



THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ACF
KATALYSIERTEN REAKTIONEN MIT CHLORIERTEN
 α - AlF_3 MODELLOBERFLÄCHEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Becker
aus Eilenburg, Sachsen

2021

Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Beate Paulus

in der Zeit von
Januar 2017 bis Juni 2021

am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität
Berlin angefertigt.

1. Gutachterin	Prof. Dr. Beate Paulus
2. Gutachter	Prof. Dr. Thomas Braun
Tag der Disputation:	10. September 2021

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Christian Becker, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe, und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank an die Menschen richten, die mich die gesamte Zeit direkt oder indirekt bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Beginnen möchte ich dabei mit meiner Betreuerin Prof. Dr. Beate Paulus. Seit meiner Masterarbeit und der damit verbundenen Chance als Student der Humboldt-Universität zu Berlin an die Freie Universität für meine Masterarbeit und die anschließende Dissertation zu wechseln, gab sie mir nicht nur ein interessantes Thema zur Bearbeitung, sondern war auch mit Rat und Tat für mich da. Es eröffneten sich mit Ihrer Hilfe viele Gelegenheiten der Zusammenarbeit mit anderen Gruppen, wodurch einige neue Aspekte und Ansätze gefördert wurden. Ebenso bin ich sehr dankbar für die verschiedenen Möglichkeiten mein Wissen in Sommerschulen, auf Symposien und auf Konferenzen zu erweitern. Besonders froh bin ich über die Möglichkeit gewesen, dass ich durch Frau Prof. Dr. Beate Paulus über die Jahre einige Praktika und Übungen mitbetreuen durfte und so Einblicke in die Lehrtätigkeit erhielt. Nicht weniger Dank möchte ich an meinen zweiten Betreuer Prof. Dr. Thomas Braun richten, welcher mir half meine theoretischen Daten mit den Experimenten zu verknüpfen und entsprechend einzuordnen. Ebenfalls gilt mein Dank Prof. Dr. Erhard Kemnitz, Dr. Johannes Budau und Dr. Beatrice Calvo, welche mir bei offenen Fragen und Problemen mit Diskussionen und Anregungen eine große Hilfe waren. Einen weiteren großen Teil meines Dankes möchte ich an meine Kommilitonen Linn und Stefan richten. Sie halfen mir nicht nur in Zeiten des Studiums sondern standen mir auch immer mit Rat und Tat zur Seite und halfen mir meine Gedanken zu ordnen. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinem Kollegen Riddhish Pandharkar bedanken, welcher mit mir die ersten Projektschritte absolvierte. Auch bei diesen Gelegenheiten konnten neue Eindrücke und Ansätze entdeckt werden, die mir neue Standpunkte offenbarten. Für eine freundliche Atmosphäre während der Bearbeitung dieser Arbeit ist der gesamten Arbeitsgruppe Paulus und den Arbeitsgruppen von J.-Prof. Dr. Bettina Keller und Dr. Jan Götze zu danken. Der Alltag als Doktorand bringt natürlich auch einige bürokratische und technische Herausforderungen mit sich, welche nicht immer nur Frohsinn und Begeisterung bei mir auslösten. Dennoch sind diese unvermeidbar für einen regelkonformen, flüssigen und reibungslosen Ablauf. Daher möchte ich an dieser Stelle den Menschen danken, welche für einen ebensolchen Ablauf während meiner Arbeit sorgten: Julija Djordjevic für ihre Hilfe bei bürokratischen Fragen und Dr. Loris Bennett, Dr. Holger Naundorf, Dr. Boris Proppe, Robert Schüttler und Dr. Christian Tuma für Ihre Hilfe bei technischen Problemen und Fragen. Ich bin ebenso sehr dankbar sowohl Teil des Sonderforschungsbereichs 1349: "Fluor-Spezifische Wechselwirkungen: Grundlagen und Anwendungen", als auch Teil des vorherigen Graduiertenkollegs 1582: "Fluor als Schlüsselement" gewesen zu sein. Beide Institutionen ermöglichten mir einen breiteren Einblick in die wissenschaftliche Arbeit, eine Erweiterung meines wissenschaftlichen Horizonts und eine einfache Möglichkeit der Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern in einem gemeinsamen Themenbereich. Damit diese Arbeit überhaupt erst zustande kommen konnte, waren natürlich zahlreiche Berechnungen von Nöten, die eine Menge Ressourcen benötigten. Aus diesem Grund, möchte ich ebenfalls meinen Dank an die Mitarbeiter der Rechenzentren des HLRN, "Norddeutscher Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen" und der ZEDAT "High-Performance Computing", entrichten. Last but not least möchte ich meiner

Familie danken, darunter besonders meinen Eltern für ihre unermüdliche Unterstützung während meiner gesamten Zeit im heimischen Nest und meiner akademischen Laufbahn. Ganz besonders hervorheben möchte ich auch meine Frau Nina, für ihren unermüdlichen und selbstlosen Beistand während des Studiums und der Promotionszeit, vor allem für das Flausen austreiben.

*„Nicht die Glücklichen sind dankbar.
Es sind die Dankbaren, die glücklich sind.“*

Francis Bacon

VIELEN HERZLICHEN DANK EUCH ALLEN!

„Das, wobei unsere Berechnungen versagen, nennen wir Zufall.“
Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Publikationsübersicht	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VI
1 Einleitung	1
1.1 Katalytische Eigenschaften in der modernen Chemie	1
1.2 Oberflächeninteraktionen	5
1.3 Von makroskopischen Eigenschaften zu lokalen Strukturen	7
1.4 Aluminiumfluoridkatalysatoren	10
1.4.1 Kristalline Phasen von AlF_3	10
1.4.2 Katalytisch aktive AlF-Katalysatoren	12
1.5 Zielsetzung dieser Dissertation	13
2 Theorie	17
2.1 Schrödinger Gleichung	17
2.2 Näherungsverfahren	18
2.2.1 Hartree-Fock Methode	18
2.2.2 Dichtefunktionaltheorie	21
2.3 Strukturoptimierung	25
2.4 „Nudged-elastic-band“-Methode	26
2.5 Theorie für Festkörpersysteme	27
2.6 Konstruktion von Slabs	31
2.7 Berechnungen von Schwingungsfrequenzen	34
3 Computertechnische Details	37
4 Atomistisches Modell für den amorphen ACF Katalysator	39
5 Spektroskopische Untersuchung der Modelloberflächen	55
6 Katalytische Dissoziation von C-H, Si-H und Ge-H Bindungen	77
7 Modellierung von isotropen Austauschreaktionen	107

8 Zusammenfassung und Ausblick	121
9 Summary and Outlook	131
Literaturverzeichnis	139
Abbildungsverzeichnis	153
Tabellenverzeichnis	157

Publikationsübersicht

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht in:

R. Pandharkar, C. Becker, J. H. Budau, Z. Kaawar, B. Paulus, A Computational Study of AlF_3 and ACF Surfaces, *Inorganics* 6 (4) (2018). doi:10.3390/inorganics6040124

C. Becker, T. Braun, B. Paulus, Theoretical Study on the Lewis Acidity of the pristine AlF_3 and Cl-Doped $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces, *Catalysts* 11 (5) (2021) 565. doi:10.3390/catal11050565

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden zur Veröffentlichung vorbereitet:

C. Becker, B. Paulus, Activation of C/Si/Ge-H bonds on $\alpha\text{-AlF}_3$ and ACF surfaces, zur Veröffentlichung vorbereitet (2021)

C. Becker, B. Paulus, Investigation of the hydrogen exchange reaction between methane and benzene at ACF surfaces - a theoretical study, zur Veröffentlichung vorbereitet (2021)

Nicht in die Dissertation aufgenommen wurden folgende Ergebnisse:

H. Kulla, C. Becker, A. A. L. Michalchuk, K. Linberg, B. Paulus, F. Emmerling, Tuning the apparent stability of polymorphic cocrystals through mechanochemistry, *Crystal Growth & Design* 19 (12) (2019) 7271–7279. doi:10.1021/acs.cgd.9b01158

Abkürzungsverzeichnis

ACF Aluminiumchlorofluorid, mit 2-8 % Chlor

AO Atomorbital

BDE Bindungsdissoziationsenergie

BSSE „basis set superpositions error“

DFT Dichtefunktionaltheorie

HS-AlF₃ „high surface“-Aluminiumtrifluorid

GGA „generalized gradient approximation“

LDA „local density approximation“

NEB „Nudged elastic band“-Methode

PBE Perdew-Burke-Erzerhof-Funktional

VASP Vienna Ab-initio Simulation Package

MO Molekülorbital

UC „unit cell“ (Einheitszelle)

PAW „projector augmented wave“

Kurzzusammenfassung

Das Verständnis der katalytischen Aktivität und der lokalen Strukturen der aktiven Zentren spielt eine wichtige Rolle in der Verbesserung der Effizienz industrieller Prozesse und der weiteren Etablierung nachhaltiger chemischer Methoden. Von besonderem Interesse sind hierbei Bindungsaktivierungs- sowie isotrope Austauschreaktionen, welche als Vergleichsreaktionen zur Evaluierung der Katalysatoren verwendet werden. Die hierbei ermittelten standardisierten Kennzahlen, wie die „turn over frequency“ oder die Aktivierungsenergie geben verlässliche Einblicke in das makroskopische System. Für heterogene Katalysatoren, wie „high surface“-Aluminiumtrifluorid (HS-AlF₃) und Aluminiumchlorofluorid, mit 2-8 % Chlor (ACF), kann die Aktivität der aktiven Zentren über Adsorptionsexperimente von Testmolekülen, wie Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak erfolgen. Hierbei können experimentelle und theoretische Daten über die Stärke der Adsorption sowie die Frequenzverschiebung spezifischer Molekülschwingungen gesammelt werden. Die experimentellen Untersuchungen werden hierbei durch die theoretischen Betrachtungen der Wechselwirkungen zwischen der katalytischen Oberfläche und der Edukte unterstützt. Die strukturellen Änderungen im System und mögliche Reaktionspfade werden hierbei von theoretischer Seite modelliert.

In der vorliegenden Arbeit wird die PBE basierte Dichtefunktionaltheorie inklusive Dispersionskorrektur nach Grimme genutzt, um die Wechselwirkung von verschiedenen Modellstrukturen der aktiven Zentren von α -AlF₃ und der chlorierten Varianten mit ausgewählten Molekülen zu untersuchen. Hierzu werden die Testmoleküle Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak auf den Modellstrukturen mit drei-, vier- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren adsorbiert und die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen berechnet. Im Anschluss werden die theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. In experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der ACF Katalysator gute Ergebnisse in Hydrofluorierungsreaktionen zeigt, wobei die Aktivität durch Zusatz von Triethylsilan und Triethylgerman weiter gesteigert werden kann. Aufgrund dieser Beobachtung werden zusätzliche Modellreaktionen mit Alkanen, Silanen und Germanen durchgeführt. Die erhaltenen Adsorptionsstrukturen werden genutzt, um die Dissoziationen der C-H, Si-H und Ge-H Bindungen zu betrachten, woraus thermodynamische und kinetische Eigenschaften abgeleitet werden. Hierbei werden die homologen Reihen von Methan über Isopropan und Isobutan sowie die Analoga der Silane und Germane untersucht. Als Abschluss wird die H/D-Austauschreaktion zwischen Methan und Benzol auf der Modelloberfläche des ACF-Katalysators untersucht, wobei der Gesamtprozess modelliert wird. Es wird deutlich, dass die Position von oberflächennahen Chlorsubstitutionen in AlF-Systemen einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität der aktiven Zentren hat.

Abstract

An understanding of the activity and interactions at local structures of catalysts plays an important part in the improvement of the chemical efficiency and the corresponding ‘‘green chemistry’’ approaches. The comparison of different catalyst types is carried out via intrinsic data of their performance in various reactions of the catalyst, like bond activation reactions or isotropic exchange reactions. For heterogeneous catalysts like „high surface“-aluminiumtrifluorid ($\alpha\text{-AlF}_3$) and aluminiumchlorofluorid (ACF) the activity of the active centers can be determined in experiments and first principle calculations via the adsorption of different probe molecules and the corresponding change in the vibrational frequency against the frequency of the free molecules. Additionally various reactions like bond activation reactions and isotropic exchange reactions can be used within theoretical approaches to gain insight of detailed reaction pathways and structural changes of the educts due to the surface interaction.

Within this thesis PBE based density functional theory with Grimme dispersion correction is used to investigate various interactions of the model surfaces of $\alpha\text{-AlF}_3$ and their chlorinated variants with selected small molecules to compare the collected data with experimental results. Within these comparisons the model surfaces are verified.

At first the probe molecules CO and NH_3 are adsorbed at the model surfaces with three-, four- and fivefold coordinated aluminium centers of the aluminiumchlorofluoride catalyst based on the $\alpha\text{-AlF}_3$ structure to investigate the corresponding frequency shifts of the molecule vibrations, which will be compared to experimental data.

In additional steps the activity of the model surfaces will be investigated in bond activation reactions. It is known that especially triethylsilane and triethylgermane are improving the activity of the ACF catalyst in hydrofluorination reactions, where they are acting as hydrogen sources. To observe the interaction of these compounds with the model surfaces, absorption energies of small alkanes, silanes and germanes and minimum energy pathways of the C-H, Si-H and Ge-H bond dissociation reaction are determined. This approach yields thermodynamical and kinetic properties of various model surfaces and can be compared to experiments. Within these investigations the homologous series of methane, isopropane, isobutane and their silane and germane analogons are investigated. Finally the hydrogen exchange reaction between methane and benzene at the ACF model surfaces is investigated by the simulation of the overall process on the catalyst surface. It is shown that the presence and the position chlorine at the surface have a great influence on the activity of the catalyst.

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchungen von Grenzflächen in der Chemie versuchen die Vorgänge und Mechanismen an meist katalytisch aktiven Oberflächen aufzuklären. Das Verständnis dieser Grenzflächeneigenschaften dient der Verbesserung der jeweiligen katalytisch aktiven Systeme in der Darstellung von Schlüsselverbindungen, sowie der Aktivierung von kovalenten Bindungen verschiedenster Edukte.[1, 2] Die lokale Struktur des Katalysators ist der entscheidende Faktor für die jeweiligen Reaktionsraten von spezifischen Reaktionen und spielt dementsprechend eine große Rolle in der modernen Industrie, da die Katalyse ausschließlich an den katalytisch aktiven Zentren stattfindet. Heutzutage werden in 80-90 % [3-5] der industriellen Prozesse Katalysatoren eingesetzt. Am häufigsten sind dies Prozesse und Reaktionen der Pharmazie[6], der Petrochemie[7] sowie der Polymerchemie[8]. Zur Erhöhung der Effizienz, der Wirtschaftlichkeit sowie der Umweltfreundlichkeit der chemischen Prozesse liegt der Fokus in der jüngsten Vergangenheit auf Lösungen der sogenannten „nachhaltigen Chemie“.[9] Hierzu werden verschiedenste homogene und heterogene Katalysatoren verwendet.

Homogene Katalysatoren haben aus Sicht der „nachhaltigen Chemie“ den Nachteil, dass sie das Rohprodukt verunreinigen und aufwendig abgetrennt werden müssen. Hierzu sind zusätzliche Aufreinigungsschritte notwendig, welche zu einem erhöhtem Verbrauch von Energie und Lösungsmittel führen. Sie erfüllen demnach nicht den Anspruch der „nachhaltigen Chemie“.

Heterogene Katalysatoren erfüllen dieses Prinzip in einem höheren Maße. Durch ihren Einsatz in einer anderen Phase als das Edukt ist das Rohprodukt wesentlich einfacher abzutrennen und der Katalysator kann besser recycelt werden.

Aufgrund der besseren Anwendbarkeit in Industrieprozessen werden überwiegend heterogene Katalysatoren verwendet.[5]

1.1 Katalytische Eigenschaften in der modernen Chemie

Die wichtigsten Eigenschaften von Katalysatoren sind die einfache Anwendung, die kostengünstige Darstellung, die hohe Aktivität, die hohe Stabilität und die zur jeweiligen

Reaktion passende Selektivität.[3] Letztere kann hierbei zu Schwierigkeiten in der Verwendung eines Katalysators führen, vor allem, wenn der Katalysator in verschiedenen Reaktionsmischungen eingesetzt werden soll. Dies ist im generellen Konzept der Katalyse begründet, nach welchem der Katalysator einen alternativen Reaktionspfad einer spezifischen Reaktion ermöglicht. Diese Alternative weist meist eine erhöhte Komplexität auf, ist gleichzeitig aber energetisch bevorzugt gegenüber der unkatalysierten Reaktion. Dies wird durch eine Aufteilung der Reaktion in kleinere Reaktionschritte mit geringeren Aktivierungsbarrieren erreicht.[10] Die Reaktionsenergie und die Gleichgewichtskonstante ändern sich hierbei nicht. Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergien erhöht sich hierdurch die Reaktionsrate mit der sich das Gleichgewicht einstellt.[10]

In diesem Zusammenhang kann die spezifische Selektivität Vor- und Nachteil sein, da sie beschreibt, welche möglichen Reaktionsprodukte bevorzugt werden. Dies führt zur Katalysierung von unerwünschten Nebenprodukten. Dies resultiert in einer Reduzierung der Produktausbeute und damit einer geringeren Effizienz des Prozesses. Dies wird vor allem bei Prozessen mit mehreren Syntheseschritten deutlich, wodurch die Wahl des Katalysators und die Verbesserung des katalytischen Prozesses an Relevanz gewinnt.

Gleichzeitig ist es möglich, ein spezifisches Edukt, wie Synthesegas, durch Wahl der Katalysatoren in verschiedene Produkte wie Alkohole, Glykole, Polymere und Alkene umzuwandeln (siehe Abbildung 1.1)[3].

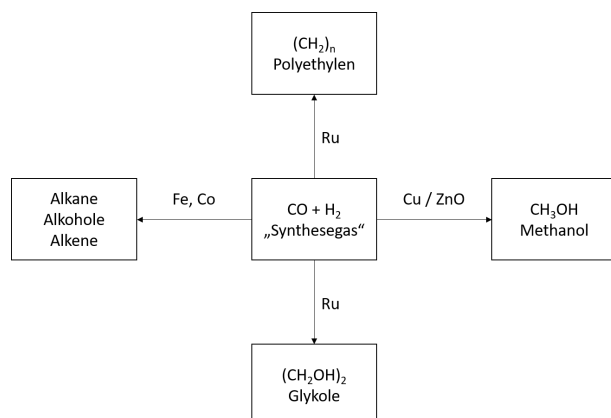


Abbildung 1.1: Ausnutzung der Selektivität verschiedener Katalysatoren zur Synthese unterschiedlicher Produkte aus Synthesegas. (Nach [3] Seite 3 Abbildung 1.4)

Das Hauptziel der Industrie ist die Synthese von Feinchemikalien über die spezifische Funktionalisierung von kostengünstigen Edukten im ökonomisch günstigsten Prozess.[11] Hierbei ist die Selektivität des Katalysators die Schlüsseleigenschaft.

Die für Funktionalisierungen interessantesten kovalenten Bindungen sind die C-H Bindungen organischer Moleküle. Diese sind sehr stabil und zeigen hohe Bindungsenergien (siehe Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der C-H Bindungen verschiedener kleiner Kohlenwasserstoffe.[12]

Molekül	BDE in [eV] der ersten C-H Bindung
Methan	4.51
Ethan	4.25
Cyclohexan	4.08
Ethen	4.55
Benzol	4.41

Um diese starken kovalenten Bindungen, zum Beispiel in Hydroarylierungsreaktionen[13–16], zu aktivieren, wurde eine große Bandbreite verschiedener Katalysatoren entwickelt.[17] Im Bereich der homogenen Katalysatoren gehören hierzu verschiedenste auf Basis von Übergangsmetallen, wie Palladium[18], Ruthenium [19], Iridium[20] und Titan[21], beruhende katalytisch aktive Zentren. Weiterhin werden auch übergangsmetallfreie Zentren, welche auf Bor[22], Calcium[23] und SbF_5 [17] beruhen, eingesetzt. Die meisten der genannten katalytisch aktiven Zentren weisen hohe Ausbeuten bei den Synthesen der gewünschten Produkte unter milden Reaktionstemperaturen in Verbindung mit den zuvor genannten Nachteilen der homogenen Katalyse auf.

Zur Vermeidung der Nachteile der homogenen Katalysatoren werden die katalytisch aktiven Zentren an Katalysatorträgern immobilisiert. Gängige Katalysatorträger sind neben kohlenstoffbasierten Materialien wie Graphit[24], auch Zeolite[15] und Aluminiumoxide[25]. Die Immobilisierung der aktiven Zentren erfolgt durch Bildung kovalenter Bindungen oder in Form von Nanopartikeln.[9]

In verschiedenen Reaktionen zeigen die genannten Katalysatoren hohe Aktivitäten und eine gute Selektivität für C-H und C-F Bindungsaktivierung und Hydroarylierungen.[26–30] Einige dieser Katalysatoren zeigen vergleichbare Aktivitäten wie die Supersäure SbF_5 , sind aber gleichzeitig einfacher in der Handhabung.[27]

Die in Tabelle 1.2 gezeigten Reaktionen dienen häufig dem Vergleich von verschiedenen Katalysatoren und der Erstellung eines Überblicks über die Reaktionsaktivitäten.

Tabelle 1.2: Vergleich der Reaktionsbedingungen verschiedener Katalysatoren in inter-/intramolekularen Hydroarylierungs- und H/D Austauschreaktionen.

aktive Katalysatorkomponente	Phase des Katalysators	Edukte	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]	Lit.
Intramolekulare Hydroarylierungsreaktion						
Pd	Heterogen	Diarylpyrazol	110	72	62	[9]
Rh	Homogen	Aromatisches Imin	125	24	100	[31]
Ti	Homogen	Malonsäurediethylester	0	30	95	[32]
Intermolekulare Hydroarylierungsreaktion						
Pd	Heterogen	Aryliodid und Indol	100	24	80	[9]
Cu	Heterogen	Aryliodid und Indol	162	16	93	[9]
Ca	Homogen	Aren und Alken	RT RT*	0.2 2*	91 78*	[23]
Ir	Homogen	Alken und Acetanilin	120 120*	24 24*	85 85*	[14]
ACF	Heterogen	Aren und Alken	RT RT*	0.08 17*	100 50*	[26]
F-Al ₂ O ₃	Heterogen	Aren und Alken	RT	5	100	[33]
H/D Austauschreaktion an Benzol						
ACF	Heterogen	Benzol und Methan	70	24	82	[27]
Ru	Homogen	Benzol und Wasser	50	72	95	[34]

* mit fluorierten Edukten

Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren kann anhand der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und der Ausbeute abgeschätzt werden.[35]

Die Studien über die intramolekulare Hydroarylierungsreaktionen zeigen große Unterschiede in den Reaktionstemperaturen, welche von 0 °C bis zu 125 °C reichen, wobei der heterogene Katalysator die höchste Reaktionstemperatur benötigt. Alle drei Katalysatoren zeigen ähnliche Reaktionszeiten und daraus resultierende Ausbeuten, sodass die Aktivität der homogenen Katalysatoren höher als die des heterogenen Katalysators eingeschätzt werden kann. Dies wird durch die Phase des Katalysators erzeugt, welche durch die einfachere Wechselwirkung zwischen Edukt und Katalysator erreicht wird. Im Fall des heterogenen Katalysators wird dies durch die Sterik der Oberfläche erschwert.

Im Fall der intermolekularen Reaktionen zeigen beide Katalysatortypen die gleiche Bandbreite an Reaktionstemperaturen, welche von 0 °C bis 120 °C reichen. Einzig der heterogene Kupferkatalysator, welcher von Santoro et al.[9] beschrieben wurde, benötigt eine höhere Reaktionstemperatur von 162 °C. Unter Berücksichtigung der Reaktionszeit

und der Ausbeute kann davon ausgegangen werden, dass der ACF-Katalysator[27], der Calciumkatalysator[23] und der F-Al₂O₃ Katalysator[33] die höchsten Aktivitäten zeigen. Insgesamt weisen die intermolekularen Hydroarylierungsreaktionen geringere Reaktionszeiten als die intramolekularen Reaktionen auf. Die homogenen Katalysatoren weisen hierbei die durchschnittlich höheren Ausbeuten der gewünschten Produkte auf, was für eine höhere Selektivität dieser Katalysatoren spricht.

Als weiterer Vergleich wird die H/D Austauschreaktion an Benzol betrachtet. Hierbei kann beobachtet werden, dass der homogene Rutheniumkatalysator [34] und der heterogene ACF-Katalysator[27] ähnliche Aktivitäten zeigen. So weist der heterogene Katalysator die geringere Reaktionszeit aber die höhere Reaktionstemperatur bei geringerer Ausbeute auf. Aufgrund der beobachteten Eigenschaften ist eine eindeutige Zuordnung der höheren Aktivität und Selektivität nicht möglich.

1.2 Oberflächeninteraktionen

Der Schlüsselschritt zur heterogenen Katalyse ist die direkte Wechselwirkung (Physisorption oder Chemisorption) der katalytischen Oberflächen mit dem Edukt. Während bei der Physisorption lediglich eine schwache Wechselwirkung über Van der Waals-Kräfte[36] vorherrschen, weist die Chemisorption eine starke Wechselwirkung über eine chemische Bindung zwischen Oberfläche und Eduktmolekül auf (siehe Abbildung 1.2). Der Hauptunterschied zwischen beiden Wechselwirkungen ist die Verschiebung der Elektronendichte zwischen Edukt und Oberfläche bei der Chemisorption.[37] Ein weiterer Aspekt ist die hohe Richtwirkung zur Oberfläche, welche bei der Physisorption fehlt.[37] Physisorption und Chemisorption lassen sich anhand einer energetischen Grenze für die Adsorptionsenergie voneinander unterscheiden. Für diese Grenze ist eine Adsorptionsenergie von -0.5 eV allgemein akzeptiert.

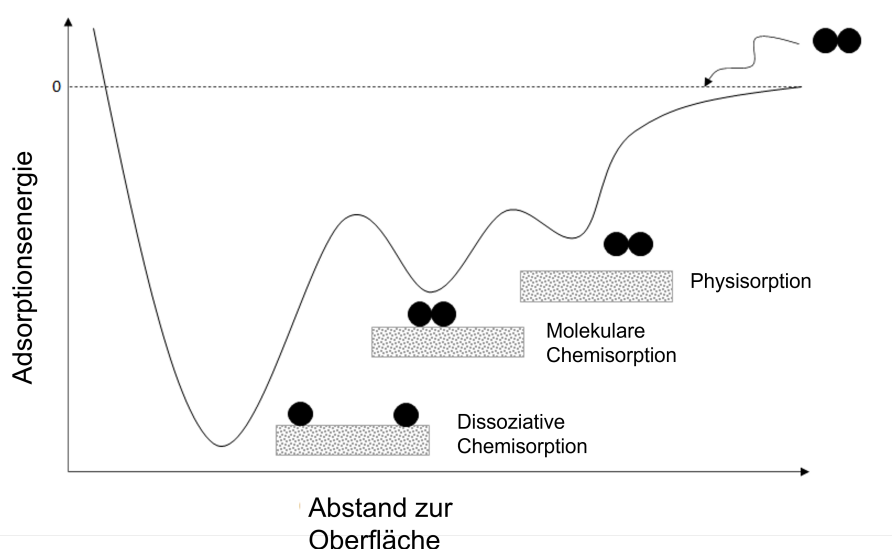


Abbildung 1.2: Ausgewählte Wechselwirkungen von Gasmolekülen an Oberflächen.

Die Fähigkeit des aktiven Zentrums (meist ein Metallatom) eine adsorptive Wechselwirkung mit einem Molekül in einer anderen Phase (flüssig oder gasförmig) einzugehen hängt stark von den elektronischen Eigenschaften der beteiligten Atome ab. Aufgrund der Bildung von chemischen Bindungen durch die Chemisorption eines Moleküls an einer Oberfläche wird eine Änderung in der elektronischen Struktur des aktiven Zentrums und des Adsorbates induziert.[38] Diese Störung der ursprünglichen elektronischen Struktur führt zu einer Ladungsübertragung zwischen Oberfläche und Adsorbat, welche die Bindungsstärke bestimmt. Um diese Störung zu simulieren, wurden theoretische Modelle, wie die Molekülorbital (MO)-Theorie[39] und die Bandstrukturtheorie[40, 41] angewendet.

Zur Charakterisierung von Oberflächen werden häufig kleine und einfache Testmoleküle verwendet. So zeigt CO, welches häufig in Adsorptionsexperimenten verwendet wird, ein interessantes MO-Diagramm mit einem gefüllten 3σ Orbital (siehe Abbildung 1.3), welches einen schwach antibindenden Charakter aufweist.[5]

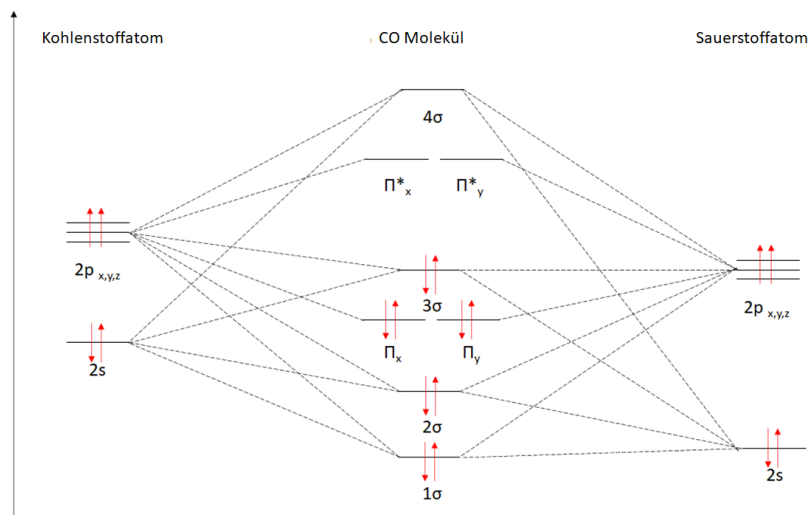


Abbildung 1.3: Molekülorbitaldiagramm von Kohlenstoffmonoxid.

Die Elektronendichte des zuvor genannten 3σ Orbitals ist vornehmlich am Kohlenstoffatom lokalisiert und kann σ -Bindungen mit aktiven Zentren eingehen.

Bei der Verwendung von Metallatomen als aktives Zentrum, können diese mithilfe ihrer d-Orbitale π -Rückbindungen in die π^* -Orbitale des Kohlenstoffmonoxidmoleküls induzieren. Diese chemische Bindung zwischen CO und Metallatomen kann hohe Bindungsdissoziationsenergien von bis zu ~ 2 eV [42] erreichen. Gleichzeitig ändert sich durch die Wechselwirkung die elektronische Struktur des Kohlenstoffmonoxidmoleküls, sodass dies Auswirkungen auf die Schwingungsfrequenz des Moleküls hat, welche zur Untersuchung mittels Spektroskopie genutzt werden kann. So führt die Verschiebung der Elektronendichte aus dem 3σ Orbital zum Metallatom zu einer Stärkung der C-O Bindung mit einer Verkürzung der Bindungslänge und einer damit einhergehenden Blauverschiebung der Schwingungsfrequenz.[5]

Ein weiteres Beispiel ist das NH_3 Molekül, welches ebenfalls für Adsorptionsexperimente genutzt wird. Wie in Abbildung 1.4 gezeigt, weist dieses Molekül ein gefülltes nichtbin-

1.3. VON MAKROSKOPISCHEN EIGENSCHAFTEN ZU LOKALEN STRUKTUREN 7

dendes Orbital auf, welches am Stickstoffatom lokalisiert ist. Das darin enthaltene freie Elektronenpaar kann chemische Bindungen zu aktiven Zentren aufbauen und wird speziell für temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente verwendet.[43] Aufgrund der, dem 3σ Orbital des CO, ähnlichen Struktur des nichtbindenden Molekülorbitals kann Ammoniak ähnliche Wechselwirkungen wie CO eingehen. Allerdings fehlt bei NH_3 die Möglichkeit zur Bildung von π -Rückbindungen.

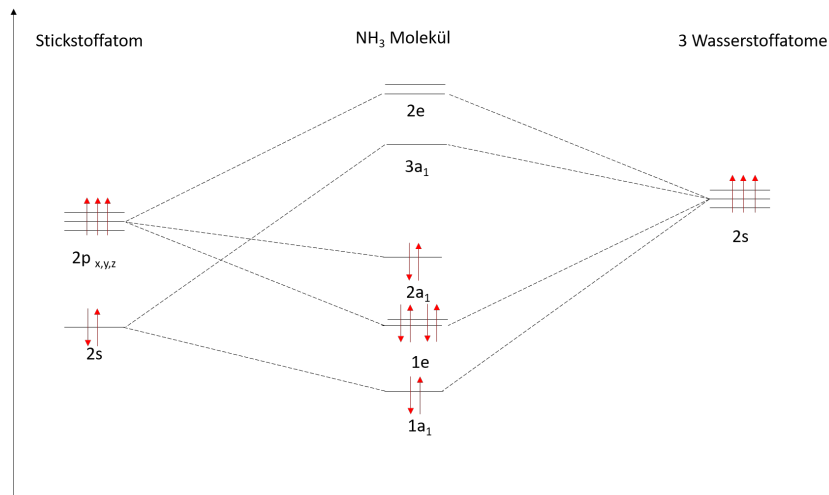


Abbildung 1.4: Molekülorbitaldiagramm von Ammoniak nach C_{3v} Symmetrie.

Zusammenfassend wird die Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen durch die elektronischen Struktur der aktiven Zentren und des Adsorbates bestimmt. Dennoch können Wechselwirkungen aufgrund von sterischen Hinderungen verringert werden.

1.3 Von makroskopischen Eigenschaften zu lokalen Strukturen

Wie bereits zuvor beschrieben, können die makroskopisch beobachteten Eigenschaften von Katalysatoren mithilfe der elektronischen Struktur und der chemischen Umgebung der aktiven Zentren zum Teil erklärt werden. Diese sind zu meist in der lokalen Struktur des Katalysators begründet. Durch nähere Analyse und Untersuchung der lokalen Struktur und einer darauffolgenden Optimierung kann eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften erreicht werden. Speziell für amorphe Katalysatoren, wie ACF, kann die theoretische Chemie wichtige Informationen beisteuern, da für diese kaum oder nur vereinzelte spektroskopische Daten vorliegen.[44–46] Ohne diese Daten sind detaillierte Reaktionsmechanismen nicht aufzuklären.

Die Aktivität verschiedener Katalysatoren kann mithilfe der Lewissäurestärke der aktiven Zentren, welche als das Potential freie Elektronenpaare von Reaktionspartnern zu binden definiert ist, beschrieben werden.[47] Aufgrund ihrer Eigenschaften als Testmoleküle mit freien Elektronenpaaren, eignen sich CO und NH_3 um die lokalen Eigenschaften

der Oberflächen zu charakterisieren.[48] Hierbei gehören ihre theoretisch und experimentell ermittelten Adsorptionsenergien und Frequenzverschiebungen zu den am Häufigsten in der Oberflächenwissenschaft ermittelten Eigenschaften.[5, 27, 49–64] So zeigt zum Beispiel eine große Blauverschiebung der CO Streckschwingung, dass das Molekül an ein aktives Zentrum mit hoher Lewissäurestärke gebunden ist. In zahlreichen experimentellen Studien wurden bereits verschiedenste Katalysatoren auf ihre Lewissäurestärke mithilfe der Adsorption von CO und der zugehörigen Frequenzverschiebungen untersucht (siehe Tabelle 1.3).

Tabelle 1.3: Ausgewählte experimentell ermittelte Frequenzverschiebungen am CO Molekül nach Adsorption an verschiedenen Katalysatoren. Die Schwingungsfrequenz des freien CO beträgt 2143 cm^{-1} . [5]

Katalysator	HS-AlF ₃ [5]	ACF[49]	Cu/SiO ₂ [63]	γ -Al ₂ O ₃ [64]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [64]
$\Delta\nu_{CO}$ [cm ⁻¹]	97 77	83	77	52	83

Die Studien von Krahl et al.[5] legen nahe, dass die gemessenen Schwingungsfrequenzen als Basis zur Klassifizierung der Lewissäuren Zentren genutzt werden können, indem sie mit der Schwingungsfrequenz des freien CO (2143 cm^{-1} [5]) verglichen werden.

Hierbei wurde beobachtet, dass die physisorbierten Moleküle nahezu keine Verschiebung der Frequenz (unter 10 cm^{-1}) aufweisen, wohingegen die Bindung an Lewissäuren Zentren starke Blauverschiebungen von über 80 cm^{-1} aufweisen können.[5] Von schwacher Lewissäurestärke wird hierbei ab einer Frequenzverschiebung von 20 cm^{-1} gesprochen.[5] In ihrer Studie, definierten Krahl et al. sechs verschiedene lokale Strukturen aktiver Aluminiumfluoridzentren und ordneten sie den verschiedenen Frequenzverschiebungen zu.[5] Die am häufigsten auftretenden Zentren wurden als vier- und fünffach koordinierte Zentren beschrieben, wobei die vierfach koordinierten Zentren als weniger Lewissauer angenommen werden. Dies wird mit der höheren sterischen Abschirmung durch die tetraedrische Gestalt des vierfach koordinierten Zentrums begründet.[57] Theoretische Studien legen nahe, dass die fünffach koordinierten Zentren von AlF₃ Oberflächen anhand der Anzahl an terminalen Fluoratomen unterschieden werden können.[57] Aufgrund des höheren induktiven Effektes der verbrückenden Fluoratome verringert sich die Elektronenakzeptorstärke und damit die Lewissäurestärke des Aluminiumzentrums bei steigender Anzahl an terminalen Fluoratomen.[57] Nach aktuellem Stand wurde hierbei noch nicht der Einfluss von Chlorsubstitutionen auf die Aluminiumfluoridsysteme untersucht.

Aufgrund der Einteilung der Lewissäuren Zentren anhand der Frequenzverschiebung des adsorbierten CO Moleküls ist die Einteilung der Säurestärke unabhängig von der lokalen Struktur und kann auf verschiedene Katalysatorsysteme, wie Metalloxide und Trägerkatalysatoren, angewendet werden.

In der Doktorarbeit von Bailey[65] wurden einige Oberflächenmodelle für α - and β -AlF₃ mithilfe der Adsorption von CO charakterisiert. Hierfür wurden die Adsorptionen an den vierfach koordinierten Aluminiumzentren der α -AlF₃-(0001) Oberfläche in einer 1×1 Oberflächenzelle und der α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 2) mit einer 1×1 und einer $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ Oberflächenzelle mit-

hilfe des Programms „Crystal“ unter Anwendung des B3LYP Funktionals betrachtet. Die Adsorption auf dem α -AlF₃-(0001) Oberflächenmodell wies Adsorptionsenergien zwischen -0.16 und -0.30 eV mit Blauverschiebungen der CO Schwingungsfrequenz zwischen 78 und 88 cm⁻¹ auf.

Die Adsorptionen auf den α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 2) Oberflächenmodellen führten zu Adsorptionsenergien von -0.52 eV für die 1x1- und -0.21 eV für die $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ Oberflächenzelle. Die dazugehörigen Frequenzverschiebungen lagen zwischen 72 und 87 cm⁻¹.

Die ermittelten theoretischen Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Werten überein.[65] Die in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die (01 $\bar{1}$ 2) Oberflächen von α -AlF₃ hohe Oberflächenenergie aufweisen, welche nur durch Zusatz einer weiteren Fluorschicht und der damit verbunden Rekonstruktion der Oberfläche stabilisiert werden können. Die von Bailey[65] und die in dieser Arbeit verwendeten lokal ermittelten Struktur motive stimmen gut überein, was anhand der ermittelten Frequenzverschiebungen für CO gezeigt werden kann. Abweichend von den Oberflächenmodellen von Bailey weist das in dieser Arbeit verwendete Modell der (0001) Oberfläche von α -AlF₃ ein dreifach koordiniertes Aluminiumzentrum auf, was auf die Verwendung unterschiedlicher theoretischer Grundlagen und verschiedener Oberflächenterminierungen begründet ist.[66]

Das Testmolekül NH₃ weist im Gegensatz zu CO drei verschiedene infrarotaktive Schwingungen auf, die zur Analyse genutzt werden können: Die symmetrische und antisymmetrischen Streck-schwingungen im Bereich von 3300 cm⁻¹ sowie eine Biegeschwingung bei 1630 cm⁻¹. [51] In Adsorptionsstudien von NH₃ auf Magnesiumoxid-[51, 52] und Zinkoxidoberflächen[54] konnten verschiedene Arten an Chemisorption des Moleküls ermittelt werden. Auf den Oxidoberflächen zeigte die Adsorption des Moleküls an Lewis sauren Zentren eine Blauverschiebung der antisymmetrischen Biegeschwingung, welche sehr empfindlich gegenüber einer Veränderung der chemischen Umgebung des Moleküls reagiert. Hierbei steigt die Frequenzverschiebung proportional mit der Anzahl an möglichen Wasserstoffbrücken des NH₃ zur Oberfläche.[52] Zum jetzigen Zeitpunkt existieren nur wenige Publikationen, wie von Bailey et al., welche sich mit der NH₃ Adsorption auf Metallfluoriden befassen.[60] In ähnlichen Studien der genannten Autoren wurden die Wechselwirkungen von α - und β -AlF₃-Oberflächen mit HF[58, 61], H₂O[58, 61] und CCl₂F₂[59] untersucht. Die Modellstrukturen von Bailey et al. weisen darauf hin, dass NH₃ auf den Aluminiumfluoridoberflächen ein vergleichbares Bindungsmotiv wie die „upright“ Konformation, welche auf den Magnesiumoxidoberflächen[52] beobachtet wurden, aufweist. Hierbei wechselwirken die Wasserstoffatome mit den terminalen Fluoratomen der Oberfläche. In der bestehenden Literatur[51, 52, 54, 58–61] wurden lediglich strukturelle Eigenschaften von NH₃ auf AlF₃ betrachtet. Eine Untersuchung der Schwingungsfrequenzen steht noch aus.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der in dieser Arbeit ermittelten Adsorptionsstrukturen und Frequenzverschiebungen mit der Literatur gibt es verlässliche Anhaltspunkte, dass die Oberflächenmodelle realitätsnah gestaltet sind. Aus diesem Grund können diese Modelle für die Untersuchung von katalytischen Reaktionen verwendet werden. Hierzu werden die Strukturen der Edukte und der Produkte auf der jeweiligen Oberfläche, wie in Kapitel 4, berechnet. Experimentell ermittelte Reaktionsmechanismen können mit theo-

retischen Ergebnissen der „Nudged elastic band“-Methode (NEB) verglichen werden. Die theoretischen Grundlagen dieser Methode sind in Kapitel 2.4 beschrieben. In verschiedenen Studien konnte gezeigt werden, dass die NEB-Methode gute Ergebnisse in der Untersuchung von Reaktionsmechanismen verschiedenster Katalysatoren, wie Palladium[67], Rhodium[68], Titan[69], Eisen[70, 71], Kupfer[70] and Iridium[72], mit einer Vielzahl an Edukten liefert. In der bestehenden Literatur wurden bisher keine NEB-Untersuchungen von Reaktionen auf AlF_3 and ACF-Oberflächen simuliert.

Die NEB-Methode erlaubt die Simulation des energetisch günstigsten Reaktionspfades und der dazugehörigen strukturellen Veränderung der Reaktionspartner. Als Ergebnis werden neben den verschiedenen Zwischenstrukturen des Systems auch der Verlauf der totalen Energie des Systems entlang der Reaktionskoordinate erhalten. Dieser Verlauf enthält die Aktivierungs- und Reaktionsenergie (siehe Abbildung 1.5). Mithilfe der Bestimmung dieser Energien von verschiedener Modelloberflächen, kann die Aktivität des Modellsystems abgeschätzt und mit experimentellen Daten verglichen werden.

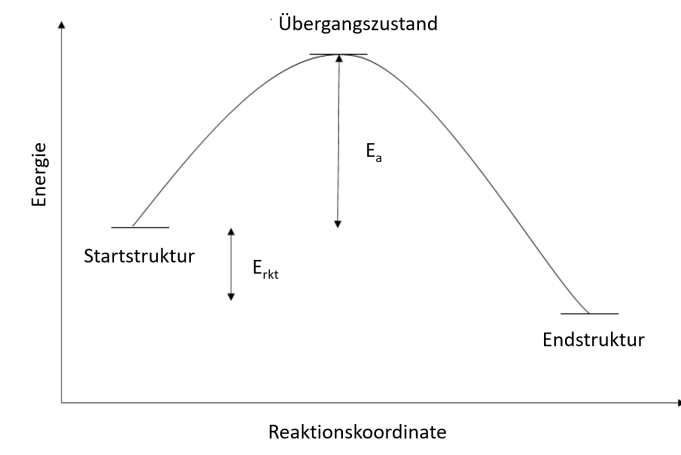


Abbildung 1.5: Schema eines einfachen Reaktionsdiagramms nach [73]. E_{rkt} = Reaktionsenergie, E_a = Aktivierungsenergie.

1.4 Aluminiumfluoridkatalysatoren

1.4.1 Kristalline Phasen von AlF_3

Wie im Kapitel 1.1 beschrieben, basieren die meisten heterogenen Katalysatorsysteme auf Metalloxiden oder nutzen diese als Katalysatorträger. Die Metallfluoride sind somit eher einer speziellen Nische der Katalyse zuzuordnen. Diese Arbeit befasst sich speziell mit den Aluminiumfluoridsystemen, welche, wie in Kapitel 1.1 gezeigt, gute bis sehr gute Katalyseergebnisse liefern.

Das einfachste dieser Systeme ist Aluminiumtrifluorid, welches verschiedenste kristalline Phasen aufweist. Die Grundstruktur wird hierbei über Ecken verbundene $[\text{AlF}_6]$ -Oktaeder gebildet, welche ein $\frac{3}{\infty} [\text{AlF}_6]_{\frac{1}{2}}^{\pm 0} = \text{AlF}_3$ 3D-Netzwerk bildet.[5] Die Phasen unterscheiden sich hierbei lediglich in der Anordnung dieser Oktaeder, wobei die α - AlF_3 -Phase (siehe

Abbildung 1.6 mittig) die thermodynamisch stabilste Kristallstruktur darstellt. Diese Phase weist die Raumgruppe $R\bar{3}c$ auf und ist ähnlich einer trigonal gestörten Rhenium(VI)-oxidstruktur.[5] Mithilfe thermischer Aktivierung ist eine reversible Phasenumwandlung in eine kubische Hochtemperaturphase (bei ca. 470 °C, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) möglich.[74, 75] Alle weiteren Phasen von AlF_3 sind metastabil und können über verschiedenste Synthesewege erzeugt werden und weisen Ringe aus sechs eckenverknüpfte $[AlF_6]$ -Oktaeder auf. Der Thermodynamik folgend durchlaufen alle metastabilen Phasen eine irreversible Umwandlung in die α - AlF_3 -Phase.[5] Ein Überblick über die verschiedenen Phasen ist in Abbildung 1.6 gezeigt.

Die am genauesten untersuchte metastabile Phase ist die β - AlF_3 -Phase (Abbildung 1.6 oben links) mit der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$. Eine strukturelle Besonderheit ist die Ähnlichkeit zur hexagonalen Wolframbronze mit ihrer hexagonalen Kanälen entlang des c -Vektors.[76] Die Synthese dieser Phase wird über thermische Behandlung von α - $AlF_3 \cdot 3H_2O$ realisiert.[5]

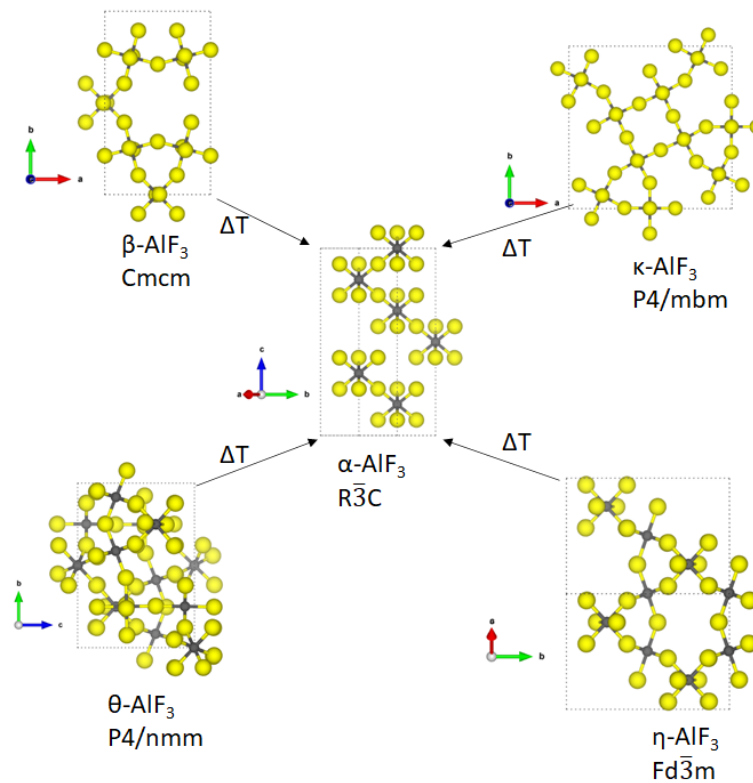


Abbildung 1.6: Verschiedene Phasen von Aluminiumtrifluorid.[77, 78]

Die κ -Phase (siehe Abbildung 1.6 oben rechts) von AlF_3 wird ebenfalls über einen thermischen Abbau realisiert. Hierbei bildet $\beta - NH_4AlF_4$ das Edukt der Synthese, wodurch eine, der tetragonalen Wolframbronze ähnliche Struktur mit der Raumgruppe $P4/mbm$ erzeugt wird.[79] Besonders an dieser Phase ist die Bildung von dreifach, vierfach und fünffachen eckverknüpften $[AlF_6]$ -Oktaedern, welche Kanäle im Kristall bilden.

Die η -Phase (Abbildung 1.6 unten rechts) wird ebenso aus Ringstrukturen aus $[AlF_6]$ -

Oktaedern gebildet. Bei dieser Phase sind diese Ringe allerdings zueinander verdreht, wodurch wellenförmige Kanäle entlang der *ab*, *bc* und *ac* Ebenen entstehen. Diese Struktur ähnelt der kubischen Pyrochlor ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$)-Struktur mit der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. [79, 80] Die Darstellung der η -Phase erfolgt über die thermische Behandlung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{AlF}_4$ unter Freisetzung von HF und Pyridin.

Die vierte metastabile Phase ist die θ -Phase (Abbildung 1.6 links unten), welche eine tetragonale Struktur der Raumgruppe $\text{P}4/\text{mm}$ bildet. Diese Phase wird durch thermische Behandlung organischer Vorstufen mit großen Kationen, wie $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AlF}_4$ erhalten. [28] Die Struktur dieser Phase ähnelt der Chiolithstruktur von $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ und weist drei-, vier- und fünffache Ringe aus eckenverknüpften $[\text{AlF}_6]$ -Oktaedern auf. Hierbei bilden die fünffachen Ringe ein Kanalsystem, welches sich in alle Richtungen des Kristalls ausbreitet und von tetragonalen Clustern aus vier $[\text{AlF}_6]$ -Oktaedern umgeben ist. Die hieraus entstehende mikroporöse Struktur ähnelt der des η - AlF_3 und des β - AlF_3 .

Die η - und die β -Phase sind dafür bekannt, dass sie signifikante Mengen an Wasser und Hydroxylgruppen aufweisen können. Hierbei bilden sich Strukturen, welche als $\beta, \eta\text{-Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden. [81–83] Hierdurch unterscheidet sich die katalytische Aktivität dieser Phasen stark von der des reinen Aluminiumtrifluorids, aufgrund der durch die Hydroxylgruppen verstärkt auftretende Brønstedsäurestärke, welche gleichzeitig die Lewisäurestärke vermindern. [5] Lediglich β - AlF_3 weist eine katalytische Aktivität auf, welche keiner vorherigen Aktivierung bedarf. [57] Allerdings kann dieses katalytische System lediglich für Reaktionstemperaturen unter $500\text{ }^\circ\text{C}$ genutzt werden, da ansonsten ein Phasenübergang zu α - AlF_3 stattfindet. [84]

1.4.2 Katalytisch aktive AlF-Katalysatoren

Aufgrund der schlechten katalytischen Eigenschaften der AlF_3 -Oberflächen, mit Ausnahme der β -Phase, müssen diese zunächst in geeigneter Weise aktiviert werden. Ausgehend davon, dass die kristallinen Phasen von AlF_3 aus periodisch eckenverknüpften $[\text{AlF}_6]$ -Oktaedern bestehen, könnte eine katalytische Aktivität mithilfe des Bruchs dieser Struktur verstärkt werden. Hierzu wird die Tendenz von AlF_3 zur Bildung von nichtkristallinen Strukturen unter niedrigen Temperaturen ausgenutzt. [57] Die so erhaltenen Oberflächen zeigen eine hohe Amorphizität sowie eine hohe katalytische Aktivität.

Die Bildung dieser Amorphizität kann über verschiedenste Methoden erzeugt werden. Eine Möglichkeit ist die Darstellung über mechanochemische Verfahren, wie Mahlen. [85] Eine weitere Möglichkeit bildet die direkte Fluorierung einer Vorstufe. [5, 28, 57, 78, 86] Auf diesem Syntheseweg ist es möglich, die beiden amorphen Katalysatoren „high surface“-Aluminiumtrifluorid (HS- AlF_3) und Aluminiumchlorofluorid, mit 2-8 % Chlor (ACF) zu erhalten.

HS- AlF_3 wird über das Sol-Gel-Verfahren aus Aluminiumtriisopropylat und nicht-wässriger Fluorwasserstoffsäure mit anschließender Fluorierung des erhaltenen Xerogels dargestellt. [87] Der dabei entstehende Feststoff weist eine große Oberfläche und eine sehr hohe Lewisäurestärke auf. [78] Das im ersten Syntheseschritt erhaltene Xerogel weist eine poröse Struktur aus $[\text{AlF}_6]$ - und $[\text{AlF}_x\text{OR}_y]$ -Oktaedern auf, welche nach dem zweiten Fluorierungsschritt erhalten bleibt. Experimentelle Analysen zeigen, dass der erhaltene Katalysator einen ge-

ringen Sauerstoffgehalt von unter einem Prozent aufweist, welcher nicht entfernt werden kann.[57] Aufgrund seiner Struktur und seiner Aktivität wechselwirken die aktiven Zentren von HS-AlF₃ gut mit Wasser, welches die Zentren besetzt und die Lewisäurestärke verringert. Dieser Prozess ist allerdings vollständig reversibel.[57] Der Katalysator zeigt außerdem eine thermische Stabilität bis 540-570 °C, wobei bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung zu α -AlF₃ beobachtet wird.[86]

Der ACF-Katalysator wird über eine Fluorierung von Aluminiumtrichlorid mit Trichlorfluormethan erhalten.[28] Der Chlorgehalt des erhaltenen Feststoffs beträgt zwischen 3 und 20 % und ist abhängig von den konkreten Reaktionsbedingungen, sodass für jeden neuen Ansatz eine chemische Analyse der Zusammensetzung erfolgen muss.[28] Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die kristallinen Bestandteile des ACF-Katalysators aus verknüpften [AlF₆]-Oktaedern bestehen, wobei einige der Fluorpositionen durch die geringen Mengen an Chlor ersetzt sind. Aufgrund dieser Störstellen wird die periodische Struktur gebrochen, wodurch mehr katalytisch aktive Zentren entstehen.[57] Es wird angenommen, dass nur wenige oberflächennahe Störstellen existieren. Aufgrund dieser Störstellen ist die katalytische Aktivität des ACF sehr anfällig gegenüber Feuchtigkeit. Im Falle oberflächennaher Chloratome wird vermutet, dass diese irreversibel hydrolysiert werden, wodurch die Lewisäurestärke an dieser Position stark verringert und nicht wiederhergestellt werden kann.[57] Ebenso ist der ACF-Katalysator nur bis zu einer Reaktionstemperatur bis ca. 400 °C nutzbar. Bei höheren Temperaturen kann eine Phasenumwandlung und eine Steigerung der Kristallinität beobachtet werden.[28] Hierbei kann bis zu einer Temperatur von 600 °C die Bildung von η -, θ - und β -AlF₃-Phasen sowie Aluminiumchlorid beobachtet werden.[28]

Der direkte Vergleich der beiden amorphen Katalysatoren bei der Isomerisierungsreaktion des gasförmigen Kältemittels CFC-113 (Cl₂FC-CClF₃) bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C zeigt, dass HS-AlF₃ eine Ausbeute des gewünschten CF₃CCl₃ von 59 % und ACF von 96 % aufweist.[88] In H/D-Austauschreaktionen zwischen deuteriertem Benzol und Cyclohexan können unter gleichen Reaktionsbedingungen Umsätze von ca. 35 % für HS-AlF₃ und von ca. 60 % für ACF beobachtet werden.[89] Im Falle der Reaktion zwischen deuteriertem Cyclohexan und Benzol kann für beide Katalysatoren ein Umsatz von ca. 85 % beobachtet werden.[89] Als Produkte werden Benzol und Cyclohexan in jeweils unterschiedlichen Deuterierungsgraden erhalten. Hierbei wird bei beiden Katalysatoren angenommen, dass die C-H-Bindungsaktivierung zunächst über eine Koordinierung des Wasserstoffs an das aktive Aluminiumzentrum erfolgt, in deren Verlauf der Bindungsbruch und die anschließende Koordinierung des organischen Restes an das Aluminiumzentrum und des Wasserstoffatoms an ein oberflächennahes Fluoratom erfolgt.[89]

1.5 Zielsetzung dieser Dissertation

Die zentrale Zielstellung dieser Dissertation ist die Modellierung lokaler Strukturen des amorphen ACF Katalysators und die Quantifizierung der katalytischen Aktivität anhand von experimentell inspirierten Modellreaktionen. Hierzu werden die mittels Quantenche-

mie erhaltenen Ergebnisse für die Adsorptionsuntersuchungen, der Schwingungsanalysen und der Dissoziationsreaktion verschiedener Moleküle mit experimentellen Daten verglichen und evaluiert. In Kapitel 2 sind die theoretischen Hintergründe der verwendeten Methoden aufgeführt. Das Kapitel 3 beschreibt die computertechnischen Einstellungen, mit welchen die Untersuchungen durchgeführt wurden. In den Kapiteln 4 - 7 werden die die Ergebnisse der einzelnen Projektschritte beschrieben und mit den experimentellen Daten in Verbindung gesetzt.

Die grundlegende Abfolge der Projektschritte ist in Abbildung 1.7 dargestellt.

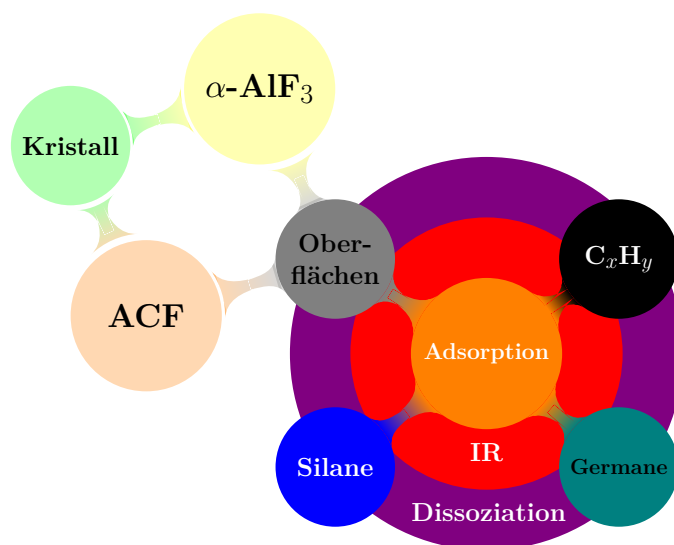


Abbildung 1.7: Übersicht der einzelnen Projektschritte

Jedes der Ergebniskapitel beschäftigt sich mit einem eigenen Abschnitt der Untersuchungen:

- In Kapitel 4 liegt der Fokus der Untersuchungen auf der Kristallstruktur von α - AlF_3 und deren chloridierten Varianten, welche als Modellkristalle Struktur motive von aktiven Zentren der untersuchten Katalysatoren liefern sollen. Hierzu wurden zehn verschiedene Kristallschnitte der beiden Kristalle verwendet. In diesem Zusammenhang wurde die jeweilige Ladung der Oberflächenschichten ermittelt, sowie der Einfluss der Dispersionskorrektur auf die Oberflächenstrukturen untersucht. Im Anschluss an die Identifizierung der verschiedenen Oberflächen wurden Wulff-Plots erstellt, welche eine mögliche Form der Nanokristalle von α - AlF_3 und des chlorierten Analogons darstellen.
- In Kapitel 5 wurde der Fokus auf die Untersuchung der Wechselwirkung der Modelloberflächen von α -Aluminiumfluorid und den chlorierten Analoga mit den Testmolekülen Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak gelegt. Hierbei wurden die Moleküle auf den Oberflächen adsorbiert und die Veränderung der Frequenzen spezifischer Molekülschwingungen berechnet. Die theoretisch ermittelten Änderungen der Schwingun-

gensfrequenzen wurden gegen die experimentell ermittelten Frequenzverschiebungen verschiedener Aluminiumfluorid-Katalysatoren sowie dem ACF-Katalysator verglichen. Die ermittelten Ergebnisse wurden zur Validierung der Modelloberflächen verwendet und Unterschiede zwischen Modell und Realsystem identifiziert.

- Das Kapitel 6 befasst sich mit den Wechselwirkungen der Modelloberflächen mit kleinen Molekülen, wie Alkanen, Silanen und Germanen. In den realen katalytischen Systemen dienen die Alkane häufig als Edukte, welche mithilfe der genannten Katalysatoren funktionalisiert werden. Der Einsatz von Silanen und Germanen dient meist der weiteren Erhöhung der katalytischen Aktivität durch Komplexbildung an den aktiven Zentren. Die Untersuchung dient der Identifizierung der günstigsten Kombinationen aus verwendetem Molekül und Struktur des aktiven Zentrums. Zur weiteren Evaluierung der erhaltenen Ergebnisse wurden neben den optimierten Strukturen von Methan, Isopropan, Isobutan, Monosilan, Trimethylsilan, Triethylsilan, Monogerman, Trimethylgerman und Triethylgerman auch die Schwingungsfrequenzen der C-H, Si-H und Ge-H Bindungen sowie die Reaktionspfade der zugehörigen Dissoziationsreaktionen ermittelt. Hierbei wurde der Einfluss der Chlorierung der Oberflächenstruktur auf die zugehörige Wechselwirkung und die Reaktion untersucht.
- In Kapitel 7 wurde mit dem H/D-Austausch zwischen Methan und Benzol eine mittels ACF katalysierte Reaktion untersucht. Hierzu wurde die chlorierte α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche mit dem größten Oberflächenanteil des Wulff-Plots[66] als Grundlage verwendet. Analog zu den Untersuchungen in Kapitel 6 wurden Methan und Benzol auf der Oberfläche adsorbiert und die jeweiligen Dissoziationsreaktionen einer C-H Bindung simuliert. Die hieraus entstandenen Reaktionspfade wurden genutzt, um den Austausch eines Wasserstoffatoms zwischen beiden Molekülen zu simulieren. Die so ermittelten Reaktionsbarrieren sollen Rückschlüsse für die Reaktion im Realsystem ermöglichen.

Im Anschluss werden im Kapitel 8 die Ergebnisse zusammengefasst und verbleibende wissenschaftliche Fragestellungen beleuchtet.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Schrödinger Gleichung [90–93]

Moleküle sind miteinander wechselwirkende Vielteilchensysteme, welche aus Atomkernen und Elektronen bestehen. Die Elektronen agieren als quantenmechanische Teilchen, bei welchen die klassische Mechanik versagt. Eine Möglichkeit, die verschiedenen strukturellen Möglichkeiten eines Vielteilchensystems zu vergleichen, ist die Berechnung des energetischen Grundzustands. Hierbei wird das System der unabhängigen Teilchen meist als energetischer Nullpunkt definiert, so dass Wechselwirkungen und vorallem Bindungen zu negativen Energien führen.

Zur Ermittlung der totalen Energien ist die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung (2.1) zu lösen.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

Hierbei steht Ψ für die Wellenfunktion, E für die Energie des Systems und \hat{H} ist der Hamiltonoperator. Für Moleküle nimmt der Hamiltonoperator folgende Form an:

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} \quad (2.2)$$

Der Hamiltonoperator (Gl. (2.2)) beinhaltet die kinetische Energie der Atomkerne T_n , die kinetische Energie der Elektronen T_e sowie das Coulombpotential der Kern-Kern- (V_{nn}), Elektron-Elektron- (V_{ee}) und der Kern-Elektronwechselwirkung V_{ne} . Mithilfe der Born-Oppenheimer-Näherung [94] können die Bewegungen von Kern und Elektronen separiert werden. Diese Näherung beruht auf der hohen Massedifferenz der beiden Teilchen und der daraus resultierenden höheren Trägheit der Atomkerne. Dies ermöglicht die Einzelbetrachtung der Elektronen als eigenständiges System. Hierbei müssen die elektronischen Freiheitsgrade berechnet werden. Die Koordinaten der Atomkerne sind hierbei als Parameter zu betrachten. Der Hamiltonoperator vereinfacht sich zu:

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (2.3)$$

Die Schrödinger Gleichung kann hierbei auch wie folgt angegeben werden (Gl. (2.4)):

$$\hat{H}_{el}|\Psi_{el}\rangle = E_{el}|\Psi_{el}\rangle \quad (2.4)$$

Diese Gleichung kann zur analytischen Bestimmung der Energien im Wasserstoffatom genutzt werden. Bei Vielteilchensystemen sind weitere Näherungen zum Lösen der Schrödinger Gleichung notwendig. Ein Grund hierfür ist die Wechselwirkung der Elektronen, welche die elektronischen Freiheitsgrade miteinander koppelt.

2.2 Näherungsverfahren

2.2.1 Hartree-Fock Methode [95]

Wie zuvor gezeigt, führt die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung zu einer möglichen Lösung von Vielteilchensystemen. Unglücklicherweise ist die Wellenfunktion Ψ , welche zur exakten Lösung führt, unbekannt. Als Näherung kann das Modell der unabhängigen Teilchen benutzt werden. Diese Näherung beruht darauf, dass die Vielteilchenwellenfunktion Ψ aus einem Produkt von Spinorbitalen χ bestehen, welche mithilfe des Variationsprinzips optimiert werden (siehe Gl. (2.5))[96], um die minimale Energie zu bestimmen. Hierzu werden N orthonormale Spinorbitale χ genutzt, wobei N der totalen Anzahl an Elektronen im System entspricht.

$$E_{\text{el}} \leq \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{\text{el}} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (2.5)$$

$\tilde{\Psi}$ entspricht hierbei einer Testwellenfunktion. Jedes Spinorbital besteht aus einer Ortsfunktion $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ und einer Spinfunktion $\gamma(m_{S1})$. Zur besseren Darstellung werden \mathbf{r}_i und m_{S1} zu x_i zusammengefasst.

Die Wellenfunktion kann als Slaterdeterminante dargestellt werden:

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \chi_3(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \chi_3(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \chi_3(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Diese Darstellung der Wellenfunktion erfüllt das Pauli-Prinzip.

In Gl. (2.7) ist der Hamiltonoperator in atomaren Einheiten vor der Näherung gezeigt:

$$H = \sum_{i=1}^N -\Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

Mithilfe des Slateransatzes kann der Hamiltonoperator als Summe von Eielektronoperatoren dargestellt werden (Gl. (2.8)):

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^N V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1}^N h_0(i) + \sum_{i=1}^N V_i^{\text{eff}}(r_i) \quad (2.8)$$

Aufgrund der Wirkung von V_{ee} auf zwei Elektronen, müssen zwei Eielektronoperatoren V_i^{eff} verwendet werden. Hierzu werden der Coulomboperator $J(i)$ und der Austauschoperator $K(i)$ eingeführt. Beide sind in Gl. (2.9) dargestellt. Aufgrund der Aufteilung von

V_{ee} in Einelektronoperatoren wechselwirken die Elektronen lediglich mit einem mittleren Feld der umgebenden Elektronen des Systems.

$$\begin{aligned} J_l(i)\chi_k(i) &= \left\{ \int \frac{\chi_l^*(j)\chi_l(j)}{r_{ij}} d\chi_j \right\} \chi_k(i) \\ K_l(i)\chi_k(i) &= \left\{ \int \frac{\chi_l^*(j)\chi_k(j)}{r_{ij}} d\chi_j \right\} \chi_l(i) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Mithilfe dieser Operatoren kann der effektive Einteilchen Hamiltonoperator wie folgt dargestellt werden:

$$f(i) = h_0(i) + \sum_{l=1}^N [J_l(i) + K_l(i)] \quad (2.10)$$

Dieser Operator wird auch als Fockoperator bezeichnet. Mithilfe dieses Operators und der Schrödinger Gleichung kann die Einteilchen-Eigenwertgleichung formuliert werden:

$$f(i)\chi_k(i) = E_k\chi_k(i) \quad (2.11)$$

Den einfachsten Fall eines N Elektronensystems stellt ein „closed shell“ System dar. Hierbei sind alle besetzten Orbitale mit zwei Elektronen gefüllt. Dies führt dazu, dass die Zweielektronoperatoren vereinfacht werden können. Dies bedeutet, dass in einem „closed shell“ System $N/2$ Orbitale voll gefüllt sind. $N/2$ der Elektronen besitzen einen α und $N/2$ einen β Spin. Mit dieser Näherung kann die Gleichung (2.12) für „closed shell“ Systeme aufgestellt werden:

$$J_{kl} = J'_{kl} \quad \text{und} \quad K_{kl} = \begin{cases} K'_{kl} & \text{für Elektronen des gleichen Spins} \\ 0 & \text{für Elektronen unterschiedlichen Spins} \end{cases} \quad (2.12)$$

Wobei die Striche in Gl. (2.12) ausdrücken sollen, dass die Integration über den Spin bereits erfolgt ist und daher nicht mehr χ_k gesamt betrachtet werden muss. Im nächsten Schritt wird die Integration über die Ortsfunktion ϕ_k für J_{kl} durchgeführt. Somit kann die Hartree-Fock Gleichung für das „closed shell“ System wie folgt dargestellt werden:

$$\left\{ h(i) + \sum_{l=1}^{N/2} [2J'_{kl} - K'_{kl}] \right\} \phi_k(i) = e_k \phi_k(i) \quad (2.13)$$

Zusammen mit Gl. (2.13) ist die Energie der Orbitale:

$$e_k = h'_k + \sum_{l=1}^{N/2} [2J'_{kl} - K'_{kl}] \quad (2.14)$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der Hartree-Fock Energie eines Vielteilchensystems.

Wie zuvor beschrieben, sind in einem „closed shell“ System lediglich $N/2$ der Orbitale besetzt und müssen berechnet werden. Die Hartree-Fock Energie des Systems kann mithilfe der folgenden Gleichung ermittelt werden:

$$E = \sum_{k=1}^{N/2} 2h'_k + \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l=1}^{N/2} [2J'_{kl} - K'_{kl}] \quad (2.15)$$

Die Wechselwirkung der Elektronen beruht bei dieser Methode auf der Nutzung eines effektiven Feldes von Elektronen, nicht der Wechselwirkung der expliziten Elektronen. Hierzu wird der Hamiltonoperator dahingehend verändert, dass die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem mittleren Feld der umgebenden Elektronen berücksichtigt wird. Da sich hieraus eine um wenige Prozent höhere totale Energie des Systems ergibt, welche von der exakten Energie abweicht, wird die Korrelationsenergie eingeführt (siehe Gl. (2.16)).[95] Die Korrelationsenergie beschreibt den Unterschied zwischen der exakten und der Hartree-Fock Energie des Systems.

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{exact}} - E_0^{\text{HF}} \quad (2.16)$$

Für die Darstellung der Atompositionen und der elektronischen Struktur eines Moleküls kann dieser Unterschied vernachlässigt werden. Im Falle einer Reaktionsuntersuchung und periodischer Systeme kann dieser Energieunterschied allerdings signifikant sein. In diesem Fall ist die Einbeziehung der Korrelationsenergie somit von größter Wichtigkeit.[95] Eine mögliche Lösung für eine genaue Berechnung der Korrelationsenergie bei kleinen Molekülen ist die Anwendung der „configuration-interaction“-Methode, welche die Wellenfunktion aus einer Basis von Slaterdeterminanten bildet.[97–99] Dieser Ansatz ist aufgrund der dafür notwendigen computertechnischen Ressourcen mit heutigen Programmen und Computerleistungen nicht für komplexere Probleme, wie Reaktionsuntersuchungen auf Oberflächen geeignet.

Wie in Gleichung 2.5 gezeigt, wird das Variationsprinzip zur Minimierung der Energie des Systems und zur Optimierung von $\chi_i(x_i)$ angewendet. Hierdurch kann die Hartree-Fock Gleichung iterativ mithilfe des „self-consistent field approach“ gelöst werden. Zu Beginn der Berechnung wird ein Satz an initialen Spinorbitalen zur Erstellung der Slaterdeterminante genutzt (siehe Gl. 2.6). Nachdem die Hartree-Fock Gleichungen gelöst wurden, werden die Ergebnisse dazu genutzt eine neue Slaterdeterminante zu erstellen, welche als Startpunkt für den nächsten Berechnungsschritt genutzt wird.

Für Moleküle können die Einelektron-Ortsfunktionen $\phi_a(\mathbf{r}_i)$ zu molekularen Ortsorbitalen ψ_a zusammengefasst werden, wobei sich dennoch nur ein einzelnes Wasserstoffatom analytisch lösen lässt. Zur Lösung wird ausgenutzt, dass die Ortsfunktionen eine spherische Symmetrie aufweisen, wobei der Winkelteil mithilfe von Kugelflächenfunktionen dargestellt werden kann. Im Allgemeinen werden die Orbitale $\psi_a(\mathbf{r}_i)$ mithilfe einer Linearkombination aus Einelektron-Ortsfunktionen $\phi_a(\mathbf{r}_i)$, siehe Gl. (2.17)[100, 101] genähert. Diese initialen Funktionen werden atomare Basisfunktionen genannt.

$$\psi_a(\mathbf{r}_i) = \sum_k^n c_{ak} \phi_k(\mathbf{r}_i) \quad (2.17)$$

Wenn die n Einelektron-Ortsfunktionen atomzentriert sind, stellen diese die genäherten Atomorbital (AO) des zugehörigen Atoms des Moleküls dar.

Das Ziel der Berechnung ist die Grundzustandsenergie, wobei die energetisch am tiefsten liegenden $N/2$ Orbitale besetzt sind. Hierzu kann die Roothaan-Hall-Näherung [102, 103] genutzt werden. Diese besteht auf der Erweiterung der Basis, um eine diagonalisierte Eigenwertmatrix mithilfe der Hartree-Fock Gleichung und wird durch einsetzen von Gl. 2.17 in Gl. 2.13 erhalten.

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad (2.18)$$

Hierbei stellen \mathbf{F} und \mathbf{S} die Fockmatrix und die Überlappmatrix dar. Die Matrixelemente sind wie folgt definiert:

$$F_{kl} = \langle \psi_k | \hat{F} | \psi_l \rangle \quad (2.19)$$

$$S_{kl} = \langle \psi_k | \psi_l \rangle \quad (2.20)$$

Die anderen Elemente aus Gl. (2.18) sind \mathbf{C} , was aus einer $n \times n$ Matrix mit den c_{ak} Koeffizienten besteht und ϵ , was die diagonalisierte Matrix der Orbitalenergien ϵ darstellt. Die Lösung der Gl. (2.18) liefert die benötigten Koeffizienten der MOs, bei welchen lediglich die energetisch tief liegenden $N/2$ Orbitale besetzt sind, sowie die dazugehörigen Orbitalenergien.

2.2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie bildet eine weitere Möglichkeit zur Lösung von quantenmechanischen Problemstellungen. Als Grundlage dienen hierbei die Theoreme von Hohenberg und Kohn [104] und der Kohn-Sham Methode [105] zur Beschreibung des Grundzustands eines Systems mithilfe der Elektronendichte ρ . Unter Verwendung von Einelektronendichten reduzieren sich die elektronischen Ortsfreiheitsgrade von $3N$ auf 3. Mithilfe dieser Näherung ist die Berechnung der Energie von großen Systemen unter gleichzeitiger Reduzierung der computertechnischen Ressourcen und der Rechenzeit möglich. [106] Die Totale Energie des Systems kann mithilfe des Dichtefunktional beschrieben werden:

$$E_{\text{el}}[\rho] = T_e[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.21)$$

Hierbei beschreibt $T_e[\rho]$ die kinetische Energie der Elektronen, $V_{\text{ne}}[\rho]$ die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen und Atomkernen und $V_{\text{ee}}[\rho]$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Diese Energien werden in systemabhängige und systemunabhängige Beiträge aufgeteilt. Die systemabhängigen Beiträge bestehen aus den aufsummierten Wechselwirkungen mit den Atomkernen. Die restlichen Beiträge bilden die systemunabhängigen Beiträge, welche mithilfe des Hohenberg-Kohn-Funktional beschrieben werden. [106]

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_e[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.22)$$

Die allgemeine Dichte ρ wird gemäß des 1. Theorems von Hohenberg und Kohn zur Grundzustandsdichte ρ_0 wenn das dazugehörige Dichtefunktional sein Minimum annimmt. [104]

Unter Verwendung der Gl. (2.22) kann die Grundzustandsenergie wie folgt beschrieben werden:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})V_{\text{ne}}d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0] \quad (2.23)$$

Hierbei besteht das Problem, dass die Abhängigkeit des Funktionals von der Elektronendichte ist nicht explizit bekannt ist. Zur Lösung dieses Problems wird eine weitere Näherung eingeführt. Hierbei wird die kinetische Energie in ein nicht-wechselwirkendes Referenzsystem und den Rest aufgeteilt. Unter der Voraussetzung, dass die Elektronendichte des Referenzsystems der Dichte des realen Systems entsprechen muss. Hierbei kann die kinetische Energie des Referenzsystems wie folgt beschrieben werden:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.24)$$

Kohn und Sham führten ein neues Funktional ein, welches diese Näherung beinhaltet. Dieses neue $F[\rho]$ Funktional wird wie folgt definiert:

$$F[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.25)$$

Das Funktional beinhaltet die klassische Coulombwechselwirkung $J[\rho(\mathbf{r})]$ und die Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} , welche die Differenz zwischen der exakten kinetischen Energie und T_s sowie der Differenz zwischen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der klassischen Coulomb-Energie beinhaltet.

Somit wird die Austausch-Korrelationsenergie wie folgt definiert:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T(\rho) - T_s(\rho)) + (E_{\text{ee}} - J(\rho)) \quad (2.26)$$

Auch dieser Term besteht aus mehreren unbekanntem Beiträgen, welche weiter genähert werden müssen.[105]

Eine Möglichkeit der Näherung ist die „local density approximation“ (LDA). Diese Methode beruht auf einer homogenen Elektronenverteilung, in welcher die Elektronendichte eindeutig bestimmbar ist. Aufgrund der Berücksichtigung der Spins, können zwei Spindichten beschrieben werden,

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta]d^3\mathbf{r} \quad (2.27)$$

wobei f den Beitrag aus dem Austausch und der Korrelation zur freien Energie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas beschreibt. [105] Die zugehörige Austausch-Korrelationsenergie wird in den Austauschteil und den Korrelationsteil aufgeteilt.

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = E_{\text{x}}^{\text{LDA}} + E_{\text{c}}^{\text{LDA}} \quad (2.28)$$

Unter Verwendung der LDA ist der Austauschterm unter Ausnutzung des Slater-Austauschs [107] analytisch lösbar. Die Korrelationsterme sind allerdings schwerer zu lösen. Weitere Möglichkeiten bieten die Arbeiten von Gell-Mann et al.[108] und Ceperly et al.[109] zur Lösung von Gl. (2.27).

Faktisch entspricht die Annahme eines homogenen Elektronengases allerdings nicht der Realität. Aus diesem Grund wurden weitere Näherungen entwickelt, welche bessere Ergebnisse liefern.[106]

Eine Alternative bildet die „generalized gradient approximation“ (GGA) Methode. Diese nutzt neben der reinen Spindichte auch die jeweiligen Gradienten. Dies ermöglicht die Beschreibung von inhomogenen Elektronendichten.

Der dazugehörige Austausch-Korrelationsterm wird wie folgt definiert:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

In Verbindung mit Gl. (2.28) wird der Austauschterm wie folgt beschrieben:

$$E_x^{\text{GGA}} = E_x^{\text{LDA}} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

Hierbei stellt s_σ den reduzierten Dichtegradienten der Spindichte dar.

$$s_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} \quad (2.31)$$

Somit kann s_σ als lokaler Inhomogenitätsparameter beschrieben werden.[106] Die Funktion F ist eine Näherung zur Rekonstruktion der Austauschenergiedichte unter Berücksichtigung des asymptotischen Verhaltens der Spindichte.[110]

In der vorliegenden Arbeit wurde das Perdew-Burke-Erzerhof-Funktional (PBE) benutzt, welches auf dem GGA Ansatz beruht und zu den nicht empirischen Funktionalen gehört.[111, 112] Zusätzlich zu den Näherungen aus dem GGA Ansatz, wurden Terme für die Spinpolarisation $\xi(r)$ und der „Wigner–Seitz Radius“ [106] hinzugefügt. Gemeinsam mit den zusätzlichen Variablen, kann E_{xc} wie folgt definiert werden:

$$E_{xc}^{\text{PBE}} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{PBE}}(r_s(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (2.32)$$

$\epsilon_{xc}^{\text{PBE}}$ beschreibt hierbei die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron. ξ ist definiert als:

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho} \quad (2.33)$$

Dieser Ansatz löst die typischen Probleme der LDA Methoden, wie die Überschätzung von Bindungsstärken [111], aber zu einer Selbstwechselwirkung und damit einer inkorrekten Beschreibung dieser Systeme führt.

Faktisch gibt es weitere Funktionale, die für ausgewählte Systeme zu guten Ergebnissen führen. Hierzu gehören zum Beispiel Hybridfunktionale, bei welchen Teile des Austauschterms mit dem exakten Austausch ersetzt werden. Dies führt zu einer genaueren Beschreibung des Systems, benötigt aber höhere computertechnische Ressourcen.[111]

Ein weiteres Problem der DFT Funktionale ist die Beschreibung dispersiver Wechselwirkungen der Systeme. Normale DFT Funktionale beschreiben lediglich die überlappenden Elektronendichten. In Realität sind allerdings auch die Wechselwirkungen von nicht-überlappenden Elektronendichten von Bedeutung. Diese Wechselwirkungen sind als van-der-Waals Wechselwirkungen bekannt.[113]

Zur Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen muss eine Dispersionkorrektur erfolgen. Grimme et al.[114] zeigten in ihrer Arbeit, wie sich fehlende Dispersionkorrektur auf die Differenz zweier verschiedener Funktionale auswirken kann. Es zeigt sich, dass das Hybridfunktional B3LYP bei einem Kryptondimer keine Bindung beschreiben lässt, wohingegen PBE und die CCSD(T) Referenz eine geringe Bindung aufzeigen. Hierbei nimmt PBE allerdings eine zu große Bindungslänge und eine zu geringe Bindungsenergie an. Als Lösung für diese Effekte wird ein zusätzlicher Term eingeführt, der die Dispersionkorrektur berücksichtigt (siehe Gl. (2.34)).

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (2.34)$$

$$E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (2.35)$$

E_{disp} beschreibt hierbei die Dispersionsenergie aus Zwei- und Dreiteilchentermen. Der Zweiteilchenterm [114] ist wie folgt definiert:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (2.36)$$

Hierbei ist s_n ein Skalierungsfaktor, C_n^{AB} ist der Dispersionskoeffizient des Ranges n , r_{AB} ist der Abstand zwischen den Atomen des Moleküls und $f_{d,n}(r_{AB})$ ist eine Dämpfungsfunktion.

Mithilfe dieses Ansatzes kann die Dispersionskorrektur zu den DFT Funktionale addiert werden.

Unter Anwendung des Ansatzes von Becke und Johnson [115, 116] auf Gl. (2.34) kann die Dispersionsenergie des Systems mit Zweikörpertermen wie folgt berechnet werden:

$$E_{\text{D3-BJ}} = E_{\text{KS-DFT}} - \sum_{B \geq A}^M \left(\frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6 + (p_1 R_{0AB} + p_2)^6} + \frac{s_8 C_8^{AB}}{r_{AB}^8 + (p_1 R_{0AB} + p_2)^8} \right) \quad (2.37)$$

Diese Dämpfungsfunktion stellt die in den Untersuchungen dieser Arbeit verwendete Form dar. Hierbei ist $p_{1/2}$ als justierbarer Parameter und R_{0AB} als Quadratwurzel von $\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}$ definiert. Diese Gleichung ermöglicht auch die Berechnung der weitreichenden Wechselwirkung zwischen Atomen.

2.3 Strukturoptimierung

In den vorherigen Kapiteln wurde die Optimierung der elektronischen Struktur quantenchemischer Systeme erläutert. Zur Optimierung des Gesamtsystems fehlt somit noch die Optimierung der Atomkernpositionen des Systems. Während diese in der Lösung der elektronischen Struktur als Parameter eingesetzt werden, agieren sie im folgenden Schritt als Variablen. Die vorher bestimmte elektronische Struktur wird nun als Parameter gesetzt. Die elektronische Energie und die Kern-Kern-Wechselwirkung ergeben gemeinsam die Energiepotentialfläche, welche von den Kernkoordinaten abhängt.

Die Optimierung der Atomkernpositionen auf dieser Potentialfläche ist dabei von den Kräften f_i , welche zwischen den Atomkernen wirken, abhängig.

$$f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i} \quad (2.38)$$

Zur Vereinfachung werden alle Ortskoordinaten q_i als Kernanordnung \mathbf{Q} zusammengefasst. Im Anschluss werden die Kräfte mithilfe des Gradientenverfahrens minimiert.[95] Hierbei ist der Gradient \mathbf{g} wie folgt definiert:

$$\mathbf{g} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{Q}} \quad (2.39)$$

Im Anschluss wird Gl. 2.40 iterativ gelöst.

$$\mathbf{Q}_i^{(k+1)} = \mathbf{Q}_i^{(k)} - \lambda^{(k)} \mathbf{g}^{(k)} \quad (2.40)$$

Wobei $\mathbf{Q}_i^{(k)}$ die ursprüngliche Kernanordnung, $\mathbf{Q}_i^{(k+1)}$ die Anordnung im nachfolgenden Iterationsschritt und $\lambda^{(k)}$ die Schrittweite des Iterationsschrittes in Abhängigkeit von dem im jeweiligen Iterationsschritt wirkenden Gradienten \mathbf{g} beschreiben. Die einzelnen Iterationsschritte werden in Richtung des steilsten Abstiegs geführt. Entsprechend des Newtonschen Verfahrens[95] wird für eine schnelle Konvergenz die zweite Ableitung der Energie nach den Ortskoordinaten und damit die Kraftkonstantenmatrix F_{ij} benötigt.

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2.41)$$

Das Minimum ist hierbei erreicht, wenn für eine spezifische Kernanordnung \mathbf{Q} der Gradient \mathbf{g} ein Nullvektor ist. Somit wird Gl. 2.40 wie folgt geändert:

$$\mathbf{Q}_i^{(k+1)} = \mathbf{Q}_i^{(k)} - \lambda^{(k)} (F_{ij}^{(k)})^{-1} \mathbf{g}^{(k)} \quad (2.42)$$

Die Berechnung der Matrixelemente F_{ij} , welche die zweite Ableitung der Energie nach den Ortskoordinaten darstellt, sind sehr aufwendig und ressourcenintensiv. Aus diesem Grund wird meistens auf Quasi-Newton-Verfahren[95] zurückgegriffen, welche ohne die zweiten Ableitungen auskommen.

Wichtig bei diesen Verfahren ist, dass sich die initiale Kernanordnung nicht zu stark von der Gleichgewichtsanordnung unterscheidet, da ansonsten die Konvergenz des Systems leidet. Ebenso dürfen die Schrittweiten $\lambda^{(k)}$ nicht zu groß gewählt werden. Ansonsten

läuft man Gefahr, die Struktur über das gesuchte Minima hinaus in ein anderes lokales Minima zu optimieren.[95] Hieraus folgt im Umkehrschluss, dass durch die Wahl eines zu kleinen $\lambda^{(k)}$ stets das gleiche Minima gefunden wird und das globale Minimum nicht erreicht werden kann.

2.4 „Nudged elastic band“-Methode (NEB)[117, 118]

Eine zentrale Frage der theoretischen Chemie ist die Suche nach dem Energiepfad mit der geringsten Barriere auf der Potentialhyperfläche des Systems, wie zum Beispiel für eine Konformationsänderung eines Moleküls oder eine Reaktion. Zur besseren Darstellung dient hierzu die eindimensionale Reaktionskonstante, welche die Position auf dem Reaktionspfad repräsentiert. Hiermit kann der energetische Prozess einer Strukturänderung eines Moleküls oder einer Reaktion beschrieben und Energiebarrieren identifiziert werden. Gleichzeitig können auch Reaktionsenergien bestimmt werden. Für diese Untersuchungen stehen verschiedenste Methoden zur Verfügung.

Als Erstes soll die „reaction coordinate“-Methode betrachtet werden. Bei dieser Methode werden zwischen einer Startstruktur und einer Endstruktur, welche sich beide in einem energetischen Minimum befinden, sogenannte Zwischenbilder durch Interpolation erzeugt. Jedes dieser Bilder wird im Anschluss einzeln strukturoptimiert, um den energetisch günstigsten Reaktionspfad zu finden. Für kleine Systeme liefert diese Methode gute Ergebnisse. Bei größeren Systemen treten Fehler auf, da der Reaktionspfad diskontinuierlich aufgebaut wird. In einigen Fällen liefert die Optimierung einzelner Bilder ein lokales Minimum, wodurch der Sattelpunkt der Reaktion verpasst wird, was zu einer falschen Reaktionsbarriere führt.

Die zweite zu betrachtende Methode ist die „Nudged elastic band“-Methode (NEB), welche zu den „Chain of States“ Methoden gehört und die Weiterentwicklung der „reaction coordinate“ Methode darstellt. Zu den interpolierten Bildern werden zusätzliche Kräfte F_i^{NEB} zwischen den Bildern eingeführt. Diese Kräfte[119] ermöglichen die simultane Berechnung des Reaktionspfads[120] und werden wie folgt definiert:

$$F_i^{\text{NEB}} = F_i^\perp + F_i^{\text{S||}} \quad (2.43)$$

Die Variable i beschreibt hiermit die Nummer des jeweiligen Bildes und F_i^\perp ist die Kraft, welche orthogonal zum Interpolationspfad wirkt. Sie ist in Richtung des nächsten Minimums für das jeweilige Bild ausgerichtet. Die Kraft $F_i^{\text{S||}}$ [119] beschreibt die Federkraft entlang des Pfades.

$$F_i^\perp = \nabla E(\mathbf{Q}_i) - \nabla E(\mathbf{Q}_i)\boldsymbol{\tau}_i \quad (2.44)$$

$$F_i^{\text{S||}} = k(|\mathbf{Q}_{i+1} - \mathbf{Q}_i| - |\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{i-1}|)\boldsymbol{\tau}_i \quad (2.45)$$

Wobei \mathbf{Q}_i die Position des Bildes i darstellt und E die Totale Energie des Systems beschreibt. Die Variable k ist die zugehörige Kraftkonstante und $\boldsymbol{\tau}_i$ beschreibt den Tangentenvektor entlang des Pfades. Dieser Vektor wird wie folgt beschrieben[121]:

$$\tau_i = \frac{\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{i-1}}{|\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{i-1}|} + \frac{\mathbf{Q}_{i+1} - \mathbf{Q}_i}{|\mathbf{Q}_{i+1} - \mathbf{Q}_i|} \quad (2.46)$$

Zusätzlich kann die NEB Methode um das „climbing image“ [122] erweitert werden. Hierbei wird nach einigen Rechenschritten das Bild mit der höchsten totalen Energie ausgewählt und wird mithilfe der Kraft F_{imax} weiter optimiert und von der Kraft $F_i^{S||}$ entkoppelt.

$$F_{imax} = -\nabla E(\mathbf{Q}_{imax}) + 2\nabla E(\mathbf{Q}_{imax})\tau_{imax} \quad (2.47)$$

Mithilfe dieser Kräfte werden die Bilder zu einer Kette verbunden und mittels „climbing image“ über den Sattelpunkt geführt. Der größte Vorteil gegenüber der „reaction coordinate“-Methode ist allerdings die simultane Berechnung des Reaktionspfades.

2.5 Theorie für Festkörpersysteme[40]

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, wie Atome und Moleküle quantenchemisch untersucht und optimiert werden können. Die gezeigten Ansätze können allerdings nicht direkt auf reale Festkörpersysteme angewendet werden. Für quantenchemische Betrachtungen werden Festkörpersysteme als „ideale kristalline Systeme“ genähert. Sie werden hierbei als unendlich große periodische Systeme mit einer Ausdehnung in alle Raumrichtungen angesehen, welche durch Verschiebung einer bestimmten Basis reproduziert werden können. Diese Basis besteht aus einem kleinen Set von Atomen in einem definierten Raum. Sie ist die kleinste Einheit des Kristalls und wird „unit cell“ (Einheitszelle) (UC) genannt. Primitive Einheitszellen stellen die Zelle mit dem minimal möglichen Volumen dar. Sie enthält die kleinste Anzahl an Atomen, die benötigt wird, um den gesamten Kristall mit allen Symmetrioperationen zu reproduzieren. Eine Spezialform der primitiven Einheitszelle stellt die Wigner-Seitz Einheitszelle dar, welche durch die Verbindung von allen Gitterpunkten, die einen zentralen Punkt umgeben und ein minimales Volumen umschließen, definiert wird. Hierzu wird der zentrale Gitterpunkt mit allen umgebenden Gitterpunkten verbunden. Anschließend werden zusätzliche Linien auf der halben Länge der Verbindungen zwischen den Gitterpunkten eingezeichnet.

Die Einheitszelle wird durch die Gitterkonstanten a , b , und c sowie die zugehörigen Winkel definiert. Hieraus werden die Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 and \mathbf{a}_3 gebildet, mit welchen der Translationsvektor \mathbf{T} definiert werden kann.

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.48)$$

Hierbei kann durch die Wahl von $n_i \in \mathbb{Z}$ eine Superzelle gebildet werden.

Durch periodische Wiederholung der Einheitszelle muss auch das effektive Potential \tilde{v}_{eff} , welches auf die Elektronen wirkt, periodisch wiederholt werden.[123] Die zugehörige Potentialfunktion kann wie folgt definiert werden:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{T} + \mathbf{r}) \quad (2.49)$$

Das Potential $V(\mathbf{r})$ ist unabhängig von der Translation im Kristall und kann daher als Fourierreihe definiert werden:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V_n e^{i\mathbf{G}_n \mathbf{r}}, \quad (2.50)$$

Wobei V_n den Fourierkoeffizient und \mathbf{G}_n die reziproken Gittervektoren definieren.

Mit diesem Ansatz kann das reziproke Gitter definiert werden:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.51)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.52)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.53)$$

Die Vektoren \mathbf{b}_k bilden die fundamentalen Vektoren des reziproken Gitters, wobei jeder \mathbf{b}_k Vektor orthogonal zu zwei der Gittervektoren \mathbf{a}_l ist. Das zugehörige Skalarprodukt wird wie folgt berechnet:

$$\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{a}_l = 2\pi \delta_{kl} \quad (2.54)$$

Wobei δ_{kl} das Kronecker-Delta definiert.

Analog zum Translationsvektor \mathbf{T} in Gl. (2.48) kann im reziproken Raum der Vektor \mathbf{K} definiert werden:

$$\mathbf{K} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \text{ mit } n_r \in \mathbb{Z} \quad (2.55)$$

Die Variablen n_1 , n_2 und n_3 werden auch Miller Indizes h, k and l genannt, mit welchen die Kristallflächen bezeichnet werden. \mathbf{K} definiert hierbei die Normale zur Kristallfläche. Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs der Gittervektoren und des reziproken Vektors in Gl. (2.54) und das $G_n = \mathbf{K}$, kann $V(\mathbf{r})$ wie folgt neu definiert werden:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (2.56)$$

Mithilfe dieser Form kann die Schrödinger Gleichung zur Orbitalgleichung erweitert werden:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r})\right) \psi_a(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}\right) \psi_a(\mathbf{r}) = \epsilon_a \psi_a(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

Hierbei ist $\psi_a(\mathbf{r})$ als Bloch-Orbital[123], $\sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ als fouriertransformiertes $V(\mathbf{r})$ und ϵ_a als zugehörige Energie des Orbitals definiert.

Es ist bekannt, dass die Orbitale in periodischen Systemen in der Form von Blochs Theorem[123] formuliert wird:

$$\psi_a(k, \mathbf{r}) = u(k, \mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.58)$$

Wobei \mathbf{k} als der kontinuierlicher Wellenvektor des reziproken Raums, $u(\mathbf{r})$ als periodische Funktion, welche die Periodizität des realen Systems widerspiegelt, und $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ als ebene Welle definiert ist. Wie in Gl. (2.56) kann $u(\mathbf{r})$ als Fouriertransformation ausgedrückt werden:

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.59)$$

Durch die Entwicklung von $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ nach ebenen Wellen $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ kann man letztere als Basis betrachten. Man berücksichtigt nur ebene Wellen, deren maximale kinetische Energie unterhalb des E_{cutoff} liegen:

$$E_{\text{cutoff}} = \frac{1}{2} \mathbf{k}_{\text{max}}^2 \quad (2.60)$$

Durch Anwendung dieser Basis auf Gl. (2.57) und befolgen der Schritte in Abschnitt 2.2.1 kann eine analoge Gleichung zu Gl. (2.18) erhalten werden:

$$F(\mathbf{k})U(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k})S(\mathbf{k})U(\mathbf{k}) \quad (2.61)$$

Wobei alle Matrizen von \mathbf{k} abhängig sind. Aufgrund der Periodizität muss diese Gleichung nicht für jedes \mathbf{k} gelöst werden. Es ist ausreichend, lediglich die k Punkte im reziproken Raum der Einheitszelle zu lösen. Diese spezielle Einheitszelle wird „erste Brillouin Zone“ genannt. Der zentrale Punkt dieser Zone ist der Γ Punkt. Aufgrund der Kontinuirlichkeit von \mathbf{k} kann die Berechnung der Zone durch Integration erreicht werden. Diese Integration kann leicht durch die Summierung von \mathbf{k} Punkten mit gleichen Abständen entlang der b_k Vektoren erfolgen. Monkhorst und Pack[124] führten hierzu die heutzutage am weitesten verbreitete Methode zur Generierung eines \mathbf{k} -Gitters ein. Hierzu werden die ganzzahligen Variablen Q_1 , Q_2 und Q_3 verwendet, um die Anzahl der \mathbf{k} -Gitterpunkte entlang des jeweiligen b_k Vektors zu bestimmen. Hierzu kann Gl. (2.55) neu aufgestellt werden:

$$\mathbf{k} = \mathbf{b}_1 \frac{q_1 + 0.5}{Q_1} + \mathbf{b}_2 \frac{q_2 + 0.5}{Q_2} + \mathbf{b}_3 \frac{q_3 + 0.5}{Q_3} \quad (2.62)$$

wobei $q_i \in \mathbb{Z}$ und $0 < q_i \leq Q_k$

Die Nutzung von Basissätzen aus ebenen Wellen in periodischen Berechnungen hat Vorteile gegenüber den atomkernzentrierten Basissätzen bei der HF- oder der DFT-Methoden. Zunächst ist die Basissatzgröße lediglich über eine Variable, E_{cutoff} , definiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der Unabhängigkeit der ebenen Wellen zur Atomposition kein „basis set superpositions error“ (BSSE) auftritt. Dies vereinfacht die Berechnung von Adsorptionsenergien.[125] Der Nachteil der ebenen Wellen liegt allerdings in der ungenauen Beschreibung der Kernelektronen, was in der hohen Lokalisierung der Wellenfunktion der kernnahen Elektronen begründet ist. Für eine bessere Beschreibung muss die Dichte der ebenen Wellen in Kernnähe wesentlich höher sein, was die computertechnischen Anforderungen erhöht. Die Lösung für dieses Problem ist die Einführung von Pseudopotentialen

im kernnahen Bereich. Diese zusätzlichen Potentiale beschreiben die Kernelektronen mithilfe eines effektiven Potentials nach dem „projector augmented wave“ (PAW) Ansatzes von Blöchl et al.[126, 127].

Hierzu werden die Orbitale der kernnahen Elektronen $|\psi_c\rangle$ in aus einer Wellenfunktion ausserhalb eines „augmentation radius“ r_{aug} , gemessen vom Kern, und einer vereinfachten Wellenfunktion innerhalb von r_{aug} , welche durch radiale und sphärisch harmonische Funktionen beschrieben werden, zusammengesetzt. Die dadurch erhaltene Zerlegung hat die Form

$$|\psi_c\rangle = |\tilde{\psi}_c\rangle + |\phi_c\rangle - |\tilde{\phi}_c\rangle \quad (2.63)$$

wobei die Pseudoorbitale $|\tilde{\psi}_c\rangle$ im Bereich des Übergangs identisch mit den Orbitalen ausserhalb von r_{aug} sind aber einen glatten Übergang zwischen beiden aufweist. Dieser Übergang entspricht allerdings nicht der korrekten physikalischen Beschreibung und wird durch die Funktionen $|\phi_c\rangle$ und $|\tilde{\phi}_c\rangle$ korrigiert, welche innerhalb des r_{aug} definiert sind und der sphärischen harmonischen Projektion der Gesamtwellen- und Pseudowellenfunktion entspricht.

Aufgrund des neuen computertechnischen Grundlagen der periodischen Berechnungen ändert sich die Dispersionskorrektur aus Gl. (2.37) zu:

$$E_{D3} = - \sum_{B \geq A}^M \sum_T \left(\frac{C_6^{AB}}{r_{AB,T}^6 + (p_1 R_{0AB} + p_2)^6} + \frac{s_8 C_8^{AB}}{r_{AB,T}^8 + (p_1 R_{0AB} + p_2)^8} \right) \quad (2.64)$$

Dieser Ansatz ist im Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) implementiert. Mit Summierung über den Translationsvektor \mathbf{T} werden die dispersiven Wechselwirkungen über die Grenzen der Einheitszelle hinweg berücksichtigt, während die Summe über A und B dies auf die Einheitszelle beschränkt.

Diese Näherungen liefern eine gute Beschreibung von Festkörpersystemen unter Einsatz der beschriebenen Basissätze. Im Bereich der Festkörpersysteme sind nicht nur Kristalle an sich, sondern auch die Kristalloberflächen von Bedeutung. Für die Einführung von Oberflächen ist die verwendete Periodizität allerdings hinderlich, da diese zu Wechselwirkungen zwischen den gebildeten Oberflächen führt. Um dies zu verhindern wird im folgenden Abschnitt das „slab model“ eingeführt.

2.6 Konstruktion von Slabs

Zur Konstruktion der Modelloberflächen von α -AlF₃ und den daraus abgeleiteten Oberflächen des chlorierten Kristalls wurde die experimentelle Struktur von α -AlF₃ (Abbildung 2.1, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a=4.9305 \text{ \AA}$ and $c=12.4462 \text{ \AA}$) verwendet.

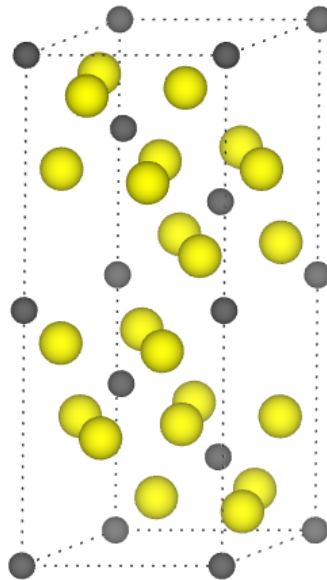


Abbildung 2.1: Experimentelle Kristallstruktur von α -AlF₃[74]. Raumgruppe $R\bar{3}c$. $a=4.9305 \text{ \AA}$ and $c=12.4462 \text{ \AA}$. Grau= Aluminium; Gelb= Fluor

Zur Modellierung eines Kristallschnitts und den daraus abgeleiteten Oberflächen mit verschiedenen terminalen Schichten wird das „slab model“ verwendet (siehe Abbildung 2.2).

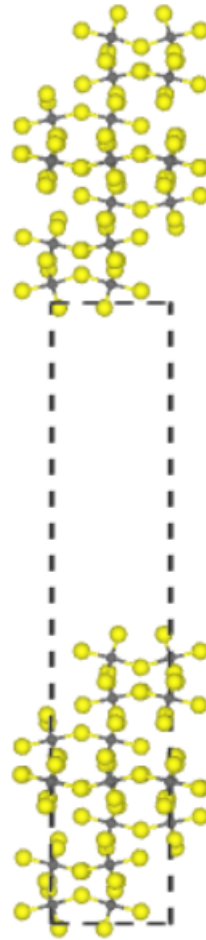


Abbildung 2.2: Optimiertes Slab Modell der fluorterminierten α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche mit einer 20 Å Vakuumschicht und 30 Kristallschichten. grau=Aluminium, gelb=Fluor. (PBE-D3(BJ))

Hierbei wird eine mehrere atomare Schichten dicke Struktur aus dem Kristall herausgeschnitten, wobei der mittlere Teil das Innere des Kristalls repräsentiert, welches von zwei gleichen Oberflächen in $\pm z$ Richtung umgeben ist. Da die beiden Oberflächen nur mit der inneren Struktur wechselwirken sollen, wird eine Vakuumschicht eingeführt. Ohne diese würde die Periodizität in a, b und c-Richtung dazu führen, dass die obere Oberfläche mit der Unteren direkt wechselwirken würde.

Für jede Terminierung der verschiedenen Kristallschnitte sind zwei Kriterien für die Konvergenz zu beachten: Die Dicke der Vakuumschicht und die Anzahl an atomaren Schichten im jeweiligen „slab model“.

Die verschiedenen „slab models“ wurden mithilfe des Programms XCRYSDEN[128, 129] durch Auswahl des Kristallschnittes, der Terminierungen und der Anzahl an atomaren Schichten erstellt. Hierzu wurden für jede Terminierung mehrere verschiedene Schichtanzahlen zwischen 9 und 93 einzelnen atomaren Schichten untersucht, was zu einer Vielzahl verschiedener Einheitszellen mit Oberflächen führte. Die Testrechnungen ergaben, dass eine Vakuumschicht von 15 Å zuverlässig die Wechselwirkung zwischen den Oberflächen

verhindert. Aufgrund der geplanten Untersuchungen von Adsorptionswechselwirkungen mit kleinen Molekülen wurde diese Schicht auf 20 Å erhöht, um genügend Platz zu bieten.

Zur Abschätzung, ob die Modelle genügend dick sind und welche der Terminierungen energetisch günstig sind, müssen die dazugehörigen Oberflächenenergien berechnet werden. Hierzu müssen zwei weitere Kriterien für die „slab models“ eingeführt werden: die Symmetrie, welche ein Inversionszentrum oder eine Spiegelebene enthalten sollte und die Stöchiometrie, wenn $n \in \mathbb{N}$ Einheitszellen vorhanden sind. Hierbei ist die Erfüllung des Symmetriekriteriums von höherer Wichtigkeit, wodurch nicht-stöchiometrische Einheitszellen entstehen können.

Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgt über die Berechnung der totalen Energie des jeweiligen „slab models“ und der Subtraktion der Energie pro kleinster stöchiometrischen Einheit des Kristalls, multipliziert mit seiner Anzahl im Slab. Für AlF_3 wurde eine totale Energie von -142.77 eV (VASP-DFT, PBE, 600 eV energy cut-off, D3-BJ) für die Kristalleinheitszelle berechnet, wodurch eine AlF_3 Einheit eine Energie von -23.79 eV liefert. Die dazugehörige Gleichung lässt sich wie folgt beschreiben:

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A}(E_{\text{slab}} - n \cdot (-23.79 \text{ eV})) \quad (2.65)$$

Wobei A die Größe der Oberfläche beschreibt. Hierbei ist Gl. 2.65 nur auf stöchiometrische Slabs anwendbar, welche kaum erzeugt werden können. Hierdurch muss die Energie, welche durch eine AlF_3 Einheit eingebracht wird in die Summe der chemischen Potentiale μ_i der einzelnen Aluminium und Fluoratome ersetzt werden (siehe Gl. 2.66).

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A}(E_{\text{slab}} - \sum_i N_i \mu_i) \quad (2.66)$$

Die Herausforderung hierbei ist die korrekte Evaluierung und Verwendung der chemischen Potentiale, welche systemseitig unbekannt sind. Ein Ansatz hierfür ist die Berechnung eines der Potentiale aus dem reinen System, wie metallischem Aluminium oder molekularem Fluor, und der Berechnung des zweiten Potentials über die Verwendung der Energie pro AlF_3 Einheit gemäß folgender Gleichung

$$E_{\text{AlF}_3} = \mu_{\text{Al}} + 3 \cdot \mu_{\text{F}} \quad (2.67)$$

Hierzu wurde die Energie pro Atom in metallischem Aluminium (Aluminiumreicher Ansatz) und in Fluorgas (Fluorreicher Ansatz) unter Verwendung der gleichen Bedingungen berechnet. Die dazugehörigen Potentiale sind -4.09 eV für metallisches Aluminium und -3.58 eV für ein Fluoratom in gasförmigen F_2 . Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde der aluminiumreiche Ansatz gewählt.

Im Anschluss werden die Oberflächenenergien für alle zu untersuchenden Kristallschnitte und die verschiedenen Terminierungen mit ihren verschiedenen Anzahlen an atomaren Schichten berechnet. Hierbei gilt die Struktur der Oberflächenterminierung als konvergiert, wenn sich durch Erhöhung der Schichtanzahl die Oberflächenenergie um weniger als $0.01 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ ändert.

2.7 Berechnungen von Schwingungsfrequenzen [40, 130]

Die Berechnung von Schwingungs- und Phononfrequenzen bieten einen großen Vorteil für die Validierung von theoretischen Untersuchungen an Modellen für reale Systeme. Hierzu muss $\tilde{\nu}_k$ aus der diagonalisierten Hessematrix berechnet werden. Die so erhaltenen Frequenzen der verschiedenen Schwingungen dienen dem Vergleich mit experimentell ermittelten IR- oder Ramanfrequenzen, welche häufig bei Untersuchungen katalytisch aktiver Systeme benutzt werden.

Die theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen bedürfen der Massewichtung der Hessematrix. Hierzu muss die erste Ableitung der Energie des Systems gleich Null gesetzt werden. Dies bedingt, dass sich die Struktur des Systems in einem stationären Punkt der Potentialhyperfläche befinden muss. Die Hessematrix selbst beinhaltet die zweiten Ableitungen der totalen Energie des Systems.

$$H_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i(0)} \quad (2.68)$$

als massegewichtete Hessematrix definiert ist.

Hierbei ist q_i die Ortskoordinate des Atoms i . Da die zweiten Ableitungen $\partial^2 E$ nach den Ortskoordinaten schwierig zu berechnen sind, wird in Gl. (2.69) eine Näherung der Hessematrix eingeführt.

$$H_{ij} \approx \frac{g_i(+j) - g_i(-j)}{2d_l} \approx \frac{g_i(\pm j) - g_i(0)}{d_l} \quad (2.69)$$

Die Variable $g_i(0)$ steht hier für die erste Ableitung der Energie des stationären Punktes, welche laut Definition bei Null liegen muss. $g_i(\pm j)$ ist die erste Ableitung der Energie nach einer Verrückung der Atome um d_l . Dieses Verfahren wurde in den theoretischen Untersuchungen dieser Arbeit genutzt.

Die harmonischen Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_k$ können über

$$\tilde{\nu}_k = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi} \quad (2.70)$$

berechnet werden, wobei $\lambda_i^{1/2}$ die Eigenwerte der massegewichteten Hessematrix H darstellen.

Während Moleküle $3N-6$ Freiheitsgrade aufweisen und lineare Moleküle $3N-5$ Freiheitsgrade, besitzen Festkörper $3N-3$ Freiheitsgrade. Diese können in longitudinal und transverse Schwingungen aufgeteilt werden. Da die Wellenzahlen von akustischen Phononschwingungen im Γ der ersten Brillouin Zone gleich Null sind, können diese vernachlässigt und lediglich optische Phononen in Betracht gezogen werden.[131] Für alle anderen k -Werte ist eine Analyse aller anderen Untergruppen der Schwingungen des Systems notwendig.

Aufgrund der hohen computertechnischen Anforderungen der vollständigen Analyse werden in dieser Arbeit lediglich Schwingungen am Γ Punkt berechnet und analysiert.

Im Vergleich von experimentellen und theoretischen Daten werden meist nicht die konkreten Schwingungsfrequenzen sondern deren Verschiebung zu einem Nullpunkt genutzt. Dies wird vor allem bei Adsorptionsuntersuchungen von Testmolekülen, wie Kohlenstoffmonoxid, angewendet. Hierbei wird die Frequenzverschiebung mittels folgender Gleichung ermittelt:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{adsorbiertes Molekül}} - \nu_{\text{freies Molekül}} \quad (2.71)$$

Kapitel 3

Computertechnische Details

Alle Berechnungen in dieser Arbeit wurden mithilfe des Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) durchgeführt.[132–135] Hierzu wurde auf die im Programm implementierte Dichtefunktionaltheorie (DFT) Methode mit dem PBE Funktional[111, 112], den „projector augmented wave“ Potentialen[126] und dem Γ Punkt zentrierten Monkhorst-Pack[124] k-Gitter der Größe $6 \times 6 \times 2$ zurückgegriffen. Die maximale kinetische Energie der ebenen Potentialwellen wurden auf 600 eV begrenzt. Hierzu wurde der „energy cut-off“ variiert bis ein Energieunterschied kleiner als 0,03 eV erreicht wurde. Für verschiedene ionische Verbindungen inklusive verschiedener Metallfluoride liefert das PBE Funktional gute Ergebnisse.[56, 136–139] Die Dispersionskorrektur wurde entsprechend der D3-Methode [140] inklusive der BJ-Dämpfungsfunktion[116] angewendet. Der van-der-Vaals Radius für die Dispersionskorrektur wurde auf 20 Å und die Vakuumschichtdicke über der Oberfläche auf 20 Å festgelegt. Hierbei wurden in zahlreichen Testrechnungen die Anzahl der Kristallschichten und die Vakuumschichtdicken variiert bis ein Unterschied in der Oberflächenenergie von weniger als $0.01 \frac{J}{m^2}$ erreicht wurde. Die Konvergenzkriterien für die elektronische Optimierung betrug $1 \cdot 10^{-5}$ eV für die grundlegenden Strukturoptimierungen und $1 \cdot 10^{-7}$ eV für die Berechnungen der Schwingungsfrequenzen. Zusätzlich wurde die „tetrahedron method“ mit Blöchl Korrektur[127] angewendet, um die notwendige Anzahl von k-Punkten für eine genaue Energieberechnung zu reduzieren. Die auf die Atome wirkenden Kräfte wurden unter der Bedingung berechnet, dass die unteren sechs Atomschichten der Oberflächenstrukturen fixiert wurden und unter Beibehaltung der Form und des Volumens der Einheitszelle mithilfe der „conjugate gradient“-Methode. Die ionischen Relaxation wurde beendet, sobald die auf die Atome wirkenden Kräfte kleiner als $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$ für die grundlegenden Strukturoptimierungen und kleiner als $0.001 \text{ eV}/\text{Å}$ für die Berechnung der Schwingungsfrequenzen waren. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurde mithilfe der in VASP implementierten „method of finite differences“ durchgeführt. Alle Reaktionspfade wurden mithilfe der in VASP implementierten „nudged elastic band“-Methode[117, 119, 121, 122] durchgeführt. Hierzu wurden die Federkräfte zwischen den Bildern auf $-5 \frac{\text{eV}}{\text{Å}^2}$ festgelegt und das „climbing image“[122] aktiviert. Zur Visualisierung wurde VESTA[141] verwendet. Die Konstruktion der Kristallschnitte erfolgte mit XCRYSDEN[128, 129]

Kapitel 4

Atomistisches Modell für den amorphen ACF Katalysator

„A Computational Study of α -AlF₃ and ACF Surfaces“

Riddhish Pandharkar, Christian Becker*, Johannes Horst Budau, Zeinab Kaawar and Beate Paulus

Inorganics **2018**,*6*,124

DOI: 10.3390/inorganics6040124

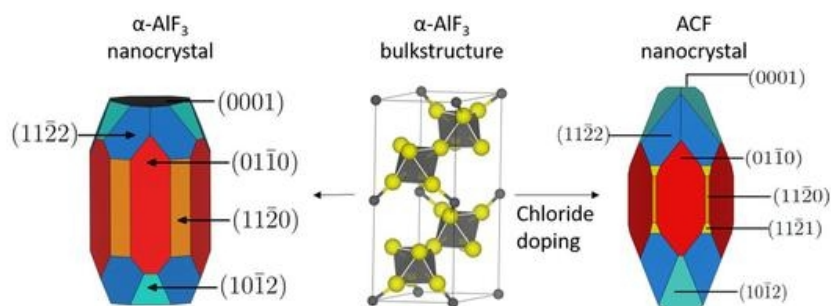


Abbildung 4.1: Graphical Abstract: A Computational Study of α -AlF₃ and ACF Surfaces[66]

Die Idee wurde von Beate Paulus konzipiert. Ich habe die Literaturrecherche verantwortet, die Oberflächenmodelle erstellt, die Testrechnungen zu den numerischen Parametern und die Berechnungen der (0001) und (01 $\bar{1}$ 2)-Oberflächen von α -AlF₃ durchgeführt. Ebenso erstellte ich die finale Version des Manuskripts. Riddhish Pandharkar führte die Rechnungen der restlichen Oberflächen insbesondere der des chlorierten Systems durch. Hierbei wurden wir von Johannes Budau in Form von Hinweisen zur Durchführung der Rechnungen unterstützt. Zeinab Kaawar bereitete die Ergebnisse zur Veröffentlichung vor. Alle Autoren waren an der Finalisierung des Manuskripts beteiligt. Das Projekt wurde von Beate Paulus betreut.

Article

A Computational Study of AlF₃ and ACF Surfaces

Riddhish Pandharkar, Christian Becker *, Johannes Horst Budau, Zeinab Kaawar and Beate Paulus

Institute for Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin, Germany; riddhish.u.p@gmail.com (R.P.); jbudau@zedat.fu-berlin.de (J.H.B.); kaawarzeinab@zedat.fu-berlin.de (Z.K.); b.paulus@fu-berlin.de (B.P.)

* Correspondence: c.becker@fu-berlin.de

Received: 18 October 2018; Accepted: 14 November 2018; Published: 20 November 2018



Abstract: By applying first principles density functional theory (DFT) methods, different metal fluorides and their surfaces have been characterized. One of the most investigated metal fluorides is AlF₃ in different polymorphs. Its chloride-doped analogon AlCl_xF_{3-x} (ACF) has recently attracted much attention due to its application in catalysis. After presenting a summary of different first-principle studies on the bulk and surface properties of different main group fluorides, we will revisit the problem of the stability of different α -AlF₃ surfaces and extend the investigation to chloride-doped counterparts to simulate the surface properties of amorphous ACF. For each material, we have considered ten different surface cuts with their respective terminations. We found that terminations of (01 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) yield the most stable surfaces for α -AlF₃ and for the chlorine substituted surfaces. A potential equilibrium shape of the crystal for both α -AlF₃ and ACF is visualized by a Wulff construction.

Keywords: DFT calculations; metal fluorides; surface energies; AlF₃; ACF; Wulff plot

1. Introduction

Heterogeneous catalysis is nowadays mainly performed with metal oxides; therefore, a vast amount of publications, both experimentally and computationally, deal with the investigation of metal oxide surfaces as model systems for heterogeneous catalysis (for a recent review, see [1]). However, for increasing the catalytic active sites in the material, realistic catalysts are very often so-called high-surface materials with crystalline particle sizes in the nanometer regime. The concept of nanotechnology was first introduced by R. P. Feynman in 1959, in his famous speech “There’s plenty of room at the bottom” [2], meaning that “the control of materials and their properties in the atomic scale comprised a new frontier of opportunity in science and technology”. About 30 years later, Gleiter et al. launched the systematic study of nanoscopic materials, introducing the terms “nanocrystalline” and “nanocrystal” [3]. Due to their size-dependent physical and chemical properties [4], nanomaterials are spread over a wide range of applications in many areas of human activity, particularly in electronics [5–8], optics [9,10] and medicine [11–13]. For a long period of time, the interest in metal-based compounds was confined to oxides [14–16]. Only recently, considerable attention has been devoted to metal fluorides [17–19], especially after the development of the sol–gel route to their synthesis [20]. Originally used for the synthesis of nanoscopic AlF₃ [21–23] and successfully applied to MgF₂-based materials [24], fluorolytic sol–gel synthesis has been operated on many other fluorides [25,26], including ZnF₂ [27] and the alkaline-earth fluorides CaF₂, SrF₂ and BaF₂ [28,29]. In a sol–gel procedure, a metal precursor reacts with hydrogen fluoride in a suitable organic solvent to form a transparent sol. After a post-treatment, the desired nanomaterial is obtained.

Due to their high surface area and moderate to high Lewis acidity, the sol–gel synthesized aluminum fluoride and magnesium fluoride have revealed outstanding catalytic performance

with high activity, as well as high selectivity for a broad range of chemical reactions [20,30–39], for example the fluorination of 2-chloropyridine to 2-fluoropyridine [40]. They have also shown excellent applicability in antireflective optical coatings [41], where metal fluoride-based thin films of high mechanical resistance were obtained. Moreover, they are used as inorganic components embedded in an organic polymer matrix to form composite materials with new functionalities [42]. Alkaline earth fluorides catalyze the dehydrohalogenation of chlorofluorobutanes, with BaF_2 showing an interesting catalytic activity with high selectivity for the dehydrochlorination of 3-chloro-1,1,1,3-tetrafluorobutane [43]. ZnF_2 combined with chiral diamine ligands has been found to exhibit a high catalytic activity for the asymmetric allylation of acylhydrazono esters [44].

Motivated by the outlined diversity in applications of the sol–gel prepared metal fluorides and the versatile path to their synthesis, computational work on these materials started with the investigation of the AlF_3 surface both in the α - and β -modification [45,46]. The emphasis was placed on the modeling of the Lewis-acid sites and the catalytic behavior of the fluoride materials. CO-adsorption and the corresponding frequency shift were computationally determined for MgF_2 [47] at different levels of accuracy including coupled cluster treatment [48]. We extended the studies to ZnF_2 [49,50], which has the same crystal structure, but worse catalytic properties. We could not find any difference in the surface structure and the Lewis acidity of the surface cations [50] compared to MgF_2 , so the different catalytic activity is not of electronic origin. The bulk and surface properties of alkaline earth fluorides CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 are widely investigated in experimental, as well as in theoretical studies [51–57].

In this publication, we want to revisit the problem of the Lewis acidity of the nanoscopic AlF_3 and extend the study to chloride-doped AlF_3 , better known as ACF [58]. It is known to be a very strong Lewis acid similar to SbF_5 . The use of ACF has further advantages over SbF_5 , as it is less expensive, less toxic and, as a heterogeneous catalyst, more easy to handle. ACF has applications in various catalytic reactions like addition, elimination, cycloaddition, isomerization and dismutation reactions with organic poly halogen compounds [59]. ACF abstracts the fluoride from the reactant to turn it into a reactive species. To gain more insight into the nature of these types of solids and their Lewis acidity, we focus in this work on the stability of different low-index surfaces of α - AlF_3 and on the effects of chlorine substitution on these surfaces. α - AlF_3 crystallizes in the $R\bar{3}c$ space group [60] and exhibits six aluminum atoms per unit cell with an octahedral coordination of fluorides each (see Figure 1).

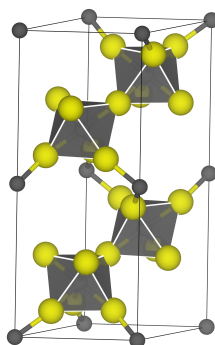


Figure 1. Representation of the hexagonal unit cell of α - AlF_3 with experimental lattice constants $a = 4.931 \text{ \AA}$ and $c = 12.466 \text{ \AA}$. The grey circles indicate aluminum and the yellow circles fluoride atoms. The octahedral structure formed by the fluorides is highlighted by the grey transparent area. Grey = aluminum, yellow = fluorine.

We restrict ourselves here to electronic structure calculations with density functional methods, but it is known that the nanoscopic structure of a solid is strongly influenced by the temperature and pressure of the surrounding atmosphere, either of which is not included in electronic structure calculations, and therefore, all calculated physical properties are only valid at $T = 0 \text{ K}$ and $p = 0 \text{ atm}$ (vacuum). However, electronic structure calculations can be combined with thermodynamics to include the effects of temperature and pressure. This combination, referred to as *ab initio* surface

thermodynamics, can be employed to link results from electronic structure calculations to macroscopic properties and predict the stability of different surfaces under realistic conditions. The method was established and applied to metals and metal oxides in contact with an oxygen gas phase [61–63]. Later, surface thermodynamics were employed to predict the stability of AlF_3 [45], MgF_2 surfaces in a mixed $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ environment [64] and the morphology of different alkali earth fluorides under HF pressure [56].

We focus in this study on the $T = 0$ K properties of the investigated surfaces and will first in the next section explain the methodology and models used and present the results afterwards.

2. Methodology and Models

2.1. Calculation of Surface Energy

The general formula to calculate surface energies is:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A}, \quad (1)$$

where E_{surf} is the surface energy, E_{slab} is the energy of the slab, E_{bulk} is the bulk energy per unit cell, n is the number of the bulk unit cells in the slab and A is the area of the surface. The factor of 2 in the denominator arises since the surfaces on both sides of the slab contribute. Therefore, the formula requires slabs to be constructed symmetrically. In addition, unfortunately, Equation (1) can only be applied if n is an integer, i.e., if the slab is stoichiometric. Constructing slabs in this way for AlF_3 is not always possible for every termination and surface cut while keeping the terminations the same on both sides of the slabs. An approach towards overcoming this challenge was suggested by Bailey et al. [45] via the chemical potential:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - \sum_i n_i \mu_i}{2A} \quad (2)$$

where n_i is the number of ions of element i that have a chemical potential μ_i . The chemical potential for aluminum was taken to be the energy per atom obtained from the calculation of a pure aluminum crystal with the fcc structure (lattice constant = 4.037 Å [65]) at the same level of theory as for the AlF_3 slabs. The chemical potential of fluorine was then calculated by subtracting the determined chemical potential for each aluminum in the cell from the energy of the bulk of AlF_3 . Calculating the chemical potential of chlorine requires a different approach. We cannot simply substitute some fluorides in the AlF_3 bulk by chlorides and use the previously calculated chemical potentials of Al and F to get the chemical potential of Cl, because the total energy of this substituted bulk is dependent on the relative position and patterns of the chlorides. This can be avoided by calculating the chemical potential of Cl only with respect to the chemical potential of fluorine from HF and HCl .

Our primary approach for studying fluorine substitutions in ACF surfaces is to replace a fluoride on (or closest to) the exposed surface with a chloride ion. The internal coordinates of the resulting slab are then allowed to relax. In this case, there is no need to substitute on both sides of the slab, as the surface energy of the unsubstituted surface can easily be subtracted, where E_{surf} is the surface energy of the one side substituted slab:

$$E_{\text{surf,substituted}} = 2 \cdot E_{\text{surf}} - E_{\text{surf,unsubstituted}} \quad (3)$$

2.2. Slab Construction

Two-dimensional surface models (slabs) are directly constructed from preceding bulk calculations. These bulk computations were performed at the experimentally-determined lattice constants [60], while at the same time, atomic positions (internal coordinates) were allowed to relax. When the cell constants were allowed to relax too, they showed only small deviations from the experimental

structure with a variation of $\Delta a = -0.49\%$ and $\Delta c = 0.93\%$ compared to the experimental values ($a = 4.907 \text{ \AA}$, $c = 12.582 \text{ \AA}$). Such relaxations introduce a rather small volume change of 0.348 \AA^3 and an energy lowering of about 11 meV per unit cell. For this reason, we fixed the lattice constants to the experimental values in our model to keep it strictly systematic for different slabs.

Symmetric slabs with different surface terminations were obtained by cutting through the respective planes and identifying the different terminations. A handy tool to perform this task is, e.g., XCRYSDEN [66]. In the presented work, we have calculated the surface energies of all the possible terminations of ten low-index surfaces of $\alpha\text{-AlF}_3$, which are the (0001), (01 $\bar{1}$ 0), (02 $\bar{2}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (01 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 1) and (11 $\bar{2}$ 2) surfaces. A vacuum of 20 \AA was kept for all slabs and was found to be sufficient for convergence. The number of layers necessary to achieve converged surface energies varied for different surfaces. This is because one layer is typically defined for atoms with the same (or very similar) z-coordinate (vertical position). Thus, atoms with a different z-coordinate are typically partitioned into different layers. As a consequence, whenever a cut through the bulk generates a slab unit cell, where there are many atoms with different z-coordinates, there is also a larger number of layers. For example, in the (0001) surface, the typical distance between the consecutive layers is about 1 \AA , whereas it is between 0.1 and 0.2 \AA for a surface like (11 $\bar{2}$ 1). Thus, the convergence in the surface energy for the former was reached with 20 layers, while the latter required 95 layers. As a consequence, it is not the number of layers, but the actual thickness of the slab that matters. In our cases, a thickness of 15 \AA or slightly more leads to surface energies converged within 0.01 J m^{-2} .

2.3. Computational Details

All computations in this work were performed by applying the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [67–70]. Within the VASP code, we employed plane wave DFT with the PBE functional [71], together with the projector augmented wave (PAW) potentials [72] and the Γ -centered Monkhorst–Pack grid of size $6 \times 6 \times 2$ [73]. Dispersion corrections were included via the D3-method [74] including BJ damping [75]. In various ionic compounds, PBE yields reasonable results [76–79]. The van der Waals radius for D3-BJ corrections in the calculations was assigned to be 20 \AA . The convergence criteria for the electronic self-consistent field loop was set to $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$. The plane waves cut-off criterion was set to 600 eV. In addition, we utilized the tetrahedron method with Blöchl corrections [80]. The force and stress tensors were calculated, and ions were allowed to relax for a fixed cell shape and volume using the conjugate gradient algorithm. The ionic relaxations were stopped when all forces acting on the ions were below 0.01 eV/\AA . VESTA [81] was used for visualization, and a Wulff construction [82–84] of the crystal shape was performed. The Bader charge analysis was performed with the charge density grid method [85–87]. For constructing the FFT mesh, 200 grid points were used along the lattice vectors for the coarse grid and 400 points for the fine one.

2.4. Effect of DFT-D3 Correction

To estimate the impact of the D3-BJ corrections, we have inspected the stable surface terminations also without the D3-BJ corrections. The bulk structure without the D3-BJ correction was slightly larger with $a = 5.002 \text{ \AA}$ ($\delta_{\text{exp-calc}} = 1.4\%$) and $c = 12.604 \text{ \AA}$ ($\delta_{\text{exp-calc}} = 1.1\%$). Based on these bulk parameters, slabs for the surface analysis were created. All relaxed surfaces without DFT-D3 corrections show very similar structural rearrangements compared to the ones with D3 corrections. The surface energy was calculated using the same techniques as mentioned earlier. When calculated without the D3 correction, the surface energies of all the terminations decreased uniformly by about 0.22 J m^{-2} . This means D3 adds a significant contribution to the surface energies and that dispersive interactions play an important role. However, due to the uniform decrease over all surface energies, the shape of the crystal is nearly unaffected by the D3 correction. However, the absolute numbers of the surface energies should be interpreted with care.

3. Results and Discussion

3.1. α -AlF₃

We calculated the surface energies of all the possible terminations of ten low-index surfaces of α -AlF₃, namely the (0001), (01 $\bar{1}$ 0), (02 $\bar{2}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (01 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 1) and (11 $\bar{2}$ 2) surfaces. The entirety of the various computed surface energies considered is summarized in Table 1 together with the formal charges of the terminating layers determined as the sum of the formal charges of the contributing ions (Al: +3, F: −1).

Table 1. The calculated (PBE-D3 (BJ)) surface energies and the net charge of each of the possible terminations of the various surfaces. The most stable surfaces are highlighted in bold.

Surface	Termination	Energy (J m ^{−2})	Charge/e
(0001)	1	6.84	−3.00
	2	1.76	+3.00
(01 $\bar{1}$ 0)	1	3.62	−4.00
	2	1.01	0.00
	3	1.75	+4.00
(11 $\bar{2}$ 0)	1	7.72	−6.00
	2	5.48	−4.00
	3	1.05	0.00
	4	1.94	+4.00
	5	1.66	+6.00
(10 $\bar{1}$ 1)	1	6.69	−3.00
	2	2.87	−1.00
	3	1.73	+1.00
	4	1.73	+3.00
(01 $\bar{1}$ 1)	1	—	−3.00
	2	—	−1.00
	3	1.37	+1.00
	4	1.39	+3.00
(11 $\bar{2}$ 1)	1	—	−3.00
	2	1.22	+1.00
	3	1.31	+3.00
(02 $\bar{2}$ 1)	1	3.87	−3.00
	2	1.91	−1.00
	3	1.41	+1.00
	4	1.43	+3.00
(10 $\bar{1}$ 2)	1	4.22	−6.00
	2	2.09	−2.00
	3	2.18	+2.00
	4	1.49	+6.00
(01 $\bar{1}$ 2)	1	10.95	−6.00
	2	4.11	−2.00
	3	1.92	+2.00
	4	1.95	+6.00
(11 $\bar{2}$ 2)	1	—	+6.00
	2	—	+4.00
	3	1.29	0.00
	4	1.29	+4.00
	5	1.43	+6.00

The most stable surface was found to be the neutral $(01\bar{1}0)$ surface, which was closely followed by the neutral termination of $(11\bar{2}0)$. Both of these surfaces are stoichiometric, i.e., the ratio of the F to Al on the surface was 3:1. The only other stoichiometric termination was that of $(11\bar{2}\bar{2})$, which was the fourth most stable surface. It appears that the neutrality of the surface owing to the exact stoichiometry improved the stability drastically. For non-stoichiometric terminations, the surfaces whose net charge was closer to zero were generally more stable than the ones whose charge was considerably higher or lower. Among those, the surfaces with a net positive charge were more stable than the negatively-charged ones. This trend is clearly seen in Figure 2, where all the determined surface energies are plotted against the net charge of the surface. A higher positive charge yields only a small increase in the surface energy, whereas negative charges have a highly destabilizing effect.

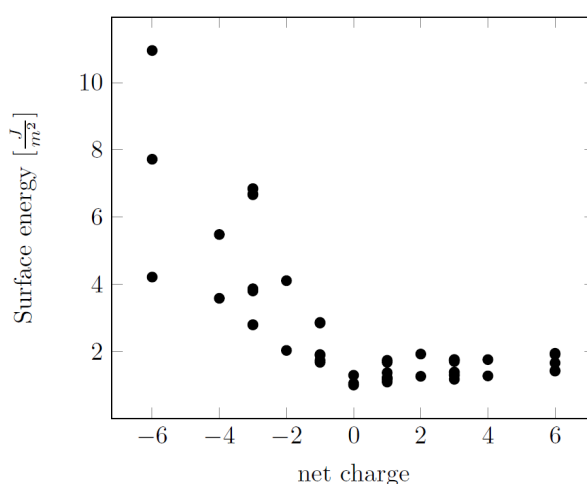


Figure 2. Calculated (PBE-D3(BJ)) surface energy against the net charge of the surface layer.

With the energies of the most stable terminations of these 10 different low index surfaces, we could depict a reliable Wulff construction to quantify the occurrence of surfaces in a realistic crystal in a vacuum. The equilibrium shape of the α - AlF_3 -crystal according to the Wulff scheme is shown in Figure 3.

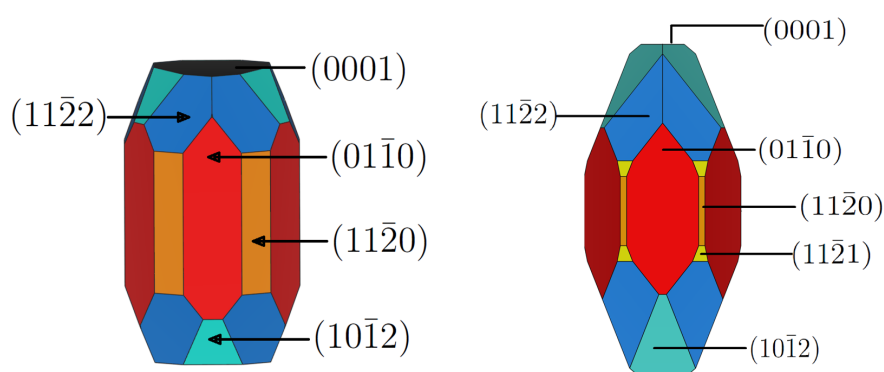


Figure 3. Equilibrium shape of the AlF_3 crystal (**left**) and $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ (ACF) (**right**) in a vacuum according to the Wulff scheme. For ACF, the most stable chloride substituted α - AlF_3 surfaces are regarded, namely $(01\bar{1}0)$, $(11\bar{2}\bar{2})$, $(11\bar{2}0)$, (0001) , $(10\bar{1}2)$ and $(11\bar{2}1)$ (PBE-D3(BJ)).

The most stable surface, $(01\bar{1}0)$, was also the one with the highest surface exposure as it covered about 35% of the surface area. Surprisingly, it was followed by the fourth most stable surface, $(11\bar{2}\bar{2})$, which made up about 28% of the crystal area. The $(11\bar{2}0)$, (0001) and $(10\bar{1}2)$ contributed with 16%,

11% and 8%, respectively. Only five out of the ten cuts that were considered actually showed up in the crystal in the vacuum. The surfaces (02 $\bar{2}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (01 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 1) and (11 $\bar{2}$ 1) did not contribute, in spite of having a surface energy smaller than some of the present ones.

Only the (0001) and (10 $\bar{1}$ 2) surfaces of the crystal, which contributed less than 20% of the total surface, exposed aluminum centers, which were assumed to be active reaction sites. The most often occurring surfaces of (01 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 2) did not directly expose an aluminum center on the surfaces. Rearrangement of the fluorides yielded shielded aluminum centers with a coordination number of four.

The structural changes of the most stable terminations for the α -AlF₃-surfaces, their respective surface energies and the coordination numbers of the aluminum centers closest to the surface are summarized in Table 2. Looking in more detail at the structural properties, the most stable surface of (01 $\bar{1}$ 0) had four-fold coordinated Al centers on the unrelaxed surface. Upon structural optimization, the fluorides rearranged to form a tetrahedron around the Al center, maintaining the coordination number. The length of the top Al–F bond was 1.63 Å, contrary to 1.81 Å in the bulk. This indicates a stronger Al–F bond, due to the under-coordinated aluminum centers on the surface. The initial and the optimized structures are depicted in Figure 4.

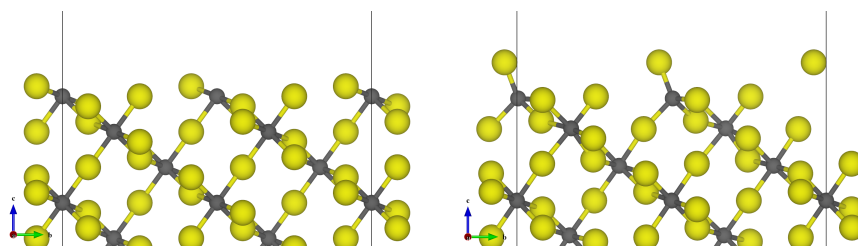


Figure 4. α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface: unrelaxed surface cut of the most stable termination (left) and corresponding structurally-optimized surface (right). Grey = aluminum, yellow = fluorine.

Table 2. Surface energies (E_{surf} in J m⁻²) of the pure and chlorine substituted surface, the coordination number (CN) of the aluminum centers at the surface and the reaction energy (kcal mol⁻¹) for that substitution of one chlorine. PBE-D3(BJ).

Surface	α -AlF ₃			Substitution	ACF		Reaction Energy kcal mol ⁻¹
	E_{surf}	% Area	CN		E_{surf}	% Area	
(01 $\bar{1}$ 0)	1.01	35.33	4	Terminal	1.04	40.72	44.44
				Bridging	1.30	—	67.39
(11 $\bar{2}$ 0)	1.05	16.23	5	Terminal	1.17	2.70	45.52
				Bridging	1.96	—	86.05
(11 $\bar{2}$ 1)	1.22	0.00	4;5	Terminal	1.25	1.64	45.69
(11 $\bar{2}$ 2)	1.29	28.82	4;5	Terminal	1.33	36.36	45.90
				Bridging	1.41	—	59.16
(02 $\bar{2}$ 1)	1.41	0.00	4;5	Terminal	1.50	0.00	44.71
(10 $\bar{1}$ 2)	1.48	8.25	3;5	Terminal	1.56	17.40	47.54
				Bridging	1.63	—	55.41
(10 $\bar{1}$ 1)	1.73	0.00	4;3	Bridging	1.88	0.00	41.69
(0001)	1.76	11.36	3	Bridging	2.49	1.19	60.55
(01 $\bar{1}$ 2)	1.92	0.00	5	Bridging	2.24	0.00	52.35

In the case of the (11 $\bar{2}$ 0) surface, all the aluminum centers closest to the surface had a coordination number of five. In the unrelaxed case, aluminum was coordinated by fluorides, forming a pyramidal shape with the exposed aluminum facing upwards. On structural optimization, the coordination number remained five, but the shape was distorted towards a trigonal bipyramidal coordination

sphere, as seen in Figure 5. The distance between the terminal fluorides and the aluminum atoms was reduced to 1.657 Å. This shift indicated strengthening of the bond, similar to the (01 $\bar{1}$ 0) case.

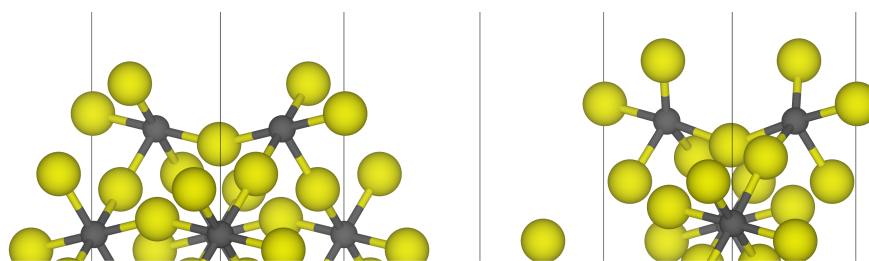


Figure 5. α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 0) surface: unrelaxed surface cut of the most stable termination (**left**) and corresponding structurally-optimized surface (**right**). Grey = aluminum, yellow = fluorine.

The most stable termination of the (11 $\bar{2}$ 1) surface had three-fold, four-fold and five-fold coordinated aluminum centers when the surface was cut directly from the bulk. However, upon structural relaxation, the three-fold coordinated center shifted to form a four-fold coordinated distorted square planar structure. The four-fold coordinated structure rearranged to a tetrahedron-like structure with the terminal fluoride exhibiting a bond length of 1.63 Å. The five-fold coordinated relaxed into a trigonal bipyramidal coordination sphere, similar to the one seen in the (11 $\bar{2}$ 0) surface. The terminal fluorine of this trigonal bipyramid had a bond length of 1.65 Å. The four-fold and five-fold coordinated aluminum centers of the (11 $\bar{2}$ 2) surface showed rearrangements similar to those seen in the (01 $\bar{1}$ 0) for the four-fold coordinated aluminum centers and the (11 $\bar{2}$ 0) for the five-fold coordinated aluminum centers. Three-fold coordinated aluminum centers occurred on the (10 $\bar{1}$ 2) and (0001) surfaces. In both cases, almost no rearrangements upon structural relaxation could be observed, resulting in structures as shown in Figure 6.

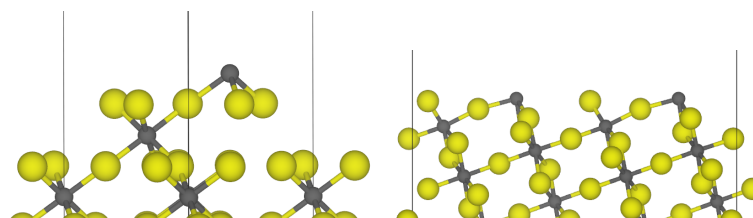


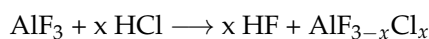
Figure 6. Optimized structure of the α -AlF₃-(0001) surface (**left**) and optimized structure of the α -AlF₃-10 $\bar{1}$ 2 surface (**right**). Grey = aluminum, yellow = fluorine.

The bond distance between the surface Al of the (10 $\bar{1}$ 2) and (0001) surfaces and the closest bridging fluorides to it was about 1.84 Å and 1.85 Å, respectively. This is slightly higher than observed in the bulk.

Bader charge analysis of the bulk and the surfaces elucidated the binding situation even further. In the AlF₃ bulk, the charge at the fluorine was $-0.855 e$, where “e” is the absolute charge of an electron, while the charge on aluminum was 2.565 e. This indicates a strong ionic binding character of the compound. Apart from being a reference for understanding the changes in charge when the surface was formed, these values also help in confirming that the thickness of the slab was sufficient. The charge analysis of the (0001) surface shows that the charge of the three-fold coordinated aluminum center on the surface had reduced drastically to 1.41 e. The three fluorides in its coordination sphere, however, showed only a slight decrease in their charge ($-0.892 e$). The terminal fluorides on (01 $\bar{1}$ 0) slightly increased their charges to about $-0.814 e$. The charges on the aluminum atoms, closest to the surfaces, decreased slightly to 2.524 e and thus showed no significant changes compared to the bulk. This charge analysis yielded very similar results for all surfaces regarding similar structural motifs.

3.2. Chlorine Substitution of α -AlF₃

To understand more about the structural and electronic properties of the surface of ACF, we substitute selected fluoride ions on the top and in the bulk with chlorides. The analysis of the corresponding reaction energies of a hypothetical reaction gave more insight into the stability of the systems.



For the bulk reaction energies, one and two substituted chlorines per unit cell—corresponding to $x = 0.166$ and $x = 0.333$, respectively—were considered. For $x = 0.166$, the reaction was endothermic with an energy of 81.77 kcal mol⁻¹. For the doubly-substituted bulk, the energy depended on the relative positions of the substituted chlorides and was about -82 kcal mol⁻¹ per chlorine atom. This negative value is in line with the experimental observation that the dechlorination of AlCl₃ towards the AlF₃ composition was exothermic [59]. Most probably, the small amount of chlorine in the dechlorination reaction was due to kinetic effects, which are beyond the scope of this work. Regarding the chlorination on the surfaces, the reaction energies for replacing a terminal fluoride were reduced compared to the bulk and varied from 41–48 kcal mol⁻¹ depending on the surface. In general, the reaction energy was lower if the terminal fluorides were replaced compared to the replacement of bridging fluorides, ranging from 52–86 kcal mol⁻¹ depending on the surface (see Table 2).

Especially for the most stable surfaces with terminal fluorides, the reaction was far less endothermic than the one with respect to the bulk. Even for replacing the bridging fluoride, as was the case in the (0001) surface, the reaction energy was still smaller by 25% than the bulk. A Wulff construction [82–84] of the crystal of the chlorine substituted surface showed that except for the small amount of the (11 $\bar{2}$ 1) surface occurring, the surfaces that appeared were the same compared to the pure crystal. The relative surface energies were however different, and thus, the shape of the Wulff construction changed.

Having first a closer look at the rearrangement for the terminal fluoride replacement, like that of the (01 $\bar{1}$ 0) surface, we see that the coordination sphere around the aluminum center was nearly unchanged (Figure 7) and that the Al–Cl bond length (2.05 Å) was longer than the Al–F bond. A similar trend was seen for the terminal substitution on the (11 $\bar{2}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 2) surfaces. In summary, this shows that the substitution of a terminal fluoride did not change the structure significantly and that the surface energies only increased slightly.

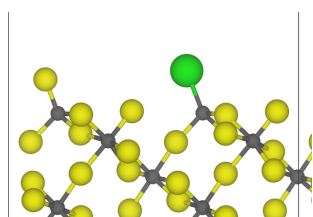


Figure 7. Relaxed structure of the terminally-substituted ACF-(01 $\bar{1}$ 0) surface (grey = aluminum, yellow = fluorine, green = chlorine).

This is different if the bridging fluorides are substituted. This was accompanied by a considerable change in the atomic structure, as shown in Figure 8 for several surfaces, and also, the substitution energy was very diverse for different surfaces. For example, the bridging substitution of the (11 $\bar{2}$ 0) surface with an energy of 86 kcal mol⁻¹ was bulk-like. After relaxation, the chloride remained a bridging one and thus maintained the coordination number of the aluminum centers. The bond distance of the Al–Cl bond here was 2.20 Å to both aluminum centers. For the substitution on the (10 $\bar{1}$ 2) surface, the reaction energy for the bridging substitution was 55.4 kcal mol⁻¹, quite similar to the terminal one (47.5 kcal mol⁻¹). Here, the bridging fluorides were closer to the surface. After relaxation, the chloride bent upwards, and the Al–Cl bond distances were 2.48 Å and 2.24 Å.

This rearrangement, which changed the coordination sphere of the Al center, is seen in Figure 8. A similar rearrangement of the bridging chloride moving upwards was also found for the $(01\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}2)$ surfaces (see also Figure 8).

Regarding the (0001) -surface, chloride substitutions yielded structural changes where two-fold coordinated Al-sites occurred on the surface, which can be regarded as very reactive. Although the substituted chloride looked like a terminal one, the distance between Al–Cl was about 2.4 Å, which is significantly larger than the Al–Cl bond length observed for terminal substitutions. In other cases like the $(02\bar{2}1)$ surface, the substitution of the bridging fluoride resulted in a similar change.

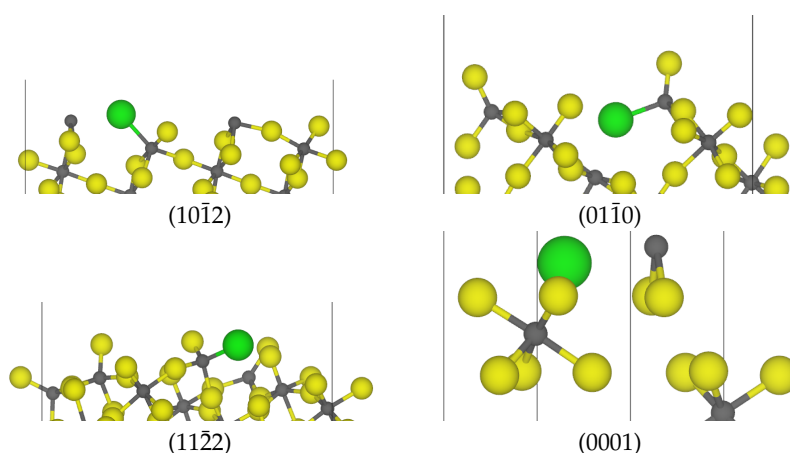


Figure 8. Optimized structures of the bridging chloride substitution of various ACF surface cuts (grey = aluminum, yellow = fluorine, green = chlorine).

Bader charge analysis of the substituted surfaces showed that the charge on the chloride was slightly smaller than that of the fluoride it substituted by about 0.05 e. Thus, the chloride substitutions did not change the charge distribution on the surface, but could change the structure significantly. These structural changes could be responsible for the higher catalytic activity of ACF compared to AlF_3 .

4. Conclusions

DFT-based first principle calculations can help to elucidate the structural and energetic properties of various surfaces occurring in nanoscopic materials. These results are a first step in the understanding of the catalytic properties of nanoscopic materials and the basis of further investigations like the adsorption of probe molecules and the related frequency shifts or surface thermodynamics studies. With the knowledge of the possible surface structures, in a long-term perspective, catalytic reactions can be modeled, and by the search for the transition state, also kinetic properties can be described. For our presented example, $\alpha\text{-AlF}_3$ and ACF, we could clearly identify the most stable surfaces, which are the $(01\bar{1}0)$ and the $(11\bar{2}0)$ planes. Depending on which fluoride is substituted by chloride at the surface, these surface energies are changed quite significantly for ACF. However, overall the charge distribution is not affected dramatically upon substitution, and changes in reactivity are due to the strong structural changes that leave aluminum sites exposed prominently. Surface energies are generally destabilized upon substitution of fluorine by chloride. The overall shape of the crystals determined via the Wulff construction is only slightly effected by the substitution of a few fluorides at the surface, but the exposed aluminum, in those surfaces, can lead to strong changes in the reactivity.

Author Contributions: R.P. performed the calculation together with C.B. and J.H.B. and Z.K. prepared the results part of the manuscript. All authors contributed to the final version of the manuscript. B.P. supervised the project.

Funding: The project was funded by the Freie Universität Berlin and the German Science Foundation (DFG) through GRK 1582 and SBF 1109.

Acknowledgments: This project was supported by the German Science Foundation (DFG) within the Graduate School 1582—Fluorine as a Key Element and the Collaborative Research Center 1109: Understanding of Metal Oxide/Water Systems at the Molecular Scale: Structural Evolution, Interfaces and Dissolution. Additionally, we thank the North-German Supercomputing Alliance (Norddeutscher Verbund zur Förderung des Hoch- und Höchstleistungsrechnens HLRN) and the Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (ZEDAT) at the Freie Universität Berlin for computational resources.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Védrine, J.C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts* **2017**, *7*, 341. [[CrossRef](#)]
2. Feynman, R.P. There's plenty of room at the bottom. *J. Microelectromech. Syst.* **1992**, *1*, 60–66. [[CrossRef](#)]
3. Birringer, R.; Gleiter, H.; Klein, H.P.; Marquardt, P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? *Phys. Lett. A* **1984**, *102*, 365–369. [[CrossRef](#)]
4. Murray, C.B.; Kagan, C.R.; Bawendi, M.G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mat. Sci.* **2000**, *30*, 545–610. [[CrossRef](#)]
5. Kosmala, A.; Wright, R.; Zhang, Q.; Kirby, P. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 1075–1080. [[CrossRef](#)]
6. Holzinger, M.; Le Goff, A.; Cosnier, S. Nanomaterials for biosensing applications: A review. *Front. Chem.* **2014**, *2*, 63. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Millstone, J.E.; Kavulak, D.F.J.; Woo, C.H.; Holcombe, T.W.; Westling, E.J.; Briseno, A.L.; Toney, M.F.; Fréchet, J.M.J. Synthesis, Properties, and Electronic Applications of Size-Controlled Poly(3-hexylthiophene) Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26*, 13056–13061. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Khlebtsov, N.G.; Dykman, L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2010**, *111*, 1–35. [[CrossRef](#)]
10. Unser, S.; Bruzas, I.; He, J.; Sagle, L. Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing: Current Challenges and Approaches. *Sensors* **2015**, *15*, 15684–15716. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Loureiro, A.G.; Azoia, N.C.G.A.; Cavaco-Paulo, A. Albumin-Based Nanodevices as Drug Carriers. *Curr. Pharm. Des.* **2016**, *22*, 1371–1390. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Martis, E.; Badve, R.; Degwekar, M. Nanotechnology based devices and applications in medicine: An overview. *Chron. Young Sci.* **2012**, *3*, 68–73. [[CrossRef](#)]
13. Nikalje, A.P. Nanotechnology and its Applications in Medicine. *Med. Chem.* **2015**, *5*, 81–89. [[CrossRef](#)]
14. Reddy, M.V.; Subba Rao, G.V.; Chowdari, B.V.R. Metal Oxides and Oxyalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5364–5457. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Yu, X.; Marks, T.J.; Fachetti, A. Metal oxides for optoelectronic applications. *Nat. Mat.* **2016**, *15*, 383–396. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Toh, R.J.; Sofer, Z.; Pumera, M. Transition Metal Oxides for the Oxygen Reduction Reaction: Influence of the Oxidation States of the Metal and its Position on the Periodic Table. *Chemphyschem* **2015**, *16*, 3527–3531. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Yi, J.; Robert, W.; Molt, J.; Blackburn, G.M. Metal Fluorides: Tools for Structural and Computational Analysis of Phosphoryl Transfer Enzymes. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 1–31. [[CrossRef](#)]
18. Lee, Y.; Sun, H.; Young, M.J.; George, S.M. Atomic Layer Deposition of Metal Fluorides Using HF–Pyridine as the Fluorine Precursor. *Chem. Mat.* **2016**, *28*, 2022–2032. [[CrossRef](#)]
19. Wang, F.; Kim, S.W.; Seo, D.H.; Kang, K.; Wang, L.; Su, D.; Vago, J.J.; Wang, J.; Graetz, J. Ternary metal fluorides as high-energy cathodes with low cycling hysteresis. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6668. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Rüdiger, S.; Kemnitz, E. The fluorolytic sol–gel route to metal fluorides—A versatile process opening a variety of application fields. *Dalton Trans.* **2008**, 1117–1127. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Shekar, C.S. Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4251–4254. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

22. Rüdiger, S.K.; Groß, U.; Feist, M.; Prescott, H.A.; Shekar, S.C.; Troyanov, S.I.; Kemnitz, E. Non-aqueous synthesis of high surface area aluminum fluoride—A mechanistic investigation. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 588–597. [[CrossRef](#)]
23. Rüdiger, S.; Groß, U.; Kemnitz, E. Non-aqueous sol–gel synthesis of nano-structured metal fluorides. *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 353–368. [[CrossRef](#)]
24. Nickkho-Amiry, M.; Eltanany, G.; Wuttke, S.; Rüdiger, S.; Kemnitz, E.; Winfield, J.M. A comparative study of surface acidity in the amorphous, high surface area solids, aluminum fluoride, magnesium fluoride and magnesium fluoride containing iron(III) or aluminum(III) fluorides. *J. Fluor. Chem.* **2008**, *129*, 366–375. [[CrossRef](#)]
25. Kemnitz, E. Nanoscale metal fluorides: A new class of heterogeneous catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 786–806. [[CrossRef](#)]
26. Schacht, J.; Budau, J.H.; Gaston, N.; Paulus, B. Aluminum oxo-fluoride clusters: A first principle investigation of stability, synthetic considerations, and the interaction with water. *J. Comp. Chem.* **2018**, *39*, 1208–1214. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Guo, Y.; Wuttke, S.; Vimont, A.; Daturi, M.; Lavalley, J.C.; Teinz, K.; Kemnitz, E. Novel sol–gel prepared zinc fluoride: Synthesis, characterisation and acid–base sites analysis. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14587–14593. [[CrossRef](#)]
28. Rehmer, A.; Scheurell, K.; Kemnitz, E. Formation of nanoscopic CaF₂ via a fluorolytic sol–gel process for antireflective coatings. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1716–1723. [[CrossRef](#)]
29. Schmidt, L.; Emmerling, F.; Kirmse, H.; Kemnitz, E. Sol–gel synthesis and characterisation of nanoscopic strontium fluoride. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32–38. [[CrossRef](#)]
30. Candu, N.; Wuttke, S.; Kemnitz, E.; Coman, S.; Parvulescu, V. Friedel–Crafts alkylations on nanoscopic inorganic fluorides. Recent Developments in Model Catalysis—Closing the Gap to Technical Applications. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391*, 169–174. [[CrossRef](#)]
31. Coman, S.; Wuttke, S.; Vimont, A.; Daturi, M.; Kemnitz, E. Catalytic Performance of Nanoscopic, Aluminium Trifluoride-Based Catalysts in the Synthesis of (all-rac)- α -Tocopherol. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2517–2524. [[CrossRef](#)]
32. Coman, S.; Parvulescu, V.; Wuttke, S.; Kemnitz, E. Synthesis of Vitamin K1 and K1-Chromanol by Friedel–Crafts Alkylation in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Cat Chem.* **2010**, *2*, 92–97. [[CrossRef](#)]
33. Negoi, A.; Wuttke, S.; Kemnitz, E.; Macovei, D.; Parvulescu, V.I.; Teodorescu, C.M.; Coman, S.M. One-Pot Synthesis of Menthol Catalyzed by a Highly Diastereoselective Au/MgF₂ Catalyst. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8134–8138. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Coman, S.M.; Patil, P.; Wuttke, S.; Kemnitz, E. Cyclisation of citronellal over heterogeneous inorganic fluorides—Highly chemo- and diastereoselective catalysts for (\pm)-isopulegol. *Chem. Commun.* **2009**, 460–462. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Troncea, S.B.; Wuttke, S.; Kemnitz, E.; Coman, S.M.; Parvulescu, V.I. Hydroxylated magnesium fluorides as environmentally friendly catalysts for glycerol acetylation. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107*, 260–267. [[CrossRef](#)]
36. Kemnitz, E.; Wuttke, S.; Coman, S.M. Tailor-Made MgF₂-Based Catalysts by Sol–Gel Synthesis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4773–4794. [[CrossRef](#)]
37. Prescott, H.A.; Li, Z.J.; Kemnitz, E.; Deutsch, J.; Lieske, H. New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4616–4628. [[CrossRef](#)]
38. Wuttke, S.; Coman, S.; Kröhnert, J.; Jentoft, F.; Kemnitz, E. Sol–gel prepared nanoscopic metal fluorides—A new class of tunable acid-base catalysts. *Catal. Today* **2010**, *152*, 2–10. [[CrossRef](#)]
39. Wuttke, S.; Coman, S.; Kröhnert, J.; Jentoft, F.; Kemnitz, E. Catalysis by Acids and Bases: New materials and surface studies ABC-6. In Proceedings of the 6th World Congress on Catalysis by Acids and Bases, Genova, Italy, 10–14 May 2009.
40. Astruc, A.; Cochon, C.; Dessources, S.; Célérier, S.; Brunet, S. High specific surface area metal fluorides as catalysts for the fluorination of 2-chloropyridine by HF. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *453*, 20–27. [[CrossRef](#)]
41. Krüger, H.; Hertwig, A.; Beck, U.; Kemnitz, E. Low temperature sol–gel metal oxide and fluoride layer stacks for optical applications. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6080–6086. [[CrossRef](#)]
42. Noack, J.; Schmidt, L.; Gläsel, H.J.; Bauer, M.; Kemnitz, E. Inorganic-organic nanocomposites based on sol–gel derived magnesium fluoride. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4774–4779. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

43. Teinz, K.; Wuttke, S.; Börno, F.; Eicher, J.; Kemnitz, E. Highly selective metal fluoride catalysts for the dehydrohalogenation of 3-chloro-1,1,1,3-tetrafluorobutane. *J. Catal.* **2011**, *282*, 175–182. [[CrossRef](#)]
44. Kobayashi, S.; Hamada, T.; Manabe, K. The Catalytic Asymmetric Mannich-Type Reactions in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5640–5641. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Bailey, C.L.; Mukhopadhyay, S.; Wander, A.; Searle, B.G.; Harrison, N.M. Structure and Stability of α -AlF₃ Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4976–4983. [[CrossRef](#)]
46. Bailey, C.L.; Wander, A.; Mukhopadhyay, S.; Searle, B.G.; Harrison, N.M. Characterization of Lewis acid sites on the (100) surface of β -AlF₃: Ab initio calculations of NH₃ adsorption. *J. Phys. Chem.* **2008**, *128*, 224703. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Huesges, Z.; Müller, C.; Paulus, B.; Hough, C.; Harrison, N.; Kemnitz, E. Characterising MgF₂ surfaces with CO adsorption calculations. *Surf. Sci.* **2013**, *609*, 73–77. [[CrossRef](#)]
48. Hammerschmidt, L.; Müller, C.; Paulus, B. Electron correlation contribution to the physisorption of CO on MgF₂(110). *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 124117. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
49. Kaawar, Z.; Paulus, B. A computational study of the structure of zinc fluoride surfaces. *AIP Conf. Proc.* **2015**, *1653*, 020051. [[CrossRef](#)]
50. Kaawar, Z.; Müller, C.; Paulus, B. Theoretical investigations of the CO adsorption on ZnF₂ surfaces. *Surf. Sci.* **2017**, *656*, 48–53. [[CrossRef](#)]
51. Barth, J.; Johnson, R.L.; Cardona, M.; Fuchs, D.; Bradshaw, A.M. Dielectric function of CaF₂ between 10 and 35 eV. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3291–3294. [[CrossRef](#)]
52. Camy, P.; Doualan, J.; Renard, S.; Braud, A.; Ménard, V.; Moncorgé, R. Tm³⁺:CaF₂ for 1.9 μ m laser operation. *Optics Comm.* **2004**, *236*, 395–402. [[CrossRef](#)]
53. Kumar, G.A.; Riman, R.; Chae, S.C.; Jang, Y.N.; Bae, I.K.; Moon, H.S. Synthesis and spectroscopic characterization of CaF₂:Er³⁺ single crystal for highly efficient 1.53 μ m amplification. *J. App. Phys.* **2004**, *95*, 3243–3249. [[CrossRef](#)]
54. Tsujibayashi, T.; Toyoda, K.; Sakuragi, S.; Kamada, M.; Itoh, M. Spectral profile of the two-photon absorption coefficients in CaF₂ and BaF₂. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2883–2885. [[CrossRef](#)]
55. Giessibl, F.J.; Reichling, M. Investigating atomic details of the CaF₂(111) surface with a qPlus sensor. *Nanotechnology* **2005**, *16*, S118. [[CrossRef](#)]
56. Kaawar, Z.; Mahn, S.; Kemnitz, E.; Paulus, B. On the Morphology of Group II Metal Fluoride Nanocrystals at Finite Temperature and Partial Pressure of HF. *Molecules* **2017**, *22*, 663. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Kawaar, Z. Theoretical Investigations of Bulk and Surface Properties of Group II and Group XII Metal Fluorides. Ph.D. Thesis, Department of Biology, Chemistry and Pharmacy of Freie Universität Berlin, Berlin, Germany, 2018.
58. Krahl, T.; Vimont, A.; Eltanany, G.; Daturi, M.; Kemnitz, E. Determination of the Acidity of High Surface AlF₃ by IR Spectroscopy of Adsorbed CO Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18317–18325. [[CrossRef](#)]
59. Kemnitz, E.; Menz, D.H. Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts. *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 97–153. [[CrossRef](#)]
60. Daniel, P.; Bulou, A.; Rousseau, M.; Nouet, J.; Fourquet, J.L.; Leblanc, M.; Burriel, R. A study of the structural phase transitions in AlF₃: X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and Raman scattering investigations of the lattice dynamics and phonon spectrum. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 5663. [[CrossRef](#)]
61. Reuter, K.; Scheffler, M. Composition, structure, and stability of RuO₂(110) as a function of oxygen pressure. *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 035406. [[CrossRef](#)]
62. Geysmans, P.; Finocchi, F.; Goniakowski, J.; Hacquart, R.; Jupille, J. Combination of (100), (110) and (111) facets in MgO crystals shapes from dry to wet environment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2228–2233. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
63. Stampfl, C.; Kreuzer, H.J.; Payne, S.H.; Pfnür, H.; Scheffler, M. First-Principles Theory of Surface Thermodynamics and Kinetics. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2993–2996. [[CrossRef](#)]
64. Kanaki, E.; Gohr, S.; Müller, C.; Paulus, B. Theoretical study on the morphology of MgF₂ nanocrystals at finite temperature and pressure. *Surf. Sci.* **2015**, *632*, 158–163. [[CrossRef](#)]
65. Fortes, A.D.; Wood, I.G.; Vočadlo, L.; Knight, K.S.; Marshall, W.G.; Tucker, M.G.; Fernandez-Alonso, F. Phase behavior and thermoelastic properties of perdeuterated ammonia hydrate and ice polymorphs from 0 to 2GPa. *J. App. Crystall.* **2009**, *42*, 846–866. [[CrossRef](#)]

66. Kokalj, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mat. Sci.* **2003**, *28*, 155–168. [[CrossRef](#)]
67. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561. [[CrossRef](#)]
68. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269. [[CrossRef](#)]
69. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50. [[CrossRef](#)]
70. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186. [[CrossRef](#)]
71. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
72. Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775. [[CrossRef](#)]
73. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192. [[CrossRef](#)]
74. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
75. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
76. Wirth, J.; Schacht, J.; Saalfrank, P.; Paulus, B. Fluorination of the Hydroxylated α -Al₂O₃ (0001) and Its Implications for Water Adsorption: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9713–9718. [[CrossRef](#)]
77. Budau, J.H.; Paulus, B.; Steenbergen, K.G. Theoretical investigation of the crystal structure of AlOF. *Chem. Phys.* **2017**, *491*, 112–117. [[CrossRef](#)]
78. Li, X.; Paier, J.; Sauer, J.; Mirabella, F.; Zaki, E.; Ivars-Barcelo, F.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J. Surface Termination of Fe₃O₄(111) Films Studied by CO Adsorption Revisited. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 527–533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
79. Vandichel, M.; Biswas, S.; Leus, K.; Paier, J.; Sauer, J.; Verstraelen, T.; Van Der Voort, P.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V. Catalytic Performance of Vanadium MIL-47 and Linker-Substituted Variants in the Oxidation of Cyclohexene: A Combined Theoretical and Experimental Approach. *Chem. Plus Chem.* **2014**, *79*, 1183–1197. [[CrossRef](#)]
80. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979. [[CrossRef](#)]
81. Momma, K.; Izumi, F. It VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1272–1276. [[CrossRef](#)]
82. Wulff, G. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Z. Kristall. Crystal. Mat.* **1901**, *34*. [[CrossRef](#)]
83. Gibbs, J.W. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*; Longmans, Green: New York, NY, USA, 1928.
84. von Laue, M. Der Wulffsche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen. *Z. Kristall. Crystal. Mat.* **1943**, *105*. [[CrossRef](#)]
85. Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 84204–84210. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
86. Sanville, E.; Kenny, S.D.; Smith, R.; Henkelman, G. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 899–908. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
87. Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comp. Mat. Sci.* **2006**, *36*, 354–360. [[CrossRef](#)]



Kapitel 5

Spektroskopische Untersuchung der Modelloberflächen

„Theoretical Study on the Lewis Acidity of the pristine AlF_3 and Cl-Doped $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces“

Christian Becker*, Thomas Braun and Beate Paulus

Catalysts **2021**, *11*(5),565

DOI: 10.3390/catal11050565

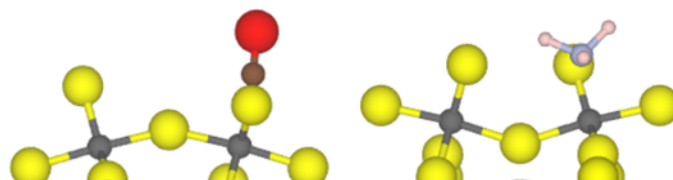


Abbildung 5.1: Graphical Abstract: Theoretical Study on the Lewis Acidity of the pristine AlF_3 and Cl-Doped $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces

Die Idee wurde von Beate Paulus konzipiert. Ich verantwortete die Literaturrecherche und führte die quantenchemischen Rechnungen sowie deren Auswertung durch. Ebenso erstellte ich das Manuskript, die „Supporting information“ sowie alle Abbildungen eigenständig. Beate Paulus und Thomas Braun waren an der Analyse der Daten und deren Einordnung sowie der Finalisierung des Manuskripts beteiligt. Beate Paulus betreute das Projekt in jeder Phase.

Article

Theoretical Study on the Lewis Acidity of the Pristine AlF_3 and Cl-Doped $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces

Christian Becker ^{1,*}, Thomas Braun ²  and Beate Paulus ^{1,*}¹ Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany² Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin, Germany; thomas.braun@cms.hu-berlin.de

* Correspondence: c.becker@fu-berlin.de (C.B.); b.paulus@fu-berlin.de (B.P.)

Abstract: In the past two decades, metal fluorides have gained importance in the field of heterogenous catalysis of bond activation reaction, e.g., hydrofluorination. One of the most investigated metal fluorides is AlF_3 . Together with its chlorine-doped analogon aluminiumchlorofluoride ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x = 0.05\text{--}0.3$; abbreviated ACF), it has attracted much attention due to its application in catalysis. Various surface models for $\alpha\text{-AlF}_3$ and their chlorinated analogues (as representatives of amorphous ACF) are investigated with respect to their Lewis acidity of the active centres. First-principle density functional theory (DFT) methods with dispersion correction are used to determine the adsorption structure and energy of the probe molecules CO and NH_3 . The corresponding vibrational frequency shift agrees well with the measured values. With this insight we predict the local structure of the active sites and can clarify the importance of secondary interactions to the local anionic surrounding of the catalytic site.

Keywords: AlF_3 ; Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$; ACF; CO; NH_3 ; adsorption; DFT calculations; frequency shifts

**Citation:** Becker, C.; Braun, T.;Paulus, B. Theoretical Study on the Lewis Acidity of the Pristine AlF_3 and Cl-Doped $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces. *Catalysts* **2021**, *11*, 565. <https://doi.org/10.3390/catal11050565>

Received: 9 March 2021

Accepted: 25 April 2021

Published: 28 April 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The vast majority of catalysts used on industrial scale are heterogenous catalyst with a high surface-to-volume ratio to increase the number of active sites. Very often, these catalysts are microcrystalline or even amorphous. This makes it difficult to gain knowledge on the electronic and structural properties of the active sites, a prerequisite to improve the performance of the catalyst.

In the past two decades, metal fluoride catalysts, especially high-surface aluminium fluoride, HS- AlF_3 and amorphous ACF (aluminiumchlorofluoride, $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x = 0.05\text{--}0.3$), have shown high activity in several reactions such as C-H and C-F bond activation or hydroarylation reactions [1–6]. In selected reactions, these catalysts show comparable activity with the homogeneous catalyst SbF_5 [2]. To get more insight into the chemistry of these heterogenous catalysts, the Lewis acidity of the active sites, which describes their potential to bind to electron rich compounds, can be compared [7].

These metal fluoride catalysts show their catalytic behaviours only if they are synthesised as nanocrystalline material or like ACF only in its amorphous form. Therefore, it is far from trivial to get experimental characterization of these materials. One way to quantify the Lewis acidity is the adsorption of small molecules like CO and NH_3 , where their lone pairs can bind to the positively charged catalytic centres. The adsorption of carbon monoxide (CO) and ammonia (NH_3) as probe molecules is an essential tool in the characterization of a surfaces' local properties [8–15]. Due to their adsorption at the active sites, the corresponding frequency shifts allow an estimation of Lewis-acidities, both experimentally and computationally [8–15]. For example, a large blue shift in the CO stretching vibration is associated with high Lewis acidity of an active, so-called coordinatively unsaturated site (CUS). Different frequency shifts can be associated with coordination numbers of the CUS on the surfaces [16].

In different experimental investigations, the Lewis acidity of milled α -AlF₃, β -AlF₃, high-surface AlF₃ (HS-AlF₃) and ACF were previously determined by the adsorption of CO and the corresponding IR spectra (see Table 1) [2,3,17,18]. Additionally Bailey et al. [19,20] performed theoretical studies at four- and fivefold coordinated aluminium centres of the β -AlF₃ (001), α -AlF₃-(0001) and α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 2) surfaces with adsorbed CO, which show blue shifts comparable to the available experimental values. The measured frequencies were used as a basis for the classification of the Lewis acidic centres, by comparison of the frequency shift with the experimental CO frequency in the free molecule (2143 cm⁻¹) [3]. Whereas weakly physisorbed CO shows nearly no shift (smaller than 10 cm⁻¹), very strong Lewis acidic centres can result in a blue shift up to ~80 cm⁻¹ [3]. In this work, six different types of acidic centres were proposed, the most common ones being four- and fivefold coordinated aluminium centres, with fourfold coordinated ones assumed to be less Lewis-acidic than fivefold coordinated centres. This on the first glance counterintuitive behaviour is explained by the low accessibility of the fourfold active centre [14], due to the tetrahedral coordination environment. There are three types of fivefold coordinated aluminium centres on AlF₃-surfaces found, which differ by the number of terminal fluorine atoms [14]. Krahl and Kemnitz proposed that due to the higher electron withdrawing effect of bridging fluorine atoms, the electron pair acceptor strength of the aluminium centre decreases with the number of terminal fluorine atoms [14].

Table 1. Experimental CO frequencies on adsorption on AlF₃ and ACF. Frequency of the free CO is 2143 cm⁻¹ [3]. Frequency shifts: ●: ~80 cm⁻¹, ○: 30–40 cm⁻¹.

Catalyst	β -AlF ₃ [3]	HS-AlF ₃ [3]	α -AlF ₃ (Milled) [18] ¹	ACF [17]
wavenumber [cm ⁻¹]	2220 ● 2180 ○ 2165 ○ 2145	2240 ● 2220 ● 2170 ○ 2150	2220 ● 2170 ○ 2150	2226 ● 2174 ○

¹ Values determined by us taken from Figure 6 in [18].

In the dissertation by Bailey [20], few surface structures of α - and β -AlF₃ were characterized via the adsorption of CO at the model surfaces. In this work, the adsorption of CO at the fourfold coordinated aluminium centers on the α -AlF₃-(0001) surface within a 2 × 1 cell and on the α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 2) surface with a 1 × 1 and a $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ surface cell were investigated under the usage of the Crystal code with the B3LYP functional and the corresponding basis sets. The α -AlF₃-(0001) surface model shows adsorption energies between -0.16 to -0.30 eV with blue shifts of the CO stretch vibration of 78 and 88 cm⁻¹. For the α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 2) surfaces, adsorption energies between -0.52 eV for the 1 × 1 and -0.21 eV for the $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ surface were found together with blue shifts of the CO stretch vibration between 72 and 87 cm⁻¹. For both surface models, the theoretical results are in the range of the experimental data [20]. Our previous investigations [21] have shown that the (01 $\bar{1}$ 2) surface is quite high in energy and only another layer of fluorides and surface reconstruction stabilizes the α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 2) surface. Locally, the structural motifs found by Bailey [20] and ours agree well, as proven by similar frequency shift obtained for CO. Contrary to the model of Bailey et al., the (0001) surface model used in this work shows threefold coordinated aluminium centers due to the usage of a different theoretical set-up and no additional fluorides [21].

For NH₃ as the probe molecule, there are three different vibrational frequencies that are affected by adsorption; the symmetric and asymmetric stretch modes in the range of 3300 cm⁻¹ and a bending mode in the range of 1630 cm⁻¹. Different chemisorption modes for NH₃ on MgO [8,9] and ZnO [11] surfaces were characterized, but not much is known for the adsorption of NH₃ on metal fluoride surfaces. On these oxides, the adsorption of NH₃ on Lewis acidic CUS resulted in a blue shift of the asymmetric bending mode. This mode is most sensitive to the structural surrounding of the surface atoms, as it is highly affected by the formation of hydrogen bonds to the surface ions [9].

Furthermore, vibrational spectroscopy is a valuable experimental tool to characterize surfaces, and not much can be directly deduced on the local surrounding and possible secondary interactions to the anions. In this sense, first-principle investigations of different surface models of the heterogeneous catalyst can help to elucidate the local properties.

Currently, there are only a few publications by Bailey et al. that characterize NH_3 adsorption on metal fluorides [15]. In related studies published by the same authors, the interactions with α - and β - AlF_3 -surfaces were investigated with the focus on the adsorption of HF [22], H_2O [22] and CCl_2F_2 [23]. It can be assumed from the modelled structures by Bailey et al., that the binding motif of NH_3 is similar to the “upright” conformation of NH_3 on MgO surfaces [9], where the hydrogens can interact with the neighbouring terminal fluorine atoms of the surface. In the existing literature, only structural properties have been determined, and no frequencies for NH_3 on AlF_3 surfaces have been provided.

This paper covers studies on the adsorption of CO and NH_3 on different surface models of α - AlF_3 and Cl -doped α - AlF_3 under the usage of periodic DFT calculations, applying the PBE functional with D3-BJ dispersion correction. In earlier studies [21], different surfaces, which appear in the nano-crystal of the α - AlF_3 , were characterized in detail and stable chloride-doped variants were proposed. The structural changes due to adsorption and the frequency shifts of the probe molecules are compared with the experimental results [3,17,18] of the corresponding fluorides. For the analysis of the electronic structure, the Bader charges for all surface models and density of states for selected ones are added to the Supplementary Materials. In none of the cases were interesting electronic contributions to binding found, therefore a more detailed analysis of the electronic structure with other methods like ELF or bond analysis on surfaces is not necessary [24]. Both are not straightforward methods with a plane-wave code used in this work.

The paper is organized as follows. After providing the computational details in Section 2, we describe the models in Section 3. The results are presented, discussed and compared with the experimental data in Section 4. The conclusion follows in Section 5.

2. Computational Details

All computations in this work were performed by applying the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [25–28]. The VASP code plane wave DFT with the PBE functional [29] was employed together with the plane wave (PAW) potentials [30] and the Γ -centered Monkhorst–Pack grid of size $6 \times 6 \times 2$ [31]. The plane waves cut-off criteria were set to 600 eV. In various ionic compounds, including various metal fluorides, PBE yields reasonable results [13,32–35]. Dispersion corrections were included via the D3-method [36] including BJ damping [37]. The vacuum size between the slabs was set to 25 Å. The van der Waals radius for D3-BJ corrections in the calculations was assigned to be 20 Å. The convergence criteria for the electronic self-consistent field loop was set to 1×10^{-5} eV for the first structure optimizations and were then refined to 1×10^{-7} eV for the frequency calculation. Additionally, the tetrahedron method with Blöchl corrections [38] was utilized. The force and stress tensors were calculated, and ions were relaxed for a fixed cell shape and volume using the conjugate gradient algorithm. The ionic relaxations were stopped when all forces acting on the ions were below 0.01 eV/Å for structural optimization and below 0.001 eV/Å for frequency calculations. The calculation of the frequencies was performed using the method of finite difference, as implemented in VASP. The Bader charge analysis was performed with the charge density grid method [39–41]. VESTA [42] was used for visualization. The same settings were used for the evaluation of our surface models [21].

3. Model

The most stable α - AlF_3 (space group $R\bar{3}c$) surfaces from our previous investigation [21] and their chlorinated variants were used as model surfaces to adsorb CO and NH_3 . For the structure optimization, the probe molecules were placed at the fractional coordinates $x = 0.5$ and $y = 0.5$ of the 1×1 super cell of the selected surface with a distance of 3 Å to the highest surface atom, regardless of whether it was a fluoride or an aluminium ion. Additional

starting structures different to the one with which the first minimum structure was reached were applied, especially if multiple possible active centres are present. With this approach, a wider range of adsorption positions of certain surface models was included. Both probe molecules were placed in the C/N down position. To lower the computational cost, the six lower layers of the slab were fixed, and the upper layers (at least 6 layers) were optimised together with the probe molecules, including all possible degrees of freedom by “selective dynamics”, as implemented in the VASP code. After the first structural optimization, the fine optimisation was done to perform the frequency calculation. Although different surface unit cells have different surface areas, in all cases, the adsorbed molecules are so far apart that their interaction energy is less than 5 meV and therefore below the accuracy that can be achieved with the current set-up.

For the comparison of the adsorbed to the non-adsorbed molecule, the free molecule was considered without the surface in a vacuum box of the same size as the 1×1 slab, with the same computational settings as the full system. For the free CO molecule, a C-O distance of 1.139 Å and a frequency of 2126 cm^{-1} was determined. This is a slightly longer distance and a slightly smaller frequency in comparison to the experimental values (1.131 Å, 2143 cm^{-1} [3,43]) but tolerable within the DFT framework that was applied.

The free NH_3 molecule shows N-H distances of 1.022 Å and a frequency of the bending vibration of 1624 cm^{-1} , which agree well with the experimental values of gaseous NH_3 (1.019 Å [44], 1628 cm^{-1} [11]). The full list of determined NH_3 frequencies can be found in Table S1 in the Supplementary Materials.

For the calculation of the adsorption energy, the differences between the adsorbed molecule on the surface and the separated systems was determined according to:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+molecule}}^{\text{relaxed}} - E_{\text{surface}}^{\text{relaxed}} - E_{\text{molecule}}^{\text{relaxed}}$$

where the equilibrium structure (relaxed) is always used to evaluate the individual contributions. The corresponding frequency shift was calculated with

$$\nu_{\text{Shift}} = \nu_{\text{adsorbed molecule}} - \nu_{\text{free molecule}}$$

4. Results

In [21], we found, with the same computational methods, that $\alpha\text{-AlF}_3$ is characterized by five different surfaces in vacuum. We could also show that replacing terminal and bridging fluorides by chloride results in no significant change in the relative stability of the surfaces. Therefore, the adsorption of the probe molecules was performed on the same surface cuts for both systems.

The most stable and most exposed (35–40%) (01 $\bar{1}$ 0) surface shows two tetrahedral coordinated aluminium sites. For the Cl-doped surface model, only one terminal fluoride was replaced by a chloride ion. The obtained structures of the probe molecules adsorbed to the $\alpha\text{-AlF}_3$ - and the Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ -(01 $\bar{1}$ 0) surface are depicted in Figure 1.

For CO, the Cl-doping affects the binding significantly. On the $\alpha\text{-AlF}_3$ -(01 $\bar{1}$ 0) surface, CO is physisorbed to the fourfold coordinated aluminium centre with a Al-C distance of 2.67 Å and an adsorption energy of -0.31 eV . The fluoride ions are far away from the adsorbed molecule; therefore, it is assumed that they have no influence on the binding. For the adsorbed CO, the bond distance with 1.134 Å is only 0.005 Å shorter as in the free molecule, but a medium-sized blue shift of the CO stretching frequency to 2165 cm^{-1} was determined.

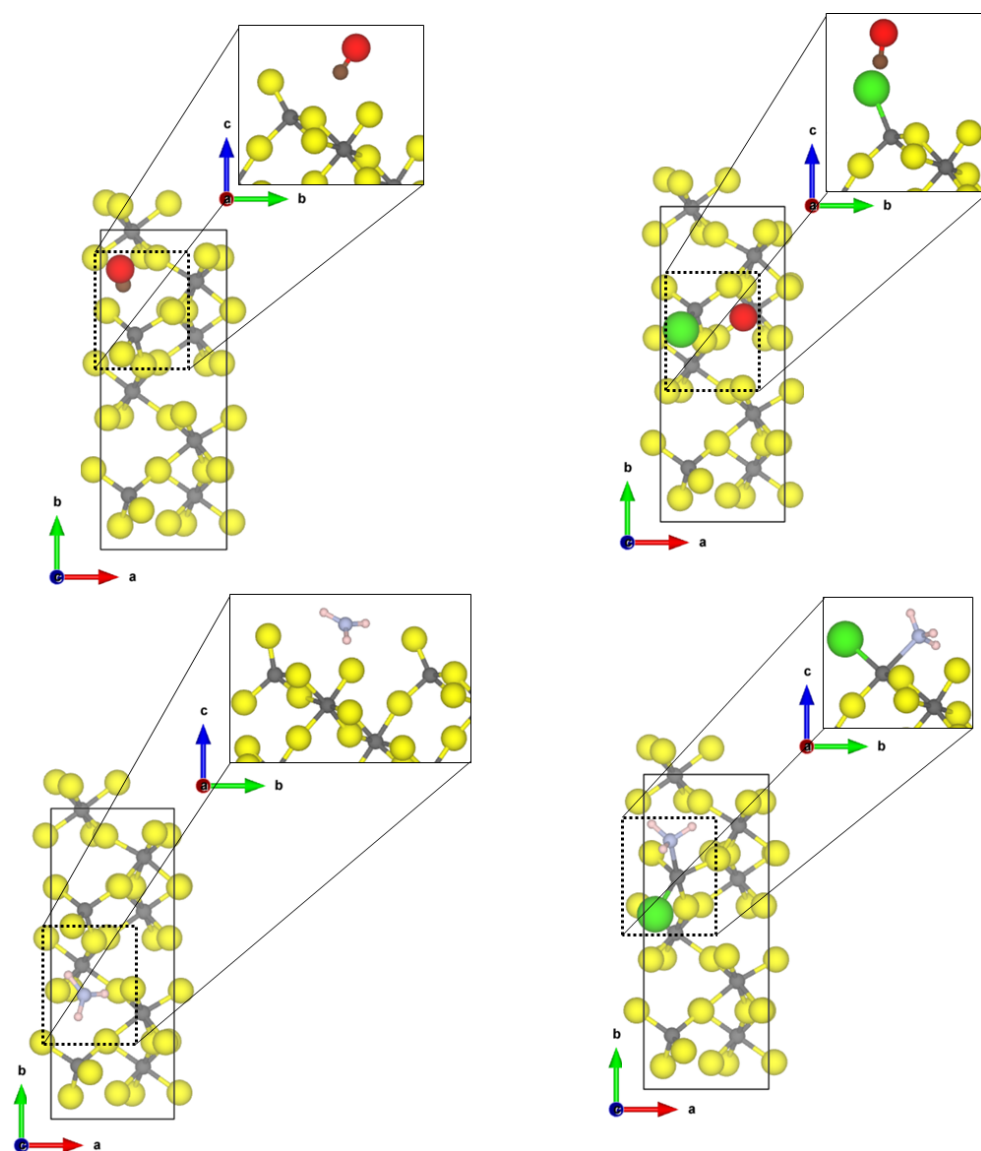


Figure 1. PBE-D3(BJ) optimized structures of the probe molecules CO (**upper row**) and NH₃ (**lower row**) on the 1 × 1 α -AlF₃- (left) and 1 × 1 Cl-doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface; yellow = fluorine, grey = aluminium, brown = carbon, red = oxygen, blue = nitrogen, pink = hydrogen.

In contrast, for the Cl-doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface, the CO adsorbs symmetrically between two terminal bound chlorine atoms with a Cl-C distance of 2.69 Å and an adsorption energy of −0.26 eV. The intramolecular distance in CO is 1.138 Å, which is in agreement with the assumed accuracy of the values for the free molecule. The larger Cl atoms hamper the approach of the CO to the aluminium site. The interaction of the CO molecule with the Cl atoms on this surface causes a slight red shift of the CO frequency to 2114 cm^{−1}.

The NH₃ molecule coordinates to three terminal fluorine atoms, with H...F hydrogen bond distances of 1.67 Å, 2.06 Å and 2.49 Å and the corresponding N-H bonds are changed by +0.014 Å, −0.004 Å and −0.007 Å, respectively. Comparing these distances to the intermolecular F-H...F-H distance of solid HF (1.53 Å [45]), we suggest that at least one hydrogen bond of medium strength is formed. The NH₃ molecule itself adopts a nearly planar conformation. For this interaction, an adsorption energy of −1.29 eV was found, which is characteristic for a chemisorption of the molecule; however, no covalent bonds are formed. Therefore, it can be assumed that each hydrogen bond add −0.43 eV, respectively, to the overall adsorption energy of the molecule. This is within the range of medium-sized hydrogen bonds in small molecules [46]. Unfortunately, it was not possible to converge

the structure with higher accuracy, a necessity for determining the vibrational frequencies. Different approaches, including the electronic minimization algorithms [47–49], ionic relaxation algorithms [50] and different starting points were used, however, with no success. These difficulties in reaching the convergence can be attributed to a very shallow potential energy surface, and for accurate results, the quantum nature of the hydrogens also has to be considered, which is far beyond the scope of this publication.

Whilst the CO on the Cl-doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface cannot approach the CUS, NH₃ coordinates to the fourfold coordinated Al with a N–Al distance of 2.06 Å. One of the three hydrogen atoms forms a medium-strength hydrogen bond with a distance of 1.77 Å to a terminal fluoride of the surface, which elongates the NH bond by 0.002 Å compared to the free ammonia. The covalent bond formed between Al–N is strong enough (adsorption energy of –1.49 eV) to distort the tetrahedral environment to a trigonal pyramidal one. Surprisingly, the asymmetric bending frequency is only affected slightly with a small blue shift of 4 cm^{–1}.

Investigating now the second most abandoned (11 $\bar{2}$ 2) surfaces, there are two differently coordinated aluminium sites (see Figure 2) at which CO can adsorb.

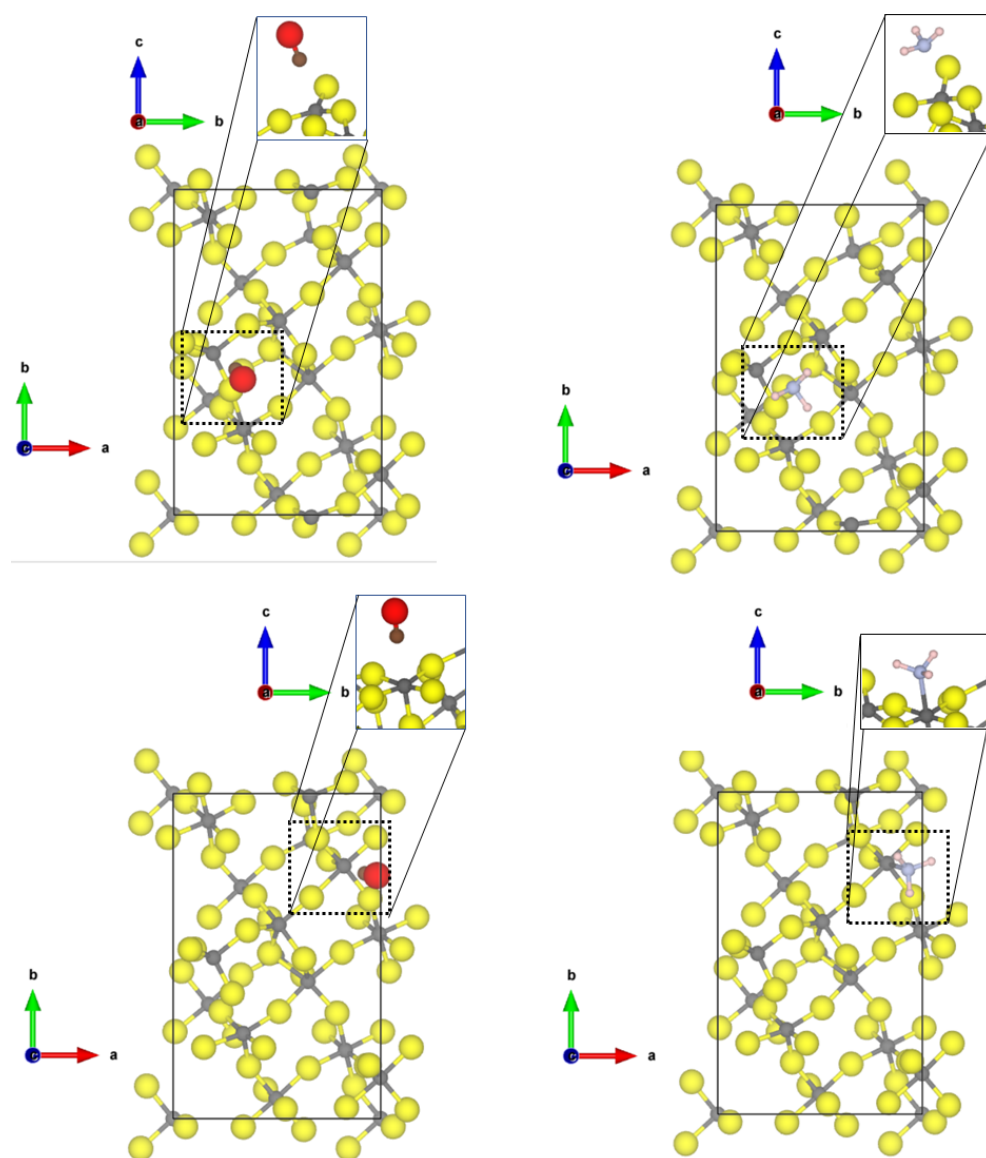


Figure 2. PBE-D3(BJ) optimized structures of the probe molecules CO (**upper row**) and NH₃ (**lower row**) on the 1 × 1 α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2) surface; left = tetragonal site; right = square-pyramidal site yellow = fluorine, grey = aluminium, brown = carbon, red = oxygen, blue = nitrogen, pink = hydrogen.

At the tetrahedral site, CO is bound with very similar adsorption energy (-0.30 eV, physisorption) as to the tetrahedral coordinated α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) active site; however, a shorter Al-C distance of 2.40 Å and a larger blue shift to 2187 cm⁻¹ was found. The adsorption of CO to the five-fold coordinated CUS is stronger compared to the fourfold coordinated one (adsorption energy of -0.60 eV), and a shorter Al-C distance of 2.24 Å was found, but the frequency is only shifted to 2158 cm⁻¹. In this case, there is no direct relation between adsorption strength and frequency shift. Despite the fact that the adsorption energy on the 5-fold CUS is doubled, the frequency shift is only half of the one on the fourfold CUS.

NH₃ also adsorbs on both available CUS of the α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2) surface. When bound to the fourfold CUS, the adsorption energy is in the range of physisorption (-0.48 eV) with a quite long Al-N distance (2.77 Å, see Figure 2) and a frequency shift of 7 cm⁻¹. The missing possibility of forming hydrogen bonds to the fluorides in this upright configuration (as found for the structure by Allouche et al. on MgO [9]) prevents a stronger binding. Therefore, all N-H distances are similar as in the free molecule, and the bending vibration is not affected. The situation is totally different at the 5-fold CUS. The NH₃ chemisorbs with an adsorption energy of -1.76 eV and an Al-N distance of 2.03 Å. Only weak hydrogen bonds are formed (H...F distances of 2.28 and 2.39 Å), and the bending frequency undergoes very little change (frequency shift of 8 cm⁻¹). The strong binding solely emerges from the chemical bond between Al-N. The determined Al-N bond length is only 0.1 Å longer than the experimental value found in crystalline AlN (1.89 Å [51]).

At the Cl-doped α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2), the CO molecule interacts with the tetragonal CUS with the terminal Cl atom (see Figure 3). The intramolecular CO distance undergoes very little change (1.137 Å), and an Al-C distance of 3.26 Å can be found. Due to the long Al-C distance, the adsorption energy is low (-0.22 eV). Cl-doping at the 5-fold CUS was found to be energetically not favourable [21]; therefore, no differences for the adsorption of the molecules are found compared to the equivalent CUS on α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2) (see Figure 2).

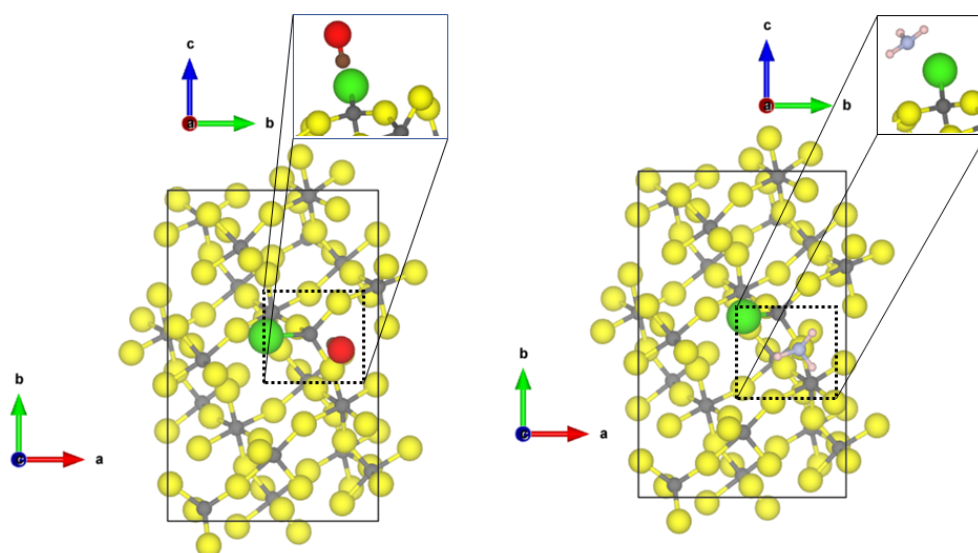


Figure 3. PBE-D3(BJ) optimized structures of the probe molecules CO (left) and NH₃ (right) on the 1 × 1 Cl-doped α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2) surface; yellow = fluorine, grey = aluminium, brown = carbon, red = oxygen, blue = nitrogen, pink = hydrogen.

For NH₃ at the tetragonal CUS bound to the Cl-doped α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2), a weak chemisorption with an adsorption energy of -0.75 eV and an Al-N distance of 2.61 Å is found. The molecule shows H...F/Cl distances between 2.7 Å and 2.9 Å. The conformation of the molecule is also comparable to the “upright” case found for the (01 $\bar{1}$ 0) surface. Unfortunately, the structures of CO and NH₃ on the Cl-doped α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 2) surface could not be optimized to the degree of accuracy necessary for the frequency analysis.

The third most abundant surface in $\alpha\text{-AlF}_3$ is the $(11\bar{2}0)$ surface; however, by Cl-doping its surface energy increases. This surface shows two 5-fold CUS with a square-pyramidal structure. Both CO and NH_3 adsorb at the CUS, independently of terminal or bridging substitution of fluorine with chlorine atoms (see Figure 4). For CO, a weak chemisorption (adsorption energy in the range of -0.7 eV) and Al-C distances of 2.19 Å were found. In all three cases, the intramolecular CO distance is around 1.132 Å and the frequencies were in the range of 2190 to 2205 cm^{-1} (blue shifts of 64 to 79 cm^{-1}).

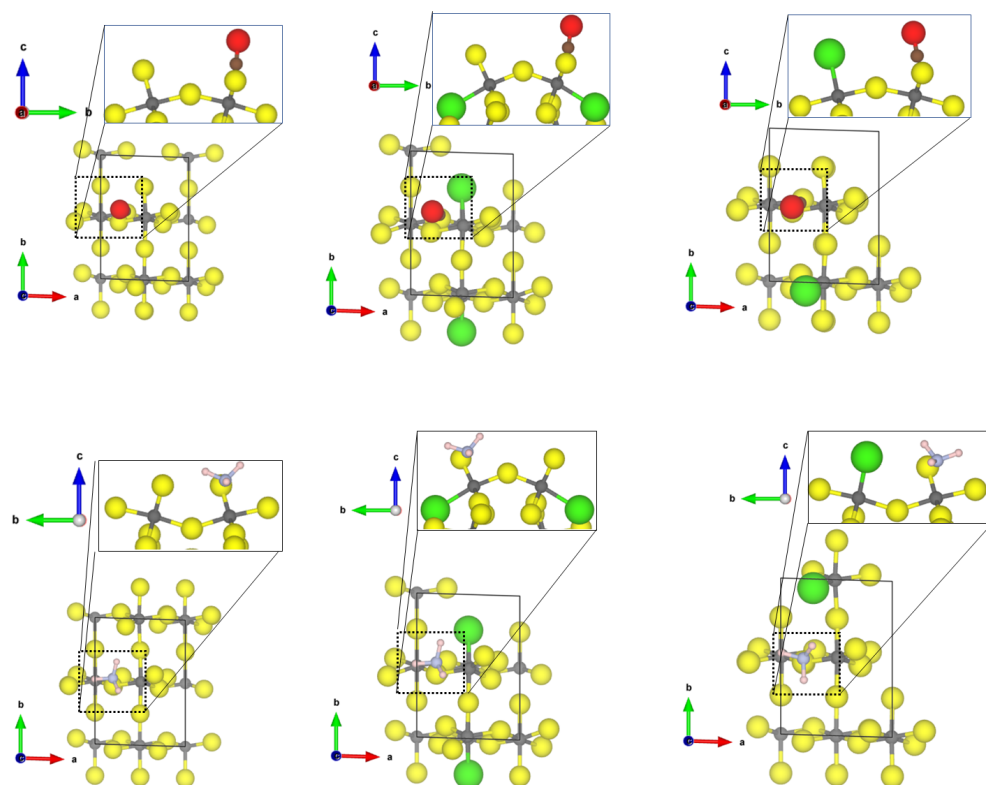


Figure 4. PBE-D3(BJ) optimized structure of the probe molecules CO (**upper row**) and NH_3 (**lower row**) on the $\alpha\text{-AlF}_3$ - (**left**) and Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ - $(11\bar{2}0)$ (**middle and right**) surfaces; yellow = fluorine, grey = aluminium, brown = carbon, red = oxygen, blue = nitrogen, pink = hydrogen.

NH_3 shows a weak chemisorption on the $(11\bar{2}0)$ surfaces (adsorption energy in the range of 0.9 eV), independently of the Cl-substitution. In all three cases, the Al-N bond length is about 2.3 Å. Alongside the weak chemical bond to Al, NH_3 forms a strong hydrogen bond to one fluoride at the surface (distance 1.74 Å) and another weak hydrogen bond with the distance of 2.14 Å. Although all NH distances were not changed by adsorption, owing to the quite strong hydrogen bond, the asymmetric bending mode is strongly affected with a blue shift in the range of 20 cm^{-1} .

For the less abundant (0001) and $(10\bar{1}2)$ surfaces, a highly undercoordinated threefold CUS structure occurs. This surface most likely only exists in high vacuum; however, it is interesting from a theoretical point of view. The binding structures of CO and NH_3 on the $\alpha\text{-AlF}_3$ (0001) surface are shown in Figure 5.

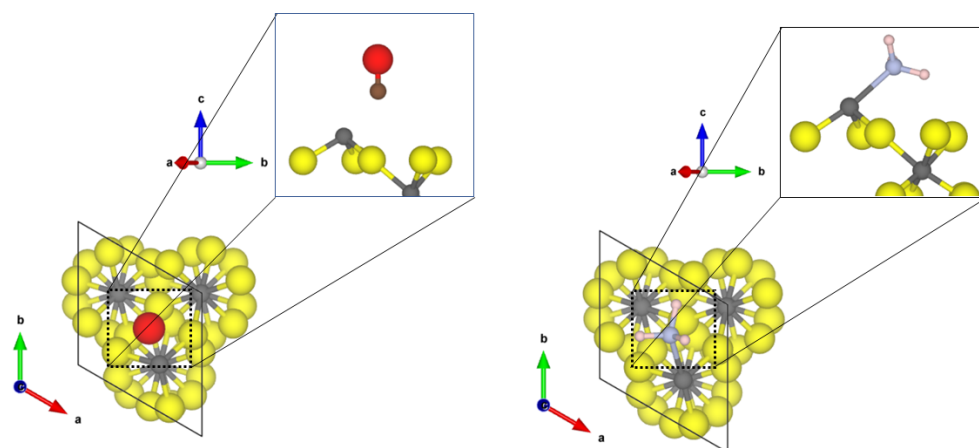


Figure 5. PBE-D3(BJ) optimized structures of the probe molecules CO (**left**) and NH₃ (**right**) on the α -AlF₃-(0001) surface; yellow = fluorine, green = chlorine, grey = aluminium, blue = nitrogen, pink = hydrogen, brown = carbon, red = oxygen.

Compared to the adsorption of CO to the fourfold and 5-fold CUS of the previous surfaces, a significant elongation of the CO bond length to 1.165 Å and a drastic red shift of the frequency by roughly 200 cm⁻¹ upon coordination at the α -AlF₃-(0001) surface was found. This is an indication that an Al-C chemical bond is formed. The adsorption energy of CO on the threefold CUS (−1.01 eV) is somewhat higher than for the fourfold or fivefold ones, however, not as significant as one would expect from the large red shift. A significant amount of energy is necessary to elongate the CO bond, as the adsorption energy is referred to the free CO in equilibrium. By using the elongated CO bond as reference for the adsorption at the threefold CUS, the corresponding adsorption energy is lowered by 1.04 eV to −2.05 eV.

Furthermore, NH₃ adsorbs strongly on the threefold CUS of the (0001) surface, resulting in a short Al-N distance of 2.05 Å and a strong red shift (58 cm⁻¹) of the asymmetric bending mode. The adsorption energy of −1.25 eV (chemisorption) is not enhanced compared to fourfold and fivefold CUS. This is due to the missing hydrogen bonds to the fluorides (nearest H ··· F distance is 2.35 Å) on the (0001) surface.

While the high surface energy prevents the (0001) surface from occurring in a Cl-doped α -AlF₃ crystal, the (10 $\bar{1}$ 2) surface is stabilized by Cl-substitution [21] Therefore, only the latter surface is used for investigation of the effect of Cl substitution on the binding properties of CO and NH₃. Analysis of the threefold CUS for the adsorption of CO will be described here only since it adsorbs on the 5-fold CUS of the α -AlF₃-(10 $\bar{1}$ 2) surface similar to the already discussed structures for the (11 $\bar{2}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 2) surface (see Figure S1 in the Supplementary informations for the optimized structure).

The adsorption of CO and NH₃ at the threefold CUS of α -AlF₃-(10 $\bar{1}$ 2) surface is very similar to the one found for the α -AlF₃-(0001) surface with a slightly larger Al-C distance and a weaker adsorption energy; however, the Cl-substitution has an effect on the binding. For the CO adsorption, two energetically similar adsorption sites were found, one similar to the case of the undoped surface (see Figure 6 middle) and one where the CO coordinates between the threefold CUS and the terminal chloride (see Figure 6 right). For these adsorption structures, the energies were determined to be between −0.54 for the α -AlF₃-(10 $\bar{1}$ 2) surface and to −0.93 eV for the Cl-doped α -AlF₃-(10 $\bar{1}$ 2) surface. Surprisingly, both show almost the same strong red shift (~200 cm⁻¹), although the structural binding motif is quite different.

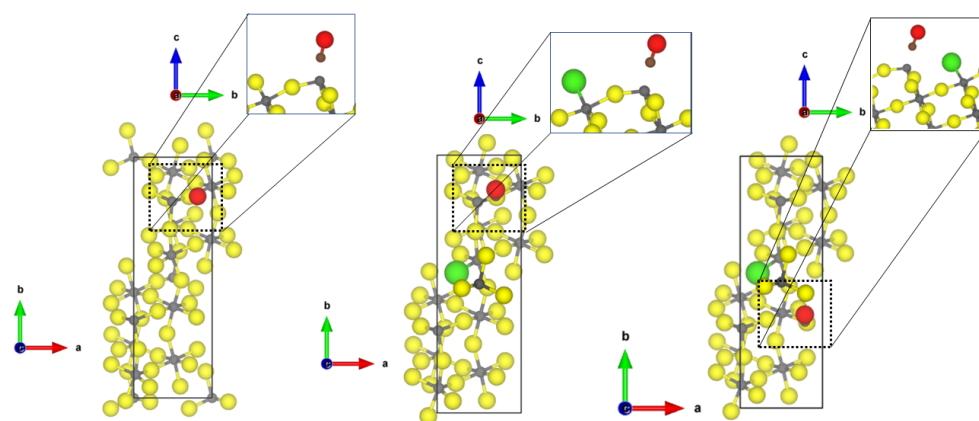


Figure 6. PBE-D3(BJ)-optimized structures of the probe molecule CO on the α -AlF₃- (left) and Cl-doped α -AlF₃-(10 $\bar{1}2$) (middle and right) surface. yellow = fluorine, grey = aluminium, brown = carbon, red = oxygen.

The Cl substitution also has a beneficial effect on the NH₃ adsorption by lowering the adsorption energy by 0.4 eV and decreasing the Al-N bond length to 1.97 Å. However, in this case, the Cl is not involved in the binding. As previously stated, these changes are not correlated to a change in the frequency shift. In all cases, the NH₃ asymmetric binding mode is strongly red-shifted by about 45 cm⁻¹. The optimized structures of NH₃ on the (10 $\bar{1}2$) surfaces can be found in the Supplementary Materials (Figures S2 and S3 for optimized structures).

5. Discussion

For comparison, the results for all adsorption sites on different surfaces are summarized in Table 2 for CO and Table 3 for NH₃.

Table 2. PBE-D3(BJ) results of the adsorption properties of CO on different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogons. Frequency shifts: ●: ~80 cm⁻¹, ★: 50–60 cm⁻¹, ○: 30–40 cm⁻¹.

	Dist. C-O [Å]	Dist. Al-C [Å]	E _{ads} [eV]	Freq. [cm ⁻¹]
CO	1.139	-	-	2126
Fivefold coordinated aluminium centre				
(11 $\bar{2}0$)	1.130	2.19	-0.74	2205 ●
(11 $\bar{2}0$) _{Cl-term}	1.132	2.19	-0.68	2190 ●
(11 $\bar{2}0$) _{Cl-bridge}	1.131	2.19	-0.68	2201 ●
(11 $\bar{2}2$)	1.132	2.24	-0.60	2158 ○
(10 $\bar{1}2$)	1.123	2.24	-0.54	2177 ★
Fourfold coordinated aluminium centre				
(01 $\bar{1}0$)	1.134	2.67	-0.31	2165 ○
(01 $\bar{1}0$) _{Cl-term}	1.138	2.69 ¹	-0.26	2114
(11 $\bar{2}2$)	1.132	2.40	-0.30	2187 ★
(11 $\bar{2}2$) _{Cl-term} ²	1.137	3.26	-0.22	—
Threefold coordinated aluminium centre				
(0001)	1.165	2.08	-1.01	1925
(10 $\bar{1}2$)	1.156	2.14	-0.59	1900
(10 $\bar{1}2$) _{Cl-term}	1.156	2.00	-0.93	1938
	1.147	2.01	-0.90	1931

¹ The nearest atom is not an Al centre, but CO physisorbs to two terminal Cl. ² Accuracy for frequency analysis not achieved.

Table 3. PBE-D3(BJ) results of the adsorption properties of NH₃ bending vibration on different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogions. Experimental NH₃ bending vibration is ~1630 cm⁻¹ [9]. Frequency shifts: ●: ~20 cm⁻¹, ★: ~6 cm⁻¹.

	Dist. N-Al [Å]	E _{ads} [eV]	Freq. [cm ⁻¹]
NH ₃	-	-	1624
Fivefold coordinated aluminium centre			
(11 $\bar{2}$ 0)	2.30	-0.89	1646 ●
(11 $\bar{2}$ 0) _{Cl-term}	2.31	-0.86	1641 ●
(11 $\bar{2}$ 0) _{Cl-bridge}	2.34	-0.82	1643 ●
(11 $\bar{2}$ 2)	2.03	-1.76	1632 ★
Fourfold coordinated aluminium centre			
(01 $\bar{1}$ 0) _{Cl-term}	2.06	-1.49	1628 ★
(01 $\bar{1}$ 0) ³	—	-1.29	—
(11 $\bar{2}$ 2) _{Cl-term} ¹	2.61	-0.75	—
(11 $\bar{2}$ 2)	2.77	-0.48	1631 ★
Threefold coordinated aluminium centre			
(0001)	2.05	-1.25	1566
(10 $\bar{1}$ 2)	2.04	-0.95	1571
(10 $\bar{1}$ 2) _{Cl-term}	1.97	-1.32	1569

¹ Accuracy for frequency analysis not achieved.

It can be observed that the aluminium centres with less sterical hindrance, such as threefold and fivefold coordinated centres, show usual more negative adsorption energies than fourfold coordinated centres. The highly symmetrical tetrahedral charge distribution around the aluminium site disfavours binding. Krahl et al. [14] has attributed this effect to a better electrostatic repulsions on the probe molecules. In the case of the Cl-doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface, the interaction formed with the NH₃ molecule is strong enough to undergo a reconstruction of the tetrahedron, and a trigonal-bipyramidal structure is formed, which is stabilized with additional hydrogen bonds to the surface fluorides. This stabilizing effect cannot occur in the case of the CO adsorption due to missing hydrogen atoms.

Concerning the influence of Cl-doping (comparing Cl-doped α -AlF₃ and corresponding α -AlF₃ aluminium sites) only small to negligible effects can be found for the adsorption of CO. It can be seen that the shielding of the surface by chlorine atoms is higher than the shielding by the fluorine atoms due to the more extended electron density, and therefore the binding is slightly reduced for the Cl-doped α -AlF₃ sites. For NH₃, however, the effect is weakened by the possibility of the molecule to form additional hydrogen bonds to the surface, which results in a additional stabilisation.

Regarding the frequency shift of the probe molecules adsorbed to the different coordinated aluminium centres, the molecules adsorbed on the unsaturated threefold coordinated aluminium centres show a large red shift. Due to the high binding affinity of the threefold coordinated aluminium centers a saturation with oxygen, water or other compounds of the realistic catalytic mixture would occur. Additionally, the abundance of the surfaces, where the threefold CUS occur, is below 12% for α -AlF₃ and 3% for Cl-doped α -AlF₃ [21]. Therefore the results would be only apply for special designed high-vacuum surface science experiments.

In contrast, the fourfold and fivefold coordinated aluminium centres are very stable and occur on many different surface cuts with high probability. For the CO stretching vibration, a significant blue shift, from 32 cm⁻¹ to 79 cm⁻¹, was observed. Furthermore, the NH₃ bending vibration is blue-shifted by 4 cm⁻¹ to 22 cm⁻¹. The CO blue shifts are in good agreement with the experimental results [2,3,17,18]. Additionally the adsorption energies for CO at the fourfold coordinated centres are in good agreement with the theoretical results of Bailey et al. [20]. According to the classification of Krahl et al. [3], weak, medium and strong Lewis acidic centres can be also found within our models. α -AlF₃-(11 $\bar{2}$ 0) and

the Cl-doped variants show strong Lewis acidic centres with frequency shifts between 64 and 79 cm^{-1} (see Table 2). With the same abundance, we find medium Lewis acidic centres on the $\alpha\text{-AlF}_3\text{-(11}\bar{2}\bar{2})$ and $\alpha\text{-AlF}_3\text{-(10}\bar{1}\bar{2})$ (frequency shifts between 52 and 62 cm^{-1}) and surfaces with frequency shifts of 32 cm^{-1} and 39 cm^{-1} , which correspond to weak Lewis acidic centres.

Cl-doping only yields small changes in the frequency shifts of the CO molecules. Therefore, it is likely that the same structural properties of the active sites in $\alpha\text{-AlF}_3$ and Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ occur. Because no electronic influence and nearly no effect on the local structure of the Cl-doping at $\alpha\text{-AlF}_3$ surfaces on the adsorption of the probe molecules can be found, we assume that the experimentally measured activity in the ACF is due to its higher amorphicity and therefore due to a higher number of active sites. Besides the structural and vibrational analysis of the surface models, Bader charges and projected density of states for the chlorinated $\alpha\text{-AlF}_3\text{-(01}\bar{1}\bar{0})$ surface are also provided in the Supplementary Materials.

Additionally, the results of the investigations agree well with the statement of Krahl et al. [14], that the coordination number of the metal atom of a catalytic active site alone is not enough to determine the Lewis acid strength. For example, the fivefold coordinated aluminium centres show CO frequency shifts in a range of 2158 cm^{-1} to 2205 cm^{-1} , including weak, medium and strong Lewis acidic centres. The main difference between these active centres, shown by our calculations, is the explicit surrounding of the aluminium sites with different numbers of μ_1 or $\mu_2\text{-F/Cl}$ atoms.

Furthermore, for NH_3 , different adsorption energies can be found for aluminium centres with the same coordination numbers. A range of adsorption energies from -0.48 to -1.76 eV was found independent of whether NH_3 binds to five-, four- and threefold coordinated aluminium centres. In comparison to the results of Bailey et al. [15], our calculations show adsorption energies that are somewhat decreased for the fivefold CUS. Due to the fact that the model of Bailey et al. does not include fourfold coordinated sites for the adsorption of ammonia, no comparison to this study can be made. Additionally, the $\text{H}\cdots\text{F}$ distances of NH_3 to surface fluorines are within the range determined by Bailey et al. [15]. The maximum adsorption energy of -2.0 eV determined by Bailey et al. [15] cannot be observed within our calculations, this can be due to different surface models used or different functionals. Nevertheless, the two computational studies agree well.

6. Conclusions

DFT-based first principle calculations elucidate the structural and energetic properties of various surfaces occurring in nanoscopic aluminium fluoride-based materials. This study focused on the vibrational analysis of the probe molecules CO and NH_3 adsorbed on various $\text{AlF}_{3-x}\text{Cl}_x$ model systems, where $x = 0.15$, to improve the knowledge of the Lewis acidity of the catalytic sites in amorphous ACF. Additionally, the adsorption structures of the probe molecules are presented alongside the corresponding adsorption energies. It could be confirmed that the highest shielding against adsorption of CO molecules can be reached for tetragonal coordinated aluminium centres. In addition, it was confirmed that the Lewis acidity not only is based on the coordination number of the aluminium atom, but also depends on the surrounding μ_1 or $\mu_2\text{-F/Cl}$ atoms, which can build additional interactions to the probe molecules. Comparison of chlorinated and unchlorinated aluminium centres showed that, due to the chlorine doping, the shielding of the surface aluminium centre towards the coordination of CO/ NH_3 is increased, if no additional interactions from the adsorbant to the surface, such as hydrogen bonds, can be formed. It can be expected that with the related decreased Lewis acidity for these chlorinated aluminium centres, the catalytic activity of the Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ surfaces would also decrease, especially if steric and electronic effects dominate the catalytic processes. In contrast, Cl-doping yields a higher amorphicity of the catalyst and therefore a higher number of active sites. We can conclude that the Cl-doping has nearly no electronic effect and only small influences on the local structure, so the high catalytic activity of ACF probably has an macroscopic

origin, e.g., the high amorphicity, which influences the number of active sites and/or their accessibility. However, due to the overall good agreement between the theoretical and experimental results, we are confident that our structural models resemble the most common active sites in the amorphous systems ACF.

Supplementary Materials: The following are available at <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/5/565/s1>. Figure S1: Optimized structure of the probe molecule CO on the fivefold coordinated center of the α -AlF₃-(10 $\bar{1}$ 2) surface, Figure S2: Optimized structure of the probe molecule NH₃ on the threefold coordinated center of the chlorinated (left) and unchlorinated (right) α -AlF₃-(10 $\bar{1}$ 2) surface, Figure S3 Projected Density of states of CO adsorbed to the terminal chlorinated α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface, Figure S4: Projected Density of states of the terminal chlorinated α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface, Table S1: Summary of NH₃ vibrations on different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogons, Table S2: Summary of atomic charges of adsorption sides at different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogons along with the adsorbed molecules, Table S3: Summary of atomic charges of adsorption sides at different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogons along with the adsorbed molecules.

Author Contributions: Conceptualization, B.P.; methodology, B.P. and C.B.; software, C.B.; validation, B.P., T.B. and C.B.; formal analysis, C.B.; investigation, C.B.; resources, B.P.; data curation, C.B.; writing—original draft preparation, C.B.; writing—review and editing, B.P., T.B. and C.B.; visualization, C.B.; supervision, B.P.; project administration, B.P.; funding acquisition, B.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The publication of this article was funded by Freie Universität Berlin.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available in <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/5/565>. Additional related data, especially the xyz-coordinates of the optimized structures are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: This project was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) Project-ID 387284271 SFB 1349. Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)—Projektnummer 387284271—SFB 1349. Additionally, we thank the North-German Supercomputing Alliance (Norddeutscher Verbund zur Förderung des Hoch- und Höchstleistungsrechnens HLRN) and the Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (ZEDAT) at the Freie Universität Berlin for computational resources.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

ACF	aluminiumchlorofluoride
CO	carbon monoxide
CUS	coordinatively unsaturated site
D3-BJ	D3 dispersion correction with Becke-Johnson damping
DFT	density functional theory
HS-AlF ₃	“high-surface” aluminiumtrifluoride
NH ₃	ammonia
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof functional
VASP	Vienna ab initio simulation package

References

1. Calvo, B.; Wuttke, J.; Braun, T.; Kemnitz, E. Heterogeneous Catalytic Hydroarylation of Olefins at a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1945–1950. [[CrossRef](#)]
2. Calvo, B.; Braun, T.; Kemnitz, E. Hydrogen/Deuterium-Exchange Reactions of Methane with Aromatics and Cyclohexane Catalyzed by a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 403–406. [[CrossRef](#)]
3. Krahl, T.; Vimont, A.; Eltanany, G.; Daturi, M.; Kemnitz, E. Determination of the Acidity of High Surface AlF₃ by IR Spectroscopy of Adsorbed CO Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18317–18325. [[CrossRef](#)]
4. Krahl, T. Amorphes Aluminiumchlorofluorid und-Bromofluorid—Die Stärksten Bekannten Festen Lewis-Säuren. Ph.D. Thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Berlin, Germany, 2005. [[CrossRef](#)]

5. Kemnitz, E.; Menz, D.H. Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts. *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 97–153. [[CrossRef](#)]
6. Kervarec, M.C.; Marshall, C.P.; Braun, T.; Kemnitz, E. Selective dehydrofluorination of 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane (HCFC-244bb) to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HFO-1233xf) using nanoscopic aluminium fluoride catalysts at mild conditions. *J. Fluor. Chem.* **2019**, *221*, 61–65. [[CrossRef](#)]
7. Muller, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *66*, 1077–1184. [[CrossRef](#)]
8. Tench, A.J.; Giles, D. Infra-red study of the adsorption of ammonia on MgO. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1972**, *68*, 193–196. [[CrossRef](#)]
9. Allouche, A.; Corà, F.; Girardet, C. Vibrational infrared spectrum of NH₃ adsorbed on MgO(100). I. Ab initio calculations. *Chem. Phys.* **1995**, *201*, 59–71. [[CrossRef](#)]
10. Fogash, K.B.; Yaluris, G.; González, M.R.; Ouraipryvan, P.; Ward, D.A.; Ko, E.I.; Dumesic, J.A. Characterization and selective poisoning of acid sites on sulfated zirconia. *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 241–251. [[CrossRef](#)]
11. Morimoto, T.; Yanai, H.; Nagao, M. Infrared spectra of ammonia adsorbed on zinc oxide. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 471–475. [[CrossRef](#)]
12. Cant, N.W.; Little, L.H. An infrared study of the adsorption of ammonia on porous vycor glass. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 802–809. [[CrossRef](#)]
13. Li, X.; Paier, J.; Sauer, J.; Mirabella, F.; Zaki, E.; Ivars-Barcelo, F.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J. Surface Termination of Fe₃O₄(111) Films Studied by CO Adsorption Revisited. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 527–533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Krahl, T.; Kemnitz, E. Aluminium fluoride—The strongest solid Lewis acid: structure and reactivity. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 773–796. [[CrossRef](#)]
15. Bailey, C.L.; Wander, A.; Mukhopadhyay, S.; Searle, B.G.; Harrison, N.M. Characterization of Lewis acid sites on the (100) surface of β -AlF₃: Ab initio calculations of NH₃ adsorption. *J. Phys. Chem.* **2008**, *128*, 224703. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Kemnitz, E. Nanoscale metal fluorides: A new class of heterogeneous catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 786–806. [[CrossRef](#)]
17. Calvo, B.; Marshall, C.P.; Krahl, T.; Kröhnert, J.; Trunschke, A.; Scholz, G.; Braun, T.; Kemnitz, E. Comparative study of the strongest solid Lewis acids known: ACF and HS-AlF₃. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16461–16473. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Scholz, G.; König, R.; Petersen, J.; Angelow, B.; Doerfel, I.; Kemnitz, E. Mechanical Activation of α -AlF₃: Changes in Structure and Reactivity. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5406–5413. [[CrossRef](#)]
19. Bailey, C.L.; Mukhopadhyay, S.; Wander, A.; Searle, B.G.; Harrison, N.M. First principles characterisation of aluminium trifluoride catalysts. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *117*, 012004. [[CrossRef](#)]
20. Bailey, C.L. Ab Initio Studies of Aluminium Halides. Ph.D. Thesis, Imperial College London, London, UK, 2009. [[CrossRef](#)]
21. Pandharkar, R.; Becker, C.; Budau, J.H.; Kaawar, Z.; Paulus, B. A Computational Study of AlF₃ and ACF Surfaces. *Inorganics* **2018**, *6*, 124. [[CrossRef](#)]
22. Bailey, C.L.; Mukhopadhyay, S.; Wander, A.; Searle, B.G.; Harrison, N.M. Structure and Stability of α -AlF₃ Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4976–4983. [[CrossRef](#)]
23. Bailey, C.L.; Mukhopadhyay, S.; Wander, A.; Searle, B.G.; Carr, J.M.; Harrison, N.M. Reactivity of the β -AlF₃(100) surface: defects, fluorine mobility and catalysis of the CCl₂F₂ dismutation reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6124–6134. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Pecher, L.; Tonner, R. Deriving bonding concepts for molecules, surfaces, and solids with energy decomposition analysis for extended systems. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*, e1401. [[CrossRef](#)]
25. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50. [[CrossRef](#)]
28. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186. [[CrossRef](#)]
29. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. [[CrossRef](#)]
30. Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775. [[CrossRef](#)]
31. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192. [[CrossRef](#)]
32. Wirth, J.; Schacht, J.; Saalfrank, P.; Paulus, B. Fluorination of the Hydroxylated α -Al₂O₃ (0001) and Its Implications for Water Adsorption: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9713–9718. [[CrossRef](#)]
33. Budau, J.H.; Paulus, B.; Steenbergen, K.G. Theoretical investigation of the crystal structure of AlOF. *Chem. Phys.* **2017**, *491*, 112–117. [[CrossRef](#)]
34. Vandichel, M.; Biswas, S.; Leus, K.; Paier, J.; Sauer, J. Catalytic Performance of Vanadium MIL-47 and Linker-Substituted Variants in the Oxidation of Cyclohexene: A Combined Theoretical and Experimental Approach. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1183–1197. [[CrossRef](#)]

35. Kaawar, Z.; Müller, C.; Paulus, B. Theoretical investigations of the CO adsorption on ZnF₂ surfaces. *Surf. Sci.* **2017**, *656*, 48–53. [[CrossRef](#)]
36. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Becke, A.D.; Johnson, E.R. A density-functional model of the dispersion interaction. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.* **1929**, *52*, 555–600. [[CrossRef](#)]
39. Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 84204–84210. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Sanville, E.; Kenny, S.D.; Smith, R.; Henkelman, G. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 899–908. [[CrossRef](#)]
41. Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comp. Mat. Sci.* **2006**, *36*, 354–360. [[CrossRef](#)]
42. Momma, K.; Izumi, F. It VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1272–1276. [[CrossRef](#)]
43. Glockler, G. Carbon–Oxygen Bond Energies and Bond Distances. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1049–1054. [[CrossRef](#)]
44. Kuchitsu, K.; Guillory, J.P.; Bartell, L.S. Electron-Diffraction Study of Ammonia and Deuteroammonia. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2488–2493. [[CrossRef](#)]
45. Johnson, M.W.; Sándor, E.; Arzi, E. The crystal structure of deuterium fluoride. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1998–2003. [[CrossRef](#)]
46. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76. [[CrossRef](#)]
47. Davidson, E.R. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 87–94. [[CrossRef](#)]
48. Pulay, P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of scf iteration. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 393–398. [[CrossRef](#)]
49. Wood, D.M.; Zunger, A. A new method for diagonalising large matrices. *J. Phys. A Math. Gen.* **1985**, *18*, 1343–1359. [[CrossRef](#)]
50. Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. *Numerical Recipes—The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1986; ISBN 9780521880688.
51. Ott, H. Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN). *Z. Phys.* **1924**, *22*, 201–214. [[CrossRef](#)]

Supplementary Materials

Theoretical study on the Lewis acidity of the pristine AlF_3 and Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ surfaces

Christian Becker ^{1,*}, Thomas Braun ² and Beate Paulus ^{1,*}

¹ Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany

² Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin

* Correspondence: c.becker@fu-berlin.de (C.B.); b.paulus@fu-berlin.de (B.P.)

Additional Structures

For completeness, we show here the missing structures of CO and NH_3 on the $\alpha\text{-AlF}_3$ - $(10\bar{1}2)$ surface and their chlorinated variants.

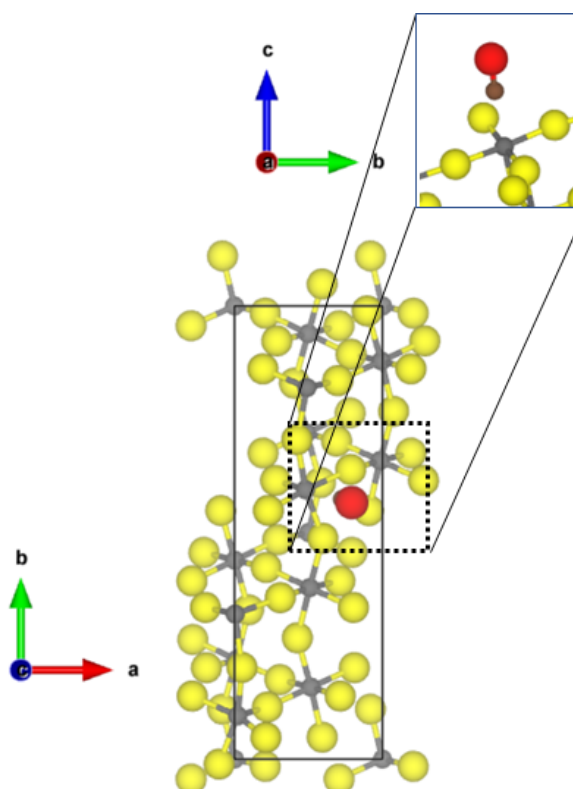


Figure S1. Optimized structure of the probe molecule CO on the fivefold coordinated center of the $\alpha\text{-AlF}_3$ - $(10\bar{1}2)$ surface. yellow=fluorine, grey=aluminium, brown=carbon, red=oxygen. (PBE-D3(BJ))



Citation: Becker, C.; Braun, T.; Paulus, B. Theoretical study on the Lewis acidity of the pristine AlF_3 and Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ surfaces. *Catalysts* **2021**, *11*, 565. <https://doi.org/10.3390/catal11050565>

Received: 9 March 2021

Accepted: 25 April 2021

Published: 28 April 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

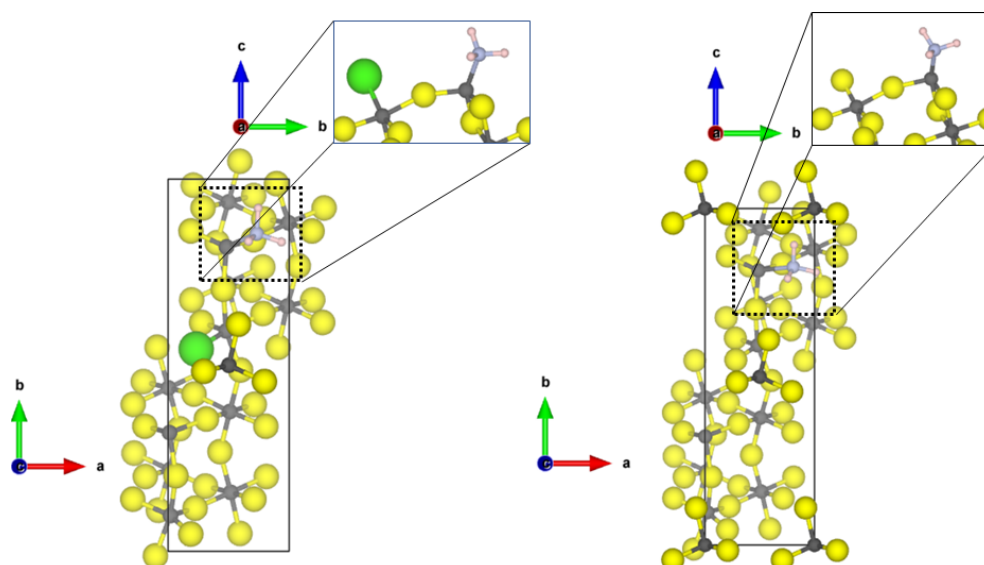


Figure S2. Optimized structure of the probe molecule NH_3 on the threefold coordinated center of the chlorinated (left) and unchlorinated (right) $\alpha\text{-AlF}_3\text{-(}10\bar{1}2\text{)}$ surface. yellow=fluorine, grey=aluminium, blue=nitrogen, pink=hydrogen. (PBE-D3(BJ))

Overview over all analysed frequencies

For comparison to full ammonia IR/Raman spectra we present here all ammonia frequencies we found due to our calculations.

Table S1: Summary of NH_3 vibrations on different $\alpha\text{-AlF}_3$ -surfaces and their Cl-substituted analogs PBE-D3(BJ)

		Frequency [cm^{-1}]				
free NH_3	3506	3500	3383	1624	1623	1041
(0001)	3428	3222	2754	1566	1536	1240
(11 $\bar{2}$ 0)	3507	3457	3348	1646	1614	1247
(11 $\bar{2}$ 0) _{Cl-term}	3516	3450	3332	1641	1622	1244
(11 $\bar{2}$ 0) _{Cl-bridge}	3510	3465	3365	1643	1608	1232
(11 $\bar{2}$ 2) _{CN4}	3513	3501	3382	1631	1619	1109
(11 $\bar{2}$ 2) _{CN5}	3440	3397	3290	1632	1617	1309
(01 $\bar{1}$ 0) _{Cl-term}	3505	3436	3079	1628	1603	1285
(10 $\bar{1}$ 2)	3399	3326	2618	1571	1513	1272
(10 $\bar{1}$ 2) _{Cl-term}	3380	3291	2820	1569	1515	1287
gaseous NH_3 [7]	3370	3212	1646	1055		

Analysis of Bader charges

Table S2: Summary of atomic charges of adsorption sites at different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogons along with the adsorbed molecules. The atomic charges of free CO are +0.94 e for carbon and -0.94 e for oxygen PBE-D3(BJ)

	atomic charge [e]				
	Al	F	Cl	C	O
(0001)	+2.1	-0.9	-	+0.4	-0.9
(11 $\bar{2}$ 0)	+2.5	-0.9	-	+1.0	-0.9
(11 $\bar{2}$ 0) _{Cl-term}	+2.5	-0.9	-0.7	+1.0	-0.9
(11 $\bar{2}$ 0) _{Cl-bridge}	+2.5	-0.9	-0.7	+1.0	-0.9
(11 $\bar{2}$ 2) _{CN4}	+2.5	-0.8	-	+1.0	-1.0
(11 $\bar{2}$ 2) _{CN5}	+2.5	-0.9	-	+1.0	-1.0
(11 $\bar{2}$ 2) _{Cl-term}	+2.5	-0.9	-0.7	+1.0	-1.0
(01 $\bar{1}$ 0)	+2.5	-0.8	-	+1.1	-1.0
(01 $\bar{1}$ 0) _{Cl-term}	+2.5	-0.8	-0.7	+1.1	-1.0
(10 $\bar{1}$ 2)	+2.1	-0.9	-	+0.4	-0.9
(10 $\bar{1}$ 2) _{Cl-term}	+2.1	-0.9	-0.7	+0.5	-0.9

In Table S2, we present the Bader charges of the adsorbed CO on different surface models. Compared to the free molecule, only for the adsorption on the threefold coordinated Al-sites, changes larger than 0.1 e are observed. Therefore, it is concluded that there is only a negligible covalent contribution to binding for the four- and fivefold adsorption sites.

Table S3: Summary of atomic charges of adsorption sites at different α -AlF₃-surfaces and their Cl-substituted analogons along with the adsorbed molecules. The atomic charges of free NH₃ are -1.2 e for nitrogen and +0.4 e for the hydrogen atoms. PBE-D3(BJ)

	atomic charge [e]				
	Al	F	Cl	N	H
(0001)	+1.9	-0.9	-	-0.8	+0.3 -0.1 -0.6
(11 $\bar{1}$ 0)	+2.5	-0.9	-	-1.0	+0.3 +0.5 +0.3
(11 $\bar{1}$ 0) _{Cl-term}	+2.5	-0.9	-0.7	-1.1	+0.4 +0.4 +0.4
(11 $\bar{1}$ 0) _{Cl-bridge}	+2.5	-0.9	-0.7	-1.1	+0.4 +0.4 +0.4
(11 $\bar{1}$ 2) _{CN4}	+2.5	-0.9	-	-1.1	+0.4 +0.4 +0.4
(11 $\bar{1}$ 2) _{CN5}	+2.5	-0.9	-	-1.1	+0.4 +0.4 +0.4
(11 $\bar{1}$ 2) _{Cl-term}	+2.5	-0.9	-0.7	-1.1	+0.4 +0.4 +0.4
(01 $\bar{1}$ 0)	+2.5	-0.9	-	-1.0	+0.5 +0.5 +0.5
(01 $\bar{1}$ 0) _{Cl-term}	+2.5	-0.9	-0.7	-1.2	+0.4 +0.5 +0.5
(10 $\bar{1}$ 2)	+2.0	-0.9	-	-0.8	+0.3 +0.4 +0.4
(10 $\bar{1}$ 2) _{Cl-term}	+2.5	-0.9	-0.8	-1.3	+0.3 +0.4 +0.4

In Table S3, we present the Bader charges of the adsorbed NH₃ on different surface models. Compared to the free molecule, only for the adsorption on the unchlorinated threefold coordinated Al-sites are changes larger than 0.2 e observed. Therefore, it is concluded that there is only a negligible covalent contribution to binding for the four- and fivefold adsorption sites.

Projected density of states

To elucidate the electronic structure further, we present the projected density of states for the terminal chlorinated α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface (see Figure S3 with adsorbed CO and the plane surface in Figure S4). It was found that the unoccupied states of carbon monoxide are slightly below the conduction band of the surface. The occupied states of CO are well embedding in the valence band. We found no signatures for any hybridization and therefore also the projected density of states gives no hint for a covalent contribution to binding.

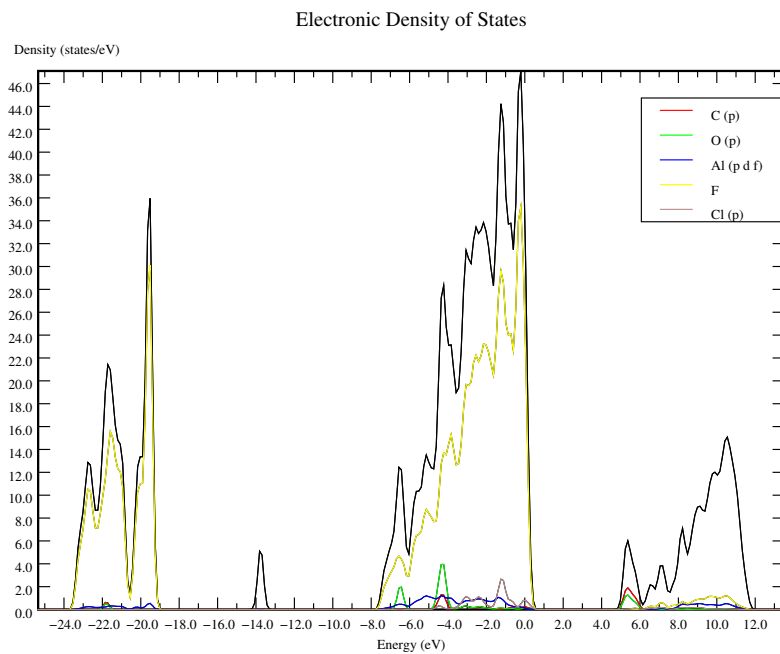


Figure S3. Projected Density of states of CO adsorbed to the terminal chlorinated α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface (PBE-D3(BJ))

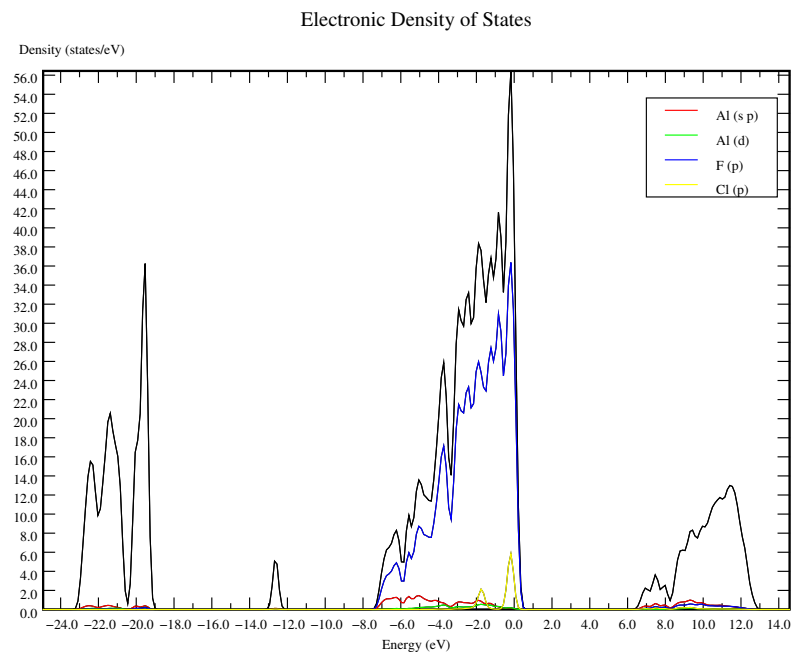


Figure S4. Projected Density of states of the terminal chlorinated α -AlF₃-(0110) surface (PBE-D3(BJ))

Kapitel 6

Katalytische Dissoziation von C-H, Si-H und Ge-H Bindungen

„Activation of C/Si/Ge-H bonds on α -AlF₃ and ACF surfaces“

Christian Becker* and Beate Paulus

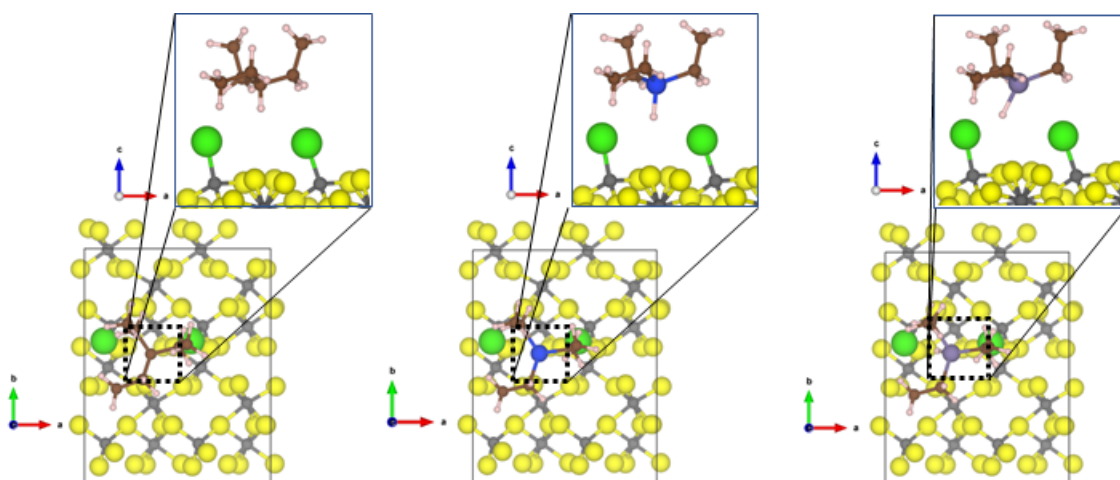


Abbildung 6.1: Graphical Abstract: Katalytische Dissoziation von C-H, Si-H und Ge-H Bindungen

Die Idee zu diesen Untersuchungen entstand aus gemeinsamen Diskussionen von Beate Paulus und mir. Ich verantwortete die Literaturrecherche und führte die quantenchemischen Rechnungen sowie deren Auswertung durch. Ebenso erstellte ich das Manuskript, die „Supporting information“ sowie alle Abbildungen eigenständig. Beate Paulus war an der Analyse der Daten und deren Einordnung sowie der Finalisierung des Manuskripts beteiligt. Beate Paulus betreute das Projekt in jeder Phase.

Activation of C/Si/Ge-H bonds on α -AlF₃ and ACF surfaces

Christian Becker^{*,a}, Beate Paulus^a

^a*Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany*

Abstract

To improve the efficiency of a catalyst, an atomistic understanding of the connection between local structure of the catalytic site and its interactions with the reactants is crucial. In this study PBE based density functional theory with dispersion correction is used to investigate the C/Si/Ge-H bond dissociation in various alkanes, silanes and germanes. Model surfaces with four- and fivefold coordinated aluminium centers are constructed. For these aluminium centers with and without chlorine substitutions of terminal or bridged fluorine atoms adsorption studies of small alkanes, silanes and germanes as well as the minimum energy reaction pathway of the C/Si/Ge-H bond dissociation reaction are calculated to assume the thermodynamical and kinetic properties of the model surfaces. The kinetic and thermodynamical properties of the selected reactions are highly depending on the local structure of the catalyst. A structural motif is found, where the hydrogen abstraction of small silanes and germanes is barrierless, supporting the experimental finding that ACF can easily immobilize these molecules on its surface.

Keywords: AlF₃, Cl-doped α -AlF₃, ACF C-H bonds, C-F bonds, Adsorption, DFT calculations, reaction pathway, Nudged elastic band

1. Introduction

One objective of surface science studies is the understanding and the related improvement of catalytic systems for the synthesis of chemical relevant molecules. Especially the activation of covalent bonds is a crucial step in many reactions. In 80 % [1, 2] of the industrial reactions, e. g. in the field of pharmaceuticals[3], petrochemistry[4] and polymer chemistry[5], catalytic approaches are used, which aim on the improvement of chemical efficiency and economical as well as environmental friendliness.[6] The most interesting covalent bond for functionalization reactions is the C-H bond in different organic molecules. These bonds are very stable and show high binding energies where the usage of catalysts is highly recommended. To activate these strong bonds a broad range of different catalysts were designed.[7] Most of these catalysts are based on transition metals like palladium[8, 9], ruthenium[10, 11], iridium[12, 13], copper[14] and titanium[15]. They are used either in a homogeneous phase or heterogeneously after immobilization on a supporting catalyst.[7] Due to the rarity of many catalytic active materials the immobilisation on supporting materials with direct covalent bonds or as nanoparticles is recommended for a large-scale usage, e. g. for hydroarylation reactions.[6, 9, 11, 13, 14]. Common supporting materials are charcoal[16], zeolites[9] and alumina[17, 18]. In alternative processes also

*Christian Becker

Email address: c.becker@fu-berlin.de (Christian Becker^{*,a})

URL: www.fu-berlin.de (Christian Becker^{*,a})

transition metal-free methods based on borons[19], calcium[20] and antimonpentafluoride (SbF_5)[7] are in application.

Another route to produce catalysts of abundant materials is the use of metal fluorides.[21–29] These alternative catalytic systems, like the amorphous catalysts aluminiumchlorofluoride (ACF) and high-surface aluminium fluoride, HS- AlF_3 , are of high interest due to their high activity in several reactions like C-H bond activation or hydroarylation reactions.[21–23, 30, 31] In selected reactions these catalysts show comparable activities like the homogeneous catalyst SbF_5 . [31] Due to their high activities as well as their cheap and abundant materials, they are one step in the direction of ‘‘green chemistry’’ avoiding rare transition metals. Even C-F activation is possible with these catalysts, as shown by Meißner et al.[32] in dehydrofluorination reactions of longer-chained fluorocarbons, like 1-fluoropentane, which can be controlled by the addition of triethylsilane and triethylgermane as hydrogen source. In these reactions ACF was pre-loaded with Et_3SiH and Et_3GeH , which resulted in an increase of the weight of the catalyst due to an immobilization of the molecules at the active centers. During the reaction the fluorinated silane or germane, the dehydrogenation product and the production of H_2 are observed.[32]

From experimental point of view it is not clear, whether the high activity of ACF is due to its amorphous character or whether the chlorine is involved in the catalytic reaction. Computational studies can shine light on this important question. To get a variety of structural models we rely on the results of [33] and [34], where the different surfaces which appear in the nano-crystal of the $\alpha\text{-AlF}_3$ were characterized and the Lewis acidity of the local structures were determined by the adsorption of CO and NH_3 as well as the corresponding frequency shifts. Three-, four- and fivefold coordinated aluminium centers are observed in $\alpha\text{-AlF}_3$ [33] and $\beta\text{-AlF}_3$ [35–38], where threefold coordinated centers should not occur in real systems, due to their low surface portion and their high reactivity with impurities in the reaction mixture.

In this study the most abundant surface structures with various four- and fivefold coordinated Al sites for C,Si/GeH bond activation are used. The homologous series from methane to isopentane and their analogs of silanes and germanes are immobilized at the active centers of the model surfaces. First the adsorption of the selected molecules is investigated as well as the energetical favored position of the dissociation products with density functional theory under usage of the PBE functional and D3 dispersion correction. In a second step the adsorption structures are used as stationary points for the ‘‘nudged elastic band’’ method (NEB) to search for the transition state on the minimum energy path of the bond activation reaction. The thermodynamical and kinetic properties on the surfaces of the model catalyst will be discussed by the structural changes of the adsorbants and the reaction as well as the activation energies.

The paper is organized as following. After providing the computational details in Sec. 2, the models are described in Sec. 3. The results will be presented, discussed and compared with the experimental data in Sec. 4. Conclusion follows in Sec. 5.

2. Computational Details

All computations in this work were performed by applying the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [39–42]. Within the VASP code we employed plane wave DFT with the PBE functional [43], together with the plane wave (PAW) potentials [44] and the Γ centered Monkhorst-Pack grid of size $6 \times 6 \times 2$. [45] The plane waves cut-off criteria was set to 600 eV. In various ionic compounds including various metal fluorides PBE yields resonable results. [46–50] Dispersion corrections were included via the D3-method [51] including BJ damping [52]. Also we used the same functionals and computational settings for the evaluation of our surface models in our previous investigation. [33] The van der Waals radius for D3-BJ corrections in the calculations was assigned to be 20 Å by a vacuum size of 20 Å. The convergence criteria for the electronic self-consistent field loop was set to $1 \cdot 10^{-5}$ eV for the first structure optimization. In addition, we utilized the tetrahedron method with Blöchl corrections [53]. The force and stress tensors were calculated and ions were allowed to relax for a fixed cell shape and volume using the conjugate gradient algorithm. The ionic relaxations were stopped when all forces acting on the ions were below 0.01 eV/Å for structural optimization. The evaluation of the reaction path ways was performed by using the „nudged elastic band“-method implemented in VASP. [54–57] The spring forces between the images is set to default value and the „climbing image“ is applied. [55] The Bader charge analysis was performed with the charge density grid method. [58–60] VESTA [61] was used for visualization. The calculation of the frequencies were performed by usage of the method of finite differences as implemented in VASP.

3. Atomistic model for the amorphous ACF catalyst

Although the ACF catalyst is amorphous, its local structure is determined by thermodynamical considerations. The most probable structural motif is the energetically most stable configuration. In a previous study [33] the most stable α -AlF₃ (space group $R\bar{3}c$) surfaces and their chlorinated variants were selected, which are used as model surfaces to adsorb the selected molecules and their dissociation products. The slab thickness was carefully evaluated with convergence studies in [33] and have at least 12 atomic layers, where the vacuum layer has a thickness of 20 Å. For both surfaces the structures of α -AlF₃ and their chlorinated analoga were used, where the focus is laid on different local environments of the catalytically active aluminum centers. The (01 $\bar{1}$ 0)-surface is selected as most stable model and, with surface portions of 35-40 %, most exposed for fourfold coordinated sites. This surface is also the most stable and exposed surface in both systems with surface portions of 35 - 40 %. The characteristics of the structure are two tetrahedral coordinated aluminium sites, where one fluoride atom is replace with a chlorine atom in the chlorinated α -AlF₃ system.

Fivefold coordinated sites occur at the (11 $\bar{2}$ 0)-surface, where the aluminium centers show one terminal fluoride atom and are connected via one bridging fluorine atom. [33] For the chlorinated surfaces one of these fluorine atoms is substituted by chlorine at the terminal or bridged position. In the previous investigations [34] these surfaces show the highest blueshifts of the IR frequencies of adsorbed CO, indicating high Lewis acidities at these sites.

By adsorbing molecules on these surfaces the optimal structure of them have to be found first. For that the the molecules were placed at the fractional coordinates $x=0.5$ and $y=0.5$ of the 1×1 surface unit cell of the selected surface with a distance of 3 \AA to the highest surface atom, regardless of whether it was a fluoride, chloride or an aluminium ion. Additional starting structures different to the one with which the first minimum structure was reached were tested, especially if multiple possible active centers are present. With this approach a wider range of adsorption positions of certain surface models was included. Also the adsorption of the expected dissociation products were determined with the same procedure. The dissociated products were optimized independently from their atomic positions of the undissociated molecule on the surface, starting at fractional coordinates $x=0.5$ and $y=0.5$. In a second step the surface slabs were doubled in direction a . On this 2×1 surface, two optimizations were performed, were the first one optimized the undissociated molecule and the second one the two dissociation products simultaneously. The molecule and the products were placed on their energetical favoured positions, calculated before on the 1×1 surface, in the different halves of the 2×1 surface and were used to prepare the calculation of the reaction pathway of the bond dissociation. To lower the computational cost, the six lower layers of the slab were fixed and the upper layers (at least 6 layers) were optimised together with the molecules, including all possible degrees of freedom by “selective dynamics“, as implemented in the VASP code. Although different surface unit cells have different surface areas, in all cases the adsorbed molecules are so far apart that their interaction energy is less than 5 meV and therefore below the accuracy which can be achieved with the current set-up.

With the computational set up described above the free molecules was investigated for comparison. For methane a C-H methane molecule, a C-H distance of 1.089 \AA and the C-H symmetric stretch mode was found at a frequency of 3096 cm^{-1} (experiment: 1.102 \AA [62] and 3018 cm^{-1} [63]). For isobutane ($(\text{CH}_3)_3\text{CH}$) the C-C bond was calculated with 1.53 \AA , were both the C-H bond length of the methyl residues and the $C_{\text{central}}\text{-H}$ distance are 1.10 \AA and the $C_{\text{central}}\text{-H}$ stretch mode was found at 3042 cm^{-1} (experiment[64]: 1.11 \AA for $\text{CH}_2\text{-H}$, 1.52 \AA for C-C and 1.10 \AA for $C_{\text{central}}\text{-H}$; 2980 cm^{-1} [65]).

For the monosilane (SiH_4) a Si-H distance of 1.49 \AA and a Si-H vibration frequency of 2193 cm^{-1} was determined (experiment: 1.48 \AA [66] and 2190 cm^{-1} [67]). The trimethylsilane (Me_3SiH) was calculated with C-H bond distances of 1.09 \AA , Si-C bond distances of 1.88 \AA and a Si-H distance of 1.50 \AA (literature for monomethylsilane[68]: 1.09 \AA for C-H, 1.87 \AA for Si-C and 1.48 \AA for Si-H).

For the monogermane (GeH_4) a Ge-H distance of 1.54 \AA and a Ge-H vibration frequency of 2128 cm^{-1} was determined (literature: 1.538 \AA for neo- Ge_5H_{12} [69] and 2114 cm^{-1} [70] for GeH_4). The trimethylgermane (Me_3GeH) was calculated with C-H bond distances of 1.10 \AA , Ge-C bond distances of 1.97 \AA and a Ge-H distance of 1.56 \AA (literature for monomethylgermane[71]: 1.08 \AA for C-H, 1.94 \AA for Ge-C and 1.53 \AA for Ge-H). Considering the approximations made in the DFT functional these atomic distances are in good agreement with the experimental data and sufficient for further investigations.

To analyse and compare the energetics of the investigated reactions we define the adsorption energy of the considered reactants as

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+molecule}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{molecule}} \quad (1)$$

the activation energy as:

$$E_{\text{act}} = E_{\text{transition state}} - E_{\text{stable structure}} \quad (2)$$

and the reaction energy as:

$$E_{\text{rct}} = E_{\text{dissociated state}} - E_{\text{initial state}} \quad (3)$$

where all contributions are taken from the relaxed structures.

4. Results and Discussion

In the following the results of the theoretical investigations are shown, which started with the unchlorinated surfaces followed by the terminal and bridged chlorinated surfaces. All determined reaction and activation energies are summarized in table 1. Both endothermic and exothermic reactions were found, depending on the local environment of the catalytic sites.

Table 1: Overview over the investigated reaction pathways. All energies E are in [eV].

	$E_{\text{ads}}^{\text{Educts}}$	$E_{\text{coads}}^{\text{Products}}$	E_{act}	E_{rct}
unchlorinated surfaces with fourfold coordinated centers				
Methane	-0.16	-9.04	(a)	-1.98
Monoilane	-0.46	-9.71	(a)	-3.72
Monogermane	-0.58	-9.28	(a)	-3.57
unchlorinated surfaces with fivefold coordinated centers				
Methane	-0.14	-3.72	3.45	3.29
Silane	-0.51	-5.40	0.77	0.63
Germane	-0.53	-3.91	(b)	1.74
terminal chlorinated surfaces with fourfold coordinated centers				
Methane	-0.07	-9.40	0.02	-2.48
Monosilane	-0.60	-9.43	no barrier	-3.31
Mono- -germane	-0.37	-9.10	no barrier	-3.60
Isobutane	-0.33	-8.79	0.60	-2.65
Trimethyl -silane	-0.56	-8.18	0.22	-3.86
Trimethyl -germane	(c)	-9.54	no barrier	-4.25
Isopentane	-0.26	(d)	(d)	(d)
Triethyl -silane	-0.46	(d)	(d)	(d)
Triethyl -germane	-0.51	(d)	(d)	(d)
terminal chlorinated surfaces with fivefold coordinated centers				
Methane	-0.14	-4.62	(b)	3.01
Silane	-0.44	-5.43	0.93	0.52
Germane	-0.44	-4.68	0.98	0.87
bridged chlorinated surfaces with fivefold coordinated centers				
Methane	-0.18	-4.73	2.52	2.32
Silane	-0.48	-5.73	2.55	-0.04
Germane	-0.48	-4.71	0.95	0.89

(a) Intermediate images of Nudged elastic band collapsed in the starting and end structure

(b) No transition state due to constant energy increase for the endothermic reaction

(c) No stable molecular structure found due to direct dissociation

(d) Not investigated

4.1. chlorine free surfaces

The discussion of the detailed reaction mechanisms starts with the chlorine free surfaces. The bond activation reactions at these surfaces show endothermic behaviour with high activation energies for the fivefold coordinated aluminium centers. The reaction energies are determined to be 3.29 eV for the methane, 0.63 eV for monosilane and 1.74 eV for monogermane. Like it can be seen in fig. 1 the activation energies are assumed to be 3.45 eV for methane (see fig. 2 (c)) and of 0.77 eV for monosilane (see fig. 3 (c)) which is only slightly higher than the reaction energy. For monogermane a constant increase of the energy was found where no transition point can be determined.

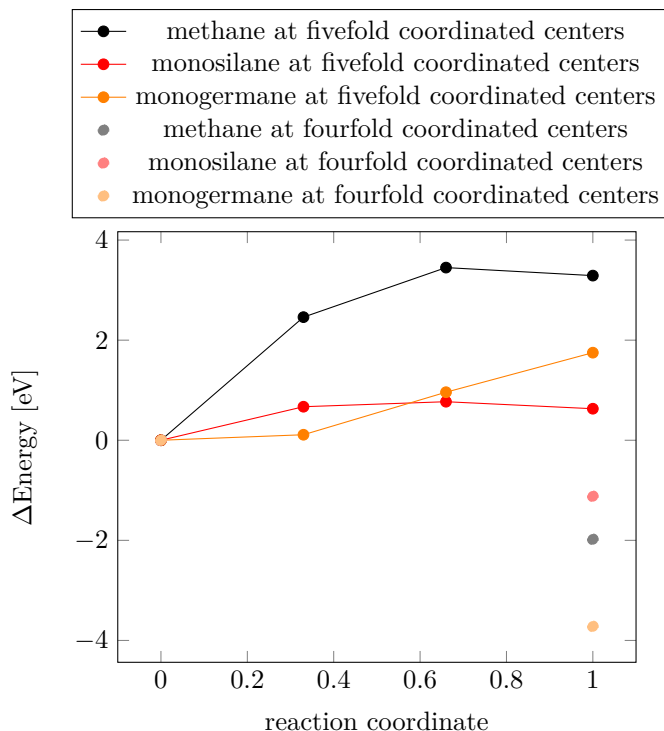


Figure 1: Energetical reaction pathway for activating the C-H, Si-H and Ge-H bond of methane, monosilane and monogermane at unchlorinated α -AlF₃ surfaces. The energy of the adsorbed molecules was set to zero for the individual reactions. (PBE-D3(BJ))

On the fivefold coordinated centers methane is weakly adsorbed with 0.14 eV, whereas for silane and germane the adsorption energies are significantly higher with -0.51 to -0.53 eV respectively.

The dissociation reaction starts with increasing one C/Si/Ge-H distance by binding the H to the undercoordinated aluminium center, whose coordination number is therefore increased to six. At the transition state (see fig. 2 (c) for methane, fig. 3 (c) for silane) the C/Si-H bond is broken and the methyl/silyl rest is bound to one of the terminal fluorine atoms. Only the silyl residue is bound to the same aluminium center as the single hydrogen atom. Whereas the rearrangement of the products gains a small amount of energy for monosilane and methane, the dissociation of monogermane shows no transition state and is only uphill.

Due to the dissociation the single hydrogen shows a distance of 1.58 Å to the aluminium center for all three reactions with an equal change of the partial charge of the hydrogen atom of -0.7 e. The methyl residue shows a C-F distance of 1.51 Å and changes of partial charges to the undissociated molecule of +0.3 e for the carbon

atom and $+0.15 e$ for each of the three hydrogen atoms. The distance between the terminal fluorine atom and the silyl residue is 1.72 \AA with changes of the partial charges to the original molecule of $+0.5 e$ for the silicon atom and of $+0.1 e$ for the three hydrogen atoms. In case of the germlyl residue a Ge-F distance of 1.96 \AA is determined, where the partial charges are changed by $-0.1 e$ for the germanium atom and the associated hydrogen atoms of $-0.05 e$ when compared to the original molecule.

The C/Si/Ge-H bond distances of the residues are equal to the bond distances of the free molecules. The dissociation products show summarized adsorption energies of -3.72 eV for methyl, -5.40 eV for silyl and -3.91 eV for germlyl, where the abstracted hydrogen atom is in the same cell.

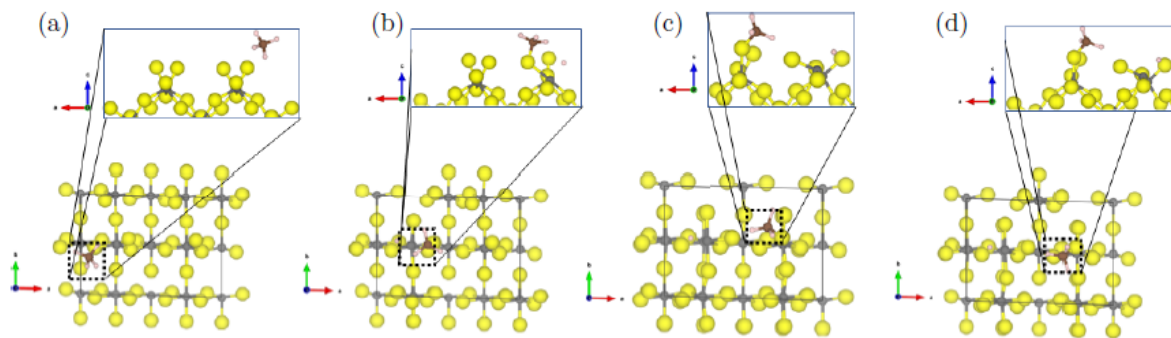


Figure 2: Reaction path way for activating C-H bond of methane at the fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

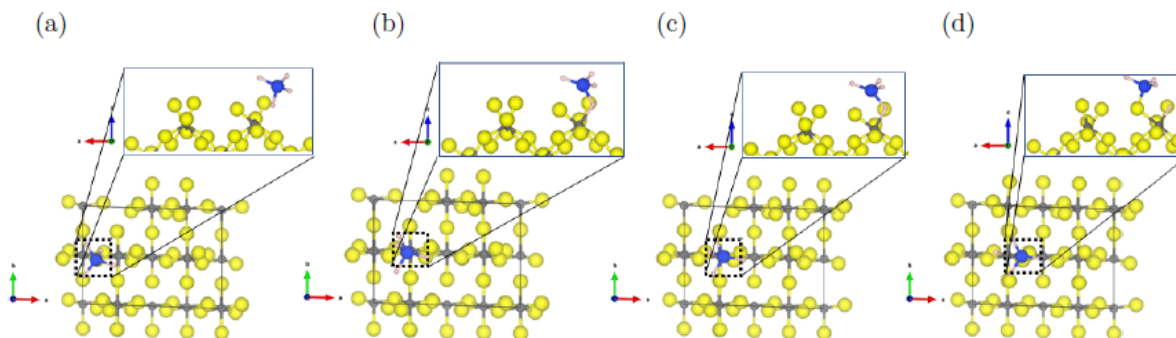


Figure 3: Reaction path way for activating Si-H bond of monosilane at the fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

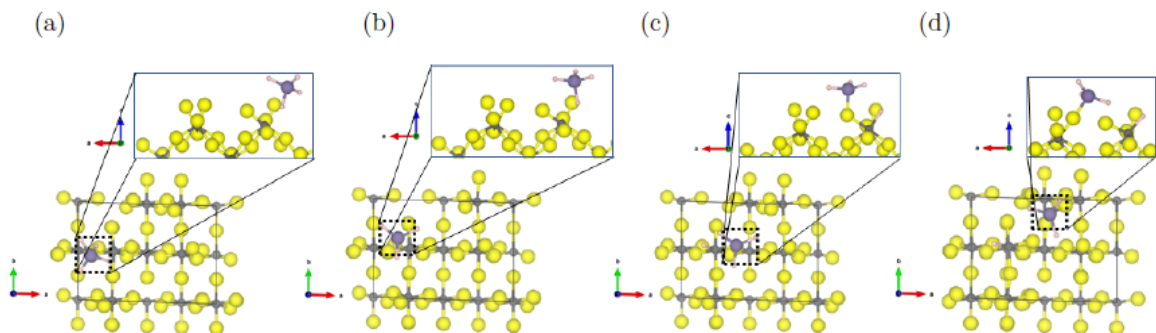


Figure 4: Reaction path way for activating Ge-H bond of monogermene at the fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

After investigating the C/Si/Ge-H dissociation on the fivefold coordinated aluminium centers, which represent the most Lewis acidic sites, the sites with medium Lewis acidity, the fourfold coordinated ones are investigated. In both cases the adsorption energies are very similar, with adsorption energies of -0.16 eV for methane (see SI fig. S1 (a)) and of -0.46 to -0.58 eV for monosilane and monogermane (see SI fig. S2 (a) and S3 (a)). For the dissociation products adsorption energies between -9.04 eV to -9.71 eV were found (see SI fig. S1-3 (b)).

After the process of dissociation the methyl/silyl/germyl residues take a position at one of the terminal fluorine atoms with C/Si/Ge-F bond distances of 1.53 Å, 1.81 Å and 2.00 Å, where the abstracted hydrogen atoms takes a bridging position between two fluorine atoms of the surface with H-F bond distances between 0.99 and 1.54 Å. The dissociation products show equal changes of the partial charges when compared to the original molecules of +0.1 to +0.2 e at the central atoms, +0.1 to +0.2 e for the hydrogen atoms of the residues and of +0.65 e of the single hydrogen atom.

In contrast to the fivefold coordinated aluminium centers, the dissociation reactions are exothermic with reaction energies of -1.98 eV for methane, -3.72 eV for monosilane and -3.57 eV for monogermane. In all three cases the selected intermediate images for the search of the minimum energy path collapsed into the starting and end structure. Therefore we assume, that the nudged elastic bands becomes insufficient. Due to this it is assumed that the activation barriers are too high to enable the reactions.

4.2. bridged chlorinated surfaces

In the next step the influence of chlorine substitutions of surface near fluorine atoms was investigated, starting with the bridged chlorination. Due to the fact that this chlorination position at the fourfold coordinated centers lead to a very high surface energy followed by no surface portion in the nanocrystal, only the fivefold coordinated sites with bridged chlorination can be investigated.[33] The dissociations of the molecules on these sites show endothermic reactions for methane and monogermane with reaction energies of 2.32 eV and 0.89 eV respectively. The monosilane show a small exothermic reaction energy of -0.04 eV. Like it can be seen in fig. 5 the activation energies are 2.52 eV for methane (see fig. 6 (c)), 2.54 eV for monosilane (see fig. 7 (b)) and 0.95 eV for monogermane (see fig. 8 (c)). When dissociation of monogermane is compared to monosilane the high activation energy for the latter one can be explained by the reconstruction of the surface structure, which is shown in fig. 7 (b-d).

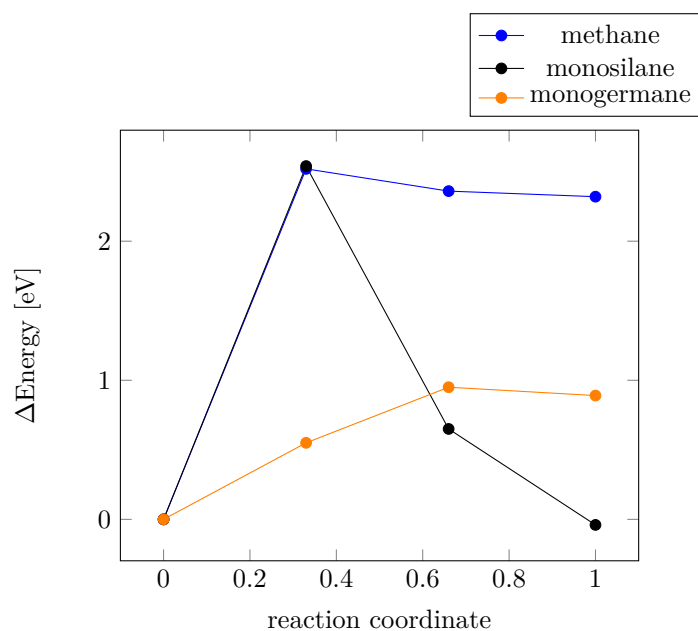


Figure 5: Energetical reaction path way for activating the C-H, Si-H and Ge-H bond of methane, monosilane and monogermene at bridged chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. The energy of the adsorbed molecules was set to zero for the individual reactions. (PBE-D3(BJ))

To look in more detail to the reaction path, the adsorption positions of the molecules are not influenced by the chloride substitution is bridge position. Therefore adsorption energies of -0.18 eV for methane can be observed. The length of the C-H bonds are similar to the free molecule. The monosilane and monogermene are chemisorbed with adsorption energies of -0.48 eV for both molecules. Due to the interactions the Si/Ge-H bonds, which are directed to the surface, are elongated by 0.04 Å to 0.06 Å.

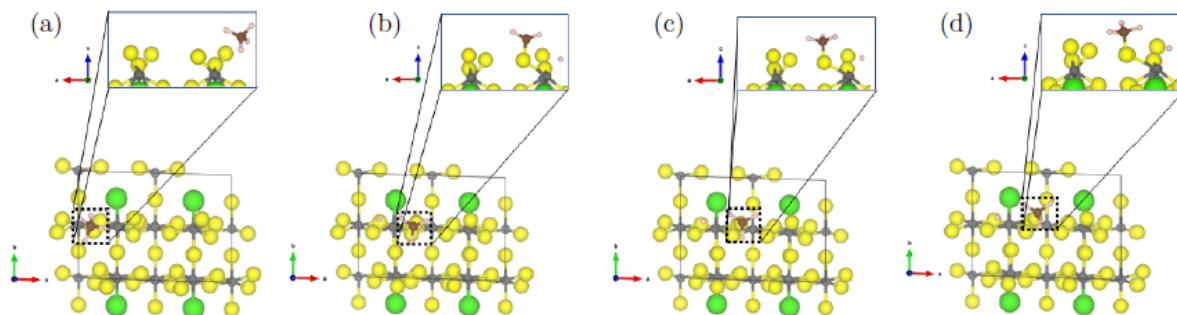


Figure 6: Reaction path way for activating C-H bond of methane at bridged chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

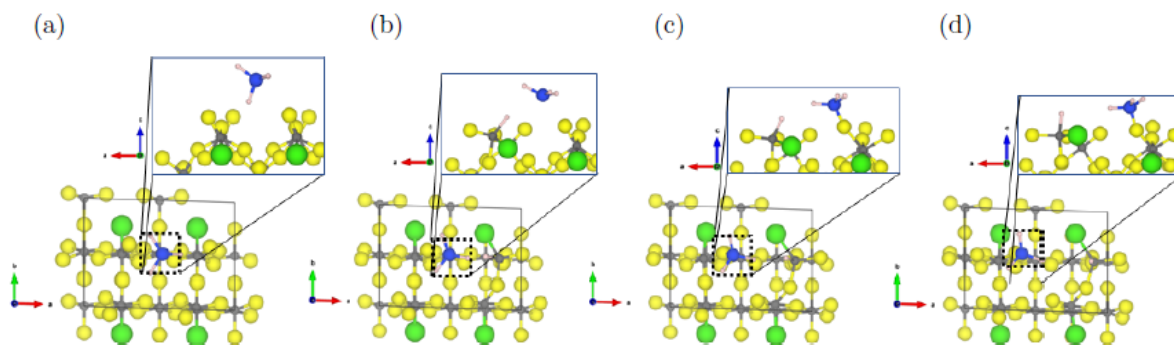


Figure 7: Reaction path way for activating Si-H bond of monosilane at bridged chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

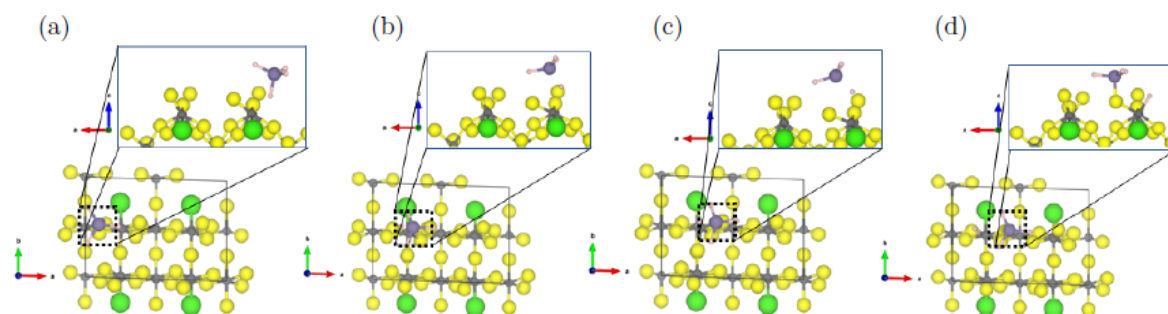


Figure 8: Reaction path way for activating Ge-H bond of monogermene at bridged chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

Also the process of the dissociation reactions is similar to the reactions at the unchlorinated surface, where the methyl, silyl and germyl residues are bound to terminal fluorine atoms after the dissociation reactions. The corresponding single hydrogen atoms are bound to one of the aluminium centers. The C-F bond distance is 1.46 Å and the partial charges are changed by +0.4 e for the carbon and +0.1 e for the hydrogen atoms of the residue. The Ge-F distance is 1.88 Å, where the partial charges changes by +0.1 e for the germanium atom and by +0.2 e for the three hydrogen atoms. In the case of methane and monogermene the residues are bound to the same aluminium centers like the single hydrogen. The Al-H bond distance for the single hydrogen atom is 1.58 Å, where the partial charge of this atom is changed by -0.35 for monogermene dissociation and by -0.60 e for methane. The residues of methane and monogermene and the abstracted hydrogen atoms show combined adsorption energies between -4.71 eV and -4.73 eV.

The reaction of monosilane at this site lead to a different behaviour as for the other molecules. After the dissociation the single hydrogen and the silyl residue are bound to different aluminium centers. Like it can be seen in fig. 7 (b-c) the interaction of the hydrogen with the aluminium center forces the terminal fluorine atom to translate into the opposite direction of the hydrogen atom. Due to this geometrical change of the aluminium center the terminal fluorine becomes bridging to the neighbored aluminium center, which carries the silyl residue. Due to these changes the left aluminium center (see fig. 7 (d)) is rotated to the upper left by 19 ° and stays fivefold coordinated. Therefore also the bridged chlorine atom is rotated upwards. The second aluminium center accept the terminal fluorine and is therefore sixfold coordinated at the end of the reaction.

The Al-H distance is 1.57 Å and the Si-F distance shows a length of 1.7 Å where the partial charges are changed by +0.2 e for the silicium atom. Due to the rearrangement of the surface the combined adsorption energy of the silyl residue and the abstracted hydrogen is increased to -5.73 eV.

In summary, the chlorine substitution on bridge position has only minor effects on the C-H and Ge-H activation in methane and germane, but it can induce a structural change for the Si-H activation in silane, so that this is an exothermic reaction, but with a high activation energy.

4.3. terminal chlorinated surfaces

The following step of the study is the change of the chlorination position to the terminal position, which was found to be reasonable for the fourfold and the fivefold coordinated aluminium centers.[33] It can be seen in fig. 9 that the bond activation reactions of the test molecules at the fourfold coordinated aluminium centers show exothermic behaviour with low activation energies, where the fivefold coordinated centers show endothermic reaction energies.

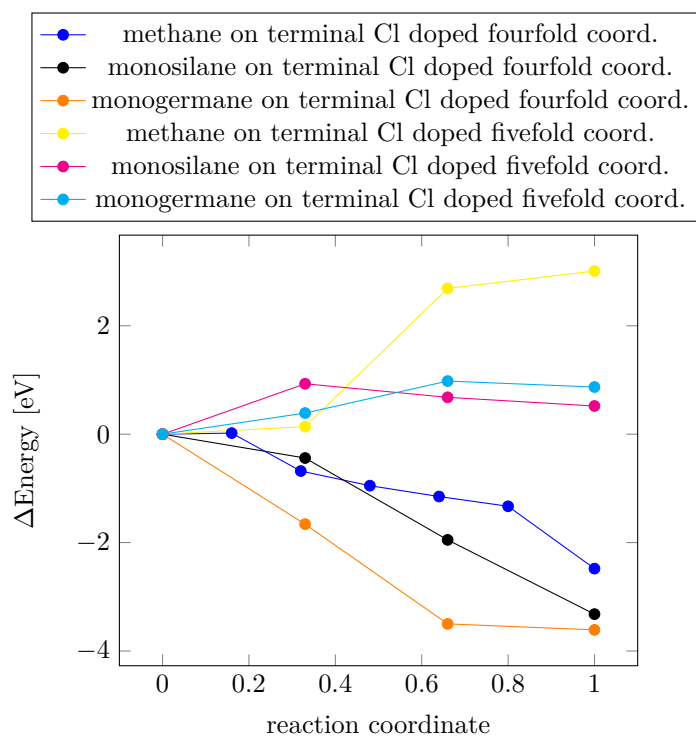


Figure 9: Energetical reaction path way for activating C-H, Si-H and Ge-H bond of methane, isobutane, monosilane, trimethylsilane and monogermene on terminal Cl doped α -AlF₃-(0110) and -(1120) surfaces. The energy of the adsorbed molecules was set to zero for the individual reactions. (PBE-D3(BJ))

At first the dissociation reaction of methane at the terminal chlorinated fourfold coordinated centers, which was not possible for the unchlorinated centers, were investigated. The obtained nudged elastic band of the C-H activation reaction of methane can be seen in fig. 10.

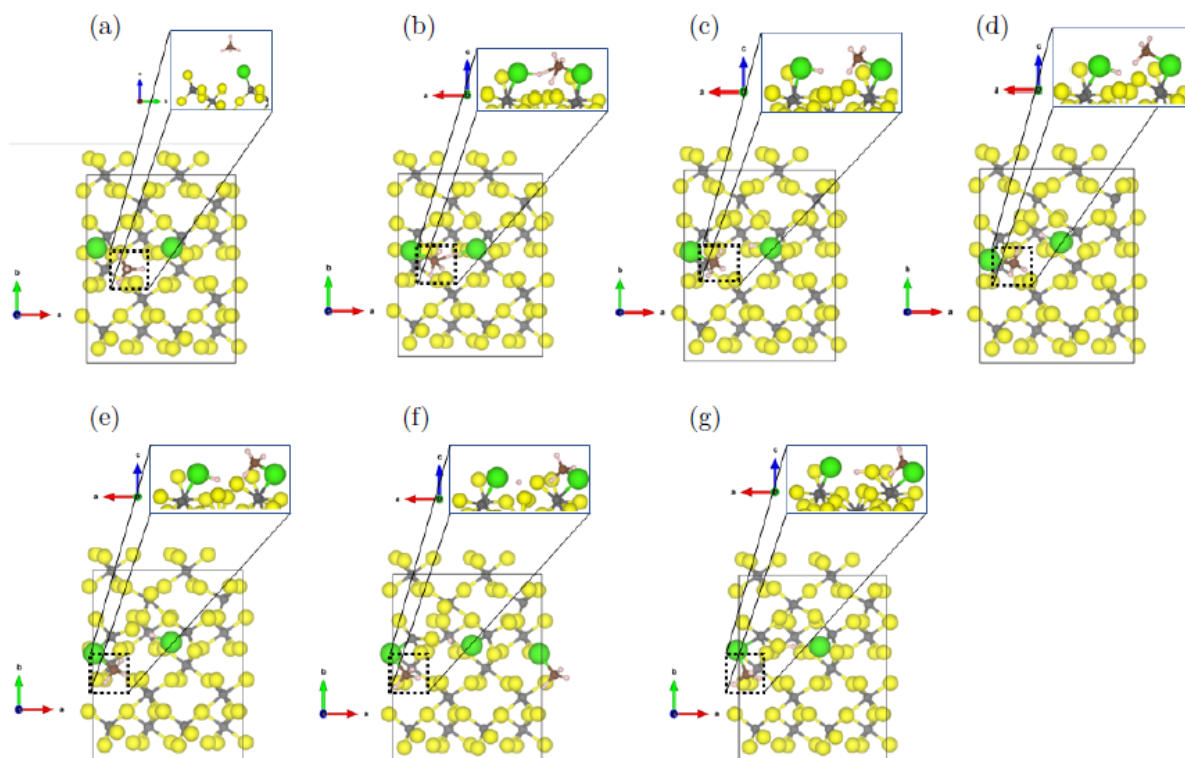


Figure 10: Optimized reaction path way for activating C-H bond of methane at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

At first, the methane molecule is physisorbed (adsorption energy of -0.07 eV) at the surface. After the C-H bond activation the CH_3 residue is bound to a terminal chlorine atom on the surface. The corresponding hydrogen atom is bound between a fluorine and the second chlorine atom. In this state both products of the dissociation show a combined adsorption energy of -9.40 eV. The reaction itself shows an early and with 0.02 eV energetical low transition state, where the methane molecule is caught between the two chlorine atoms on the 2×1 surface cell. Like it can be seen in Fig. 10 (b) the methane molecule is acting like a bridge between the surface atoms, where the hydrogen atom, which will be abstracted, is interacting with one chlorine atom and the central carbon atom with the second chlorine. The carbon atom of the transition state shows a change of the partial Bader charge of -0.2 e, the hydrogen facing the chlorine atom of $+0.5$ e and the other three hydrogen atoms of $+0.2$ e. In the next steps the bond between the hydrogen and the carbon atom is broken and the hydrogen atom and the CH_3 residue are moving to their final positions. While the hydrogen atom is separated from the carbon, it is caught between the chlorine atom and a bridged fluorine atom near the surface. Due to the interaction the bridged fluorine atom becomes terminal and is moving towards the hydrogen atom. Due to the followed reconstruction of the surface the empty fluorine position between the neighbored aluminium centers is filled by a terminal fluorine of the neighbored aluminium center. Due to the reconstruction the chlorinated aluminium center, where the CH_3 residue is located, is changing from fourfold coordinated to fivefold coordinated. The additional fluorine atom is coming from a neighbored aluminium center, which is initially sixfold coordinated and afterwards fivefold coordinated. The reconstruction also leads to a rotation by 27° of the chlorinated aluminium center which is interacting with the methyl residue. After the reaction the CH_3 residue shows a

C-Cl bond length of 1.83 Å and the single hydrogen atom shows bond distances of 1.02 Å to the fluorine and of 1.78 Å to the chlorine atom, with a partial charge change of the single hydrogen of +0.8 e. The structure and partial charges of the methyl residue are similar to the other investigated structures.

In summary, terminal chlorinated fourfold aluminium sites yield a nearly barrierless, quite strong exothermic reaction for the C-H dissociation of methane.

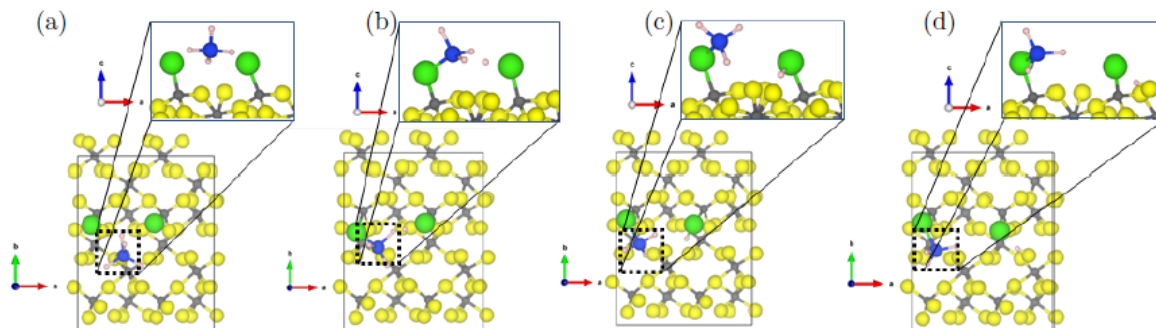


Figure 11: Optimized reaction path way for activating Si-H bond of monosilane at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

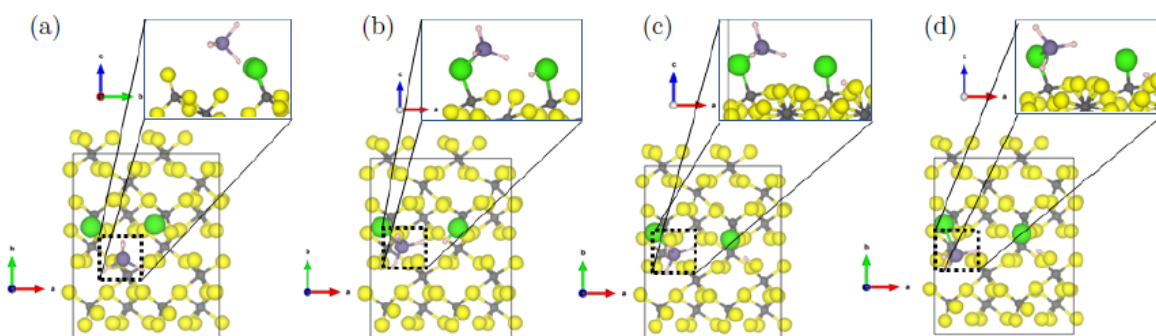


Figure 12: Optimized reaction path way for activating Ge-H bond of monogermane at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

When investigating the interaction between monosilane (see fig. 11) or monogermane (see fig. 12) at the fourfold coordinated aluminium centers with terminal chlorination it can be seen, that the structures and the behaviour of these molecules are quite similar to methane. The adsorption energies of the molecules are -0.60 eV for monosilane and of -0.34 eV for monogermane. The silane and the germane show three Si-H or Ge-H bonds with the same behaviour like in the free molecule, where the surface facing Si-H or Ge-H bond shows elongation of 0.04 Å for monosilane and 0.11 Å for the monogermane. Additionally the geometry of the adsorbed monosilane is distorted, where the angle between the hydrogen atom on the top of the molecule and the surface facing hydrogen atom is changed from 107 ° to 81 °. Due to this distortion the central silicium atom can weakly interact with a surface fluorine atom with a distance of 2.46 Å, which increases the adsorption energy. The dissociated products of the bond activation reaction show similar structures as in the previous cases (see fig. 10), where the residue of the silane and germane is bound to one of the terminal chlorine atoms and the corresponding hydrogen atom is bound between the second chlorine atom and a fluorine atom of the surface structure. Due

to this structure the combined adsorption energies of the dissociated products are increased to -9.43 eV for monosilane and to -9.10 eV for monogermane. Therefore the product structures show Si-Cl distances of 2.24 Å and Ge-Cl distances of 2.38 Å. For dissociated monosilane and monogermane the H-F and H-Cl distances of the hydrogen atom are 0.98 Å and 2.00 Å respectively. The Si-H and Ge-H bond distances of the residues are equal to the bonds of the free molecule.

The dissociation itself is quite similar between the silane and the germane. Where the methane is showing an early transition state, the dissociation of the silane and germane proceeds barrier free. Additionally no reconstruction of the aluminium centers like in fig 10 can be observed for both molecules. This can be explained by the greater size of the central atoms of monosilane and monogermane, which makes it impossible to undergo an structure of this compactness like the transition state of methane. Especially the structure of monosilane in fig. 11 (b) is similar to the transition point of the dissociation of methane (see fig. 10 (b)) Therefore the silyl residue takes a position between both chlorine atoms and interacts explicitly with one chlorine atom and the later single hydrogen atom. Because of the increased size of the silicium atom in comparison to the carbon, the silicium atom is further away from the chlorine as the carbon atom. At this point the later single hydrogen is interacting with another hydrogen atom of the silyl residue and the second chlorine atom, which are negatively charged, with distances of 1.02 Å and 1.51 Å, where the partial charge of this hydrogen atom is changed by +0.8 e. For the dissociation of monogermane this intermediate step could not be visualized by the nudged elastic band due to the higher driving force of the reaction. Due to these changes to the intermediate structures no reconstruction like for the methane dissociation can be observed.

In the next step the coordination number of the active centers are changed from fourfold to fivefold under the usage of the terminal chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. For these surface structures similar interactions as for the unchlorinated fivefold coordinated centers can be observed, where the molecules are avoiding the terminal chlorine atom. Also the adsorption energies are very similar, -0.15 eV for methane and -0.44 for silane and germane.

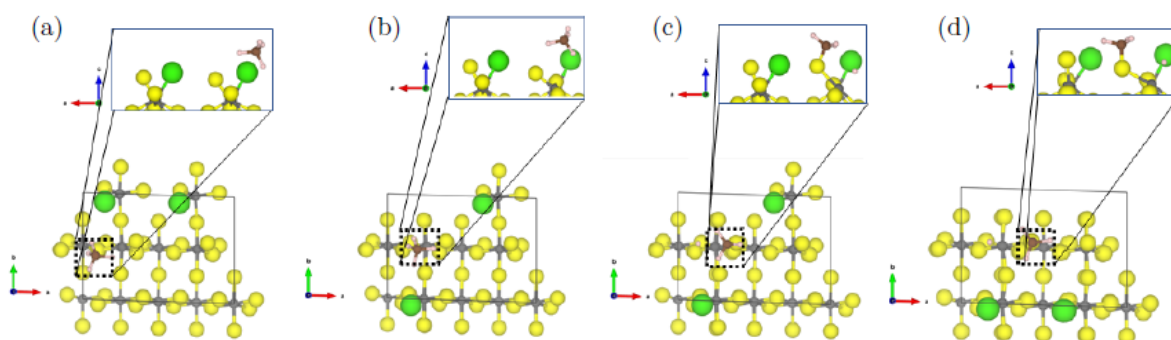


Figure 13: Reaction path way for activating C-H bond of methane at terminal chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

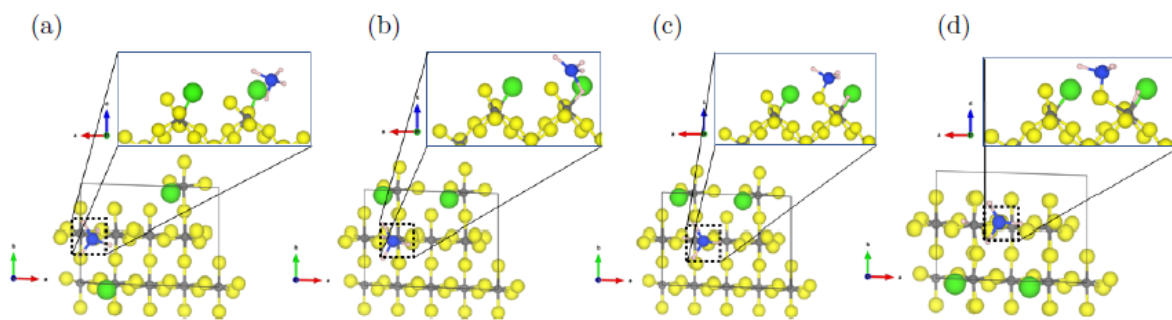


Figure 14: Reaction path way for activating Si-H bond of monosilane at terminal chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

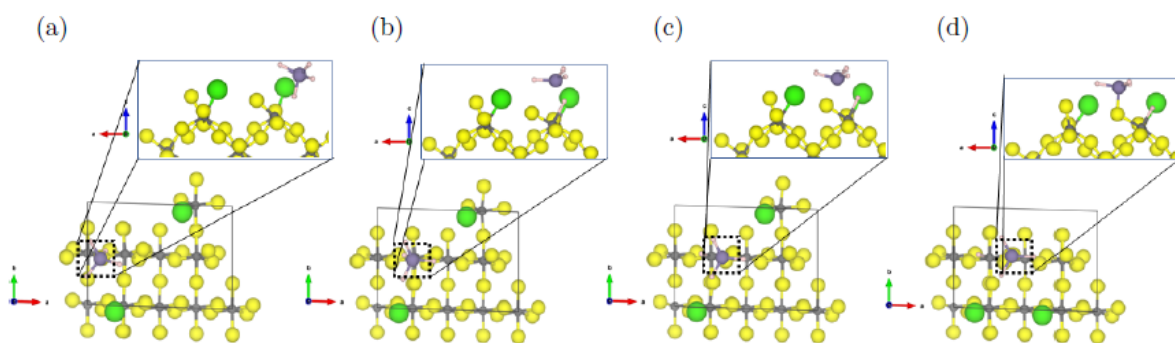


Figure 15: Reaction path way for activating Ge-H bond of monogermene at terminal chlorinated fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

The process of the dissociation reactions is similar to the reactions on the unchlorinated surface. In all three reactions the residues of methane, monosilane and monogermene are bound to the same aluminium center as the single hydrogen atom. For the dissociated methane the C-F distance of the methyl residue is 1.46 Å where the partial charges changed by +0.05 e for the carbon atom and by +0.1 e for the three associated hydrogen atoms. For the monosilane a Si-F distance of 1.69 Å and for monogermene a Ge-F distance of 1.88 Å is observed. For all three reactions the single hydrogen atom shows a Al-H distance of 1.58 Å where the partial charge changes by -0.6 e. The dissociation products show combined adsorption energies of -4.62 eV for methane, -5.43 eV for monosilane and -4.68 eV for monogermene. The overall reaction is highly endothermic and continuously uphill for methane (3.01 eV) and slightly endothermic for silane (0.52 eV) and germane (0.87 eV), with activation energies of 0.93 eV for monosilane and 0.98 eV for monogermene.

4.4. Investigation of higher Alkanes, Silanes and Germanes

Regarding all results for the different adsorption sites, only the fourfold coordinated site yield exothermic dissociation reactions with low energetical barriers. This structural motif is used to investigate the hydrogen activation reaction for higher alkanes, silanes and germanes, by selecting isobutane, trimethylsilane and trimethylgermane.

Isobutane and trimethylsilane (see fig. 17 and 18) adsorb with similar adsorption energies as methane and monosilane. The trimethylgermane at this site is not stable. Due to the weaker Ge-H bond the structure of the undissociated trimethylgermane at these sites can not be obtained. The interaction between the molecule and the surface yields directly to the $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ residue, which is bound to a terminal chlorine atom and the almost freely translating hydrogen atom on the surface (see fig. 16). In the $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ residue the germanium atom changes its partial charge by +0.1 e and the abstracted hydrogen by +0.6 e compared to the trimethylgermane. The dissociation show a reaction energy of -4.25 eV, when referred to the summed energy of the free molecule and the surface structure at their energetical minimums.

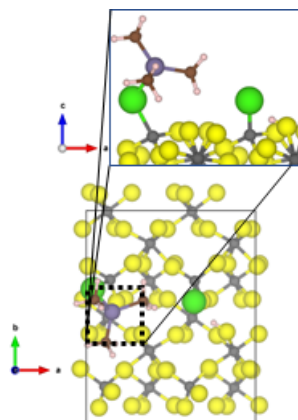


Figure 16: Optimized structure of trimethylgermane at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers with dissociated Ge-H bond. (PBE-D3(BJ))

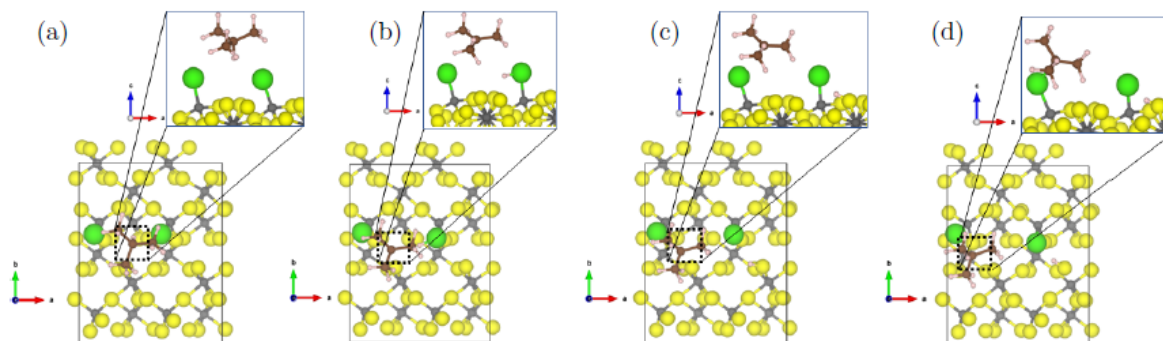


Figure 17: Optimized reaction path way for activating C-H bond of isobutane at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

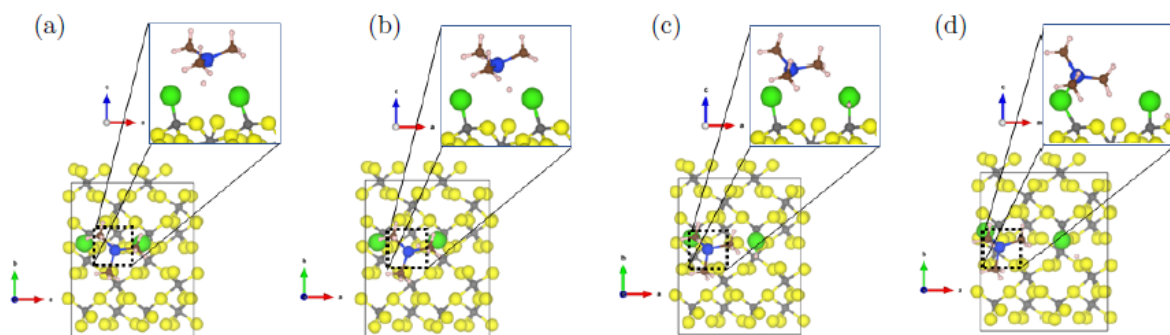


Figure 18: Optimized reaction path way for activating Si-H bond of trimethylsilane on Cl doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface. (PBE-D3(BJ))

In contrast to the barrierless dissociation of trimethylgermane the isobutane and trimethylsilane need some activation energy to break the desired bonds.

The dissociation reaction of the C-H bond at the central carbon atom of isobutane shows a transition state in fig. 17 (b) with an activation energy of 0.6 eV, where the C-H bond is already broken and the hydrogen atom is translated to the chlorine atom. The organic residue is just slightly translated to the other chlorine atom at the surface. At the end of the reaction the positions of the residue and the single hydrogen are similar to the positions of the dissociation products of trimethylgermane. The C-Cl distance of the organic residue after the reaction is 2.41 Å. The C-C and C-H bond distances of the residue are similar to the distances of the free molecule.

The dissociation of the Si-H bond of trimethylsilane shows also an early transition state with an activation energy of 0.18 eV, where the Si-H bond is broken (see fig. 18 (b)). The hydrogen atom take a position between the silicium atom of the residue and one of the terminal chlorine atoms. Afterwards the residue is translated in the opposite direction to the second terminal chlorine atom of the surface with a Si-Cl distance of 2.28 Å. The Si-C and C-H bond distances are equal to the free molecule. During the dissociation of isobutane and trimethylsilane only the partial charge of the abstracted hydrogen atom is changed by +0.6 e.

In fig. 19 it can be seen, that all reactions need low activation energies under 1 eV with early transition states where reaction energies between -2.5 and -3.9 eV are gained. The adsorbed molecules show physisorption for methane, monogermene and isobutane, where monosilane, trimethylsilane and especially trimethylgermane are chemisorbed on the surface.

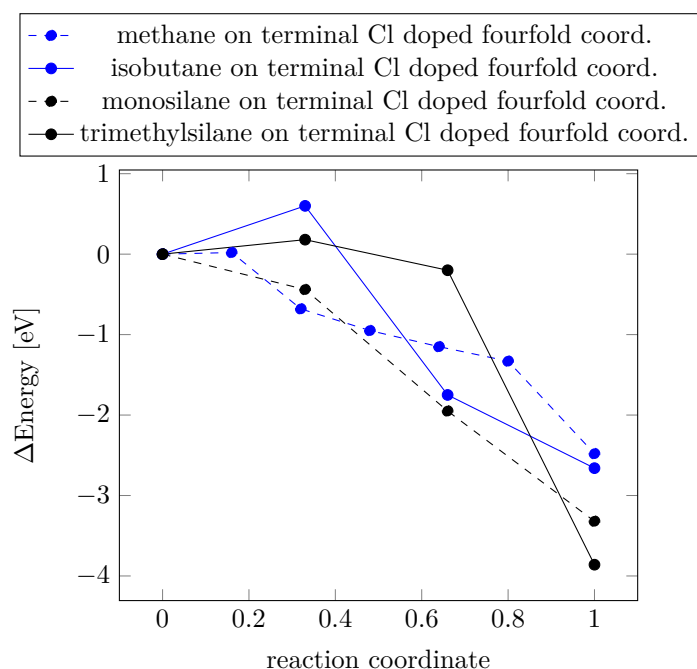


Figure 19: Energetical reaction path way for activating C-H, Si-H and Ge-H bond of methane, isobutane, monosilane and trimethylsilane on terminal Cl doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surfaces. The energy of the adsorbed molecules was set to zero for the individual reactions. (PBE-D3(BJ))

In a last step of the investigation the complexity of the molecules was increased to triethylsilane and triethylgermane to gain knowledge about their adsorption behaviour on chlorinated aluminiumfluoride surfaces. These two molecules are used to increase the catalytic activity of ACF and high surface AlF₃ by acting as hydrogen sources in hydrofluorination reactions.[24, 32, 72, 73] For comparison also isopentane is investigated.

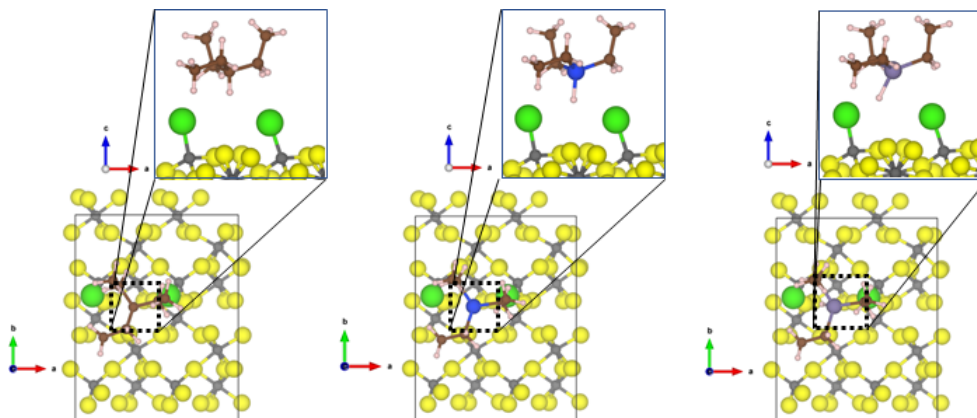


Figure 20: Optimized structure of isobutane (left), triethylsilane (middle) and triethylgermane (right) at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

The adsorption energies of the molecules are in the same range as for the smaller analogs, -0.26 eV for isopentane, -0.46 eV for triethylsilane and -0.51 eV for triethylgermane.

The structures of adsorbed isopentane, trimethylsilane and -germane show C-C bond distances of 1.52 Å in the residues, where the C-H bonds show equal length of 1.09 Å. The C-C bond between the central carbon atom to the residues in isobutane show a distance of 1.61 Å. The triethylsilane and -germane show similar Si/Ge-C

bond distances like the trimethylsilane and -germane. In case of the triethylgermane a slightly longer Ge-H bond distance of 1.66 Å compared to the trimethylgermane can be observed. For isobutane and triethylsilane the C/Si-H distances are equal to the structures of isopentane and trimethylsilane. Due to the interactions of the hydrogen atoms at the central atom of the molecules the shortest distances to the terminal chlorine atoms were found to be 2.76 Å for isobutane, 2.61 Å for triethylsilane and 2.03 Å for the triethylgermane. Due to the interaction of the hydrogen atoms bound to the Si/Ge with the terminal chlorine atoms these bonds are slightly directed to the chlorine atom and in addition the Ge-H bond shows a small elongation of the bond length. Due to the similar structural motifs found for the ethyl analogs, it is assumed that the activation energy is in a similar range as for the methyl derivatives. This fits to the experimental results of Meißner et al.[32], where it is reported that triethylsilane and -germane are easily immobilized at the surface of the ACF catalyst up to a coverage of 55 % of the active sites. It is suggested, that this immobilization is due to hydrogen abstraction.

5. Conclusion

The adsorption structures and reaction pathways of alkanes, silanes and germans at four- and fivefold coordinated aluminium centers of α -AlF₃ surfaces and their chlorinated analoga have been calculated and the corresponding energies have been predicted. It is shown, that the terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers lead to exothermic dissociation reactions of the small molecules where fivefold coordinated centers show mainly endothermic reactions. The highest gain of reaction energy is reached by the activation of the Si-H bond in trimethylsilane with an reaction energy of -3.86 eV, followed by the dissociation reaction of monogermane with an reaction energy of -3.61 eV. There are several dissociation reactions at these aluminium centers which show a barrierless behaviour like the dissociations of methane, monogermane and especially trimethylgermane. This indicates strong activity of the active sites of the model catalyst, which is also observed in the real system. All dissociation reactions at the fivefold coordinated aluminium sites, except the dissociation of monosilane on the bridged chlorinated fivefold coordinated aluminium center, show reaction energies between +0.52 eV and +3.29 eV, where the reaction energies for methane are the highest. In contrast to the terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium sites, all reactions at the fivefold coordinated sites show high activation energies between +0.77 eV and +3.45 eV, which should lead to kinetic hindrance of most of these reactions. By comparing the activation and reaction energies of the fivefold coordinated centers with different chlorination positions, it can be summarized that the chlorinated aluminium centers behave better in terms of the dissociation reactions of monosilane and monogermane than the unchlorinated centers.

The behaviour of the molecules at the different coordinated aluminium centers lead to the assumption of an combined effect of the atomical and electronical structure around of the surfaces driven by the presence and the position of surface near chlorine substitutions, where the terminal chlorinated centers show better catalytic activity.

Author Contributions: Conceptualization, B.P.; methodology, B.P. and C.B.; software, C.B.; validation, B.P. and C.B.; formal analysis, C.B.; investigation, C.B.; resources, B.P.; data curation, C.B.; writing—original draft preparation, C.B.; writing—review and editing, B.P. and C.B.; visualization, C.B.; supervision, B.P.; project

administration, B.P.; funding acquisition, B.P.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments: This project was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) Project-ID 387284271 SFB 1349. Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Projektnummer 387284271 – SFB 1349. Additionally, we thank the North-German Supercomputing Alliance (Norddeutscher Verbund zur Förderung des Hoch- und Höchstleistungsrechnens HLRN) and the Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (ZEDAT) at the Freie Universität Berlin for computational resources.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

ACF	aluminiumchlorofluoride
D3-BJ	D3 dispersion correction with Becke-Johnson damping
DFT	density functional theory
HS-AlF ₃	“high-surface” aluminiumtrifluoride
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof functional
VASP	Vienna ab initio simulation package

References

- [1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft, 1997, ISBN=3-527-29288-8.
- [2] E. Gallei, E. Schwab, Development of technical catalysts, Catalysis Today 51 (3) (1999) 535 – 546. doi:10.1016/S0920-5861(99)00039-5.
- [3] D. J. Pollard, J. M. Woodley, Biocatalysis for pharmaceutical intermediates: the future is now, Trends in Biotechnology 25 (2) (2007) 66 – 73. doi:10.1016/j.tibtech.2006.12.005.
- [4] N. Rahimi, R. Karimzadeh, Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review, Applied Catalysis A: General 398 (1) (2011) 1 – 17. doi:10.1016/j.apcata.2011.03.009.
- [5] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, ‘Click’ Chemistry in Polymer and Material Science: An Update, Macromolecular Rapid Communications 29 (12-13) (2008) 952–981. doi:10.1002/marc.200800089.
- [6] S. Santoro, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, L. Vaccaro, Heterogeneous catalytic approaches in C–H activation reactions, Green Chem. 18 (2016) 3471–3493. doi:10.1039/C6GC00385K.

- [7] A. Corma, H. García, Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Chemical Reviews* 103 (11) (2003) 4307–4366. doi:10.1021/cr030680z.
- [8] J. Ruan, O. Saidi, J. A. Iggo, J. Xiao, Direct acylation of aryl bromides with aldehydes by palladium catalysis, *Journal of the American Chemical Society* 130 (32) (2008) 10510–10511. doi:10.1021/ja804351z.
- [9] L. Djakovitch, V. Dufaud, R. Zaidi, Heterogeneous Palladium Catalysts Applied to the Synthesis of 2- and 2,3-Functionalised Indoles, *Advanced Synthesis & Catalysis* 348 (6) (2006) 715–724. doi:10.1002/adsc.200505283.
- [10] P. Dixneuf, Early Steps of Homogeneous Catalysis in Rennes: Carbon Dioxide Incorporation, Alkyne Activation and Ruthenium Catalysis, *Catalysis Letter* 145 (2015) 360–372. doi:10.1007/s10562-014-1444-9.
- [11] H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, Recyclable solid ruthenium catalysts for the direct arylation of aromatic c-h bonds, *Chemistry – A European Journal* 16 (14) (2010) 4186–4189. doi:10.1002/chem.200903564.
- [12] J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, Half-Sandwich Iridium Complexes for Homogeneous Water-Oxidation Catalysis, *Journal of the American Chemical Society* 132 (45) (2010) 16017–16029. doi:10.1021/ja104775j.
- [13] G. E. M. Crisenza, O. O. Sokolova, J. F. Bower, Branch-Selective Alkene Hydroarylation by Cooperative Destabilization: Iridium-Catalyzed ortho-Alkylation of Acetanilides, *Angewandte Chemie* 127 (49) (2015) 15079–15083. doi:10.1002/ange.201506581.
- [14] E. Y. Lee, J. Park, Recyclable Copper Catalyst for meta-Selective C-H Bond Arylation, *ChemCatChem* 3 (7) (2011) 1127–1129. doi:10.1002/cctc.201100072.
- [15] K. Kohno, J.-C. Choi, Y. Ohshima, H. Yasuda, T. Sakakura, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide Catalyzed by Titanium Alkoxides with Polyether-type Ligands, *ChemSusChem* 1 (3) (2008) 186–188. doi:10.1002/cssc.200700113.
- [16] N. Nakamura, Y. Tajima, K. Sakai, Direct Phenylation of Isoxazoles Using Palladium Catalysts. Synthesis of 4-Phenylmuscimol, *Heterocycles* (1982) 235–245.
- [17] T. Baldwin, R. Burch*, Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts, *Applied Catalysis* 66 (1) (1990) 337 – 358. doi:10.1016/S0166-9834(00)81648-6.
- [18] A. Yusuf, C. Snape, J. He, H. Xu, C. Liu, M. Zhao, G. Z. Chen, B. Tang, C. Wang, J. Wang, S. N. Behera, Advances on transition metal oxides catalysts for formaldehyde oxidation: A review, *Catalysis Reviews* 59 (3) (2017) 189–233. doi:10.1080/01614940.2017.1342476.
- [19] J. N. Bentley, C. B. Caputo, Catalytic Hydroarylation of Alkenes with Phenols using $B(C_6F_5)_3$, *Organometallics* 37 (21) (2018) 3654–3658. doi:10.1021/acs.organomet.8b00621.
- [20] M. Niggemann, N. Bisek, Calcium-Catalyzed Hydroarylation of Alkenes at Room Temperature, *Chemistry – A European Journal* 16 (37) (2010) 11246–11249. doi:10.1002/chem.201001375.

- [21] E. Kemnitz, D.-H. Menz, Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts, *Progress in Solid State Chemistry* 26 (2) (1998) 97 – 153. doi:10.1016/S0079-6786(98)00003-X.
- [22] T. Krahl, Amorphes Aluminiumchlorofluorid und -bromofluorid - die stärksten bekannten festen Lewis-Säuren, Ph.D. thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I (2005). doi:10.18452/15384.
- [23] M.-C. Kervarec, C. P. Marshall, T. Braun, E. Kemnitz, Selective dehydrofluorination of 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane (HCFC-244bb) to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HFO-1233xf) using nanoscopic aluminium fluoride catalysts at mild conditions, *Journal of Fluorine Chemistry* 221 (2019) 61 – 65. doi:https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.04.001.
- [24] G. Meißner, K. Kretschmar, T. Braun, E. Kemnitz, Consecutive Transformations of Tetrafluoropropenes: Hydrogermylation and Catalytic C-F Activation Steps at a Lewis Acidic Aluminum Fluoride, *Ang. Chem. Int. Ed.* 56 (51) 16338–16341. doi:10.1002/anie.201707759.
- [25] S. Rüdiger, E. Kemnitz, The fluorolytic sol-gel route to metal fluorides—a versatile process opening a variety of application fields, *Dalton Trans.* (2008) 1117–1127doi:10.1039/B716483A.
- [26] E. Kemnitz, Nanoscale metal fluorides: a new class of heterogeneous catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 786–806. doi:10.1039/C4CY01397B.
- [27] M. Nickkho-Amiry, G. Eltanany, S. Wuttke, S. Rüdiger, E. Kemnitz, J. M. Winfield, A comparative study of surface acidity in the amorphous, high surface area solids, aluminium fluoride, magnesium fluoride and magnesium fluoride containing iron(III) or aluminium(III) fluorides, *J. Fluorine Chem.* 129 (5) (2008) 366 – 375. doi:10.1016/j.jfluchem.2008.01.017.
- [28] S. Rüdiger, U. Groß, E. Kemnitz, Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides, *J. Fluorine Chem.* 128 (4) (2007) 353 – 368, advances in Inorganic Fluorine Chemistry. doi:10.1016/j.jfluchem.2006.11.006.
- [29] J. Noack, L. Schmidt, H.-J. Gläsel, M. Bauer, E. Kemnitz, Inorganic-organic nanocomposites based on sol-gel derived magnesium fluoride, *Nanoscale* 3 (2011) 4774–4779. doi:10.1039/C1NR10843C.
- [30] B. Calvo, J. Wuttke, T. Braun, E. Kemnitz, Heterogeneous Catalytic Hydroarylation of Olefins at a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride, *ChemCatChem* 8 (11) (2016) 1945–1950. doi:10.1002/cctc.201600257.
- [31] B. Calvo, T. Braun, E. Kemnitz, Hydrogen/Deuterium-Exchange Reactions of Methane with Aromatics and Cyclohexane Catalyzed by a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride, *ChemCatChem* 10 (2) (2018) 403–406. doi:10.1002/cctc.201701327.
- [32] G. Meißner, D. Dirican, C. Jäger, T. Braun, E. Kemnitz, Et₃GeH versus Et₃SiH: controlling reaction pathways in catalytic C–F bond activations at a nanoscopic aluminum chlorofluoride, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3348–3354. doi:10.1039/C7CY00845G.

- [33] R. Pandharkar, C. Becker, J. H. Budau, Z. Kaawar, B. Paulus, A Computational Study of AlF_3 and ACF Surfaces, *Inorganics* 6 (4) (2018). doi:10.3390/inorganics6040124.
- [34] C. Becker, T. Braun, B. Paulus, Determining the Lewis acidity of AlF_3 and Cl-doped $\alpha\text{-AlF}_3$ surfaces by adsorption of CO and NH_3 - a theoretical Study, *Surfaces* (2021).
- [35] C. L. Bailey, A. Wander, S. Mukhopadhyay, B. G. Searle, N. M. Harrison, Characterization of Lewis acid sites on the (100) surface of $\beta\text{-AlF}_3$: Ab initio calculations of NH_3 adsorption, *J. Phys. Chem.* 128 (22) (2008) 224703. doi:10.1063/1.2933523.
- [36] C. L. Bailey, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, First principles characterisation of aluminium trifluoride catalysts, *Journal of Physics: Conference Series* 117 (2008) 012004. doi:10.1088/1742-6596/117/1/012004.
- [37] C. L. Bailey, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, Structure and Stability of $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (12) (2009) 4976–4983. doi:10.1021/jp810719h.
- [38] C. L. Bailey, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, J. M. Carr, N. M. Harrison, Reactivity of the $\beta\text{-AlF}_3(100)$ surface: defects, fluorine mobility and catalysis of the CCl_2F_2 dismutation reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6124–6134. doi:10.1039/B920542J.
- [39] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
- [40] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [41] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Science* 6 (1) (1996) 15 – 50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [42] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [44] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [45] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [46] J. Wirth, J. Schacht, P. Saalfrank, B. Paulus, Fluorination of the Hydroxylated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) and Its Implications for Water Adsorption: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. C* 120 (18) (2016) 9713–9718. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10975.

- [47] J. H. Budau, B. Paulus, K. G. Steenbergen, Theoretical investigation of the crystal structure of AlOF, *Chem. Phys.* 491 (2017) 112 – 117. doi:10.1016/j.chemphys.2017.05.004.
- [48] X. Li, J. Paier, J. Sauer, F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barcelo, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Surface Termination of Fe₃O₄(111) Films Studied by CO Adsorption Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B* 122 (2) (2018) 527–533, pMID: 28621937. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04228.
- [49] M. Vandichel, S. Biswas, K. Leus, J. Paier, J. e. a. Sauer, Catalytic Performance of Vanadium MIL-47 and Linker-Substituted Variants in the Oxidation of Cyclohexene: A Combined Theoretical and Experimental Approach, *ChemPlusChem* 79 (8) (2014) 1183–1197. doi:10.1002/cplu.201402007.
- [50] Z. Kaawar, C. Müller, B. Paulus, Theoretical investigations of the CO adsorption on ZnF₂ surfaces, *Surface Science* 656 (2017) 48 – 53. doi:10.1016/j.susc.2016.06.021.
- [51] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (15) (2010) 154104. doi:10.1063/1.3382344.
- [52] A. D. Becke, E. R. Johnson, A density-functional model of the dispersion interaction, *The Journal of Chemical Physics* 123 (15) (2005) 154101. doi:10.1063/1.2065267.
- [53] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [54] B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, WORLD SCIENTIFIC, 1998, Ch. 16. doi:10.1142/3816.
- [55] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9901–9904. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1329672.
- [56] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9978–9985. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1323224.
- [57] D. Sheppard, et al., Optimization methods for finding minimum energy paths, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 128 (2008) 134106–1 – 134106–10.
- [58] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Condensed Matter* 21 (8) (2009) 84204–84210. doi:10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- [59] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation, *J. Comp. Chem.* 28 (5) (2007) 899–908. doi:10.1002/jcc.20575.
- [60] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comp. Mat. Science* 36 (3) (2006) 354 – 360. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010.

- [61] K. Momma, F. Izumi, It VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Applied Cryst.* 44 (6) (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [62] D. Stevenson, J. Ibers, On the equilibrium C-H distance in methane, *Journal of Chemical Physics* 33 (3) (1960) 762–763. doi:10.1063/1.1731255.
- [63] T. Shimanouchi, Tables of molecular vibrational frequencies, part 1, 1967.
- [64] D. R. Lide, Structure of the Isobutane Molecule; Change of Dipole Moment on Isotopic Substitution, *The Journal of Chemical Physics* 33 (5) (1960) 1519–1522. doi:10.1063/1.1731435.
- [65] J. C. Evans, H. J. Bernstein, The vibrational spectra of isobutane and isobutane-d₁, *Canadian Journal of Chemistry* 34 (8) (1956) 1037–1045. doi:10.1139/v56-137.
- [66] D. R. J. Boyd, Infrared Spectrum of Trideuterosilane and the Structure of the Silane Molecule, *The Journal of Chemical Physics* 23 (5) (1955) 922–926. doi:10.1063/1.1742148.
- [67] T. Shimanouchi, Molecular Vibrational Frequencies, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, retrieved November 10, 2020. doi:10.18434/T4D303.
- [68] K. Kuchitsu, Structure of Free Polyatomic Molecules - Basic Data, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. doi:10.1007/978-3-642-45748-7.
- [69] G. Grzybowski, A. V. G. Chizmeshya, C. Senaratne, J. Menendez, J. Kouvetakis, Fundamental experimental and theoretical aspects of high-order Ge-hydride chemistry for versatile low-temperature Ge-based materials fabrication, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 5223–5234. doi:10.1039/C3TC30865K.
- [70] A. Coats, D. McKean, D. Steele, Infrared intensities of ν_3 and ν_4 in SiH₄, GeH₄ and SnH₄, *Journal of Molecular Structure* 320 (1994) 269 – 280. doi:https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)07974-9.
- [71] J. E. Griffiths, Infrared Spectra of Methylgermane, Methyl-d₃-Germane, and Methylgermane-d₃, *The Journal of Chemical Physics* 38 (12) (1963) 2879–2891. doi:10.1063/1.1733616.
- [72] M. Ahrens, G. Scholz, T. Braun, E. Kemnitz, Catalytic Hydrodefluorination of Fluoromethanes at Room Temperature by Silylium-ion-like Surface Species, *Ang. Chem. Int. Ed.* 52 (20) 5328–5332. doi:10.1002/anie.201300608.
- [73] M. Feist, M. Ahrens, A. Siwek, T. Braun, E. Kemnitz, Triethylsilane-loaded aluminium chlorofluoride, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 121 (2) (2015) 929–935. doi:10.1007/s10973-015-4479-2.

Supplementary Materials: Activation of C/Si/Ge-H bonds on α -AlF₃ and ACF surfaces

Christian Becker^{*,a}, Beate Paulus^a

^aInstitut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany

Additional Structures

For completeness we show here the missing structures of methane (see fig 1), monosilane (see fig 2) and monogermane (see fig 3) on the α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface.

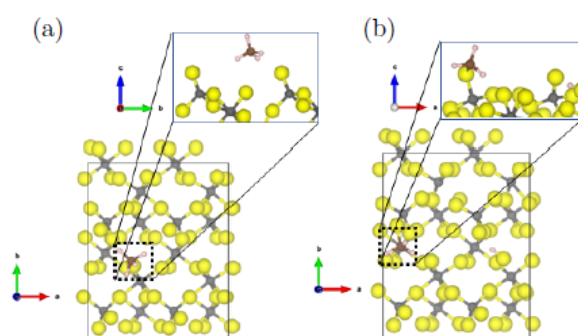


Figure 1: Structure of methane and the dissociation products at the fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

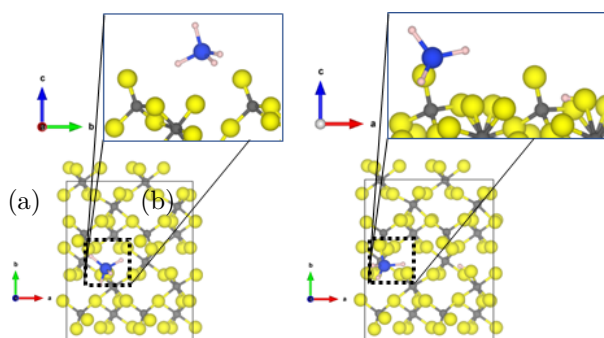


Figure 2: Structure of monosilane and the dissociation products at the fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

*Christian Becker

Email address: c.becker@fu-berlin.de (Christian Becker^{*,a})

URL: www.fu-berlin.de (Christian Becker^{*,a})

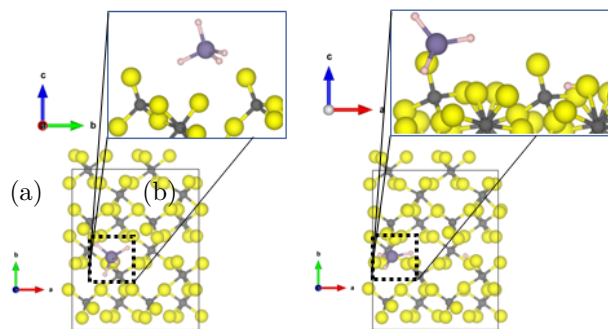


Figure 3: Structure of monogermane and the dissociation products at the fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

Kapitel 7

Modellierung von isotropen Austauschreaktionen

„Investigation of the ACF catalyzed hydrogen exchange reaction between methane and benzene - a theoretical study“

Christian Becker* and Beate Paulus

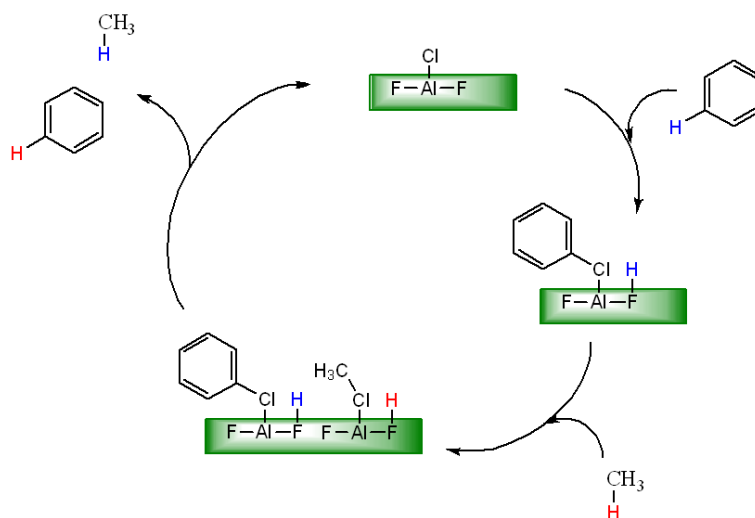


Abbildung 7.1: Graphical Abstract: Modellierung von isotropen Austauschreaktionen

Motiviert durch die Forschungsarbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Braun (HU Berlin) haben Beate Paulus und ich die Idee zu dieser Arbeit konzipiert. Ich verantwortete die Literaturrecherche und führte die quantenchemischen Rechnungen sowie deren Auswertung durch. Ebenso erstellte ich das Manuskript, die „Supporting information“ sowie alle Abbildungen eigenständig. Beate Paulus war an der Analyse der Daten und deren Einordnung sowie der Finalisierung des Manuskripts beteiligt. Ebenso betreute Sie das Projekt in jeder Phase.

Investigation of the ACF catalyzed hydrogen exchange reaction between methane and benzene - a theoretical study

Christian Becker^{*,a}, Beate Paulus^a

^a*Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany*

Abstract

The functionalization of C-H bonds is one of the major topics in organic chemistry but also analytical chemistry benefits from functionalization procedures with isotopic labels for target molecules with e. g. deuterium by H/D exchange reactions. It is known that these exchange reactions can be catalyzed by the highly amorphous ACF catalyst, which requires computational investigations to gain insight into the reaction mechanism. In this study PBE based density functional theory with dispersion correction is used to investigate the hydrogen exchange reaction between methane and benzene at model surfaces for the ACF catalyst with fourfold coordinated aluminium centers based on the α -AlF₃ structure. Therefore the previously presented results of the dissociative adsorption of methane at a model surfaces are extended by the results for the hydrogen abstraction of benzene and the mechanistical steps for the hydrogen exchange between both molecules. These results are summed up to model the overall energetical process of one possible pathway of the exchange reaction. It is shown, that the hydrogen exchange reaction undergoes two transition states with high energetical barriers, which are followed by strong energetical minimums.

Keywords: AlF₃, Cl-doped α -AlF₃, ACF C-H bonds, C-F bonds, Adsorption, DFT calculations, reaction pathway, Nudged elastic band

1. Introduction

The functionalization of C-H bonds in organic molecules plays a central role in organic chemistry since 1894.[1] These functionalizations lead to the formation of C-C[2] bonds and the introduction of different functional groups[3] for a wide variety of applications.[4] Additionally the functionalization procedures can be used to introduce a isotopic label (e.g. deuterium) at the desired compound for the direct application in mass spectrometry analysis.[4] The “hydrogen isotope exchange“ [2, 4–7] is also used to compare different catalytic system in terms of their activity, selectivity and durability.[8, 9] Therefore intrinsic data of the systems, like reaction rates, reaction orders and activation energies, are combined to values, which can be compared between different systems and catalyst types.[10]

The usage of catalytic systems occupy a broad range in chemical industry. In 80 % of these processes heterogeneous catalyst, which occupy a different phase than the educts, are used.[11] There are several catalysts, including ACF[12], which were tested in terms of activity to perform the H/D exchange between methane and

*Christian Becker

Email address: c.becker@fu-berlin.de (Christian Becker^{*,a})

URL: www.fu-berlin.de (Christian Becker^{*,a})

deuterized benzene. ACF names a catalyst based on the chemical formula $\text{AlF}_{3-x}\text{Cl}_x$, with $x=0.08 - 0.30$, and exists only in an amorphous phase and can therefore not be investigated by XRD.[12, 13] Calvo et al.[12] could observe the H/D exchange reaction between methane and benzene under mild conditions with high conversion rates and they proposed a mechanism, where the C-H bond of methane is activated via the direct interaction between molecule and active aluminium side. By applying of inverse-gated NMR the C-H activation of methane could be identified as rate determining step of the exchange reaction.[12]

Due to the lack of detailed structural informations of these active sites theoretical investigations were started, where surface models of $\alpha\text{-AlF}_3$ and their chlorinated variants are gained.[14] For these models different C-H activation reactions were performed to gain more information about the interactions of small alkanes and aluminium centers with different degrees of chlorination.[15] Within this study a highly exothermic and nearly barrierless hydrogen abstraction was found for fourfold coordinated aluminium centers with terminal chlorination. (see fig. 1)

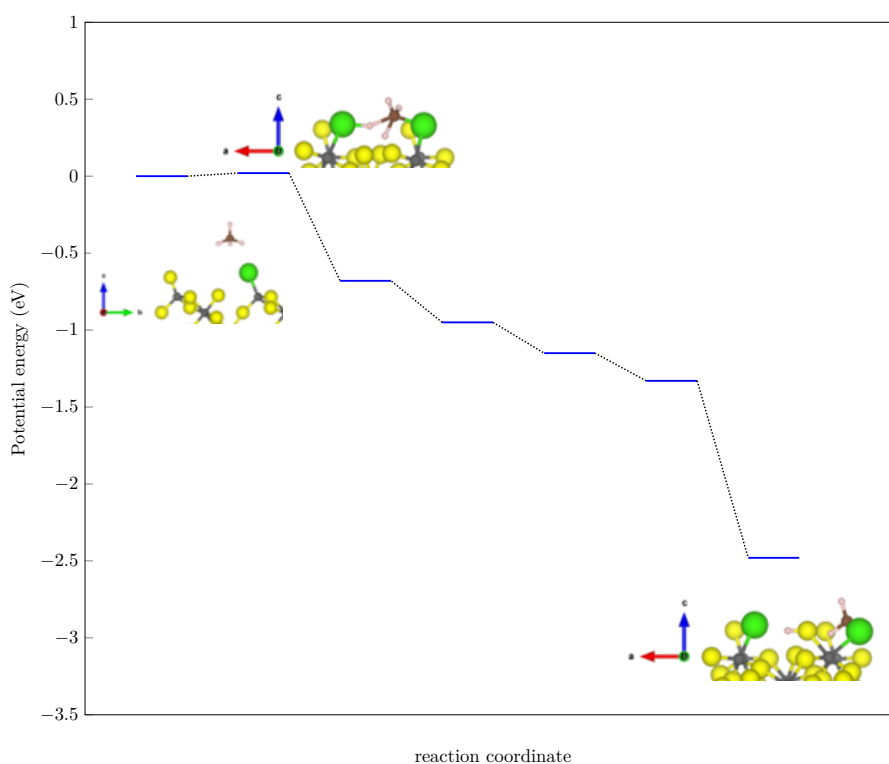


Figure 1: Energetical reaction path way of the dissociative adsorption between of methane at the fourfold coordinated aluminium centers of the Cl doped $\alpha\text{-AlF}_3$ -(0110) surface.[15] (PBE-D3(BJ))

This is due to the rearrangement of the surface fluorine atoms and the corresponding flexibility of the active sites to adapt to the educt. By comparison with the study of Calvo et al.[12] this dissociative adsorption of the methane molecule at the model surface can be considered as initiative step for the isotropic exchange reaction with deuterized benzene. From literature it is known that the bond dissociation energies of the C-H bonds of methane and benzene are quite similar (4.51 eV for methane and 4.41 eV for benzene.[16] Due to this both molecules should behave in a similar way with the active centers of the model catalyst, where only sterical hindrance and the different electronical structure can have an impact on the dissociation reactions. With the

knowledge of the previous investigations we propose a reaction mechanism for the hydrogen exchange reaction between methane and benzene (see fig. 2).

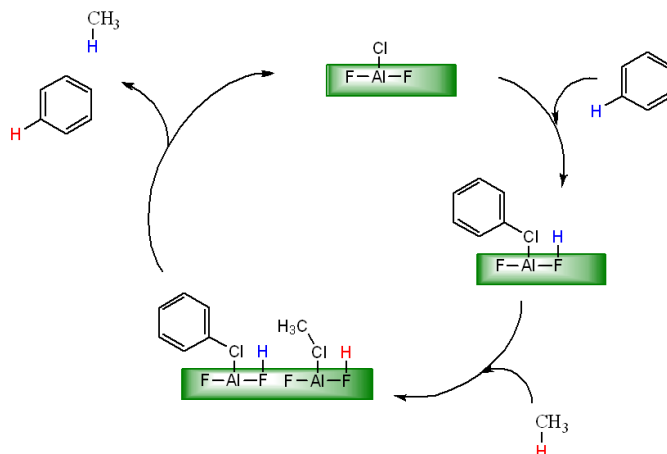


Figure 2: Possible mechanism of the hydrogen exchange reaction between methane and benzene at ACF surfaces.

In this study the missing steps of the whole catalytic cycle is investigated by using the structural model for ACF from [14] and the same computational set-up.

The paper is organized as following. After providing the computational details in Sec. 2, and the models constructed in Sec. 3. In Sec. 4 the first principle results will be presented and discussed. In Sec. 5 the conclusion will be presented.

2. Computational Details

All computations in this work were performed by applying the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [18–21]. Within the VASP code we employed plane wave DFT with the PBE functional [22], together with the projector augmented wave (PAW) potentials [23] and the Γ centered Monkhorst-Pack grid of size $6 \times 6 \times 2$. [24] The plane waves cut-off criteria was set to 600 eV. In various ionic compounds including various metal fluorides PBE yields resonable results. [25–29] Dispersion corrections were included via the D3-method [30] including BJ damping [31]. Also we used the same functionals and computational settings for the evaluation of our surface models in our previous investigation. [14] The van der Waals radius for D3-BJ corrections in the calculations was assigned to be 20 Å by a vacuum size of 25 Å. The convergence criteria for the electronic self-consistent field loop was set to $1 \cdot 10^{-5}$ eV for the first structure optimizations. In addition, we utilized the tetrahedron method with Blöchl corrections [32]. The force and stress tensors were calculated and ions were allowed to relax for a fixed cell shape and volume using the conjugate gradient algorithm. The ionic relaxations were stopped when all forces acting on the ions were below 0.01 eV/Å for structural optimization. The evaluation of the reaction path ways was performed by using the „nudged elastic band“-method implemented in VASP. [33–36] Therefore the spring forces between the images is set to default value and the „climbing image“ is applied. [34] The Bader charge analysis was performed with the charge density grid method. [37–39] VESTA [40] was used for visualization. The calculation of the frequencies were performed by usage of the method of finite differences as implemented in VASP.

To build an atomistic model of the amorphous ACF catalyst, the most stable α -AlF₃ (space group R $\bar{3}c$) surfaces from the previous investigations [14] and their chlorinated variants were used as model surfaces to adsorb methane, benzene and their C-H dissociation products. For the structure optimization, the probe molecules were placed at the fractional coordinates $x=0.5$ and $y=0.5$ of the 3x1 super cell of the chlorinated (01 $\bar{1}$ 0) surface with a distance of 3 Å to the highest surface atom, regardless of whether it was a fluoride or an aluminium ion. The dissociated products were optimized independently from their atomic positions of the originally relaxed molecule on the surface. In a second optimization the original molecule and the dissociation products, which were placed on their relaxed positions in the different halves of the 3x1 surface, were optimized to prepare the calculation of the hydrogen exchange reaction pathway. To lower the computational cost, the six lower layers of the slab were fixed and the upper layers (at least 6 layers) were optimised together with the molecules, including all possible degrees of freedom by “selective dynamics“, as implemented in the VASP code.

For the comparison of the adsorbed to the molecules, the free molecule was calculated without the surface in a vacuum box of the same size as the 1x1 slab, with the same computational settings as the full system. A C-H bond of 1.089 Å was determined for methane, of 1.090 Å for benzene and the C-C bond length in benzene is 1.396 Å (experiment: C-H in methane: 1.102 Å[41], C-H in benzene: 1.101 Å[42], C-C in benzene:1.399 Å[42]) These atomic distances are in good agreement with the experimental data.

To analyse and compare the energetics of the investigated reaction the adsorption energy of the considered reactants is defined as

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+molecule}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{molecule}} \quad (1)$$

and the activation energy as:

$$E_{\text{act}} = E_{\text{transitionstate}} - E_{\text{originalstate}} \quad (2)$$

where all contributions are taken from the relaxed structures.

3. Results

3.1. Dissociative adsorption of benzene at a ACF model surface

As shown in the previous study[15] the fourfold coordinated aluminium centers, both with terminal fluoride and terminal chloride, show high activities in C-H bond activation reactions, were the same surface model is used in this work for the investigation of benzene. For this the surface unit cell is expanded to 3x1 to adapt to the space requirements of the benzene molecule.

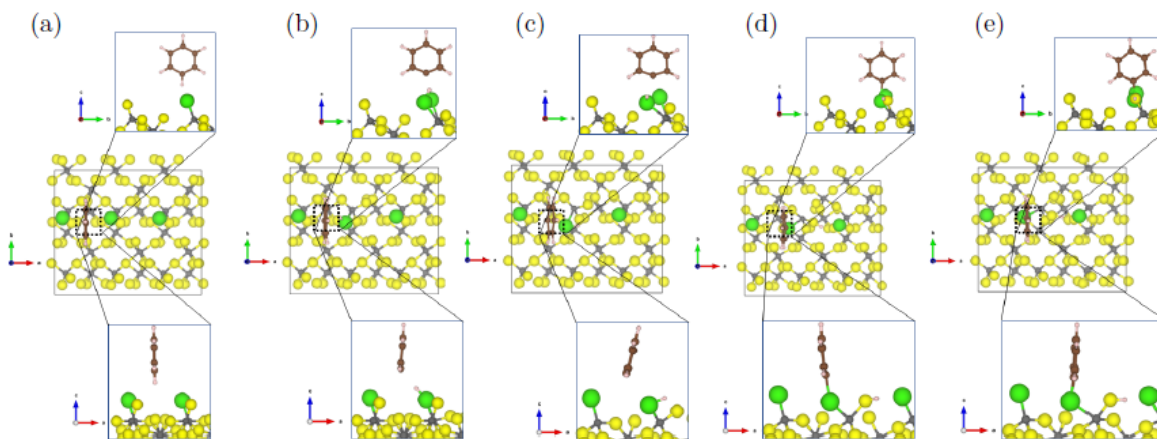


Figure 3: Optimized reaction path way for activating C-H bond of benzene on 2×1 Cl doped α -AlF₃-(0110) surface. (PBE-D3(BJ))

First benzene is adsorbed molecularly with an adsorption energy of -0.65 eV. The C-H and C-C bond lengths are equal to the free molecule. During the activation reaction an early transition point is reached with an activation energy of 2.28 eV (fig. 3 (b)). At this point the bond between the carbon and the hydrogen atom is already broken. The hydrogen atom is bound to the terminal chlorine atom and is directed to the carbon atom. The H-Cl bond distance is 1.31 Å and the atomic distance between hydrogen and carbon is 2.21 Å. In the next steps of the reaction the hydrogen atom is migrating on the surface from the chlorine atom, where it is bound to in fig. 3 (b-e), to the neighbored chlorine atom to the final position. This migration is triggered by the interaction of the phenyl group to the chlorine atom, as the C-Cl bond is formed. At the end of the reaction the reconstruction of the surface took place. Therefore the aluminium center, where the phenyl group is bound to is fivefold coordinated and rotated by around 27° and one terminal fluoride from the neighbored aluminium center is changing to a bridging position. The bader charge analysis do not show any significant changes of the partial charges of the atoms, therefore it can be concluded that the formation of the chemical bonds between phenyl and Cl is the main driving force. The abstracted hydrogen atom is located between a terminal chlorine and a terminal fluoride, where it is positioned nearer to the fluoride. The H-F and H-Cl bond lengths are 1.02 Å and 1.78 Å respectively. The phenyl group is bound to a neighbored terminal Cl atom on the surface with a C-Cl distance of 1.77 Å. The combined adsorption energy of the dissociation products reaches -9.72 eV. During the reaction the electronical properties of the molecule and the surface ions are investigated via the bader charge analysis. It was found that only the atomic charge of the abstracted hydrogen atom is changed by $+0.6$ e. Therefore it is found, that the C-H activation in benzene follows a similar pathway as in methane.

Like shown in fig. 4, the reaction is exothermic (reaction energy of -2.42 eV) with a high activation barrier of 2.28 eV. Due to the higher reaction energy we assume that the reaction would proceed after a external initiation.

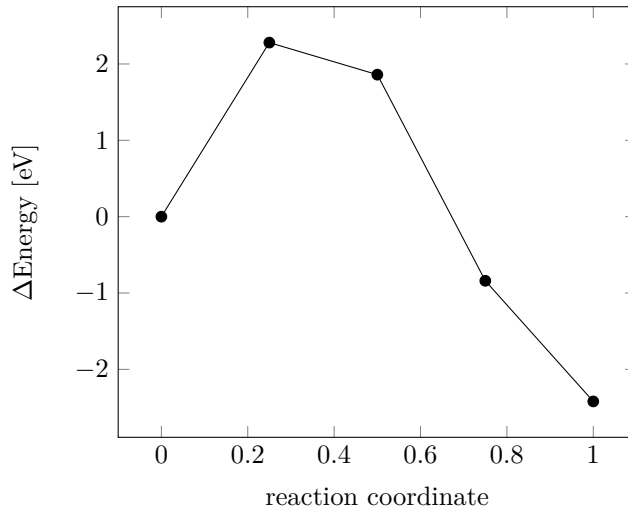


Figure 4: Energetical reaction pathway for activating C-H bond of benzene on 3x1 Cl doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface. (PBE-D3(BJ))

3.2. Hydrogen exchange reaction between methane and benzene at a ACF model surface

For the last step missing in the catalytic cycle is the H/D exchange. In electronic structure calculations based on the Born-Oppenheimer approximation[43] deuterium and hydrogen can not be discriminated. Therefore we start with activated methane, due to the significantly lower activation energy and optimize the structure of benzene with the activated methane on the model surface. Therefore the two product structures were merged to get the structure of benzene with activated methane as starting structure (see fig. 5 (a)), where the methyl residue is bound to a terminal chlorine atom and the single hydrogen atom is caught between a terminal fluorine and a terminal chlorine like in fig. 3. As final structure of the hydrogen exchange the activated benzene would be achieved as in fig. 5 (e) and molecular adsorbed methane. The starting structure and the final structure were combined in a climbing image nudged elastic band calculation to determine the minimum energy path and the transition state of the investigated reaction.

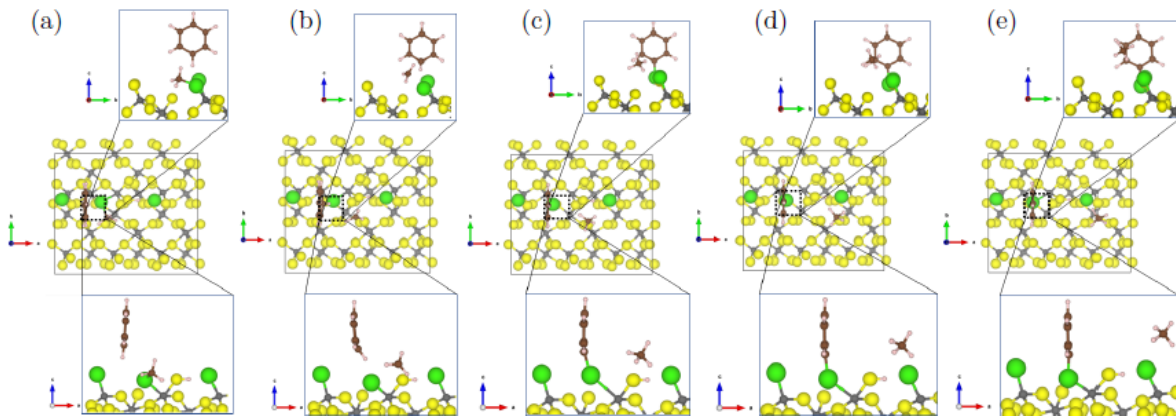


Figure 5: Optimized reaction path for hydrogen exchange reaction between benzene and methane on 3x1 Cl doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface. (PBE-D3(BJ))

The nudged elastic band shows an early transition state (fig. 5 (b)), like it was expected. This transition state consists in the bond breaking between the methyl and the chlorine atom and the bending of the C-H bond at the

benzene ring. Therefore the hydrogen atom is directed to the chlorine atom in an angle of 23° to the benzene plane. The C-H bond distance is 1.03 \AA and the H-Cl distance is 2.03 \AA . The lower carbon atom of the benzene ring is moved slightly out of the benzene plane in the direction of the chlorine atom. After the transition state the recombination of the hydrogen atom of the benzene molecule and with the CH_3 residue is performed. The formed methane molecule is just weakly physisorped on the surface. In the same step the bond between the chlorine atom and the carbon atom of the benzene molecule is formed. In several steps (see fig. 5 (c-e)) the bound phenyl residue is migrating to the energetical stablest position. In fig. 5 (e) the structure of the bound phenyl residue equals the structure in 3 (e). The atomic charges are just slightly changed during the reaction. The transferred hydrogen atom shows a change of $+0.1 e$ at the transition point (fig. 5 (b)), where all other atoms are not changed. In the next steps the atomic charge is changed back to the original value. By starting from activated methane on the surface a activation barrier of 3.43 eV and a reaction energy of 0.22 eV can be found.

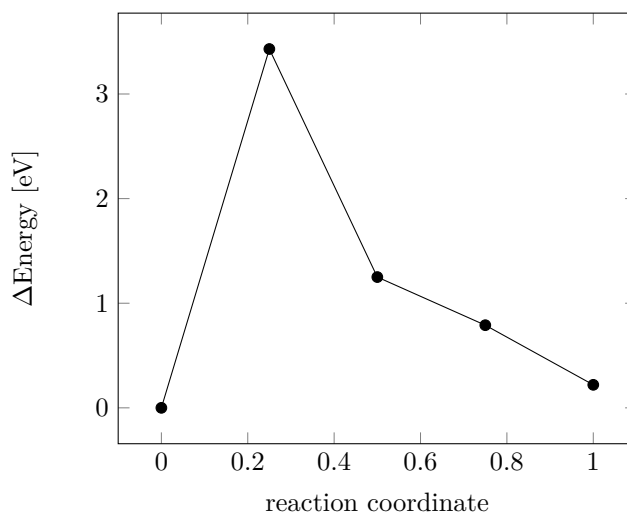


Figure 6: Energetical reaction path way for hydrogen exchange reaction between benzene and methane on 3×1 Cl doped $\alpha\text{-AlF}_3$ -(01 $\bar{1}$ 0) surface. Reaction coordinate 0 corresponds to fig. 5 (a). (PBE-D3(BJ))

3.3. Energetic considerations of the full catalytic cycle

The adsorption structures and reaction pathways of the C-H activation of benzene and of the hydrogen exchange reaction at chlorinated fourfold coordinated aluminium centers of the model surfaces have been presented. Together with the investigation of the methane molecule at the same aluminium centers, which show an a barrierless C-H activation reaction with an reaction energy of -2.48 eV , a more detailed view on the complete hydrogen exchange reaction can be achieved, which is assumed and visualized in fig. 7.

This model reaction is based on a theoretical reaction box, where the energy scale is set to infinitely large separated compounds.

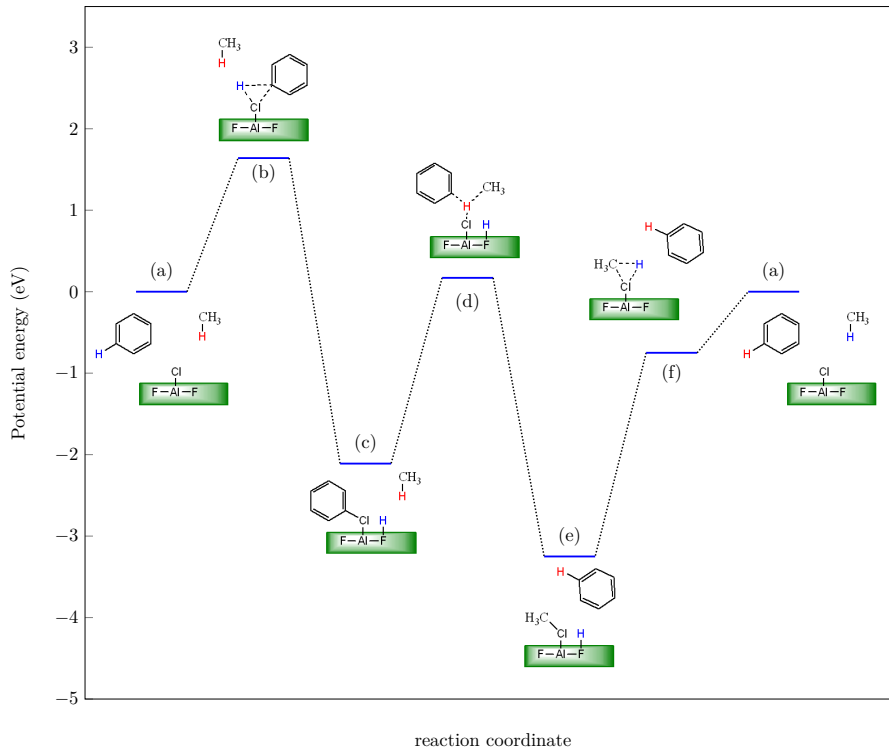


Figure 7: Energetical reaction path way of the hydrogen exchange reaction between methane and benzene on the 3x1 Cl doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface. (PBE-D3(BJ))

By following the energetical path of the hydrogen exchange reaction from 7 (a-f) different structures can be observed, where the direction of the reaction is reversible.

The structure of fig. 7 (b) corresponds to fig. 3 (b), where methane is still infinitely far away from the surface. For this reaction step a activation energy of 1.64 eV is needed. After surpassing this transition state of the activation of benzene the energetical point 7 (c) is reached, which corresponds to the structure in fig. 5 (e), where benzene is activated on the surface and methane is weakly coordinated to the surface. The reaction continues with the exchange reaction, shows in fig. 5 but backwards from (e) to (a), where an activation energy of 2.29 eV is needed. Therefore fig. 7 (d) coincides with the transition point in fig. 5 (b) and lead to fig. 7 (e), with the structure of activated methane and molecular chemisorped benzene at the surface (fig. 5 (a)). The last step is the release of the molecules from the surface interaction. Therefore from fig. 7 (e) to (f) the benzene molecule is released from the interaction with the surface, which is followed by the recombination and the release of methane, leading again to point (a).

4. Conclusion

The adsorption structures and the activation reaction pathway of benzene at the chlorinated fourfold coordinated aluminium center of the Cl doped α -AlF₃-(01 $\bar{1}$ 0) surface were reported. Additionally these structures were used together with previous results to model the overall process of the hydrogen exchange reaction between methane and benzene at these aluminium centers. It is shown, that the hydrogen exchange reaction undergoes two transition states with high energetical barriers, which are followed by strong energetical minimums. The overall

process shows an activation energy of 1.64 eV, with regard to the energy of the not interacting system (fig. 7 (a)).

One can expect, that the reaction can run in both directions. It could be shown that there exist catalytic sites which can activate methane barrierless and the CH abstraction is highly exothermic. With this energy gain it should be possible to overcome the large barrier of 3.43 eV for the hydrogen exchange with benzene. The other direction has two barriers but with smaller magnitude, 1.64 eV for the hydrogen abstraction of benzene and 2.28 eV for the hydrogen exchange with methane.

With respect to the experimental conditions of Calvo et al.[12] where a reaction temperature of 70 °C and a long reaction time of 24h were used the theoretical determined mechanism seems to be plausible. But it must be clarified that in this study the thermodynamical stablest surface motif was used where the activation of methane can be performed barrierless. Due to the high amorphicity of the real catalytic systems there should be multiple motifs which lead to additional reaction pathways.

Based on the assumptions of the model reaction there is a uncertainty, which occur by the lack of solvent influence used in the calculations. The real reaction is performed in deuterized benzene, which acts as solvent and educt at once. Therefore additional interactions and stabilizing structures can occur, which can not be represented by this investigation. Due to this the next step of the project is to add solvation models[44] to neglect this uncertainty. In summary further investigations, both from computational and experimental side, would be necessary to get more insight into the processes happening on an amorphous catalyst.

Author Contributions: Conceptualization, B.P.; methodology, B.P. and C.B.; software, C.B.; validation, B.P. and C.B.; formal analysis, C.B.; investigation, C.B.; resources, C.B.; data curation, C.B.; writing—original draft preparation, C.B.; writing—review and editing, B.P. and C.B.; visualization, C.B.; supervision, B.P.; project administration, B.P.; funding acquisition, B.P.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments: This project was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) Project-ID 387284271 SFB 1349. Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Projektnummer 387284271 – SFB 1349. Additionally, we thank the North-German Supercomputing Alliance (Norddeutscher Verbund zur Förderung des Hoch- und Höchstleistungsrechnens HLRN) and the Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (ZEDAT) at the Freie Universität Berlin for computational resources.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

ACF aluminiumchlorofluoride
D3-BJ D3 disperion correction with Becke-Johnson damping
DFT density functional theory
PBE Perdew-Burke-Ernzerhof functional
VASP Vienna ab initio package

References

- [1] Introduction: CH Activation, *Chemical Reviews* 117 (13) (2017) 8481–8482, pMID: 28697603. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00307.
- [2] A. Sattler, Hydrogen/deuterium (h/d) exchange catalysis in alkanes, *ACS Catalysis* 8 (3) (2018) 2296–2312. doi:10.1021/acscatal.7b04201.
- [3] G. B. Shul'pin, New trends in oxidative functionalization of carbon–hydrogen bonds: A review, *Catalysts* 6 (4) (2016). doi:10.3390/catal6040050.
- [4] J. Atzrodt, V. Derdau, W. J. Kerr, M. Reid, C-H Functionalisation for Hydrogen Isotope Exchange, *Angewandte Chemie International Edition* 57 (12) (2018) 3022–3047. doi:10.1002/anie.201708903.
- [5] S. A. Blum, K. L. Tan, R. G. Bergman, Application of physical organic methods to the investigation of organometallic reaction mechanisms, *The Journal of Organic Chemistry* 68 (11) (2003) 4127–4137, pMID: 12762711. doi:10.1021/jo034198s.
- [6] M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, Kinetic isotope effects in the study of organometallic reaction mechanisms, *Chemical Reviews* 111 (8) (2011) 4857–4963, pMID: 21545118. doi:10.1021/cr100436k.
- [7] M. Valero, V. Derdau, Highlights of aliphatic c(sp³)-h hydrogen isotope exchange reactions, *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* 63 (6) (2020) 266–280. doi:https://doi.org/10.1002/jlcr.3783.
- [8] S. Kozuch, J. M. L. Martin, “turning over” definitions in catalytic cycles, *ACS Catalysis* 2 (12) (2012) 2787–2794. doi:10.1021/cs3005264.
- [9] S. L. Suib, *Selectivity in Catalysis*, 1993, Ch. 1, pp. 1–19. doi:10.1021/bk-1993-0517.ch001.
- [10] M. Zhang, M. Wang, B. Xu, D. Ma, How to Measure the Reaction Performance of Heterogeneous Catalytic Reactions Reliably, *Joule* 3 (12) (2019) 2876 – 2883. doi:https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.005.
- [11] T. Krahl, E. Kemnitz, Aluminium fluoride – the strongest solid Lewis acid: structure and reactivity, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 773–796. doi:10.1039/C6CY02369J.
- [12] B. Calvo, T. Braun, E. Kemnitz, Hydrogen/Deuterium-Exchange Reactions of Methane with Aromatics and Cyclohexane Catalyzed by a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride, *ChemCatChem* 10 (2) (2018) 403–406. doi:10.1002/cctc.201701327.

- [13] B. Calvo, J. Wuttke, T. Braun, E. Kemnitz, Heterogeneous Catalytic Hydroarylation of Olefins at a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride, *ChemCatChem* 8 (11) (2016) 1945–1950. doi:10.1002/cctc.201600257.
- [14] R. Pandharkar, C. Becker, J. H. Budau, Z. Kaawar, B. Paulus, A Computational Study of AlF₃ and ACF Surfaces, *Inorganics* 6 (4) (2018). doi:10.3390/inorganics6040124.
- [15] C. Becker, B. Paulus, Activation of C/Si/Ge-H bonds on α -AlF₃ and ACF surfaces, manuscript in preparation (2021).
- [16] J. A. Kerr, Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods, *Chemical Reviews* 66 (5) (1966) 465–500. doi:10.1021/cr60243a001.
- [17] C. Becker, T. Braun, B. Paulus, Theoretical Study on the Lewis Acidity of the pristine AlF₃ and Cl-Doped α -AlF₃ Surfaces, *Catalysts* 11 (5) (2021) 565. doi:10.3390/catal11050565.
- [18] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
- [19] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Science* 6 (1) (1996) 15 – 50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [23] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [24] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [25] J. Wirth, J. Schacht, P. Saalfrank, B. Paulus, Fluorination of the Hydroxylated α -Al₂O₃ (0001) and Its Implications for Water Adsorption: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. C* 120 (18) (2016) 9713–9718. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10975.
- [26] J. H. Budau, B. Paulus, K. G. Steenbergen, Theoretical investigation of the crystal structure of AlOF, *Chem. Phys.* 491 (2017) 112 – 117. doi:10.1016/j.chemphys.2017.05.004.

- [27] X. Li, J. Paier, J. Sauer, F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barcelo, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Surface Termination of $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Films Studied by CO Adsorption Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B* 122 (2) (2018) 527–533, pMID: 28621937. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04228.
- [28] M. Vandichel, S. Biswas, K. Leus, J. Paier, J. e. a. Sauer, Catalytic Performance of Vanadium MIL-47 and Linker-Substituted Variants in the Oxidation of Cyclohexene: A Combined Theoretical and Experimental Approach, *ChemPlusChem* 79 (8) (2014) 1183–1197. doi:10.1002/cplu.201402007.
- [29] Z. Kaawar, C. Müller, B. Paulus, Theoretical investigations of the CO adsorption on ZnF_2 surfaces, *Surface Science* 656 (2017) 48 – 53. doi:10.1016/j.susc.2016.06.021.
- [30] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (15) (2010) 154104. doi:10.1063/1.3382344.
- [31] A. D. Becke, E. R. Johnson, A density-functional model of the dispersion interaction, *The Journal of Chemical Physics* 123 (15) (2005) 154101. doi:10.1063/1.2065267.
- [32] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [33] B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, WORLD SCIENTIFIC, 1998, Ch. 16. doi:10.1142/3816.
- [34] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9901–9904. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1329672.
- [35] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9978–9985. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1323224.
- [36] D. Sheppard, et al., Optimization methods for finding minimum energy paths, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 128 (2008) 134106–1 – 134106–10.
- [37] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Condensed Matter* 21 (8) (2009) 84204–84210. doi:10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- [38] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation, *J. Comp. Chem.* 28 (5) (2007) 899–908. doi:10.1002/jcc.20575.
- [39] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comp. Mat. Science* 36 (3) (2006) 354 – 360. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
- [40] K. Momma, F. Izumi, It VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Applied Cryst.* 44 (6) (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.

- [41] D. Stevenson, J. Ibers, On the equilibrium C-H distance in methane, *Journal of Chemical Physics* 33 (3) (1960) 762–763. doi:10.1063/1.1731255.
- [42] K. Tamagawa, T. Iijima, M. Kimura, Molecular structure of benzene, *Journal of Molecular Structure* 30 (2) (1976) 243 – 253. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87003-2](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87003-2).
- [43] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Moleküle, *Annalen der Physik* 389 (20) (1927) 457–484. doi:10.1002/andp.19273892002.
- [44] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, R. G. Hennig, Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways, *The Journal of Chemical Physics* 140 (8) (2014) 084106. doi:10.1063/1.4865107.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasste sich mit Aluminiumfluorid als Grundsystem für die durchgeführten Untersuchungen, um die lokalen Strukturen der aktiven Zentren des amorphen ACF-Katalysator zu modellieren. Dieser weist gute Reaktionsaktivitäten in Isomerisierungsreaktionen des Kältemittels CFC-113 und bei H/D-Austauschreaktionen auf.[27, 89] Aufgrund der Amorphizität sind keine Details des Mechanismus an den aktiven Zentren sowie der Strukturen der Reaktionspartner während der Reaktion bekannt.

In Kapitel 4 wurde der Fokus auf die Identifizierung der stabilsten Kristallstruktur von α -AlF₃ sowie des chlorierten Modellkristalls gelegt. Die davon abgeleiteten Oberflächenstrukturen, welche Struktur motive von aktiven Zentren der Aluminiumfluorid- und ACF-Katalysatoren darstellen, bilden die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der experimentellen Kristallstruktur von α -AlF₃[74] mit der mittels Dichtefunktionaltheorie optimierten Struktur, wurde Erstere als Grundlage für die Modellierung der reinen Oberflächen genutzt. Als zu untersuchende Kristallebenen wurden die (0001), (01 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 2), (02 $\bar{2}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 1), (10 $\bar{1}$ 1) ausgewählt. Die verschiedenen Kristallschnitte wurden mithilfe der Variation der terminalen Oberflächenschichten, der Gesamtschichtanzahl sowie der Vakuumschichtdicke zur Identifizierung der stabilsten Kristalloberflächenstrukturen mit den geringsten Oberflächenenergien genutzt. Hierbei konnte beobachtet werden, dass neutrale oder schwach positiv geladene Oberflächenschichten die geringsten Oberflächenenergien aufweisen. Alle negativ geladenen Oberflächen weisen stark erhöhte Oberflächenenergien auf.

Als stabilste Oberflächen für den α -AlF₃-Kristall wurden die beiden neutral geladenen (01 $\bar{1}$ 0)- und die (11 $\bar{2}$ 2)-Oberflächen, mit Oberflächenenergien von 1.01 und 1.29 $\frac{J}{m^2}$ ermittelt.

Die Chlorierung des α -AlF₃-Kristalls wurde mithilfe einer Modellreaktion mit HCl theoretisch untersucht. Hierbei wurde eine endotherme Reaktionsenergie von 3.54 eV pro substituierter Fluorposition ermittelt, was mit der experimentellen Beobachtung der Reaktion von AlCl₃ mit Fluorierungsmitteln übereinstimmt.[29] Im Anschluss wurden analog zum unchlorierten Kristall Modelloberflächen erstellt. Bei Untersuchung der Substitution verschiedener Fluorpositionen mit Chlor auf den ermittelten Oberflächen wurden endotherme Reaktionsenergien von 2.25-3.73 eV für die Substitution eines verbrückenden Fluoratoms

und von 1.78-2.08 eV für die Substitution eines terminalen Fluoratoms ermittelt. Es wurde beobachtet, dass die Substitution von terminalen und verbrückenden Fluorpositionen mit Chlor zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie von bis zu $0.9 \frac{J}{m^2}$ führt. Während die terminale Substitution geringe strukturelle Auswirkungen hat, zeigt die Substitution eines verbrückenden Fluor-atoms stärkere strukturelle Änderungen. Dies ist der um 0.26 Å längeren Al-Cl Bindung geschuldet, wobei beobachtet wurde, dass die verbrückenden Chloratome in Richtung des Vakuums verschoben werden. Hierdurch werden ähnliche Strukturen, wie bei den terminalen Chlorsubstitutionen erhalten. Wie für das unchlorierte System treten auch nach der Chlorsubstitution die beiden neutral geladenen (01 $\bar{1}$ 0)- und die (11 $\bar{2}$ 2)-Oberflächen als stabilste Oberflächen auf, wobei beide eine terminale Chlorierung aufweisen.

Die ermittelten stabilsten Oberflächen wurden für beide Kristalle in Wulff-Plots zusammengefasst, wodurch die Oberflächenanteile der einzelnen Oberflächen im Nanokristall ermittelt werden konnten. Mit Ausnahme der (11 $\bar{2}$ 1)-Oberfläche, welche lediglich einen sehr geringen Oberflächenanteil einnimmt, treten in den Nanokristallen für α -AlF₃ und chlorierten α -AlF₃ die gleichen Oberflächen auf, wobei sich die Form der Nanokristalle geringfügig unterscheidet.

Im Anschluss an die Identifizierung der stabilsten Modelloberflächen wurde der Fokus auf die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen diesen mit den Testmolekülen Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak gelegt (siehe Kapitel 5). Hierzu wurden die Moleküle auf den Oberflächen adsorbiert und die Veränderung der Frequenzen spezifischer Molekülschwingungen berechnet. Aufgrund ihres Lewis basischen Verhaltens werden die dreifach koordinierten Aluminiumzentren nicht näher betrachtet.

Die Adsorptionsenergien von Ammoniak zeigen keine konkrete Abhängigkeit von der Koordinationszahl des aktiven Zentrums, wobei Energien von -0.48 bis -1.76 eV (siehe Abbildung 8.1) und Frequenzverschiebungen der Biegeschwingung zwischen 4 und 22 cm⁻¹ beobachtet wurden. Ebenso verfügt Ammoniak über die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die beobachteten Adsorptionsstrukturen auf den Oberflächen mit der „upright conformation“ von Allouche et al.[52] vergleichbar sind. Im Falle der chlorierten vierfach koordinierten Aluminiumzentren kann eine Wechselwirkung mit dem Molekül beobachtet werden, welche stark genug ist, die sterische Abschirmung des aktiven Zentrums zu überwinden. Hierdurch wird eine Rekonstruktion des Zentrums mit einer trigonal-bipyramidal koordinierten Struktur erzeugt, die durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Aufgrund fehlender experimenteller Daten für die Analyse der Schwingungsfrequenzen von adsorbierten Ammoniak auf AlF_{3-x}Cl_x-Oberflächen wurden die erhaltenen Daten mit theoretischen Ergebnissen von Bailey et al.[58, 60] verglichen und stimmen im Sinne der Adsorptionsenergien von Ammoniak an den vier- und fünffach koordinierten Zentren sowie den ermittelten H...F-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen von Ammoniak zu oberflächlichen Fluoratomen gut überein.

Wie in Abbildung 8.1 gezeigt, werden die höchsten Adsorptionsenergien von Kohlenstoffmonoxid für die drei- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren beobachtet, wobei

Adsorptionsenergien von -0.54 bis -1.01 eV ermittelt wurden.

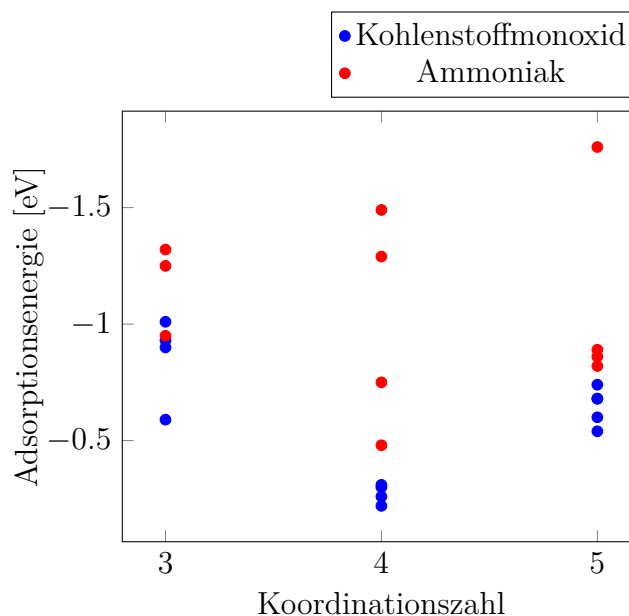


Abbildung 8.1: Vergleich der Adsorptionsenergien von Kohlenstoffmonoxid (blau) und Ammoniak (rot) an den drei-, vier- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren. (PBE-D3(BJ))

Aufgrund ihrer Struktur und ihrer größeren sterischen Hinderung zeigen die vierfach koordinierten Zentren der Oberflächen um bis zu 50 % verringerte Adsorptionsenergien, wodurch Adsorptionsenergien von lediglich -0.22 bis -0.31 eV ermittelt wurden. Dieses Verhalten der vierfach koordinierten Aluminiumzentren wird durch Krahl et al.[57] der besseren elektrostatischen Abschirmung, aufgrund der höheren Symmetrie der aktiven Zentren, zugesprochen. Ebenso konnte eine höhere Abschirmung der vierfach koordinierten Zentren durch Chlor beobachtet werden, wodurch das Molekül nur im Falle der unchlorierten Oberfläche direkt mit dem zentralen Aluminiumatom wechselwirken kann. Im Falle des chlorierten Aluminiumzentrums erfolgt lediglich eine Wechselwirkung des Kohlenstoffmonoxidmoleküls mit den terminalen Chloratomen. Aufgrund dieser Wechselwirkung mit den Chloratomen wird eine verringerte Adsorptionsenergie beobachtet. Ebenso tritt keine Verschiebung der Schwingungsfrequenz auf, da das 3σ Orbital nicht mit einem Oberflächenatom wechselwirken und demnach keine Elektronendichte übertragen kann. Die ermittelten Schwingungsfrequenzen der anderen Modelloberflächen von $\alpha\text{-AlF}_3$ und chlorierten $\alpha\text{-AlF}_3$ zeigen Blauverschiebungen von 32 bis 79 cm^{-1} für die vier- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren und stimmen gut mit den experimentellen Daten[5, 27, 49, 50] und den theoretischen Ergebnissen von Bailey[65] überein. Gemäß der Einteilung von Krahl et al.[5] kann den fünffach koordinierten Aluminiumzentren in Abbildung 8.2 eine starke Lewis Säurestärke und den vierfach koordinierten Aluminiumzentren in Abbildung 8.3 mittelstarke Lewis Säurestärke zugeordnet werden.

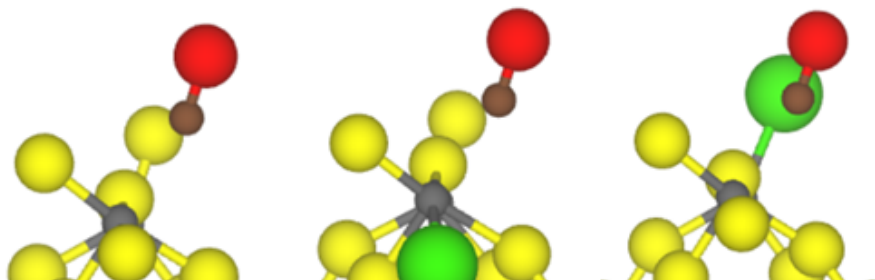


Abbildung 8.2: Struktur des an die fünffach koordinierten Aluminiumzentren der $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche adsorbierten CO. (PBE-D3(BJ))

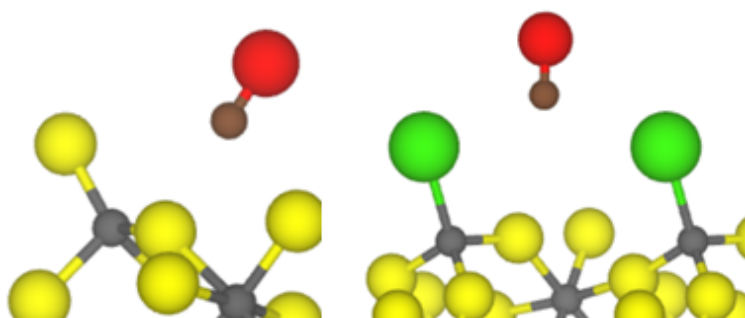


Abbildung 8.3: Struktur des an die vierfach koordinierten Aluminiumzentren adsorbierten CO: unchloriert (links) und terminal chloriert (rechts). (PBE-D3(BJ))

Auf der Grundlage, dass die Substitution von Fluoratomen mit Chlor nur geringen Einfluss auf die Frequenzverschiebung der Schwingung des Kohlenstoffmonoxidmoleküls hat, kann davon ausgegangen werden, dass die gezeigten Struktur motive der aktiven Zentren in α -AlF₃- und chlorierten α -AlF₃-Oberflächen gleichermaßen auftreten. Die höhere Aktivität des ACF-Katalysators ist hierbei in der hohen Amorphizität und der damit verbundenen größeren Anzahl an aktiven Zentren begründet.

Mithilfe der theoretischen Ergebnisse kann die These von Krahl et al.[57] gestützt werden, dass die Lewis Säurestärke eines Katalysators nicht allein auf der Koordinationszahl der aktiven Zentren beruht. Dies kann anhand der Unterschiede der in Abbildung 8.2 gezeigten fünffach koordinierten Aluminiumzentren und den weiteren Modelloberflächen mit fünffach koordinierten Zentren beobachtet werden. Bei dem Vergleich der aller fünffach koordinierter Zentren fällt auf, dass sie nicht nur starke sondern auch schwache Lewis saure Zentren aufweisen. Anhand der Ergebnisse ist die ausschlaggebendere Eigenschaft der aktiven Zentren die chemische Umgebung mit μ_1 - und μ_2 -Fluor- und Chloratome sowie deren sterische Abschirmung. Aufgrund der guten Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Daten konnte davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Struktur motive der Realität sehr nahe kommen und sich für die weiteren Untersuchungen eignen.

Das Kapitel 6 befasste sich mit den Wechselwirkungen der Modelloberflächen mit kleinen Molekülen, wie Alkanen, Silanen und Germanen, welche als Edukte in den realen katalytischen Systemen eingesetzt werden. Hierbei wurden die homologen Reihen von Methan bis

Isobutan sowie die Analoga auf Basis von Silanen und Germanen untersucht. Der Einsatz von letzteren dient der weiteren Erhöhung der katalytischen Aktivität durch Komplexbildung an den aktiven Zentren, wobei Triethylsilan und Triethylgerman eingesetzt werden. Hierbei konnte experimentell gezeigt werden, dass diese Moleküle auf der Katalysatoroberfläche von ACF immobilisiert werden.[142]

Die verwendeten Moleküle wurden auf ihre Wechselwirkung mit den vier- und fünffach koordinierten aktiven Zentren der α -AlF₃- und chloriertem α -AlF₃-Oberflächen untersucht, wobei die Adsorptionsstrukturen der Edukte, der Dissoziationsprodukte, die Reaktionspfade der Wasserstoffabstraktion und die Ladungen der Edukte ermittelt wurden.

Mit Ausnahme der Dissoziationsreaktion von Monosilan an dem verbrückend chlorierten Aluminiumzentrum, weisen alle Dissoziationsreaktionen von Methan, Monosilan und Monogerman an den fünffach koordinierten Aluminiumzentren endotherme Reaktionsenergien von 0.52 bis 3.29 eV auf. Hierbei werden für Methan die höchsten Reaktionsenergien zwischen 2.32 bis 3.29 eV mit sehr hohen Aktivierungsenergien von bis zu 3.45 eV beobachtet. Die oben genannte Reaktion von Monosilan weist als einzige eine starke Rekonstruktion der Oberflächenstruktur in Verbindung mit einer geringen exothermen Reaktionsenergie von -0.04 eV und einer sehr hohen Aktivierungsenergie von 2.55 eV auf. Ausgehend von den theoretischen Untersuchungen wird keine spontane Reaktion von Methan, Monosilan und Monogerman an den fünffach koordinierten Aluminiumzentren dieser Oberflächenmodelle erwartet.

Die Untersuchung der vierfach koordinierten Aluminiumzentren des chlorierten Oberflächenmodells lieferte hohe exotherme Reaktionsenergien für die Dissoziationsreaktionen der C-H, Si-H und Ge-H Bindungen in Verbindung mit niedrigen Aktivierungsenergien (siehe Abbildung 8.4). Im Unterschied hierzu wiesen die vierfach koordinierten Zentren der unchlorierten Oberflächen eine zu hohe Aktivierungsenergie auf, wodurch die Reaktionspfade nicht vollständig modelliert werden konnten.

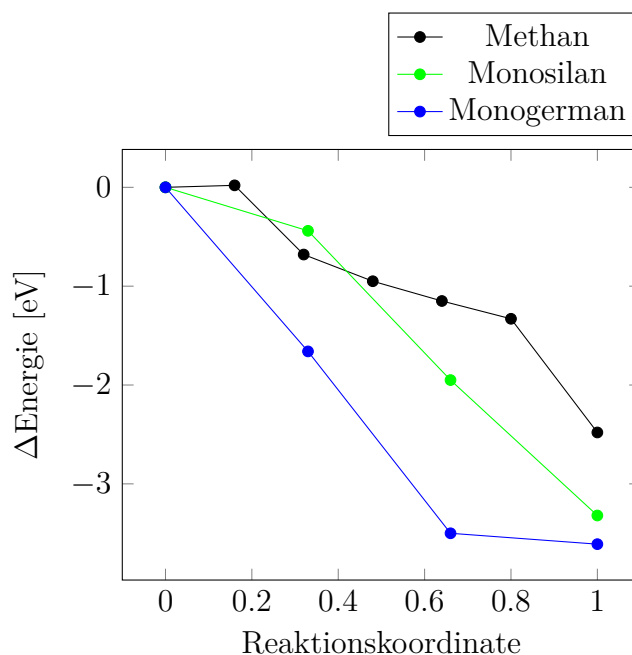


Abbildung 8.4: Reaktionspfade der C/Si/Ge-H Bindungsaktivierungsreaktionen an vierfach koordinierten Aluminiumzentren mit terminaler Chlorierung. (PBE-D3(BJ))

Für Monogerman und Triethylgerman wurde beobachtet, dass die Ge-H Bindungen, welche zur Oberfläche ausgerichtet ist, um 0.04 bis 0.11 Å verlängert sind (siehe Abbildung 8.5). Ebenso wurden Adsorptionsenergien von -0.37 eV und -0.51 eV ermittelt.

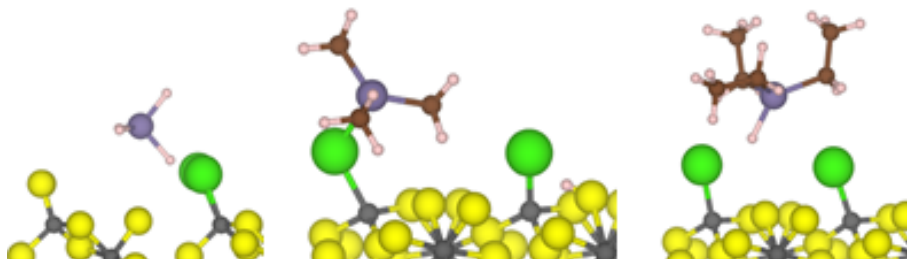


Abbildung 8.5: Strukturen von Monogerman (links), Trimethylgerman (mitte) und Triethylgerman (rechts) an vierfach koordinierten Aluminiumzentren mit terminaler Chlorierung. (PBE-D3(BJ))

Für Trimethylgerman kann keine Adsorptionsstruktur des Moleküls auf der Oberfläche beobachtet werden, da die Ge-H Bindung eine barrierelose Dissoziation erfährt. Aufgrund der starken Verlängerung der Ge-H Bindung im Falle des Triethylgermans wird auch hier von einer beginnenden Dissoziation ausgegangen.

Das adsorbierte Monosilan weist eine Adsorptionsenergie von -0.60 eV auf, ohne dass sich eine Verlängerung von Si-H Bindungen aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche zeigt. Die Strukturen von Trimethyl- und Triethylsilan weisen ein, den Germanen ähnliches Verhalten auf (siehe Abbildung 8.6), wobei die Verlängerungen der Si-H Bindungen

und die Adsorptionsenergien geringfügig kleiner ausfallen. Die Si-H Bindungsaktivierung von Trimethylsilan weist hierbei eine geringe Aktivierungsenergie von 0.22 eV auf.

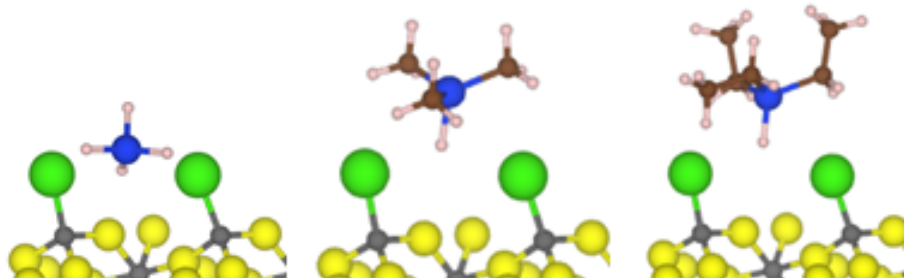


Abbildung 8.6: Strukturen von Monosilan (links), Trimethylsilan (mitte) und Triethylsilan (rechts) an vierfach koordinierten Aluminiumzentren mit terminaler Chlorierung. (PBE-D3(BJ))

Die theoretischen Ergebnisse für die Silane und Germane decken sich hierbei mit den experimentellen Daten[142], wonach die Immobilisierung dieser Moleküle eine exotherme und spontane Reaktion darstellt.

Für die homologe Alkanreihe wurden Adsorptionsenergien von -0.07 bis -0.33 eV beobachtet, wobei Methan eine barrierelose Dissoziationsreaktion mit hoher exothermer Reaktionsenergie von -2.48 eV aufweist (siehe Abbildung 8.4).

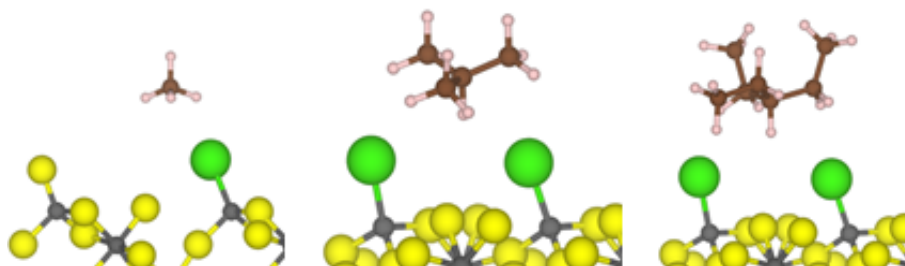


Abbildung 8.7: Strukturen von Methan (links), Isopropan (mitte) und Isobutan (rechts) an vierfach koordinierten Aluminiumzentren mit terminaler Chlorierung. (PBE-D3(BJ))

Anders als Silane oder Germane konnten für die Alkane keine strukturellen Änderungen aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche ermittelt werden (siehe Abbildung 8.7).

Aufgrund der ermittelten Daten kann davon ausgegangen werden, dass die vierfach koordinierten Aluminiumzentren mit terminaler Chlorierung trotz stärkerer Abschirmung die höhere Aktivität in Bindungsaktivierungsreaktionen als die fünffach koordinierten Zentren aufweisen. Diese Beobachtung führte zur Modellierung der H/D-Austauschreaktion zwischen Methan und Benzol an den terminal chlorierten vierfach koordinierten Aluminiumzentren in Kapitel 7. Als Vorbild diente die experimentelle Untersuchung von Calvo et al.[27] Hierzu wurde zunächst der Reaktionspfad der C-H Bindungsaktivierung von

Benzol modelliert und mit den Ergebnissen für die Aktivierung von Methan aus dem vorangegangenen Kapitel kombiniert (siehe Abbildung 8.8).

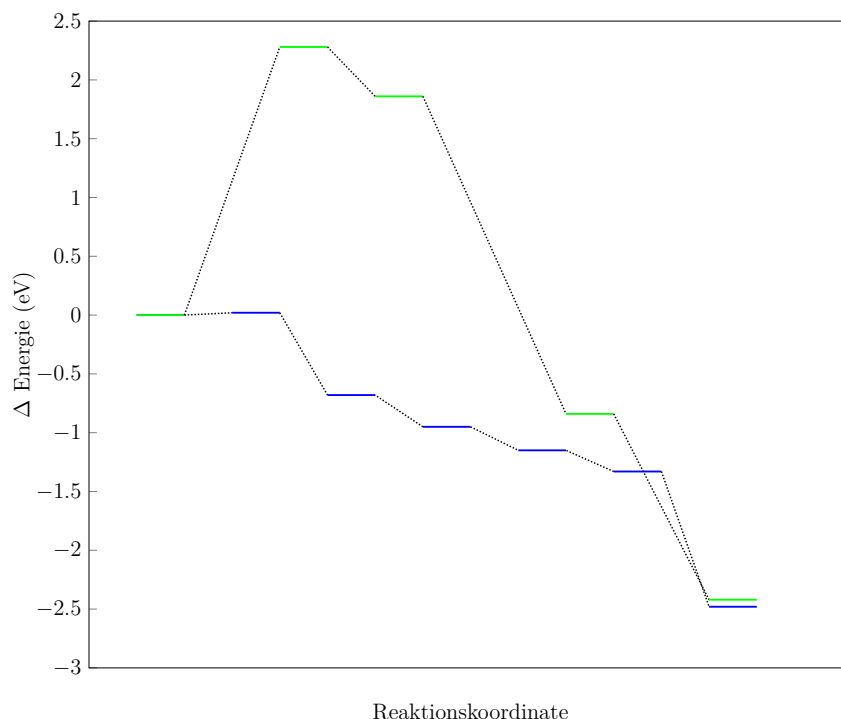


Abbildung 8.8: Energetischer Reaktionspfad der C-H Bindungsaktivierung von Methan (blau) und Benzol (grün) an den terminal chlorierten vierfach koordinierten Aluminiumzentren. (PBE-D3(BJ))

Die C-H Bindungsaktivierung von Benzol an den vierfach koordinierten Zentren weist eine hohe exotherme Reaktionsenergie von -2,42 eV mit einer hohen Aktivierungsenergie von 2,28 eV auf. Gemeinsam mit den Ergebnissen der Bindungsaktivierung von Methan an denselben Zentren konnte der Gesamtprozess der Austauschreaktion modelliert werden (siehe Abbildung 8.9), wobei eine Aktivierungsenergie von 1,64 eV für den Gesamtprozess über die im System ausgetauschte Energie hinaus notwendig ist. Insgesamt verläuft die Reaktion über zwei Übergangszustände, welche zur Aktivierung des Benzolmoleküls und der Übertragung des Wasserstoffatoms zwischen beiden Molekülen zuzuordnen ist. Aufgrund der Reversibilität des Prozesses wird davon ausgegangen, dass die Austauschreaktion mit der Aktivierung von Methan an den vierfach koordinierten Zentren beginnt. Dies entspricht der experimentellen Beobachtung von Calvo et al.[27], wobei von einer schnellen Immobilisierung von Methan auf der katalytischen Oberfläche und der anschließenden Wechselwirkung mit dem als Lösungsmittel eingesetzten deuterierten Benzol ausgegangen wird.

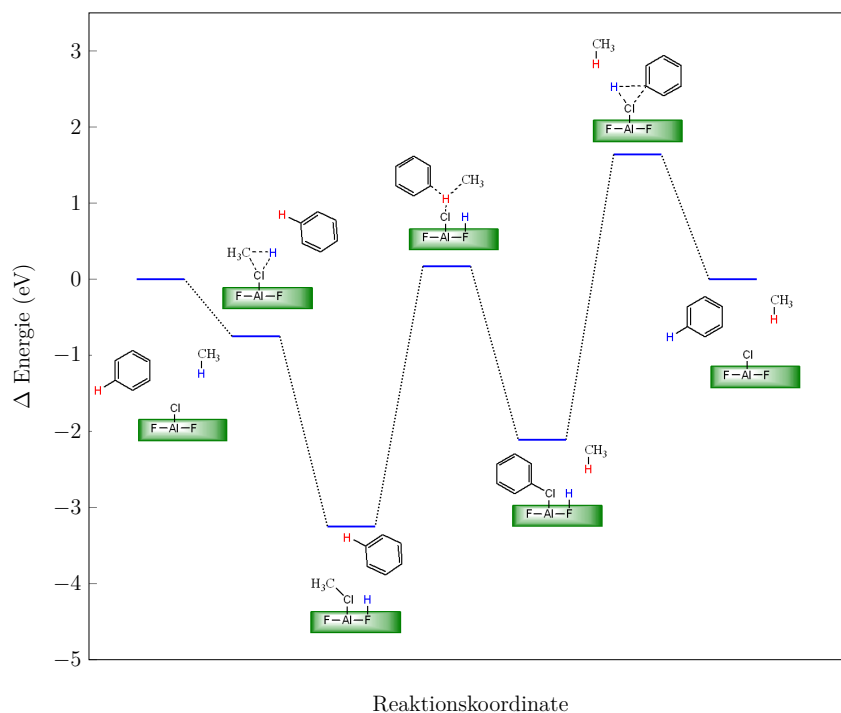


Abbildung 8.9: Energetischer Reaktionsverlauf der isotropen Austauschreaktion eines Wasserstoffatoms zwischen Methan und Benzol an den terminal chlorierten vierfach koordinierten Aluminiumzentren. (PBE-D3(BJ))

Basierend auf den verwendeten theoretischen Ansätzen für das Modell der Austauschreaktion besteht eine systematische Abweichung zum realen System aufgrund des fehlenden Einflusses des Lösungsmittels. Hierdurch können zusätzliche Wechselwirkungen und stabilisierende Effekte auftreten, welche zu alternativen Reaktionspfaden mit geringeren Aktivierungsenergien, vor allem im Falle der Aktivierung von Benzol führen. Der Einfluss dieser Effekte muss in zukünftigen Untersuchungen durch Einführung des „solvation model“ [143] abgeschätzt werden, um sich den Experimenten [26, 27, 49, 142] weiter anzunähern.

In dieser Doktorarbeit wurden Modellstrukturen basierend aus α -AlF₃ verwendet. Weitere realitätsnahe Strukturmodelle können zum Beispiel aus der Fluorierung von AlCl₃ oder der Verwendung anderer metastabiler Phasen von AlF₃ gewonnen werden, wobei keine „first-principle“ sondern molekulardynamische Methoden bei endlichen Temperaturen zum Einsatz kommen sollten. Im Anschluss sollten weitere Bindungsaktivierungsreaktionen von fluorierten und chlorierten Alkanen sowie die zugehörigen Isomerisierungsreaktionen untersucht werden.

Kapitel 9

Summary and Outlook

This thesis dealt with the structure of aluminium fluoride to model the local structures of the active centers of the amorphous ACF catalyst. This catalyst shows good activities in isomerization reactions of the cooling agent CFC-113[89] and in H/D exchange reactions[27]. Due to the amorphicity, no details of the mechanism at the active centers or the structures of the reactants during the reaction are known.

In chapter 4 the focus was placed on the identification of the most stable crystal structure of the chlorinated α -AlF₃. The surface structures derived from the pristine and the chlorinated crystals, which represent the structural motifs of the active centers of the aluminium fluoride and ACF catalysts, form the basis for the following investigations.

Due to the good agreement between the experimental[74] and from DFT derived crystal structure of α -AlF₃ the former was used for the modelling of the pristine surfaces. For the investigation the (0001), (01 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 2), (02 $\bar{2}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 1), (10 $\bar{1}$ 1) crystal planes were selected.

The different crystal planes were used to identify the most stable surfaces with the lowest surface energies by varying the terminal surface layer, the total number of layers and the vacuum layer thickness. It could be observed that neutral or weakly positively charged surface layers have the lowest surface energies. All negatively charged surfaces show increased surface energies.

The neutrally charged (01 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 2) surfaces were determined to be the most stablest surfaces of the α -AlF₃ crystal with surface energies of 1.01 and 1.29 $\frac{J}{m^2}$.

The chlorination of the α -AlF₃ crystal was investigated by a model reaction with HCl. Within this investigation a endothermic reaction energy of 3.54 eV per substituted fluorine position was observed, which agrees with the experimental results[29] on the reaction of AlCl₃ with fluorination agents. The model surfaces of the chlorinated crystal were created analogously to the unchlorinated ones. When investigating the substitution of different fluorine positions with chlorine on the determined surfaces, endothermic reaction energies of 2.25-3.73 eV for the substitution of a bridging fluorine atom and of 1.78-2.08 eV for a terminal fluorine atom were determined. It has been observed that the substitution of terminal and bridging fluorine positions with chlorine leads to an increase of the surface energy of up to 0.9 $\frac{J}{m^2}$. While the terminal substitution has nearly no structural effect, the substitution of a bridging fluorine atom shows stronger structural changes. This is

due to the 0.26 Å longer Al-Cl bond, whereby it was observed that the bridging chlorine atoms are shifted in the direction of the vacuum. As for the unchlorinated system, the neutrally charged (01 $\bar{1}$ 0) and the (11 $\bar{2}$ 2) surfaces appear as the most stable surfaces after chlorine substitution. Both of them show a terminal chlorination.

The most stable surfaces determined for both crystals were summarized in Wulff plots, which made it possible to determine the surface portions of the individual surfaces in the nanocrystal. With the exception of the (11 $\bar{2}$ 1)-surface, which only has a very small surface area, the nanocrystals of α -AlF₃ and chlorinated α -AlF₃ show the same crystal cuts, whereby the shape of the nanocrystals differs slightly.

After the identification of the most stable model surfaces, the focus was placed on the investigation of the interaction of these with the probe molecules carbon monoxide and ammonia (see chapter 5). For this purpose, the molecules were adsorbed on the surfaces and the frequency shift of specific molecular vibrations was calculated. Due to their Lewis basic behavior, the threefold coordinated aluminium centers are not considered in detail.

The adsorption energies of ammonia show no dependency on the coordination number of the active center, whereby energies of -0.48 to -1.76 eV (see figure 9.1) and frequency shifts of the bending vibration between 4 and 22 cm⁻¹ were observed. Ammonia also has the possibility of forming hydrogen bonds, whereby the observed adsorption structures on the surfaces are comparable with the „upright conformation“ by Allouche et al.[52] In the case of the chlorinated fourfold coordinated aluminium centers, it can be observed that the interaction of ammonia with the surface is strong enough to overcome the sterical shielding of the active center. This induces a reconstruction of the center with a trigonal-bipyramidal coordinated structure, which is stabilized by hydrogen bonds. Due to a lack of experimental data for the analysis of the vibration frequencies of adsorbed ammonia on AlF_{3-x}Cl_x surfaces, the theoretical data of this thesis were compared with theoretical results from Bailey et al.[58, 60] and are in good agreement in terms of the adsorption energies of ammonia at the four- and fivefold coordinated centers as well as the determined H...F distances of the hydrogen bonds between ammonia and superficial fluorine atoms.

For CO the highest adsorption energies were observed for the three- and fivefold coordinated aluminium centers, where energies between -0.54 and -1.01 eV can be reached (see fig. 9.1).

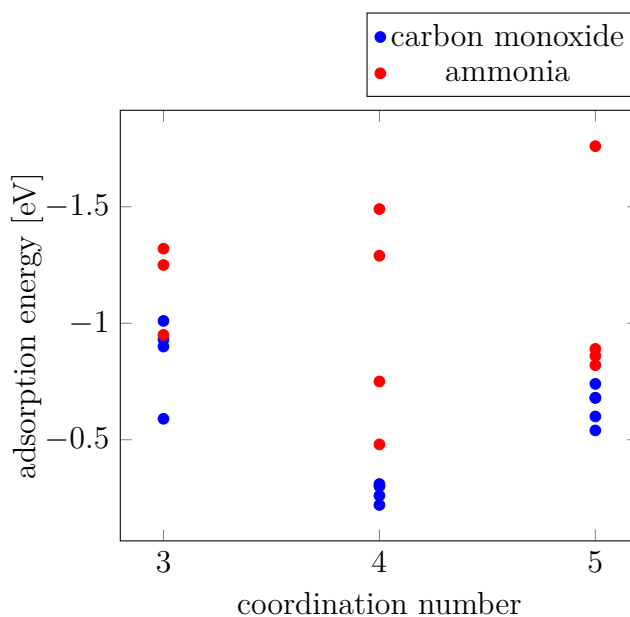


Figure 9.1: Comparison of adsorption energies of CO (blue) and ammonia (red) at three-, four- and fivefold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

Due to their structure and their greater steric hindrance, the fourfold coordinated centers show adsorption energies reduced by up to 50 %, whereby adsorption energies of only -0.22 to -0.31 eV were determined. This behavior of the fourfold coordinated aluminium centers, which was described by Krahl et al.[57], is attributed to the increased electrostatic shielding due to the higher symmetry of the active centers. A higher shielding of the fourfold coordinated centers by chlorine could also be observed. The molecule can only interact directly with the central aluminum atom in the case of the pristine surface. In the case of the chlorinated aluminium centers with fourfold coordination, the carbon monoxide only interacts with the terminal chlorine atoms. Due to this interaction, a reduced adsorption energy is observed. Likewise, there is also no frequency shift, since the 3σ orbital does not interact with a surface atom and cannot transfer any electron density. The determined frequencies of the other model surfaces of pristine and chlorinated α -AlF₃ show blue shifts of 32 to 79 cm⁻¹ for the four- and fivefold coordinated aluminium centers and agree well with the experimental data[5, 27, 49, 50] and the theoretical results of Bailey[65]. According to the classification of Krahl et al.[5] the fivefold coordinated aluminium centers in fig. 9.2 can be assigned to a strong Lewis acid strength and the fourfold coordinated aluminium centers in fig. 9.3 to a moderate Lewis acid strength.

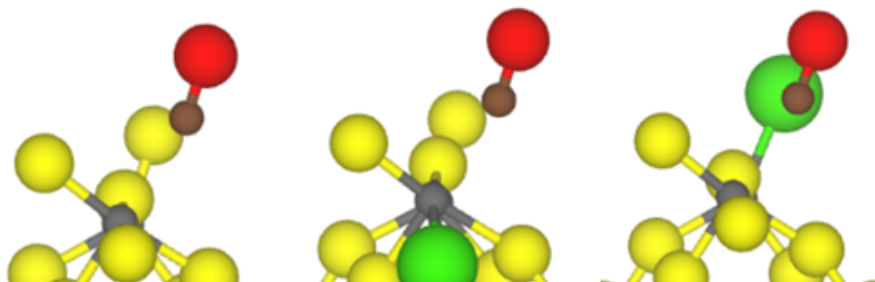


Figure 9.2: Structure of CO adsorbed to fivefold coordinated aluminium centers of the (11 $\bar{2}$ 0) surfaces. (PBE-D3(BJ))

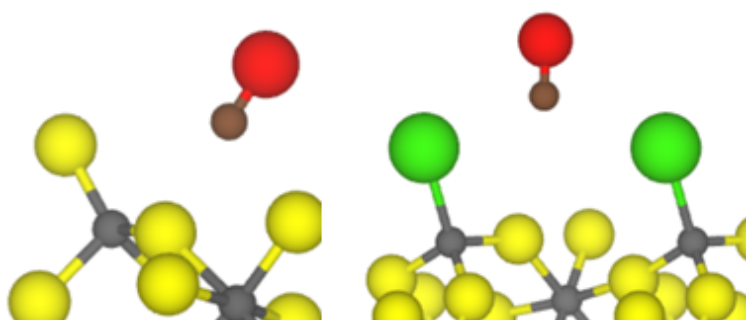


Figure 9.3: Structure of CO adsorbed to fourfold coordinated aluminium centers: pristine (left) und terminal chlorinated (right). (PBE-D3(BJ))

Based on the observation that the substitution of fluorine atoms with chlorine has only a minor influence on the frequency shifts of the carbon monoxide, it can be assumed that the structural motifs shown for the active centers in α -AlF₃- and chlorinated α -AlF₃ surfaces occur equally. The higher activity of the ACF catalyst is due to the high amorphicity and the associated larger number of active centers.

Due to the theoretical results, the hypothesis of Krahl et al.[57] can be strenghtend that the Lewis acid strength of a catalyst is not based solely on the coordination number of the active centers. This can be determined on the differences between the fivefold coordinated aluminium centers shown in fig. 9.2 and the fivefold coordinated centers on the surfaces, which are different from the (11 $\bar{2}$ 0). When comparing the fivefold coordinated centers of all model surfaces, it can be observed that they have not only strong but also weak Lewis acidic centers. Based on the results, the more decisive property of the active centers is the chemical environment with μ_1 and μ_2 fluorine and chlorine atoms as well as their steric shielding. Due to the generally good agreement between the theoretical and the experimental data, it could be assumed that the determined structural motifs come very close to reality and are suitable for further investigations.

The chapter 6 dealt with the interactions of the model surfaces with small molecules, such as alkanes, silanes and germanes, which are used as reactants in the real catalytic system. The homologous series from methane to isobutane as well as the analogues based on silanes and germanes were investigated. The use of the latter, especially triethylsilane

and triethylgermane, serves to further increase the catalytic activity through complex formation at the active centers. It could be shown experimentally that these molecules are immobilized on the catalyst surface of ACF.[142]

With the exception of the dissociation reaction of monosilane at the bridged chlorinated aluminium center, all dissociation reactions of methane, monosilane and monogermane at the fivefold coordinated aluminium centers have endothermic reaction energies of 0.52 to 3.29 eV. The highest reaction energies between 2.32 and 3.29 eV with high activation energies of up to 3.45 eV are observed for methane. The mentioned reaction of monosilane is the only one that shows a strong reconstruction of the surface structure in connection with a low exothermic reaction energy of -0.04 eV and a high activation energy of 2.55 eV. Based on the obtained data, no spontaneous reactions of methane, monosilane, and monogermane at the fivefold coordinated aluminium centers of these surface models are expected.

The investigation of the fourfold coordinated aluminium centers of the chlorinated surface model yielded high exothermic reaction energies for the dissociation reactions of the C-H, Si-H and Ge-H bonds in connection with low activation energies (see fig. 9.4). In contrast to this, the fourfold coordinated centers of the pristine surfaces showed activation energies which were too high.

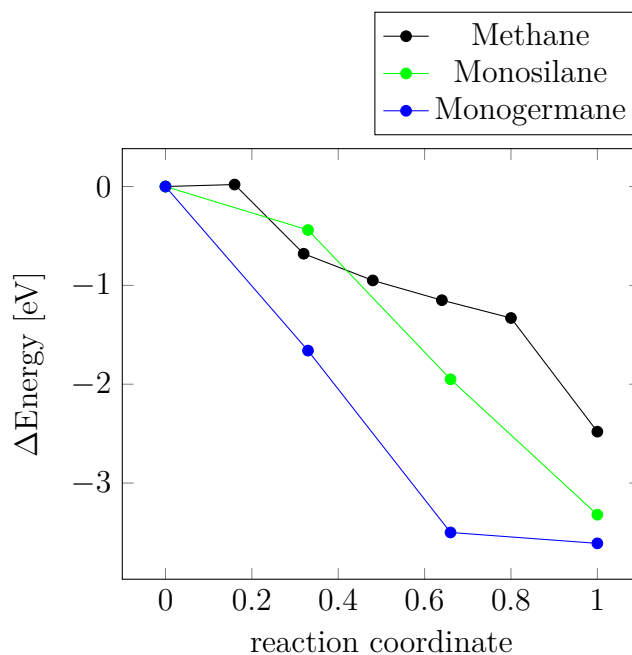


Figure 9.4: Reaction pathways of C/Si/Ge-H bond activation reactions at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

For monogermane and triethylgermane it was observed that the Ge-H bonds, which are directed to the surface, are elongated by 0.04 to 0.11 Å (see fig. 9.5). The adsorption energies for these two molecules are -0.37 eV and -0.51 eV respectively.

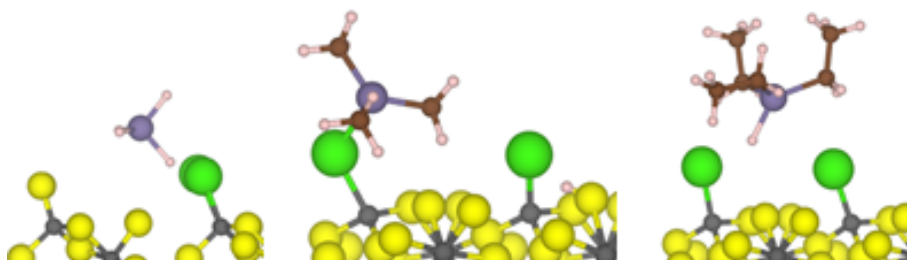


Figure 9.5: Structures of monogermane (left), trimethylgermane (middle) and triethylgermane (right) adsorbed at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

For trimethylgermane, no adsorption structure of the molecule can be observed on the surface, since the Ge-H bond undergoes barrierless dissociation. Due to the strong elongation of the Ge-H bond in the case of triethylgermane, it is assumed that also here the dissociation is barrierless.

The structures of trimethylsilane and triethylsilane show a behavior similar to that of germanes (see fig. 9.6), whereby the elongation of the Si-H bonds and the adsorption energies are slightly smaller. The Si-H bond activation of trimethylsilane has a low activation energy of 0.22 eV.

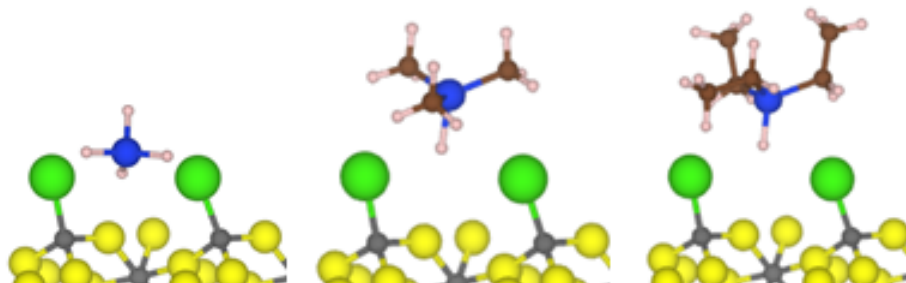


Figure 9.6: Structures of monosilane (left), trimethylsilane (middle) and triethylsilane (right) adsorbed at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

The theoretical results for the silanes and germanes agree well with the experimental data [142], where the immobilization of these molecules lead to exothermic and spontaneous reactions.

For the homologous alkane series Adsorption energies of -0.07 to -0.33 eV were observed, where methane shows a barrierfree dissociation reaction with a high exothermic reaction energy of -2.48 eV (see fig. 9.4). Unlike silanes or germanes, no structural changes could be determined for the alkanes due to the interaction with the surface (see fig. 9.7).

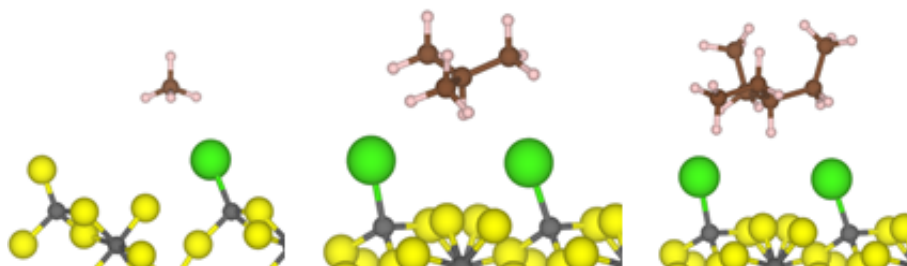


Figure 9.7: Structures of methane (left), isopropane (middle) and isobutane (right) adsorbed at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

On the basis of the obtained data, it can be assumed that the fourfold coordinated aluminium centers with terminal chlorination are more active in bond activation reactions than the fivefold coordinated centers, despite stronger shielding. This observation led to the modeling of the H/D exchange reaction between methane and benzene at the terminal chlorinated fourfold coordinate aluminium centers in chapter 7, which were inspired by the experimental study of Calvo et al.[27] For this purpose, the reaction path of the C-H bond activation of benzene was first modeled and combined with the results for the activation of methane from the previous chapter (see fig. 9.8) .

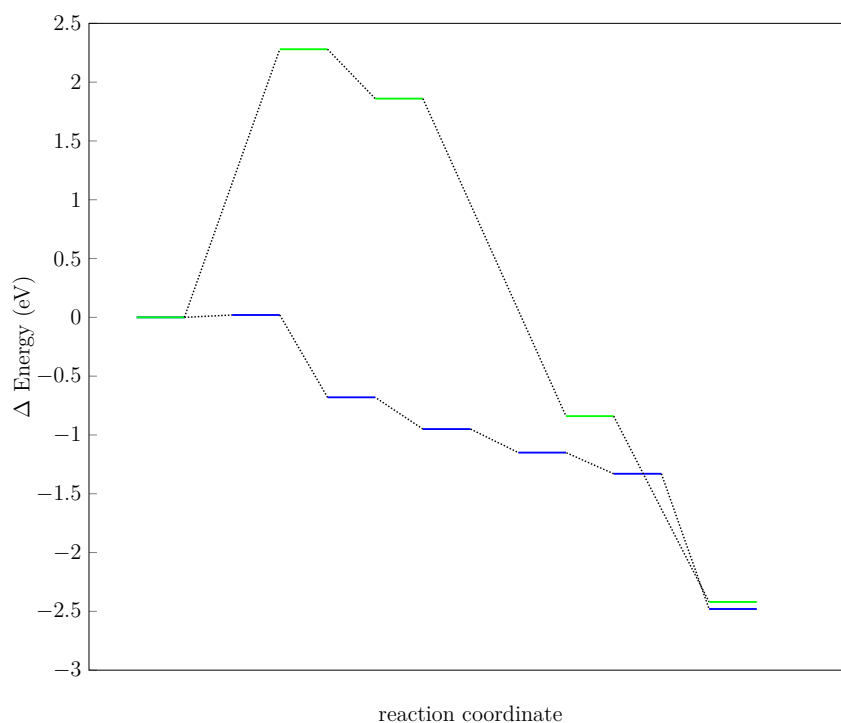


Figure 9.8: Energetical reaction pathway of the C-H bond activation reaction of methane (blue) and benzene (green) at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.

The C-H bond activation of benzene at the terminal chlorinated fourfold coordinated centers has a high exothermic reaction energy of -2.42 eV with a high activation energy

of 2.28 eV. Together with the results of the bond activation of methane at the same centers, the entire process of the exchange reaction could be modeled (see fig. 9.9). As a result an activation energy of 1.64 eV is necessary for the entire process beyond the exchanged energy in the system. Overall, the reaction takes place via two transition states, which are assigned to the activation of benzene and the transfer of the hydrogen atom between the two molecules. Due to the reversibility of the process, it is assumed that the exchange reaction begins with the activation of methane. This corresponds to the experimental observation by Calvo et al.[27], whereby a rapid immobilization of methane on the catalytic surface and the subsequent interaction with the deuterated benzene, which is used as solvent, is assumed.

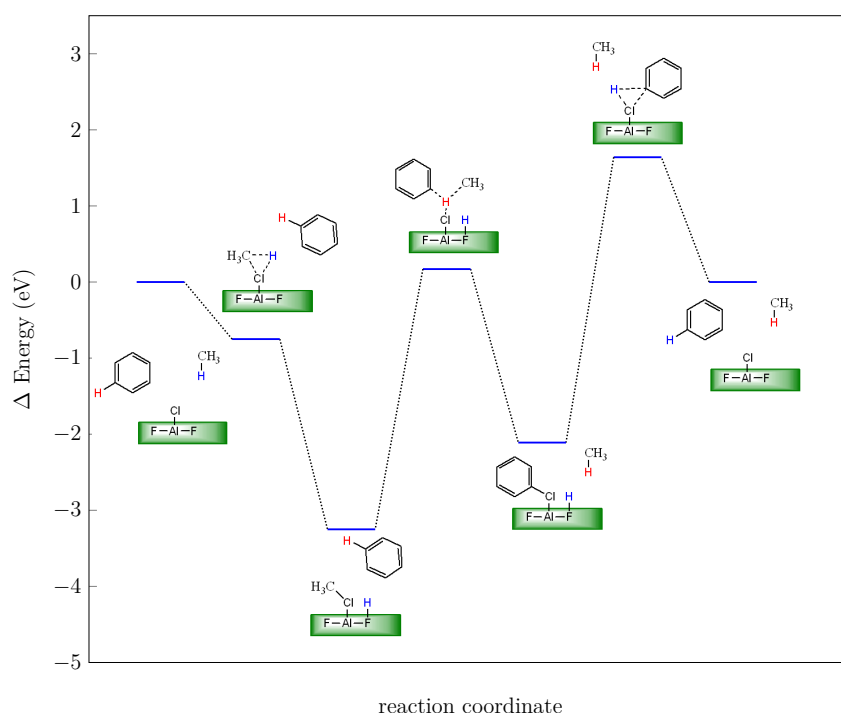


Figure 9.9: Energetical reaction pathway of the isotropic exchange reaction of one hydrogen atom between methane and benzene at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers. (PBE-D3(BJ))

Based on the theoretical approaches used for the exchange reaction, there is a systematic deviation from the real system due to the lack of influence of the solvent. The introduction of solvation effects can result in additional interactions and stabilizing effects, which lead to alternative reaction paths with lower activation energies, especially in the case of the activation of benzene. The influence of these effects must be estimated in future investigations by introducing the „solvation model“[143] in order to increase the agreement with the experiments[26, 27, 49, 142].

In this thesis model structures based on α -AlF₃ were used. Additional realistic structural models could be obtained from the fluorination of AlCl₃ or the use of other metastable phases of AlF₃, whereby molecular dynamic methods at finite temperatures should be

used instead of first-principle methods. Subsequently, further bond activation reactions of fluorinated and chlorinated alkanes as well as the associated isomerization reactions will be investigated.

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Larsen, I. Chorkendorff, From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts, *Surface Science Reports* 35 (5) (1999) 163 – 222. doi:10.1016/S0167-5729(99)00009-6. (cit. on pp. 1)
- [2] J. H. Sinfelt, Role of surface science in catalysis, *Surface Science* 500 (1) (2002) 923 – 946. doi:10.1016/S0039-6028(01)01532-1. (cit. on pp. 1)
- [3] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, 1997, ISBN=3-527-29288-8. (cit. on pp. 1, 2)
- [4] E. Gallei, E. Schwab, Development of technical catalysts, *Catalysis Today* 51 (3) (1999) 535 – 546. doi:10.1016/S0920-5861(99)00039-5. (cit. on pp. 1)
- [5] T. Krahl, A. Vimont, G. Eltanany, M. Daturi, E. Kemnitz, Determination of the Acidity of High Surface AlF₃ by IR Spectroscopy of Adsorbed CO Probe Molecules, *J. Phys. Chem. C* 111 (49) (2007) 18317–18325. doi:10.1021/jp075450t. (cit. on pp. 1, 6, 8, 10, 11, 12, 123, 133)
- [6] D. J. Pollard, J. M. Woodley, Biocatalysis for pharmaceutical intermediates: the future is now, *Trends in Biotechnology* 25 (2) (2007) 66 – 73. doi:10.1016/j.tibtech.2006.12.005. (cit. on pp. 1)
- [7] N. Rahimi, R. Karimzadeh, Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review, *Applied Catalysis A: General* 398 (1) (2011) 1 – 17. doi:10.1016/j.apcata.2011.03.009. (cit. on pp. 1)
- [8] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, ‘Click’ Chemistry in Polymer and Material Science: An Update, *Macromolecular Rapid Communications* 29 (12-13) (2008) 952–981. doi:v10.1002/marc.200800089. (cit. on pp. 1)
- [9] S. Santoro, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, L. Vaccaro, Heterogeneous catalytic approaches in C–H activation reactions, *Green Chem.* 18 (2016) 3471–3493. doi:10.1039/C6GC00385K. (cit. on pp. 1, 3, 4)
- [10] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 2nd, Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, 2007, ISBN: 978-3-527-31672-4. (cit. on pp. 2)

- [11] G. Szöllösi, Asymmetric one-pot reactions using heterogeneous chemical catalysis: recent steps towards sustainable processes, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 389–422. doi:10.1039/C7CY01671A. (cit. on pp. 2)
- [12] J. A. Kerr, Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods, *Chemical Reviews* 66 (5) (1966) 465–500. doi:10.1021/cr60243a001. (cit. on pp. 3)
- [13] E. Y. Lee, J. Park, Recyclable Copper Catalyst for meta-Selective C-H Bond Arylation, *ChemCatChem* 3 (7) (2011) 1127–1129. doi:10.1002/cctc.201100072. (cit. on pp. 3)
- [14] G. E. M. Crisenza, O. O. Sokolova, J. F. Bower, Branch-Selective Alkene Hydroarylation by Cooperative Destabilization: Iridium-Catalyzed ortho-Alkylation of Acetanilides, *Angewandte Chemie* 127 (49) (2015) 15079–15083. doi:10.1002/ange.201506581. (cit. on pp. 3, 4)
- [15] L. Djakovitch, V. Dufaud, R. Zaidi, Heterogeneous Palladium Catalysts Applied to the Synthesis of 2- and 2,3-Functionalised Indoles, *Advanced Synthesis & Catalysis* 348 (6) (2006) 715–724. doi:10.1002/adsc.200505283. (cit. on pp. 3)
- [16] H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, Recyclable solid ruthenium catalysts for the direct arylation of aromatic c-h bonds, *Chemistry – A European Journal* 16 (14) (2010) 4186–4189. doi:10.1002/chem.200903564. (cit. on pp. 3)
- [17] A. Corma, H. García, Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Chemical Reviews* 103 (11) (2003) 4307–4366. doi:10.1021/cr030680z. (cit. on pp. 3)
- [18] J. Ruan, O. Saidi, J. A. Iggo, J. Xiao, Direct acylation of aryl bromides with aldehydes by palladium catalysis, *Journal of the American Chemical Society* 130 (32) (2008) 10510–10511. doi:10.1021/ja804351z. (cit. on pp. 3)
- [19] P. Dixneuf, Early Steps of Homogeneous Catalysis in Rennes: Carbon Dioxide Incorporation, Alkyne Activation and Ruthenium Catalysis, *Catalysis Letter* 145 (2015) 360–372. doi:10.1007/s10562-014-1444-9. (cit. on pp. 3)
- [20] J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, Half-Sandwich Iridium Complexes for Homogeneous Water-Oxidation Catalysis, *Journal of the American Chemical Society* 132 (45) (2010) 16017–16029. doi:10.1021/ja104775j. (cit. on pp. 3)
- [21] K. Kohno, J.-C. Choi, Y. Ohshima, H. Yasuda, T. Sakakura, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide Catalyzed by Titanium Alkoxides with Polyether-type Ligands, *ChemSusChem* 1 (3) (2008) 186–188. doi:10.1002/cssc.200700113. (cit. on pp. 3)
- [22] J. N. Bentley, C. B. Caputo, Catalytic Hydroarylation of Alkenes with Phenols using $B(C_6F_5)_3$, *Organometallics* 37 (21) (2018) 3654–3658. doi:10.1021/acs.organomet.8b00621. (cit. on pp. 3)

- [23] M. Niggemann, N. Bisek, Calcium-Catalyzed Hydroarylation of Alkenes at Room Temperature, *Chemistry – A European Journal* 16 (37) (2010) 11246–11249. doi:10.1002/chem.201001375. (cit. on pp. 3, 4, 5)
- [24] E. Lam, J. H. Luong, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS Catalysis* 4 (10) (2014) 3393–3410. doi:10.1021/cs5008393. (cit. on pp. 3)
- [25] T. Baldwin, R. Burch*, Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts, *Applied Catalysis* 66 (1) (1990) 337 – 358. doi:10.1016/S0166-9834(00)81648-6. (cit. on pp. 3)
- [26] B. Calvo, J. Wuttke, T. Braun, E. Kemnitz, Heterogeneous Catalytic Hydroarylation of Olefins at a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride, *ChemCatChem* 8 (11) (2016) 1945–1950. doi:10.1002/cctc.201600257. (cit. on pp. 3, 4, 129, 138)
- [27] B. Calvo, T. Braun, E. Kemnitz, Hydrogen/Deuterium-Exchange Reactions of Methane with Aromatics and Cyclohexane Catalyzed by a Nanoscopic Aluminum Chlorofluoride, *ChemCatChem* 10 (2) (2018) 403–406. doi:10.1002/cctc.201701327. (cit. on pp. 3, 4, 5, 8, 121, 123, 127, 128, 129, 131, 133, 137, 138)
- [28] T. Krahl, Amorphes Aluminiumchlorofluorid und -bromofluorid - die stärksten bekannten festen Lewis-Säuren, Ph.D. thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I (2005). doi:10.18452/15384. (cit. on pp. 3, 12, 13)
- [29] E. Kemnitz, D.-H. Menz, Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts, *Progress in Solid State Chemistry* 26 (2) (1998) 97 – 153. doi:10.1016/S0079-6786(98)00003-X. (cit. on pp. 3, 121, 131)
- [30] M.-C. Kervarec, C. P. Marshall, T. Braun, E. Kemnitz, Selective dehydrofluorination of 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane (HCFC-244bb) to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HFO-1233xf) using nanoscopic aluminium fluoride catalysts at mild conditions, *Journal of Fluorine Chemistry* 221 (2019) 61 – 65. doi:10.1016/j.jfluchem.2019.04.001. (cit. on pp. 3)
- [31] H. Harada, R. K. Thalji, R. G. Bergman, J. A. Ellman, Enantioselective Intramolecular Hydroarylation of Alkenes via Directed C-H Bond Activation, *The Journal of Organic Chemistry* 73 (17) (2008) 6772–6779, pMID: 18681407. doi:10.1021/jo801098z. (cit. on pp. 4)
- [32] S. Duan, R. Jana, J. A. Tunge, Lewis Acid-Catalyzed Diastereoselective Hydroarylation of Benzylidene Malonic Esters, *The Journal of Organic Chemistry* 74 (12) (2009) 4612–4614, pMID: 19518152. doi:10.1021/jo900367g. (cit. on pp. 4)
- [33] L. Ahrem, G. Scholz, T. Gutmann, B. Calvo, G. Buntkowsky, E. Kemnitz, Direct Observation of Coordinatively Unsaturated Sites on the Surface of a Fluoride-Doped Alumina Catalyst, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (22) (2017) 12206–12213. doi:10.1021/acs.jpcc.7b02535. (cit. on pp. 4, 5)

- [34] M. Prechtel, M. Hölscher, Y. Ben-David, N. Theyssen, R. Loschen, D. Milstein, W. Leitner, H/D Exchange at Aromatic and Heteroaromatic Hydrocarbons Using D₂O as the Deuterium Source and Ruthenium Dihydrogen Complexes as the Catalyst, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (13) (2007) 2269–2272. doi:10.1002/anie.200603677. (cit. on pp. 4, 5)
- [35] B. M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima, K. Torii, M. Arai, Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and methanol using heterogeneous Mg containing smectite catalysts: effect of reaction variables on activity and selectivity performance, *Green Chem.* 5 (2003) 71–75. doi:10.1039/B207750G. (cit. on pp. 4)
- [36] J. N. Israelachvili, The nature of van der waals forces, *Contemporary Physics* 15 (2) (1974) 159–178. doi:10.1080/00107517408210785. (cit. on pp. 5)
- [37] A. Groß, *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*, 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, ISBN: 978-3-540-68966-9. doi:10.1007/978-3-540-68969-0. (cit. on pp. 5)
- [38] A. Nilsson, L. G. Pettersson, Chapter 2 - Adsorbate Electronic Structure and Bonding on Metal Surfaces, in: A. Nilsson, L. G. Pettersson, J. K. Nørskov (Eds.), *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 57 – 142. doi:10.1016/B978-044452837-7.50003-4. (cit. on pp. 6)
- [39] J. N. Murrell, The origins and later developments of molecular orbital theory, *International Journal of Quantum Chemistry* 112 (17) (2012) 2875–2879. doi:10.1002/qua.23293. (cit. on pp. 6)
- [40] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley & Sons, Inc, 2005, ISBN: 978-0-471-41526-8. (cit. on pp. 6, 27, 34)
- [41] U. Bovensiepen, S. Biermann, L. Perfetti, *The Electronic Structure of Solids*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, Ch. 1, pp. 1–25. doi:10.1002/9783527646463.ch1. (cit. on pp. 6)
- [42] A. K. Hughes, K. Wade, Metal–metal and metal–ligand bond strengths in metal carbonyl clusters, *Coordination Chemistry Reviews* 197 (1) (2000) 191 – 229. doi:10.1016/S0010-8545(99)00208-8. (cit. on pp. 6)
- [43] M. Niwa, N. Katada, New Method for the Temperature- Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review, *The Chemical Record* 13 (5) (2013) 432–455. doi:10.1002/tcr.201300009. (cit. on pp. 7)
- [44] B. R. Goldsmith, B. Peters, J. K. Johnson, B. C. Gates, S. L. Scott, Beyond Ordered Materials: Understanding Catalytic Sites on Amorphous Solids, *ACS Catalysis* 7 (11) (2017) 7543–7557. doi:10.1021/acscatal.7b01767. (cit. on pp. 7)

- [45] J. Zhang, P. Hu, H. Wang, Amorphous Catalysis: Machine Learning Driven High-Throughput Screening of Superior Active Site for Hydrogen Evolution Reaction, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (19) (2020) 10483–10494. doi:10.1021/acs.jpcc.0c00406. (cit. on pp. 7)
- [46] S. P. Adiga, P. Zapol, L. A. Curtiss, Atomistic simulations of amorphous alumina surfaces, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 064204. doi:10.1103/PhysRevB.74.064204. (cit. on pp. 7)
- [47] P. Muller, Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994), *Pure and Applied Chemistry* 66 (5) (2009) 1077–1184. doi:10.1351/pac199466051077. (cit. on pp. 7)
- [48] J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today* 27 (3) (1996) 353 – 376. doi:10.1016/0920-5861(95)00248-0. (cit. on pp. 8)
- [49] B. Calvo, C. P. Marshall, T. Krahl, J. Kröhnert, A. Trunschke, G. Scholz, T. Braun, E. Kemnitz, Comparative study of the strongest solid Lewis acids known: ACF and HS-AlF₃, *Dalton Trans.* 47 (2018) 16461–16473. doi:10.1039/C8DT03279C. (cit. on pp. 8, 123, 129, 133, 138)
- [50] G. Scholz, R. König, J. Petersen, B. Angelow, I. Doerfel, E. Kemnitz, Mechanical Activation of α -AlF₃: Changes in Structure and Reactivity, *Chemistry of Materials* 20 (16) (2008) 5406–5413. doi:10.1021/cm801135h. (cit. on pp. 8, 123, 133)
- [51] A. J. Tench, D. Giles, Infra-red study of the adsorption of ammonia on MgO, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 68 (1972) 193–196. doi:10.1039/F19726800193. (cit. on pp. 8, 9)
- [52] A. Allouche, F. Corà, C. Girardet, Vibrational infrared spectrum of NH₃ adsorbed on MgO(100). I. Ab initio calculations, *Chemical Physics* 201 (1) (1995) 59 – 71. doi:10.1016/0301-0104(95)00237-0. (cit. on pp. 8, 9, 122, 132)
- [53] K. B. Fogash, G. Yaluris, M. R. González, P. Ouraipryvan, D. A. Ward, E. I. Ko, J. A. Dumesic, Characterization and selective poisoning of acid sites on sulfated zirconia, *Catalysis Letters* 32 (3) (1995) 241–251. doi:10.1007/BF00813218. (cit. on pp. 8)
- [54] T. Morimoto, H. Yanai, M. Nagao, Infrared spectra of ammonia adsorbed on zinc oxide, *The Journal of Physical Chemistry* 80 (5) (1976) 471–475. doi:10.1021/j100546a010. (cit. on pp. 8, 9)
- [55] N. W. Cant, L. H. Little, An infrared study of the adsorption of ammonia on porous vycor glass, *Canadian Journal of Chemistry* 42 (4) (1964) 802–809. doi:10.1139/v64-119. (cit. on pp. 8)

- [56] X. Li, J. Paier, J. Sauer, F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barcelo, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Surface Termination of $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Films Studied by CO Adsorption Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B* 122 (2) (2018) 527–533, pMID: 28621937. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04228. (cit. on pp. 8, 37)
- [57] T. Krahl, E. Kemnitz, Aluminium fluoride – the strongest solid Lewis acid: structure and reactivity, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 773–796. doi:10.1039/C6CY02369J. (cit. on pp. 8, 12, 13, 123, 124, 133, 134)
- [58] C. L. Bailey, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, Structure and Stability of $\alpha\text{-AlF}_3$ Surfaces, *J. Phys. Chem. C* 113 (12) (2009) 4976–4983. doi:10.1021/jp810719h. (cit. on pp. 8, 9, 122, 132)
- [59] C. L. Bailey, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, J. M. Carr, N. M. Harrison, Reactivity of the $\beta\text{-AlF}_3(100)$ surface: defects, fluorine mobility and catalysis of the CCl_2F_2 dismutation reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6124–6134. doi:10.1039/B920542J. (cit. on pp. 8, 9)
- [60] C. L. Bailey, A. Wander, S. Mukhopadhyay, B. G. Searle, N. M. Harrison, Characterization of Lewis acid sites on the (100) surface of $\beta\text{-AlF}_3$: Ab initio calculations of NH_3 adsorption, *J. Phys. Chem.* 128 (22) (2008) 224703. doi:10.1063/1.2933523. (cit. on pp. 8, 9, 122, 132)
- [61] C. L. Bailey, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, First principles characterisation of aluminium trifluoride catalysts, *Journal of Physics: Conference Series* 117 (2008) 012004. doi:10.1088/1742-6596/117/1/012004. (cit. on pp. 8, 9)
- [62] Q. Xu, Y. Souma, Metal carbonyl cations in strong acids and their catalytic activities, *Topics in Catalysis* 6 (1998) 17 – 26. doi:10.1023/A:1019158221240. (cit. on pp. 8)
- [63] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on a Cu/SiO₂ catalyst: Probing the oxidation state of copper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1132–1137. doi:10.1039/B009649K. (cit. on pp. 8)
- [64] M. I. Zaki, H. Knözlingem, Characterization of oxide surfaces by adsorption of carbon monoxide—a low temperature infrared spectroscopy study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 43 (12) (1987) 1455 – 1459. doi:10.1016/S0584-8539(87)80030-2. (cit. on pp. 8)
- [65] C. L. Bailey, Ab initio studies of aluminium halides, Ph.D. thesis, Imperial College London and STFC Daresbury Laboratory (2009). doi:10.25560/6162. (cit. on pp. 8, 9, 123, 133)
- [66] R. Pandharkar, C. Becker, J. H. Budau, Z. Kaawar, B. Paulus, A Computational Study of AlF_3 and ACF Surfaces, *Inorganics* 6 (4) (2018). doi:10.3390/inorganics6040124. (cit. on pp. 9, 15, 39)

- [67] P.-Y. Yang, S.-P. Ju, Z.-M. Lai, J.-S. Lin, J.-Y. Hsieh, Understanding the carbon-monoxide oxidation mechanism on ultrathin palladium nanowires: a density functional theory study, *Nanoscale* 8 (2016) 2041–2045. doi:10.1039/C5NR07323E. (cit. on pp. 10)
- [68] I. A. W. Filot, S. G. Shetty, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen, Size and Topological Effects of Rhodium Surfaces, Clusters and Nanoparticles on the Dissociation of CO, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (29) (2011) 14204–14212. doi:10.1021/jp201783f. (cit. on pp. 10)
- [69] G. Fischer, Quantenchemische Berechnungen zur enantioselektiv katalysierten Aldolreaktion, Ph.D. thesis, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden (2004).
URL <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:swb:14-1089129893015-50097> (cit. on pp. 10)
- [70] C. Liu, T. R. Cundari, A. K. Wilson, CO₂ Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (9) (2012) 5681–5688. doi:10.1021/jp210480c. (cit. on pp. 10)
- [71] D. Jiang, E. A. Carter, Adsorption and dissociation of CO on Fe(110) from first principles, *Surface Science* 570 (3) (2004) 167 – 177. doi:10.1016/j.susc.2004.07.035. (cit. on pp. 10)
- [72] I. A. Erikat, B. A. Hamad, J. M. Khalifeh, Catalytic oxidation of CO on Ir(100), *physica status solidi (b)* 248 (6) (2011) 1425–1430. doi:10.1002/pssb.201046578. (cit. on pp. 10)
- [73] D. G. Truhlar, R. Steckler, M. S. Gordon, Potential energy surfaces for polyatomic reaction dynamics, *Chemical Reviews* 87 (1) (1987) 217–236. doi:10.1021/cr00077a011. (cit. on pp. 10)
- [74] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J. L. Fourquet, M. Leblanc, R. Burriel, A study of the structural phase transitions in AlF₃: X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and Raman scattering investigations of the lattice dynamics and phonon spectrum, *J. Phys.: Condensed Matter* 2 (26) (1990) 5663. (cit. on pp. 11, 31, 121, 131)
- [75] G. Scholz, R. Stösser, C. Legein, Structural phase transition in AlF₃: An EPR study of doped powder samples., *Appl. Magn. Reson.* 18 (2000) 199–215. doi:10.1007/BF03162111. (cit. on pp. 11)
- [76] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy, J. Fourquet, Crystal structure of the metastable form of aluminum trifluoride β -AlF₃ and the gallium and indium homologs, *Journal of Solid State Chemistry* 77 (1) (1988) 96 – 101. doi:10.1016/0022-4596(88)90095-3. (cit. on pp. 11)

- [77] A. Le Bail, F. Calvayrac, Hypothetical AlF_3 crystal structures, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (10) (2006) 3159 – 3166. doi:10.1016/j.jssc.2006.06.010. (cit. on pp. 11)
- [78] G. Eltanany, Sol-Gel Synthesis and Properties of Nanoscopic Aluminum Fluoride, Ph.D. thesis, Humboldt-Universität zu Berlin (2007). URL <https://d-nb.info/986309095/34> (cit. on pp. 11, 12)
- [79] N. Herron, D. L. Thorn, R. L. Harlow, G. A. Jones, J. B. Parise, J. A. Fernandez-Baca, T. Vogt, Preparation and Structural Characterization of Two New Phases of Aluminum Trifluoride, *Chemistry of Materials* 7 (1) (1995) 75–83. doi:10.1021/cm00049a013. (cit. on pp. 11, 12)
- [80] S.-W. Huang, H.-T. Jeng, J.-Y. Lin, W. J. Chang, J. M. Chen, G. H. Lee, H. Berger, H. D. Yang, K. S. Liang, Electronic structure of pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (19) (2009) 195602. doi:10.1088/0953-8984/21/19/195602. (cit. on pp. 12)
- [81] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, Structural investigations and acidic properties of high surface area pyrochlore aluminium hydroxyfluoride, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2483–2492. doi:10.1039/B718856K. (cit. on pp. 12)
- [82] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, S. Pechev, J. Lhoste, J. Majimel, A. Vimont, J.-C. Lavalley, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, Nanostructured Aluminium Hydroxyfluorides Derived from $\beta\text{-AlF}_3$, *Chemistry of Materials* 20 (4) (2008) 1459–1469. doi:10.1021/cm702603b. (cit. on pp. 12)
- [83] P. E. Rosenberg, Stability relations of aluminium hydroxy-fluoride hydrate, a ralstonite-like mineral, in the $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-HF}$, *The Canadian Mineralogist* 44 (2006) 125–134. doi:10.2113/gscanmin.44.1.125. (cit. on pp. 12)
- [84] U. Gross, S. Rüdiger, E. Kemnitz, K.-W. Brzezinka, S. Mukhopadhyay, C. Bailey, A. Wander, N. Harrison, Vibrational Analysis Study of Aluminum Trifluoride Phases, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (26) (2007) 5813–5819, pMID: 17567116. doi:10.1021/jp072388r. (cit. on pp. 12)
- [85] G. Scholz, E. Kemnitz, Mechanochemical synthesis of AlF_3 with NH_4F as fluorinating agent – Does it work?, *Solid State Sciences* 11 (3) (2009) 676 – 682. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.011. (cit. on pp. 12)
- [86] P. D. E. Kemnitz, D. U. Groß, D. S. Rüdiger, D. C. S. Shekar, Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche, *Angewandte Chemie* 115 (35) (2003) 4383–4386. doi:10.1002/ange.200351278. (cit. on pp. 12, 13)
- [87] E. Kemnitz, J. Noack, The non-aqueous fluorolytic sol-gel synthesis of nanoscaled metal fluorides, *Dalton Trans.* 44 (2015) 19411–19431. doi:10.1039/C5DT00914F. (cit. on pp. 12)

- [88] J. K. Murthy, U. Gross, S. Rüdiger, V. V. Rao, V. V. Kumar, A. Wander, C. L. Bailey, N. M. Harrison, E. Kemnitz, Aluminum Chloride as a Solid Is Not a Strong Lewis Acid, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (16) (2006) 8314–8319, pMID: 16623514. doi:10.1021/jp0601419. (cit. on pp. 13)
- [89] M. H. G. Precht, M. Teltewskoi, A. Dimitrov, E. Kemnitz, T. Braun, Catalytic C-H Bond Activation at Nanoscale Lewis Acidic Aluminium Fluorides: H/D Exchange Reactions at Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons, *Chemistry – A European Journal* 17 (51) (2011) 14385–14388. doi:10.1002/chem.201102853. (cit. on pp. 13, 121, 131)
- [90] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik* 384 (4) (1926) 361–376. doi:10.1002/andp.19263840404. (cit. on pp. 17)
- [91] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik* 384 (6) (1926) 489–527. doi:10.1002/andp.19263840602. (cit. on pp. 17)
- [92] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik* 386 (18) (1926) 109–139. doi:10.1002/andp.19263861802. (cit. on pp. 17)
- [93] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik* 385 (13) (1926) 437–490. doi:10.1002/andp.19263851302. (cit. on pp. 17)
- [94] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Moleküle, *Annalen der Physik* 389 (20) (1927) 457–484. doi:10.1002/andp.19273892002. (cit. on pp. 17)
- [95] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner B.G. GmbH, 1994, Ch. 9. Atome und Moleküle. (cit. on pp. 18, 20, 25, 26)
- [96] T. Sommerfeld, Lorentz Trial Function for the Hydrogen Atom: A Simple, Elegant Exercise, *Journal of Chemical Education* 88 (11) (2011) 1521–1524. doi:10.1021/ed200040e. (cit. on pp. 18)
- [97] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory, *International Journal of Quantum Chemistry* 12 (S11) (1977) 149–163. doi:10.1002/qua.560120820. (cit. on pp. 20)
- [98] E. A. Hylleraas, Über den Grundzustand des Heliumatoms, *Z. Physik* 48 (1928) 469. doi:10.1007/BF01340013. (cit. on pp. 20)
- [99] M. B. Ruiz, Hylleraas method for many-electron atoms. i. the hamiltonian, *International Journal of Quantum Chemistry* 101 (3) (2005) 246–260. doi:10.1002/qua.20197. (cit. on pp. 20)
- [100] B. Nagy, F. Jensen, *Basis Sets in Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, Ch. 3, pp. 93–149. doi:10.1002/9781119356059.ch3. (cit. on pp. 20)
- [101] S. Huzinaga, Basis sets for molecular calculations, *Computer Physics Reports* 2 (6) (1985) 281 – 339. doi:10.1016/0167-7977(85)90003-6. (cit. on pp. 20)

- [102] C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69–89. doi:10.1103/RevModPhys.23.69. (cit. on pp. 21)
- [103] G. G. Hall, J. E. Lennard-Jones, The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 205 (1083) (1951) 541–552. doi:10.1098/rspa.1951.0048. (cit. on pp. 21)
- [104] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864. (cit. on pp. 21)
- [105] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133. (cit. on pp. 21, 22)
- [106] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. (cit. on pp. 21, 23)
- [107] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385–390. doi:10.1103/PhysRev.81.385. (cit. on pp. 22)
- [108] M. Gell-Mann, K. A. Brueckner, Correlation Energy of an Electron Gas at High Density, *Phys. Rev.* 106 (1957) 364–368. doi:10.1103/PhysRev.106.364. (cit. on pp. 22)
- [109] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569. doi:10.1103/PhysRevLett.45.566. (cit. on pp. 22)
- [110] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098. (cit. on pp. 23)
- [111] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional, *The Journal of Chemical Physics* 110 (11) (1999) 5029–5036. doi:10.1063/1.478401. (cit. on pp. 23, 37)
- [112] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865. (cit. on pp. 23, 37)
- [113] S. Grimme, *Density functional theory with London dispersion corrections*, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 1 (2) (2011) 211–228. doi:10.1002/wcms.30. (cit. on pp. 24)
- [114] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu, *The Journal of Chemical Physics* 132 (15) (2010). doi:10.1063/1.3382344. (cit. on pp. 24)

- [115] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comp. Chem.* 32 (7) (2011) 1456–1465. doi:10.1002/jcc.21759. (cit. on pp. 24)
- [116] A. D. Becke, E. R. Johnson, A density-functional model of the dispersion interaction, *The Journal of Chemical Physics* 123 (15) (2005) 154101. doi:10.1063/1.2065267. (cit. on pp. 24, 37)
- [117] B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, WORLD SCIENTIFIC, 1998, Ch. 16. doi:10.1142/3816. (cit. on pp. 26, 37)
- [118] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, pp. 385–404. doi:10.1142/9789812839664_0016. (cit. on pp. 26)
- [119] D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, Optimization methods for finding minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* 128 (13) (2008) 134106. doi:10.1063/1.2841941. (cit. on pp. 26, 37)
- [120] P. Tao, M. Hodošček, J. D. Larkin, Y. Shao, B. R. Brooks, Comparison of Three Chain-of-States Methods: Nudged Elastic Band and Replica Path with Restraints or Constraints, *Journal of Chemical Theory and Computation* 8 (12) (2012) 5035–5051. doi:10.1021/ct3006248. (cit. on pp. 26)
- [121] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9978–9985. doi:10.1063/1.1323224. (cit. on pp. 26, 37)
- [122] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9901–9904. doi:10.1063/1.1329672. (cit. on pp. 27, 37)
- [123] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Zeitschrift für Physik* 52 (7) (1929) 555–600. doi:10.1007/BF01339455. (cit. on pp. 27, 28)
- [124] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188. (cit. on pp. 29, 37)
- [125] P. Haynes, C.-K. Skylaris, A. Mostofi, M. Payne, Elimination of basis set superposition error in linear-scaling density-functional calculations with local orbitals optimised in situ, *Chemical Physics Letters* 422 (4) (2006) 345 – 349. doi:10.1016/j.cplett.2006.02.086. (cit. on pp. 29)
- [126] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758. (cit. on pp. 30, 37)

- [127] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953. (cit. on pp. 30, 37)
- [128] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comp. Mat. Sci.* 28 (2) (2003) 155 – 168, proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design. doi:10.1016/S0927-0256(03)00104-6. (cit. on pp. 32, 37)
- [129] A. Kokalj, XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 17 (3) (1999) 176 – 179. doi:10.1016/S1093-3263(99)00028-5. (cit. on pp. 32, 37)
- [130] H. Li, J. H. Jensen, Partial Hessian vibrational analysis: the localization of the molecular vibrational energy and entropy, *Theoretical Chemistry Accounts* 107 (4) (2002) 211–219. doi:10.1007/s00214-001-0317-7. (cit. on pp. 34)
- [131] M. A. Strosio, M. Dutta, Phonons in nanostructures, Cambridge Univ. Press, 2005, iSBN: 978-0-521-01805-0. (cit. on pp. 34)
- [132] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558. (cit. on pp. 37)
- [133] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1103/PhysRevB.49.14251. (cit. on pp. 37)
- [134] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Science* 6 (1) (1996) 15 – 50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0. (cit. on pp. 37)
- [135] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169. (cit. on pp. 37)
- [136] J. Wirth, J. Schacht, P. Saalfrank, B. Paulus, Fluorination of the Hydroxylated α -Al₂O₃ (0001) and Its Implications for Water Adsorption: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. C* 120 (18) (2016) 9713–9718. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10975. (cit. on pp. 37)
- [137] J. H. Budau, B. Paulus, K. G. Steenbergen, Theoretical investigation of the crystal structure of AlOF, *Chem. Phys.* 491 (2017) 112 – 117. doi:10.1016/j.chemphys.2017.05.004. (cit. on pp. 37)
- [138] M. Vandichel, S. Biswas, K. Leus, J. Paier, J. e. a. Sauer, Catalytic Performance of Vanadium MIL-47 and Linker-Substituted Variants in the Oxidation of Cyclohexene: A Combined Theoretical and Experimental Approach, *ChemPlusChem* 79 (8) (2014) 1183–1197. doi:10.1002/cplu.201402007. (cit. on pp. 37)

- [139] Z. Kaawar, C. Müller, B. Paulus, Theoretical investigations of the CO adsorption on ZnF_2 surfaces, *Surface Science* 656 (2017) 48 – 53. doi:10.1016/j.susc.2016.06.021. (cit. on pp. 37)
- [140] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (15) (2010) 154104. doi:10.1063/1.3382344. (cit. on pp. 37)
- [141] K. Momma, F. Izumi, It VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Applied Cryst.* 44 (6) (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970. (cit. on pp. 37)
- [142] G. Meißner, D. Dirican, C. Jager, T. Braun, E. Kemnitz, Et_3GeH versus Et_3SiH : controlling reaction pathways in catalytic C–F bond activations at a nanoscopic aluminum chlorofluoride, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3348–3354. doi:10.1039/C7CY00845G. (cit. on pp. 125, 127, 129, 135, 136, 138)
- [143] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, R. G. Hennig, Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways, *The Journal of Chemical Physics* 140 (8) (2014) 084106. doi:10.1063/1.4865107. (cit. on pp. 129, 138)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Ausnutzung der Selektivität verschiedener Katalysatoren zur Synthese unterschiedlicher Produkte aus Synthesegas.	2
1.2	Ausgewählte Wechselwirkungen von Gasmolekülen an Oberflächen.	5
1.3	Molekülorbitaldiagramm von Kohlenstoffmonoxid.	6
1.4	Molekülorbitaldiagramm von Ammoniak nach C_{3v} Symmetrie.	7
1.5	Schema eines einfachen Reaktionsdiagramms	10
1.6	Verschiedene Phasen von Aluminiumtrifluorid.	11
1.7	Übersicht der einzelnen Projektschritte	14
2.1	Experimentelle Kristallstruktur von α -AlF ₃	31
2.2	Optimiertes Slab Modell der fluorterminierten α -AlF ₃ -(11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche mit einer 20 Å Vakuumschicht und 30 Kristallschichten.	32
4.1	Graphical Abstract: A Computational Study of α -AlF ₃ and ACF Surfaces	39
5.1	Graphical Abstract: Theoretical Study on the Lewis Acidity of the pristine AlF ₃ and Cl-Doped α -AlF ₃ Surfaces	55
6.1	Graphical Abstract: Katalytische Dissoziation von C-H, Si-H und Ge-H Bindungen	77
7.1	Graphical Abstract: Modellierung von isotropen Austauschreaktionen	107
8.1	Vergleich der Adsorptionsenergien von Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak an den drei-, vier- und fünffach koordinierten Aluminiumzentren.	123
8.2	Struktur des an die fünffach koordinierten Aluminiumzentren der (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche adsorbierten CO.	124
8.3	Struktur des an die vierfach koordinierten Aluminiumzentren adsorbierten CO: unchloriert und terminal chloriert.	124
8.4	Reaktionspfade der C/Si/Ge-H Bindungsaktivierungsreaktionen	126
8.5	Strukturen von Monogerman, Trimethylgerman und Triethylgerman	126
8.6	Strukturen von Monosilan, Trimethylsilan und Triethylsilan	127
8.7	Strukturen von Methan, Isopropan und Isobutan	127
8.8	Energetischer Reaktionspfad der C-H Bindungsaktivierung von Methan und Benzol an den terminal chlorierten vierfach koordinierten Aluminiumzentren.	128

8.9	Energetischer Reaktionsverlauf der isotropen Austauschreaktion eines Wasserstoffatoms zwischen Methan und Benzol an den terminal chlorierten vierfach koordinierten Aluminiumzentren.	129
9.1	Comparison of adsorption energies of CO and ammonia at three-, four- and fivefold coordinated aluminiumcenters.	133
9.2	Structure of CO adsorbed to fivefold coordinated aluminium centers of the (11 $\bar{2}$ 0) surfaces.	134
9.3	Structure of CO adsorbed to fourfold coordinated aluminium centers: pristine und terminal chlorinated.	134
9.4	Reaction pathways of C/Si/Ge-H bond activation reactions at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.	135
9.5	Structures of monogermane, trimethylgermane and triethylgermane adsorbed at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.	136
9.6	Structures of monosilane, trimethylsilane and triethylsilane adsorbed at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.	136
9.7	Structures of methane, isopropane and isobutane adsorbed at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.	137
9.8	Energetical reaction pathway of the C-H bond activation reaction of methane and benzene at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.	137
9.9	Energetical reaction pathway of the isotropic exchange reaction of one hydrogen atom between methane and benzene at terminal chlorinated fourfold coordinated aluminium centers.	138

Tabellenverzeichnis

1.1 BDE der C-H Bindungen verschiedener kleiner Kohlenwasserstoffe	3
1.2 Vergleich der Reaktionsbedingungen verschiedener Katalysatoren in inter-/intramolekularen Hydroarylierungs- und H/D Austauschreaktionen. . .	4
1.3 Ausgewählte experimentell ermittelte Frequenzverschiebungen am CO Molekül nach Adsorption an verschiedenen Katalysatoren.	8

