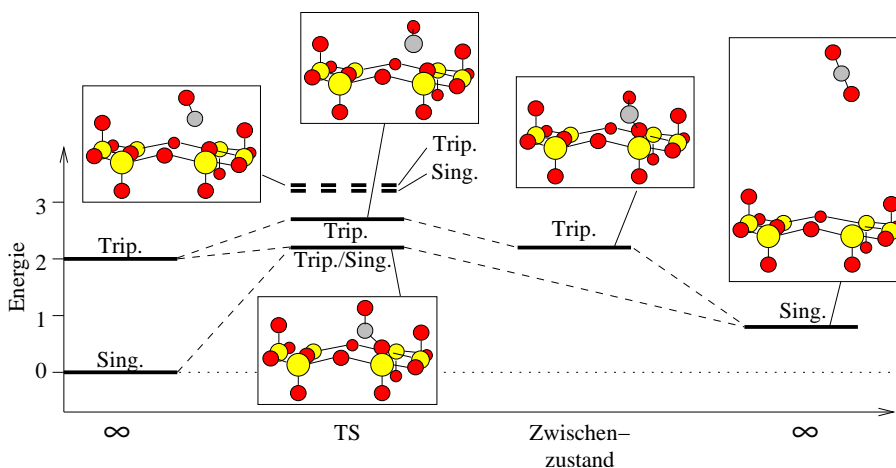


Abbildung 8.23: Energiediagramm der  $CO$ -Oxidation am  $O(3)$ -Platz. Die gestrichelten Linien stehen für die linearen Übergangszustände. Energieachse in  $eV$ .

metrien zeigt allerdings, dass es sich nicht um lokale Minima der Energiefläche handelt, sondern um Sattelpunkte. Sie weisen jeweils eine imaginäre  $a'$ -Mode auf, die zur Desorption eines neutralen  $CO_2$ -Moleküls führt und in der Gegenrichtung zur  $CO$ -Desorption.<sup>15</sup> Im Gegensatz zu der Situation am  $O(1)$ - und  $O(2)$ -Platz ergibt sich also, wie bereits in Abschnitt 8.2.1.1 erwähnt, *keine* stabile  $CO_2$ -Geometrie an der Oberfläche. Die hier gefundenen Sattelpunkte bilden Übergangszustände für die  $CO$ -Oxidation am  $O(3)$ -Platz mit niedrigerer Energiebarriere als beim linearen Übergangszustand. (Wegen des relativ kleinen  $O(3)C$ -Abstandes ist es sinnvoll, hier von einer instabilen  $CO_2$ -Spezies zu sprechen.)

Die dritte imaginäre Vibrationsmode ( $a''$ ) am linearen Übergangszustand sieht der  $b_1$ -Mode am  $O(2)$ -Platz ähnlich (Abb. 8.13). Es stellt sich die Frage, ob sich auch in dieser Richtung ein Übergangszustand finden lässt. Tatsächlich konnte ein solcher Übergangszustand in  $C_1$ -Symmetrie mit der Pseudo-Newton-Raphson-Geometrieoptimierung im Tripletzustand gefunden werden (es existiert nur eine imaginäre Frequenz), dessen Energiebarriere mit  $\Delta E = 0.73 eV$  jedoch höher als die kleinste in Tabelle 8.14 liegt. Die Existenz eines solchen Übergangszustandes fällt wieder zusammen mit der Existenz eines metastabilen, gewinkelten Zwischenzustandes (siehe Abschnitt 8.2.1.1). Es fällt auf, dass eine gewinkelte Kohlendioxid-Oberflächenspezies nur an den Brückenplätzen  $O(2)$  und  $O(3)$  und nur im Tripletzustand stabilisieren kann.

Im Singulett konnte ein Übergangszustand durch „Verfolgen“ der imaginären  $a''$ -Mode nicht durch eine einfache Geometrieoptimierung gefunden werden. Die Berechnung einer Potentialhyperfläche bereitet in diesem Fall jedoch Schwierigkeiten, da keine stabile  $CO_2$ -Oberflächenspezies existiert. Damit kann die Produktseite der Reaktion nicht im Parameterraum der Potentialhyperfläche liegen. Die bisher berechneten Energiebarrieren zeigen in Singulett- und Tripletzustand stets eine einheitliche energetische Reihenfolge der Übergangszustände. Daher kann man davon ausgehen, dass die Energiebarriere des Singulett-Übergangszustandes in  $C_1$ -Symmetrie höher liegt als die niedrigste in Tabelle 8.14, weil dies beim Tripletzustand auch der Fall ist.

Abbildung 8.23 zeigt ein Diagramm für die  $CO$ -Oxidationsreaktion am  $O(3)$ -Platz. Von den möglichen Übergangszuständen sind für jeden Multipletzustand nur die linearen, diejenigen der niedrigsten Gesamtenergie sowie der Übergangszustand, der zu einem gewinkelten  $CO_2^-$  führt, eingezeichnet. Die energetisch tiefsten Übergangszustände liegen fast bei der gleichen Gesamtenergie. Relativ zu den Energien der getrennten Systeme ist die Energiebarriere daher im Triplet- um etwa  $2 eV$  tiefer als im Singulettzustand. Der Übergangszustand, der zu einer gewinkelten Kohlen-

<sup>15</sup>Es gibt in den meisten Fällen noch eine zweite sehr kleine imaginäre Mode (etwa  $i \cdot 20 cm^{-1}$ ), die eine (eingeschränkte) Rotation des  $CO_2$  darstellt, bei der sich der  $O(3)$ -Platz (fast) nicht bewegt. Ein Weiterverfolgen dieser Mode erscheint nicht sinnvoll.

dioxidspezies führt, liegt etwa um  $0.5\text{ eV}$  höher als die energetisch niedrigsten Übergangszustände. Die gewinkelte  $CO_2^-$ -Spezies ist wieder ein metastabiler Zwischenzustand. Von den niedrigsten Übergangszuständen aus erfolgt die Reaktion zum neutralen  $CO_2$ , das die Oberfläche verlässt, ohne über einen zusätzlichen Zwischenzustand zu laufen. Die Multiplizität der getrennten Systeme ist ein Singulett, da der Grundzustand des  $O(3)$ -Leerstellenclusters ein Singulett ist.

**Zusammenfassung** In Tabelle 8.15 sind die Geometrien, Vibrationsfrequenzen und Energiebarrieren der Übergangszustände niedrigster Energie in Singulett und Triplett für jeden Reaktionsplatz ( $O(1)$ ,  $O(2)$  und  $O(3)$ ) zusammengefasst. (Für Übergangszustände aus Potentialhyperflächen lassen sich keine Vibrationsanalysen durchführen, da für diese die Bedingung verschwindender Kräfte nur für die drei verwendeten Parameter erfüllt ist.)

In allen Fällen neigt sich das  $CO$ -Molekül entlang des günstigsten Reaktionspfades relativ zur Oberflächennormalen. Der Neigungswinkel  $\alpha$  ist dabei bei der Reaktion mit  $O(1)$  und  $O(2)$  jeweils in den Triplett-Übergangszuständen größer als im Singulett. Dies ist im Einklang mit den größeren interatomaren Abständen an diesen Plätzen im Triplett. Die Geometrieunterschiede zwischen Singulett- und Triplett-Übergangszuständen am  $O(3)$ -Platz sind deutlich kleiner.

Die ermittelten Triplett-Energiebarrieren wurden hinsichtlich des BSSE-Effektes und der Nullpunktsschwingungen korrigiert. Da am Übergangszustand des  $O(1)$ -Platzes keine Vibrationsanaly-

	$O(1)$		$O(2)$		$O(3)$	
	PHF	PHF	PHF	PNR	PNR	PNR
	$^1X$	$^3X$	$^1X$	$^3X$	$^1X$	$^3X$
$d(CO)$	2.20*	2.20*	2.20*	2.20	2.25	2.23
$d(O(n)C)$	2.77	3.57	2.46	3.55	2.47	2.40
$d(V'O(n))$	3.31	3.14	3.87	3.50	4.10	4.10
$d(V''O(n))$	–	–	3.87	3.49	4.10	4.10
$d(V'''O(n))$	–	–	–	–	4.53	4.45
$\Delta r(O(n))$	0.31	0.14	1.21	0.30	1.67	1.62
$\alpha$	45.1°	52.1°	28.1°	56.7°	36.9°	29.6°
$\omega [cm^{-1}]$	–	–	–	$i\cdot 834$	$i\cdot 229$	$i\cdot 285$
	–	–	–	38	$i\cdot 21$	26
	–	–	–	88	57	47
	–	–	–	108	215	213
	–	–	–	198	377	332
	–	–	–	287	424	393
	–	–	–	469	516	445
	–	–	–	685	844	950
	–	–	–	1981	1903	2035
$\Delta E$	1.66	0.47	2.80	0.42	2.22	0.22
$\Delta E^{BSSE}$	–	+0.08	–	+0.15	–	+0.17
$\Delta E^{ZPC}$	–	–	–	+0.02	–	+0.06
$\Delta E^{korr.}$	–	0.55	–	0.59	–	0.45

Tabelle 8.15: Vergleich der geometrischen und vibronischen Struktur der jeweils tiefsten Singulett- und Triplett-Übergangszustände aller Reaktionsplätze von  $CO + O(n) \rightarrow CO_2$ . Vibrationsanalysen können nur an optimierten Geometrien (PNR) vorgenommen werden (vgl. Text). Die Barrierenenergien beziehen sich auf die getrennten Systeme derselben Gesamtmultiplizität ( $CO$  und  $V_{10}O_{31}H_{12}$ ). Singulett-Barrierenenergien wurden nicht bzgl. BSSE-Effekt und Nullpunktschwingungen korrigiert (vgl. Text).  $V'$ ,  $V''$  und  $V'''$  sind jeweils das dem  $C$ -Atom erst-, zweit- und drittnächst gelegene Vanadiumzentrum. Am  $O(3)$ -Platz ist der Winkel  $\alpha$  als  $180^\circ - \angle(O(3)CO)$  definiert. Energien in  $eV$ .

\* Eingefrorener Abstand  $d(CO)$ .

se möglich war, konnte hier keine Nullpunktkorrektur durchgeführt werden. Die übrigen  $\Delta E^{ZPC}$ -Werte sind jedoch im Vergleich zu den Energiedifferenzen so klein, dass dies die Interpretation nicht beeinflusst. Bei den Singulett-Übergangszuständen konnte auf Korrekturen verzichtet werden, da die Absolutwerte um ein Vielfaches höher liegen, als die zu erwartenden Korrekturen. Die BSSE-Korrekturen sind kleiner, als es bei den Bindungsenergien der Fall war.<sup>16</sup>

Die Singulett-Energiebarrieren sind recht hoch. Die geringste Aktivierungsenergie wird bei der Reaktion am  $O(1)$ -Platz und die höchste bei der Reaktion am  $O(2)$ -Platz benötigt. Die Reihenfolge ist also im Singulett-Fall

$$\Delta E(O(1)) < \Delta E(O(3)) < \Delta E(O(2)). \quad (8.11)$$

Die Barrierenunterschiede betragen jeweils ungefähr  $0.5 \text{ eV}$ . Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Energiebarriere kann man davon ausgehen, dass die  $CO$ -Moleküle ohne vorherige Anregung der Oberfläche fast ausschließlich mit dem Vanadylsauerstoff reagieren und als  $CO_2$  die Oberfläche verlassen. Insgesamt ist diese Reaktion aufgrund der relativ hohen Energiebarrieren aber unwahrscheinlich, was durch experimentelle Arbeiten bestätigt wird [124]. Experimentelle Energiebarrieren für die  $CO$ -Oxidation nach  $CO_2$  liegen bei 1.23, 1.11 und  $0.86 \text{ eV}$  [131–133]. Diese Experimente sind allerdings nicht an wohldefinierten  $V_2O_5(010)$ -Oberflächen durchgeführt worden.

Eine Oberflächenanregung (z.B. durch Photonen- oder Elektronenbeschuss), die hier durch die Singulett-Triplett-Anregung des Oberflächenclusters modelliert wird, verkleinert die Reaktionsbarriere an allen Reaktionsplätzen. Dabei ändert sich interessanterweise auch die Reihenfolge der Barrieren gegenüber dem Singulettzustand, während die Barrierenunterschiede aber nun deutlich kleiner sind. Die Reihenfolge ist im Triplettzustand

$$\Delta E(O(3)) < \Delta E(O(1)) \lesssim \Delta E(O(2)). \quad (8.12)$$

Die  $CO$ -Oxidation weist damit am  $O(3)$ -Platz die kleinste Barriere auf, während die Barrieren an den übrigen beiden Plätzen um etwa ein Viertel höher liegen, so dass durch Oberflächenanregungen ausgelöste  $CO$ -Oxidationsreaktionen am wahrscheinlichsten an  $O(3)$  stattfinden.

In [119,120] wurde die  $CO$ -Oxidation an deponierten  $V_2O_3$ -Nanopartikeln untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion erst nach der Anregung der Nanopartikel durch den Beschuss von LEED-Elektronen einsetzte. Darüberhinaus konnte anhand von Infrarotmessungen nachgewiesen werden, dass  $CO$  nicht mit den  $O(1)$ -Zentren, sondern mit  $O(2)$ - oder  $O(3)$ -Zentren zu  $CO_2$  oxidiert. Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Energiebarrieren bestätigen diesen Trend (mit  $O(3)$  als Reaktionsplatz), allerdings an einem etwas anderen physikalischen System.

Die hier gefundene Absenkung der Energiebarriere durch Oberflächenanregung ist auch in Übereinstimmung mit der photokatalytischen Aktivität, die für  $V_2O_5$ -Nanopartikel bei der  $CO$ -Oxidation zu  $CO_2$  experimentell nachgewiesen worden ist [125]. Die Autoren dieser Arbeit schließen aus ihren Ergebnissen, dass es einfach koordinierte Sauerstoffzentren sind, die mit  $CO$  reagieren. Dies ist im Widerspruch mit den vorliegenden Ergebnissen. Im nächsten Abschnitt wird sich allerdings ein alternativer Reaktionspfad für die  $CO_2$ -Bildung am  $O(1)$ -Platz ergeben, dessen Aktivierungsenergie kleiner als  $0.55 \text{ eV}$  ist.

## 8.2.2 $CO_3$ -Oberflächenspezies

Im letzten Abschnitt wurde die Reaktion eines  $CO$ -Moleküls aus der Gasphase mit einem einzelnen Oberflächensauerstoffzentrum untersucht. Man kann jedoch nicht ausschließen, dass das Kohlenmonoxidmolekül auch mit zwei Sauerstoffatomen gleichzeitig zu einem Karbonatkomplex reagiert. Die Bildung von Oberflächenkarbonatspezies wurde bereits in [124] als mögliche Wechselwirkung von  $CO$ -Molekülen mit der  $V_2O_5$ -Einkristalloberfläche erwähnt. Als Reaktionsplatz muss man nun Paare von Oberflächensauerstoffplätzen  $O(m)/O(n)$  angeben. Im Folgenden werden zunächst die

<sup>16</sup>Es ist zu beachten, dass die BSSE-Korrektur wegen (8.9) Energiebarrieren vergrößert, während sie Bindungsenergien verkleinert.

Gleichgewichtszustände der Karbonatspezies an den Reaktionsplätzen  $O(1)/O(1)$  und  $O(2)/O(3)$  untersucht. Daran anschließend beschäftigt sich Abschnitt 8.2.2.2 mit den Übergangszuständen, die beim Bilden der  $CO_3$ -Spezies und auch bei dessen Umwandlung in  $CO_2$  zu überwinden sind.

Fast alle Rechnungen in diesem Abschnitt basieren auf dem  $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster, bis auf die Berechnung der Übergangszustände an  $O(2)/O(3)$ , die am  $V_6O_{20}H_{10}$ -Cluster erfolgte.

### 8.2.2.1 Gleichgewichtszustände

Abbildung 8.24 zeigt die Gleichgewichtsgeometrien der  $CO_3$ -Spezies jeweils an den Plätzen  $O(1)/O(1)$  und  $O(2)/O(3)$ .<sup>17</sup>  $CO_3^{(1/1)}$  weist eine  $C_{2v}$ -Symmetrie auf, während  $CO_3^{(2/3)}$  keine höhere Punktsymmetrie besitzt. Die  $CO_3$ -Molekülebene ist parallel zur Oberflächennormalen ( $CO_3^{(1/1)}$ ) bzw. ihr gegenüber um  $27.5^\circ$  ( $CO_3^{(2/3)}$ ) geneigt. Sie lässt sich unter sehr geringem Energieaufwand zur Oberfläche hin (bzw. von der Oberfläche weg) neigen.

Eine Auflistung der geometrischen und elektronischen Parameter findet sich in Tabelle 8.16, verglichen mit entsprechenden Parametern des freien  $CO_3^-$ -Radikals in  $D_{3h}$ -Symmetrie.<sup>18</sup> Beide Oberflächenkarbonatspezies sind durch die Bindung an das Substrat gegenüber dem  $CO_3^-$ -Radikal deutlich verzerrt, so dass sich eine kurze und zwei lange  $CO$ -Bindungen ergeben. Sie entsprechen jeweils einer Doppel- und zwei Einfachbindungen. Im freien  $CO_3^-$  sind diese Bindungen resonant aufgeteilt, so dass seine  $CO$ -Bindungslänge zwischen diesen Werten liegt.

Die Inäquivalenz der  $CO$ -Bindungen macht sich auch in den Vibrationsfrequenzen der Oberflächenkarbonatspezies bemerkbar (siehe Tabelle 8.17), deren höchste Frequenzen ( $1708\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1837\text{ cm}^{-1}$ ) der Streckschwingung der  $CO$ -Doppelbindung und die nächsttieferen ( $951\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $909\text{ cm}^{-1}$  und  $820\text{ cm}^{-1}$ ) der  $CO$ -Einfachbindungen entsprechen. Die Vibrationsmoden, die zu Streckschwingungen des  $CO_3^-$ -Radikals gehören, sind davon deutlich verschieden.

Der Frequenzunterschied der Paare von Streckschwingungen bei etwa  $900\text{ cm}^{-1}$  hat verschiedene Ursachen. Das  $CO_3^{(1/1)}$  weist  $C_{2v}$ -Symmetrie auf, so dass die beiden  $O(1)C$ -Bindungen äquivalent sind. Daher tritt im Vibrationsspektrum eine rein symmetrische ( $a_1$ ) und eine rein asymmetrische Schwingung ( $b_1$ ) auf. Beim  $CO_3^{(2/3)}$  entsteht die Frequenzaufspaltung durch die Symmetrieinäquivalenz der  $O(2/3)C$ -Bindungen bzw. durch den Unterschied ihrer Bindungsstärken ( $p(O(2)C) > p(O(3)C)$ ). Folglich weist die  $O(2)C$ -Streckschwingung eine höhere Frequenz als die  $O(3)C$ -Schwingung auf. Die Frequenzen der  $CO$ -Streckschwingungen (der Oberflächenkarbonatspezies sowie von  $CO_3^-$ ,  $CO$  und  $CO_2$ ) verhalten sich ungefähr proportional zu den berechneten Bindungsordnungen  $p$ . Es gilt  $\omega \approx 900 \cdot p$  ( $\omega$  in  $\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>17</sup>Im Folgenden werden die beiden Oberflächenkarbonatspezies durch  $CO_3^{(1/1)}$  und  $CO_3^{(2/3)}$  unterschieden.

<sup>18</sup>In RHF-Rechnungen („Restricted Hartree-Fock“) wies das stabilste Isomer  $C_{2v}$ -Symmetrie auf. [134]

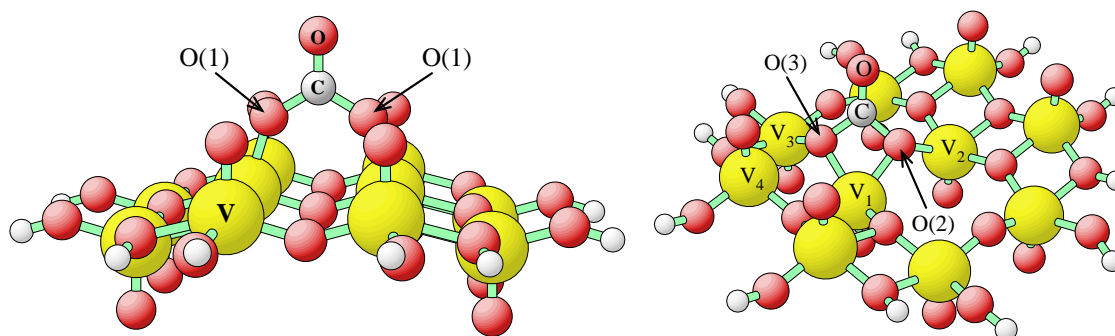


Abbildung 8.24: Gleichgewichtsgeometrien der Oberflächenkarbonatspezies an den Plätzen  $O(1)/O(1)$  ( $CO_3^{(1/1)}$ ) und  $O(2)/O(3)$  ( $CO_3^{(2/3)}$ ).

	$O(1)/O(1)$	$O(2)/O(3)$	$CO_3^-$ -Radikal
Sym.	$C_{2v}$	$C_1$	$D_{3h}$
$d(CO)$	2.30	2.27	2.45
$d(O(1)C)$	2.59	–	(2.45)
$d(O(2)C)$	–	2.63	(2.45)
$d(O(3)C)$	–	2.69	(2.45)
$d(VO(1))$	3.47	–	–
$d(V_{1,2}O(2))$	–	3.76, 3.88	–
$d(V_{1,3,4}O(3))$	–	3.80, 4.03, 4.51	–
$\Delta d(VO(1))$	0.47	–	–
$\Delta d(V_{1,2}O(2))$	–	0.39, 0.51	–
$\Delta d(V_{1,3,4}O(3))$	–	0.25, 0.48, 0.69	–
$\angle(OCO(1/2))$	120.8°	128.1°	120°
$\angle(OCO(3))$	–	126.9°	(120°)
$\angle(O(1/2)CO(1/3))$	118.4°	104.5°	(120°)
$\angle(CO_3, \hat{z})$	0.0°	27.5°	–
$q_{tot}(CO_3)$	–0.89	–1.29	1.00
$q(O)$	–1.01	–1.05	–1.03
$q(C)$	+2.03	+1.97	+2.10
$q(O(1))$	–0.96	–	–1.03)
$q(O(2))$	–	–1.10	–1.03)
$q(O(3))$	–	–1.12	–1.03)
$q(V_1)$	+1.99	+1.91	–
$q(V_2)$	–	+2.00	–
$q(V_3)$	–	+2.00	–
$q(V_4)$	–	+2.03	–
$p(CO)$	1.96	2.07	1.56
$p(O(1)C)$	1.05	–	(1.56)
$p(O(2)C)$	–	0.91	(1.56)
$p(O(3)C)$	–	0.80	(1.56)
$p(VO(1))$	0.70	–	–
$p(V_{1,2}O(2))$	–	0.41, 0.32	–
$p(V_{1,3,4}O(3))$	–	0.34, 0.26, 0.11	–
$E_B(CO) ^1X$	–0.01	–0.91	–
$E_B(CO) ^3X$	1.96	1.04	–

Tabelle 8.16: Geometrische und elektronische Struktur der Oberflächenkarbonatspezies an  $O(1)/O(1)$  und  $O(2)/O(3)$  im Vergleich mit einem freien  $CO_3^-$ -Radikal (Bader-Ladungen  $q$ , Bindungsordnungen  $p$ ). Zu  $V_n$ ,  $n = 1, \dots, 4$  siehe Abbildung 8.24. Die Bindungsenergien  $E_B$  (in  $eV$ ) enthalten noch keine BSSE- und Nullpunktkorrektur. Die korrigierten Energien lassen sich Tabelle 8.17 entnehmen. Längen sind in *Bohr* angegeben.



	$O(1)/O(1)$			$O(2)/O(3)$		$CO_3^-$ -Radikal	
	$C_{2v}$			$C_1$		$D_{3h}$	
$\omega [cm^{-1}]$	W	$b_2$	35	W	99	–	
	W	$b_1$	184	W/D	119	–	
	W	$b_2$	199	R/D	227	–	
	R	$a_2$	208	R/D	289	–	
	W	$b_1$	298	S'/D	358	–	
	S'	$a_1$	359	S'	432	–	
	B	$a_1$	594	B/D	594	B	$e'$ 454
	B/S'	$b_1$	695	B	662	B	$e'$ 454
	B	$b_2$	708	B	738	B	$a_2''$ 784
	S	$b_1$	925	S	820	S	$a_1'$ 1036
	S	$a_1$	951	S	909	S	$e'$ 1318
	S	$a_1$	1708	S	1837	S	$e'$ 1318
$\Delta E^{BSSE}(CO) {}^1X$	–0.16			–0.24		–	
$\Delta E^{ZPC}(CO) {}^1X$	–0.14			–0.13		–	
$E_B^{korr.}(CO) {}^1X$	–0.31			–1.29		–	
$E_B^{korr.}(CO) {}^3X$	1.66			0.67		–	

Tabelle 8.17: Vibrationsfrequenzen der Oberflächenkarbonatspezies im Vergleich mit Schwingungsfrequenzen von freiem  $CO_3^-$ . Die Frequenzen sind nach der Größe sortiert. S =  $CO$ -Streckschwingung, S' =  $VO$ -Streckschwingung, B =  $OCO$ -Biegeschwingung, W = Wiegeschwingung, R = eingeschränkte Rotation, D =  $VOV$ -Deformationsschwingung. Bei den Schwingungen ab  $700 cm^{-1}$  sind  $VO$ -Beiträge nicht mehr angegeben. Die letzten drei Zeilen enthalten die BSSE- und Nullpunktskorrektur  $\Delta E^{BSSE}$  bzw.  $\Delta E^{ZPC}$  und die entsprechend korrigierte Bindungsenergie  $E_B^{korr.}$  (vgl. Tab. 8.16). Energien sind in  $eV$  angegeben.

Die Frequenzen bei etwa  $1800 cm^{-1}$  stimmen mit experimentellen Vibrationsfrequenzen von  $CO_3$ -Oberflächenspezies auf  $ZrO_2$  überein, die in einer Brückenposition zwischen zwei  $ZrO$ -Gruppen adsorbiert ist [135–137]. Fisher und Bell schlagen einen Mechanismus der Methanolsynthese aus  $CO_2$  und  $H_2$  auf  $Cu/ZrO_2$ -Katalysatoren mit einem  $CO_3$  am Brückenplatz als Zwischenprodukt vor [138], der zu  $HCO_3$  weiterreagiert.<sup>19</sup>

Auch die Frequenzen der drei  $CO_3$ -Biegeschwingungen weichen recht deutlich vom freien  $CO_3^-$ -Radikal ab. Die Frequenzen von  $CO_3^{(1/1)}$  und  $CO_3^{(2/3)}$  stimmen jedoch gut überein. Alle übrigen Frequenzen sind (überwiegend) auf Schwingungen des Adsorbats gegen das Substrat zurückzuführen, die beim freien  $CO_3^-$  natürlich nicht auftreten können.

Die Oberflächenkarbonatspezies unterscheiden sich in ihrer chemischen Bindung an die Oberfläche. Während das  $CO_3^{(1/1)}$  mit zwei  $VO$ -Bindungen an zwei Vanadiumplätze gebunden ist, ist  $CO_3^{(2/3)}$  mit fünf  $VO$ -Bindungen zu vier Vanadiumplätzen koordiniert ( $V_1$  bis  $V_4$  in Abbildung 8.24). Die  $VO$ -Bindungsordnungen sind im ersten Fall größer ( $p = 0.70$ ) als im zweiten Fall ( $p = 0.10$  bis  $0.41$ ). Die Summen der  $VO$ -Bindungsordnungen sind jedoch fast identisch (1.40 und 1.43). Im Gegensatz zu den in Abschnitt 8.2.1 diskutierten Oberflächenkohlendioxidspezies sind die Oberflächenkarbonatspezies also durch starke, kovalente  $VO$ -Bindungen an die Oberfläche gebunden. Entsprechend hoch sind auch die Vibrationsfrequenzen, die auf Schwingungen der  $CO_3$ -Spezies gegen die Oberfläche zurückzuführen sind. In Tabelle 8.17 sind dies alle die Einträge, für die es keine Schwingung des  $CO_3^-$ -Radikals gibt. Natürlich lassen sich die Frequenzen nicht ein-

<sup>19</sup> $CO_3$  liegt auf Metalloxiden jedoch häufiger in einer zweizähligen Geometrie (bidentat) vor, bei der es mit zwei Sauerstoffatomen zu einem Metalatom koordiniert ist. Die  $CO_3$ -Spezies an  $O(2)/O(3)$  sieht dieser Geometrie ähnlich, da beide Sauerstoffplätze zu demselben Vanadiumzentrum ( $V_1$ ) koordiniert sind. Die  $VO(n)$ -Bindungen zu  $V_2$  und  $V_3$  werden aber nicht „gekapp“t. Daher entspricht die Spezies offenbar eher dem  $CO_3$  an einem Brückenplatz, wie die Frequenz der  $CO$ -Streckschwingung zeigt, die bei einem zweizähligen gebundenen  $CO_3$  bei etwa  $1330$  und  $1560 cm^{-1}$  zu finden wäre [139].

	$O(1)/O(1)$	$O(2)/O(3)$
$\Delta Q$	-0.28	-0.73
$q(V_{(1,2,3,4)})$	-0.12	-0.20, -0.11, -0.12, -0.10
$q(X)$	-0.02	-0.07
$\Delta q(V)/\Delta Q$	$\approx 85\%$	$\approx 75\%$

Tabelle 8.18: Aufteilung des Ladungstransfers  $\Delta Q$  auf benachbarte Vanadiumplätze bei der Bildung von Oberflächenkarbonat durch CO-Oxidation.  $\Delta q(X)$  gibt zum Vergleich die nächstgrößere Ladungsdifferenz an.

deutig aufteilen. So gibt es zum Beispiel in den Vibrationen zwischen  $600$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  deutliche Anteile von VO-Schwingungen (Streck- bzw. Deformationsschwingung). (Die Schwingungstypen S, D usw. in Tabelle 8.17 können den Schwingungen nicht exakt zugeordnet werden und sollen hier nur zur Unterscheidung und besseren Einordnung dienen. Eine exakte Einordnung ist nur in irreduzible Darstellungen möglich.) Die kleinsten Vibrationsfrequenzen bei  $35$  und  $99\text{ cm}^{-1}$  entsprechen jeweils einer „Flatterbewegung“ der  $CO_3$ -Molekülebene, was den bereits erwähnten geringen Kraftaufwand illustriert, der beim Neigen der Molekülebene auftritt. Beim  $CO_3^{(1/1)}$  erfolgt die Vibration senkrecht zur Oberflächennormalen, während sie beim  $CO_3^{(2/3)}$  eine Komponente in Richtung der Oberflächennormalen besitzt. Deswegen liegt die Vibrationsfrequenz beim  $CO_3^{(2/3)}$  höher.

Die Gesamtladung der Oberflächenkarbonatspezies beträgt etwa eine Elementarladung, was den Vergleich mit dem einfach negativ geladenen  $CO_3^-$ -Radikal motiviert. Der Ladungstransfer während der Reaktion berechnet sich aus der Differenz der Gesamtladung des entstehenden  $CO_3$  und der Einzelladungen von  $O(1)$  (bzw.  $O(2)$  und  $O(3)$ ) auf der reinen Oberfläche. Bei der Reaktion zu  $CO_3^{(1/1)}$  wird nur wenig Ladung  $\Delta Q = -0.28$  übertragen. Der Ladungsfluss, der bei der Reaktion an  $O(2)/O(3)$  stattfindet, ist größer und beträgt  $\Delta Q = -0.73$ . Die Aufteilung dieses Ladungstransfers auf die Clusteratome lässt sich Tabelle 8.18 entnehmen. Der Ladungsübertrag erfolgt zum größten Teil auf die benachbarten Vanadiumzentren, die dadurch reduziert werden. Bei der Reaktion an  $O(2)/O(3)$  wird das Vanadiumatom  $V_1$  am stärksten reduziert, da es zweifach an das  $CO_3^{(2/3)}$  gebunden ist.

Das Oberflächenkarbonat ist sowohl im Triplettzustand als auch im Singulettzustand stabil, wobei der Triplettzustand jeweils den Grundzustand darstellt. Seine Gesamtenergie liegt etwa  $0.25\text{ eV}$  ( $CO_3^{(1/1)}$ ) bzw.  $0.36\text{ eV}$  ( $CO_3^{(2/3)}$ ) unterhalb derjenigen des Singulettzustandes.<sup>20</sup> Die optimierten Geometrien und die Vibrationsfrequenzen (alle reellwertig) in Singulett- und Triplettzustand sind dabei fast identisch. Der Singulettzustand kann hier also als Zwischenzustand während der  $CO_3$ -Bildung auf der Singulett-Energiefläche angesehen werden, der ohne wesentliche Geometrieänderungen in den Triplettzustand übergehen kann.

Trotz der starken Oberflächenbindung sind die Bindungsenergien ähnlich denjenigen der  $CO_2$ -Bildung (siehe Abschnitt 8.2.1). Wenn die Reaktion vom Grundzustand ausgeht (Singulett), verläuft sie an beiden Reaktionsplätzen endotherm (metastabiler Endzustand, vgl.  $^1X$ -Werte in Tab. 8.20). Geht der Reaktion eine Oberflächenanregung voraus, die hier durch die Singulett-Triplett-Anregung des Oberflächenclusters modelliert wird, vergrößern sich die Bindungsenergien um die Anregungsenergie ( $1.96\text{ eV}$ ). Dann sind die Reaktionen exotherm (stabiler Endzustand, vgl.  $^3X$ -Werte in Tab. 8.20). Die Bindungsenergien an  $O(1)/O(1)$  liegen um etwa  $1\text{ eV}$  oberhalb derjenigen an  $O(2)/O(3)$ .

<sup>20</sup>Die Bindungsenergien in den Tabellen 8.16 und 8.17 beziehen sich stets auf die Triplett-Grundzustandsenergie der Oberflächenkarbonatspezies  $E_{tot}(^3X, V_2O_5 - CO_3)$ , wobei entweder die Singulett-Grundzustandsenergie  $E_{tot}(^1X, V_2O_5/CO)$  oder die Energie  $E_{tot}(^3X, V_2O_5/CO)$  des Triplettzustands (als erster angeregter Zustand) der getrennten Systeme (Oberflächencluster und CO) als Referenz verwendet wurden. Bei den hier diskutierten Energiedifferenzen handelt es sich aber um die Differenz  $E_{tot}(^1X, V_2O_5 - CO_3) - E_{tot}(^3X, V_2O_5 - CO_3)$ .

## 8.2.2.2 Übergangszustände

**Bildung der  $\text{CO}_3$ -Spezies** In diesem Abschnitt werden die Energiebarrieren bestimmt, die zur Bildung der Oberflächenkarbonatspezies durch  $\text{CO}$ -Oxidation aufgebracht werden müssen. Ausgehend von der Formel 8.9 ist dazu die Kenntnis der Übergangszustände nötig. Diese konnten sämtlich mithilfe der Pseudo-NR-Methode (siehe Abschnitt 5.4) gefunden werden. Die Geometrieoptimierung erfolgte dabei unter der Annahme der Punktsymmetrie der Gleichgewichtszustände, nämlich  $C_{2v}$  und  $C_1$ , so dass die Übergangszustände im ersten Fall in einem vierdimensionalen Raum und im zweiten Fall in einem zwölfdimensionalen Raum lokalisiert werden konnten.

In Tabelle 8.19 sind die geometrischen Daten der optimierten Übergangszustände zusammen mit den Energiebarrieren im Singulett- und Triplettzustand angegeben. Der Triplettzustand dient hier wieder als Modell für eine angeregte Oberfläche. In die Triplett-Energiebarrieren wurden die BSSE- und Nullpunktkorrekturen eingerechnet.

Wie schon bei der  $\text{CO}_2$ -Bildung führt die Singulett-Triplett-Anregung des Clusters auch hier zu einer deutlichen Barrierenverkleinerung. Die Barrierendifferenz beläuft sich beim  $\text{CO}_3^{(2/3)}$  auf rund  $2\text{ eV}$ , was der Anregungsenergie entspricht, und beim  $\text{CO}_3^{(1/1)}$  mit  $1.8\text{ eV}$  knapp darunter. Insgesamt ist somit die  $\text{CO}$ -Oxidation zu  $\text{CO}_3$  an  $O(1)/O(1)$  wahrscheinlicher als an  $O(2)/O(3)$ .

In den Übergangszustandgeometrien befindet sich das  $\text{CO}$  etwa mittig zwischen den beiden Oberflächensauerstoffplätzen (siehe Tab. 8.19). Die  $O(n)C$ -Abstände ( $n = 1, 2, 3$ ) sind dabei deutlich größer als der  $\text{CO}$ -Abstand. Die Atompositionen des adsorbierenden  $\text{CO}$  sowie der Oberflächensauerstoffzentren liegen ungefähr auf einer Ebene (exakt bei  $O(1)/O(1)$ ). Beim  $O(2)/O(3)$ -Platz ist das  $\text{CO}$ -Molekül gegenüber der von den drei Sauerstoffatomen  $O$ ,  $O(2)$  und  $O(3)$  aufgespannten Ebene etwas verkippt (siehe  $\alpha$  in Tabelle 8.19). Die Abweichung von einer senkrechten Annäherung des  $\text{CO}$ -Moleküls wurde bereits bei der  $\text{CO}_2$ -Bildung festgestellt. Im Triplett ist der Kippwinkel größer als im Singulett, was mit den Ergebnissen zur  $\text{CO}_2$ -Bildung an  $O(1)$  und  $O(2)$  im Einklang ist. Auch die interatomaren Abstände sind in Singulett- und Triplettzustand verschieden. Wie bei der  $\text{CO}_2$ -Bildung an  $O(1)$  und  $O(2)$ , muss das  $\text{CO}$ -Molekül im Singulettzustand

	$O(1)/O(1)$		$O(2)/O(3)$	
	$(^1X)$	$(^3X)$	$(^1X)$	$(^3X)$
$d(\text{CO})$	2.23	2.18	2.21	2.22
$d(O(1)C)$	3.18	4.43	–	–
$d(O(2)C)$	–	–	3.36	3.46
$d(O(3)C)$	–	–	3.12	3.21
$d(\text{VO}(1))$	3.24	3.08	–	–
$d(V_{1,2}O(2))$	–	–	3.62, 3.70	3.55, 3.58
$d(V_{1,3,4}O(3))$	–	–	3.77, 3.86, 4.11	3.76, 3.76, 4.05
$\Delta d(\text{VO}(1))$	0.24	0.09	–	–
$\Delta d(V_{1,2}O(2))$	–	–	0.25, 0.33	0.19, 0.22
$\Delta d(V_{1,3,4}O(3))$	–	–	0.22, 0.31, 0.29	0.21, 0.21, 0.23
$\alpha$	$0^\circ$	$0^\circ$	$10.6^\circ$	$17.5^\circ$
$\Delta E$	2.03	0.26	2.64	0.63
$\Delta E^{BSSE}$	–	+0.11	–	+0.21
$\Delta E^{ZPC}$	–	-0.02	–	+0.01
$\Delta E^{korr.}$	–	0.35	–	0.85

Tabelle 8.19: Geometrische Struktur der bei der Bildung von Oberflächenkarbonat auftretenden Übergangszuständen an den Plätzen  $O(1)/O(1)$  und  $O(2)/O(3)$  sowie im Singulett- und Triplettzustand. Der Winkel  $\alpha$  bezeichnet den Winkel zwischen der  $\text{CO}$ -Bindung und der Ebene, die von  $O$  und den beiden  $O(1)$ - bzw. den  $O(2)$ - und  $O(3)$ -Plätzen aufgespannt wird. BSSE- und Nullpunktkorrektur der Energiebarrieren  $\Delta E$  führt zu den korrigierten Barrieren  $\Delta E^{korr.}$ . Alle Längen sind in *Bohr* und Energien in *eV* angegeben.

$O(1)/O(1)$			$O(2)/O(3)$			
$(^1X)$		$(^3X)$	$(^1X)$		$(^3X)$	
$a_1$	$i\cdot 555 \rightarrow CO_3^{(1/1)}$	$a_1$	$i\cdot 178 \rightarrow CO_3^{(1/1)}$	$i\cdot 688 \rightarrow CO_2^{(2)(3)}$	$i\cdot 336 \rightarrow CO_2^{(2)(3)}$	
$b_1$	$i\cdot 465 \rightarrow CO_2^{(1)}$	$b_2$	$i\cdot 146$ Biegeschw.	$i\cdot 245 \rightarrow CO_3^{(1/1)}$	$i\cdot 273 \rightarrow CO_3^{(1/1)}$	
$a_2$	$i\cdot 199$ $O(1)$ -Def.	$b_1$	$i\cdot 33$ Wiegeschw.	80	134	
$b_2$	$i\cdot 101$ Biegeschw.	$b_2$	$i\cdot 6$ Wiegeschw.	148	153	
$b_2$	32	$b_2$	161	186	222	
$b_2$	161	$a_2$	162	270	257	
$b_1$	184	$b_1$	178	311	352	
$a_1$	314	$a_1$	222	435	433	
$b_1$	366	$b_1$	309	517	466	
$a_1$	625	$b_2$	686	614	586	
$b_1$	768	$a_1$	719	620	603	
$a_1$	1866	$a_1$	1985	1924	1878	

Tabelle 8.20: Nach der Größe geordnete Vibrationsfrequenzen (in  $eV$ ) der Übergangszustandgeometrien in der Reaktion zu Oberflächenkarbonat in Singulett- und Triplettzustand an den beiden Reaktionsplätzen  $O(1)/O(1)$  und  $O(2)/O(3)$ . Eine Charakterisierung der Vibrationsmoden mit imaginären Frequenzen ist ebenfalls angegeben: Reaktionskanäle mit einem Pfeil und dem Endprodukt und die übrigen imaginären Moden mithilfe der üblichen Klassifikation von realen Schwingungen. Die Bezeichnung  $CO_2^{(m)(n)}$  bedeutet hier  $CO_2^{(m)}$  oder  $CO_2^{(n)}$ .

näher an den Adsorptionsplatz heran, um die Reaktionsbarriere zu überwinden. Gleichzeitig sind auch die  $VO(n)$ -Bindungen stärker gestreckt als im Triplett-Übergangszustand.

Besonders groß ist der Geometrieunterschied am  $O(1)/O(1)$ -Platz, bei dem sich der  $O(1)C$ -Abstand zwischen den Multiplettzuständen um mehr als  $1 \text{ Bohr}$  unterscheidet. Die  $VO(1)$ -Bindungslängenänderung beträgt im Singulett-Übergangszustand das 2- bis 3-fache gegenüber dem Triplettzustand. Die Übergangszustandgeometrien am  $O(2)/O(3)$ -Platz weisen qualitativ die gleichen Unterschiede zwischen Singulett- und Triplettzustand auf, die jedoch deutlich kleiner sind als am  $O(1)/O(1)$ -Platz. Die  $O(2/3)C$ -Bindungen erfahren im Triplettzustand eine Bindungstreckung von rund  $0.2 \text{ Bohr}$ . Im Singulettzustand sind sie um weitere  $0.1 \text{ Bohr}$  länger.

Um die lokale Topologie des Übergangszustandes zu sondieren, wurden wieder Vibrationsanalysen am Übergangszustand durchgeführt. Die Vibrationsanalyse gestaltete sich beim Triplett-Übergangszustand am  $O(1)/O(1)$ -Platz als schwierig. Die Rechnungen der verzerrten Geometrien (siehe Abschnitt 5.3 zur Implementierung der Vibrationsanalyse) zeigten ein schlechtes Konvergenzverhalten, so dass die hier gezeigten Schwingungsfrequenzen nicht ganz verlässlich sind. Die übrigen Rechnungen waren dagegen unproblematisch.

Tabelle 8.20 zeigt eine Übersicht über die Vibrationsfrequenzen an den Übergangszuständen in Singulett- und Triplettzustand. Die Vibrationsmoden mit den größten imaginären Frequenzen zeigen jeweils in die Richtung des wahrscheinlichsten Reaktionspfades. Am  $O(1)/O(1)$ -Platz ist dies die Reaktion zum Oberflächenkarbonat. An  $O(2)/O(3)$  jedoch wird stattdessen  $CO_2$  gebildet, entweder mit dem  $O(2)$ - oder dem  $O(3)$ -Platz. Der Reaktionspfad, der zur Bildung des Karbonats führt, ist jeweils mit den kleineren, imaginären Vibrationsfrequenzen verbunden. Auch im Singulett-Übergangszustand an  $O(1)/O(1)$  gehört die zweitgrößte imaginäre Frequenz zur  $CO_2$ -Bildung. Dies ist jedoch im Triplett-Übergangszustand nicht der Fall. Dort existiert nur ein Reaktionskanal, der zur  $CO_3^{(1/1)}$ -Bildung führt. (Die mit den imaginären Moden der Reaktion zu  $CO_2^{(1)}$  verwandte  $b_1$ -Mode besitzt die reelle Frequenz  $309 \text{ cm}^{-1}$ .)

Der Singulett-Übergangszustand an  $O(1)/O(1)$  sowie die Übergangszustände an  $O(2)/O(3)$  sind als alternative Übergangszustände für die  $CO_2$ -Bildung anzusehen. Die hier berechneten Energiebarrieren (siehe Tabelle 8.19) sind jedoch nur in einem Fall niedriger als die niedrigsten in Tabelle 8.15, und zwar für die  $CO_2$ -Bildung am  $O(2)$ -Platz (von  $2.80 \text{ eV}$  auf  $2.64 \text{ eV}$ ). Der geringe

Unterschied von  $0.16 \text{ eV}$  könnte jedoch auch auf die Verwendung eines kleineren Oberflächenclusters oder auf die Verwendung unterschiedlicher Methoden (Potentialhyperfläche und Pseudo-NR) zurückzuführen sein. Die qualitative Interpretation der Ergebnisse in Abschnitt 8.2.1.2 zu den Übergangszuständen der  $\text{CO}_2$ -Bildung ändert sich dadurch nicht.

Das Auftauchen von alternativen Reaktionspfaden bedeutet allerdings, dass die Bildung von  $\text{CO}_3$  unwahrscheinlich ist, da die Oberflächenkarbonatspezies offenbar nur gebildet werden kann, wenn die Reaktion entlang eines Reaktionspfades abläuft, der über einen „Berg“ (d. h. ein Maximum in zwei Dimensionen) der Energiefläche führt. Eine Reaktion zu  $\text{CO}_3$  kann also nur in Gang gesetzt werden, wenn das sich nähernde  $\text{CO}$ -Molekül nicht nur genügend Energie besitzt, sondern sich den beiden Oberflächenplätzen auch möglichst zentral nähert.

Wie bereits erwähnt, gelten diese Einschränkungen *nicht* für die Reaktion an  $O(1)/O(1)$  im Triplettzustand, da sich hier kein alternativer Reaktionskanal in Richtung  $\text{CO}_2$ -Bildung ergibt. In diesem Fall ist auch gerade die Reaktionsbarriere am niedrigsten. Die Ergebnisse weisen also darauf hin, dass die Oberflächenkarbonatspezies bevorzugt an zwei benachbarten  $O(1)$ -Plätzen entsteht und zwar nur dann, wenn die Oberfläche elektronisch angeregt worden ist. Letzteres ergibt sich nicht nur aus der geringeren Energiebarriere im Triplettzustand, sondern auch aus dem zusätzlichen Reaktionspfad zum  $\text{CO}_2$  im Singulettzustand, der die Reaktion zum  $\text{CO}_3^{(1/1)}$  unwahrscheinlich macht.

Am  $O(1)/O(1)$ -Platz tauchen neben den mit den Reaktionskanälen verbundenen, imaginären Frequenzen noch weitere imaginäre Frequenzen auf, die darauf hinweisen, dass der vorliegende Übergangszustand noch nicht die kleinst mögliche Energiebarriere aufweist. Die  $b_2$ -Frequenzen bei  $i \cdot 101 \text{ cm}^{-1}$  und  $i \cdot 146 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen dabei einem Ausweichen des  $\text{CO}$ -Moleküls aus der  $xz$ -Ebene. Auch hier scheint eine Annäherung des  $\text{CO}$ -Moleküls mit geneigter Molekülachse also energetisch günstiger zu sein. Die Absolutwerte dieser Frequenzen sind jedoch recht gering, so dass eine signifikante Barrierenverkleinerung nicht zu erwarten ist. Der geringe  $\text{CO}$ -Neigungswinkel in den Übergangszuständen von  $O(2)/O(3)$  weist ebenfalls darauf hin. Die entsprechenden Neigungswinkel bei der  $\text{CO}_2$ -Bildung (siehe Tab. 8.15) sind deutlich größer.

Die imaginäre  $a_2$ -Mode im Singulett-Übergangszustand ist ebenfalls eine Ausweichbewegung. In diesem Fall bewegen sich die  $O(1)$ -Plätze zu beiden  $y$ -Richtungen weg. Die „Wiegeschwingungen“ am  $O(1)/O(1)$ -Platz mit den fast verschwindenden imaginären Frequenzen könnten auch ein Ergebnis des schlechten Konvergenzverhaltens der Triplett-Rechnungen sein.

**Umwandlung von  $\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$**  Ausgehend von der Oberflächenkarbonatspezies an den  $O(1)$ -Plätzen stellt sich die Frage, ob diese durch  $O(1)C$ -Bindungsbruch zu einem  $\text{CO}_2$  übergehen kann, das dann an einem der  $O(1)$ -Plätze gebunden ist. In Abschnitt 8.2.1.1 wurde diese  $\text{CO}_2$ -Oberflächenspezies am  $O(1)$ -Platz eingehend diskutiert. Wegen der Ergebnisse des letzten Ab-

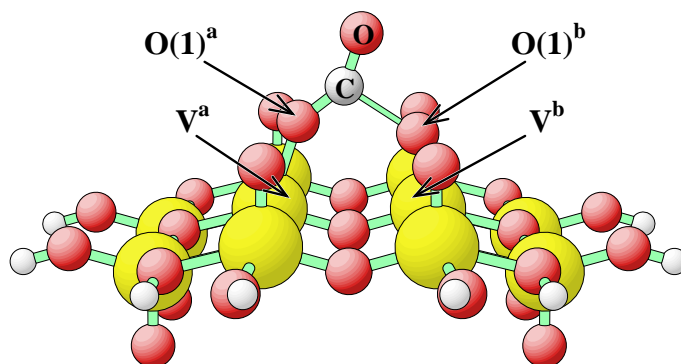


Abbildung 8.25: Übergangszustandgeometrie der Reaktion  $\text{CO}_3^{(1/1)} \rightarrow \text{CO}_2^{(1)} + O(1)$ .

	$CO_3^{(1/1)}$	TS	$CO_2^{(1)}$	
	$C_{2v}$	$C_s$	$C_s$	
			neu	alt
$d(CO)$	2.30	2.24	2.22	2.22
$d(O(1)^a C)$	2.59	2.35	2.25	2.25
$d(O(1)^b C)$	2.59	3.55	6.27	6.38
$d(V^a O(1)^a)$	3.47	3.80	4.09	4.09
$d(V^b O(1)^b)$	3.47	3.15	3.03	3.00
$\Delta d(V^a O(1)^a)$	0.46	0.79	1.08	1.08
$\Delta d(V^b O(1)^b)$	0.46	0.14	0.02	–
$a'$	184	<i>i</i> ·343	73	67
	298	172	130	127
	359	254	190	189
	594	326	244	–
	695	495	584	585
	925	794	871	–
	951	1229	1328	1329
$a''$	1708	2063	2382	2384
	35	58	38	33
	199	148 <sup>†</sup>	161	163
	208	138	196	–
	708	613	577	573
$E$	–0.30	0.00	–0.41	–0.42
$\Delta E^{BSSE}$	+0.16	+0.16	+0.13	
$\Delta E^{ZPC}$	+0.14	+0.10	+0.14	
$E^{korr.}$	0.00	0.26	–0.14	–0.15

Tabelle 8.21: Geometrische und vibronische Parameter der Edukt- (links) und Produktseite (rechts) sowie des Übergangszustandes (Mitte) und deren Gesamtenergien bezogen auf die korrigierte Energie von  $CO_3^{(1/1)}$ . Die Vibrationsmoden von  $CO_3^{(1/1)}$  wurden in die irreduziblen Darstellungen von  $C_s$  eingeordnet, um einen Vergleich zu ermöglichen. Längen sind in *Bohr*, Frequenzen in  $cm^{-1}$  und Energien in *eV* angegeben. Die Rechnungen zu  $CO_2$  sind unter Einbeziehung von  $O(1)^b$  erneut durchgeführt worden (neu). In der letzten Spalte sind zum Vergleich die ursprünglichen Werte mit fixiertem  $O(1)^b$  aus Tab. 8.6 angegeben (alt).

<sup>†</sup> Diese Frequenz konnte wegen numerischer Probleme nicht mit der Standardmethode berechnet werden. Sie wurde mit einem kubischen Fit an Gesamtenergien von Einzelrechnungen entlang der berechneten Mode bestimmt.

schnittes ist nur der Triplettzustand von Belang, der der elektronische Grundzustand sowohl der  $CO_3^{(1/1)}$  als auch der  $CO_2^{(1)}$ -Spezies ( $CO_2$  am  $O(1)$ -Platz) ist.

Um zu überprüfen, ob die  $CO_2$ -Bildung über den Umweg einer Karbonatbildung möglich ist, musste der Übergangszustand  $TS$  der Reaktion  $CO_3^{(1/1)} \xrightarrow{TS} CO_2^{(1)} + O(1)$  gefunden werden. Dies gelang mit der Pseudo-NR-Methode. Die gefundene Übergangszustandgeometrie ist in Abbildung 8.25 dargestellt. Die Parameter der geometrischen und vibronischen Struktur sowie die Energien bezogen auf  $CO_3^{(1,1)}$  finden sich in Tabelle 8.21 verglichen mit entsprechenden Werten von  $CO_3^{(1/1)}$  und  $CO_2^{(1)}$ . Für diesen Vergleich war eine Neuberechnung der optimierten  $CO_2^{(1)}$ -Geometrie unter Einbeziehung des benachbarten  $O(1)$ -Platzes nötig. Dies führte jedoch nicht zu nennenswerten Änderungen der Adsorptionsenergie, Gesamtenergie oder Vibrationseigenschaften (vergleiche dazu die letzten beiden Spalten in Tabelle 8.21). Die  $V^b O(1)^b$ -Bindungslänge ändert sich z.B. nur um 0.02 *Bohr* gegenüber einer Rechnung ohne  $CO_2^{(1)}$ .

Die Bindungslängen im Übergangszustand liegen stets zwischen den entsprechenden Bindungs-

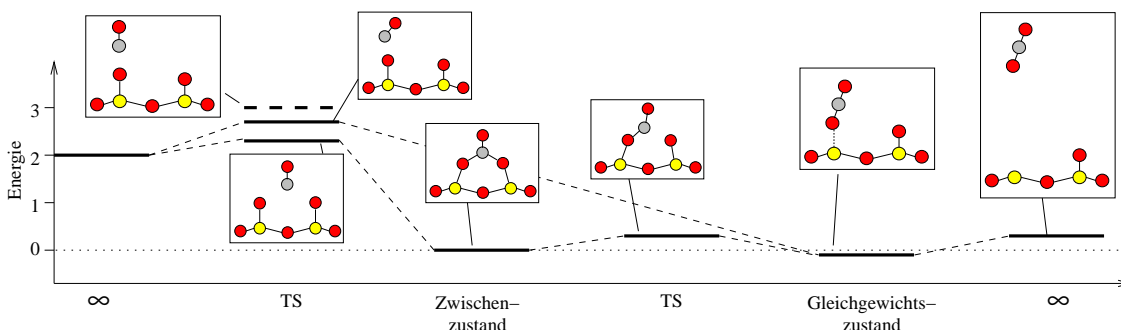
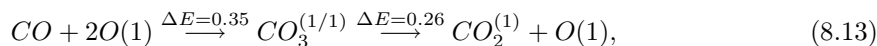


Abbildung 8.26: Energiediagramm der  $CO$ -Oxidation am  $O(1)$ -Platz. Es sind nur die Triplett-Reaktionspfade der Reaktionen  $CO + O(1) \rightarrow CO_1^{(1)}$  und  $CO + 2O(1) \rightarrow CO_3^{(1,1)} \rightarrow CO_2^{(1)} + O(1)$  eingezeichnet (vergleiche dazu Abbildung 8.21). Als Referenz ist wieder die Energie des Übergangszustandes bei senkrechter  $CO$ -Annäherung als gestrichelte Linie angegeben. Energieachse in  $eV$ .

längen in  $CO_3^{(1,1)}$  und  $CO_2^{(1)}$ . Bei den Vibrationsfrequenzen am Übergangszustand ist das nur für einen Teil der Vibrationsmoden der Fall, da sich mit der Änderung der Bindungsverhältnisse auch die Vibrationsmoden ändern, deren Frequenzen dann nicht mehr eindeutig miteinander verglichen werden können. Die Tatsache, dass einige der Vibrationsfrequenzen am Übergangszustand über ein Minimum gehen reflektiert die instabile Bindungssituation im Übergangszustand.

Die Energiebarriere ist mit  $0.26 \text{ eV}$  recht niedrig (und weit unterhalb der Bindungsenergie bei der  $CO_2$ - oder  $CO_3$ -Bildung), so dass man annehmen kann, dass Oberflächenkarbonatspezies keine lange Lebensdauer haben und sehr bald mit einem benachbarten  $O(1)$  zu  $CO_2$  weiterreagieren. Damit ist ein alternativer Reaktionspfad,



für die  $CO_2$ -Bildung am  $O(1)$ -Platz gefunden worden mit einer geringeren Aktivierungsenergie als die niedrigste Energiebarriere bei der direkten Reaktion  $CO + O(1) \rightarrow CO_2^{(1)}$  ( $\Delta E = 0.55 \text{ eV}$ ) (vergleiche dazu die Abbildungen 8.26 und 8.21). Die Energiebarriere für die „Umweg“-Reaktion ist das Maximum der Energiebarrieren beider Reaktionen, also  $\Delta E = 0.35 \text{ eV}$ .

Mit diesem neuen Wert für die Energiebarriere am  $O(1)$ -Platz ergibt sich anstelle von (8.12) nun eine andere Reihenfolge der Aktivierungsenergien für die Bildung von  $CO_2$ , nämlich

$$\Delta E(O(1)) < \Delta E(O(3)) < \Delta E(O(2)). \quad (8.14)$$

Diese veränderte Reihenfolge steht im Widerspruch zu der in [119] postulierten bevorzugten Reaktion an zweifach oder dreifach koordinierten Sauerstoffplätzen. Nun bedingt der neue Reaktionspfad jedoch die gleichzeitige Wechselwirkung des  $CO$ -Moleküls mit zwei benachbarten  $O(1)$ -Plätzen. Diese Wechselwirkung sollte weit mehr von der Oberflächenstruktur abhängig sein als die Wechselwirkung mit nur einem Oberflächensauerstoff, so dass den  $CO$ -Molekülen dieser Reaktionspfad auf  $V_2O_3$ -Nanopartikel womöglich nicht offensteht. In photokatalytischen Experimenten an  $V_2O_5$ -Nanopartikeln, die in ihrer Oberflächenbeschaffenheit der  $V_2O_5$ -Einkristalloberfläche näher sein sollten, wurden dagegen Hinweise für eine bevorzugte Wechselwirkung mit  $O(1)$ -Plätzen gefunden [125], was mit den vorliegenden theoretischen Untersuchungen verträglich ist.<sup>21</sup>

Die Reaktion  $CO_3^{(1/1)} \rightarrow CO_2^{(1)} + O(1)$  verläuft von einem metastabilen Zustand über den Übergangszustand in einen stabilen Zustand. Für eine solche Reaktion gilt in harmonischer Näherung

<sup>21</sup>Die im Experiment gefundene Vergrößerung der  $VO(1)$ -Bindungslänge im angeregten Triplettzustand konnte im Rahmen der vorliegenden theoretischen Untersuchungen zwar bestätigt werden. Die berechnete Bindungslängenänderung liegt mit  $0.01 \text{ Bohr}$  jedoch deutlich unterhalb des experimentellen Wertes von  $0.23 \text{ Bohr}$ .

die RRKM-Beziehung (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) der Übergangszustandtheorie:

$$k = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=1}^{n_f} \omega_i^{MS}}{\prod_{i=1}^{n_f-1} \omega_i^{TS}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8.15)$$

(vgl. dazu Gleichung (8.8)) [129]. Dabei sind  $\omega_i^{MS}$  und  $\omega_i^{TS}$  die Vibrationsfrequenzen des metastabilen Zustandes bzw. des Übergangszustandes, und  $n_f$  ist die Anzahl der Freiheitsgrade. Es ist also möglich, mit den berechneten Vibrationsfrequenzen des metastabilen Zustandes und des Übergangszustandes, den Vorfaktor zu berechnen. Setzt man die Werte von Tabelle 8.21 in (8.15) ein, so erhält man  $\nu = 3.6 \cdot 10^{13} s^{-1}$  für den Vorfaktor. Dies ist ein typischer Wert für Vorfaktoren (siehe z.B. CO-Oxidation auf Pt(111) [140]).

### 8.3 Defektbehaftete Oberfläche

Bisher wurde nur die Wechselwirkung von CO mit den Oberflächensauerstoffplätzen besprochen. Eine Wechselwirkung mit den Vanadiumzentren auf der reinen Oberfläche findet nicht statt, da die Oxidationsstufe von Vanadium in  $V_2O_5$  bereits maximal ist. Die Vanadiumzentren können daher keine zusätzlichen Bindungen mehr eingehen. Wenn jedoch Sauerstoffleerstellen vorhanden sind, werden benachbarte Vanadiumzentren reduziert (siehe Abschnitt 7.4.4), die dann unter Umständen zusätzliche Bindungen aufbauen können, z.B. Karbonylbindungen zu adsorbierenden CO-Molekülen. Dies soll im Folgenden erörtert werden.

Sauerstoffleerstellen waren bereits in Kapitel 7 Gegenstand der Untersuchungen. Jetzt soll an denselben Typen von Sauerstoffleerstellen ( $O(1)$ ,  $O(2)$  und  $O(3)$ ) die CO-Adsorption untersucht werden. Dazu dienen zunächst der  $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster für die  $O(1)$ - und  $O(2)$ -Leerstellen sowie der  $V_6O_{20}H_{10}$ -Cluster für die  $O(3)$ -Leerstelle. Der Einfluss der verstärkten Zwischenlagenwechselwirkung in der Nähe der  $O(1)$ -Leerstelle (siehe Abschnitt 7.4) auf die CO-Adsorption wird anschließend am  $V_{12}O_{40}H_{20}$ -Cluster untersucht.

#### 8.3.1 Ergebnisse an den Einlagenclustern $V_{10}O_{31}H_{12}$ und $V_6O_{20}H_{10}$

An allen Oberflächensauerstoffleerstellen konnte CO molekular stabilisiert werden. Dabei wurde neben den CO-Atomkomponenten das nächste Vanadiumzentrum ( $O(1)$ ) bzw. die nächsten Vanadygruppen ( $O(2)$ ) optimiert. An der  $O(3)$ -Leerstelle hingegen wurde nur das adsorbierte CO optimiert.<sup>22</sup>

Abbildung 8.27 zeigt die Adsorptionsgeometrien von CO auf  $O(1)$ ,  $O(2)$  und  $O(3)$ -Leerstellen. Einen Überblick über die geometrische und elektronische Struktur verschafft Tabelle 8.22, die außerdem Streckschwingungsfrequenzen  $\omega$  des adsorbierten CO und ihre Rotverschiebung  $\Delta\omega$  gegenüber freiem CO sowie Bindungsenergien enthält. Die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien werden im Folgenden mit  $CO^{(1)}$ ,  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$  bezeichnet. Die Adsorptionsgeometrien haben in allen Fällen eine Spiegelsymmetrie. Bei  $CO^{(1)}$  und  $CO^{(3)}$  ist die  $xz$ -Ebene die Spiegelebene und bei  $CO^{(2)}$  ist es die  $yz$ -Ebene. Die Abweichung der  $CO^{(2)}$ -Adsorptionsgeometrie von  $C_{2v}$  ist allerdings nur gering, was sich im kleinen Winkel der CO-Molekülachse zur Oberflächennormalen ( $2.3^\circ$ ) dokumentiert. (Die imaginäre Mode in  $C_{2v}$ -Symmetrie, die zum Auffinden der  $C_{s(yz)}$ -Struktur führte, betrug lediglich  $i \cdot 53 \text{ cm}^{-1}$ .)

Die nächsten Nachbarn der (mit dem C-Atom zuerst) adsorbierten CO-Moleküle sind Vanadiumzentren. Bereits aus der Abbildung wird deutlich, dass man es hier mit zwei grundlegend unterschiedlichen Bindungssituationen zu tun hat:  $CO^{(1)}$  hat ein Vanadiumzentrum als nächsten Nachbar, während  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$  jeweils zwei Vanadiumzentren als nächste Nachbarn besitzen. Zudem liegen die VC-Bindungen beim  $CO^{(1)}$  nahezu parallel und beim  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$  unter einem Winkel von etwa  $55^\circ$  zur CO-Molekülachse. Die  $CO^{(1)}$ -Bindungslänge ist kleiner als

<sup>22</sup>Die drei Vanadygruppen, die dem  $O(3)$ -Platz benachbart sind, sind an terminierende OH-Gruppen gebunden, so dass ihre Relaxation vermutlich stark von Clusterrandeffekten beeinflusst werden. Außerdem zeigte die Umgebung der  $O(3)$ -Leerstelle nur einen geringen Grad an Relaxation (siehe Abschnitt 7.4.3), so dass diese Näherung ausreicht, um qualitative Ergebnisse zu erhalten.



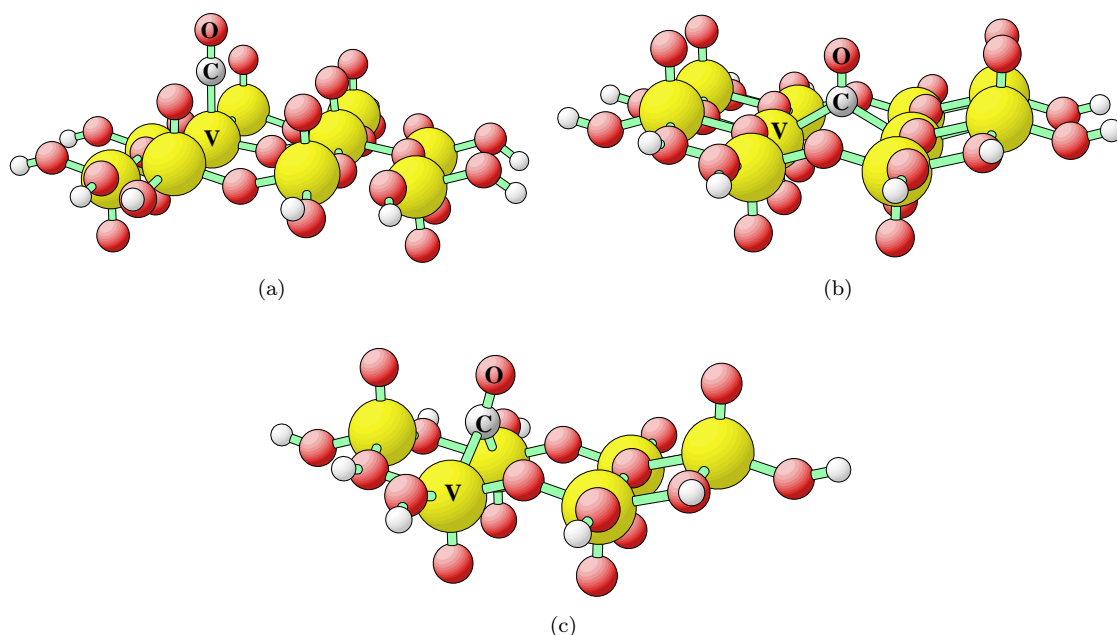


Abbildung 8.27: Adsorptionsgeometrien von molekular auf Sauerstoffleerstellen adsorbierten  $CO$ -Molekülen: (a)  $O(1)$ -, (b)  $O(2)$ - und (c)  $O(3)$ -Leerstelle.

die Bindungslängen in  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$ . Während die  $VC$ -Bindung in  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$  ähnliche Bindungslängen aufweist (Differenz:  $0.13 \text{ Bohr}$ ), ist sie in  $CO^{(1)}$  deutlich kürzer (Differenz zu  $CO^{(2)}$ :  $0.36 \text{ Bohr}$ ).  $CO^{(3)}$  besitzt genauso wie der  $O(3)$ -Platz noch eine  $VC$ -Bindung zu einem um  $0.61 \text{ Bohr}$  weiter entfernten Vanadiumzentrum.

Das an Sauerstoffleerstellen adsorbierte  $CO$ -Molekül übernimmt teilweise die Rolle des fehlenden Sauerstoffzentrums. Dies wird in der Relaxation der Vanadiumzentren deutlich. In Tabelle 8.22 wird die Gesamtverschiebung der Vanadiumzentren in Leerstellennähe und bei adsorbiertem  $CO$  relativ zur reinen Oberfläche verglichen. Die Adsorption des  $CO$  macht die Relaxation der Vanadiumzentren zu etwa 80% bei  $CO^{(1)}$  und 60% bei  $CO^{(2)}$  rückgängig.

Die unterschiedliche Bindungssituation zwischen  $CO^{(1)}$  und  $CO^{(2)}$  spiegelt sich auch in den elektronischen Parametern wider. Das adsorbierte  $CO$ -Molekül wird an allen Plätzen negativ aufgeladen, wobei die negative Aufladung des  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$  ungefähr gleich und größer ist als die Aufladung des  $CO^{(1)}$ . Es wird also nicht nur die geometrische Relaxation, sondern auch ein Teil des bei der Leerstellenbildung auftretenden Ladungstransfers wieder rückgängig gemacht. Die resultierenden  $CO$ -Ladungen sind allerdings deutlich geringer als die Ladungen der Sauerstoffzentren der reinen Oberfläche, so dass die benachbarten Vanadiumzentren reduziert bleiben. Für den Ladungstransfer relativ zur reinen Oberfläche, also für die Differenz aus  $O(n)$ - und  $CO^{(n)}$ -Ladung ( $n = 1, 2, 3$ ), ergibt sich  $0.45$  ( $O(1)$ ),  $0.57$  ( $O(2)$ ) und  $0.69$  ( $O(3)$ ).

Übereinstimmend mit der kürzeren  $CO$ -Bindungslänge ist die  $CO$ -Bindungsordnung am  $O(1)$ -Platz größer (2.23) als an den anderen Plätzen (2.02 und 2.01). Die Bindung zur Oberfläche wird beim  $CO^{(1)}$  von einer Einfachbindung, beim  $CO^{(2)}$  von zwei „halben“ Bindungen und beim  $CO^{(3)}$  von zwei „Drittel“- und einer „Sechstelbindung“ vermittelt. In der Summe ergibt sich damit an allen Plätzen ungefähr eine Einfachbindung.

Die  $CO$ -Bindungsschwächung des adsorbierten  $CO$  gegenüber dem freien  $CO$ -Molekül macht sich in einer Rotverschiebung der Streckschwingung bemerkbar. Der Effekt ist bei  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$  größer ( $\Delta\omega \approx 265 \text{ cm}^{-1}$ ) als bei  $CO^{(1)}$  ( $\Delta\omega = 118 \text{ cm}^{-1}$ ), dessen  $CO$ -Bindung ja auch in geringerem Maß geschwächt wird.

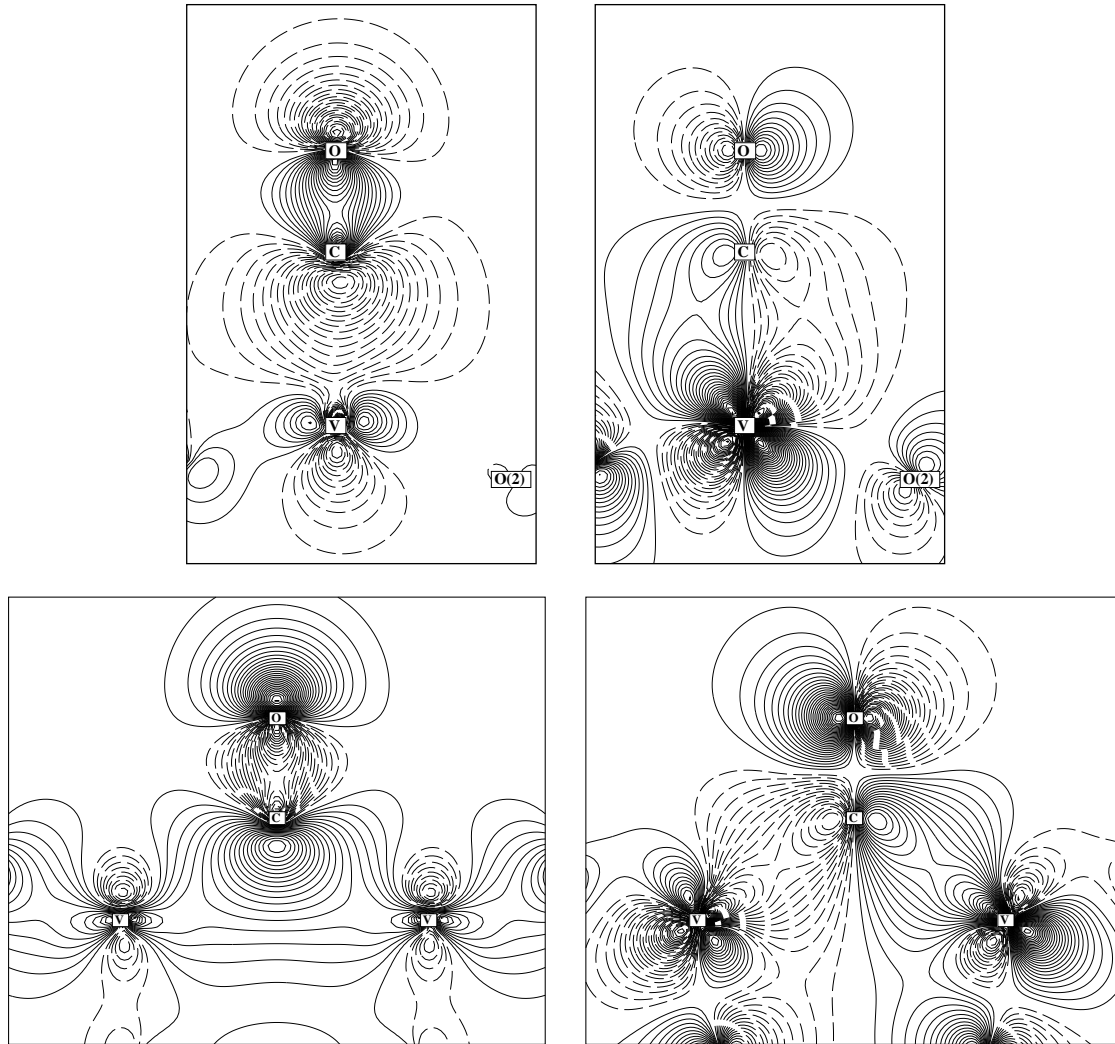


Abbildung 8.28: Beeinflussung der  $5\sigma$ - (links) und  $2\pi^*$ -Orbitale (rechts) für  $CO^{(1)}$  (oben) und  $CO^{(2)}$  (unten). Den Orbitalbildern liegen Schnitte entlang der  $xz$ -Ebene zugrunde. Die Positionen der Atomzentren auf der  $xz$ -Ebene sind gekennzeichnet. Die Brückenposition des  $CO^{(2)}$  begünstigt den  $\pi$ -Rückbindungseffekt.

	$O(1)$	$O(2)$	$O(3)$
Sym.	$C_{s(xz)}$	$C_{s(yz)}$	$C_{s(xz)}$
Mult.	${}^3X$	${}^3X$	${}^3X$
$d(CO)$	2.20	2.24	2.23
$d(V^{(k)}C)$	3.76	4.12	4.25
$d(V^lC)$	–	–	4.86
$\Delta r(V)$			
Leerst.	0.34	0.61	–
$CO$ ads.	0.07	0.24	–
$\angle(\vec{CO}, \hat{z})$	$1.6^\circ$	$2.3^\circ$	$15.9^\circ$
$\angle(OCV^{(k)})$	$178^\circ$	$123^\circ$	$127^\circ$
$q_{tot}(CO)$	–0.14	–0.38	–0.41
$q(O)$	–1.03	–0.95	–0.95
$q(C)$	+0.89	+0.57	+0.54
$q(V^{(k)})$	+1.90	+1.93	+1.93
$q(V^l)$	–	–	+1.98
$p(CO)$	2.23	2.02	2.01
$p(V^{(k)}C)$	1.03	0.49	0.34
$p(V^lC)$	–	–	0.16
$\omega_{CO}$	1975	1830	1826
$\Delta\omega_{CO}$	118	263	267
$E_B$	1.51	0.53	–0.10
$\Delta E_B^{BSSSE}$	–0.25	–0.26	–0.18
$\Delta E_B^{ZPC}$	–0.06	–0.06	–0.06
$E_B^{korr.}$	1.20	0.22	–0.34

Tabelle 8.22: Geometrische und elektronische Parameter sowie  $CO$ -Streckschwingungsfrequenzen und Bindungsenergien von an Sauerstoffleerstellen adsorbierten  $CO$ -Molekülen.  $\Delta r(V)$  ist die Gesamtverschiebung des nächsten Vanadiumplatzes infolge der Relaxation in Leerstellennähe bzw. bei adsorbiertem  $CO$  (Bader-Ladungen  $q$ , Bindungsordnungen  $p$ ). Die Streckschwingung des freien  $CO$ -Moleküls beträgt  $\omega_0 = 2093 \text{ cm}^{-1}$ .  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$  gibt die Rotverschiebung infolge der Bindung an die Oberfläche an. Längen sind in *Bohr*, Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  und Energien in  $eV$  angegeben.

Verantwortlich für die Vanadium- $CO$ -Bindung ist ein Ladungstransfer vom  $CO$ - $5\sigma$ -Orbital in die  $V3d$ -Zustände und gleichzeitig ein Ladungsrückfluss von diesen in die antibindenden  $CO$ - $2\pi^*$ -Orbitale (vgl. Abb 8.8). Damit entstehen die in Abbildung 8.28 für  $CO^{(1)}$  und  $CO^{(2)}$  gezeigten bindenden Orbitale zwischen dem  $CO$ -Molekül und den Vanadiumzentren. Dieser als Blyholder-Modell bezeichnete Bindungsmechanismus vermittelt die  $CO$ -Bindung auf Metalloberflächen [141]. Die Population von antibindenden  $2\pi^*$ -Orbitalen in  $CO$  schwächt dessen Bindung und führt zu den angesprochenen Rotverschiebungen der  $CO$ -Streckschwingung. Wegen des größeren Überlapps der  $2\pi^*$ -Orbitale mit den  $V3d$ -Zuständen begünstigt die Brückenposition des  $CO$  (bei  $CO^{(2)}$  und  $CO^{(3)}$ ) den Ladungsrückfluss in das  $CO$ -Molekül, was die kleineren  $CO$ -Bindungsordnungen und die größere Rotverschiebung der  $CO$ -Schwingung gegenüber dem „On-Top“-Platz ( $CO^{(1)}$ ) erklärt [142].

Die Bindungsenergien nehmen in der Reihenfolge  $CO^{(1)}$ ,  $CO^{(2)}$ ,  $CO^{(3)}$  ab,

$$E_B(O(1)) < E_B(O(2)) < E_B(O(3)), \quad (8.16)$$

wobei die Adsorption exotherm an  $O(1)$  und  $O(2)$  sowie endotherm an  $O(3)$  verläuft.

In [119, 120] wurde die  $CO$ -Adsorption experimentell auf deponierten Vanadia-Nanopartikeln untersucht. Die Oxidationsstufe von Vanadium in diesen Nanopartikeln wurde auf +III geschätzt

und stimmt mit der Oxidationsstufe des Vanadiumzentrums unterhalb einer  $O(1)$ -Leerstelle im Einlagencluster überein. Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben verschiedene Streck-schwingungen von adsorbiertem  $CO$ , von denen eine rotverschoben bei etwa  $2030\text{ cm}^{-1}$  auftaucht. Diese Frequenz ließe sich beim Vergleich mit den berechneten Frequenzen am ehesten mit der Streck-schwingungsfrequenz von  $CO^{(1)}$  bei  $1975\text{ cm}^{-1}$  vergleichen. Eine fast exakte Übereinstimmung mit der gemessenen Frequenz erhält man, wenn man die berechnete Rotverschiebung von der experimentellen  $CO$ -Streck-schwingung  $2143\text{ cm}^{-1}$  abzieht, was  $2025\text{ cm}^{-1}$  ergibt.

Die  $CO$ -Adsorption an der  $O(1)$ - und  $O(2)$ -Leerstelle benötigt keine Aktivierungsenergie. Bei der  $O(3)$ -Leerstelle ist das sicherlich anders. Wegen der im Vergleich zu  $CO^{(1)}$  und  $CO^{(2)}$  kleinen (negativen) Bindungsenergie wurde von einer Bestimmung der Energiebarriere abgesehen.

### 8.3.2 Ergebnisse am Zweilagencuster $V_{12}O_{40}H_{20}$

In [21] wurde gezeigt, dass die Bildung einer  $O(1)$ -Leerstelle zu einer verstärkten Zwischenlagenwechselwirkung führt. Dabei relaxiert das unter der Leerstelle befindliche Vanadiumzentrum so weit in den Festkörper hinein, dass es mit dem Vanadylsauerstoff der zweiten Lage bindet. Der Vanadylsauerstoff der zweiten Lage wird damit zu einem Brückensauerstoff, der die lokale Wechselwirkung der ersten und zweiten Lage verstärkt (siehe Abschnitt 7.4.3). Durch diesen Relaxationseffekt wird die Vanadiumreduktion infolge der Leerstellenbildung fast vollständig rückgängig gemacht (siehe Abschnitt 7.4.4). Es ist zu erwarten, dass die geänderten chemischen Bindungsverhältnisse auch einen großen Einfluss auf die  $CO$ -Adsorption haben wird.

Tatsächlich konnten  $CO$ -Moleküle nicht mehr an  $O(1)$ -Leerstellen des  $V_{12}O_{40}H_{20}$ -Zweilagencusters, der die erwähnte verstärkte Zwischenlagenwechselwirkung aufweist, stabilisieren. Es ist daher zu erwarten, dass die  $CO$ -Adsorption auf der reduzierten  $V_2O_5(010)$ -Oberfläche nur an Brückenplätzen möglich ist.

Dennoch sind die im letzten Abschnitt gewonnenen Ergebnisse zur  $CO$ -Adsorption an der  $O(1)$ -Leerstelle für Vanadiumoxide, die keine Schichtstruktur aufweisen, aber an der Oberfläche eine dem  $V_2O_5$  ähnliche Oberflächenbeschaffenheit aufweisen, z.B.  $V_2O_3$  oder  $VO_2$ , durchaus relevant, wie der Vergleich der  $CO$ -Schwingungsfrequenzen gezeigt hat.