

# Kapitel 9

## Wechselwirkung mit H und H<sub>2</sub>

Bei der katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffmolekülen muss vor der eigentlichen Oxidation eine *CH*-Bindung gebrochen und ein Wasserstoffzentrum (entweder als Proton oder als *H*-Atom) abstrahiert werden. Hier nimmt man an, dass der Wasserstoff zusammen mit einem Oberflächensauerstoff eine Hydroxylgruppe bildet, deren Bindungsenergie an das Substrat deutlich kleiner ist als die Leerstellenbildungsenergie des betreffenden Oberflächensauerstoffplatzes und die daher leicht von der Oberfläche desorbieren kann. Im Experiment lässt sich die  $V_2O_5(010)$ -Oberfläche sehr leicht mit atomarem Wasserstoff reduzieren [105, 118]. Die Hydroxylgruppen sollten auf der Vanadiumpentoxidoberfläche für eine kurze Zeit während des Reduktionsvorgangs existieren, um dann entweder als *OH* zu desorbieren oder vor der Desorption zu Wasser weiterzureagieren. Während *OH*-Gruppen in UPS-Spektren sichtbar sind, konnten sie in HREELS-Spektren nicht nachgewiesen werden [123]. Eine Wechselwirkung der (010)-Oberfläche mit molekularem Wasserstoff lässt sich dagegen nicht feststellen [105, 118].

Um die Wechselwirkung der  $V_2O_5$ -Oberfläche mit Wasserstoff genauer zu beleuchten, wird ihre Wechselwirkung mit atomarem (9.1) und molekularem Wasserstoff (9.2) diskutiert. Dabei sind Unterschiede, die sich für die verschiedenen Typen von Oberflächensauerstoffplätzen ergeben, von besonderem Interesse.

Die Wechselwirkung von  $V_2O_5$  mit Wasserstoffatomen ist bereits in früheren theoretischen Arbeiten untersucht worden. Dabei kamen neben DFT [21, 89, 113, 143, 144] und Hartree-Fock [145, 146] auch semiempirische Methoden [146, 147] zum Einsatz. Die Untersuchungen ergaben stabile *OH*-Gruppen an allen Oberflächensauerstoffzentren. Die vorliegende Arbeit erweitert die Analyse auf die Berechnung der Vibrationseigenschaften (allgemeine Analyse der Normalmoden) der Hydroxylgruppen. Außerdem gestattete die Vibrationsanalyse eine genauere Bestimmung der Adsorptionsgeometrie. Die Bestimmung der Geometrie und der Bindungsenergien erfolgte mit demselben gradientenkorierte Funktional (RPBE), während in den bisherigen Arbeiten das SVWN-Funktional zur Geometrieoptimierung und gegebenenfalls ein gradientenkoriertes Funk-

<i>H</i> (41/1*)			<i>H</i> (3, 1; 3, 1)		
<i>s</i>	50.99918000	0.009660476	<i>l</i>	Dichtebasis	XC-Basis
	7.48321800	0.073728860	<i>s</i>	45.000	15.000
	1.77746800	0.295858100		7.500	2.500
	0.51932950	0.715905300		1.500	0.500
<i>s</i>	0.15411000	1.000000000	<i>s, p, d</i>	0.300	0.100
<i>p</i>	0.75000000	1.000000000			

Tabelle 9.1: Exponenten und Koeffizienten der Orbital- und Hilfsbasis zur Beschreibung der Elektronendichte am adsorbierenden *H*-Atom bzw.  $H_2$ -Molekül. (Siehe zum Vergleich die Tabellen 6.1 und 6.2)

tional zur Berechnung der Bindungsenergien verwendet wurden. Erstmals werden auch korrigierte Bindungsenergien präsentiert, in denen der BSSE-Fehler und die Nullpunktenergien berücksichtigt sind.

Die Pseudo-Newton-Raphson-Methode ermöglicht die Bestimmung von Übergangszuständen sowohl für die Adsorption von *H*-Atomen als auch für die dissoziative Adsorption von *H*<sub>2</sub>-Molekülen. Für diese Rechnungen wurde eine größere *H*-Orbitalbasis für den adsorbierenden Wasserstoff verwendet als für die terminalen Wasserstoffzentren. Sie enthält zusätzliche polarisierende *p*-Funktionen. Entsprechend muss man auch eine größere Hilfsbasis verwenden. Koeffizienten und Exponenten sind in Tabelle 9.1 angegeben.

## 9.1 Adsorption von atomarem Wasserstoff

### 9.1.1 Gleichgewichtszustände

Die Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrien der Oberflächenhydroxylgruppen erfolgt durch Optimierung der Positionen des adsorbierenden Wasserstoffatoms und des Oberflächen-sauerstoffzentrums. Am *O*(1)-Platz wurde außerdem der benachbarte Vanadylsauerstoff *O*(1)\* in die Geometrieoptimierung mit einbezogen. Die übrigen Clusteratomzentren waren fixiert.

Die Adsorption von atomarem Wasserstoff führt in Übereinstimmung mit den oben erwähnten älteren Untersuchungen an allen Oberflächen-sauerstoffplätzen zur Bildung von *OH*-Gruppen, vgl. Abb. 9.1, die mit *OH*(<sup>1</sup>) bzw. *OH*(<sup>1</sup>), *OH*(<sup>2</sup>) und *OH*(<sup>3</sup>) bezeichnet seien. Dabei unterscheidet sich *OH*(<sup>1</sup>) von *OH*(<sup>1</sup>) in einer zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindung. Der Ausschluss der *O*(2')- und *O*(3')-Plätze ergibt sich auch hier wieder aus der Lage dieser Oberflächen-sauerstoffplätze, die eine Reaktion an ihnen (vgl. Abb. 6.5) wegen ihrer Position zwischen zwei Vanadylgruppen höchst

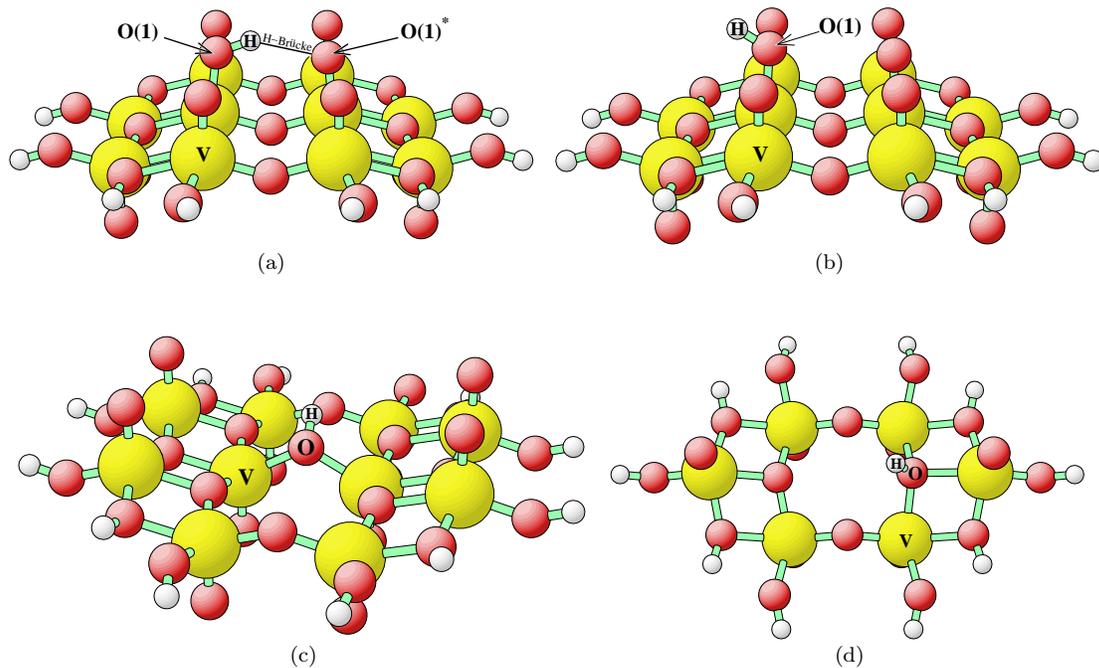


Abbildung 9.1: Gleichgewichtsgeometrien der Hydroxylgruppen auf  $V_2O_5$ : (a)  $OH^{(1)}$ , (b)  $OH^{(1)}$ , (c)  $OH^{(2)}$  und (d)  $OH^{(3)}$ . Die Hydroxylgruppen am *O*(1)-Platz,  $OH^{(1)}$  und  $OH^{(1)}$ , unterscheiden sich in der Ausrichtung der *OH*-Gruppe, die beim  $OH^{(1)}$  eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung mit dem benachbarten Vanadylsauerstoff *O*(1)\* ermöglicht.

unwahrscheinlich macht.

Tabelle 9.2 fasst die geometrischen und elektronischen Parameter sowie Vibrationsfrequenzen und Bindungsenergien der  $OH$ -Gruppen zusammen. Es sind sowohl Bindungsenergien des Wasserstoffatoms als auch der Hydroxylgruppe angegeben, die mit den Formeln

$$E_{B(H)} = E(V_{10}O_{31}H_{12}) + E(H) - E(V_{10}O_{31}H_{12} - H) \quad (9.1)$$

bzw.

$$E_{B(OH)} = E(V_{10}O_{30}H_{12}) + E(OH) - E(V_{10}O_{30}H_{12} - OH) \quad (9.2)$$

berechnet wurden. (Für das Gleichgewicht gilt  $V_{10}O_{30}H_{12} - OH = V_{10}O_{31}H_{12} - H$ .) Die Bindungsenergien sind hinsichtlich des BSSE-Effektes und der Nullpunktenergien (siehe auch Tabelle 9.3) korrigiert.

In allen Fällen sind die  $OH$ -Gruppen in  $C_s$ -Symmetrie ( $xz$ - oder  $yz$ -Spiegelebene) relativ zur Oberflächennormalen gewinkelt. In den älteren theoretischen Untersuchungen ließ das gewählte Vorgehen zur Geometrieoptimierung keine Abweichung der  $OH$ -Molekülachse von der Oberflächennormalen zu [144–147]. In der vorliegenden Untersuchung gibt es diese Einschränkung nicht mehr. Die optimierten Geometrien der  $OH^{(\bar{1})}$ - und  $OH^{(3)}$ -Gruppe sind nahezu mit den hier gezeigten Ergebnissen identisch. Für die  $OH^{(2)}$ -Gruppe wurde allerdings in allen bisherigen Untersuchungen eine  $C_{2v}$ -Symmetrie vorhergesagt.

In der vorliegenden Arbeit konnte die Vibrationsanalyse zur erweiterten Geometrieoptimierung genutzt werden, um das Auffinden eines (lokalen) Minimums zu garantieren. Die  $OH^{(2)}$ -Gruppe in  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt eine imaginäre Mode ( $i \cdot 198 \text{ cm}^{-1}$ ), die zur Rotation der Hydroxylgruppe um  $56^\circ$  innerhalb der  $yz$ -Ebene Anlass gibt und damit die  $C_{2v}$ -Symmetrie bricht. Eine erneute Vibrationsanalyse liefert danach nur noch reelle Vibrationsfrequenzen.

Die zusätzliche Relaxation von  $O(1)^*$  bei der Optimierung der  $OH^{(\bar{1})}$ -Geometrie hat nur geringe Auswirkungen auf die Geometrie und die Bindungsenergie ( $\Delta E_B = 0.026 \text{ eV}$ ). Auch die Vibrationsfrequenzen der benachbarten Vanadylgruppe ist kaum von den Frequenzen der Vanadylgruppe auf der reinen Oberfläche verschieden (siehe Tabelle 8.8). (Es sei nochmal darauf hingewiesen, dass die Abweichung der Vanadylstreckfrequenz von der in Abschnitt 6.5 berechneten Frequenz mit dem Fixieren des Vanadiumzentrums und der hieraus resultierenden effektiven Vergrößerung der reduzierten Masse zu tun hat.)

Die Bindungslänge der  $OH$ -Gruppen ist für alle Geometrien fast identisch. Eine Korrelation der Bindungslänge mit der Bindungsenergie wie in [143] konnte nicht gefunden werden. Insgesamt sind die  $OH$ -Bindungslängen um etwa  $0.01 \text{ Bohr}$  kürzer als in vergleichbaren SVWN-Rechnungen [21, 89, 113, 143]. Die  $VO(n)$ -Bindungen sind zwischen  $0.2$  ( $O(3)$ ) und  $0.3 \text{ Bohr}$  ( $O(1)$ ,  $O(\bar{1})$  und  $O(2)$ ) länger als entsprechende Bindungen der reinen Oberfläche. Damit fallen die  $VO(n)$ -Bindungslängenänderungen geringfügig (bis zu  $0.04 \text{ Bohr}$ ) größer aus als in SVWN-Rechnungen. Die Gesamtverschiebung der Oberflächensauerstoffplätze weicht mit  $0.37$  bzw.  $0.44 \text{ Bohr}$  am  $O(1)$ -Platz nur wenig von der  $VO(1)$ -Bindungslängendifferenz ab, während die lateralen Verschiebungen von  $O(2)$  und  $O(3)$  deutlich größer sind. Ihre Gleichgewichtsposition verschiebt sich um  $0.84 \text{ Bohr}$ . Der Winkel, den die  $OH$ -Gruppen zur Oberflächennormalen einnehmen, ist beim  $OH^{(\bar{1})}$  am größten, wo er durch die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung offenbar noch verstärkt wird.

Die Gesamtladung der  $OH$ -Gruppen ist abhängig vom Reaktionsplatz. Ein Vergleich mit Tabelle 6.5 zeigt, dass sie etwa der Hälfte (49 bis 57%) der Atomladung des entsprechenden Oberflächensauerstoffs der reinen Oberfläche entspricht. Die Ladung auf dem Wasserstoffatom ist dabei relativ konstant und liegt zwischen  $+0.56$  und  $+0.61$ . Verantwortlich für die Unterschiede in den  $OH$ -Gesamtladungen ist die  $O(n)$ -Ladung, die von  $-0.88$  bis  $-1.19$  variiert. Dass die  $O(n)$ -Ladungen stärker von dem Reaktionsplatz abhängig sind, ist verständlich, da die  $OH$ -Gruppen mit dem Sauerstoffende an das Substrat gebunden sind. Die an die  $OH$ -Gruppen gebundenen Vanadiumzentren sind verglichen mit Vanadiumzentren in der Nähe von Sauerstoffleerstellen nur wenig gegenüber der reinen Oberfläche reduziert. Die Ladungsunterschiede betragen rund  $0.05$  Elementarladungen.

Ähnlich wie bei den Ladungen ergibt sich auch ungefähr eine Halbierung der  $VO(n)$ -Bindungsordnungen (50 bis 60%). Diese Bindungsschwächung wirkt sich in Rotverschiebungen der entsprechenden  $VO(n)$ -Streckschwingungen aus. Am  $O(1)$ -Platz sind die Frequenzverschiebungen

$n = 1, 2, 3$	$OH^{(1)}$	$OH^{(1)}$	$OH^{(2)}$	$OH^{(3)}$	
Sym.	$C_{s(xz)}$	$C_{s(xz)}$	$C_{s(yz)}$	$C_{s(xz)}$	
$d(O(n)H)$	1.88	1.86	1.86	1.85	
$d(V^{(k)}O)$	3.32	3.34	3.68	3.77	
$d(V^lO)$	–	–	–	4.03	
$\Delta d(V^{(k)}O)$	0.31	0.33	0.31	0.22	
$\Delta d(V^lO)$	–	–	–	0.21	
$\Delta r(O(1))$	0.44	0.37	0.84	0.84	
$d(O(n)'H)$	4.11	–	–	–	
$d(V'O)$	3.05	–	–	–	
$\Delta d(V'O)$	0.04	–	–	–	
$\Delta r(O(1))$	0.24	–	–	–	
$\angle(\overrightarrow{OH}, \hat{z})$	70.6°	57.6°	56.1°	32.4°	
$q_{tot}(O(n)H)$	–0.29	–0.33	–0.53	–0.58	
$q(H)$	+0.59	+0.56	+0.58	+0.61	
$q(O(n))$	–0.88	–0.89	–1.11	–1.19	
$q(V^{(k)})$	+2.05	+2.05	+2.03	+2.04	
$q(V^l)$	–	–	–	+2.06	
$p(O(n)H)$	0.83	0.88	0.84	0.85	
$p(V^{(k)}O(n))$	1.06	1.04	0.42	0.24	
$p(V^lO(n))$	–	–	–	0.19	
$\omega [cm^{-1}]$	$VO(n)$ Def.	62	66	247	350
	$VO(n)$ Def.	206	157	365	396
	$VO(n)$ Streck	644	627	540	571
	$VO(1)^*$ Def.	166	–	–	–
	$VO(1)^*$ Def.	270	–	–	–
	$VO(1)^*$ Streck	867	–	–	–
	$O(n)H$   Rot.	371	756 <sup>†</sup>	515	583
$O(n)H$ ⊥Rot.	752	577	893	867	
$O(n)H$ Streck	3452	3687	3648	3701	
$E_{B(H)}$	2.64	2.39	2.37	1.91	
$\Delta E_{B(H)}^{BSSE}$	–0.04	–0.06	–0.07	–0.09	
$\Delta E_{B(H)}^{ZPC}$	–0.26	–0.28	–0.30	–0.31	
$E_{B(H)}^{korr.}$	2.34	2.05	2.00	1.51	
$E_{B(OH)}$	4.16	3.91	5.09	4.02	
$\Delta E_{B(OH)}^{BSSE}$	–0.15	–0.16	–0.20	–0.22	
$\Delta E_{B(OH)}^{ZPC}$	–0.13	–0.15	–0.17	–0.19	
$E_{B(OH)}^{korr.}$	3.88	3.60	4.72	3.61	

Tabelle 9.2: Geometrische und elektronische Parameter, Vibrationsfrequenzen und Bindungsenergien von adsorbierten Wasserstoffatomen an unterschiedlichen Oberflächensauerstoffplätzen  $O(n)$  mit  $n = 1, 2, 3$  (Bader-Ladungen  $q$ , Bindungsordnungen  $p$ ). Die Vibrationsmoden werden in  $VO(n)$ -Deformations- und Streckschwingungen sowie  $O(n)H$ -Streckschwingungen und rotatorische Schwingungen mit der Drehachse parallel (||) bzw. senkrecht (⊥) zur  $VO(n)$ -Bindung aufgeteilt.  $O(1)^*$  bezeichnet den von  $O(1)$  ausgehend auf der  $xz$ -Ebene benachbarten Vanadylsauerstoff (siehe Abb. 9.1). In die korrigierten Bindungsenergien  $E_B^{korr.}$  fließen BSSE- und Nullpunktkorrekturen ein. Längen sind in *Bohr* und Energien in *eV* angegeben.

<sup>†</sup> Diese Frequenz konnte nicht mit der Standardmethode bestimmt werden. Sie wurde aus den Gesamtenergien ermittelt.

		$OH$	$H_2$
$\omega$	$cm^{-1}$	3407 (3652)	4412 (4159)

Tabelle 9.3: Referenzrechnungen zur Nullpunktkorrektur: Vibrationsfrequenzen von  $OH$  und  $H_2$ . Die Werte in Klammern sind experimentell bestimmte Vibrationsfrequenzen [116, 128].

mit 240 (für  $OH^{\bar{1}}$ ) bzw.  $223\text{ cm}^{-1}$  (für  $OH^{(1)}$ ) deutlich größer als bei den Hydroxylgruppen an  $O(2)$  und  $O(3)$  mit 85 bzw.  $95\text{ cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> Die  $VO(1)$ -Schwingungsfrequenzen bei adsorbiertem Wasserstoff würde man also bei etwa  $1050 - 230 = 820\text{ cm}^{-1}$  erwarten.

Die  $OH$ -Streckschwingungsfrequenzen liegen in einem für solche Schwingungen typischen Bereich [116]. Die  $OH^{\bar{1}}$ -Schwingung ist infolge der zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindung um etwa  $250\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Auch die rotatorischen  $OH$ -Schwingungen scheinen bei  $OH^{\bar{1}}$  durch die Wasserstoffbrücke gegenüber  $OH^{(1)}$  beeinflusst zu sein. Die  $OH$ -Schwingungsenergien sind hingegen bei  $OH^{(2)}$  und  $OH^{(3)}$  fast identisch. In [21, 113, 143] wurden  $OH$ -Schwingungsenergien berechnet, die von den in dieser Arbeit berechneten Frequenzen abweichen. Insbesondere wird dort ein Abfallen der Schwingungsenergie in der Reihenfolge  $O(1)$ ,  $O(2)$  und  $O(3)$  vorhergesagt, was im Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen ist. Die Ursache für die Abweichung könnten die in diesen Arbeiten fehlende Korrektur der Anharmonizität, die fehlende Berücksichtigung von Schwingungskopplungen sowie Unterschiede in der optimierten Gleichgewichtsgeometrie sein. (In der vorliegenden Arbeit werden anharmonische Beiträge dritter Ordnung in der Vibrationsanalyse eliminiert. Die allgemeine Normalmodenanalyse garantiert die Berücksichtigung der Schwingungskopplung.)

Trotz der stark reduzierenden Wirkung von atomarem Wasserstoff auf die  $V_2O_5(010)$ -Einkristalloberfläche, konnten bisher keine  $OH$ -Gruppen in HREELS-Messungen beobachtet werden [105]. Infrarotspektren, gemessen an  $V_2O_5$ -Monolagen auf einem  $TiO_2$ -Substrat, zeigten jedoch eine  $OH$ -Streckschwingungsfrequenz bei etwa  $3650\text{ cm}^{-1}$ , was gut mit den berechneten Frequenzen übereinstimmt [148].

Die unkorrigierten Bindungsenergien sind vergleichbar mit den in [21, 89, 113] berechneten Bindungsenergien. Es ergibt sich die Reihenfolge

$$E_{B(H)}(O^{\bar{1}}) > E_{B(H)}(O(1)) \gtrsim E_{B(H)}(O(2)) > E_{B(H)}(O(3)). \quad (9.3)$$

Die Wasserstoffbrückenbindung in  $OH^{\bar{1}}$  vergrößert die Bindungsenergie um etwa  $0.3\text{ eV}$ . Dies ist ein typischer Wert für eine Wasserstoffbrückenbindung [149]. Bindungsenergien aus periodischen Rechnungen mit dem SVWN-Funktional zeigen zwar dieselbe Reihenfolge, jedoch eine deutlich kleinere Variation [143]. Die BSSE-Korrektur ist verglichen mit den Bindungsenergien von  $CO$  oder  $CO_2$  recht klein, während in diesem Fall die Nullpunktkorrekturen weit größer sind. Die hohen Nullpunktsenergien ergeben sich aus den energiereichen  $OH$ -Streckschwingungsfrequenzen nach der Hydroxylbildung.

In Tabelle 9.2 sind außerdem Bindungsenergien der entstehenden  $OH$ -Gruppe relativ zu einem (neutralen)  $OH$ -Radikal angegeben. Die  $OH$ -Bindungsenergie entspricht der Desorptionsenergie von  $OH$ , also der Energie, die aufgewandt werden muss, um die Hydroxylgruppe als  $OH$ -Radikal von der Oberfläche zu entfernen. Ein Vergleich der Desorptionsenergien mit den Leerstellenbildungsenergien  $E_{L(O)}$  in Tabelle 7.1<sup>2</sup> zeigt, dass die vorausgehende Bildung von Hydroxylgruppen die Bildung von Sauerstoffleerstellen erleichtert, was in Übereinstimmung mit TPR-Experimenten ist [118]. Die Unterschiede in den  $OH$ -Bindungsenergien ergeben sich nicht nur aus den unterschiedlichen Bindungsenergien des Wasserstoffs, sondern auch aus den unterschiedlichen Leerstellenbildungsenergien, so dass sich die Reihenfolge

$$E_{B(OH)}(O(1)) \approx E_{B(OH)}(O(3)) < E_{B(OH)}(O^{\bar{1}}) < E_{B(OH)}(O(2)) \quad (9.4)$$

<sup>1</sup>Die Verschiebungen berechnen sich durch Differenzbildung mit entsprechenden Streckschwingungsfrequenzen in Tabelle 8.8.

<sup>2</sup>Man muss mit den Bildungsenergien der „eingefrorenen“ Leerstellen vergleichen, da bei der Untersuchung der  $OH$ -Gruppen keine Relaxation des Substrats vorgenommen wurde.

von der in (9.3) unterscheidet. Die Hydroxylgruppe  $OH^{(1)}$  sollte sich allerdings sehr schnell nach ihrer Bildung in  $OH^{(\bar{1})}$  umwandeln. Der hier gefundene Trend in den  $OH$ -Bindungsenergien wurde auch in [21] für die sauerstoffreduzierte Oberfläche festgestellt.

Ausgehend von den reinen Bindungsenergien  $E_{B(H)}$  ist die Bildung von Hydroxylgruppen an  $O(1)$  am energetisch günstigsten. Dies sagt jedoch noch nichts über die Reaktionsrate aus, die im Wesentlichen von Energiebarrieren bestimmt werden. Die Übergangszustände werden im folgenden Abschnitt behandelt.

### 9.1.2 Übergangszustände

In diesem Abschnitt wird die Frage beantwortet, welche Energie zur Wasserstoffadsorption und Bildung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche (also für die Reaktion  $O(n) + H \rightarrow OH^{(n)}$ ) aufgewandt werden muss. Alle Reaktionsbarrieren konnten mit der auf dem Pseudo-Newton-Raphson beruhenden Geometrieoptimierung gefunden werden (siehe Kapitel 4). Sie konnten mit der Vibrationsanalyse, die jeweils nur eine imaginäre Mode ergab, identifiziert werden. Eine Übersicht über die gewonnenen Übergangszustandgeometrien sowie die Frequenzen gibt Tabelle 9.4.

Die kleinste Reaktionsbarriere ergibt sich für die Reaktion, die gemäß Tabelle 9.2 zur zweitgrößten Bindungsenergie  $E_B$  führt. Mit diesem Energiegewinn kann das  $OH^{(1)}$  leicht in das um  $0.29 \text{ eV}$  stabilere  $OH^{(\bar{1})}$  umgewandelt werden. Insgesamt ergibt sich die folgende Reihenfolge der Reaktionsbarrieren:

$$\Delta E(O(1)) \lesssim \Delta E(O(\bar{1})) < \Delta E(O(3)) < \Delta E(O(2)). \quad (9.5)$$

Die Unterschiede in den Übergangszustandgeometrien sind größer als diejenigen in den Gleichgewichtsgeometrien. So variiert der  $OH$ -Abstand in den verschiedenen Übergangszustandgeometri-

$n = 1, 2, 3$	$O(n) + H \rightarrow$				$OH^{(\bar{1})} + O(1)^* \rightarrow$
	$OH^{(\bar{1})}$	$OH^{(1)}$	$OH^{(2)}$	$OH^{(3)}$	$OH^{(\bar{1})^*} + O(1)$
Sym.	$C_{s(xz)}$	$C_1$	$C_{2v}$	$C_{s(xz)}$	$C_{2v}$
$d(O(n)H)$	3.40	3.35	3.02	3.28	2.33
$d(VO(n))$	3.05	3.05	3.46	3.66, 3.79	3.19
$\Delta d(VO(n))$	0.04	0.04	0.09	0.11, 0.03	0.18
$\Delta r(O(n))$	0.14	0.07	0.20	0.27	0.86
$\angle(\overrightarrow{OH}, \hat{z})$	39.2°	51.9°	0.0°	33.8°	83.2°
$\omega [cm^{-1}]$	$i \cdot 831$	$i \cdot 845$	$i \cdot 1216$	$i \cdot 899$	$i \cdot 1081$
	64	183	279	334	292
	181	196	357	344	325
	213	204	642	367	342
	355	327	894	549	567
	825	833	1067	659	817
	–	–	–	–	858
	–	–	–	–	1043
	–	–	–	–	1288
$\Delta E$	0.15	0.10	0.29	0.24	0.00
$\Delta E^{BSSE}$	+0.03	+0.05	+0.06	+0.05	+0.06
$\Delta E^{ZPC}$	+0.02	+0.03	+0.11	+0.05	+0.18
$\Delta E^{korr.}$	0.20	0.18	0.46	0.34	0.24

Tabelle 9.4: Geometrie, Vibrationsfrequenzen und Energiebarrieren der Übergangszustände der Reaktion  $O(n) + O \rightarrow OH$ . Die zwei Werte für  $d(VO(3))$  beziehen sich auf  $V^k$  und  $V^l$ . Die um den BSSE-Effekt und die Nullpunktenergien korrigierten Aktivierungsenergien finden sich in der letzten Zeile. Längen sind in *Bohr* und Energien in *eV* angegeben.

en von 3.0 bis 3.4 *Bohr*. Die  $VO(n)$ -Bindungslängen sind nur sehr wenig von den Bindungslängen der reinen Oberfläche verschieden. Die absolute  $O(n)$ -Position verschiebt sich maximal um knapp 0.3 *Bohr*.

Es erscheint überraschend, dass bei der Bildung von Hydroxylgruppen überhaupt Energiebarrieren auftreten, da das adsorbierende Wasserstoffatom ein ungepaartes Elektron besitzt und damit sehr reaktiv sein sollte. Die kleinen Energiebarrieren werden von der repulsiven Wechselwirkung der Elektronendichten von Wasserstoffatom und Oberflächensauerstoff hervorgerufen. Da die zweifach und dreifach koordinierten Sauerstoffplätze eine größere Ladung tragen als  $O(1)$ , ist der Effekt hier größer, und es ergeben sich höhere Energiebarrieren.

Tabelle 9.4 enthält außerdem Daten für den Übergangszustand der Protonenaustauschreaktion  $OH(\bar{1}) + O(1)^* \rightarrow O(1) + OH(\bar{1})^*$ . Mit einer Barriere von nur  $\Delta E = 0.24 \text{ eV}$  ist sie recht wahrscheinlich. Die Barriere beträgt nur etwa die Hälfte eines  $OH$ -Schwingungsenergiequants (in harmonischer Näherung) von  $E_{vib} = \hbar\omega = 0.43 \text{ eV}$ . Da es sich bei der Eduktseite der Reaktion um ein lokales Energieminimum handelt, kann man für diese Reaktion mit (8.15) einen Vorfaktor berechnen. Er beträgt  $5.4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

Das Fehlen einer zusätzlichen rotverschobenen  $OH$ -Streckschwingungsfrequenz in Infrarotspektren auf  $TiO_2$  geträgerten  $V_2O_5$ -Monolagen [148] (siehe  $OH(\bar{1})$  in Tabelle 9.2) könnte einerseits auf eine von der Einkristalloberfläche abweichende Struktur zurückzuführen sein, so dass Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich sind, andererseits aber auch auf eine Delokalisierung des Protons zwischen beiden Vanadylsauerstoffzentren hinweisen. Die geringe Energiebarriere der Protonenaustauschreaktion könnte dafür sprechen. Die Protonendelokalisation wurde in [122] für das Ausbleiben einer  $OH$ -Streckschwingung bei  $V_2O_5/Al_2O_3 - TiO_2$ -Katalysatoren verantwortlich gemacht. Derselbe Effekt könnte auch das fehlende  $OH$ -Signal in HREELS-Messungen erklären [105].

## 9.2 Dissoziative Adsorption von molekularem Wasserstoff

Die Wechselwirkung der  $V_2O_5(010)$ -Oberfläche mit  $H_2$  führt zur dissoziativen Adsorption bei der zwei benachbarte Oberflächen-Hydroxylgruppen entstehen. Solche Paare von  $OH$ -Gruppen wurden bereits in [21] behandelt. Es ergab sich nur eine schwache Wechselwirkung benachbarter Hydroxylgruppen, so dass ihre Geometrien und Bindungsenergien kaum von denen einzelner Hydroxylgruppen, die in Abschnitt 9.1.1 diskutiert worden sind, abwichen. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten  $OH$ -Gruppenpaare ergab sich das gleiche Bild.<sup>3</sup> Im Folgenden soll daher das Augenmerk auf die Übergangszustände der dissoziativen Chemisorption von  $H_2$  gelegt werden.

Abbildung 9.2 zeigt die Übergangszustandgeometrien für die dissoziative  $H_2$ -Chemisorption an  $O(1)/O(1)$ ,  $O(2)/O(2)$ ,  $O(3)/O(3)$  und  $O(2)/O(3)$ . Sie konnten mit der Pseudo-Newton-Raphson-Methode in Kombination mit der Vibrationsanalyse (siehe Abschnitt 5.4) bestimmt werden. Tabelle 9.5 gibt eine Zusammenfassung der geometrischen und vibronischen Struktur der Übergangszustände sowie der Energiebarrieren.

Die Energiebarrieren sind hier deutlich höher als bei der Bildung einzelner Hydroxylgruppen durch  $H$ -Adsorption (Tab. 9.4), da während der Reaktion die  $H_2$ -Molekülbindung aufgebrochen werden muss. Dies erkennt man auch an der  $H_2$ -Bindungslänge, die in den Übergangszuständen um 0.5 bis 0.8 *Bohr* relativ zum Bindungsabstand des freien  $H_2$  „überdehnt“ ist. Gleichzeitig sind die  $O(n)H$ -Abstände um etwa 0.5 bis 0.7 *Bohr* länger als im Gleichgewichtszustand. Sie sind damit deutlich kürzer als die entsprechenden Atomabstände in den Übergangszuständen zur einfachen Hydroxylbindung in Abschnitt 9.1.2. Das Aufbrechen von kovalenten Bindungen erfordert also nicht nur höhere Energiebarrieren, sondern auch eine stärkere Annäherung an den Reaktionspartner als die Überwindung der auf einen elektrostatischen Effekt zurückgeführten Reaktionsbarriere bei der  $OH$ -Bildung durch  $H$ -Adsorption.

Am einfachsten, d. h. mit dem kleinsten Energieaufwand verbunden, verläuft die dissoziative Adsorption von  $H_2$  zwischen zwei  $O(1)$ -Plätzen ab. Wenn man zunächst von gleichen Sauerstoff-

<sup>3</sup>Bei der Kombination von zwei Hydroxylgruppen an benachbarten  $O(1)$ -Plätzen ermöglicht nur die Kombination  $OH(1)$  und  $OH(\bar{1})$  die Ausbildung einer zusätzlichen Wasserstoffbrückenbildung.

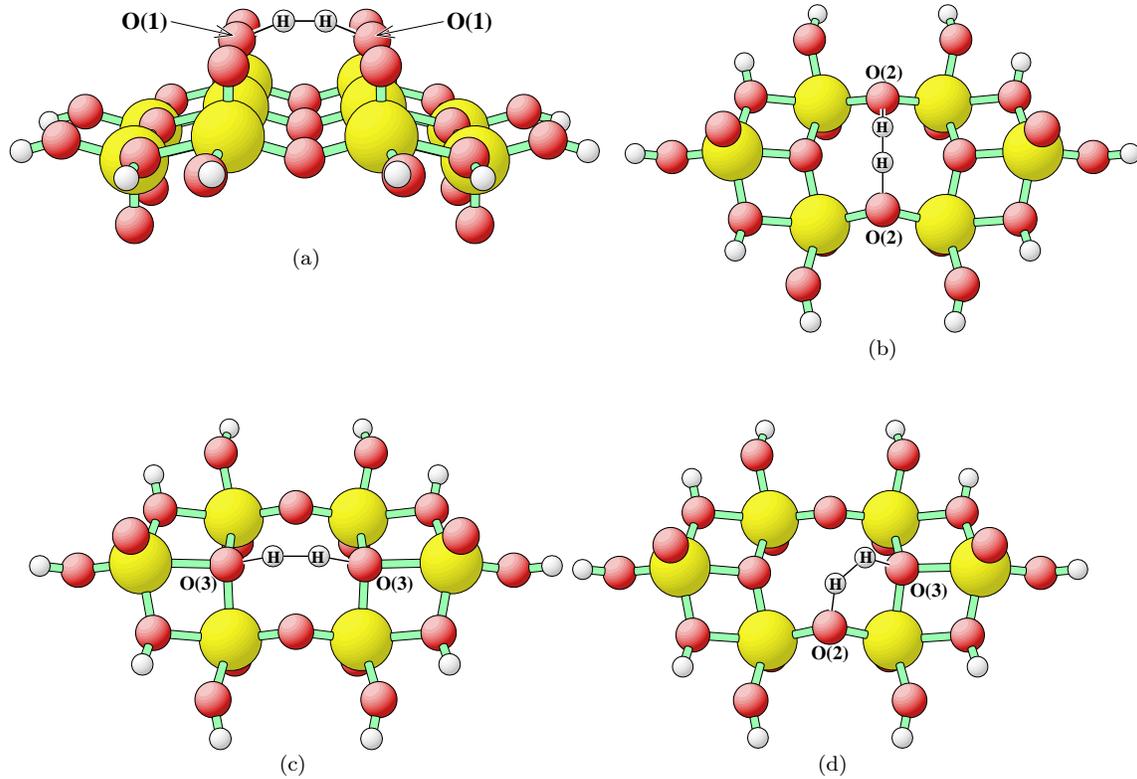


Abbildung 9.2: Übergangszustandgeometrien der dissoziativen Chemisorption von H<sub>2</sub> an (a) O(1)/O(1), (b) O(2)/O(2), (c) O(3)/O(3) und (d) O(2)/O(3).

plätzen ausgeht (also  $O(n) + O(n)$ ), folgen danach mit ansteigender Energiebarriere die Reaktion an zwei O(2)- und zwei O(3)-Plätzen. Für diese Reihenfolge lässt sich ein rein geometrischer Effekt verantwortlich machen. Dieselbe Reihenfolge weisen nämlich die interatomaren Abstände der O(1)-, O(2)- und O(3)-Plätze auf. Je größer der Abstand der Sauerstoffzentren ist, an denen die Reaktion abläuft, desto stärker muss die H<sub>2</sub>-Bindung während der Reaktion „gestreckt“ werden, bevor die attraktive OH-Wechselwirkung einsetzen kann. Die Energiebarriere der dissoziativen H<sub>2</sub>-Adsorption an O(2) und O(3) reiht sich nicht entsprechend des O(2)O(3)-Abstandes in diese Reihenfolge ein. Dieser ist nämlich noch kleiner als der O(1)O(1)-Abstand. Zwischen den beiden Sauerstoffplätzen befindet sich aber ein Vanadiumzentrum, das mit seiner Elektronendichte als Quelle einer zusätzlichen repulsiven Wechselwirkung fungiert. Dies führt zu einer Anhebung der Energiebarriere. Die repulsive Wechselwirkung wirkt sich auch auf die in Abbildung dargestellte Übergangszustandgeometrie aus. Insgesamt ergibt sich die Reihenfolge:

$$\Delta E(O(1)/O(1)) < \Delta E(O(2)/O(2)) < \Delta E(O(2)/O(3)) < \Delta E(O(3)/O(3)). \quad (9.6)$$

Die Vibrationsanalyse an den Übergangszuständen ergibt in fast allen Fällen nur eine imaginäre Frequenz. Die Ausnahme bildet die Reaktion an zwei O(3)-Plätzen. Hier hat man es wieder mit zwei möglichen Reaktionskanälen zu tun. Die höhere imaginäre Frequenz ist mit der dissoziativen H<sub>2</sub>-Adsorption



verknüpft, während die kleinere imaginäre Frequenz zu einem Reaktionskanal gehört, bei dem es zur Bildung von nur einer Hydroxylgruppe kommt, während das andere Wasserstoffatom die

$O(n) + O(n')$	$O(1) + O(1)$	$O(2) + O(2)$	$O(3) + O(3)$	$O(2) + O(3)$
Sym.	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_1$
$d(HH)$	1.95	1.89	2.24	1.96
$d(O(n)H)$	2.35	2.41	2.48	2.31
$d(O(n')H)$	(2.35)	(2.41)	(2.48)	2.56
$d(VO(n))$	3.17	3.56	3.72, 4.25	3.63, 3.59
$d(VO(n'))$	(3.17)	(3.56)	(3.72, 4.25)	3.73, 3.74, 3.97
$\Delta d(VO(n))$	0.17	0.14	0.11, 0.51	0.21, 0.17
$\Delta d(VO(n'))$	(0.17)	(0.14)	(0.11, 0.51)	0.13, 0.13, 0.24
$\Delta r(O(n))$	0.17	0.44	0.77	0.50
$\Delta r(O(n'))$	(0.17)	(0.44)	(0.77)	0.61
$\omega [cm^{-1}]$	$i \cdot 1948$	$i \cdot 1826$	$i \cdot 2015$	$i \cdot 1873$
	170	247	$i \cdot 219$	273
	180	323	340	293
	211	325	356	411
	332	462	460	434
	447	601	492	563
	740	604	594	658
	795	844	620	684
	921	1002	860	905
	1071	1096	958	1059
	1097	1158	1112	1205
1318	1267	1167	1651	
$\Delta E$	2.11	2.20	3.09	2.47
$\Delta E^{BSSE}$	+0.03	+0.09	+0.11	+0.05
$\Delta E^{ZPC}$	+0.02	+0.06	-0.03	+0.05
$\Delta E^{korr.}$	2.16	2.35	3.17	2.57

Tabelle 9.5: Geometrische Parameter und Vibrationsfrequenzen sowie Energiebarrieren (in  $eV$ ) der Übergangszustände zu  $2O(n) + H_2 \rightarrow 2OH^{(n)}$ . Längen sind in *Bohr* angegeben.

Oberfläche verlässt, also



Insgesamt sind die berechneten Energiebarrieren sehr hoch, was die experimentell beobachtete geringe Wechselwirkung von  $H_2$  mit der  $V_2O_5(010)$ -Oberfläche erklärt [105].

