

Universität Ulm
Abteilung Theoretische Chemie

Ein Modell für gekoppelten Elektronen- und Protonentransfer an Metallelektroden

Dissertation

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

vorgelegt von
Jens Grimminger
aus Ulm

2006

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Schmickler

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard Taubmann

Tag der Promotion: 10.02.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die quantenmechanische Behandlung des adiabatischen Elektronentransfers	4
2.1	Der Modell-Hamiltonoperator	4
2.2	Berechnung der potentiellen Energie	5
2.3	Abhängigkeit der potentiellen Energie von den Systemparametern Überspannung η , Energieverbreiterung Δ und Reorganisationsenergie λ_e .	7
3	Der kombinierte Elektronen- und Protonentransfer	12
3.1	Kombinierter Elektronen- und Protonentransfer mit Kopplung an unterschiedliche Solvensmoden	12
3.1.1	Der Modellhamiltonoperator	12
3.1.2	Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche	13
3.1.3	Einfluß der Eingabeparameter auf die adiabatische Energiehyperfläche	15
3.1.3.1	Variation der Kopplung zwischen Elektron und Proton (β)	17
3.1.3.2	Variation der Energieverbreiterung des elektronischen Zustandes (Δ)	18
3.1.3.3	Variation der Überspannung (η)	18
3.1.3.4	Variation der Reorganisationsenergie des Elektronentransfers (λ_e)	19
3.1.3.5	Variation der Reorganisationsenergie des Protonentransfers (λ_p)	19
3.1.3.6	Variation der energetischen Tiefe der Minima des Protonpotentials (A)	20
3.1.3.7	Variation der Asymmetrie des Protonpotentials (a)	20
3.1.3.8	Variation des Abstandes der Minima des Protonpotentials (s)	21
3.2	Kombinierter Elektronen- und Protonentransfer mit Kopplung an dieselben Solvensmoden	23
3.2.1	Quantenmechanische Behandlung eines 2-Niveau-Systems	23
3.2.2	Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche des 4-Niveau-Systems und Bestimmung der Minima und Sattelpunkte	23

3.2.3	Abhängigkeit der Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte von der Überspannung	28
3.3	Berechnung der Reaktionsraten nach der Theorie des aktivierten Komplexes und der Kramers-Theorie	29
3.3.1	Die Theorie des aktivierten Komplexes (TST-Theorie)	30
3.3.2	Die Kramers-Theorie	32
3.4	Simulation einer adiabatisch verlaufenden, kombinierten Elektron- und Protontransferreaktion	35
3.4.1	Rahmenbedingungen der Simulationen	35
3.4.2	Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Überspannung und Vergleich mit den Ergebnissen aus der multidimensionalen Kramers- und TST-Theorie	37
4	Behandlung des nichtadiabatischen Protonentransfers	42
4.1	Die „Split-Operator“-Methode	42
4.1.1	Test der „Split-Operator“-Methode am Beispiel der Propagation eines freien Teilchens	44
4.1.2	Bestimmung des Grundzustands	46
4.2	Simulation eines nichtadiabatischen Protonentransfers	47
4.2.1	Das Simulationsmodell	48
4.2.2	Ergebnisse der Simulationen des nichtadiabatischen Protonentransfers	51
4.2.2.1	Typische Beispiele für Trajektorien im Sattelpunktbereich	52
4.2.2.2	Fehlerbetrachtung bei der Ermittlung der Reaktionsrate	57
4.2.2.3	Einfluß der Barrierenhöhe und des Abstandes der beiden Minima des Protonpotentials auf den Protontransfer	59
4.2.2.4	Einfluß der Reibung auf den Protontransfer	64
5	Zusammenfassung	69
6	Summary	73
A	Definition einer Reorganisierungsenergie des Protontransfers	77
B	Rechnungen zum Zwei-Niveau-System	78
C	Rechnungen zum PET mit Kopplung an dieselben Solvensmoden	81
D	Energiehyperflächen: Variation der Kopplungsstärke zwischen Elektron und Proton (β)	89

E	Energiehyperflächen: Variation der Energieverbreiterung des elektronischen Zustandes (Δ)	90
F	Energiehyperflächen: Variation der Überspannung (η)	91
G	Energiehyperflächen: Variation der Reorganisationsenergie des Elektronentransfers (λ_e)	92
H	Energiehyperflächen: Variation der Reorganisationsenergie des Protonentransfers (λ_p)	93
I	Energiehyperflächen: Variation der energetischen Tiefe der Minima des Protonpotentials (A)	94
J	Energiehyperflächen: Variation der Asymmetrie des Protonpotentials (a)	95
K	Energiehyperflächen: Variation des Abstandes der Minima des Protonpotentials (s)	96
L	Algorithmus der Brownschen Bewegung	97

1 Einleitung

Der kombinierte Elektronen- und Protonentransfer (PET) ist ein sehr wichtiger Elementarprozeß in der Elektrochemie, der vor allem bei bioelektrochemischen Reaktionen oft auftritt. Die entsprechende homogene Reaktion spielt ebenfalls eine tragende Rolle in einem großen Bereich chemischer und biologischer Prozesse, wie z.B. bei der Atmung, der Photosynthese und bei vielen Enzymreaktionen. Auch im Bereich der Brennstoffzelle, Gegenstand aktueller Forschung, ist der PET ein grundlegender Reaktionstyp, dessen Verständnis einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen liefern kann. Obwohl im experimentellen Bereich auf diesem Gebiet bereits viel gearbeitet wurde, ist der elektrochemische PET bisher theoretisch nur sehr wenig untersucht worden. Die einzig neuere Arbeit stammt aus der russischen Schule [1], und stellt im wesentlichen eine Erweiterung der Elektronentransfer-Theorie von Marcus und Hush [2, 3, 4, 5] und Levich und Dogonadze [6, 7, 8] dar. Auf dem Gebiet des homogenen PET ist theoretisch bereits mehr gearbeitet worden, wobei sich zwei verschiedene Modelle entwickelt haben: Die Theorie von Cukier [9, 10] und die von Hammes-Schiffer und Mitarbeiter [11, 12, 13, 14]. Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell einer PET-Reaktion basiert auf einem Hamiltonoperator, der die wesentlichen Elemente zur Beschreibung des Elektronentransfers (ET) und des Protonentransfers (PT) beinhaltet, und die damit verbundene Reorganisierung des Solvens beschreibt. Das Proton bewegt sich dabei in einem effektiven Potential, für das eine Doppelminimum-Form angenommen wird. Die Ähnlichkeit dieses Modells mit der Arbeit von Hammes-Schiffer ist größer als mit dem Modell von Cukier; erstgenannte Theorie soll deshalb an dieser Stelle kurz umrissen werden.

Hammes-Schiffer und Mitarbeiter entwickelten ein Modell für den PET im Innern einer Lösung, das wichtige Faktoren für diesen Prozeß herausarbeitet. Das Solvens wird als dielektrisches Kontinuum dargestellt, das durch die statische und die optische Dielektrizitätskonstante charakterisiert ist. Das reagierende System, beschrieben durch ein Mehrzustands-Valenzbindungsmodell, besteht aus einem räumlich getrennten Elektronendonator und -akzeptor, die über ein Protonendonator/-akzeptorsystem verknüpft sind. Die Behandlung des übergehenden Elektrons und Protons erfolgt quantenmechanisch. Der PET kann mittels vier diabatischer Zustände dargestellt werden, die sich von den beiden ET- sowie den beiden PT-Zuständen ableiten. Typischerweise verläuft bei dieser Konstellation der Reaktanden der PT adiabatisch und der ET nichtadiabatisch, da zwischen Protonendonator und -akzeptor eine starke Kopplung verursacht durch die Wasserstoffbrückenbindung besteht. Elektronendonator und -akzeptor sind hingegen aufgrund der räumlichen Trennung nur schwach gekoppelt. In diesem Fall läßt sich das Modell von den vier Zuständen im allgemeinen Fall auf zwei Zustände reduzieren, die Mischungen von PT-Zuständen darstellen. Be-

rechnet man die Schwingungswellenfunktionen des Protons für jeden dieser Zustände, so ergeben sich zwei Sätze von diabatischen ET-Energieflächen, die die Edukte und Produkte repräsentieren. Diese Energieflächen, die sowohl die elektronische Energie als auch die Schwingungsenergie des Protons beinhalten, besitzen eine parabolische Form und werden als Funktion zweier Solvenskoordinaten erhalten, die die Solvensreorganisation beim PT und ET beschreiben. Eine PET-Reaktion stellt sich als ein Übergang zwischen entsprechenden Sätzen der diabatischen ET-Energieflächen dar. Die wichtigsten Aspekte der Untersuchungen von Hammes-Schiffer sind:

- Die Ableitung einer Reaktionsrate des PET für den Bereich des nichtadiabatischen ET und adiabatischen PT, der für ein sehr breites Gebiet chemischer und biologischer Prozesse zutrifft.
- Die Herausarbeitung des Einflusses von Solvens- und Systemeigenschaften auf den Mechanismus der PET-Reaktion.
- Die Untersuchung des kinetischen Isotopeneffektes (Übergang eines Deuteriumions anstelle eines Protons) für die PET-Reaktion.

Wesentliche Unterschiede zwischen ihrer und der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Theorie sind zum einen, daß im hier präsentierten Modell der Austausch des Elektrons mit einer Metallelektrode erfolgt, die natürlich eine andere Zustandsdichte als ein Molekül besitzt. Zum anderen wird ein explizites Potential für das transferierende Proton eingeführt, was eine detaillierte Untersuchung des Protonübergangs ermöglicht. Hammes-Schiffer verwendet zudem eine andere Sprache in ihrer Theorie: Sie benützt den Formalismus der Quantenchemie mit Matrixelementen und Wellenfunktionen, wohingegen hier die Sprache der zweiten Quantisierung verwendet wird.

Die vorliegende Arbeit läßt sich in drei Teile gliedern: Im ersten Teil wird der Modellhamiltonoperator für den ET vorgestellt, der auf dem Anderson-Newns-Modell [15, 16, 17] für die Adsorption aus der Gasphase basiert und als Grundlage für die Behandlung des PET dient. Es wird aufgezeigt, wie man potentielle Energiekurven berechnen kann, und wie diese von den Systemparametern abhängen.

Der zweite Teil widmet sich der Behandlung des PET. Nach der Vorstellung des Hamiltonoperators folgt die Berechnung der adiabatischen Energiehyperflächen, sowie eine Diskussion über die Abhängigkeit von den Systemparametern. Mit einem vereinfachten Modell wird anschließend der Fall untersucht, bei dem PT und ET an dieselben Moden koppeln; insbesondere interessiert dabei, unter welchen Bedingungen ein konzertierter Transfer von Elektron und Proton günstig ist. Es folgt ein Überblick über die TST- und die Kramerstheorie, mit denen man nach einer Bestimmung der stationären Punkte der Energiehyperfläche die Reaktionsraten der einzelnen Schritte berechnen kann. Mit einer stochastischen Molekulardynamik-Simulation wird eine adiabatische PET-Reaktion simuliert, und die daraus gewonnenen Raten mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Zudem wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Systemparametern am Beispiel der Überspannung analysiert, die für elektrochemische Reaktionen eine wichtige Steuerungsgröße darstellt.

Da von den beiden Einzelprozessen der elektrochemische ET auch auf quantenmechanischer Ebene theoretisch bereits recht gut untersucht und verstanden ist (eine gute Übersicht findet man im Buch von A. M. Kuznetsov [18]), liegt im dritten Teil der Arbeit der eigentliche Übergang des Protons im allgemeinen Fall (sowohl adiabatisch als auch nichtadiabatisch) im Mittelpunkt des Interesses. Zunächst wird die sogenannte „Split-Operator“-Methode vorgestellt, mit der sich der Grundzustand des Protons bestimmen, sowie die zeitliche Entwicklung der protonischen Wellenfunktion verfolgen läßt. Damit ist es möglich, eine nichtadiabatische PT-Reaktion mit einer stochastischen Molekulardynamik-Simulation zu simulieren, wobei im Sattelpunktbereich die protonische Wellenfunktion explizit betrachtet wird. Der Erwartungswert der protonischen Energie wirkt sich dann wiederum auf die Potentialkurve für die Solvensbewegung aus. Mit diesem sehr allgemein formulierten Simulationsmodell lassen sich grundlegende Tendenzen des nichtadiabatischen Protonentransfers untersuchen, und die Abhängigkeit charakteristischer Größen, wie z.B. der protonischen Übergangswahrscheinlichkeit von den verschiedenen Systemparametern herausarbeiten. Zunächst werden typische Systemtrajektorien diskutiert, sowie der Einfluß der Barrierenhöhe und des Abstandes der beiden Minima des Protonpotentials auf die Reaktionsraten und die Übergangswahrscheinlichkeit untersucht. Eine Analyse des Einflusses des Reibungskoeffizienten, der die Stärke der Kopplung des Systems an das Solvens wiedergibt, sowie eine Abschätzung des Fehlers bei der Bestimmung der Reaktionsraten aus den Simulationen beschließen die Arbeit.

2 Die quantenmechanische Behandlung des adiabatischen Elektronentransfers

Die Grundlage für das in dieser Arbeit verwendete Modell des PET ist die quantenmechanische Theorie des adiabatischen Elektronentransfers von Wolfgang Schmickler [19], die auf dem Anderson-Newns-Modell für die Adsorption aus der Gasphase beruht [15, 16, 17]. Die Modell-Hamilton-Operatoren für die Adsorption und für ET-Reaktionen sind sehr ähnlich; daher ist es möglich, die Techniken des Anderson-Newns-Modells auf Probleme des ET anzuwenden.

Betrachtet wird ein Redoxsystem, das sich nahe der Oberfläche einer Metallelektrode befindet, und mit dieser ein Elektron austauschen kann. Die Elektronen der Elektrode werden als quasi-freies Elektronengas behandelt, wobei die elektronischen Zustände mit dem Wellenvektor k gekennzeichnet sind. Der Elektronenaustausch ist auf ein Elektron beschränkt (der Spin wird nicht berücksichtigt), das in ein freies Reaktandenorbital a übergehen kann. Das Lösungsmittel ist durch ein Phononenbad modelliert, d.h. durch eine Ansammlung harmonischer Oszillatoren. Die Solvensmoden können unterteilt werden in langsame (translatorische- und Schwingungsbewegungen) und schnelle elektronische Moden. Letztere laufen rascher als der Elektronenaustausch ab und renormalisieren die elektronische Energie des Reaktanden. Die langsamen Moden ($\hbar\omega \ll k_B T$), die auch Moden der inneren Sphäre des Redoxsystems beinhalten können, werden klassisch behandelt und durch das Phononenbad repräsentiert. Die Wechselwirkung des Phononenbads mit dem Redoxsystem wird als linear und proportional zur Ladung des Reaktanden angenommen, dessen Abstand von der Elektrode konstant sein soll. Der Fall eines variablen Abstandes wurde von Schmickler bereits untersucht [20, 21, 22].

2.1 Der Modell-Hamiltonoperator

Die quantitative Realisierung obigen Modells in einem Hamilton-Operator sieht folgendermaßen aus:

$$\hat{H} = \epsilon_a n_a + \sum_k \epsilon_k n_k + \sum_k (V_k c_k^\dagger c_a + V_k^* c_a^\dagger c_k) + \frac{1}{2} \sum_\nu \hbar\omega_\nu (p_\nu^2 + q_\nu^2) + (z - n_a) \sum_\nu \hbar\omega_\nu g_\nu q_\nu \quad (2.1)$$

$\hat{H}$ ist in Form der zweiten Quantisierung ausgedrückt; n sind Teilchenzahloperatoren, c und c^+ stellen Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren [23] dar. Der erste Term beschreibt den relevanten elektronischen Zustand des Redoxsystems mit der Energie ϵ_a , der zweite die Elektronen der Metallelektrode. Im dritten Term ist der Elektronenaustausch zwischen Reaktand und Elektrode enthalten mit V_k als Übergangsmatrixelementen des Elektronentransfers. Der vierte Term stellt das Phononenbad dar; p_ν und q_ν sind dimensionslose Impulse und Ortskoordinaten des harmonischen Oszillators der Frequenz ω_ν . Der letzte Term beinhaltet die Wechselwirkung zwischen den Phononen und dem Redoxsystem: z ist dabei die Ladung des Reaktanden im oxidierten Zustand, und g_ν bezeichnen Kopplungskonstanten.

Dieser von Schmickler [19] eingeführte Hamilton-Operator ist äquivalent zu früheren Formulierungen von Levich und Dogonadze in der Sprache der Wellenmechanik [6, 7]. Neben der bereits angesprochenen Ähnlichkeit zum Anderson-Newns-Modell ist er auch verwandt mit dem Spin-Bosonen-Modell für homogenen Elektronenaustausch [24].

2.2 Berechnung der potentiellen Energie

Betrachtet man adiabatischen ET, so befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt im elektronischen Gleichgewicht. Die Störungstheorie erster Ordnung ist dann nicht mehr anwendbar, da die „Störung“, nämlich die elektronische Wechselwirkung zwischen Reaktand und Elektrode, vergleichsweise stark ist. Die Stärke dieser Wechselwirkung kann durch die Energieverbreiterung Δ , die der elektronische Zustand des Reaktanden annimmt, charakterisiert werden. Die Verbreiterung ist eine Folge der Heisenbergschen Unschärferelation: Das Elektron im Reaktandenorbital hat eine endliche Lebensdauer τ , bevor es auf die Elektrode übergeht, und somit eine gewisse Unschärfe in der Energie gemäß der Beziehung $\Delta = \hbar/2\tau$. Δ läßt sich mit Hilfe der V_k berechnen:

$$\Delta(\omega) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \epsilon_k) \quad (2.2)$$

Δ hängt vom Abstand d des Reaktanden von der Elektrode und von der elektronischen Energie ω ab. Da ersterer aber konstant sein soll, und Δ (< 0.1 eV) im Vergleich zur energetischen Breite des Leitungsbandes des Metalls (mehrere eV) sehr klein ist, kann die Energieverbreiterung in der sogenannten Breitbandnäherung als unabhängig von der elektronischen Energie angesehen werden. Δ ist somit ein konstanter Inputparameter des Systems.

Führt man die elektronische Energie $\tilde{\epsilon}_a(q_\nu) = \epsilon_a - \sum_\nu \hbar\omega_\nu g_\nu q_\nu$ ein, die von den Phononenkoordinaten abhängt, so läßt sich die Zustandsdichte $\rho(\omega)$ des elektronischen Zustands auf dem Redoxsystem wie folgt berechnen:

$$\rho(\omega) = \frac{2\Delta}{[\omega - \tilde{\epsilon}_a(q_\nu)]^2 + \Delta^2} \quad (2.3)$$

$\rho(\omega)$ hat die Form einer Lorentzkurve, deren Breite durch Δ bestimmt ist.

2 Die quantenmechanische Behandlung des adiabatischen Elektronentransfers

Die Besetzung des Reaktandenorbitals, das partiell bis zum Fermi-Niveau des Metalls gefüllt ist, ergibt sich durch Integration des Produktes von Zustandsdichte und Fermi-Dirac-Verteilung $f(\omega)$ über alle Energien:

$$n \equiv \langle n_a(q_\nu) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\tilde{\epsilon}_a(q_\nu)}{\Delta} \quad (2.4)$$

Bei der Berechnung des Integrals ist das Fermi-Niveau als Nullpunkt der Energie gewählt und die Fermi-Dirac-Verteilung durch eine Stufenfunktion genähert worden.

Die potentielle Energie des Systems ist durch

$$E_{pot}(q_\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \omega \rho(\omega) d\omega + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + z \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} \quad (2.5)$$

gegeben. Da das Integral als Konsequenz der Annahme einer konstanten Energieverbreiterung divergiert, kann man den absoluten Energiewert nicht berechnen, wohl aber die Energiedifferenz zweier Konfigurationen. In der folgenden Gleichung ist die potentielle Energie somit unter Vernachlässigung eines konstanten Terms berechnet:¹

$$E_{pot}(q_\nu) = \tilde{\epsilon}_a n + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\tilde{\epsilon}_a^2 + \Delta^2) + z \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu}. \quad (2.6)$$

Diejenigen Konfigurationen, für die die Energie des Systems ein Extremum oder einen Sattelpunkt besitzt, kann man mit Hilfe des Hellman-Feynman-Theorems bestimmen, wonach gelten muß:

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_{\nu}} \right\rangle = 0 \quad (2.7)$$

Nach Anwendung dieser Bedingung kommt man auf folgende Beziehungen für die Phononenkoordinaten q_{ν}° und die Energie $\tilde{\epsilon}_a^{\circ}$:

$$q_{\nu}^{\circ} = -(z - \langle n_a \rangle_{\circ}) g_{\nu} \quad \text{und} \quad \tilde{\epsilon}_a^{\circ} = \epsilon_a + 2(z - \langle n_a \rangle_{\circ}) \lambda_e \quad (2.8)$$

λ_e ist die Reorganisierungsenergie: $\lambda_e = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu}^2$. Sie liegt bei Redoxreaktionen, die auf die äußere Sphäre beschränkt sind, typischerweise bei 0.5 - 1.0 eV.

Um die stationären Punkte der potentiellen Energie zu erhalten, muß also die selbstkonsistente Gleichung

$$\langle n_a \rangle_{\circ} = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\epsilon_a + 2(z - \langle n_a \rangle_{\circ}) \lambda_e}{\Delta} \quad (2.9)$$

auf numerischem Weg gelöst werden. Drei Lösungen existieren, wenn die beiden Bedingungen

$$\frac{2\lambda_e}{\pi\Delta} > 1 \quad (2.10)$$

¹Die Vernachlässigung eines konstanten Terms führt dazu, daß man das Argument im Logarithmus noch durch die Einheitsenergie dividieren muß, um einen dimensionslosen Term zu erhalten.

und

$$|\epsilon_a + \lambda_e(2z - 1)| < \frac{2\lambda_e}{\pi} \left| \arccos(\gamma) - \gamma\sqrt{1 - \gamma^2} \right| \quad (2.11)$$

mit $\gamma^2 = \pi\Delta/2\lambda_e$ erfüllt sind. Die physikalische Bedeutung dieser Bedingungen wird weiter unten noch genauer erläutert.

Den Fall einer einzigen Lösung kann man als adsorbierten Zustand betrachten. Existieren drei Lösungen mit $n_1 < n_2 < n_3$, so entsprechen n_1 und n_3 jeweils einem lokalen Energieminimum, und n_2 einem Sattelpunkt. n_1 bezeichnet den oxidierten, n_3 den reduzierten, und n_2 den Übergangszustand.

Bei gegebenen Systemparametern λ_e , Δ und ϵ_a kann man also die potentielle Energie in Abhängigkeit der Koordinaten q_ν des Solvens und der inneren Sphäre darstellen. Da es aber unendlich viele dieser Koordinaten gibt, ist es vorteilhaft, durch eine geeignete Transformation des Koordinatensystems eine Reorganisierung eines einzelnen Freiheitsgrades zu erreichen [25]. Dieses Verfahren kann man nur für klassische Moden ($\hbar\omega \ll k_B T$) anwenden; werden auch Quantenmoden während des Elektronentransfers reorganisiert, so müssen diese isoliert und getrennt behandelt werden [26, 27]. Da in dieser Arbeit aber nur klassische Moden berücksichtigt werden, kann man das System auf eine effektive Solvenskoordinate q reduzieren. Führt man die normierte Koordinate $\tilde{q} = q/g$ ein, so gibt sie für den oxidierten, den reduzierten sowie für den Übergangszustand genau deren Ladungszahl wieder (vgl. Gleichung 2.8). Damit entspricht $\tilde{q}$ der Reaktionskoordinate in der Theorie von Hush [4].

Mit $\lambda_e = \frac{1}{2}\hbar\omega g^2$ und $\tilde{\epsilon}_a(\tilde{q}) = \epsilon_a - 2\lambda_e\tilde{q}$ läßt sich Gleichung 2.6 auch folgendermaßen schreiben:

$$E_{pot}(\tilde{q}) = \tilde{\epsilon}_a n + \lambda_e \tilde{q}^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\tilde{\epsilon}_a^2 + \Delta^2) + 2z\lambda_e \tilde{q} \quad (2.12)$$

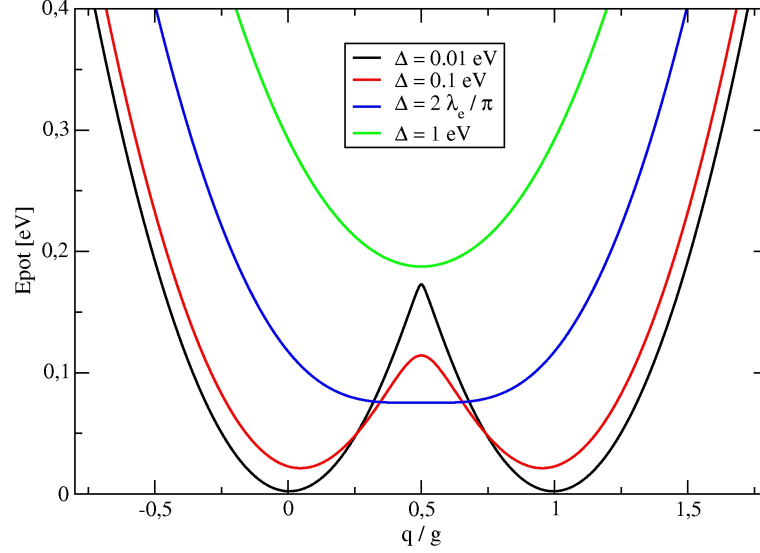
Betrachtet man das System im Gleichgewicht, so haben der reduzierte (n_3) und der oxidierte (n_1) Zustand die gleiche Energie. Für die elektronische Energie gilt dann $\epsilon_a = \lambda_e(1 - 2z)$. Der Parameter, mit dem man ϵ_a verändern kann, ist die effektive Überspannung, die wie folgt definiert wird:

$$\epsilon_a = e\eta + \lambda_e(1 - 2z) \quad (e : \text{Elementarladung}) \quad (2.13)$$

2.3 Abhängigkeit der potentiellen Energie von den Systemparametern Überspannung η , Energieverbreiterung Δ und Reorganisierungsenergie λ_e

Für die folgenden Betrachtungen wie auch für den PET im nächsten Kapitel soll der oxidierte Zustand die Ladung Null haben, also $z = 0$ sein.

In Abbildung 2.1 ist die mit Gleichung 2.12 berechnete potentielle Energie im Gleichgewicht ($\eta = 0$ V) für verschiedene Δ -Werte dargestellt. Je größer die Energieverbreiterung, desto kleiner werden der Abstand der beiden Minima und die Aktivierungsenergie für den ET. Hier wird auch die Bedeutung der Bedingung 2.10



Abbildungung 2.1: Potentielle Energie im Gleichgewichtsfall für verschiedene Werte der Energieverbreiterung; weitere Parameter: $\lambda_e = 0.75$ eV, $\eta = 0$ V

deutlich: Ist $\Delta > 2\lambda_e/\pi$, so verschwindet die Energiebarriere, und man erreicht den Zustand eines adsorbierten Systems, das nur noch ein Minimum besitzt. Im Grenzfall verschwindend kleiner Energieverbreiterung geht die Aktivierungsenergie gegen $\lambda_e/4$, den aus den Theorien von Marcus und Hush [2, 3, 4] oder auch Levich und Dogonadze [6, 7] bekannten Wert, und die Sattelpunktregion gleicht dem Schnittpunkt zweier Parabeln. Da alle reorganisierten Moden als klassisch angenommen werden, kann man die Aktivierungsenergie einfach als Energiedifferenz zwischen dem Sattelpunkt und dem Ausgangsminimum berechnen. Allgemein erhält man für eine Reduktion im Gleichgewichtsfall:

$$E_a = (1 - 2n_1)^2 \lambda_e / 4 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \left(\frac{\Delta^2}{\lambda_e^2 (1 - 2n_1)^2 + \Delta^2} \right) \quad \text{für } \eta = 0 \quad (2.14)$$

Interessant ist auch der Verlauf der Besetzungszahl n , der in Abbildung 2.2 für die gleichen Parameterwerte wie in Abbildung 2.1 aufgetragen ist. Bei sehr kleiner Energieverbreiterung ist der Kurvenverlauf fast eine Stufenfunktion, d.h. der Elektronenübergang erfolgt recht abrupt in einem schmalen Übergangsbereich. Mit zunehmendem Δ wird dieser Bereich größer, und die Änderung der Besetzungszahl erfolgt gradueller. Der Übergangszustand bei $\tilde{q} = 0.5$ ist genau zur Hälfte besetzt ($n_2 = 0.5$), was in der Theorie von Marcus und Hush [2, 3, 4] intuitiv angenommen wird. Die elektronischen Zustandsdichten (Gleichung 2.3) für den Übergangs-, reduzierten und oxidierten Zustand eines Systems, das sich im Gleichgewicht befindet, sind in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

Abbildungung 2.4 zeigt die potentielle Energie für verschiedene η . Mit zunehmender kathodischer Überspannung sinkt die Energie des reduzierten Zustands, und ebenso

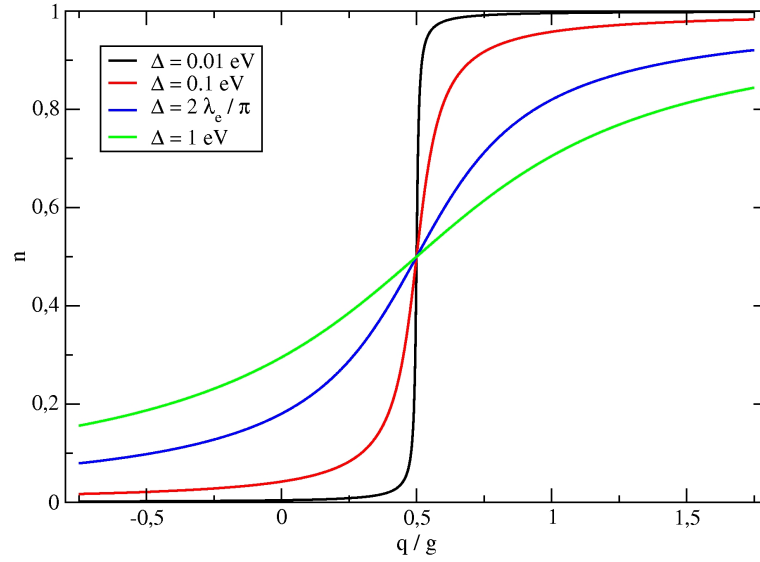


Abbildung 2.2: Besetzungszahl n im Gleichgewichtsfall für dieselben Werte der Energieverbreiterung wie in Abbildung 2.1; weitere Parameter: $\lambda_e = 0.75$ eV, $\eta = 0$ V

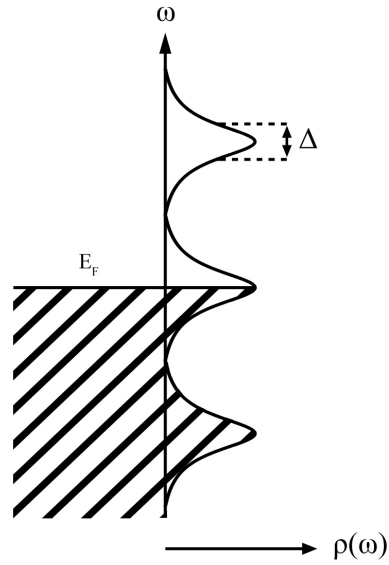


Abbildung 2.3: Elektronische Zustandsdichten des Redoxsystems im Gleichgewicht für drei Konfigurationen, die dem reduzierten Zustand (untere Kurve), dem oxidierten Zustand (obere Kurve) und dem Übergangszustand (mittlere Kurve) entsprechen

die Aktivierungsenergie der Reduktion. Der Sattelpunkt verschiebt sich von $\tilde{q} = 0.5$ im Gleichgewichtsfall zunehmend in Richtung des oxidierten Zustandes. Bei sehr

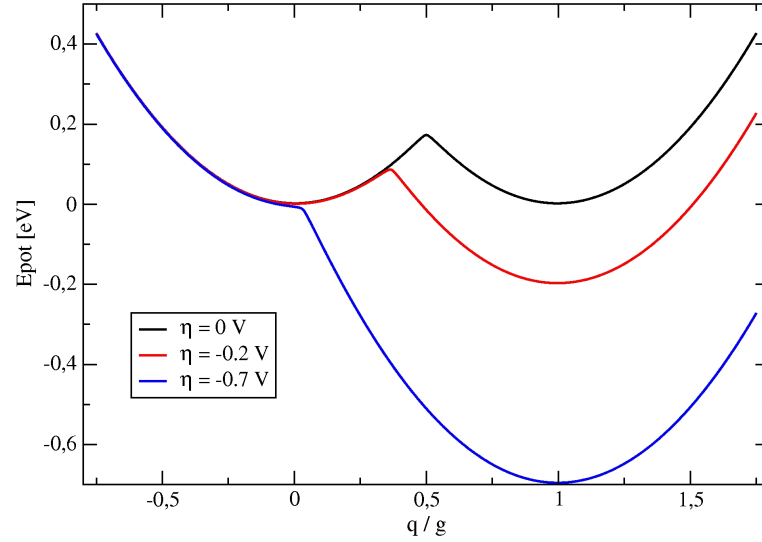


Abbildung 2.4: Potentielle Energie für verschiedene Werte der Überspannung; weitere Parameter: $\lambda_e = 0.75$ eV, $\Delta = 0.01$ eV

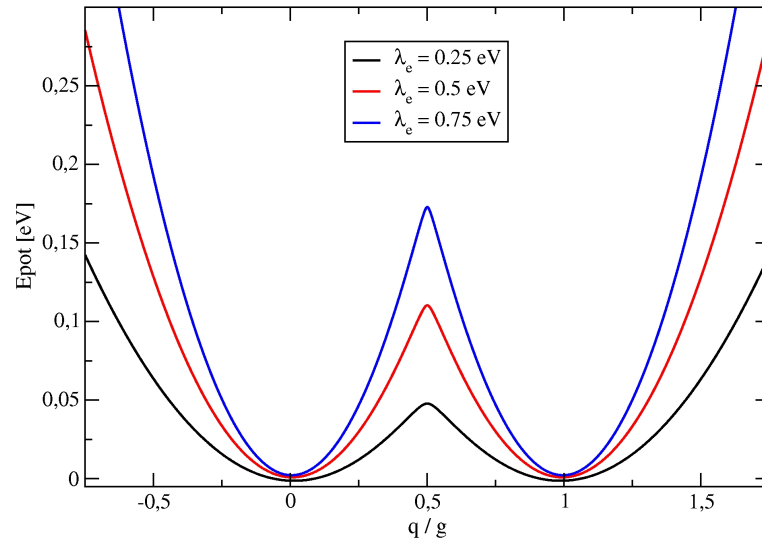


Abbildung 2.5: Potentielle Energie im Gleichgewichtsfall bei verschiedenen Werten der Reorganisierungsenergie; weitere Parameter: $\Delta = 0.01$ eV, $\eta = 0$ V

hohen Überspannungen verschwindet die Energiebarriere zwischen dem oxidierten und dem reduzierten Zustand, so daß nur noch der reduzierte Zustand vorliegt. Der Grenzwert von η , ab dem die Energiebarriere verschwindet, ist mit der Bedingung 2.11 gegeben, für die man mit der Definition von η auch schreiben kann: $|\eta| < 2\lambda_e \left| \arccos(\gamma) - \gamma\sqrt{1-\gamma^2} \right| / \pi$. Mit zunehmendem Δ wird der Überspannungs-

bereich, in dem zwei Zustände existieren, kleiner.

In Abbildung 2.5 sieht man die Kurvenverläufe der potentiellen Energie im Gleichgewichtsfall für verschiedene Werte der Reorganisationsenergie. Je größer λ_e , desto höher ist die Änderung der potentiellen Energie bei einer Änderung der effektiven Solvenskoordinate $\tilde{q}$, was durch eine größere Krümmung der Energiekurve zum Ausdruck kommt. Dies wirkt sich natürlich auch auf die Aktivierungsenergie aus, die mit steigender Reorganisationsenergie ebenfalls zunimmt.

3 Der kombinierte Elektronen- und Protonentransfer

Im folgenden wird ein Modellhamiltonoperator für ein Redoxsystem aufgestellt, das sich in einem konstanten Abstand vor einer Metallelektrode befindet und mit dieser ein Elektron sowie mit der Umgebung ein Proton austauschen kann. Zunächst wird der einfachere Fall betrachtet, in dem ET und PT an unterschiedliche Solvensmoden koppeln. Die Kopplung an dieselben Solvensmoden wird in Abschnitt 3.2 behandelt.

3.1 Kombiniertes Elektronen- und Protonentransfer mit Kopplung an unterschiedliche Solvensmoden

3.1.1 Der Modellhamiltonoperator

Der Hamiltonoperator für den adiabatischen ET kann auf folgende Weise erweitert werden, um einen gleichzeitig stattfindenden PT zu beschreiben:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{PET} = & \sum_k \epsilon_k n_k \\ & + (\epsilon_a - \hbar\omega_1 g_1 q_1 + A\beta x) n_a \\ & + \sum_k (V_k c_k^+ c_a + V_k^* c_a^+ c_k) \\ & + \sum_{j=1,2} \frac{1}{2} \hbar\omega_j (p_j^2 + q_j^2) \\ & + A ((sx)^4 - (sx)^2 + ax - \alpha q_2 x) \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{aligned}\tag{3.1}$$

Der erste und der dritte Term sind unverändert vom ET übernommen, und beschreiben die Elektronen der Elektrode sowie den Elektronenaustausch. Im vierten Term wird zusätzlich zu der Solvenskoordinate des ET q_1 eine Solvensmode q_2 für die Reorganisation beim PT eingeführt. Der zweite Term beinhaltet neben der Energie des Redoxsystems und dessen Kopplung an q_1 eine lineare Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton, deren Stärke mit dem Parameter β bestimmt wird. Das Proton befindet sich in einem Doppelminimumpotential (fünfter Term) mit der Ortskoordinate x , die linear an q_2 gekoppelt ist mit dem Kopplungsparameter α . Die beiden

Minima entsprechen den Zuständen des am Redoxsystem gebundenen ($x < 0$) und ungebundenen ($x > 0$) Protons; ihr Abstand kann durch Veränderung des Parameters s variiert werden, und ihre energetische Tiefe ist durch A bestimmt. Über a läßt sich eine grundlegende Asymmetrie des Doppelminimumpotentials einführen, so daß einer der beiden Zustände energetisch bevorzugt wird. Schließlich beschreibt der letzte Term die kinetische Energie des Protons mit m_p als Protonmasse.

3.1.2 Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche

Geht man im einfachsten Fall von adiabatisch verlaufendem ET und PT aus, so bedeutet das, daß sich für gegebene Werte der beiden Solvenskoordinaten q_1 und q_2 der elektronische und der protonische Zustand so einstellen, daß die gesamte potentielle Energie des Systems minimal wird.

Für die Behandlung des PT ist es zunächst von Nutzen, eine Reorganisationsenergie λ_p entsprechend λ_e des ET zu definieren (Rechnung siehe Anhang A):

$$\lambda_p = \frac{1}{2} \hbar \omega_2 \Delta q_2^2 = \frac{A^2 \alpha^2}{\hbar \omega_2 s^2} \quad \text{mit} \quad \Delta q_2 = \frac{A \alpha \sqrt{2}}{\hbar \omega_2 s} \quad (3.2)$$

Δq_2 ist die Differenz der Solvenskonfigurationen der beiden protonischen Zustände bei symmetrischem Doppelminimumpotential.

Der Teil des Hamiltonoperators 3.1, der den PT beschreibt, lautet:

$$\hat{H}_{PT} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + A \left((sx)^4 - (sx)^2 + ax - \alpha q_2 x + \beta x n_a \right) + \frac{1}{2} \hbar \omega_2 (p_2^2 + q_2^2) \quad (3.3)$$

Durch den Kopplungsterm $A\beta x n_a$ geht die Besetzung des Reaktandenorbitals in die Energie des PT mit ein. Andererseits hängt n_a wiederum von x ab, da der Kopplungsterm auch die elektronische Energie $\tilde{\epsilon}_a$ beeinflusst:

$$\tilde{\epsilon}_a = \epsilon_a - 2\lambda_e \tilde{q}_1 + A\beta x \quad (3.4)$$

Die weitere Vorgehensweise richtet sich nun danach, ob man den PT klassisch oder quantenmechanisch behandelt.

Bei der klassischen Betrachtung sucht man (numerisch) diejenige Position x^* des Protons, für die die Gesamtenergie E_{ges}^{pot} bei gegebenen Solvenskoordinaten minimal wird. E_{pot}^{ges} setzt sich aus den Beiträgen des ET (E_{pot}^{ET}) und des PT (E_{pot}^{PT}) zusammen. Ersterer kann von der quantenmechanischen Behandlung des adiabatischen ET übernommen werden:

$$E_{pot}^{ET} = \tilde{\epsilon}_a n + \lambda_e \tilde{q}_1^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\tilde{\epsilon}_a^2 + \Delta^2) \quad (\text{mit } n = \langle n_a \rangle) \quad (3.5)$$

wobei für $\tilde{\epsilon}_a$ Gleichung 3.4 gilt.

Die potentielle Energie des PT ergibt sich direkt aus dem Hamiltonoperator 3.3, wenn man die renormierte Solvenskoordinate $\tilde{q}_2 = \frac{q_2}{\Delta q_2}$ einführt:

$$E_{pot}^{PT} = A \left((sx)^4 - (sx)^2 + ax + \beta x n \right) - \lambda_p s \sqrt{2x} \tilde{q}_2 + \lambda_p \tilde{q}_2^2 \quad (3.6)$$

Berechnet man die Gesamtenergie additiv aus den Beiträgen von ET und PT, so wird der Kopplungsterm $A\beta xn$ doppelt gezählt, da er jeweils sowohl in E_{pot}^{ET} als auch in E_{pot}^{PT} enthalten ist. Er muß deshalb einmal subtrahiert werden:

$$E_{ges}^{pot} = E_{pot}^{ET} + E_{pot}^{PT} - A\beta xn \quad (3.7)$$

Für die minimale potentielle Gesamtenergie erhält man also:

$$\begin{aligned} E_{ges,min}^{pot} = & \tilde{\epsilon}_a n + \lambda_e \tilde{q}_1^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\tilde{\epsilon}_a^2 + \Delta^2) \\ & + A((sx^*)^4 - (sx^*)^2 + ax^*) - \lambda_p s \sqrt{2x^*} \tilde{q}_2 + \lambda_p \tilde{q}_2^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Behandelt man den PT hingegen quantenmechanisch, so muß die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 und die zugehörige Energie E_0 des effektiven Protonpotentials U_p bei gegebenen Solvenskoordinaten $\tilde{q}_1$ und $\tilde{q}_2$ bestimmt werden:

$$U_p = A((sx)^4 - (sx)^2 + ax + \beta xn) - \lambda_p s \sqrt{2x} \tilde{q}_2 \quad (3.9)$$

Diese Aufgabe läßt sich mit einem numerischen Berechnungsverfahren lösen, nämlich der Methode der „Imaginary-time-propagation“, die in Abschnitt 4.1.2 noch näher erläutert wird. Eine quantenmechanische Behandlung des Doppelminimumpotentials findet man auch in [28, 29, 30]. Für den Kopplungsterm $A\beta\langle x\rangle n$, in den die Erwartungswerte von sowohl der Protonkoordinate als auch der Besetzung des Reaktandenorbitals eingehen, wird die Hartree-Fock-Näherung [31] angewendet: Man wählt bei gegebenen $\tilde{q}_1$ und $\tilde{q}_2$ ein n , bestimmt dann Ψ_0 , und berechnet mit $\langle x \rangle$ eine neue Besetzung n , die sich zunächst von der ursprünglich gewählten unterscheiden wird. Dieses Verfahren wiederholt man solange, bis sich n und $\langle x \rangle$ nicht mehr ändern, also bis zur Selbstkonsistenz von Besetzung und Grundzustandswellenfunktion. Man kann den Aufwand jedoch beträchtlich reduzieren, indem man n näherungsweise entweder Null oder Eins setzt. Das ist zulässig, da für den ET der schwach adiabatische Bereich angenommen wird ($\Delta \approx 0.001 - 0.005$ eV, siehe [32]); d.h. die elektronische Wechselwirkung ist zwar ausreichend groß, um den ET adiabatisch verlaufen zu lassen, aber noch zu klein, um den Kurvenverlauf der potentiellen Energie des ET merklich zu beeinflussen. Der Übergangsbereich der Besetzungszahl n von Null auf Eins ist somit sehr schmal und kann durch eine Stufenfunktion sehr gut genähert werden (siehe Abbildung 2.1).

Hat man beide Grundzustandsenergien für $n = 0$ und $n = 1$ berechnet, so wählt man diejenige Besetzungszahl n^* mit der zugehörigen Energie E_0^* , die die geringere Gesamtenergie liefert. Letztere setzt sich wie bei der klassischen Behandlung aus der potentiellen Energie des PT und des ET abzüglich des Kopplungsterms $A\beta\langle x\rangle n$ zusammen. Der Erwartungswert der Ortskoordinate ist durch

$$\langle x \rangle = \int \Psi_0^* \hat{x} \Psi_0 dx \quad (3.10)$$

gegeben, wenn man von einer normierten Wellenfunktion ausgeht. Mit

$$E_{pot}^{PT} = E_0 + \lambda_p \tilde{q}_2^2 \quad (3.11)$$

und

$$E_{pot}^{ET} = \tilde{\epsilon}_a n + \lambda_e \tilde{q}_1^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\tilde{\epsilon}_a^2 + \Delta^2) \quad \text{wobei } \tilde{\epsilon}_a = \epsilon_a - 2\lambda_e \tilde{q}_1^2 + A\beta\langle x \rangle \quad (3.12)$$

ist die minimale potentielle Gesamtenergie:

$$E_{ges,min}^{pot} = \tilde{\epsilon}_a n^* + \lambda_e \tilde{q}_1^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln(\tilde{\epsilon}_a^2 + \Delta^2) + E_0^* + \lambda_p \tilde{q}_2^2 - A\beta\langle x \rangle^* n^* \quad (3.13)$$

Abschließend sind in Tabelle 3.1 alle Eingabeparameter zusammengefaßt, die zur Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche benötigt werden.

Parameter	Beschreibung	Dimension
Δ	Energieverbreiterung des elektronischen Zustandes	Energie
η	Überspannung	Spannung
λ_e	Reorganisierungsenergie des Elektronentransfers	Energie
λ_p	Reorganisierungsenergie des Protonentransfers	Energie
A	energetische Tiefe des Doppelminimumpotentials	Energie
a	Asymmetrie des Doppelminimumpotentials	-
s	Abstand der beiden Minima	-
β	Kopplung zwischen Elektron und Proton	-

Tabelle 3.1: Eingabeparameter zur Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche des PET

3.1.3 Einfluß der Eingabeparameter auf die adiabatische Energiehyperfläche

In diesem Abschnitt wird die Veränderung der Energiehyperfläche bei Variation der verschiedenen Eingabeparameter untersucht. Dabei spielt die absolute Energie keine Rolle, da sich der energetische Bezugspunkt bei unterschiedlichen Parametern ebenfalls ändert. Das Hauptaugenmerk wird also auf den Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen liegen, die in Einheiten von $k_B T$ angegeben sind (Wenn nichts anderes vermerkt ist, ist im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Wert von $k_B T$ bei Raumtemperatur ($T = 298.15$ K) gemeint). Mit Ausnahme der Variation von Δ stammen alle Daten aus Rechnungen mit quantenmechanischer Behandlung des PT. Auf die Unterschiede zu den Ergebnissen aus der klassischen Betrachtung wird in Abschnitt 3.1.3.8 näher eingegangen.

Zur Berechnung der Energiehyperfläche wurde ein Computerprogramm erstellt, das die potentielle Energie als Funktion der Solvenskoordinaten $\tilde{q}_1$ und $\tilde{q}_2$ berechnet und als Matrix speichert. Die Zeilen entsprechen den $\tilde{q}_1$ -Werten von -0.5 bis 1.5, die Spalten den $\tilde{q}_2$ -Werten von -1 bis 1. Abbildung 3.1 zeigt zwei verschiedene Möglichkeiten, diese Matrix darzustellen: Als zweidimensionales Höhenliniendiagramm, sowie

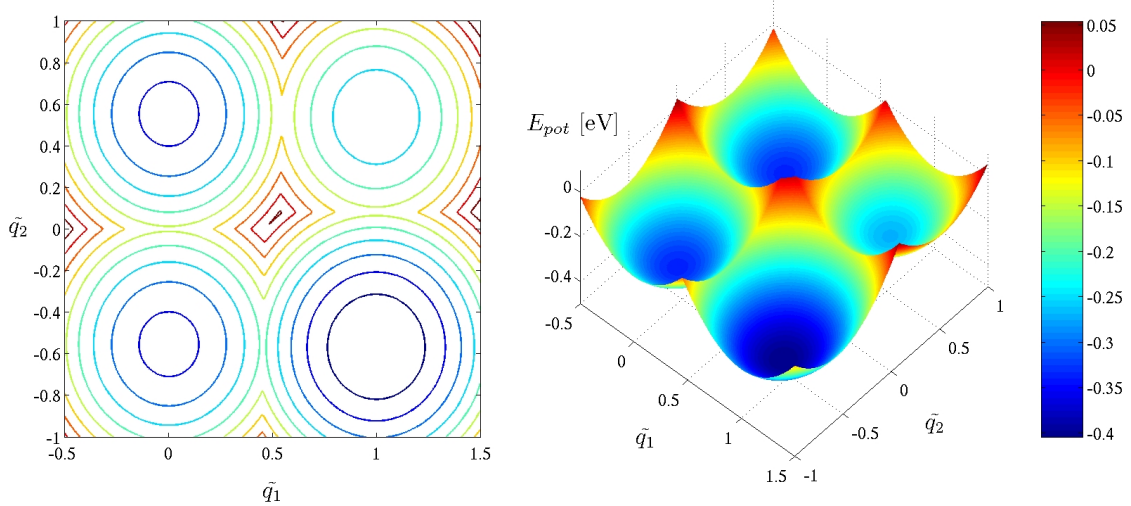


Abbildung 3.1: Potentielle Energiehyperflächen des PET mit folgenden Parameterwerten: $\Delta = 0.002$ eV, $\eta = 0$ V, $\lambda_e = \lambda_p = 0.75$ eV, $A = 1.0$ eV, $a = 0$, $s = 0.94$, $\beta = 0.08$

als dreidimensionales Diagramm mit der Energie als z -Achse und den beiden Solvenskoordinaten $\tilde{q}_1$ und $\tilde{q}_2$ als x - und y -Achse. Die gewählten Parameter entsprechen typischen Werten für eine PET-Reaktion und werden in den nachfolgenden Untersuchungen als Standard verwendet, mit Ausnahme desjenigen Parameters, der variiert wird. Deutlich zu erkennen sind die vier Minima, die den vier möglichen Zuständen R , R^- , RH^+ und RH entsprechen. Für diese Zustände wird die Notation (i, j) mit $i, j = 0, 1$ eingeführt, wobei i bestimmt, ob das Elektron anwesend ist, und j sich auf das Proton bezieht. Die oxidierten Zustände $(0, 0)$ und $(0, 1)$ stellen die Spezies R und RH^+ dar, und liegen bei $\tilde{q}_1 \approx 0$. Sie besitzen die gleiche Energie, da der Parameter a , der die Asymmetrie des Doppelminimumpotential bestimmt, auf Null gesetzt worden ist. Bei negativem $\tilde{q}_2$ ist das Proton am Reaktanden R gebunden und für $\tilde{q}_2 > 0$ fehlt es. Die reduzierten Spezies R^- und RH haben unterschiedliche Energien: der Coulomb-Term sorgt für eine Erniedrigung des $(1, 1)$ - und eine Erhöhung des $(1, 0)$ -Zustandes im Vergleich zur Energie der oxidierten Zustände. Zur Bestimmung der stationären Punkte werden mittels einer Interpolationsroutine die ersten Ableitungen der Potentialhyperfläche nach $\tilde{q}_1$ und $\tilde{q}_2$ berechnet, und diese nach Vorzeichenwechseln zwischen zwei Spalten und Zeilen untersucht. Dadurch erhält man pro stationären Punkt vier Gitterpunkte, die in Frage kommen. Anhand der Lage kann man schon im Voraus entscheiden, ob es sich um ein Minimum oder um einen Sattelpunkt handelt. Bei einem Minimum wird der Gitterpunkt mit der geringsten Energie ausgewählt, da er der tatsächlichen Lage des Minimums am ehesten entspricht. Einem Sattelpunkt am nächsten kommt mit größter Wahrscheinlichkeit der Gitterpunkt mit der zweithöchsten Energie: Aufgrund der betragsmäßig größeren Steigung der potentiellen Energie in Richtung der jeweiligen Reaktion besitzen die

zwei Gitterpunkte, die in dieser Richtung weiter vom exakten Sattelpunkt entfernt sind, mit hoher Wahrscheinlichkeit die beiden niedrigsten Energien. Die beiden verbleibenden Gitterpunkte liegen dann energetisch höher als der wahre Wert; somit wählt man den mit der geringeren Energie. Der stationäre Punkt der konzertierten Reaktion kann entweder ein Sattelpunkt oder ein Maximum sein. Er besitzt bei den folgenden Parameterbereichen immer eine höhere Energie als die der anderen Reaktionen, und wird deshalb nicht explizit aufgeführt. Der Fall, in dem die konzertierte Reaktion energetisch bevorzugt ist, wird in Abschnitt 3.2 behandelt; dort wird auch gezeigt, welchen Einfluß die Kopplung von ET und PT an dieselben Moden auf die Aktivierungsenergien hat.

3.1.3.1 Variation der Kopplung zwischen Elektron und Proton (β)

Die Diagramme zu nachfolgenden Parametervariationen befinden sich in Anhang D bis K.

β	$E_a[k_B T](0, 0) \rightarrow (1, 0)$	$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$	$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$
0	7.15	7.36	7.36	7.15
0.08	8.48	7.35	4.97	5.89
0.16	9.88	7.35	3.02	4.71

Tabelle 3.2: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von β

Bei einem β von Null besitzen alle Zustände dieselbe Energie (wenn a und η auch Null sind), da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton verschwindet. Die Sattelpunkte der ET-Reaktionen haben jeweils gleiche Energien, so daß die entsprechenden Aktivierungsenergien ebenfalls identisch sind. Analoges gilt für die PT-Reaktionen. Erhöht man β , so wird der Kopplungsterm $A\beta\langle x \rangle n$ größer. Die Koordinaten und Energien der oxidierten Zustände $(0, 0)$ und $(0, 1)$ bleiben unverändert aufgrund der Abwesenheit des Elektrons ($n = 0$). Der reduzierte Zustand mit Proton $(1, 1)$ wird in Bezug auf die Energie der oxidierten Zustände energetisch abgesenkt, derjenige ohne Proton $(1, 0)$ angehoben. Dadurch sinkt die Aktivierungsenergie der ET-Reaktion $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$; ihr Sattelpunkt liegt näher beim oxidierten Zustand. Die Aktivierungsenergie der ET-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$ hingegen steigt, wobei der zugehörige Sattelpunkt in Richtung reduzierter Zustand verschoben ist. Die größte Aktivierungsenergieänderung ist bei der PT-Reaktion $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ zu verzeichnen, da sowohl Ausgangs- als auch Endzustandsenergie mit β variieren. Der entsprechende Sattelpunkt liegt näher beim Ausgangsminimum $(1, 0)$. Die durch den Kopplungsterm eingeführte Asymmetrie des Doppelminimumpotentials bewirkt eine Verschiebung des Erwartungswertes der Protonkoordinate zu negativeren Werten. Das hat zur Folge, daß die $\tilde{q}_2$ -Koordinaten der reduzierten Zustände ebenfalls mit steigendem β negativer werden.

3.1.3.2 Variation der Energieverbreiterung des elektronischen Zustandes (Δ)

Bei der Untersuchung des Einflusses von Δ ist es zweckmäßig, die mit der klassischen Methode berechneten Energiehyperflächen zu betrachten. Bei der quantenmechanischen Methode wird für die Besetzung des Reaktandenorbitals näherungsweise nur Null und Eins zugelassen, was aber den Gültigkeitsbereich der elektronischen Wechselwirkung nur auf kleine Werte beschränkt.

Δ [eV]	$E_a[k_B T](0,0) \rightarrow (1,0)$	$(0,0) \rightarrow (0,1)$	$(1,0) \rightarrow (1,1)$	$(0,1) \rightarrow (1,1)$
0.002	8.54	8.66	6.11	5.78
0.01	8.06	8.64	6.12	5.33
0.1	4.95	8.50	6.17	2.45

Tabelle 3.3: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von Δ

Die Aktivierungsenergien der beiden ET-Reaktionen nehmen zunächst von $\Delta = 0.002$ eV zu $\Delta = 0.01$ eV nur geringfügig, von $\Delta = 0.01$ eV zu $\Delta = 0.1$ eV dann sehr viel stärker ab, da erst bei der zweiten Erhöhung die Form der Energiehyperfläche wesentlich verändert wird. Der $\tilde{q}_1$ -Abstand der Minima wird geringer mit zunehmendem Δ . Da bei den stationären Punkten $\tilde{q}_1 = n$ gilt, haben die oxidierten Zustände nun eine Besetzung, die nicht mehr Null ist, sondern etwas darüber liegt. Somit ist auch der Kopplungsterm $A\beta\langle x \rangle n$ von Null verschieden und verursacht eine geringfügige Absenkung bzw. Erhöhung der Energie von Zustand $(0,1)$ bzw. Zustand $(0,0)$. Das Resultat ist eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(0,0) \rightarrow (0,1)$ mit steigendem Δ . Eine analoge Betrachtung gilt für die reduzierten Zustände: Ihre Besetzungen, die für sehr kleine elektronische Wechselwirkungen praktisch Eins sind, nehmen mit größerem Δ etwas ab. Der Kopplungsterm und damit auch die Energiedifferenz der beiden reduzierten Zustände $(1,1)$ und $(1,0)$ wird kleiner; die Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(1,0) \rightarrow (1,1)$ steigt daher etwas an.

3.1.3.3 Variation der Überspannung (η)

η [V]	$E_a[k_B T](0,0) \rightarrow (1,0)$	$(0,0) \rightarrow (0,1)$	$(1,0) \rightarrow (1,1)$	$(0,1) \rightarrow (1,1)$
-0.25	3.99	7.35	4.96	2.26
0	8.48	7.35	4.97	5.89
0.25	14.57	7.36	4.97	11.08

Tabelle 3.4: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von η

Eine anodische ($\eta > 0$) Überspannung führt zu einer Energieerhöhung, eine kathodische Überspannung ($\eta < 0$) zu einer Energieerniedrigung der reduzierten Spezies $(1,0)$ und $(1,1)$. Dadurch kommt es zu einer Steigerung ($\eta > 0$) bzw. Absenkung

($\eta < 0$) der Aktivierungsenergien der Reduktion und zu einer Verschiebung der $\tilde{q}_1$ -Koordinate des Sattelpunktes der ET-Reaktionen zum oxidierten Zustand für negative η . Die Aktivierungsenergien des PT sowie die PT-Koordinaten der Minima und Sattelpunkte bleiben bei einer Änderung der Überspannung jedoch unbeeinflusst.

3.1.3.4 Variation der Reorganisierungsenergie des Elektronentransfers (λ_e)

λ_e [eV]	$E_a[k_B T](0, 0) \rightarrow (1, 0)$	$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$	$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$
0.25	3.76	7.35	4.97	1.18
0.75	8.48	7.35	4.97	5.89
1.5	15.66	7.36	4.96	13.05

Tabelle 3.5: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von λ_e

Ein Blick auf die Aktivierungsenergien in Tabelle 3.5 zeigt, daß wie auch schon bei der Variation von η ausschließlich die ET-Reaktionen beeinflusst werden, deren Aktivierungsenergie mit steigender Reorganisierungsenergie ebenfalls zunimmt. Die $\tilde{q}_2$ -Koordinaten aller Minima und Sattelpunkte ändern sich praktisch nicht, lediglich die $\tilde{q}_1$ -Werte der Sattelpunkte der ET-Reaktionen zeigen eine mit steigendem λ_e kleiner werdende Abweichung von 0.5. Dies liegt darin begründet, daß bei einer Erhöhung der Reorganisierungsenergie die Krümmung der Potentialhyperfläche in $\tilde{q}_1$ -Richtung größer und somit die Energie der ET-Sattelpunkte erhöht wird. Dadurch steigen sowohl die Aktivierungsenergien der Reduktion als auch die der Oxidation, so daß der Energieunterschied zwischen (0, 1) und (1, 1) bzw. (0, 0) und (1, 0) bezogen auf die Aktivierungsenergie an Gewicht verliert, und die Energieverhältnisse somit symmetrischer werden.

3.1.3.5 Variation der Reorganisierungsenergie des Protonentransfers (λ_p)

λ_p [eV]	$E_a[k_B T](0, 0) \rightarrow (1, 0)$	$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$	$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$
0.25	8.29	2.05	0.39	6.04
0.75	8.48	7.35	4.97	5.89
1.5	8.69	17.79	14.88	5.68

Tabelle 3.6: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von λ_p

Tabelle 3.6 zeigt, daß wie erwartet die Aktivierungsenergien der PT-Reaktionen mit höherer Reorganisierungsenergie ebenfalls steigen. Im Gegensatz zur Variation von λ_e bemerkt man hier jedoch auch eine geringe Veränderung der Aktivierungsenergien der ET-Reaktionen. Eine Erhöhung von λ_p bewirkt eine Absenkung der Energie aller Minima und Sattelpunkte außer der Sattelpunkte der PT-Reaktionen, die sich gar nicht (Reaktion $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$) oder nur sehr wenig (Reaktion $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$) ändern.

Der $|\tilde{q}_2|$ -Wert der Minima sowie der zugehörige Erwartungswert der Protonkoordinate $|\langle x \rangle|$ werden mit zunehmendem λ_p größer (Ursache ist der Term $\lambda_p s \sqrt{2} x \tilde{q}_2$ im Protonpotential, der die Kopplung zwischen Solvenskoordinate $\tilde{q}_2$ und Protonkoordinate x beschreibt, siehe Gleichung 3.9). Damit nimmt auch der Kopplungsterm $|A\beta\langle x \rangle n|$ zu, und die reduzierten Zustände $(1, 1)$ und $(1, 0)$ werden dementsprechend stärker energetisch abgesenkt bzw. erhöht. Dies verursacht die Erniedrigung bzw. Erhöhung der Aktivierungsenergien der ET-Reaktionen $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$ und $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$.

3.1.3.6 Variation der energetischen Tiefe der Minima des Protonpotentials (A)

A [eV]	$E_a[k_B T](0, 0) \rightarrow (1, 0)$	$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$	$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$
0.5	7.90	8.21	6.79	6.41
1.0	8.48	7.35	4.97	5.89
2.0	9.71	7.06	2.99	4.89

Tabelle 3.7: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von A

Eine Erhöhung von A bewirkt eine Energieerniedrigung aller Minima und Sattelpunkte. Der Kopplungsterm $\lambda_p s \sqrt{2} x \tilde{q}_2$ besitzt mit größerem A weniger Gewicht im Vergleich zum Rest des Protonpotentials, das von A abhängt (siehe Gleichung 3.9). Je höher A , desto geringer ist demnach der Energieunterschied zwischen Minima und Sattelpunkt der PT-Reaktionen (siehe Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$). Dies äußert sich auch in einem sinkenden $|\tilde{q}_2|$ -Wert der Minima mit größerem A .

Bei den anderen Reaktionen wird zudem noch ein anderer Effekt sehr wichtig: Der Kopplungsterm $A\beta\langle x \rangle n$, der proportional zu A ist, sorgt für einen mit A zunehmenden energetischen Unterschied zwischen den reduzierten Spezies $(1, 0)$ und $(1, 1)$. Daher nimmt die Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ stark ab, während die Aktivierungsenergien der ET-Reaktionen $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$ und $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$ entgegengesetzte Tendenzen zeigen.

3.1.3.7 Variation der Asymmetrie des Protonpotentials (a)

a	$E_a[k_B T](0, 0) \rightarrow (1, 0)$	$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$	$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$
-0.15	8.53	13.00	9.80	5.92
0	8.48	7.35	4.97	5.89
0.15	8.38	3.23	1.72	5.80

Tabelle 3.8: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von a

Mit a läßt sich die Asymmetrie des Protonpotentials steuern: Ein negatives a bewirkt eine energetische Anhebung der Spezies mit Proton $(0, 1)$ und $(1, 1)$ sowie eine

Energieerniedrigung der deprotonierten Spezies $(0, 0)$ und $(1, 0)$. Ist a positiv, so liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Folglich sinken die Aktivierungsenergien der PT-Reaktionen mit positiverem a , wie Tabelle 3.8 zeigt. Die geringe Erniedrigung der Aktivierungsenergie der ET-Reaktionen hat folgenden Grund: Der lineare Term ax im Protonpotential verschiebt den Erwartungswert der Protonkoordinate $\langle x \rangle$ und damit auch den $\tilde{q}_2$ -Wert der Minima je nach Vorzeichen von a zu negativeren Werten ($a > 0$) oder zu positiveren Werten ($a < 0$). Dies beeinflusst den Kopplungsterm $A\beta\langle x \rangle n$: Je negativer a , desto kleiner ist $|A\beta\langle x \rangle n|$ beim Minimum $(1, 1)$, das also weniger stark energetisch erniedrigt wird. Die Aktivierungsenergie der entsprechenden ET-Reaktion steigt deshalb. Analoges gilt für den Zustand $(1, 0)$: Mit negativerem a werden $\langle x \rangle$, der Kopplungsterm, und damit die energetische Anhebung von $(1, 0)$ größer; die Aktivierungsenergie der Reaktion $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$ nimmt zu. Es muß aber betont werden, daß dieser Effekt klein gegenüber der Änderung der Aktivierungsenergien der PT-Reaktionen ist.

3.1.3.8 Variation des Abstandes der Minima des Protonpotentials (s)

s	$\frac{E_a}{k_B T}(0, 0) \rightarrow (1, 0)$	$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$	$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$	$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$
0.62 (1.2Å)	9.20(q)/9.32(k)	7.87/8.66	4.36/4.99	5.26/5.16
0.94 (0.8Å)	8.48/8.54	7.35/8.66	4.97/6.11	5.89/5.78
1.50 (0.5Å)	7.91/8.01	5.92/8.66	4.46/7.02	6.34/6.29

Tabelle 3.9: Aktivierungsenergien bei verschiedenen Werten von s : Ergebnisse aus der quantenmechanischen (q) und der klassischen Behandlung (k) des PT

Dieser Abschnitt eignet sich gut für eine Gegenüberstellung der quantenmechanischen Ergebnisse mit denen aus der klassischen Behandlung des PT, da die Unterschiede zwischen beiden Berechnungsmethoden bei einer Variation von s besonders deutlich werden.

In Tabelle 3.9 sind zusätzlich zu den Werten von s der entsprechende Abstand der Minima des Doppelminimumpotentials im symmetrischen Fall angegeben. Eine Erhöhung von s bewirkt eine Abnahme dieses Abstandes, ohne jedoch die energetische Lage der Minima zu verändern. Bei der klassischen Berechnung sind die Energien der oxidierten Zustände unabhängig von s , da die Skalierung der Protonkoordinate x in gleicher Weise in den Kopplungsterm $\lambda_p s \sqrt{2} x \tilde{q}_2$ eingeht. Die Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$ wie auch der entsprechende $\tilde{q}_2$ -Abstand ändern sich somit nicht. Anders hingegen bei der quantenmechanischen Behandlung: Hier steigt die protonische Grundzustandsenergie mit geringerem Abstand der beiden Minima. Die Differenz der Grundzustandsenergien bei den Zuständen $(0, 0)$ bzw. $(0, 1)$ und dem Sattelpunkt der entsprechenden PT-Reaktion sinkt, so daß die Aktivierungsenergie abnimmt mit steigendem s . Abbildung 3.2 zeigt den Vergleich der Protonenergie aus der klassischen und zwei quantenmechanischen Berechnungen mit unterschiedlichen

Werten von s . Die klassische Energiekurve liegt am tiefsten, und steigt relativ zu den quantenmechanischen stärker an, wenn $\tilde{q}_2$ gegen Null strebt. Man sieht auch, daß dieser Effekt bei $s = 1.50$ stärker ist als bei $s = 0.62$.

Die mit größerem Minima-Abstand betragsmäßig ebenfalls größeren Erwartungswerte der Protonenkoordinate wirken sich auf den Kopplungsterm $A\beta\langle x\rangle n$ aus, was zu einer stärkeren Energieerniedrigung bzw. -erhöhung von Zustand $(1, 1)$ bzw. Zustand $(1, 0)$ führt. Dieser bereits aus den vorigen Abschnitten bekannte Effekt ist sowohl bei den quantenmechanischen als auch den klassischen Berechnungen vorhanden, und erklärt die gegenläufigen Tendenzen der beiden ET-Reaktionen, sowie die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ im klassischen Fall. Bei der quantenmechanischen Behandlung überlagert sich dieser Effekt jedoch mit der oben erklärten Erniedrigung der Aktivierungsenergie der PT-Reaktion mit höherem s , die natürlich für die beiden reduzierten Zustände ebenso zutrifft. Deshalb sinkt die Aktivierungsenergie der Reaktion $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ auch wieder bei geringem Abstand der Minima, anstatt wie im klassischen Fall weiter zu steigen.

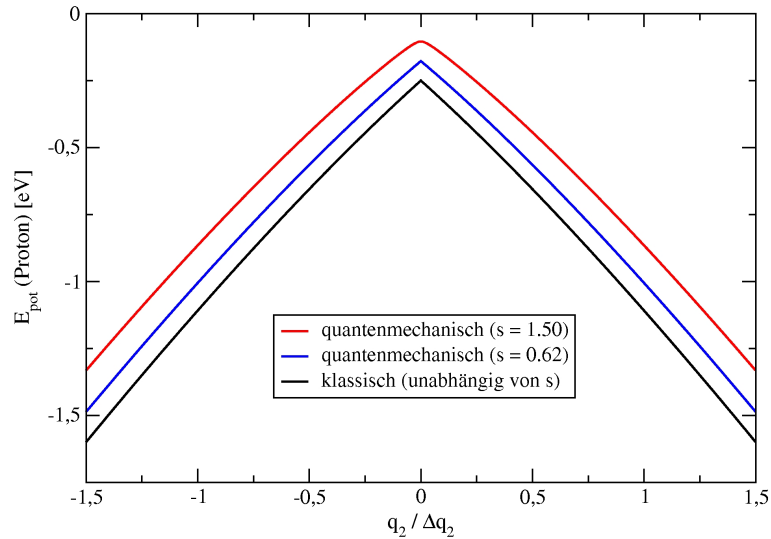


Abbildung 3.2: Vergleich der potentiellen Energie des Protons aus der klassischen und den quantenmechanischen Berechnungen bei $s = 0.62$ und $s = 1.50$; weitere Parameter: $n = 0$, $\Delta = 0.002$ eV, $\eta = 0$ V, $\lambda_e = \lambda_p = 0.75$ eV, $A = 1.0$ eV, $a = 0$, $\beta = 0.08$

3.2 Kombiniertes Elektronen- und Protonentransfer mit Kopplung an dieselben Solvensmoden

3.2.1 Quantenmechanische Behandlung eines 2-Niveau-Systems

Koppeln sowohl der ET als auch der PT an dieselben Solvensmoden, so wird die Behandlung des PT einfacher, wenn man anstelle des expliziten Doppelminimumpotentials zwei Zustände annimmt, zwischen denen das Proton wechseln kann. Zunächst soll untersucht werden, wie ein solches 2-Niveau-System quantenmechanisch zu behandeln ist. Der Hamiltonoperator besitzt folgende Form:

$$\hat{H}_{2Niv} = \epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + (V c_1^+ c_2 + V^* c_2^+ c_1) + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} (q_{\nu}^2 + p_{\nu}^2) - n_2 \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu}$$

mit f_{ν} : Kopplungskonstanten (3.14)

Er gleicht im Grunde dem Operator für den ET (Gleichung 2.1) mit dem Unterschied, daß beim ET nicht nur zwei, sondern sämtliche Zustände auf der Metallelektrode berücksichtigt werden müssen.

Als Ansatz für die Wellenfunktion Ψ des Systems kann man eine Linearkombination der Wellenfunktionen der beiden Zustände ψ_1 und ψ_2 wählen:

$$\Psi = a\psi_1 + b\psi_2 \quad a, b \text{ reell} \quad (3.15)$$

Als Lösung für die stationären Punkte der potentiellen Energie erhält man erwartungsgemäß zwei Minima und einen Sattelpunkt (Rechnung siehe Anhang B)

$$\begin{aligned} b_{1,3}^2 &= \langle n_2 \rangle_{1,3} = 0, 1 && \text{Minima} \\ b_2^2 &= \langle n_2 \rangle_2 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\lambda_p} && \text{Sattelpunkt} \end{aligned}$$

mit $\lambda_p = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu}^2$ und $a^2 + b^2 = \langle n_1 \rangle + \langle n_2 \rangle = 1$ (3.16)

bei den zugehörigen Solvenskonfigurationen

$$q_{\nu}^{\circ} = \langle n_2 \rangle_{\circ} f_{\nu} \quad (3.17)$$

3.2.2 Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche des 4-Niveau-Systems und Bestimmung der Minima und Sattelpunkte

Als nächster Schritt wird der Hamiltonoperator 3.14 so erweitert, daß gleichzeitig zum PT ein ET stattfinden kann. Außerdem koppeln nun sowohl PT als auch ET an

dieselben Solvensmoden:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{4Niv} = & \sum_k \epsilon_k n_k + \epsilon_a n_a + \epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 \\
 & + (V c_1^+ c_2 + V^* c_2^+ c_1) + \sum_k (V_k c_k^+ c_a + V_k^* c_a^+ c_k) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_\nu \hbar \omega_\nu (q_\nu^2 + p_\nu^2) \\
 & - n_2 \sum_\nu \hbar \omega_\nu f_\nu q_\nu - n_a \sum_\nu \hbar \omega_\nu g_\nu q_\nu \\
 & + \delta n_a n_2
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Der letzte Term beinhaltet die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Proton und Elektron, wobei der Kopplungsparameter δ die Dimension einer Energie besitzt und aufgrund der anziehenden Wechselwirkung immer kleiner Null ist. Die Betrachtungen beschränken sich auf den schwach adiabatischen Fall, d.h. die Besetzungen $\langle n_a \rangle$ und $\langle n_2 \rangle$ ändern sich sprunghaft von Null auf Eins bei den entsprechenden Sattelpunkten.

Mit der Beziehung

$$q_\nu^\circ = g_\nu \langle n_a \rangle_\circ + f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ \tag{3.19}$$

für die Solvenskoordinaten bei den stationären Punkten erhält man für deren potentielle Energie (Rechnungen für das 4-Niveau-System siehe Anhang C):

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \epsilon_a \langle n_a \rangle_\circ + \epsilon_1 \langle n_1 \rangle_\circ + \epsilon_2 \langle n_2 \rangle_\circ - \lambda_e \langle n_a \rangle_\circ^2 - \lambda_p \langle n_2 \rangle_\circ^2 - 2\tilde{\lambda} \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ \\
 \text{mit } \tilde{\lambda} = & \bar{\lambda} - \delta/2 = \frac{1}{2} \sum_\nu \hbar \omega_\nu f_\nu g_\nu - \delta/2
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Zusätzlich zu den Reorganisationsenergien des reinen Protonen- und Elektronentransfers tritt nun eine gemischte Reorganisationsenergie $\bar{\lambda}$ auf, die beide Kopplungskonstanten f_ν und g_ν enthält. Dies bedeutet, daß die Reorganisation des Solvens beim ET und PT nicht mehr unabhängig voneinander erfolgt; vielmehr liegt eine Überlappung beider Reorganisationssphären vor, die sich in einem gemischten Energieterm ausdrückt.

Für die Darstellung der Energiehyperflächen ist es günstig, zwei effektive Solvenskoordinaten q_1 und q_2 herauszugreifen, die beide sowohl an den ET als auch an den PT koppeln. Definiert man nun zwei neue Koordinaten Q_1 und Q_2 folgendermaßen:

$$Q_1 = \hbar \omega_1 g_1 q_1 + \hbar \omega_2 g_2 q_2 \tag{3.21}$$

$$Q_2 = \hbar \omega_1 f_1 q_1 + \hbar \omega_2 f_2 q_2, \tag{3.22}$$

so beschreibt Q_1 nur den ET, und Q_2 nur den PT.

Mit Gleichung 3.20 lassen sich leicht die Energien der Minima berechnen, die in Tabelle 3.10 zusammen mit den zugehörigen Koordinaten Q_1 und Q_2 aufgelistet sind (Zur Vereinfachung ist ϵ_1 willkürlich gleich Null gesetzt worden). Die folgenden Ergebnisse sind für den sogenannten Normalbereich gültig, in dem die Parameter so gewählt sind, daß auch tatsächlich vier stabile Zustände existieren.

3 Der kombinierte Elektronen- und Protonentransfer

Zustand	Energie	Q_1	Q_2
(0,0)	0	0	0
(1,0)	$\epsilon_a - \lambda_e$	$2\lambda_e$	$2\bar{\lambda}$
(0,1)	$\epsilon_2 - \lambda_p$	$2\bar{\lambda}$	$2\lambda_p$
(1,1)	$\epsilon_a + \epsilon_2 - \lambda_e - \lambda_p - 2\tilde{\lambda}$	$2(\lambda_e + \bar{\lambda})$	$2(\lambda_p + \bar{\lambda})$

Tabelle 3.10: Energien und Koordinaten der Minima der vier Zustände

Die Sattelpunkte der einzelnen Reaktionen kann man bestimmen, indem man die stationären Punkte auf den Schnittflächen der entsprechenden Paraboloiden der Zustände sucht (siehe Tabelle 3.11).

Übergang	E_{SP}	Q_1	Q_2	E_a
$(0,0) \rightarrow (0,1)$	$\frac{\epsilon_2^2}{4\lambda_p}$	$\frac{\epsilon_2\bar{\lambda}}{\lambda_p}$	ϵ_2	$\frac{\epsilon_2^2}{4\lambda_p}$
$(1,0) \rightarrow (1,1)$	$\epsilon_a - \lambda_e + \frac{(\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda})^2}{4\lambda_p}$	$2\left(\lambda_e + \bar{\lambda}\frac{\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_p}\right)$	$\epsilon_2 + \delta$	$\frac{(\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda})^2}{4\lambda_p}$
$(0,0) \rightarrow (1,0)$	$\frac{\epsilon_a^2}{4\lambda_e}$	ϵ_a	$\frac{\epsilon_a\bar{\lambda}}{\lambda_e}$	$\frac{\epsilon_a^2}{4\lambda_e}$
$(0,1) \rightarrow (1,1)$	$\epsilon_2 - \lambda_p + \frac{(\epsilon_a - 2\tilde{\lambda})^2}{4\lambda_e}$	$\epsilon_a + \delta$	$2\left(\lambda_p + \bar{\lambda}\frac{\epsilon_a - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_e}\right)$	$\frac{(\epsilon_a - 2\tilde{\lambda})^2}{4\lambda_e}$
$(0,0) \rightarrow (1,1)$	$\frac{(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)^2}{4(\lambda_e + \lambda_p + 2\tilde{\lambda})}$	$\frac{(\lambda_e + \bar{\lambda})(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)}{\lambda_e + \lambda_p + 2\tilde{\lambda}}$	$\frac{(\lambda_p + \bar{\lambda})(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)}{\lambda_e + \lambda_p + 2\tilde{\lambda}}$	$\frac{(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)^2}{4(\lambda_e + \lambda_p + 2\tilde{\lambda})}$

Tabelle 3.11: Energien und Koordinaten der Sattelpunkte, sowie Aktivierungsenergien der jeweiligen Übergänge

Je höher $\tilde{\lambda}$, desto geringer ist die Aktivierungsenergie des konzertierten Übergangs $(0,0) \rightarrow (1,1)$. Dieser wird also nicht nur bei einer hohen Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton energetisch günstiger, sondern auch bei einer großen Überlappung der Reorganisationsenergien. Der Coulomb-Term wird umso bedeutender, je kleiner der Abstand zwischen Proton und Elektron ist. Bei einem konzertierten Übergang sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für den elektronischen $\langle n_a \rangle$ und für den protonischen $\langle n_2 \rangle$ Zustand am Sattelpunkt ungefähr gleich; es herrscht also eine hohe elektrostatische Wechselwirkung. Die Gesamtladung des Systems ist gering, was eine geringere Reorganisationsenergie für den konzertierten Pfad bedeutet. Die Energieeinsparung ist dabei umso höher, je mehr sich die Reorganisierungssphären von ET und PT überlappen, d.h. je höher $\bar{\lambda}$ ist. Ein großes $\tilde{\lambda}$ erniedrigt auch die Aktivierungsenergien des ET bei anwesendem Proton ($(0,1) \rightarrow (1,1)$) bzw. des PT bei anwesendem Elektron ($(1,0) \rightarrow (1,1)$).

Mit Ausnahme des konzertierten Übergangs besitzen alle Aktivierungsenergien in

Tabelle 3.11 die aus der Theorie von Marcus und Hush bekannte Form:

$$E_a = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda} \quad (3.23)$$

ΔG entspricht dem Energieunterschied von Ziel- und Ausgangsminimum, und λ ist die Reorganisierungsenergie der betrachteten Reaktion, also entweder λ_e oder λ_p .

Zur Berechnung der adiabatischen Energiehyperfläche bestimmt man zunächst für gegebene Koordinaten Q_1 und Q_2 diejenigen Paraboloiden, die als Lösung in Betracht kommen. Man kann sie aus den Gleichungen für die Besetzungen herleiten:

$$\langle n_a \rangle = \Theta(-\tilde{\epsilon}_a) \quad \text{mit} \quad \tilde{\epsilon}_a = \epsilon_a - Q_1 + \delta \langle n_2 \rangle \quad (3.24)$$

$$\langle n_2 \rangle = \Theta(-\tilde{\epsilon}_2) \quad \text{mit} \quad \tilde{\epsilon}_2 = \epsilon_2 - Q_2 + \delta \langle n_a \rangle \quad (3.25)$$

Θ ist die Heaviside-Funktion. Die elektronische Energie $\tilde{\epsilon}_a$ ist am Sattelpunkt des ET gleich dem Fermi-Niveau E_F . Die protonische Energie $\tilde{\epsilon}_2$ hingegen gleicht am Sattelpunkt des PT der Energie des Zustands ohne Proton ϵ_1 . Aufgrund der Vernachlässigung der Transfer-Terme im schwach adiabatischen Limit erfahren die Niveaus $\tilde{\epsilon}_a$ und $\tilde{\epsilon}_2$ keine Energieverbreiterung. Der Übergang der Besetzungen beim Erreichen von E_F bzw. ϵ_1 , die beide willkürlich gleich Null gesetzt worden sind, erfolgt daher sprunghaft (siehe Abbildung 3.3 und zum Vergleich 2.3).

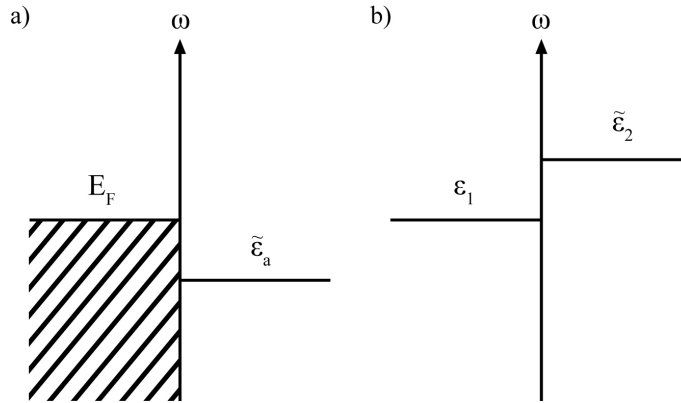


Abbildung 3.3: Energieverhältnisse am Beispiel des Zustands (1,0): a) elektronische Energie $\tilde{\epsilon}_a < E_F$, $\langle n_a \rangle = 1$; b) protonische Energie: $\tilde{\epsilon}_2 > \epsilon_1$, $\langle n_2 \rangle = 0$

Bis auf einen gewissen Bereich um den Sattelpunkt des konzertierten Schrittes erhält man einen der vier möglichen Paraboloiden als Lösung. Ist $\epsilon_a + \delta < Q_1 < \epsilon_a$ und $\epsilon_2 + \delta < Q_2 < \epsilon_2$, so sind (0, 0) und (1, 1) beides zulässige Lösungen (siehe Abbildung 3.4). Diejenige mit der geringeren Energie ist dann die korrekte für die adiabatische Energiehyperfläche.

Wenn $\delta = 0$ ist, überlappen sich die Gültigkeitsbereiche von (0, 0) und (1, 1) nicht. Alle vier Paraboloiden schneiden sich dann in einem einzigen Punkt, der ein Maximum darstellt. Ein Sattelpunkt für den konzertierten Transfer existiert nur dann, wenn

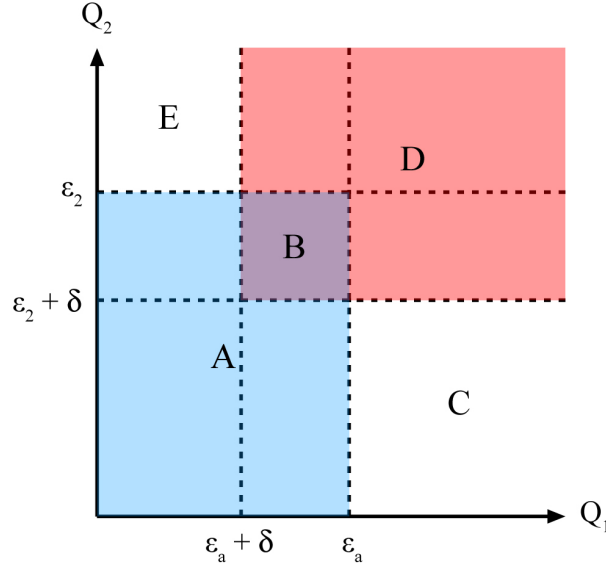


Abbildung 3.4: Gültigkeitsbereiche der vier Paraboloiden: A: (0, 0), B: (0, 0) und (1, 1), hier liegt der Überlappungsbereich für $\delta < 0$, C: (1, 0), D: (1, 1), E: (0, 1)

$\delta < 0$ ist, und die mit den entsprechenden Gleichungen aus Tabelle 3.11 berechneten Koordinaten Q_1 und Q_2 auch tatsächlich im Überlappungsbereich von (0, 0) und (1, 1) liegen; ansonsten liegt immer ein Maximum vor.

Die Energien der vier Paraboloiden sind mit den Gleichungen 3.26 bis 3.29 gegeben:

$$E(0, 0) = \frac{Q_1^2 \lambda_p + Q_2^2 \lambda_e - 2Q_1 Q_2 \bar{\lambda}}{4(\lambda_e \lambda_p - \bar{\lambda}^2)} \quad (3.26)$$

$$E(1, 0) = \frac{Q_1^2 \lambda_p + Q_2^2 \lambda_e - 2Q_1 Q_2 \bar{\lambda}}{4(\lambda_e \lambda_p - \bar{\lambda}^2)} + \epsilon_a - Q_1 \quad (3.27)$$

$$E(0, 1) = \frac{Q_1^2 \lambda_p + Q_2^2 \lambda_e - 2Q_1 Q_2 \bar{\lambda}}{4(\lambda_e \lambda_p - \bar{\lambda}^2)} + \epsilon_2 - Q_2 \quad (3.28)$$

$$E(1, 1) = \frac{Q_1^2 \lambda_p + Q_2^2 \lambda_e - 2Q_1 Q_2 \bar{\lambda}}{4(\lambda_e \lambda_p - \bar{\lambda}^2)} + \epsilon_a - Q_1 + \epsilon_2 - Q_2 + \delta \quad (3.29)$$

In Abbildung 3.5 sind Energiehyperflächen zu sehen, bei denen der konzertierte Transfer energetisch am günstigsten ist. Der Parameterbereich, in dem (1, 0) und (0, 1) dabei noch stabile Zustände darstellen, wie in Diagramm 3.5 a), ist sehr schmal. Im Normalfall besitzt eine solche Energiehyperfläche nur noch zwei Minima, eines für den Anfangszustand (0, 0), und eines für den Endzustand (1, 1) (siehe 3.5 b)).

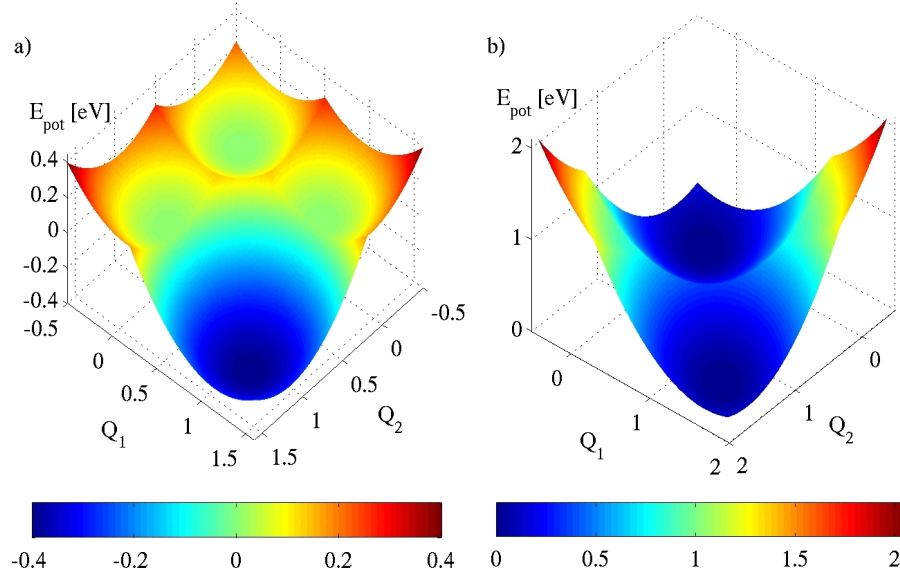


Abbildung 3.5: Energiehyperflächen, bei denen der konzertierte Transfer energetisch am günstigsten ist; Parameter:

a) $\lambda_e = \lambda_p = 0.5$ eV, $\bar{\lambda} = 0.05$ eV, $\epsilon_a = \epsilon_2 = 0.5$ eV, $\delta = -0.3$ eV;

b) $\lambda_e = \lambda_p = 0.5$ eV, $\bar{\lambda} = 0.2$ eV, $\epsilon_a = \epsilon_2 = 1.2$ eV, $\delta = -1$ eV

3.2.3 Abhängigkeit der Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte von der Überspannung

Die beiden Zustände $(0,0)$ und $(1,1)$ besitzen dieselbe Energie, wenn $\epsilon_a + \epsilon_2 - \lambda_e - \lambda_p - 2\bar{\lambda} = 0$ ist. Durch eine Änderung des Elektrodenpotentials wird die elektronische Energie ϵ_a bezüglich des Fermi-Niveaus des Metalls verschoben. Man kann daher eine Überspannung des kombinierten Elektronen- und Protonentransfers folgendermaßen definieren:

$$\epsilon_a = \lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda} - \epsilon_2 + e_0\eta \quad (3.30)$$

Da alle anderen Größen nicht von η abhängen, ist ϵ_a also direkt proportional zur Überspannung. Abbildung 3.6 zeigt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien der einzelnen Schritte von η . Die Parameter sind so gewählt, daß der konzertierte Transfer energetisch ungünstig ist. Die ET-Schritte $(0,0) \rightarrow (1,0)$ und $(0,1) \rightarrow (1,1)$ zeigen die aus der Theorie von Marcus und Hush bekannte quadratische Abhängigkeit von der Überspannung. Die PT-Schritte $(0,0) \rightarrow (0,1)$ und $(1,0) \rightarrow (1,1)$ sind unabhängig von η ; bei letzterem verschieben sich sowohl der Ausgangszustand als auch der Sattelpunkt um $e_0\eta$, so daß ihre Differenz konstant bleibt. Die Transferschritte $(0,1) \rightarrow (1,1)$ und $(1,0) \rightarrow (1,1)$ besitzen aufgrund der anziehenden Wechselwirkung von Elektron und Proton eine geringere Aktivierungsenergie, als die entsprechenden Reaktionen in Abwesenheit des jeweils anderen Teilchens. Setzt man ähnliche präexponentielle Faktoren voraus, so ist bei kathodischer Überspannung ($\eta < 0$) der

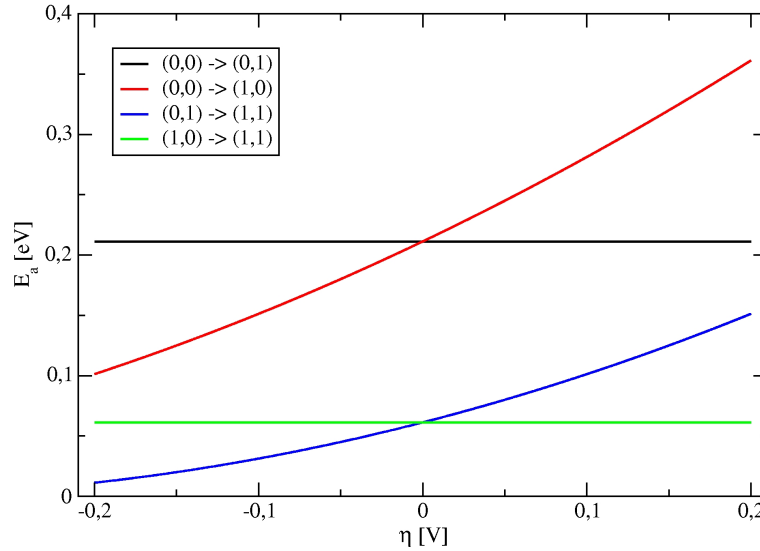


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der einzelnen Reaktionen von der Überspannung; Parameter: $\lambda_e = \lambda_p = 0.5$ eV, $\bar{\lambda} = 0.1$ eV, $\epsilon_2 = 0.65$ eV, $\delta = -0.1$ eV

bevorzugte Reaktionsmechanismus ET mit nachfolgendem PT, bei anodischer Überspannung ($\eta > 0$) PT, gefolgt von ET. Die bereits in Abschnitt 3.1.3.3 untersuchten Abhängigkeiten von η für den PET mit Kopplung an unterschiedliche Moden decken sich also mit den hier vorgestellten Tendenzen.

3.3 Berechnung der Reaktionsraten nach der Theorie des aktivierten Komplexes und der Kramers-Theorie

Die Geschwindigkeitskonstanten sehr vieler Reaktionen gehorchen der Arrhenius-Gleichung:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.31)$$

E_a ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, und A wird als präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor bezeichnet. Am Beispiel einer Reaktion in der Gasphase ist A die Anzahl aller stattfindenden Stöße. Doch nur der Bruchteil, der durch den Exponentialterm in der Arrhenius-Gleichung gegeben ist, besitzt eine Energie gleich oder größer E_a und führt tatsächlich zur Reaktion. Den Frequenzfaktor kann man mit verschiedenen Theorien abschätzen, z.B. mit der Stoßtheorie bei Gasphasenreaktionen. In kondensierten Phasen wird häufig die TST-Theorie und die Kramers-Theorie angewandt. Einen guten Überblick über die verschiedenen Theorien zur Bestimmung der Reaktionsrate findet man in [33].

3.3.1 Die Theorie des aktivierten Komplexes (TST-Theorie)

Die TST-Theorie ist bereits in den 30er Jahren einerseits von Evans und Polanyi [34], andererseits von Eyring [35] entwickelt worden. Sie beschäftigt sich nicht mit dem Verhalten einzelner Moleküle, sondern nimmt die statistische Thermodynamik zu Hilfe, um einen Ausdruck für die Reaktionsrate k zu berechnen. Es wird die Existenz eines Übergangszustandes angenommen, der einer Hyperfläche entspricht, die die Edukte von den Produkten trennt. Das gesamte System soll sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden; Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung werden daher vernachlässigt. Hat das System einmal den Übergangszustand durchlaufen, so kann es nicht mehr zurückkehren, sondern thermalisiert auf der Seite der Produkte. Sogenannte „recrossings“, bei denen das System abermals den Sattelpunkt überquert, und sich danach wieder im Ausgangszustand befindet, werden also nicht berücksichtigt. Komplett vernachlässigt wird auch die Solvensdynamik, der in der Kramers-Theorie Rechnung getragen wird.

Im Rahmen der TST-Theorie gelangt man zu folgendem Ausdruck für k für eine bimolekulare Reaktion $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightleftharpoons C$:

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_\ddagger}{Z_A Z_B} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.32)$$

$Z_\ddagger$, Z_A und Z_B sind die Zustandssummen der Edukte A und B und des Übergangszustandes $X^\ddagger$, wobei beim aktivierten Komplex ein Schwingungsfreiheitsgrad in einen Translationsfreiheitsgrad übergeht. Dieser Freiheitsgrad ist nicht in $Z_\ddagger$ enthalten, sondern explizit berechnet worden. Multipliziert man ihn mit $\frac{\langle v_r \rangle}{\delta}$, d.h. mit der mittleren Geschwindigkeit des aktivierten Komplexes entlang der Reaktionskoordinaten dividiert durch seine (fiktive) Länge, so kommt man auf den Faktor $\frac{k_B T}{h}$, der auch universeller Frequenzfaktor genannt wird.

Wendet man die TST-Theorie auf den ET an, der durch Potentialflächen gekennzeichnet ist, wie sie beispielsweise in Abbildung 2.4 zu sehen sind, so kann der Ausgangszustand durch einen harmonischen Oszillator mit der Kreisfrequenz ω angenähert werden. Seine Zustandssumme ist $Z_A = \frac{k_B T}{h\omega}$ und die des aktivierten Komplexes $Z_\ddagger = 1$, da der Schwingungsfreiheitsgrad in einen Translationsfreiheitsgrad entlang der Reaktionskoordinaten übergegangen ist, und sonst keine weiteren Freiheitsgrade vorliegen. Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich dann:

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_\ddagger}{Z_A} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{k_B T / h\omega} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} = \frac{\omega}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.33)$$

Da die potentielle Energie des PET aber von zwei Reaktionskoordinaten abhängt, muß auf die mehrdimensionale TST-Theorie [36, 37, 38, 39] zurückgegriffen werden. Auch hier wendet man die harmonische Näherung an, indem die potentielle Energie um das Ausgangsminimum (Min) und den Sattelpunkt (SP) in eine Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung entwickelt wird. Durch eine Koordinatentransformation in Normalkoordinaten verschwinden die gemischten Terme, und man kann man das Ergebnis

folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Ausgangszustand: } E_{pot} &\approx E_{pot}(\text{Min}) + \frac{1}{2}m_1 g^2 \omega_{N,1}^2 y_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \Delta q^2 \omega_{N,2}^2 y_2^2 \\ &= E_{pot}(\text{Min}) + \frac{1}{2}m_{eff,1} \omega_{N,1}^2 y_1^2 + \frac{1}{2}m_{eff,2} \omega_{N,2}^2 y_2^2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\text{Sattelpunkt: } E_{pot} \approx E_{pot}(\text{SP}) + \frac{1}{2}m_{eff,1} \omega'_{N,1}{}^2 y_1'^2 + \frac{1}{2}m_{eff,2} \omega'_{N,2}{}^2 y_2'^2 \quad (3.35)$$

$\omega_{N,j}$ und $\omega'_{N,j}$ ($j = 1, 2$) sind die Kreisfrequenzen der Normalschwingungen am Minimum und am Sattelpunkt, y_j und y'_j die Normalkoordinaten, und $m_{eff,j}$ die zugehörigen effektiven Massen. Jeweils eine der beiden Normalschwingungen ist nichtreaktiv: $\omega_{N,2}$ bzw. $\omega'_{N,2}$ bei einer ET-Reaktion und $\omega_{N,1}$ bzw. $\omega'_{N,1}$ beim PT. Die andere ist die reaktive Schwingungsmoden in Reaktionsrichtung (ET: $j = 1$, PT: $j = 2$). Die reaktive Mode an einem Sattelpunkt bezeichnet man auch als instabile Mode; ihre Kreisfrequenz ist im Gegensatz zu der aller anderer Moden imaginär. Ausgehend von den beiden Solvenskoordinaten $\tilde{q}_1$ und $\tilde{q}_2$ ergeben sich die Kreisfrequenzen der Normalschwingungen, wenn man die Eigenwerte folgender Matrix am Minimum (λ_1^M , λ_2^M) und am Sattelpunkt (λ_1^{SP} , λ_2^{SP}) berechnet:

$$\hat{K} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{eff,1}} \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_1^2} & \frac{1}{\sqrt{m_{eff,1} m_{eff,2}}} \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_1 \partial \tilde{q}_2} \\ \frac{1}{\sqrt{m_{eff,2} m_{eff,1}}} \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_2 \partial \tilde{q}_1} & \frac{1}{m_{eff,2}} \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_2^2} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

$$\omega_{N,j} = \sqrt{\lambda_j^M} \quad \text{mit } j = 1, 2 \quad (3.37)$$

$$\omega'_{N,j} = \sqrt{\lambda_j^{SP}} \quad (3.38)$$

In der Praxis bestimmt man die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Solvenskoordinaten mit Hilfe einer Interpolationsroutine aus der bereits berechneten Potentialhyperfläche.

Die effektiven Massen sind $m_{eff,1} = 2\lambda_e$ und $m_{eff,2} = 2\lambda_p$. Ihre Festlegung kann man sich klarmachen, wenn man mit den Definitionen der Reorganisationsenergien $\lambda_e = \frac{1}{2}\hbar\omega_1 g^2 = \frac{1}{2}m_1\omega_1^2 g^2$ und $\lambda_p = \frac{1}{2}\hbar\omega_2 \Delta q_2^2 = \frac{1}{2}m_2\omega_2^2 \Delta q_2^2$ die Kopplungskonstanten g und Δq_2 ersetzt:

$$m_{eff,1} = m_1 g^2 = m_1 \frac{2\lambda_e}{m_1 \omega_1^2} = \frac{2\lambda_e}{\omega_1^2} \quad (3.39)$$

$$m_{eff,2} = m_2 \Delta q_2^2 = m_2 \frac{2\lambda_p}{m_2 \omega_2^2} = \frac{2\lambda_p}{\omega_2^2} \quad (3.40)$$

Die beliebig wählbaren Solvensfrequenzen ω_1 und ω_2 werden der Einfachheit halber gleich Eins gesetzt, so daß $m_{eff,1} = 2\lambda_e$ und $m_{eff,2} = 2\lambda_p$ gilt. Die ungewöhnliche Einheit der effektiven Massen kommt daher, daß die Solvenskoordinaten einheitenlos sind.

Mit den Kreisfrequenzen der Normalschwingungen können nun die Zustandssummen

des Ausgangszustandes und des aktivierten Komplexes berechnet werden:

$$Z_A = \frac{k_B T}{\hbar \omega_{N,r}} \cdot \frac{k_B T}{\hbar \omega_{N,nr}} \quad (3.41)$$

$$Z_{\ddagger} = \frac{k_B T}{\hbar \omega'_{N,nr}} \quad (3.42)$$

Die Indices „r“ und „nr“ kennzeichnen die reaktiven und nichtreaktiven Schwingungsmoden. Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} k_{TST} &= \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{\ddagger}}{Z_A Z_B} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} = \frac{k_B T}{h} \frac{k_B T}{\hbar \omega'_{N,nr}} \frac{\hbar \omega_{N,r}}{k_B T} \frac{\hbar \omega_{N,nr}}{k_B T} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \\ k_{TST} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_{N,r} \omega_{N,nr}}{\omega'_{N,nr}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Der Quotient der Kreisfrequenzen der nichtreaktiven Schwingungsmoden ist mit der Aktivierungsentropie ΔS_a verknüpft:

$$\frac{\omega_{N,nr}}{\omega'_{N,nr}} = e^{\frac{\Delta S_a}{k_B}} \quad (3.44)$$

Identifiziert man die Aktivierungsenergie mit ΔU_a , so läßt sich die Reaktionsrate auch folgendermaßen ausdrücken:

$$k_{TST} = \frac{\omega_{N,r}}{2\pi} e^{-\frac{\Delta A_a}{k_B T}} \quad (3.45)$$

k_{TST} ist somit das Produkt einer „Versuchsfrequenz“ und eines Boltzmannfaktors, der die Differenz der Freien Energie $\Delta A_a = \Delta U_a - T \Delta S_a$ von Ausgangszustand und aktiviertem Komplex enthält.

3.3.2 Die Kramers-Theorie

In der Theorie des aktivierten Komplexes werden die Einflüsse der Lösungsmitteldynamik vernachlässigt. Kramers entwickelte 1940 eine Theorie zur Berechnung der Reaktionsrate, die die thermische Bewegung des Lösemittels (auch Brownsche Bewegung genannt) berücksichtigt [40, 33]. Er geht von einem System aus, das sich in einem Potentialtopf eines Doppelminimumpotentials $U(q)$ befindet und über die Aktivierungsbarriere ins andere Minimum gelangen kann. Wichtige Annahmen sind dabei, daß die Aktivierungsenergie sehr viel größer als die thermische Energie ist ($E_a \gg k_B T$), und daß die Boltzmann-Verteilung nahezu im gesamten Potentialtopf, ausgenommen der Sattelpunktregion, gilt. Letztere ist entscheidend: Ihre Dynamik bestimmt maßgeblich die Reaktionsrate.

Der Einfluß des Lösemittels kann mit der Langevin-Näherung realisiert werden. Sie greift auf eine stochastische Beschreibung des Problems zurück, um nicht sämtliche

gekoppelte Bewegungsgleichungen aller Teilchen lösen zu müssen. In der Langevin-Gleichung wird die Newtonsche Bewegungsgleichung daher um zwei Terme erweitert:

$$m_{eff} \frac{d^2 q}{dt^2} = -\frac{dE_{pot}(q)}{dq} - \gamma m_{eff} \frac{dq}{dt} + f(t) \quad (3.46)$$

m_{eff} ist die effektive Masse des Systems bezüglich der Koordinate q , γ ein konstanter Reibungskoeffizient und $f(t)$ eine Zufallskraft. Der erste Term auf der rechten Seite stellt die Kraft dar, die vom Potential herrührt. Der zweite Term beschreibt die Dämpfung, die das System aufgrund der Reibung erfährt, und die proportional zur Geschwindigkeit ist. Die Zufallskraft $f(t)$ ist ein gaußsches weißes Rauschen mit einem Mittelwert von Null:

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad (3.47)$$

$f(t)$ ist zudem zeitlich unkorreliert, was man auch als Markow-Eigenschaft bezeichnet:

$$\langle f(t)f(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (3.48)$$

Zwischen der Konstanten Γ und dem Reibungskoeffizienten γ besteht folgender Zusammenhang:

$$\Gamma = 2m_{eff}\gamma k_B T \quad (3.49)$$

Diese Beziehung ist eine einfache Form des allgemeinen Fluktuations-Dissipations-Theorems und sagt aus, daß bei gegebener Temperatur die Größe der Fluktuationen linear von der Größe der Dämpfung abhängt [41, 42]. Der Reibungskoeffizient γ ist mit dem Diffusionskoeffizienten D über die Einstein-Beziehung verknüpft:

$$\gamma = \frac{k_B T}{m_{eff} D} \quad (3.50)$$

Um die Reaktionsrate berechnen zu können, muß die sogenannte Fokker-Planck-Gleichung gelöst werden, die die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(q, v, t)$ beschreibt. Kramers betrachtete eine stationäre Situation, in der ein konstanter Fluß von Teilchen vom Ausgangsminimum über die Aktivierungsbarriere ins Zielminimum besteht, der durch eine Teilchenquelle im Eduktbereich und eine Senke im Produktbereich aufrechterhalten wird. Für die Grenzfälle großer und kleiner Reibung gelang ihm die Lösung der Fokker-Planck-Gleichung durch eine Reduktion der Variablen, was im Falle mittlerer bis großer Reibung zur Smoluchowski-Gleichung führt, die die zeitliche Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsdichte $P(q, t)$ beschreibt, die im Gegensatz zur Fokker-Planck-Gleichung nur noch von q und t abhängt. Als Lösung für die Geschwindigkeitskonstante erhielt Kramers:

$$k_{Kr} = \frac{1}{\omega'} \left(\sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + (\omega')^2} - \frac{\gamma}{2} \right) \left\{ \frac{\omega}{2\pi} \exp(-E_a/k_B T) \right\} \quad \text{mittlere bis hohe Reibung} \quad (3.51)$$

Wie bei der TST-Theorie ist das Potential am Minimum und am Sattelpunkt harmonisch genähert worden; die entsprechenden Kreisfrequenzen sind ω und ω' . Der Term

in geschweiften Klammern ist das Ergebnis der TST-Theorie (siehe Gleichung 3.33). Der Rest ist ein Korrekturfaktor, den die Kramers-Theorie für das TST-Resultat voraussagt. Er wird auch als Transmissionskoeffizient $\kappa = \frac{k_{Kramers}}{k_{TST}}$ bezeichnet, und ist immer kleiner Eins für jeden positiven Reibungswert. Die TST-Rate stellt somit die obere Grenze für die wahre Reaktionsrate dar. Wenn γ sehr groß wird ($\gamma \gg \omega'$), dann vereinfacht sich der Ausdruck für die Reaktionsrate zu

$$k_{Kr, hoch} = \frac{\omega'}{\gamma} \left\{ \frac{\omega}{2\pi} \exp(-E_a/k_B T) \right\} \quad \text{sehr hohe Reibung,} \quad (3.52)$$

so daß κ umgekehrt proportional zu γ wird und für unendlich hohe Reibung gegen Null geht. Den Bereich hoher Reibung nennt man auch den räumlich-diffusionskontrollierten Bereich. Durch die hohen Reibungskräfte des Solvens ähnelt die Bewegung des Systems in der Umgebung des Sattelpunkts einer Zufallswanderung. Dadurch kommt es häufig zu recrossings, und viele Trajektorien enden wieder im Ausgangszustand. In der TST-Theorie hingegen nimmt man an, daß jede Überquerung des Sattelpunkts zu einer erfolgreichen Reaktion führt.

Im Bereich kleiner Reibung gelangte Kramers zu folgendem Ausdruck für die Reaktionsrate:

$$k_{Kr, niedrig} = w\gamma \frac{I(E_a)}{k_B T} \left\{ \frac{\omega}{2\pi} \exp(-E_a/k_B T) \right\} \quad \text{sehr kleine Reibung} \quad (3.53)$$

$I(E_a)$ ist die Wirkung bei der Energie des Sattelpunktes ($I = \oint p dq$), und w gibt die Wahrscheinlichkeit für das System an, im Produktminimum zu thermalisieren. Diese ist bei einem symmetrischen Doppelminimumpotential gleich 0.5. Der Transmissionskoeffizient ist im Bereich kleiner Reibung proportional zu γ . Für $\gamma \rightarrow 0$ geht κ ebenfalls gegen Null, da bei fehlender Kopplung zwischen Solvens und System auch keine Energieübertragung stattfindet, die zur Überwindung der Aktivierungsbarriere nötig ist. Die Reaktionsrate ist energie-diffusionskontrolliert: Hat das System eine Energie $\geq E_a$, so wird es mehrmals zwischen Edukt- und Produktzustand pendeln, bis es genügend Energie an das Solvens abgibt, um in einem der beiden Zustände zu thermalisieren.

Zwischen den Bereichen kleiner ($k_{Kr, niedrig} \propto \gamma$) und großer ($k_{Kr, hoch} \propto 1/\gamma$) Reibung muß also ein Übergang existieren, bei dem die Reaktionsrate maximal wird. Dieser Bereich wird auch als „Kramers turnover“ bezeichnet und ist stark systemabhängig.

Eine Erweiterung des Kramers-Ergebnisses für mittlere bis hohe Reibung (Gleichung 3.51) auf mehrere Dimensionen wurde von Langer [43, 44] durchgeführt. Er ging von denselben Annahmen wie Kramers im eindimensionalen Fall aus, löste die Fokker-Planck-Gleichung im Sattelpunktbereich, und erhielt die Reaktionsrate in der Form

$$k_{La} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\det \hat{V}^M}{|\det \hat{V}^{SP}|}} H \exp(-E_a/k_B T) \quad (3.54)$$

$\hat{V}^M$ und $\hat{V}^{SP}$ sind Matrizen der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Solvenskoordinaten am Minimum bzw. Sattelpunkt und besitzen im Fall des PET

folgende Form:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_1^2} & \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_1 \partial \tilde{q}_2} \\ \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_2 \partial \tilde{q}_1} & \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial \tilde{q}_2^2} \end{pmatrix}. \quad (3.55)$$

H ist die einzig positive Lösung der Gleichung

$$\det(\hat{m}H^2 + \hat{m}\hat{\gamma}H + \hat{V}^{SP}) = 0. \quad (3.56)$$

$\hat{m}$ und $\hat{\gamma}$ sind Tensoren der effektiven Massen sowie der Reibungskoeffizienten der Solvenskoordinaten. Im vorliegenden Fall lassen sich $\hat{m}$ und $\hat{\gamma}$ als diagonale Matrizen darstellen:

$$\hat{m} = \begin{pmatrix} m_{eff,1} & 0 \\ 0 & m_{eff,2} \end{pmatrix}, \quad \hat{\gamma} = \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_2 \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

Die Gleichung für die Reaktionsrate 3.54 gilt nur, solange die beiden Reibungskoeffizienten eine ähnliche Größe besitzen. Bei starker Anisotropie der Reibung kann es vorkommen, daß der Bereich innerhalb der Eduktseite, in dem die Verteilung vom Gleichgewicht abweicht, beträchtlich erweitert wird. Dadurch kann das System andere Wege als den Pfad über den Sattelpunkt beschreiten; ein Phänomen, das auch als „saddle point avoidance“ bekannt ist. Da die Kramers-Theorie und auch die Erweiterung von Langer aber darauf basieren, daß die Dynamik der Sattelpunktregion geschwindigkeitsbestimmend ist, gelten sie für diesen Fall nicht mehr. In dieser Arbeit wird jedoch nur isotrope Reibung betrachtet, so daß Gleichung 3.54 anwendbar ist.

3.4 Simulation einer adiabatisch verlaufenden, kombinierten Elektron- und Protontransferreaktion

Um eine Simulation einer PET-Reaktion zu verwirklichen, muß der Einfluß des Lösemittels modelliert werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die bereits in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Langevin-Näherung 3.46. Ihre Umsetzung in einem Algorithmus, der dem aus Molekulardynamik-Simulationen bekannten Verlet-Algorithmus ähnelt, ist in Anhang L beschrieben.

3.4.1 Rahmenbedingungen der Simulationen

Startpunkt jeder Simulation ist das $(0,0)$ -Minimum. Im weiteren Verlauf erlangt das System irgendwann durch zufällige Fluktuationen eine genügend hohe Energie, um den Aktivierungsberg zu einem anderen Zustand überwinden zu können. Der Zeitschritt δt der stochastischen Molekulardynamik-Simulation beträgt 0.01, und die Periodendauer eines harmonischen Oszillators ist $T = 2\pi$, da die Solvensfrequenzen gleich Eins gesetzt wurden. Die beiden Reibungskoeffizienten sind $\gamma_1 = \gamma_2 = 3$, was einer mittelhohen Reibung entspricht (siehe auch Abschnitt 4.2.2.4).

Alle Simulationen wurden auf den Potentialhyperflächen des PET-Modells mit Kopplung an unterschiedliche Moden durchgeführt. Abbildung 3.7 zeigt zwei Beispiele von Trajektorien des Systems bei energetisch ungünstigem konzertierten Transfer: In Fall

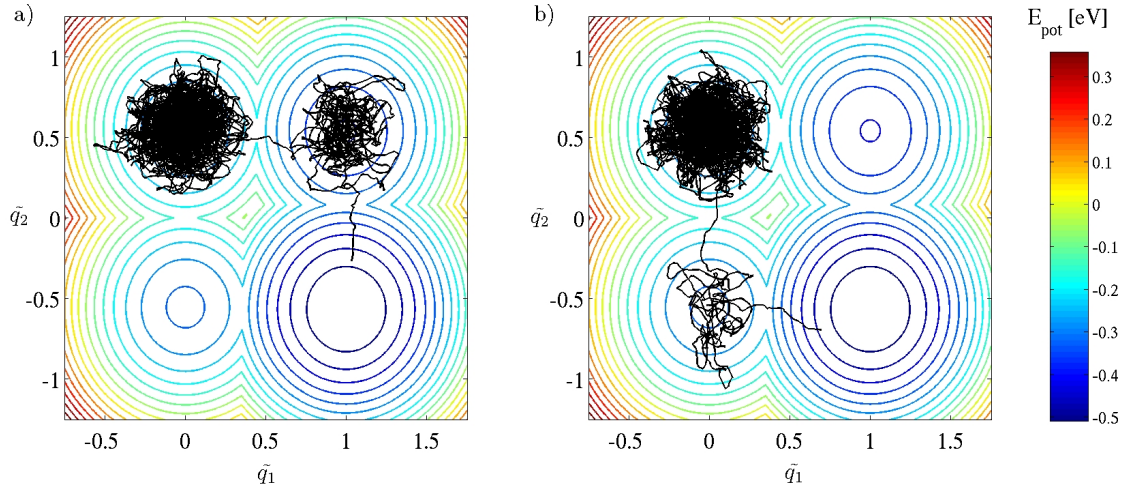


Abbildung 3.7: Beispiele für Systemtrajektorien bei einer Simulation: a) ET, gefolgt von PT; b) PT, gefolgt von ET; Parameter: $\lambda_e = \lambda_p = 0.75$ eV, $A = 1$ eV, $a = 0$, $\beta = 0.08$, $\eta = -0.15$ V, $\Delta = 0.002$ eV, $s = 0.94$ ($\hat{=}$ 0.8 Å)

a) findet zunächst ein ET, gefolgt von einem PT statt. Bei b) wird zuerst ein Proton transferiert, und nach einer kurzen Aufenthaltsdauer in Zustand $(0, 1)$ erfolgt der Übergang des Elektrons.

Mit den Daten aus den Simulationen ist es möglich, die Reaktionsraten der einzelnen Schritte zu bestimmen, und diese mit den Raten aus der TST- und der Kramers-Theorie zu vergleichen. Hierzu werden die Gesamtaufenthaltsdauern $t_{ges}(i, j)$ ($i, j = 0, 1$) des Systems in den einzelnen Zuständen, sowie die Anzahl der verschiedenen Übergänge von einem Zustand zu einem anderen registriert. Dividiert man $t_{ges}(i, j)$ eines Ausgangszustands (i, j) durch die Anzahl einer bestimmten Reaktion, beispielsweise $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$, so erhält man die durchschnittliche Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Übergängen. Der Kehrwert davon ist dann die Geschwindigkeitskonstante k des entsprechenden Reaktionsschrittes. Das Verhältnis der Übergangshäufigkeiten zweier Reaktionen, die von demselben Zustand ausgehen, ist also gleich dem Verhältnis ihrer Geschwindigkeitskonstanten. Als Indikator eines erfolgreichen Überganges dient ein willkürlich gewählter Grenzwert in Reaktionsrichtung, der bereits im Endzustand und schon etwas vom zugehörigen Sattelpunkt entfernt liegt. Seine exakte Position spielt keine Rolle, da sich das System aufgrund der Steilheit der Potentialhyperfläche in diesem Bereich schnell bewegt. Er muß jedoch so festgelegt werden, daß ein recrossing unwahrscheinlich ist. Beim Überschreiten dieses Grenzwertes muß man anhand des Wertes der jeweils anderen Koordinate feststellen, ob eventuell ein konzertierter Übergang stattgefunden hat. Dies kommt jedoch sehr selten vor, da

nur solche Potentialhyperflächen gewählt wurden, bei denen der konzertierte Transfer energetisch ungünstig ist.

Erreicht das System schließlich den Zustand (1,1), so wird es im darauffolgenden Simulationsschritt wieder in das (0,0)-Minimum versetzt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Simulationen solange durchgeführt, bis auch beim langsamsten Reaktionsschritt mindestens 2000 Übergänge zu verzeichnen waren.

3.4.2 Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Überspannung und Vergleich mit den Ergebnissen aus der multidimensionalen Kramers- und TST-Theorie

Die Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Überspannung zeigen die Abbildungen 3.8 bis 3.11. Ebenso dargestellt sind die nach der TST- (Gleichung 3.43) und der

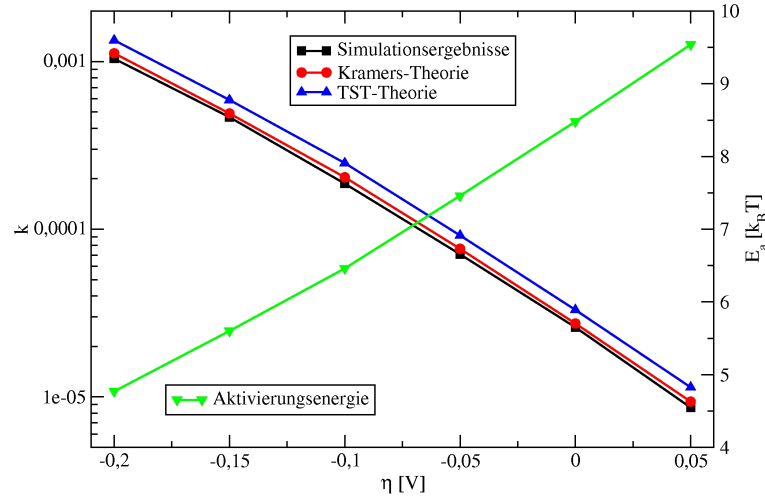


Abbildung 3.8: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie der ET-Reaktion $(0,0) \rightarrow (1,0)$ in Abhängigkeit der Überspannung; Parameter: $\lambda_e = \lambda_p = 0.75$ eV, $A = 1$ eV, $a = 0$, $\beta = 0.08$, $\Delta = 0.002$ eV, $s = 0.94$ ($\cong 0.8$ Å)

Kramers-Theorie (Gleichung 3.54) berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Wie bereits in den Abschnitten 3.1.3.3 und 3.2.2 erläutert, ändern sich nur die Aktivierungsenergien der ET-Schritte bei einer Variation von η . Die Konstanz der Reaktionsraten der PT-Schritte $(0,0) \rightarrow (0,1)$ und $(1,0) \rightarrow (1,1)$ lässt somit auf gleiche präexponentielle Faktoren der jeweiligen PT-Reaktion bei verschiedenen η schließen. Die Geschwindigkeitskonstanten der ET-Schritte $(0,0) \rightarrow (1,0)$ und $(0,1) \rightarrow (1,1)$ nehmen wie erwartet mit steigender kathodischer Überspannung ebenfalls zu; man beachte hier die logarithmische Skalierung der k -Achse. Anhand der Reaktion $(0,0) \rightarrow (1,0)$ wurde die Gültigkeit der Arrheniusgleichung überprüft: Abbildung 3.12 zeigt die Auf-

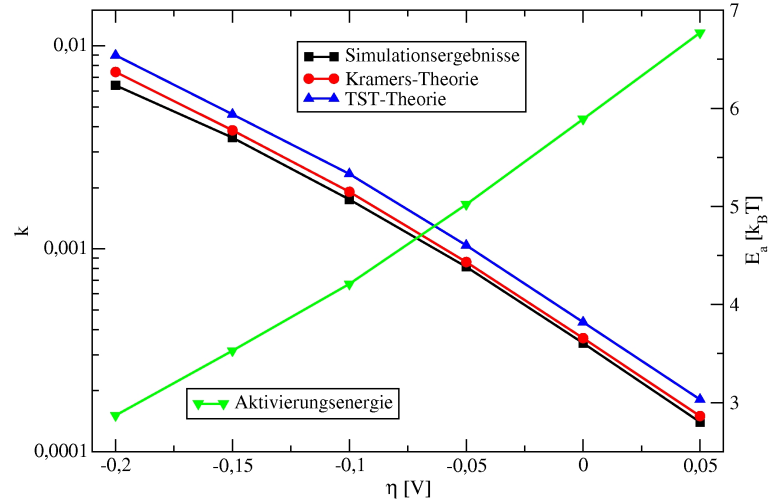


Abbildung 3.9: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie der ET-Reaktion $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$ in Abhängigkeit der Überspannung

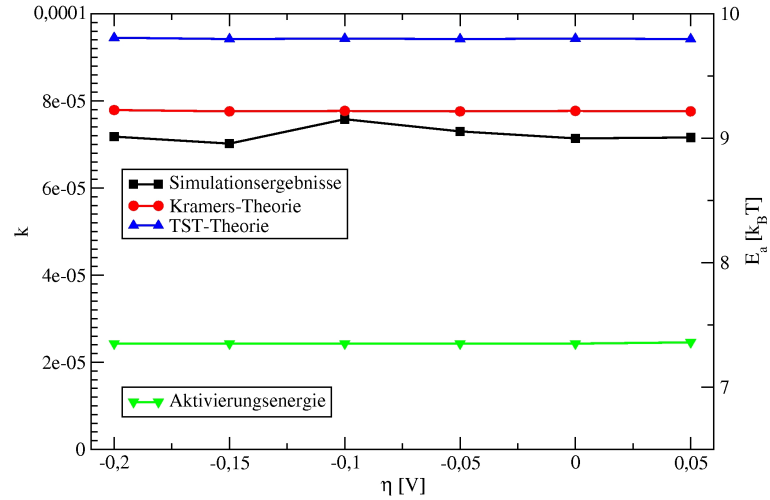


Abbildung 3.10: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$ in Abhängigkeit der Überspannung

tragung von $\ln k$ gegen $E_a/k_B T$. Die Regressionsgerade mit einem Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 1.0$ und einer Steigung $b = -1.0$ zeigt deutlich die sehr gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit der Arrheniusbeziehung. Auch hier ist der präexponentielle Faktor konstant, was nicht weiter verwundert, wenn man sich noch einmal vor Augen führt, daß eine Änderung der Überspannung lediglich die Energie der reduzierten Zustände variiert, jedoch so gut wie keinen Einfluß auf die Kreisfrequenzen der Normalschwingungen an den entsprechenden stationären Punkten ausübt (siehe auch Abbildung 2.4).

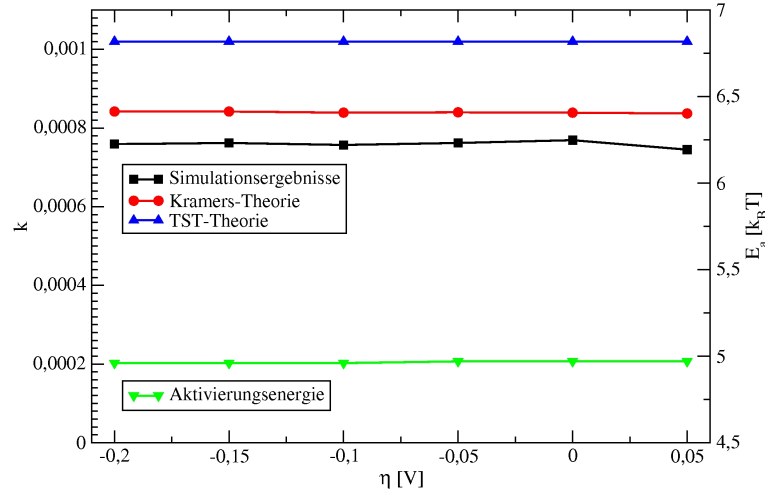


Abbildung 3.11: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie der PT-Reaktion $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ in Abhängigkeit der Überspannung

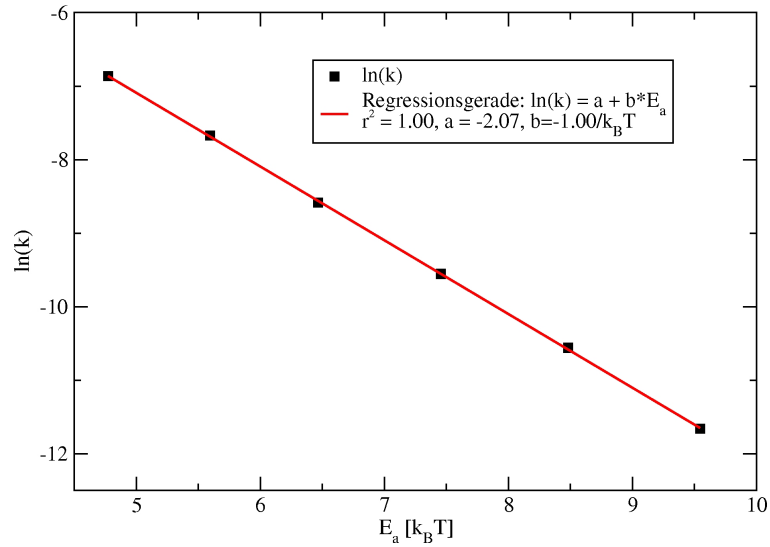


Abbildung 3.12: Überprüfung der Arrheniusbeziehung $k = A \cdot e^{-E_a/k_B T}$ am Beispiel der ET-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$

Für jeden Reaktionsschritt erhält man also einen konstanten, von η unabhängigen präexponentiellen Faktor, dessen Wert sich von dem der anderen Schritte jedoch aufgrund der lokal etwas verschiedenen Gestalt der Potentialhyperfläche bei den stationären Punkten der jeweiligen Reaktion geringfügig unterscheidet.

Die Reaktionsraten aus den Simulationen zeigen eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kramers-Theorie. Die relative Abweichung liegt überall unter zehn Prozent, mit Ausnahme der ET-Reaktion $(0, 1) \rightarrow$

(1, 1) bei $\eta = -0.2$ V. Hier ist die Aktivierungsenergie mit unter drei $k_B T$ bereits sehr niedrig, so daß eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Kramers-Theorie, nämlich $E_a \gg k_B T$, nur noch mäßig gut erfüllt ist. Weitere Gründe für die Abweichungen sind zum einen, daß Kramers von thermalisierten Teilchen ausgeht. In der Simulation hingegen wird das System immer nach Erreichen des Zustands (1, 1) wieder direkt in das Minimum des Zustands (0, 0) versetzt mit einer Anfangsgeschwindigkeit und -beschleunigung von Null. Die Zeit, die zur Thermalisierung benötigt wird, ist jedoch klein im Vergleich zur Zeit, die das System für eine Reaktion braucht.

Schwerwiegender dürfte die parabolische Näherung der Potentialhyperfläche an Minimum und Sattelpunkt sein, die bei der Kramers-Theorie angewendet wird. Besonders am Sattelpunkt in der jeweiligen Reaktionsrichtung liegt bei den PET-Flächen eher eine Potentialspitze als ein glatter Verlauf wie der eines Parabelminimums vor.

Weiterhin wird in der multidimensionalen Kramers-Theorie angenommen, daß nur ein Sattelpunkt existiert, und somit das System nur in einer bestimmten Richtung aus einem Potentialtopf entkommen kann. In anderen Richtungen wird es einfach an der steiler werdenden Potentialwand reflektiert. In den hier verwendeten Potentialhyperflächen des PET besteht jedoch für das System immer die Möglichkeit, aus einem Minimum heraus mehrere mögliche Reaktionen durchzuführen.

Insgesamt kann man feststellen, daß die Übereinstimmung mit der Kramers-Theorie trotz der stellenweise abweichenden Voraussetzungen recht gut ist.

Die Reaktionsraten, die mit der TST-Theorie berechnet wurden, liegen erwartungsgemäß etwas höher als die Simulationsergebnisse und die Geschwindigkeitskonstanten aus der Kramers-Theorie. Damit ist die TST-Rate als obere Grenze bestätigt, da sie, wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, die verlangsamende Wirkung der Reibung nicht berücksichtigt.

Abbildung 3.13 zeigt schließlich noch eine Übersicht über alle Reaktionsraten aus den Simulationen. Man sieht, daß ab einer kathodischen Überspannung von $\eta \approx -0.05$ V die ET-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (1, 0)$ schneller als die PT-Reaktion $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$ verläuft. Der bevorzugte Reaktionsmechanismus für $\eta < -0.05$ V ist also ET gefolgt von PT, und für $\eta > -0.05$ V zuerst PT, dann ET. Im Diagramm ist auch die Reaktionsrate für die Gesamtreaktion aufgetragen. Da eine Erhöhung der kathodischen Überspannung die ET-Schritte beschleunigt und den PT unbeeinflusst läßt, nimmt die Gesamtrate folglich ebenfalls zu. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.3 verlaufen die Reaktionen $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ und $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$ mit Ausnahme der größten Überspannung $\eta = -0.2$ V schneller als die Reaktionen in Abwesenheit des jeweils anderen Teilchens. Die Rate der ET-Reaktion $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$ liegt aufgrund der sehr niedrigen Aktivierungsenergie bei höherer kathodischer Überspannung sogar deutlich über der aller anderer Reaktionen.

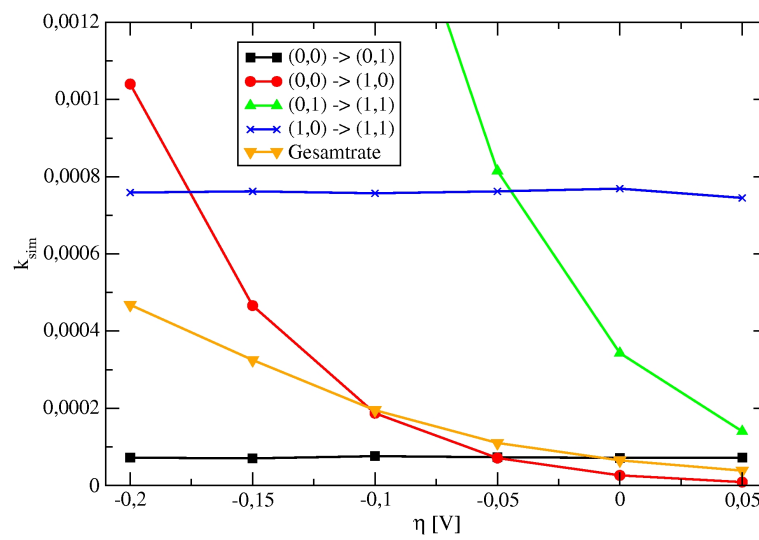


Abbildung 3.13: Übersicht aller Reaktionsraten aus den Simulationen

4 Behandlung des nichtadiabatischen Protonentransfers

In den vorangehenden Kapiteln wurden nur adiabatisch verlaufender ET und PT betrachtet. Für gegebene Werte der beiden Solvenskoordinaten stellen sich dabei der elektronische und der protonische Zustand so ein, daß die freie Energie des Systems minimal ist. Wenn jedoch die Wechselwirkung zwischen Elektrode bzw. Protonendonator und dem Reaktanden schwach ist, so verlaufen ET bzw. PT nichtadiabatisch. Der Fall des nichtadiabatischen ET wurde bereits u.a. von Schmickler und Mohr [32, 45] behandelt. In der Publikation [32] wird die Bewegung des Solvens durch eine stochastische molekulardynamische Simulation nach einer Methode von Kast et al. [46, 47] realisiert, vergleichbar der in Abschnitt 3.4 vorgestellten Methode. Zu jedem Zeitpunkt wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons bestimmt, die wiederum in die Potentialfläche der Solvensbewegung eingeht. Somit ist es möglich, den ET für beliebig starke Wechselwirkungen zu berechnen. Das Modell stellt eine Erweiterung der von Schmickler und Kuznetsov vorgestellten Simulation einer adiabatischen ET-Reaktion dar [48].

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Behandlung des nichtadiabatischen PT. Zunächst wird die sogenannte „Split-Operator“-Methode vorgestellt, die zur Bestimmung der Grundzustandsenergie des Protons sowie zur zeitlichen Entwicklung der protonischen Wellenfunktion Verwendung findet.

4.1 Die „Split-Operator“-Methode

Für einen Hamilton-Operator $\hat{H}$, der nicht von der Zeit abhängt, kann man für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (4.1)$$

die formale Lösung

$$\Psi_t = \exp \left[-i\hat{H}(t - t_0)/\hbar \right] \Psi_{t_0} \quad (4.2)$$

angeben. Der Exponentialterm $\exp \left[-i\hat{H}(t - t_0)/\hbar \right]$ heißt Propagator; er vernüpft die Wellenfunktionen zu den unterschiedlichen Zeitpunkten t und t_0 . Handelt es sich bei Ψ um eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators, so bleibt die Wellenfunktion abgesehen von einem Phasenfaktor in der Zeit konstant.

Der Hamilton-Operator setzt sich aus dem Operator der kinetischen ($\hat{T}$) und dem Operator der potentiellen Energie ($\hat{V}$) zusammen: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$. Da $\hat{T}$ und $\hat{V}$ aber nicht kommutieren, d.h. $\hat{T}\hat{V} \neq \hat{V}\hat{T}$, kann man den Propagator nicht in einen kinetischen und einen potentiellen Energieterm aufspalten:

$$\begin{aligned} \exp \left[-i\hat{H}(t - t_0)/\hbar \right] &= \exp \left[-i(\hat{T} + \hat{V})(t - t_0)/\hbar \right] \\ &\neq \exp \left[-i\hat{T}(t - t_0)/\hbar \right] \cdot \exp \left[-i\hat{V}(t - t_0)/\hbar \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Für ein kleines Zeitintervall δt ist dies jedoch näherungsweise möglich [49, 50]:

$$\begin{aligned} \exp \left[-i(\hat{T} + \hat{V})\delta t/\hbar \right] &= \exp \left[-i\hat{T}\delta t/2\hbar \right] \cdot \exp \left[-i\hat{V}\delta t/\hbar \right] \\ &\cdot \exp \left[-i\hat{T}\delta t/2\hbar \right] + O(\delta t^3) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Durch die symmetrische Teilung der kinetischen Energie ist der Fehler um eine Größenordnung in δt kleiner als durch eine direkte Faktorisierung, wie in Gleichung 4.3.

Mit dieser „Split-Operator“-Methode ist es möglich, die zeitliche Entwicklung einer zum Anfangszeitpunkt bekannten Wellenfunktion numerisch durchzuführen. Für die Anwendung des Operators der kinetischen Energie ist es günstig, eine Fourier-Transformation der Wellenfunktion vorzunehmen, da die zweite Ableitung im Ortsraum einfach durch eine Multiplikation mit dem Quadrat der Koordinate im Impulsraum ersetzt wird:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}''(p) &= -p^2 \tilde{\Psi}(p) \\ \hat{T}\tilde{\Psi}(p) &= \frac{\hbar^2}{2m} p^2 \tilde{\Psi}(p) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Nach der Anwendung von $\exp[-i\hat{T}\delta t/2\hbar]$ transformiert man die Wellenfunktion zurück in den Ortsraum und multipliziert mit dem Phasenfaktor $\exp[-iV(\delta t)/\hbar]$. Anschließend wird Ψ erneut transformiert und nochmals der Operator der kinetischen Energie angewandt. Nach der Rücktransformation ist die Propagation abgeschlossen. Bei einer Entwicklung über einen längeren Zeitraum, der viele Propagationsschritte beinhaltet, entfallen jeweils zwei der vier Fourier-Transformationen, da man sich die Rücktransformation am Ende eines Schrittes sowie die darauffolgende Transformation sparen kann. Diese sind nur nötig, wenn man nach einem Propagationsschritt die Wellenfunktion im Ortsraum kontrollieren will. Für eine Propagation über $l \cdot \delta t$ Zeitschritte müssen also insgesamt $2l + 2$ Transformationen zwischen zwei Ortsraumabfragen durchgeführt werden. In der Praxis wird die diskrete Fourier-Transformation angewandt, die für n komplexe Datenwerte z_j mit $j = 0, 1, \dots, n - 1$ folgendermaßen

definiert ist [51, 52]:

$$\text{Hintransformation: } \tilde{z}_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=0}^{n-1} z_j \cdot \exp\left(-i \frac{2\pi j k}{n}\right), \quad k = 0, 1, \dots, n-1 \quad (4.6)$$

$$\text{Rücktransformation: } z_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=0}^{n-1} \tilde{z}_j \cdot \exp\left(i \frac{2\pi j k}{n}\right) \quad (4.7)$$

n ist also die Anzahl der Stützstellen im Ortsraum. Die Fourier-Transformationen erfolgen mit Hilfe des von Cooley und Tukey erfundenen „Fast-Fourier-Transform“-Verfahrens (FFT), das nur eine Rechenzeit $\propto n \ln n$ statt $\propto n^2$ erfordert.

Die Lösung 4.2 der zeitabhängigen Schrödingergleichung gilt streng genommen nur für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator. In einer stochastischen Molekulardynamik-Simulation des PT ist $\hat{H}$ jedoch nicht konstant, da das effektive Protonpotential U_p von der Solvenskoordinate q abhängt. Die Änderung von q zwischen zwei Simulationsschritten ist jedoch klein; somit ist auch die Änderung von U_p gering, so daß man auf der Zeitskala der Propagation der Wellenfunktion in guter Näherung von einem konstanten Protonpotential sprechen kann. Der Fehler hierbei fällt sicherlich nicht größer aus als derjenige, der aus der Aufteilung von $\hat{H}$ in den kinetischen und den potentiellen Teil resultiert.

4.1.1 Test der „Split-Operator“-Methode am Beispiel der Propagation eines freien Teilchens

Zum Testen der „Split-Operator“-Methode wird die zeitliche Entwicklung eines freien Teilchens betrachtet. Die entsprechende zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

Ihre Eigenzustände sind ebene Wellen mit Wellenvektoren k und kinetischen Energien $E(k)$:

$$E(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega \quad (4.9)$$

Obige Beziehung bezeichnet man auch als Dispersionsrelation, da sie einen Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor k herstellt: $\omega = \hbar k^2 / 2m$.

Soll nun ein freies Teilchen beschrieben werden, das zum Zeitpunkt $t = 0$ um den Ort x_0 mit einer Ortsraumbreite von Δ lokalisiert ist, so kann dies durch ein gaußförmiges Wellenpaket bewerkstelligt werden. Dieses Wellenpaket entsteht durch eine Überlagerung vieler verschiedener ebener Wellen mit unterschiedlichen Wellenvektoren. Die normierte Wellenfunktion zum Anfangszeitpunkt eines sich in positiver x -Richtung bewegendes Wellenpaketes sieht folgendermaßen aus:

$$\Psi(x, t = 0) = \left(\frac{2}{\pi \Delta^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{\Delta^2} + k_0 i (x - x_0)\right] \quad (4.10)$$

Die Standardabweichung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $|\Psi(x, t=0)|^2$ für die Beobachtung des Teilchens im Ortsraum beträgt $\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_{t=0} - \langle \hat{x} \rangle_{t=0}^2} = \Delta/2$. Führt man eine Fourier-Transformation von $\Psi(x, t=0)$ durch, so ist die transformierte Wellenfunktion im Impulsraum $\tilde{\Psi}(k, t=0)$ ebenfalls eine Gaußfunktion, die die Impulsverteilung um den Wert $\hbar k_0$ wiedergibt. Ihre Breite ist durch die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ gegeben, und nimmt für $t=0$ den quantenmechanisch möglichen Minimalwert $\hbar/2$ an.

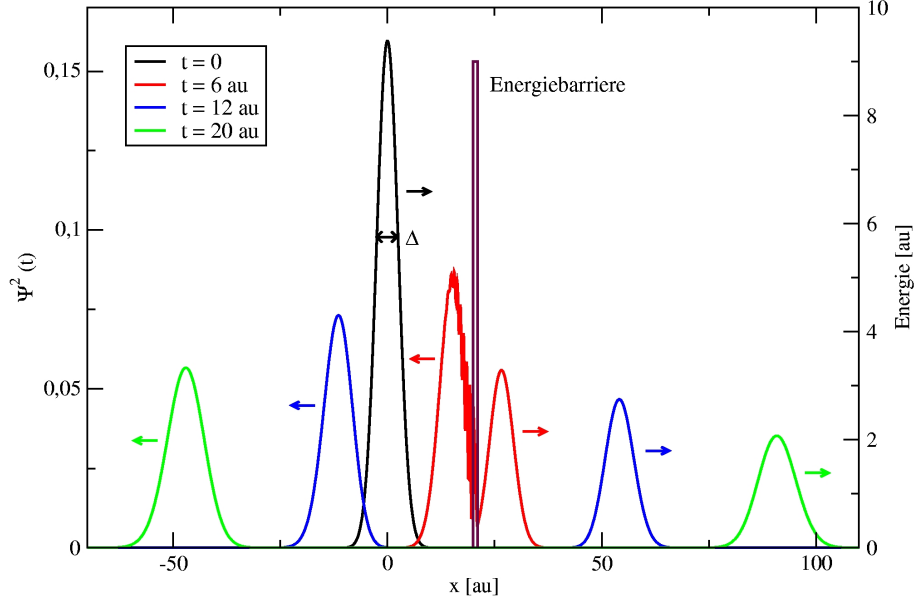


Abbildung 4.1: Propagation eines Gaußpaketes mit der „Split-Operator“-Methode; die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung des jeweiligen Wellenpaketes an; Parameter: $m = 1$ au, $k_0 = 4.5$ au, $x_0 = 0$, $\Delta = 5$ au, Energiebarriere von 9 au mit Breite 1 au bei $x = 20$ au, Simulationszeit: 20 au

Die zeitliche Entwicklung des Gaußpaketes zeigt Abbildung 4.1. Die Simulationsparameter sind in atomaren Einheiten (au = atomic units) angegeben. Der erfaßte Bereich auf der x -Achse wurde von -125 au bis 175 au genügend groß gewählt, und in 4096 Stützstellen unterteilt, so daß sich ein Sampling-Intervall von $\delta x \approx 0.073$ au ergibt. Der Zeitschritt δt beträgt 0.002 au; mit 10000 Simulationsschritten beläuft sich die gesamte Simulationsdauer somit auf 20 au. Die Gruppengeschwindigkeit, mit der sich das Maximum des Wellenpaketes bewegt, ist durch

$$v_{Gr} = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} \quad (4.11)$$

gegeben. Die Energiebarriere bei $x = 20$ au bewirkt, daß das Gaußpaket beim Auftreffen in zwei separate Wellenpakete aufgeteilt wird: Ein Teil durchdringt die Barriere

und bewegt sich weiterhin in positive x -Richtung. Der andere Teil wird reflektiert, und besitzt demnach einen Impuls in negativer x -Richtung. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird durch Integration über Ψ^2 für $x > 21$ berechnet, und beträgt in diesem Beispiel ca. 39%.

Ebenfalls deutlich zu sehen ist die Zunahme der Breite des Gaußpaketes mit der Zeit aufgrund der endlichen Breite der Impulsverteilung. Die mathematische Bedingung für das räumliche Zerfließen eines Wellenpakets ist eine nichtlineare Dispersionsrelation, wie sie z.B. in diesem Fall vorliegt ($\omega \propto k^2$). Das heißt, daß jede Frequenz eine andere Ausbreitungsgeschwindigkeit besitzt, da die Phasengeschwindigkeit durch $v_{ph} = \omega/k$ gegeben ist. Materiewellen zeigen also selbst im Vakuum Dispersion. Bei elektromagnetischer Strahlung hingegen ist die Phasengeschwindigkeit im Vakuum gleich der Gruppengeschwindigkeit, da die Dispersionsrelation linear ist: $\omega = k \cdot c$, c : Lichtgeschwindigkeit.

Es bleibt noch zu bemerken, daß die Propagation eines freien Teilchens auch analytisch gelöst werden kann. Dies ist möglich, da der Hamiltonoperator nur den kinetischen Teil enthält, und somit im Impulsraum diagonal ist, d.h. durch die Zahl $\hbar^2 k^2 / 2m$ repräsentiert wird. Das Gaußpaket zum Zeitpunkt t kann man daher ermitteln, indem man das Anfangspaket in den Impulsraum transformiert, mit $\exp[-i\hbar k^2 t / 2m]$ multipliziert, und wieder zurück in den Ortsraum transformiert. Die direkte Anwendung des Propagators funktioniert hingegen nicht, wenn der Hamiltonoperator ein nichttriviales, x -abhängiges Potential enthält. Grund dafür ist die schon erwähnte Tatsache, daß $\hat{T}$ und $\hat{V}$ nicht kommutieren, was eine Aufteilung des Hamiltonoperators in einen kinetischen und einen potentiellen Teil verhindert.

4.1.2 Bestimmung des Grundzustands

Mit der „Split-Operator“-Methode läßt sich auch der Grundzustand fast beliebig komplizierter Potentiale bestimmen. Hierzu wählt man eine beliebige Wellenfunktion Ψ , also z.B. ein Gaußpaket, als Startfunktion. Wenn φ_n ein kompletter Satz von Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist, dann läßt sich Ψ als Linearkombination dieser Energieeigenfunktionen mit Koeffizienten a_n darstellen: $\Psi = \sum_n a_n \varphi_n$. Propagiert man Ψ in „imaginärer Zeit“, d.h. ersetzt man im Propagator „ i “ mit „ 1 “, so wird eine Reihe von abfallenden Exponentialfunktionen erzeugt:

$$\Psi_t = \exp[-\hat{H}t] \Psi = \exp[-\hat{H}t] \sum_n a_n \varphi_n = \sum_n a_n \varphi_n \exp[-E_n t] \quad (4.12)$$

Der Nullpunkt der Energie sei so gewählt, daß alle E_n größer Null sind. Die Grundzustandsenergie E_0 ist der kleinste Energieeigenwert von $\hat{H}$, so daß bei genügend langer zeitlicher Entwicklung die Exponentialterme der anderen Energieeigenwerte gegenüber $\exp[-E_0 t]$ vernachlässigbar klein werden:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Psi_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_n a_n \varphi_n \exp[-E_n t] = a_0 \varphi_0 \exp[-E_0 t] \quad (4.13)$$

Ψ_t ist dann proportional zur Wellenfunktion des Grundzustands, vorausgesetzt, man hat nicht zufälligerweise eine Startfunktion mit $a_0 = 0$ gewählt. Ψ_t wird normiert, indem man die Norm $N = \int \Psi_t^* \Psi_t dx$ berechnet, und anschließend Ψ_t durch $\sqrt{N}$ dividiert. Mit der normierten Wellenfunktion Ψ_0 kann man die Grundzustandsenergie als Erwartungswert des Hamiltonoperators berechnen: $E_0 = \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dx$. Alternativ dazu kann man den Zeitverlauf von Ψ_t analysieren: Trägt man z.B. den Logarithmus der Norm von Ψ_t gegen die Zeit auf, so nähert sich der Graph für große t immer mehr einer Geraden an, deren Steigung $-2 \cdot E_0$ beträgt (siehe Abbildung 4.2).

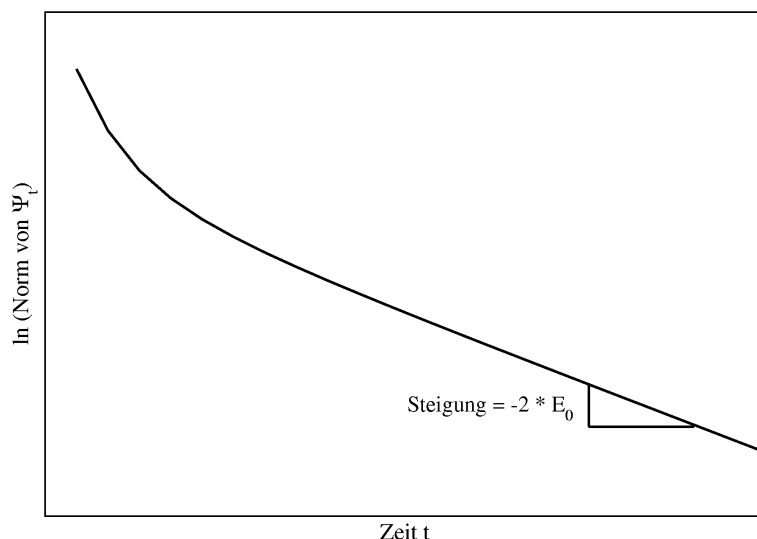


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Analyse des zeitlichen Verlaufs von Ψ_t zur Bestimmung der Grundzustandsenergie

In dieser Arbeit wird das Propagationsverfahren nur für die zeitliche Entwicklung von Wellenfunktionen und die Bestimmung des Grundzustands angewandt. Darüber hinaus kann man jedoch mit seiner Hilfe z.B. auch noch Eigenwertspektren, die Aufschluß über höhere Energiezustände geben, sowie Korrelationsfunktionen bestimmen.

4.2 Simulation eines nichtadiabatischen Protonentransfers

Mit Hilfe des Propagationsverfahrens läßt sich die Nichtadiabatizität eines PT berücksichtigen, wenn man am Sattelpunkt der adiabatischen Energiekurve die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion explizit verfolgt. Die Kombination dieses Verfahrens mit einer stochastischen Molekuldynamik-Simulation wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2.1 Das Simulationsmodell

Der Modellhamiltonoperator für den PT allein, ohne gleichzeitig stattfindenden ET, ist derselbe wie Gleichung 3.3 mit Ausnahme des fehlenden Kopplungsterms $A\beta xn_a$:

$$\hat{H}_{PT} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + A((sx)^4 - (sx)^2 + ax - \alpha qx) + \frac{1}{2}\hbar\omega(p^2 + q^2) \quad (4.14)$$

In Abbildung 4.3 sieht man eine adiabatische Potentialkurve eines PT, die sich

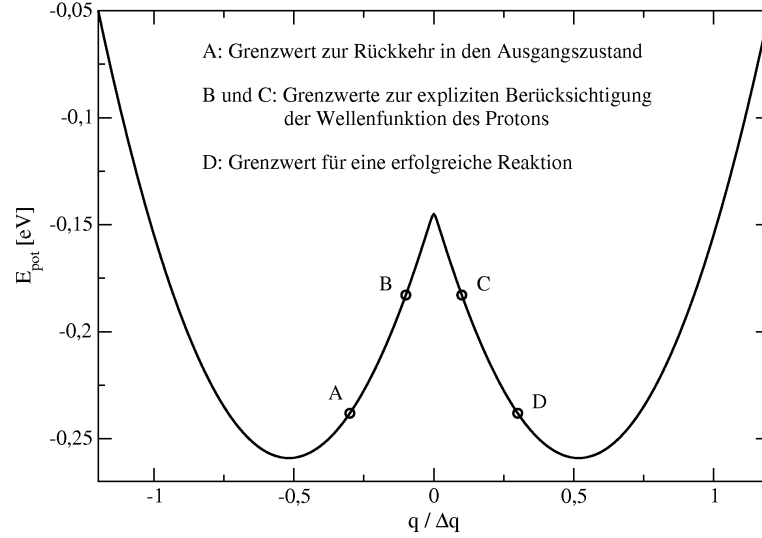


Abbildung 4.3: Adiabatische Potentialkurve einer PT-Reaktion im Gleichgewicht; Parameter: $\lambda_p = 0.5$ eV, $s = 1.00$ ($\hat{=} 0.75$ Å), $A = 1.03$ eV ($\hat{=} 40 k_B T$), $a = 0$

aus dem Solvensterm $\lambda_p \tilde{q}^2$ und der Energie des protonischen Grundzustands E_0 des effektiven Protonpotentials $U_p = A((sx)^4 - (sx)^2 + ax) - \lambda_p s \sqrt{2} x \tilde{q}$ zusammensetzt:

$$E_{pot}(\tilde{q}) = \lambda_p \tilde{q}^2 + E_0(\tilde{q}) \quad (4.15)$$

Die Definition der renormierten Solvenskoordinate $\tilde{q}$ ist dieselbe wie in Abschnitt 3.1: $\tilde{q} = q/\Delta q = q/(A\alpha\sqrt{2}/\hbar\omega s)$.

Die Abhängigkeit des effektiven Protonpotentials von $\tilde{q}$ verdeutlichen Abbildungen 4.4 bis 4.6, die U_p mit der zugehörigen Grundzustandsenergie und -wellenfunktion am Sattelpunkt ($\tilde{q} = 0$) und an den beiden Minima ($\tilde{q} \approx \pm 0.52$) der Potentialkurve von Abbildung 4.3 zeigen.

Der PT ist typischerweise am günstigsten, wenn das Protonpotential symmetrisch ist. Eine PT-Reaktion läßt sich deshalb folgendermaßen simulieren: Das System startet im Zustand ohne Proton und führt eine stochastische Wanderung auf der adiabatischen Potentialfläche aus, genau wie bei den Simulationen einer adiabatischen PET-Reaktion in Abschnitt 3.4. Das Proton befindet sich also in dieser Simulationsphase zu

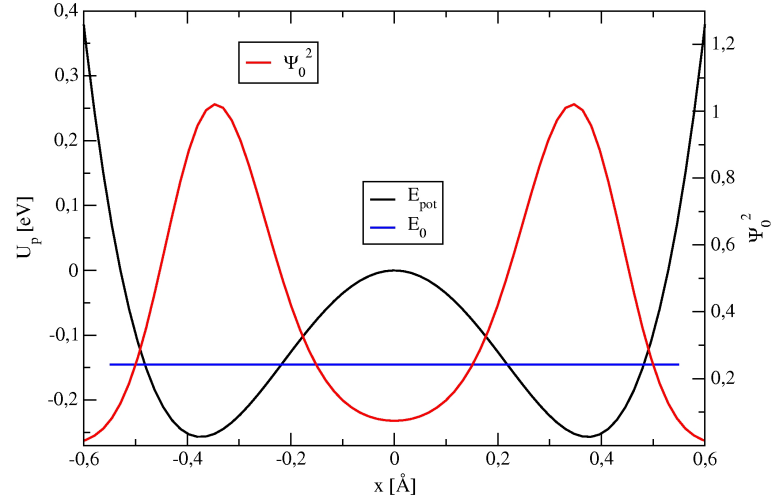


Abbildung 4.4: Protonpotential mit Grundzustandsenergie und -wellenfunktion am Sattelpunkt der adiabatischen Potentialkurve (Abbildung 4.3)

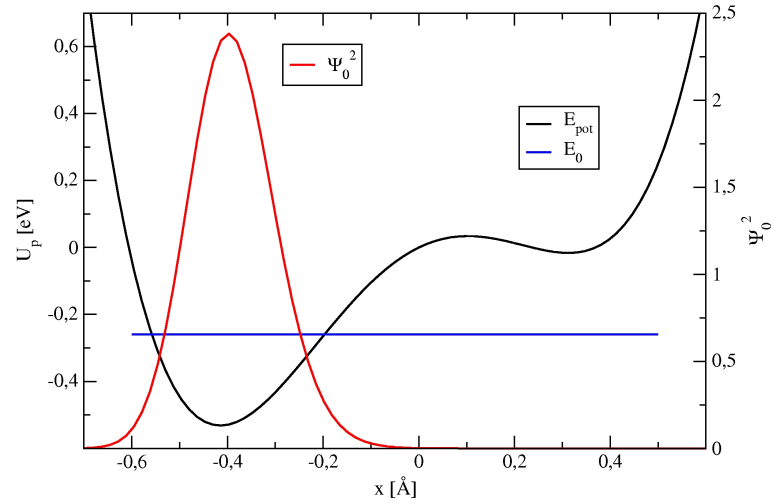


Abbildung 4.5: Protonpotential mit Grundzustandsenergie und -wellenfunktion am linken Minimum ($\tilde{q} < 0$, Reaktant mit Proton) der adiabatischen Potentialkurve (Abbildung 4.3)

jedem Zeitpunkt im Grundzustand. Aus Zeitgründen wird die Grundzustandsenergie nicht bei jedem Schritt neu berechnet, sondern aus 1000 bereits vorher berechneten Werten, die einen ausreichend großen Wertebereich der Solvenskoordinate abdecken, interpoliert. Erreicht $\tilde{q}$ im Verlauf der Simulation einen vorher definierten Wert, der etwas kleiner als der des Maximums ist (Punkt B in Abbildung 4.3), so wird die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 explizit bestimmt. Im nächsten Simulationsschritt ändert sich aufgrund des neuen Wertes der Solvenskoordinate auch das Protonpo-

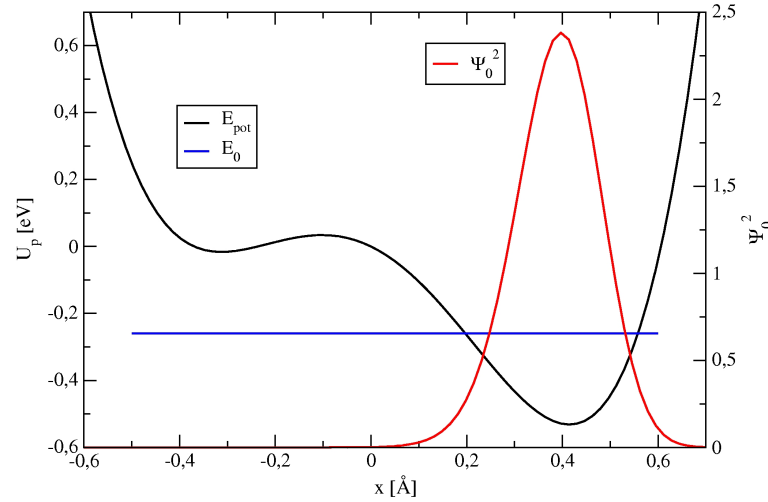


Abbildung 4.6: Protonpotential mit Grundzustandsenergie und -wellenfunktion am rechten Minimum ($\tilde{q} > 0$, Reaktand ohne Proton) der adiabatischen Potentialkurve (Abbildung 4.3)

tential. Anstatt nun wie bei einer adiabatischen Simulation das Proton weiterhin im Grundzustand anzunehmen, wird jetzt mit Hilfe der „Split-Operator“-Methode eine zeitliche Entwicklung von Ψ_0 vorgenommen, die der zeitabhängigen Schrödingergleichung 4.1 gehorcht. Nach einer Entwicklung über 100 Zeitschritte δt_{split} , die einem Zeitschritt δt der stochastischen Molekulardynamik-Simulation entsprechen, berechnet man aus der Wellenfunktion den Erwartungswert der Energie. Dieser geht wiederum in die Berechnung der neuen Beschleunigung ein, die sich neben der Ableitung des Solvensenergieterms näherungsweise aus der Differenz der Erwartungswerte der Energie dividiert durch die Differenz der Solvenskoordinaten zwischen dem aktuellen und dem letzten Simulationsschritt zusammensetzt:

$$a(t + \delta t) \approx -\frac{1}{m_{eff}} \left(2\lambda_p \tilde{q} + \frac{\langle E(t + \delta t) \rangle - \langle E(t) \rangle}{\tilde{q}(t + \delta t) - \tilde{q}(t)} \right) \quad (4.16)$$

Mit der neuen Beschleunigung kann die neue Geschwindigkeit berechnet werden (Algorithmus siehe Anhang L), woraufhin der nächste Simulationsschritt wieder mit der Berechnung des neuen Wertes der Solvenskoordinate anschließt. Eine Rückkehr zur Simulation auf der adiabatischen Potentialfläche ohne Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung der protonischen Wellenfunktion geschieht dann, wenn das System den Sattelpunktbereich wieder verläßt, d.h. die dafür vorgesehenen Grenzwerte (siehe Punkte B bzw. C in Abbildung 4.3, $\tilde{q}(B) = \tilde{q}(C) = 0.1$ in allen Simulationen) passiert. Gleichzeitig muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons im entsprechenden Zustand größer oder gleich 92% (willkürlich festgelegt) betragen. Ist letzteres nicht der Fall, so wird mit der expliziten Betrachtung der Wellenfunktion solange fortgefahren, bis entweder die gewünschte Aufenthaltswahrscheinlichkeit, oder aber zwei weitere Grenzwerte erreicht werden (entweder Punkt A oder Punkt D in Abbildung

4.3, $\tilde{q}(A) = \tilde{q}(D) = 0.3$ in allen Simulationen). Beim Überschreiten der Position D gilt die PT-Reaktion als abgeschlossen, und das System wird wieder in das Minimum des Ausgangszustands versetzt. Die Reaktionsrate wird wie bei den adiabatischen PET-Simulationen als das Inverse der mittleren Reaktionszeit (gemittelt über 2000 Übergänge) berechnet.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons in einem Zustand wird bestimmt, indem man von der Grenze des erfaßten Bereiches für die Wellenfunktion bis zum Maximum des Protonpotentials über das Quadrat der normierten Wellenfunktion integriert:

$$P = \int_{\text{Grenze}}^{\text{Maximum}} |\Psi|^2 dx \quad (4.17)$$

Die Grenzen müssen natürlich so gewählt sein, daß die Wellenfunktion dort bereits praktisch Null ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im anderen Zustand ergibt sich einfach zu $1 - P$.

In den Simulationen hat sich für die Betrachtung der protonischen Wellenfunktion ein Bereich von $x = -4 \text{ au/s}$ bis $+4 \text{ au/s}$ als ausreichend erwiesen. Dieser Bereich ist in 256 Stützstellen unterteilt, was einem Sampling Intervall von $\delta x = 1 \text{ au}/32s$ entspricht. Je kleiner der Skalierungsfaktor s , desto höher ist der Abstand der beiden Minima von U_p , und desto größer ist auch der erfaßte Bereich der Protonkoordinate.

Der Zeitschritt bei der Entwicklung der Wellenfunktion wurde auf $\delta t_{\text{split}} = 10$ au gesetzt, was in SI-Einheiten ca. $2.4 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ entspricht. Mit dieser Festlegung bekommt auch die Zeitskala der stochastischen Molekulardynamik-Simulation einen Bezug zur physikalischen Zeit: Da pro Simulationsschritt δt 100 Propagationsschritte δt_{split} erfolgen, ist $\delta t = 2.4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Mit einem Zeitschritt von $\delta t = 0.01$ ist die effektive Zeiteinheit in der Molekulardynamik-Simulation gleich $2.4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, was in der Größenordnung der longitudinalen Relaxationszeit τ_L gewöhnlicher Lösungsmittel liegt ($\tau_L = \tau_D \cdot \epsilon_\infty / \epsilon_s$; τ_D : Debye-Relaxationszeit, $\epsilon_\infty, \epsilon_s$: optische und statische Dielektrizitätskonstante [53, 54, 55]). Die Solvensfrequenz ω , in der Zeiteinheit der Simulationen gleich Eins gewählt, beträgt somit $2.4 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$.

Da das Hauptinteresse auf dem Einfluß der Entwicklung der protonischen Wellenfunktion liegt, wurden alle Simulationen für ein System im Gleichgewicht ($a = 0$, $\Delta G = 0$) durchgeführt, ohne die freie Reaktionsenthalpie zu variieren. Der Sattelpunkt der adiabatischen Potentialfläche, bei dem die beiden Minima des Protonpotentials die gleiche Energie besitzen, befindet sich also immer bei $\tilde{q} = 0$.

4.2.2 Ergebnisse der Simulationen des nichtadiabatischen Protonentransfers

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen des nichtadiabatischen PT vorgestellt. Die beiden Parameter, mit denen sich im wesentlichen die Adiabazität beeinflussen läßt, sind die Höhe der Energiebarriere des effektiven Protonpotentials U_p und der Abstand der beiden Minima. Ihr Einfluß wird in Abschnitt

4.2.2.3 vorgestellt. Der Reibungskoeffizient γ spielt ebenfalls eine große Rolle; seine Auswirkungen auf den PT beschreibt Abschnitt 4.2.2.4. Alle Simulationen in den folgenden Abschnitten 4.2.2.1 bis 4.2.2.3 wurden bei einem mittelhohen, konstanten Reibungskoeffizienten von $\gamma = 3$ durchgeführt.

4.2.2.1 Typische Beispiele für Trajektorien im Sattelpunktbereich

Zunächst werden ein paar typische Trajektorien vorgestellt, die illustrieren sollen, welche Möglichkeiten sich für das System im Sattelpunktbereich ergeben können. Das Geschehen läßt sich gut verfolgen, wenn man die Solvenskoordinate und den Erwartungswert der Protonenkoordinate gegen die Zeit aufträgt. Abbildung 4.7 zeigt einen einfachen PT ohne recrossing. Solange $\tilde{q}$ den Sattelpunkt noch nicht erreicht hat,

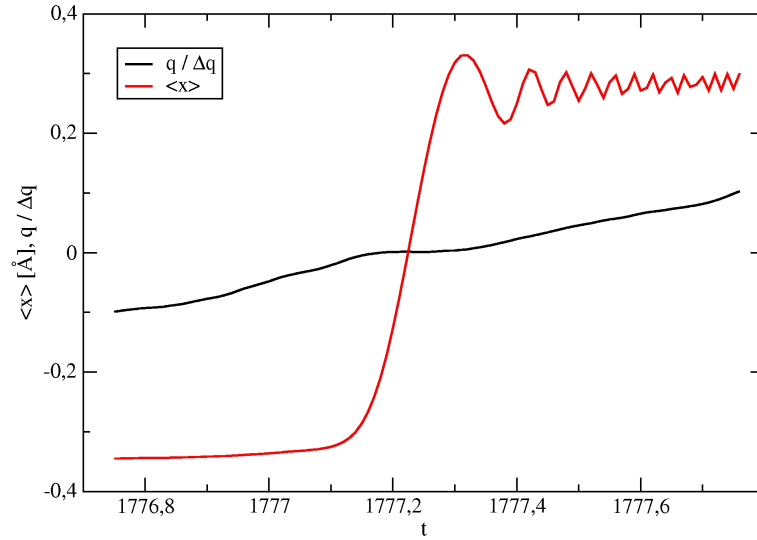


Abbildung 4.7: Protontransfer beim Überschreiten des Sattelpunktes; Parameter:
 $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $A = 3.78 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 40 $k_B T$, $s = 1.00 \hat{=}$ 0.75 Å, $a = 0$

bleibt das Proton im Ausgangszustand. Erst beim Überschreiten von Null erfolgt der Protontransfer, der ziemlich abrupt vonstatten geht. Das System bewegt sich jetzt weiter in positive $\tilde{q}$ -Richtung; das Proton befindet sich dabei mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit im Zielzustand. Die Wellenfunktion und somit auch der Erwartungswert der Protonenkoordinate oszillieren leicht, da sich Ψ aus einem geringen Anteil an angeregten Zuständen zusammensetzt. Dies zeigt auch der Verlauf des Erwartungswertes der Energie, der zusammen mit der Grundzustandsenergie in Abbildung 4.8 für den gleichen Zeitraum wie in Abbildung 4.7 aufgetragen ist. Ab dem Zeitpunkt des Protontransfers sieht man eine Abweichung von $\langle E \rangle$ gegenüber E_0 , die darauf hindeutet, daß der Zustand des Protons nicht mehr der reine Grundzustand ist.

Das entscheidende Kriterium für die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons (bei ansonsten gleichen Parametern) ist die Geschwindigkeit $v_{SP} = \left. \frac{\partial \tilde{q}}{\partial t} \right|_{\tilde{q}=0}$, mit der das

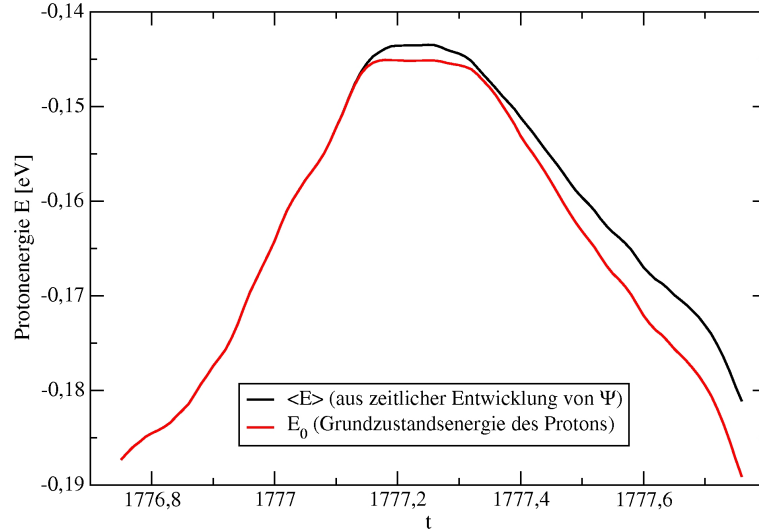


Abbildung 4.8: Erwartungswert der Protonenenergie aus der zeitlichen Entwicklung der Wellenfunktion und Grundzustandsenergie des Protons für die Trajektorie aus Abbildung 4.7

System den Sattelpunkt überquert. Ist v_{SP} klein, wie z.B. in Abbildung 4.7 am flachen Verlauf der Solvenskoordinate beim Überschreiten von $\tilde{q} = 0$ erkennbar, dann hat das Proton genügend Zeit, um sich auf die neuen energetischen Gegebenheiten einzustellen, und kann der Änderung der Solvenskoordinate folgen und näherungsweise im Grundzustand bleiben. Der adiabatische Reaktionsverlauf, bei dem sich das Proton immer exakt im Grundzustand befindet, ist deshalb auch der Grenzfall für $v_{SP} \rightarrow 0$.

In Abbildung 4.9 sieht man eine Trajektorie, bei der v_{SP} bei Erreichen von $\tilde{q} = 0$ zu hoch für einen vollständigen Transfer des Protons ist (steiler Verlauf der $\tilde{q} - t$ -Kurve). Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit bleibt somit im Ausgangszustand höher als im Zielzustand, und der Erwartungswert der Energie nimmt mit positiverem $\tilde{q}$ zu (siehe Abbildung 4.10). Hier tritt auch der Fall ein, daß beim Überschreiten der rechten Grenze des Sattelpunktbereichs ($\tilde{q} = 0.1$, Punkt C in Abbildung 4.3) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons im Zielzustand unter der festgelegten Grenze von 92% liegt. Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird somit fortgesetzt, und da das Proton aufgrund fehlender energetischer Resonanz keine Möglichkeit zum Transfer hat, wird seine Energie so groß, daß sich das System wieder zurück in Richtung des Sattelpunktes bewegt. Im Bereich von $1333.5 \leq t \leq 1335$ ist $\tilde{q}$ nahe bei Null, und die Oszillationen der Wellenfunktion werden stärker, da die geringe energetische Differenz der beiden Minima des Protonpotentials nun fast einen Übergang ermöglicht. Dann jedoch entfernt sich $\tilde{q}$ von Null und wird wieder größer, abermals ohne einen erfolgreichen Protontransfer. Schließlich kehrt der Wert von $\tilde{q}$ ins Negative zurück; beim Überqueren des Sattelpunktes ändert sich der Zustand des Protons und nähert sich wieder dem Grundzustand an. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im

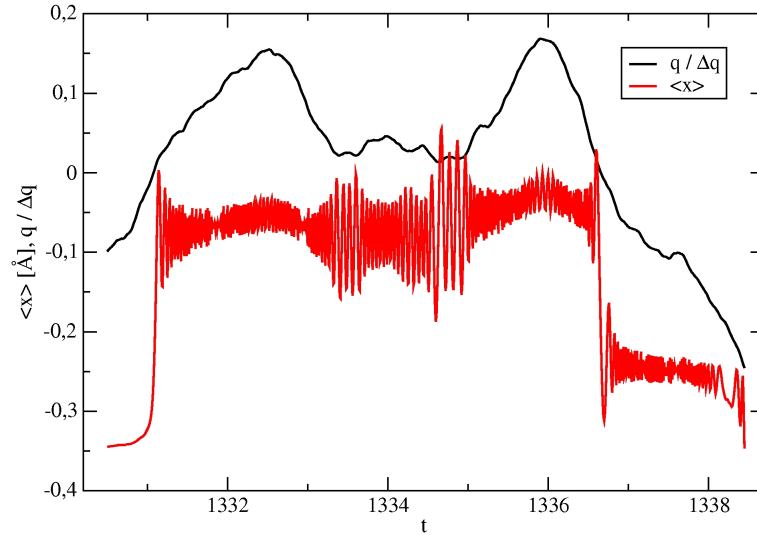


Abbildung 4.9: Erfolgreicher Versuch eines Protonentransfers; Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=} 0.5$ eV, $A = 3.78 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=} 40$ $k_B T$, $s = 1.00 \hat{=} 0.75$ Å, $a = 0$

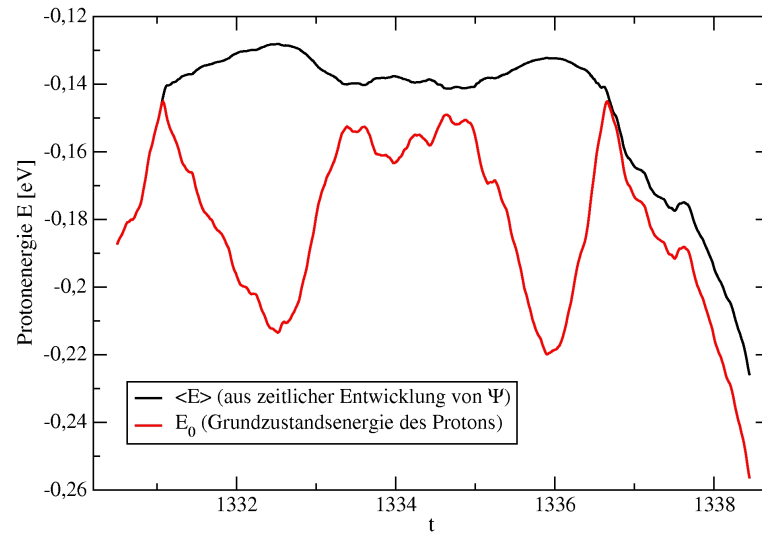


Abbildung 4.10: Erwartungswert der Protonenergie aus der zeitlichen Entwicklung der Wellenfunktion und Grundzustandsenergie des Protons für die Trajektorie aus Abbildung 4.9

Ausgangszustand wird jedoch erst bei $\tilde{q} \approx -0.25$ größer als 92%, so daß die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion bis zu diesem Punkt fortgesetzt wird, und nicht schon bei $\tilde{q} = -0.1$ (Punkt B in Abbildung 4.3) aufhört.

Diese Simulationsergebnisse sind in Übereinstimmung mit dem Landau-Zener-Ausdruck [56, 57, 58] für die Übergangswahrscheinlichkeit p am Schnittpunkt zweier

diabatischer Potentialflächen. p sieht z.B. für den Schnittpunkt der Parabeln des Anfangs- und Endzustands in der Theorie von Marcus und Hush folgendermaßen aus:

$$p(v_{SP}) = 1 - \exp(-2\pi\nu) \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{|V|^2}{\hbar m_{eff} \omega^2 |q_e v_{SP}|} \quad (4.18)$$

V ist das Matrixelement der Kopplung zwischen den beiden Zuständen, m_{eff} die effektive Masse des Systems bezüglich q , ω die Kreisfrequenz der Parabeln, und q_e der Wert der Solvenskoordinate am Minimum des Endzustands. Der Landau-Zener-Ausdruck sagt also ebenfalls eine abnehmende Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Geschwindigkeit des Systems am Sattelpunkt voraus.

Schließlich sieht man in Abbildung 4.11 noch eine Systemtrajektorie, die ein recrossing und einen Übergang in einen angeregten Zustand beinhaltet. Zunächst wird das

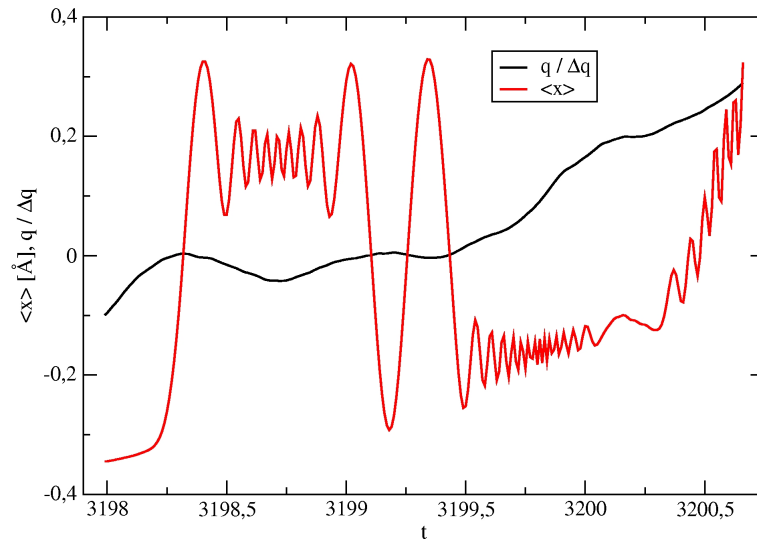


Abbildung 4.11: Recrossing und Übergang des Protons in einen angeregten Zustand;
 Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $A = 3.78 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 40
 $k_B T$, $s = 1.00 \hat{=}$ 0.75 Å, $a = 0$

Proton beim Erreichen des Sattelpunktes transferiert. $\tilde{q}$ kehrt sofort wieder zu negativen Werten zurück; der Erwartungswert der Protonkoordinate bleibt jedoch positiv. Dies macht sich im Energieunterschied zwischen dem Erwartungswert $\langle E \rangle$ und der Grundzustandsenergie E_0 bemerkbar (siehe Abbildung 4.12). Im Bereich von $3199.1 \leq t \leq 3199.5$ kreuzt die Solvenskoordinate dreimal den Sattelpunkt, so daß die Wellenfunktion zwischen dem Ausgangs- und dem Zielzustand hin- und herpendelt. In diesem Bereich nähert sich auch $\langle E \rangle$ wieder stark an E_0 an. Im weiteren Verlauf bewegt sich das System in positive $\tilde{q}$ -Richtung mit einem Proton, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorerst im Ausgangszustand größer ist. Das System befindet sich also in diesem Abschnitt der Trajektorie auf der nichtadiabatischen Potentialfläche, und besitzt eine hohe Energie. Mit dem weiteren Anwachsen von $\tilde{q}$ wird

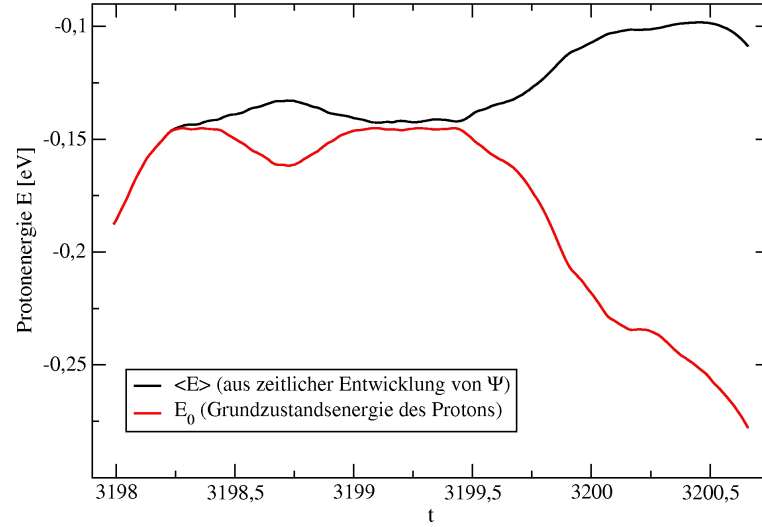


Abbildung 4.12: Erwartungswert der Protonenergie aus der zeitlichen Entwicklung der Wellenfunktion und Grundzustandsenergie des Protons für die Trajektorie aus Abbildung 4.11

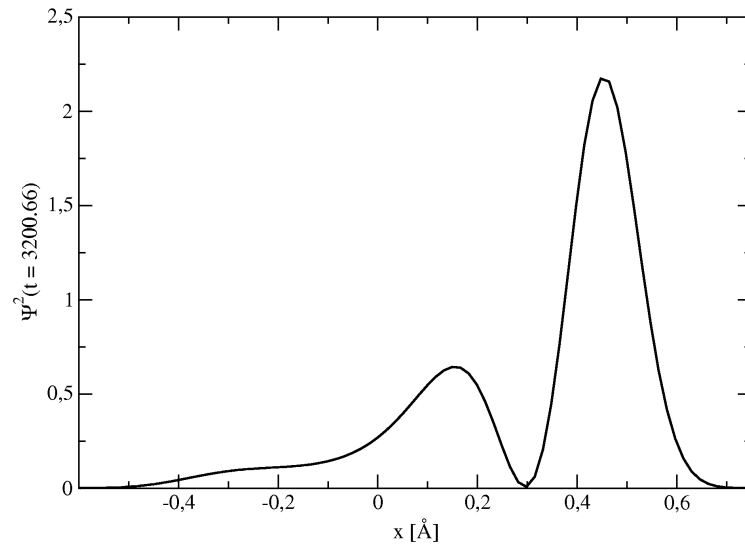


Abbildung 4.13: Quadrat der Wellenfunktion am Ende der zeitlichen Entwicklung ($t = 3200.66$) von Abbildung 4.11

schließlich eine Konfiguration erreicht, in der der Protontransfer doch noch möglich wird. Es handelt sich dabei um einen Übergang in einen angeregten Zustand, was auch die große Energiedifferenz zwischen $\langle E \rangle$ und E_0 erklärt. Da Ψ^2 am Ende der zeitlichen Entwicklung einen Knotenpunkt aufweist (siehe Abbildung 4.13), kann man davon ausgehen, daß sich die Wellenfunktion hauptsächlich aus dem ersten

angeregten Zustand zusammensetzt.

4.2.2.2 Fehlerbetrachtung bei der Ermittlung der Reaktionsrate

Wie bereits angesprochen wird bei der Ermittlung der Reaktionsrate k aus den Simulationen über 2000 Reaktionszeiten gemittelt. Die Schwankungsbreite von k kann man bestimmen, indem man die Zeitenverteilung der Reaktionszeiten analysiert. Dabei wird die Zeitachse in gleich große Intervalle mit einer Breite Δt unterteilt und die Anzahl $h(t)$ der Reaktionszeiten in jedem Intervall während einer Simulation registriert. Auf diese Weise erhält man eine Verteilungsfunktion $P(t)$, die folgendermaßen aussieht:

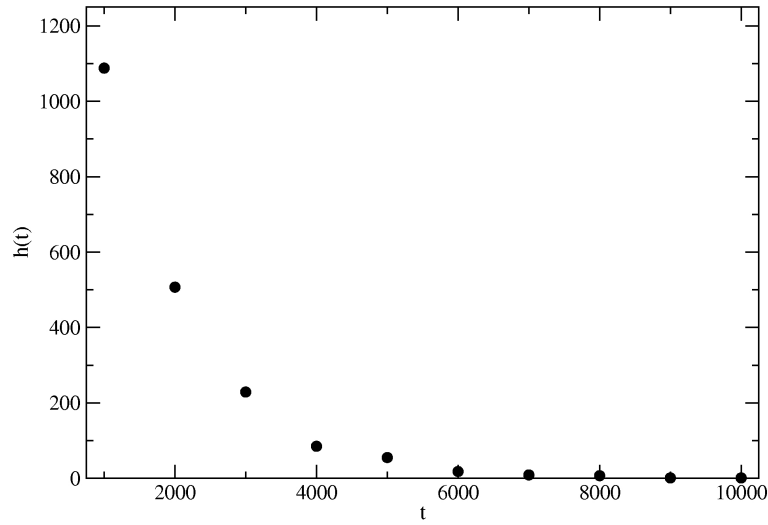


Abbildung 4.14: Zeitenverteilung einer PT-Reaktion mit einer Intervallbreite von $\Delta t = 1000$; Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $A = 3.78 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 40 $k_B T$, $s = 1.00 \hat{=}$ 0.75 Å, $a = 0$

Der betrachtete Zeitraum muß so groß gewählt werden, daß er alle Reaktionszeiten beinhaltet. Ein Datenpunkt in Abbildung 4.14 bei einer Zeit t' mit einer Häufigkeit $h(t')$ erfaßt alle Reaktionszeiten t , für die gilt: $t' - \Delta t \leq t < t'$. Die Verteilungsfunktion besitzt eine exponentielle Form

$$P(t) = \text{const.} \cdot \exp(-kt), \quad (4.19)$$

aus der man schließen kann, daß es sich bei den Übergängen um Reaktionen erster Ordnung handelt (eine Analyse der Zeitenverteilung aus den Simulationen der adiabatischen PET-Reaktion liefert dasselbe Ergebnis für die ET-Schritte). Die Reaktionsrate läßt sich also auch bestimmen, indem man $\ln(P(t))$ gegen t aufträgt. k erhält man aus der Steigung der Regressionsgeraden (siehe Abbildung 4.15). Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der Reaktionszeiten in den einzelnen Intervallen ist es nötig, die lineare Regression mit einer Gewichtung der einzelnen Datenpunkte

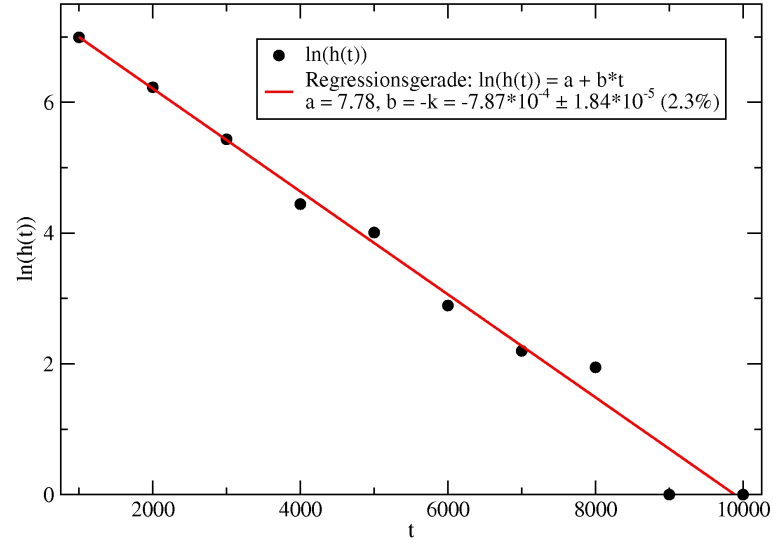


Abbildung 4.15: Bestimmung der Reaktionsrate aus der Verteilungsfunktion von Abbildung 4.14

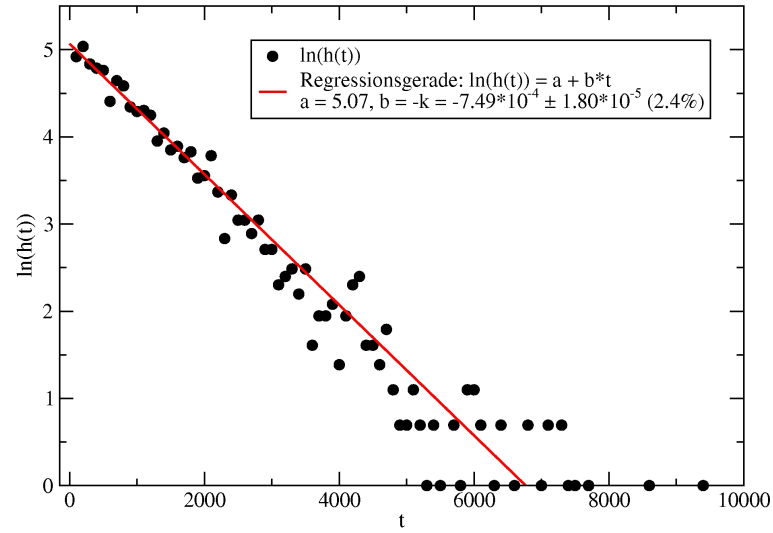


Abbildung 4.16: Bestimmung der Reaktionsrate aus der Verteilungsfunktion von Abbildung 4.14, jedoch mit einer Intervallbreite von $\Delta t = 100$

durchzuführen. Die Standardabweichung σ_i eines Datenpunktes $(t', h(t'))$ wird dabei mit $\sigma_i = 1/\sqrt{h(t')}$ festgelegt. Aus der linearen Regression erhält man eine Standardabweichung der Steigung, die den Fehler für die Reaktionsrate wiedergibt. Er liegt bei den Simulationen zwischen zwei und drei Prozent. Man muß jedoch beachten, daß die Größe der Intervallbreite Δt für den absoluten Wert von k eine wesentliche Rolle spielt: Wählt man Δt zu hoch, so ergeben sich zu wenig Datenpunkte für eine

vernünftige Regression. Ist Δt hingegen zu niedrig, dann ist die Anzahl der erfaßten Reaktionszeiten pro Intervall zu gering. Generell gilt: Je höher die Gesamtzahl der erfolgreichen Reaktionen einer Simulation und je schneller die Reaktionen, desto kleiner kann Δt gewählt werden. Für die Parameter in Abbildung 4.14 ergibt eine Intervallbreite von $\Delta t = 1000$ eine gute Übereinstimmung der Reaktionsrate aus der Regressionsgeraden ($k = 7.87 \cdot 10^{-4}$) mit dem Wert des Inversen der durchschnittlichen Reaktionszeit ($k = 7.91 \cdot 10^{-4}$). Setzt man in diesem Fall Δt beispielsweise auf 100, so erhält man aus der linearen Regression nur $k = 7.49 \cdot 10^{-4}$, da es viele Intervalle im Bereich großer t gibt, in denen z.B. nur eine oder zwei Reaktionszeiten enthalten sind. Diese Intervalle gehen in die Regression mit ein, und senken trotz ihrer niedrigen Gewichtung die Reaktionsrate auf einen deutlich zu geringen Wert ab (siehe Abbildung 4.16). Auch bei dieser Auftragung ergibt sich ein Fehler für k , der wie bei der Regression mit der größeren Intervallbreite zwischen zwei und drei Prozent liegt.

4.2.2.3 Einfluß der Barrierenhöhe und des Abstandes der beiden Minima des Protonpotentials auf den Protontransfer

Man erwartet, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für das Proton und somit auch die Reaktionsraten der nichtadiabatischen Simulationen mit zunehmender Barrierenhöhe B und größerem Abstand d der beiden Minima des effektiven Protonpotentials U_p sinken. d bezieht sich immer auf den Abstand bei gleicher energetischer Lage beider Minima, also am Sattelpunkt der adiabatischen Potentialkurve. Um die Abhängigkeit der Reaktionsrate von B zu untersuchen, wurden Simulationen bei zwei verschiedenen Abständen $d = 0.75 \text{ \AA}$ und $d = 0.85 \text{ \AA}$ durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt die Resultate für $d = 0.75 \text{ \AA}$. Zusätzlich zu den Reaktionsraten der nichtadiabatischen Simulationen (k_{nichtad}) sind die Reaktionsraten der adiabatischen Simulationen (k_{ad}), die nach der Kramers- (k_{Kr} , Gleichung 3.51) und der TST-Theorie (k_{TST} , Gleichung 3.33) berechneten Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergie der adiabatischen Potentialfläche aufgetragen. Die Barrierenhöhe läßt sich mit dem Parameter A variieren, wobei gilt: $B = A/4$.

Die Änderung von k_{ad} fällt relativ gering aus, und stimmt qualitativ mit den Kurvenverläufen der Kramers- und der TST-Theorie überein. Die quantitative Übereinstimmung von k_{ad} und k_{Kr} ist jedoch nicht so gut wie bei den Simulationen des adiabatischen PET. Auf diesen Aspekt wird im nächsten Abschnitt noch genauer eingegangen.

Anhand des Verlaufs von k_{ad} kann man auch den Einfluß des präexponentiellen Faktors auf die Reaktionsrate sehen: Bei $B = 6 k_B T$ und $B = 14 k_B T$ sind die Aktivierungsenergien nahezu identisch, aber k_{ad} , k_{Kr} und k_{TST} liegen bei $B = 14 k_B T$ etwas höher als für $B = 6 k_B T$. Der Grund dafür ist die größere Krümmung der adiabatischen Potentialkurve bei der höheren Barriere des Protonpotentials, die zu einem größeren präexponentiellen Faktor führt.

Für $B = 6 k_B T$ sind k_{nichtad} und k_{ad} fast identisch, d.h. der Protontransfer verläuft praktisch adiabatisch. Beim Übergang zu $B = 8 k_B T$ nimmt k_{nichtad} minimal zu, da

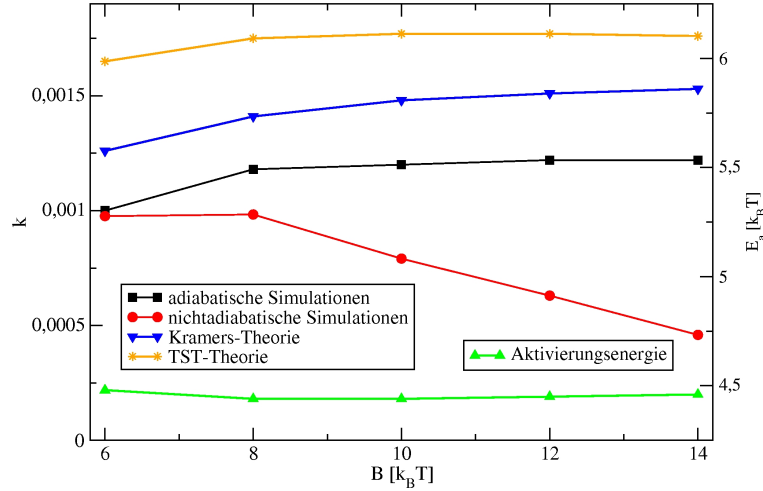


Abbildung 4.17: Reaktionsraten in Abhängigkeit der Barrierenhöhe B bei einem Abstand der Minima des Protonpotentials von $d = 0.75 \text{ \AA}$ ($\hat{=} s = 1.00$); weitere Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2} \text{ au} \hat{=} 0.5 \text{ eV}$, $a = 0$

die Erniedrigung der Aktivierungsenergie und die höhere Krümmung der adiabatischen Potentialkurve hier noch die Zunahme der Nichtadiabatizität kompensieren. Für höhere Energiebarrieren bleibt k_{ad} relativ konstant, und $k_{nichtad}$ nimmt aufgrund der Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit p ab.

Leider ist es nicht möglich, p aus den Simulationen exakt zu bestimmen: Das Proton vollzieht beim Überqueren des Sattelpunktes oftmals keinen vollständigen Transfer, so daß seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zielzustand z.B. nur 60% beträgt. Die Entscheidung, wann ein solcher Übergang als erfolgreich zu werten ist, wäre dann rein willkürlich. Zudem oszilliert die Wellenfunktion im Sattelpunktbereich häufig recht stark, was eine Definition von Grenzwerten erschwert. Als Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich jedoch ein Verhältnis w betrachten, das als Quotient der Anzahl der erfolgreichen Reaktionen und der Anzahl der Überquerungen des Sattelpunktes ausgehend vom Ausgangszustand definiert ist. Um reibungsbedingte Fluktuationen des Systems am Sattelpunkt um $\tilde{q} = 0$ nicht jedesmal als neue Überschreitungen zu zählen, werden nur diejenigen Überquerungen von $\tilde{q} < 0$ kommend gewertet, bei denen das System seit dem letzten Überquerungsversuch einen Grenzwert (den Punkt B in Abbildung 4.3) passiert hat. Abbildung 4.18 zeigt das Verhältnis w für die adiabatischen (w_{ad}) und die nichtadiabatischen ($w_{nichtad}$) Simulationen. Der relativ konstante Wert von w_{ad} zwischen 0.8 und 0.9 beweist, daß w nicht exakt die Übergangswahrscheinlichkeit wiedergibt. Für die adiabatischen Reaktionen erwartet man $p = 1$, was jedoch aufgrund von recrossings nicht erreicht wird. Die Reibungsabhängigkeit von w wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Bei $B = 6 k_B T$ bestätigen die nahezu gleichen Werte von w_{ad} und $w_{nichtad}$ für $d = 0.75 \text{ \AA}$ die oben angesprochene Adiabatizität der Protonentransfers. Mit zunehmender Barrierenhöhe sinkt $w_{nichtad}$, und zwar für $d = 0.85 \text{ \AA}$ stärker als für $d = 0.75 \text{ \AA}$.

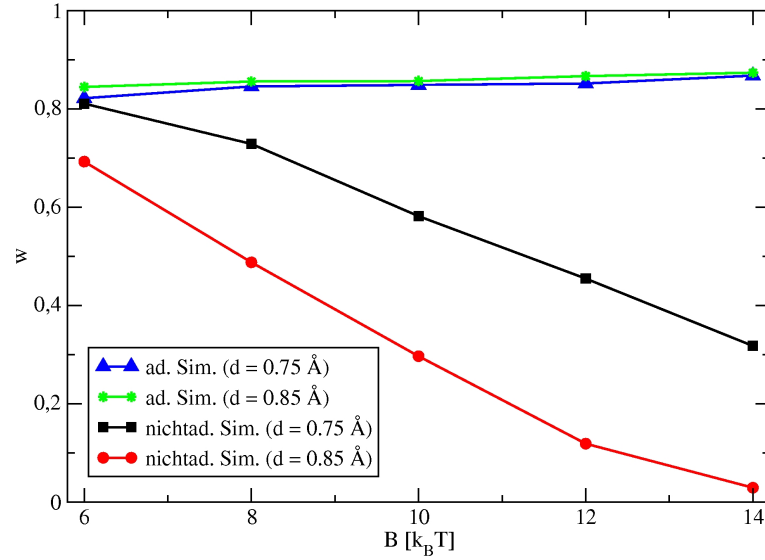


Abbildung 4.18: Verhältnis der erfolgreichen Reaktionen zur Anzahl der Überquerungen des Sattelpunktes ausgehend vom Ausgangsminimum in Abhängigkeit der Barrierenhöhe des Protonpotentials bei $d = 0.75$ Å und 0.85 Å; weitere Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=} 0.5$ eV, $a = 0$

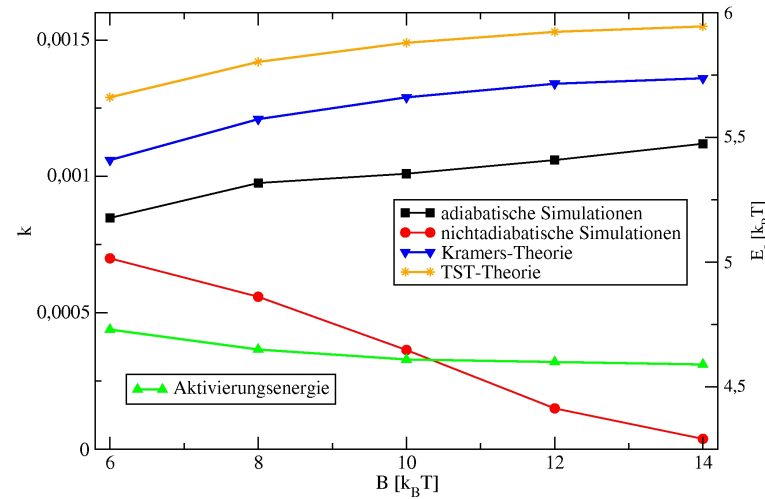


Abbildung 4.19: Reaktionsraten in Abhängigkeit der Barrierenhöhe B bei einem Abstand der Minima des Protonpotentials von $d = 0.85$ Å ($\hat{=} s = 0.88$); weitere Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=} 0.5$ eV, $a = 0$

Die entsprechenden Reaktionsraten für $d = 0.85$ Å sieht man in Abbildung 4.19. k_{ad} steigt mit zunehmender Barrierenhöhe aufgrund der sinkenden Aktivierungsenergie und der steigenden Krümmung der adiabatischen Potentialkurve. Die Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit überwiegt hier jedoch gleich von der niedrigsten Bar-

rierenhöhe $B = 6 k_B T$ an, so daß $k_{nichtad}$ kontinuierlich sinkt.

Um die Abhängigkeit der Reaktionsraten von d zu untersuchen, wurden Simulationen bei einer konstanten Barrierenhöhe von $B = 6 k_B T$ und $B = 14 k_B T$ durchgeführt. Die Resultate für $B = 6 k_B T$ sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Hier ist die

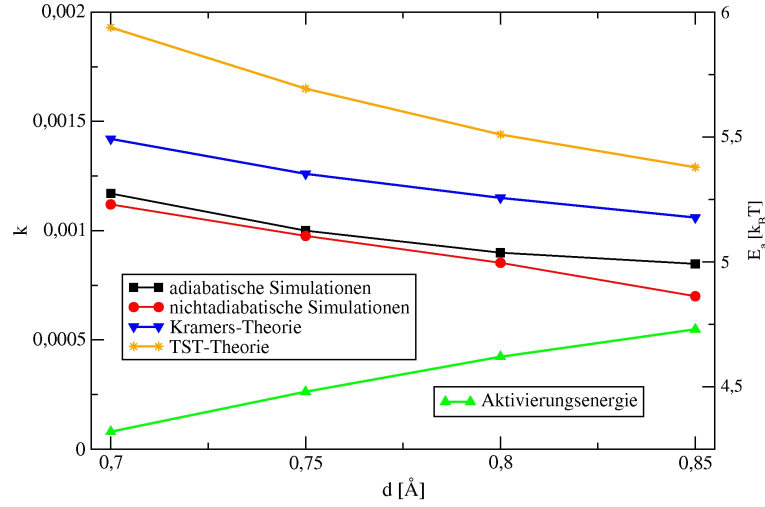


Abbildung 4.20: Reaktionsraten in Abhängigkeit des Abstandes der Minima des Protonpotentials bei einer Barrierenhöhe von $B = 6 k_B T$ ($\hat{=} A = 2.27 \cdot 10^{-2}$ au); weitere Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=} 0.5$ eV, $a = 0$

Variation der Aktivierungsenergie etwas stärker als bei den Ergebnissen mit veränderlicher Barrierenhöhe. Die Krümmung der adiabatischen Potentialfläche ändert sich jedoch kaum, so daß die Aktivierungsenergie allein maßgebend für die Reaktionsrate der adiabatischen Simulationen ist. E_a nimmt mit steigendem Abstand zu, so daß k_{ad} , wiederum in guter qualitativer Übereinstimmung mit k_{Kr} und k_{TST} , geringer wird. Bemerkenswert ist, daß bei der niedrigen Barrierenhöhe von $B = 6 k_B T$ der Protontransfer bis zu einem Abstand von $d = 0.8$ Å nahezu vollständig adiabatisch verläuft. Erst beim Übergang auf $d = 0.85$ Å entfernt sich $k_{nichtad}$ etwas von k_{ad} . Dies bestätigt auch der Verlauf von $w_{nichtad}$ und w_{ad} , der in Abbildung 4.21 dargestellt ist. Bis $d = 0.8$ Å liegt $w_{nichtad}$ noch sehr nahe bei w_{ad} . Eine merkliche Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit tritt erst für $d > 0.8$ Å auf. Anders hingegen bei $B = 14 k_B T$: Hier liegt p schon für den kleinsten Abstand $d = 0.7$ Å unter 0.5, und sinkt mit steigendem d bis unter 0.03.

Betrachtet man w_{ad} für $B = 6$ und $14 k_B T$, so stellt man einen etwas größeren Unterschied als zwischen w_{ad} für $d = 0.75$ und 0.85 Å in Abbildung 4.18 fest. Die Ursache liegt in einem flacheren Potentialverlauf der adiabatischen Potentialkurve in der Sattelpunktregion für $B = 6 k_B T$. Die Anzahl der recrossings ist daher im Vergleich zum spitzeren Sattelpunktbereich bei $B = 14 k_B T$ etwas höher, was sich in einem geringfügig niedrigeren Wert von w_{ad} für $B = 6 k_B T$ bemerkbar macht. Für verschiedene Abstände d hingegen sind die Unterschiede des Potentialverlaufs der

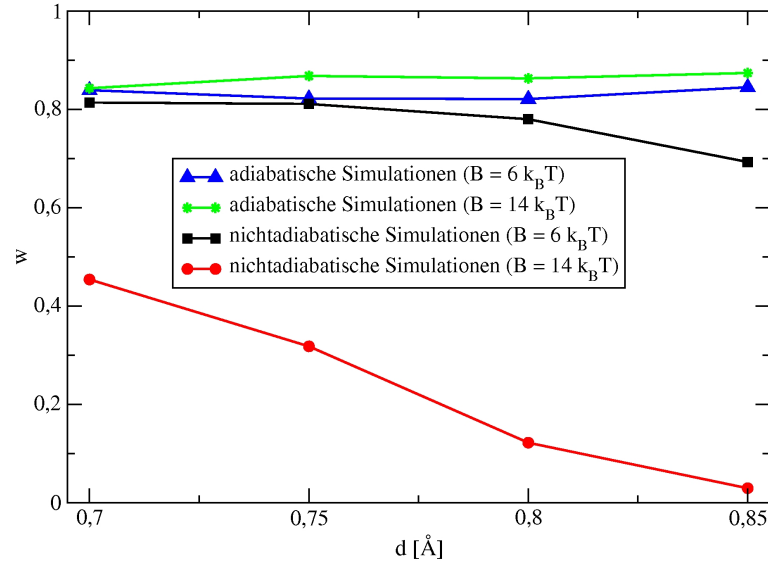


Abbildung 4.21: Verhältnis der erfolgreichen Reaktionen zur Anzahl der Überquerungen des Sattelpunktes ausgehend vom Ausgangsminimum in Abhängigkeit des Abstandes der Minima des Protonpotentials bei $B = 6 k_B T$ und $14 k_B T$; weitere Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $a = 0$

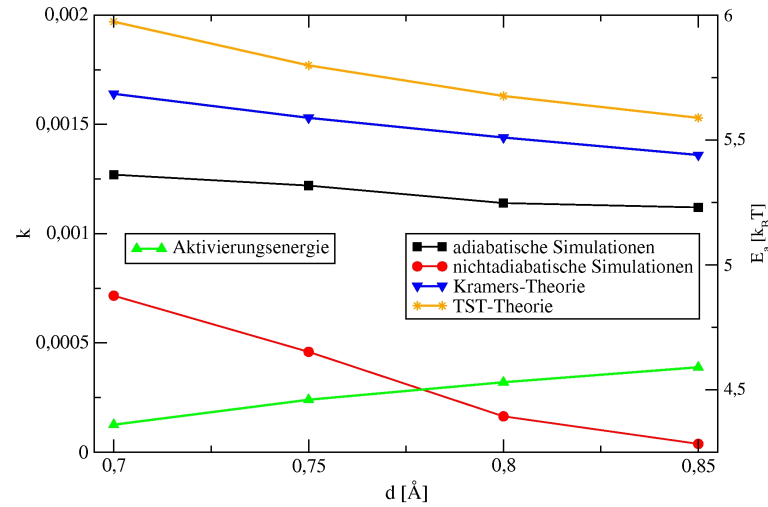


Abbildung 4.22: Reaktionsraten in Abhängigkeit des Abstandes der Minima des Protonpotentials bei einer Barrierenhöhe von $B = 14 k_B T$ ($\hat{=}$ $A = 5.29 \cdot 10^{-2}$ au); weitere Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $a = 0$

adiabatischen Potentialkurve in der Sattelpunktregion sehr gering, so daß die entsprechenden w_{ad} -Werte für $d = 0.75$ und 0.85 Å fast identisch sind. Dennoch ist die

Gesamtvariation aller w_{ad} aufgrund des konstanten Reibungskoeffizienten so gering, daß das Verhältnis immer zwischen 0.8 und 0.9 liegt.

Schließlich zeigt Abbildung 4.22 noch die Reaktionsraten in Abhängigkeit von d für $B = 14 k_B T$. $k_{nichtad}$ liegt aufgrund der niedrigen Übergangswahrscheinlichkeit deutlich unter k_{ad} , und sinkt mit zunehmendem Abstand relativ stark ab, bis bei $d = 0.85 \text{ \AA}$ nur noch ca. 3% des entsprechenden k_{ad} -Wertes erreicht werden. k_{ad} , k_{Kr} und k_{TST} nehmen mit größerem d wie schon bei $B = 6 k_B T$ aufgrund der steigenden Aktivierungsenergie ab.

4.2.2.4 Einfluß der Reibung auf den Protontransfer

Ein interessanter Aspekt der nichtadiabatischen Reaktionen ist das Zusammenspiel von Reibung und Übergangswahrscheinlichkeit. In Abbildung 4.23 sieht man die Reaktionsraten berechnet nach der Kramers- (k_{Kr} , $k_{Kr,spitz}$) und der TST-Theorie (k_{TST}), sowie die Ergebnisse der adiabatischen und nichtadiabatischen Simulationen (k_{ad} und $k_{nichtad}$) in Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten γ . Der Verlauf von k_{ad}

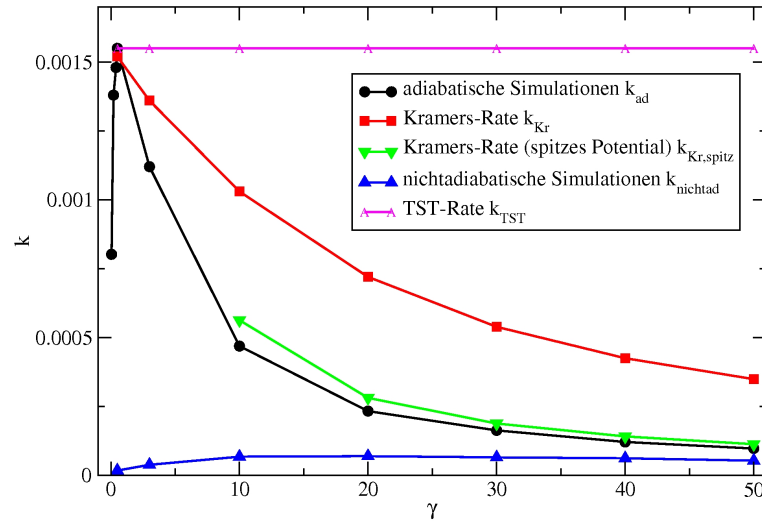


Abbildung 4.23: Reaktionsraten nach der Kramers- und der TST-Theorie sowie aus den adiabatischen und nichtadiabatischen Simulationen in Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten; Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $A = 5.29 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 56 $k_B T$, $s = 0.88 \hat{=}$ 0.85 $\text{\AA}$, $a = 0$

zeigt den schon in Abschnitt 3.3.2 erwähnten „Kramers turnover“-Bereich. Einen analogen Kurvenverlauf erhielten auch Schmickler und Ignaczak aus den Simulationen einer adiabatischen ET-Reaktion mit gleichzeitigem Bindungsbruch [59]. Das Maximum liegt bei $\gamma = 0.5$; hier erreicht k_{ad} die TST-Rate. Es wird auch deutlich, wo der Wert $\gamma = 3$, bei dem alle bisherigen Simulationen durchgeführt wurden, einzuordnen ist. Die nach Gleichung 3.51 berechnete Kramers-Rate k_{Kr} nimmt wie k_{ad} mit zunehmender Reibung ebenfalls ab. Die quantitative Übereinstimmung ist jedoch

relativ schlecht, was auf die parabolische Näherung des Sattelpunktbereiches in der Kramers-Theorie zurückzuführen ist. Wie Abbildung 4.3 zeigt, besitzt die adiabatische Potentialkurve dort jedoch eine relativ spitze Form, die durch eine Parabel nur unzureichend beschrieben wird. Für den Fall zweier sich schneidender Parabeln leitete Kramers [40] einen expliziten Ausdruck für die Reaktionsrate her, der eine andere Form als Gleichung 3.51 besitzt:

$$k_{Kr,spitz} = \frac{\omega^2}{2\pi\gamma} \sqrt{\pi \frac{E_a}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.20)$$

Gleichung 4.20 gilt nur für den Grenzfall großer Reibung; daher ist $k_{Kr,spitz}$ in Abbildung 4.23 erst ab einem Reibungskoeffizienten von $\gamma = 10$ aufgetragen. $k_{Kr,spitz}$ zeigt nicht nur eine qualitative, sondern auch eine mit höherer Reibung immer besser werdende quantitative Übereinstimmung mit k_{ad} . Meines Wissens nach gibt es zum gegenwärtigen Zeitpunkt in der Literatur noch keine Erweiterung der Kramers-Rate für ein spitzes Potential auf mehrere Dimensionen. Deshalb wurde in Abschnitt 3.4.2 zur Berechnung der Kramers-Raten des adiabatischen PET auch die entsprechende Erweiterung des allgemeinen Ausdrucks 3.51 verwendet. Interessanterweise stimmen die Ergebnisse der adiabatischen PET-Simulationen trotzdem quantitativ besser mit den Kramers-Raten überein, als das hier beim PT der Fall ist. Dies läßt darauf schließen, daß die erweiterte Bewegungsmöglichkeit des Systems aufgrund der zusätzlichen Solvenskoordinate einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsrate hat, so daß der Fehler bei der parabolischen Näherung der Sattelpunktregion nicht so sehr ins Gewicht fällt, wie im eindimensionalen Fall.

Betrachtet man schließlich noch die Reaktionsrate aus den nichtadiabatischen Simulationen, so sieht man, daß sie deutlich unter der adiabatischen Rate liegt. Aufgrund des hohen Abstandes der beiden Minima des Protonpotentials sowie der hohen Energiebarriere ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons sehr gering. In Abbildung 4.24 ist $k_{nichtad}$ aus Abbildung 4.23 nochmal mit einer anderen Skalierung der k -Achse aufgetragen, um den Kurvenverlauf besser darstellen zu können. Man erkennt zunächst einen relativ steilen Anstieg bis $\gamma \approx 20$, dem ein flacheres Abfallen von $k_{nichtad}$ mit größer werdender Reibung folgt. Hier werden zwei gegenläufige Effekte der Reibung deutlich: Je höher γ , desto langsamer bewegt sich das System. In Abschnitt 4.2.2.1 ist klar geworden, daß die Geschwindigkeit des Systems am Sattelpunkt ein wesentlicher Parameter für die Übergangswahrscheinlichkeit p darstellt. Eine geringe Geschwindigkeit begünstigt p , so daß $k_{nichtad}$ zunächst mit steigendem γ zunimmt. Schließlich überwiegt jedoch bei noch höheren Reibungswerten der verlangsamende Effekt auf die gesamte Bewegung des Systems im Vergleich zum Anstieg der Übergangswahrscheinlichkeit, was ein Abnehmen von $k_{nichtad}$ zur Folge hat.

Den Effekt der Reibung auf das im letzten Abschnitt als Maß für p eingeführte Verhältnis von erfolgreichen Reaktionen zu Sattelpunktüberquerungsversuchen w sieht man in Abbildung 4.25.

Bei den adiabatischen Simulationen nähert sich w_{ad} dem erwarteten Wert $p = 1$ im Grenzfall verschwindender Reibung an. Für sehr große Reibungen hingegen wird w_{ad}

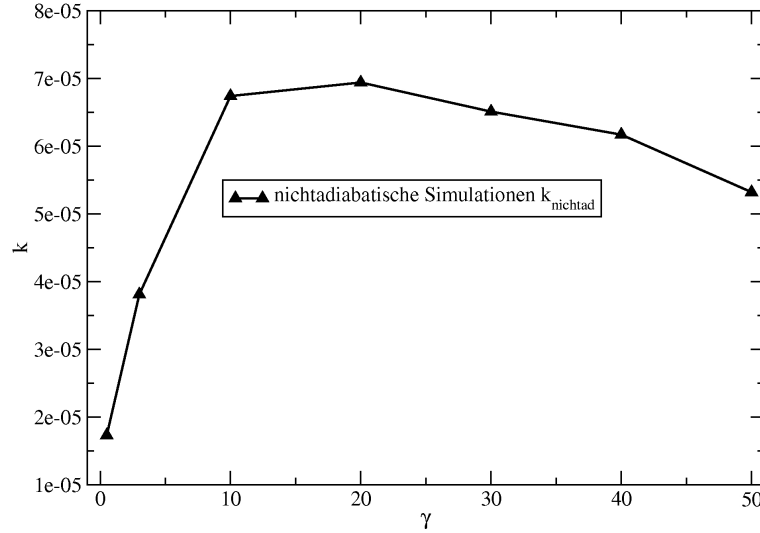


Abbildung 4.24: Reaktionsrate aus den nichtadiabatischen Simulationen in Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten; Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $A = 5.29 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 56 $k_B T$, $s = 0.88 \hat{=}$ 0.85 Å, $a = 0$

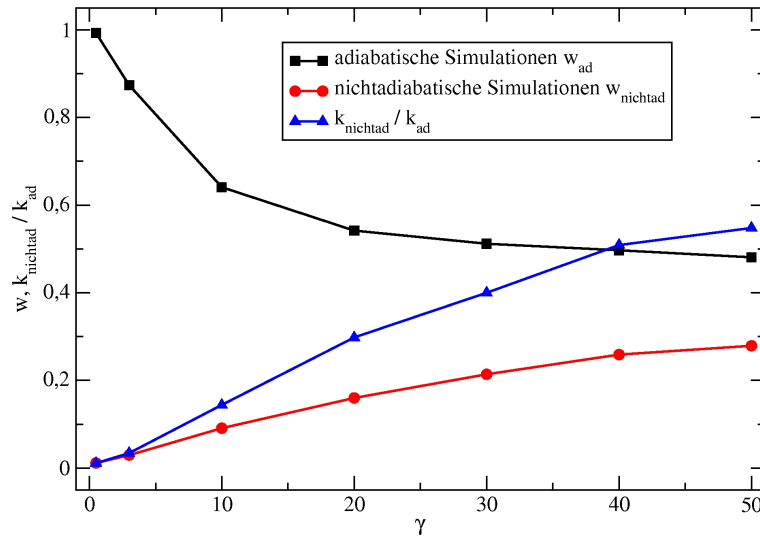


Abbildung 4.25: Verhältnis der erfolgreichen Reaktionen zu den Sattelpunktüberquerungsversuchen sowie Quotient der Reaktionsraten aus den nichtadiabatischen und adiabatischen Simulationen in Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten; Parameter: $\lambda_p = 1.84 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 0.5 eV, $A = 5.29 \cdot 10^{-2}$ au $\hat{=}$ 56 $k_B T$, $s = 0.88 \hat{=}$ 0.85 Å, $a = 0$

ungefähr 0.5, da das System im Limit $\gamma \rightarrow \infty$ eine reine Zufallswanderung durchführt: Befindet es sich am Sattelpunkt, dann sind die Wahrscheinlichkeiten für eine Bewe-

gung in den Zielzustand oder zurück in den Ausgangszustand gleich groß.

Der Anstieg von w_{nichtad} bei den nichtadiabatischen Simulationen mit zunehmender Reibung ist auf zwei bereits bekannte Effekte zurückzuführen: Die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund der langsameren Bewegung des System beim Überqueren des Sattelpunktbereiches sowie die Annäherung an eine rein stochastische Bewegung für große Reibungen.

Ebenfalls ein Maß für p ist das Verhältnis der Reaktionsrate aus den nichtadiabatischen zu der aus den adiabatischen Simulationen. Beim Maximum des „Kramers turnover“-Bereichs ($\gamma = 0.5$) entspricht $k_{\text{nichtad}}/k_{\text{ad}}$ genau der Übergangswahrscheinlichkeit, da hier noch so gut wie keine recrossings auftreten, und der verlangsamende Effekt der Reibung auch vernachlässigbar klein ist. Somit ist p der geschwindigkeitsbestimmende Faktor, dessen Wert sich im Verhältnis $k_{\text{nichtad}}/k_{\text{ad}}$ widerspiegelt. Zudem nähert sich $k_{\text{nichtad}}/k_{\text{ad}}$ für kleine Reibungen zunehmend w_{nichtad} an, das für $\gamma \rightarrow 0$ ebenfalls der realen Übergangswahrscheinlichkeit gleicht.

$k_{\text{nichtad}}/k_{\text{ad}}$ nimmt ebenso wie w_{nichtad} mit größerer Reibung zu, jedoch mit einer größeren Steigung. Zusätzlich zu der Tatsache, daß p höher wird mit wachsendem γ , gibt es noch zwei weitere Gründe für den Anstieg: Erstens wird mit höherer Reibung die Anzahl der recrossings größer. Im nichtadiabatischen Fall ist die Wahrscheinlichkeit für ein System, das bereits einen erfolgreichen PT durchgeführt hat, geringer, bei einem recrossing erneut einen Transfer zurück in den Ausgangszustand durchzuführen. Das System wird somit eventuell nur am Sattelpunkt reflektiert. Im adiabatischen Fall hingegen kehrt das System bei jedem recrossing ins Ausgangsminimum zurück.

Zweitens nimmt mit höherer Übergangswahrscheinlichkeit und größerer Reibung auch die Abweichung vom Boltzmann-Gleichgewicht zu: Die Aufenthaltsdauer des System bei hohen Energien (Sattelpunktregion) wird kürzer als vom Boltzmann-Gleichgewicht vorhergesagt, denn nach einem erfolgreichen PT und dem Überqueren des Grenzwertes D (siehe Abbildung 4.3) ist die Reaktion abgeschlossen, und das System wird wieder in den Ausgangszustand versetzt. Je höher die Reibung, desto länger dauert es, bis der Sattelpunkt wieder erreicht wird, und desto höher ist die Diskrepanz zwischen den Aufenthaltsdauern bei hoher und niedriger Energie. Ist p klein, dann bleibt das System länger im Sattelpunktbereich, sobald es einmal die nötige Energie erlangt hat. Damit gewinnt es weitere Versuche für einen erfolgreichen PT, und das Verhältnis $k_{\text{nichtad}}/k_{\text{ad}}$ nimmt zu.

Abschließend läßt sich feststellen, daß mit diesem doch recht vereinfachten, sehr allgemein gehaltenen Modell eines nichtadiabatischen Protonentransfers bereits wichtige Eigenschaften und grundlegende Tendenzen herausgearbeitet werden können, die viel zum Verständnis dieses Reaktionstyps beitragen. Das Modell bietet auch viele Ansatzpunkte für Erweiterungen, die eine detailliertere Untersuchung von Zusammenhängen ermöglichen können, wie die Einführung einer Zeitabhängigkeit des Reibungskoeffizienten [60] oder auch eine Konkretisierung des Protonpotentials. Das Konzept dieses Modells ist so gewählt, daß die Anwendung auf reale Systeme mit einer Anpassung der Systemparameter leicht möglich ist. So können z.B. die Wechselwirkungen des Reaktionssystems mit dem Solvens aus Molekulardynamik-Simulationen,

und die Wechselwirkungen mit der Metallelektrode ebenso wie die genaue Form des Protonpotentials aus quantenchemischen Ab initio-Rechnungen erhalten werden.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Modell für einen gekoppelten Elektronen- und Protonentransfer gemäß



vorge stellt. Die Grundlage dafür ist ein Hamiltonoperator, der auf dem Anderson-Newns-Modell für die Adsorption aus der Gasphase beruht, und den W. Schmickler für eine quantenmechanische Behandlung des adiabatischen Elektronentransfers anpaßte. Dieser Hamiltonoperator wurde für einen gleichzeitig stattfindenden Protontransfer erweitert: Das Proton bewegt sich dabei in einem effektiven Potential, für das eine Doppelminimum-Form angenommen wird. Das Lösungsmittel und jede an den Transfer gekoppelte lokale Schwingungs mode sind als Phononenbad, d.h. als Ensemble harmonischer Oszillatoren modelliert, wobei ET und PT zunächst an unterschiedliche Moden koppeln sollen. Diese Moden werden klassisch behandelt und lassen sich zu zwei Solvenskoordinaten zusammenfassen, die die Reorganisation beim Elektronen- und Protonentransfer beschreiben. Kopplungsterme beinhalten eine lineare Wechselwirkung zwischen dem transferierenden Elektron und Proton, sowie deren Interaktion mit dem Solvens. Weitere Terme beschreiben die Elektronen der Elektrode, den Zustand des Transferelektrons auf dem Reaktanden, den eigentlichen Elektronentransfer zwischen Elektrode und Reaktand, die kinetische Energie des Protons, und die Energie des Phononenbads.

Als erste Anwendung wurden adiabatische Potentialhyperflächen berechnet, bei denen sich das Proton für jeden Wert der Solvenskoordinaten im Grundzustand befindet. Im sogenannten Normalbereich existieren vier Minima, die den Zuständen R , R^- , RH^+ und RH entsprechen. Mit folgenden Systemparametern läßt sich die Gestalt der Potentialhyperfläche beeinflussen:

- Die Reorganisationsenergien für den ET (λ_e) und den PT (λ_p) sind ausschlaggebend für die Krümmung der Potentialhyperfläche und die Höhe der Aktivierungsenergie der einzelnen Transferschritte. Beide nehmen mit größeren Reorganisationsenergien zu.
- Mit der Energieverbreiterung Δ bestimmt man die Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen Elektrode und Reaktand. Ist Δ groß, so führt das zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie der ET-Schritte.
- Die Überspannung η verschiebt die reduzierten Zustände zu niedrigerer (kathodische Überspannung, $\eta < 0$) oder höherer Energie (anodische Überspannung, $\eta > 0$), und verändert somit ebenfalls die Aktivierungsenergie der ET-Reaktionen.

- Der Kopplungsparameter β bestimmt die Stärke der Wechselwirkung zwischen transferierendem Proton und Elektron. Je höher β , desto stärker wird der Zustand $R - H$ abgesenkt, und R^- erhöht.
- Der Parameter A legt die energetische Tiefe der Minima des effektiven Protonpotentials fest. Da er in den Kopplungsterm zwischen Elektron und Proton eingeht, wird der energetische Unterschied zwischen den beiden reduzierten Zuständen mit zunehmendem A erhöht. Wichtiger ist A jedoch für nichtadiabatische PT-Reaktionen, da A die Energiebarriere zwischen den beiden Minima des Protonpotentials bestimmt, die für die Übergangswahrscheinlichkeit maßgeblich ist.
- Auch s hat wenig Einfluß auf die adiabatische Potentialhyperfläche, sondern wird erst bei den nichtadiabatischen PT-Reaktionen wichtig: Je kleiner s , desto größer ist der Abstand der Minima im Protonpotential, und desto geringer ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons.
- Schließlich läßt sich mit a noch die Asymmetrie des Protonpotentials festlegen: Für $a < 0$ werden die Zustände ohne Proton energetisch erhöht, und jene mit Proton erniedrigt. Die Aktivierungsenergie der PT-Reaktionen sinken somit für $a < 0$. Ist $a > 0$, liegen die Verhältnisse genau umgekehrt.

Für einen kombinierten Elektronen- und Protonentransfer gibt es drei verschiedene Reaktionswege: Protontransfer gefolgt von Elektrontransfer, Elektrontransfer gefolgt von Protontransfer, und einen konzertierten Transfer. Um festzustellen, wann der konzertierte Mechanismus am günstigsten ist, wurde das Modell vereinfacht: Statt einem expliziten Potential für das Proton kann man in Analogie zum Elektrontransfer einen Teilchenzahloperator einführen und zwei Zustände betrachten, zwischen denen das Proton wechselt. Im Gegensatz zum obigen Modell wurde hier jedoch zugelassen, daß Elektron- und Protontransfer an dieselben Moden koppeln. Daraus resultiert eine gemischte Reorganisationsenergie, die eine Überlappung der Reorganisations-sphären beinhaltet. Durch die oben genannte Vereinfachung konnten für den schwach adiabatischen Fall Potentialhyperflächen, Minima und Sattelpunkte der einzelnen Reaktionsschritte analytisch berechnet werden. Dies war mit einem expliziten Protonpotential nur numerisch möglich. Das wichtigste Ergebnis dieser Betrachtungen ist die Erkenntnis, daß eine große gemischte Reorganisationsenergie und eine hohe Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton den konzertierten Transfer begünstigen. Für den Fall eines energetisch ungünstigen konzertierten Transfers ergab eine Analyse der Aktivierungsenergien erwartungsgemäß bei hoher kathodischer Überspannung eine Bevorzugung der ET-Reaktion als ersten Reaktionsschritt: Die Aktivierungsenergie der ET-Reaktionen sinken mit zunehmender kathodischer Überspannung, während die Aktivierungsenergien der PT-Schritte von der Überspannung nicht beeinflußt werden.

Dieses Ergebnis konnte durch stochastische Molekulardynamik-Simulationen auf den adiabatischen Potentialhyperflächen (mit Kopplung von ET und PT an unter-

schiedliche Moden) bestätigt werden. In diesen Simulationen wurde die Langevin-Gleichung in einem Verlet-ähnlichen Algorithmus umgesetzt. Das System startet dabei im Minimum des Zustands ohne Elektron und Proton, und vollzieht eine stochastische Wanderung im Phasenraum, der durch die beiden Solvenskoordinaten charakterisiert ist. Aus den Simulationen lassen sich die Reaktionsraten der einzelnen Schritte berechnen. Ein Vergleich mit den nach der Kramers-Theorie berechneten Raten ergab eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung. Die TST-Raten lagen etwas höher, was ihre Eigenschaft als obere Grenze der Reaktionsraten aufgrund der Vernachlässigung der verlangsamenden Reibungskräfte durch die Wechselwirkung mit dem Solvens bestätigte. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aus den Simulationen von der Überspannung folgte der Tendenz der mit dem vereinfachten Modell bestimmten Aktivierungsenergien: Bei hoher kathodischer Überspannung ist der bevorzugte Reaktionsmechanismus ET, gefolgt von PT; bei hoher anodischer Überspannung hingegen verhält es sich genau umgekehrt. Die Reaktionsraten gehorchen der Arrhenius-Beziehung, was eine Analyse der ET-Reaktion $R \rightarrow R^-$ bewies. Jeder einzelne Reaktionsschritt besitzt zudem einen eigenen konstanten präexponentiellen Faktor, der sich jedoch von dem der anderen Reaktionen nur geringfügig unterscheidet, so daß hauptsächlich die Aktivierungsenergie geschwindigkeitsbestimmend ist.

Der nichtadiabatische *Elektronentransfer* wurde bereits von Schmickler und Mohr [32, 45] behandelt; in der vorliegenden Arbeit lag deshalb der Schwerpunkt auf der Behandlung des nichtadiabatischen *Protonentransfers*. Zunächst wurde die Split-Operator-Methode vorgestellt, mit der sich die zeitabhängige Schrödingergleichung näherungsweise numerisch lösen läßt. Dieses Verfahren beruht auf einer symmetrischen Aufteilung des Hamiltonoperators in einen kinetischen und einen potentiellen Teil. Als erstes Anwendungsbeispiel wurde die Propagation eines mit einem Gaußpaket repräsentierten freien Teilchens untersucht, das auf eine Energiebarriere trifft. Mit dieser Methode ist auch die Grundzustandsenergie des Protons im effektiven Protonpotential bestimmt worden, die in die Berechnung der adiabatischen Potentialhyperflächen eingeht. Dazu propagiert man die Wellenfunktion in „imaginärer Zeit“, wobei für genügend große Zeiten der Grundzustand herausprojiziert wird.

Für die PT-Simulationen wurde der PT allein, ohne begleitenden ET betrachtet. Wie bei den PET-Simulationen führt das System eine stochastische Wanderung entlang der Solvenskoordinate aus; im Sattelpunktbereich wird jedoch die zeitliche Entwicklung der Protonwellenfunktion explizit verfolgt. Der Erwartungswert der Protonenergie geht wiederum in die Potentialkurve für die Solvensbewegung ein. Auf diese Weise wurden Simulationen eines nichtadiabatischen PT durchgeführt und zunächst einige typische Systemtrajektorien vorgestellt. Es zeigte sich, daß immer dann ein Übergang des Protons stattfinden kann, wenn sich die beiden Protonzustände RH und R^- in energetischer Resonanz befinden. Dies ist am Sattelpunkt der Fall, da dort die beiden Minima des Protonpotentials die gleiche Energie besitzen. Es kann jedoch bei entsprechender Solvenskonfiguration auch ein Übergang in einen angeregten Zustand erfolgen.

Ein wichtiges Kriterium für einen erfolgreichen Transfer ist die Geschwindigkeit,

mit der das System den Sattelpunkt überquert. Nimmt diese zu, so wird die Übergangswahrscheinlichkeit kleiner. Die Simulationen zeigten außerdem, daß mit zunehmender Höhe der Energiebarriere des Protonpotentials und mit größerem Abstand der beiden Minima die Übergangswahrscheinlichkeit und somit auch die Reaktionsraten sinken.

Einen wesentlichen Einfluß besitzt auch der Reibungskoeffizient, der die Stärke der Kopplung zwischen Solvens und System widerspiegelt. Adiabatische PT-Simulationen bestätigten den von Kramers vorhergesagten „Turnover“-Bereich (steiler Anstieg der Reaktionsrate im Bereich sehr kleiner Reibung, Durchlaufen eines Maximums, und Abfallen der Rate bei größeren Reibungen). Ein Vergleich der adiabatischen Rate mit der TST- und der Kramers-Theorie zeigte eine Übereinstimmung aller Raten beim Maximum des „Turnover“-Bereichs, wo der verlangsamende Effekt der Reibung noch vernachlässigbar ist. Bei großer Reibung stimmt die adiabatische Rate mit einer Kramers-Rate überein, die den Fall zweier sich schneidender Parabeln beschreibt, da die adiabatische Potentialkurve ebenfalls im Sattelpunktbereich eher spitz verläuft. Die Simulationen des nichtadiabatischen PT wurden für einen großen Abstand beider Minima und eine hohe Energiebarriere durchgeführt, da sich so der Reibungseinfluß am besten verfolgen ließ. Eine quantitative Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit war aufgrund des oftmals nur partiellen Charakters der Übergänge und der Oszillationen der protonischen Wellenfunktion nicht möglich; es konnte jedoch eine Größe definiert werden, die ein gutes Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit darstellt, und die Tendenzen richtig wiedergibt: Das Verhältnis der erfolgreichen Reaktionen zur Anzahl der Versuche des Systems, den Sattelpunkt vom Ausgangszustand aus zu überqueren. Es zeigte sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Reibung zunimmt, da sich das System dann langsamer bewegt. Die nichtadiabatische Rate steigt daher zunächst ebenfalls mit dem Reibungskoeffizienten an. Für sehr große Reibungen überwiegt jedoch der verlangsamende Effekt auf die gesamte Bewegung des Systems, so daß die Rate wieder abnimmt. Das Maximum liegt jedoch bei weitaus höherer Reibung als der „Turnover“-Bereich bei der adiabatischen Rate.

Die Schwankungsbreite der aus den Simulationen bestimmten Reaktionsraten hängt von der Anzahl der erfolgreichen Reaktionen pro Simulationsdurchlauf ab, über die gemittelt wird. Eine Abschätzung des Fehlers wurde durch eine Analyse der Reaktionszeitenverteilung erreicht; er lag bei den Simulationen unter drei Prozent.

Abschließend kann man feststellen, daß mit dieser doch sehr vereinfachten Darstellung eines kombinierten Proton- und Elektrontransfers bereits wertvolle Erkenntnisse, wie z.B. Informationen über den Reaktionsmechanismus und über die Dynamik des Systems gewonnen werden können. Eine mögliche Weiterentwicklung des Modells besteht z.B. in der Berücksichtigung von Moden, die quantenmechanisch behandelt werden müssen, wenn das Energiequant $\hbar\omega$ der Mode in der Größenordnung von $k_B T$ liegt. Mit einer weiteren Verfeinerung des Systems, z.B. einer Anpassung des Protonpotentials an die Gegebenheiten einer zu untersuchenden Reaktion, sollte es auch möglich sein, das Modell auf reale Reaktionen anzuwenden.

6 Summary

In this work a model for a combined electron and proton transfer reaction according to



is presented. It is based upon a Hamiltonian which relies on the Anderson-Newns-model for adsorption out of the gas phase. This Hamiltonian has been adapted by W. Schmickler to a quantum mechanical treatment of an electrochemical electron transfer reaction and is enhanced to handle simultaneous proton transfer in this work. The proton moves in an effective potential which is assumed to be of double-well form. The solvent and any local vibrational mode coupled to the transfers are modeled as a phonon bath, a collection of harmonic oscillators. At first, electron and proton transfer have been supposed to couple to different modes. These modes are treated classically and can be combined to two solvent coordinates, which describe the solvent reorganization during electron and proton transfer. Furthermore, the Hamiltonian includes coupling terms for the linear interaction between the transferring electron and proton and their interplay with the solvent. Other terms describe the electrons of the electrode, the state of the transferring electron on the reactant, the electron transfer between electrode and reactant, the kinetic energy of the proton, and the energy of the phonon bath.

As a first application adiabatic potential energy surfaces, where the proton is always in the ground state, were evaluated. In the so-called normal region four minima exist corresponding to the states R , R^- , RH^+ and RH . The potential energy surface can be altered by the following system parameters:

- The reorganization energies for electron transfer (λ_e) and proton transfer (λ_p) determine the curvature of the potential energy surface and the magnitude of the activation energies of the individual reaction steps. Both increase with increasing reorganization energies.
- The electronic interaction between electrode and reactant can be characterized by the energy width Δ , which the electronic state on the redox system acquires. A high value of Δ leads to a decrease of the activation energies of the electron transfer steps.
- The overpotential η shifts the reduced states to lower (cathodic overpotential, $\eta < 0$) or higher energy (anodic overpotential, $\eta > 0$) and thus alters the activation energies of the electron transfer steps, too.

6 Summary

- The coupling parameter β determines the interaction strength between the transferring electron and proton. The higher β , the greater the energetical lowering of state RH and the lifting of R^- .
- The parameter A defines the energetical depth of the effective proton potential's minima. Since it is included in the electron-proton coupling term, a higher A increases the energetical difference between the reduced states. But A is more important for nonadiabatic proton transfer reactions because it affects the energy barrier between the two minima of the proton potential, which is decisive for the transition probability.
- The parameter s has little influence on the adiabatic potential energy surface, but it governs nonadiabatic proton transfer: The lower s , the higher the distance between the minima of the proton potential, and the lower the transition probability.
- The asymmetry of the proton potential is controlled by the parameter a . In the case of $a < 0$ the states without proton are energetically increased and those with proton are lowered. Therefore the activation energies of the proton transfer reactions decrease for $a < 0$. Reversed circumstances hold for $a > 0$.

There are three different reaction paths for a combined electron and proton transfer reaction: proton transfer followed by electron transfer, electron followed by proton transfer, and a concerted transfer. In order to decide under what circumstances the concerted path is favored, a simplified model was studied: Instead of considering an explicit proton potential, electron transfer theory is followed and a number operator for the proton is introduced. The proton can switch between two different states. In contrast to the previous model electron and proton transfer are now allowed to couple to the same solvent modes. Out of this a mixed reorganization energy results that describes the overlap of the electron and proton reorganization spheres. Due to the simplifications mentioned above it is possible to calculate the potential energy surface, minima and saddle points for the weak adiabatic case analytically, which was only numerically possible in the case of an explicit proton potential. As a main result of these considerations it transpired that a large overlap of the solvent reorganization for electron and proton transfer and a strong Coulomb attraction favor a concerted mechanism. In the case of an energetically unfavored concerted transfer an analysis of the activation energies in dependence of the overpotential showed that the electron transfer step is preferred for high cathodic overpotential: the activation energies of the electron transfer steps decrease with increasing cathodic overpotential, whereas the proton transfer activation energies are independent of the overpotential.

These results could be confirmed by stochastic molecular dynamics simulations on the adiabatic potential energy surfaces of the model where electron and proton transfer couple to different modes. In these simulations the Langevin equation is implemented by a Verlet-like algorithm. The system starts at the minimum of the state

R and migrates through the phase space characterized by the two solvent coordinates until it eventually reaches the state RH . It is possible to evaluate the reaction rates of the individual reaction steps out of these simulations. A comparison with the rates calculated according to Kramers- and transition state theory revealed a good qualitative and quantitative agreement. The TST-rates were somewhat higher; this asserts their property as an upper bound for the rate constant because of the neglect of the decelerating friction forces due to the system’s interaction with the solvent. The dependence of the reaction rates of the simulations on the overpotential confirmed the tendency of the activation energies investigated with the simplified model: At high cathodic overpotential the preferred reaction mechanism is electron transfer followed by proton transfer; at high anodic overpotential proton followed by electron transfer. The rates obey the Arrhenius relation, which was attested by an analysis of the electron transfer reaction $R \rightarrow R^-$. Furthermore, each reaction step has its own constant preexponential factor. However, these factors are only slightly different for each step, so that mainly the activation energies are rate-determining.

Schmickler and Mohr already investigated nonadiabatic *electron* transfer [32, 45]; thus in this work the main focus is on nonadiabatic *proton* transfer. First of all the split-operator-method was introduced, which can be used to approximately solve the time-dependent Schrödinger equation numerically. This method relies on a symmetric splitting of the Hamiltonian into a kinetic and a potential part. As a first application the propagation of a free particle represented by a gaussian wave package encountering an energy barrier was investigated. The split-operator-method also makes it possible to calculate the proton ground state energy that enters the adiabatic energy surfaces. For this purpose the wave function is propagated in „imaginary time“; in doing so the proton ground state is the only remaining component for sufficiently long times.

Stochastic molecular dynamics simulations for the proton transfer were done without an accompanying electron transfer. Analogous to the simulations of a combined proton-electron transfer the system performs a stochastic migration along the solvent coordinate. At the saddle point region, however, the time evolution of the proton wave function is followed explicitly. The expectation value of the proton energy reenters the potential energy for the solvent motion. In this way simulations of a nonadiabatic proton transfer were carried out and initially some typical system trajectories were presented. These investigation revealed that a proton transfer is favorable when the two proton states RH and R^- are in energetical resonance. This occurs at the saddle point, since there the two minima in the proton potential have the same energy. At an adequate solvent configuration away from the saddle point, however, a transition to an excited state is possible, too.

A crucial factor for a successful proton transfer is the velocity of the system when it passes the saddle point. With increasing velocity the transition probability decreases. Moreover, the simulations showed that the transition probability, and with it also the reaction rate, diminish with rising height of the energy barrier of the proton potential and with increasing distance between the two minima.

The friction coefficient that reflects the coupling strength between solvent and system substantially influences proton transfer, too. Adiabatic simulations confirmed the

turnover theory (steep rise of the reaction rate at very low friction, passing through a maximum, and a slower decline for higher friction) predicted by Kramers. A comparison of the adiabatic rate with TST- and Kramers-theory exhibited an accordance of all rates at the maximum of the Kramers-turnover, where the decelerating effect of the friction is still negligible. At high friction the adiabatic rate coincided with a Kramers-rate that is valid in the case of two intersecting parabolas because the adiabatic potential energy is likewise rather cusp-shaped at the saddle point. The simulations of a nonadiabatic proton transfer were performed with a high distance of the minima of the proton potential and a tall energy barrier, because these conditions proved to be most suitable for an examination of the friction's influence. A quantitative determination of the transition probability was not possible since the transitions often possessed only a partial character and the proton wave function oscillated considerably in some cases. It was possible, however, to define a quantity that satisfactorily describes the transition probability and properly reproduces tendencies: the ratio of successful transfer reactions to the number of attempts of the system to cross the saddle point starting from the initial state. The simulations showed that the transition probability increases with higher friction because the system slows down. Thus initially the nonadiabatic rate likewise increases with ascending friction coefficient. At very high friction the decelerating effect on the overall movement of the system prevails and causes the rate to decrease again. The maximum, however, is at a much higher friction value than that of the Kramers-turnover in the case of the adiabatic simulations.

The margin of deviation of the rate constants determined by the simulations depends on the number of transfer reactions during a simulation because the rate is calculated as the inverse of the average reaction time. An error estimation via an analysis of the distribution of the reaction times resulted in an error of less than three percent for these simulations.

To summarize the results presented in this work, it is possible to say that even with a rather simplified model of a combined electron and proton transfer reaction, valuable insights can be gained, e.g. information about the reaction mechanism and the dynamics of the system. Possible enhancements of this model could be the consideration of modes with an energy quantum equal to or greater than $k_B T$ that have to be singled out and treated quantum mechanically. With further refinements, e.g. an adjustment of the proton potential to the characteristics of a particular reaction, it should be possible to apply this model to real systems, too.

A Definition einer Reorganisationsenergie des Proton-transfers

Analog der Theorie von Marcus und Hush [2, 3, 4] ergibt sich die Reorganisationsenergie des PT aus der Änderung der Solvenskonfiguration beim Übergang des Protons vom einen zum anderen Minimum im symmetrischen Doppelmimumpotential. Zunächst müssen also die Werte der Ortskoordinaten x bei den Minima bestimmt werden:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial x} (A ((sx)^4 - (sx)^2)) &= A (4s^4x^3 - 2s^2x) \stackrel{!}{=} 0 \\
 As^2x (4s^2x^2 - 2) &\stackrel{!}{=} 0 \\
 x_1 &= 0 \quad \text{Maximum} \\
 x_{2,3} &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}s} \quad \text{Minima} \quad (\text{A.1})
 \end{aligned}$$

Die dazugehörigen Solvenskonfigurationen bestimmt man durch Minimierung der Solvensterme für gegebenes x :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_2 q_2^2 - A \alpha q_2 x \right) &= \hbar \omega_2 q_2 - A \alpha x \stackrel{!}{=} 0 \\
 q_2 &= \frac{A \alpha}{\hbar \omega_2} x \quad (\text{A.2})
 \end{aligned}$$

Der Abstand Δx beider Minima ist $\frac{\sqrt{2}}{s}$, somit ist der Unterschied der Solvenskonfigurationen $\Delta q_2 = \frac{A \alpha \sqrt{2}}{\hbar \omega_2 s}$, und die Reorganisationsenergie λ_p ergibt sich zu

$$\lambda_p = \frac{1}{2} \hbar \omega_2 \Delta q_2^2 = \frac{A^2 \alpha^2}{\hbar \omega_2 s^2} \quad (\text{A.3})$$

B Rechnungen zum Zwei-Niveau-System

Die Solvenskonfigurationen bei den Extrema der potentiellen Energie des Systems erhält man durch Anwendung des Hellman-Feynman-Theorems:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \hat{H}_{2Niv}}{\partial q_\nu} \right\rangle &= 0 \\ \hbar\omega_\nu q_\nu^\circ - \hbar\omega_\nu f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ &= 0 \\ q_\nu^\circ &= f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Mit dem Ansatz 3.15 und der Ritzschen Variationsmethode kann man nun die Besetzungen beider Niveaus an den stationären Punkten berechnen. Der Erwartungswert des Hamiltonoperators 3.14 ist:

$$\langle \hat{H}_{2Niv} \rangle = \epsilon_1 a^2 + \tilde{\epsilon}_2 b^2 + 2abV + \frac{1}{2} \sum_\nu \hbar\omega_\nu q_\nu^2 \quad \text{mit } \tilde{\epsilon}_2 = \epsilon_2 - \sum_\nu \hbar\omega_\nu f_\nu q_\nu \quad (\text{B.2})$$

Das Übergangsmatrixelement V entspricht dem Austausch- oder auch Resonanzintegral $H_{12} = H_{21}$ und somit β in der Hückel-Molekülorbitalmethode, und kann demnach reell gewählt werden. Zum Auffinden der Extrema der potentiellen Energie leitet man $\langle \hat{H}_{2Niv} \rangle$ partiell nach a und b ab, und setzt die Ableitungen gleich Null. Die Normierungsbedingung $a^2 + b^2 = 1$ wird dabei mit der Langrangeschen Multiplikatorenmethode berücksichtigt, so daß der abzuleitende Term aus $F = \langle \hat{H}_{2Niv} \rangle + \mu(1 - a^2 - b^2)$ mit μ als Langrangeschem Multiplikator besteht:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial a} &= 2a_\circ \epsilon_1 + 2b_\circ V - 2a_\circ \mu = 0 \\ a_\circ(\epsilon_1 - \mu) + Vb_\circ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial b} &= 2b_\circ \tilde{\epsilon}_2^\circ + 2a_\circ V - 2b_\circ \mu = 0 \\ Va_\circ + b_\circ(\tilde{\epsilon}_2^\circ - \mu) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Daraus ergibt sich die Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - \mu & V \\ V & \tilde{\epsilon}_2^\circ - \mu \end{vmatrix} = 0$$

$$\mu^2 - \mu(\epsilon_1 + \tilde{\epsilon}_2^\circ) + \epsilon_1 \tilde{\epsilon}_2^\circ - V^2 = 0 \quad (\text{B.5})$$

und als Lösung für μ :

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{\epsilon_1 + \tilde{\epsilon}_2^\circ}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ)^2 + 4V^2} \\
 \mu &= \frac{\epsilon_1 + \tilde{\epsilon}_2^\circ}{2} \pm \frac{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ}{2} \sqrt{1 + \frac{4V^2}{(\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ)^2}} \\
 \mu &\approx \frac{\epsilon_1 + \tilde{\epsilon}_2^\circ}{2} \pm \frac{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ}{2} + \frac{V^2}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ} \\
 \mu_1 &= \epsilon_1 + \frac{V^2}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ} \\
 \mu_2 &= \tilde{\epsilon}_2^\circ - \frac{V^2}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ}
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

Da der schwach adiabatische Fall behandelt wird, und V somit klein ist, kann man den Wurzelterm in obiger Rechnung durch die Näherung $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$ ausdrücken. Um die Besetzungen an den stationären Punkten zu erhalten, setzt man nun μ_1 und μ_2 in Gleichung B.3 oder B.4 ein, und löst nach $b_\circ^2$ oder $a_\circ^2$ auf:

$$\begin{aligned}
 \frac{a_\circ}{b_\circ} &= -\frac{V}{\epsilon_1 - \mu} \Rightarrow \mu_1 \text{ einsetzen} \\
 \frac{a_\circ}{b_\circ} &= -\frac{V}{\epsilon_1 - \left(\epsilon_1 + \frac{V^2}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ}\right)} = \frac{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ}{V} \\
 \frac{a_\circ^2}{b_\circ^2} &= \frac{(\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ)^2}{V^2} \quad \text{mit } \tilde{\epsilon}_2^\circ = \epsilon_2 - 2\lambda_p b_\circ^2 \\
 \frac{1 - b_\circ^2}{b_\circ^2} &= \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2 + 2\lambda_p b_\circ^2)^2}{V^2} \\
 V^2(1 - b_\circ^2) &= b_\circ^2(\epsilon_1 - \epsilon_2 + 2\lambda_p b_\circ^2)^2
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

Bei kleiner elektronischer Wechselwirkung genügt es, nur Terme erster Ordnung in V zu berücksichtigen. Somit ist die linke Seite von Gleichung B.7 gleich Null, d.h. entweder muß $b_\circ^2 = 0$ oder $\epsilon_1 - \epsilon_2 + 2\lambda_p b_\circ^2 = 0$ sein. Die Lösungen lauten also:

$$\langle n_2 \rangle_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \langle n_2 \rangle_2 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\lambda_p} \tag{B.8}$$

Die erste Lösung entspricht dem Proton im Zustand 1, während die zweite den Sattelpunkt wiedergibt.

μ_2 in Gleichung B.3 eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned}
 \frac{a_\circ}{b_\circ} &= -\frac{V}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ + \frac{V^2}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ}} \approx -\frac{V}{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}_2^\circ} \\
 \frac{1 - b_\circ^2}{b_\circ^2} &= \frac{V^2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2 + 2\lambda_p b_\circ^2)^2} \\
 V^2 b_\circ^2 &= (1 - b_\circ^2)(\epsilon_1 - \epsilon_2 + 2\lambda_p b_\circ^2)^2
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

Also $1 - b_o^2 = 0$ oder $\epsilon_1 - \epsilon_2 + 2\lambda_p b_o^2 = 0$.

$$\langle n_2 \rangle_3 = 1 \quad \text{oder} \quad \langle n_2 \rangle_2 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\lambda_p} \quad (\text{B.10})$$

Dies entspricht dem Proton in Zustand 2 sowie dem Sattelpunkt.

Es ergeben sich also drei stationäre Punkte: Zwei Minima, die das Proton in den beiden Zuständen beschreiben, sowie einen Sattelpunkt, den das Proton bei einem Transfer überwinden muß.

C Rechnungen zum PET mit Kopplung an dieselben Solvensmoden

Die Anwendung des Hellman-Feynman-Theorems liefert die Solvenskonfigurationen bei den stationären Punkten:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \hat{H}_{4Niv}}{\partial q_\nu} \right\rangle &= 0 \\ \hbar\omega_\nu q_\nu^\circ - \hbar\omega_\nu g_\nu \langle n_a \rangle_\circ - \hbar\omega_\nu f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ &= 0 \\ q_\nu^\circ &= g_\nu \langle n_a \rangle_\circ + f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ \end{aligned} \quad (C.1)$$

Bei der Berechnung der potentiellen Energie werden die Transferoperatoren vernachlässigt, da im Mittelpunkt des Interesses schwach adiabatische Reaktionen stehen, bei denen die elektronische und protonische Wechselwirkung zu gering ist, um sich merklich auf die Potentialhyperfläche auszuwirken. Die potentielle Energie bei den stationären Punkten lautet dann mit $\tilde{\lambda} = \bar{\lambda} - \delta/2 = \frac{1}{2} \sum_\nu \hbar\omega_\nu f_\nu g_\nu - \delta/2$:

$$\begin{aligned} E_{pot}^{stat} &= \epsilon_a \langle n_a \rangle_\circ + \epsilon_1 \langle n_1 \rangle_\circ + \epsilon_2 \langle n_2 \rangle_\circ - \langle n_a \rangle_\circ \left\{ \sum_\nu \hbar\omega_\nu g_\nu (g_\nu \langle n_a \rangle_\circ + f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ) \right\} \\ &\quad - \langle n_2 \rangle_\circ \left\{ \sum_\nu \hbar\omega_\nu f_\nu (g_\nu \langle n_a \rangle_\circ + f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ) \right\} + \frac{1}{2} \sum_\nu \hbar\omega_\nu (g_\nu \langle n_a \rangle_\circ + f_\nu \langle n_2 \rangle_\circ)^2 \\ &\quad + \delta \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ \\ &= \epsilon_a \langle n_a \rangle_\circ + \epsilon_1 \langle n_1 \rangle_\circ + \epsilon_2 \langle n_2 \rangle_\circ - 2\lambda_e \langle n_a \rangle_\circ^2 - 2\bar{\lambda} \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ \\ &\quad - 2\bar{\lambda} \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ - 2\lambda_p \langle n_2 \rangle_\circ^2 + \lambda_e \langle n_a \rangle_\circ^2 + 2\bar{\lambda} \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ + \lambda_p \langle n_2 \rangle_\circ^2 \\ &\quad + \delta \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ \\ &= \epsilon_a \langle n_a \rangle_\circ + \epsilon_1 \langle n_1 \rangle_\circ + \epsilon_2 \langle n_2 \rangle_\circ - \lambda_e \langle n_a \rangle_\circ^2 - 2\tilde{\lambda} \langle n_a \rangle_\circ \langle n_2 \rangle_\circ - \lambda_p \langle n_2 \rangle_\circ^2 \end{aligned} \quad (C.2)$$

Nun kann man die Energien der Minima berechnen, indem man die entsprechenden Besetzungen in Gleichung C.2 einsetzt. ϵ_1 wird zur Vereinfachung gleich Null gesetzt.

$$E(0, 0) = \epsilon_a \cdot 0 + \epsilon_2 \cdot 0 - \lambda_e \cdot 0 - 2\tilde{\lambda} \cdot 0 - \lambda_p \cdot 0 = 0 \quad (C.3)$$

$$E(1, 0) = \epsilon_a \cdot 1 + \epsilon_2 \cdot 0 - \lambda_e \cdot 1 - 2\tilde{\lambda} \cdot 1 \cdot 0 - \lambda_p \cdot 0 = \epsilon_a - \lambda_e \quad (C.4)$$

$$E(0, 1) = \epsilon_a \cdot 0 + \epsilon_2 \cdot 1 - \lambda_e \cdot 0 - 2\tilde{\lambda} \cdot 0 \cdot 1 - \lambda_p \cdot 1 = \epsilon_2 - \lambda_p \quad (C.5)$$

$$E(1, 1) = \epsilon_a \cdot 1 + \epsilon_2 \cdot 1 - \lambda_e \cdot 1 - 2\tilde{\lambda} \cdot 1 \cdot 1 - \lambda_p \cdot 1 = \epsilon_a + \epsilon_2 - \lambda_e - \lambda_p - 2\tilde{\lambda} \quad (C.6)$$

Die zugehörigen Solvenskoordinaten lauten:

$$(0, 0) : \quad Q_1 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} \cdot 0 = 0 \quad (\text{C.7})$$

$$Q_2 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} f_{\nu} \cdot 0 = 0 \quad (\text{C.8})$$

$$(1, 0) : \quad Q_1 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} \cdot g_{\nu} = 2\lambda_e \quad (\text{C.9})$$

$$Q_2 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} f_{\nu} \cdot g_{\nu} = 2\bar{\lambda} \quad (\text{C.10})$$

$$(0, 1) : \quad Q_1 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} \cdot f_{\nu} = 2\bar{\lambda} \quad (\text{C.11})$$

$$Q_2 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} f_{\nu} \cdot f_{\nu} = 2\lambda_p \quad (\text{C.12})$$

$$(1, 1) : \quad Q_1 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} \cdot (g_{\nu} + f_{\nu}) = \sum_{\nu} (\hbar\omega_{\nu} g_{\nu}^2 + \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} f_{\nu}) = 2(\lambda_e + \bar{\lambda}) \quad (\text{C.13})$$

$$Q_2 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} f_{\nu} \cdot (g_{\nu} + f_{\nu}) = \sum_{\nu} (\hbar\omega_{\nu} f_{\nu} g_{\nu} + \hbar\omega_{\nu} f_{\nu}^2) = 2(\bar{\lambda} + \lambda_p) \quad (\text{C.14})$$

Um die Koordinaten und Energien der stationären Punkte der verschiedenen Transferreaktionen zu erhalten, muß man die stationären Punkte auf den Schnittflächen der einzelnen Paraboloiden bestimmen. Dazu wird die Lagrange'sche Multiplikatoren-methode angewandt:

$(0, 0) \rightarrow (1, 0)$:

$$\begin{aligned} E(0, 0) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} q_{\nu}^2 \\ E(1, 0) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} \\ F &:= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \alpha \left(\epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} \right) \\ \frac{\partial F}{\partial q_{\nu}} &= \hbar\omega_{\nu} q_{\nu} + \alpha(-\hbar\omega_{\nu} g_{\nu}) \stackrel{!}{=} 0 \\ q_{\nu} &= \alpha g_{\nu} \end{aligned}$$

Bestimmung von α :

$$\begin{aligned} \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} g_{\nu} \cdot \alpha g_{\nu} &= 0 \\ \epsilon_a - 2\lambda_e \alpha &= 0 \\ \alpha &= \frac{\epsilon_a}{2\lambda_e} \end{aligned}$$

Energie des stationären Punktes:

$$E_{SP} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \cdot (\alpha g_{\nu})^2 = \alpha^2 \lambda_e = \frac{\epsilon_a^2}{4\lambda_e} \quad (\text{C.15})$$

Koordinaten:

$$Q_1 = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot \alpha g_{\nu} = 2\alpha \lambda_e = 2 \frac{\epsilon_a}{2\lambda_e} \lambda_e = \epsilon_a \quad (\text{C.16})$$

$$Q_2 = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot \alpha g_{\nu} = 2\alpha \bar{\lambda} = 2 \frac{\epsilon_a}{2\lambda_e} \bar{\lambda} = \frac{\epsilon_a \bar{\lambda}}{\lambda_e} \quad (\text{C.17})$$

$(0, 0) \rightarrow (0, 1)$:

$$\begin{aligned} E(0, 0) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 \\ E(0, 1) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} \\ F &:= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \alpha \left(\epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} \right) \\ \frac{\partial F}{\partial q_{\nu}} &= \hbar \omega_{\nu} q_{\nu} + \alpha (-\hbar \omega_{\nu} f_{\nu}) \stackrel{!}{=} 0 \\ q_{\nu} &= \alpha f_{\nu} \end{aligned}$$

Bestimmung von α :

$$\begin{aligned} \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot \alpha f_{\nu} &= 0 \\ \epsilon_2 - 2\lambda_p \alpha &= 0 \\ \alpha &= \frac{\epsilon_2}{2\lambda_p} \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Energie des stationären Punktes:

$$E_{SP} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \cdot (\alpha f_{\nu})^2 = \alpha^2 \lambda_p = \frac{\epsilon_2^2}{4\lambda_p} \quad (\text{C.19})$$

Koordinaten:

$$Q_1 = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot \alpha f_{\nu} = 2\alpha \bar{\lambda} = 2 \frac{\epsilon_2}{2\lambda_p} \bar{\lambda} = \frac{\epsilon_2 \bar{\lambda}}{\lambda_p} \quad (\text{C.20})$$

$$Q_2 = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot \alpha f_{\nu} = 2\alpha \lambda_p = 2 \frac{\epsilon_2}{2\lambda_p} \lambda_p = \epsilon_2 \quad (\text{C.21})$$

$(1, 0) \rightarrow (1, 1)$:

$$\begin{aligned}
 E(1, 0) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} \\
 E(1, 1) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} + \delta \\
 F &:= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} + \alpha \left(\epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} + \delta \right) \\
 \frac{\partial F}{\partial q_{\nu}} &= \hbar \omega_{\nu} q_{\nu} - \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} + \alpha (-\hbar \omega_{\nu} f_{\nu}) \stackrel{!}{=} 0 \\
 q_{\nu} &= g_{\nu} + \alpha f_{\nu}
 \end{aligned}$$

Bestimmung von α :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot (g_{\nu} + \alpha f_{\nu}) + \delta &= 0 \\
 \epsilon_2 - 2\bar{\lambda} - 2\alpha\lambda_p + \delta &= 0 \\
 \alpha &= \frac{\epsilon_2 - 2\bar{\lambda} + \delta}{2\lambda_p} = \frac{\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_p}
 \end{aligned}$$

Energie des stationären Punktes:

$$\begin{aligned}
 E_{SP} &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \cdot (g_{\nu} + \alpha f_{\nu})^2 + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot (g_{\nu} + \alpha f_{\nu}) \\
 &= \lambda_e + 2\alpha\bar{\lambda} + \alpha^2\lambda_p + \epsilon_a - 2\lambda_e - 2\alpha\bar{\lambda} \\
 &= \epsilon_a - \lambda_e + \alpha^2\lambda_p = \epsilon_a - \lambda_e + \left(\frac{\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_p} \right)^2 \lambda_p \\
 &= \epsilon_a - \lambda_e + \frac{(\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda})^2}{4\lambda_p} \tag{C.22}
 \end{aligned}$$

Koordinaten:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot (g_{\nu} + \alpha f_{\nu}) = 2(\lambda_e + \alpha\bar{\lambda}) \\
 &= 2 \left(\lambda_e + \frac{\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_p} \bar{\lambda} \right) \tag{C.23}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_2 &= \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot (g_{\nu} + \alpha f_{\nu}) = 2(\bar{\lambda} + \alpha\lambda_p) \\
 &= 2 \left(\bar{\lambda} + \frac{\epsilon_2 - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_p} \lambda_p \right) = 2\bar{\lambda} + \epsilon_2 - 2\bar{\lambda} + \delta = \epsilon_2 + \delta \tag{C.24}
 \end{aligned}$$

$(0, 1) \rightarrow (1, 1)$:

$$\begin{aligned}
 E(0, 1) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} \\
 E(1, 1) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} + \delta \\
 F &:= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} + \alpha \left(\epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} + \delta \right) \\
 \frac{\partial F}{\partial q_{\nu}} &= \hbar \omega_{\nu} q_{\nu} - \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} + \alpha(-\hbar \omega_{\nu} g_{\nu}) \stackrel{!}{=} 0 \\
 q_{\nu} &= f_{\nu} + \alpha g_{\nu}
 \end{aligned}$$

Bestimmung von α :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot (f_{\nu} + \alpha g_{\nu}) + \delta &= 0 \\
 \epsilon_a - 2\bar{\lambda} - 2\alpha\lambda_e + \delta &= 0 \\
 \alpha &= \frac{\epsilon_a - 2\bar{\lambda} + \delta}{2\lambda_e} = \frac{\epsilon_a - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_e}
 \end{aligned}$$

Energie des stationären Punktes:

$$\begin{aligned}
 E_{SP} &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \cdot (f_{\nu} + \alpha g_{\nu})^2 + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot (f_{\nu} + \alpha g_{\nu}) \\
 &= \lambda_p + 2\alpha\bar{\lambda} + \alpha^2\lambda_e + \epsilon_2 - 2\lambda_p - 2\alpha\bar{\lambda} \\
 &= \epsilon_2 - \lambda_p + \alpha^2\lambda_e = \epsilon_2 - \lambda_p + \left(\frac{\epsilon_a - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_e} \right)^2 \lambda_e \\
 &= \epsilon_2 - \lambda_p + \frac{(\epsilon_a - 2\tilde{\lambda})^2}{4\lambda_e}
 \end{aligned} \tag{C.25}$$

Koordinaten:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot (f_{\nu} + \alpha g_{\nu}) = 2(\bar{\lambda} + \alpha\lambda_e) \\
 &= 2 \left(\bar{\lambda} + \frac{\epsilon_a - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_e} \lambda_e \right) = 2\bar{\lambda} + \epsilon_a - 2\bar{\lambda} + \delta = \epsilon_a + \delta
 \end{aligned} \tag{C.26}$$

$$\begin{aligned}
 Q_2 &= \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot (f_{\nu} + \alpha g_{\nu}) = 2(\lambda_p + \alpha\bar{\lambda}) \\
 &= 2 \left(\lambda_p + \frac{\epsilon_a - 2\tilde{\lambda}}{2\lambda_e} \bar{\lambda} \right)
 \end{aligned} \tag{C.27}$$

$(0, 0) \rightarrow (1, 1)$:

$$\begin{aligned}
 E(0, 0) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 \\
 E(1, 1) &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} + \delta \\
 F &:= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} q_{\nu}^2 + \alpha \left(\epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} q_{\nu} + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} q_{\nu} + \delta \right) \\
 \frac{\partial F}{\partial q_{\nu}} &= \hbar \omega_{\nu} q_{\nu} + \alpha(-\hbar \omega_{\nu} g_{\nu} - \hbar \omega_{\nu} f_{\nu}) \stackrel{!}{=} 0 \\
 q_{\nu} &= \alpha(g_{\nu} + f_{\nu})
 \end{aligned}$$

Bestimmung von α :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_a - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot \alpha(g_{\nu} + f_{\nu}) + \epsilon_2 - \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot \alpha(g_{\nu} + f_{\nu}) + \delta &= 0 \\
 \epsilon_a - 2\alpha(\lambda_e + \bar{\lambda}) + \epsilon_2 - 2\alpha(\bar{\lambda} + \lambda_p) + \delta &= 0 \\
 \epsilon_a + \epsilon_2 + \delta &= 2\alpha(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda}) \\
 \alpha &= \frac{\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta}{2(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda})} \quad (\text{C.28})
 \end{aligned}$$

Energie des stationären Punktes:

$$\begin{aligned}
 E_{SP} &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \cdot \alpha^2(g_{\nu} + f_{\nu})^2 = \alpha^2(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda}) \\
 &= \left(\frac{\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta}{2(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda})} \right)^2 (\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda}) = \frac{(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)^2}{4(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda})} \quad (\text{C.29})
 \end{aligned}$$

Koordinaten:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} g_{\nu} \cdot \alpha(g_{\nu} + f_{\nu}) = 2\alpha(\lambda_e + \bar{\lambda}) = 2 \frac{\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta}{2(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda})} (\lambda_e + \bar{\lambda}) \\
 &= \frac{(\lambda_e + \bar{\lambda})(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)}{\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda}} \quad (\text{C.30})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_2 &= \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} f_{\nu} \cdot \alpha(g_{\nu} + f_{\nu}) = 2\alpha(\lambda_p + \bar{\lambda}) = 2 \frac{\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta}{2(\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda})} (\lambda_p + \bar{\lambda}) \\
 &= \frac{(\lambda_p + \bar{\lambda})(\epsilon_a + \epsilon_2 + \delta)}{\lambda_e + \lambda_p + 2\bar{\lambda}} \quad (\text{C.31})
 \end{aligned}$$

Die Gültigkeitsbereiche der vier Paraboloiden lassen sich aus der Beziehung

$$\langle n_a \rangle = \Theta(-\tilde{\epsilon}_a), \quad \tilde{\epsilon}_a = \epsilon_a - Q_1 + \delta \langle n_2 \rangle \quad (\text{C.32})$$

$$\langle n_2 \rangle = \Theta(-\tilde{\epsilon}_2), \quad \tilde{\epsilon}_2 = \epsilon_2 - Q_2 + \delta \langle n_a \rangle \quad (\text{C.33})$$

ableiten:

$(0, 0)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_a > 0 & \quad \wedge \quad \tilde{\epsilon}_2 > 0 \\ \epsilon_a - Q_1 > 0 & \quad \wedge \quad \epsilon_2 - Q_2 > 0 \\ Q_1 < \epsilon_a & \quad \wedge \quad Q_2 < \epsilon_2 \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

$(1, 0)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_a < 0 & \quad \wedge \quad \tilde{\epsilon}_2 > 0 \\ \epsilon_a - Q_1 < 0 & \quad \wedge \quad \epsilon_2 - Q_2 + \delta > 0 \\ Q_1 > \epsilon_a & \quad \wedge \quad Q_2 < \epsilon_2 + \delta \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

$(0, 1)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_a > 0 & \quad \wedge \quad \tilde{\epsilon}_2 < 0 \\ \epsilon_a - Q_1 + \delta > 0 & \quad \wedge \quad \epsilon_2 - Q_2 < 0 \\ Q_1 < \epsilon_a + \delta & \quad \wedge \quad Q_2 > \epsilon_2 \end{aligned} \quad (\text{C.36})$$

$(1, 1)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_a < 0 & \quad \wedge \quad \tilde{\epsilon}_2 < 0 \\ \epsilon_a - Q_1 + \delta < 0 & \quad \wedge \quad \epsilon_2 - Q_2 + \delta < 0 \\ Q_1 > \epsilon_a + \delta & \quad \wedge \quad Q_2 > \epsilon_2 + \delta \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

Für die Berechnung der Energie der Paraboloiden muß die potentielle Energie des Phononenbads $\frac{1}{2}\hbar\omega_1 q_1^2 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2 q_2^2$ in Abhängigkeit von Q_1 und Q_2 ausgedrückt werden. Aus den Definitionsgleichungen $Q_1 = \hbar\omega_1 g_1 q_1 + \hbar\omega_2 g_2 q_2$ und $Q_2 = \hbar\omega_1 f_1 q_1 + \hbar\omega_2 f_2 q_2$ lassen sich mittels der Cramerschen Regel q_1 und q_2 bestimmen:

$$D := \begin{vmatrix} \hbar\omega_1 g_1 & \hbar\omega_2 g_2 \\ \hbar\omega_1 f_1 & \hbar\omega_2 f_2 \end{vmatrix} = \hbar^2 \omega_1 \omega_2 (g_1 f_2 - f_1 g_2) \quad (\text{C.38})$$

$$q_1 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} Q_1 & \hbar\omega_2 g_2 \\ Q_2 & \hbar\omega_2 f_2 \end{vmatrix} = \frac{Q_1 \hbar\omega_2 f_2 - Q_2 \hbar\omega_2 g_2}{D} \quad (\text{C.39})$$

$$q_2 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} \hbar\omega_1 g_1 & Q_1 \\ \hbar\omega_1 f_1 & Q_2 \end{vmatrix} = \frac{Q_2 \hbar\omega_1 g_1 - Q_1 \hbar\omega_1 f_1}{D} \quad (\text{C.40})$$

Damit ergibt sich für die Energie des Phononenbads:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2}\hbar\omega_1q_1^2 + \frac{1}{2}\hbar\omega_2q_2^2 &= \frac{1}{2D^2} \left\{ \hbar\omega_1 \left(Q_1^2\hbar^2\omega_2^2f_2^2 - 2Q_1Q_2\hbar^2\omega_2^2f_2g_2 + Q_2^2\hbar^2\omega_2^2g_2^2 \right) \right. \\
 &\quad \left. + \hbar\omega_2 \left(Q_2^2\hbar^2\omega_1^2g_1^2 - 2Q_1Q_2\hbar^2\omega_1^2g_1f_1 + Q_1^2\hbar^2\omega_1^2f_1^2 \right) \right\} \\
 &= \frac{1}{2D^2} \left\{ Q_1^2 \left(\hbar^3\omega_1\omega_2^2f_2^2 + \hbar^3\omega_1^2\omega_2f_1^2 \right) \right. \\
 &\quad - 2Q_1Q_2 \left(\hbar^3\omega_1\omega_2^2f_2g_2 + \hbar^3\omega_1^2\omega_2f_1g_1 \right) \\
 &\quad \left. + Q_2^2 \left(\hbar^3\omega_1\omega_2^2g_2^2 + \hbar^3\omega_1^2\omega_2g_1^2 \right) \right\} \\
 &= \frac{\hbar^2\omega_1\omega_2}{D^2} \left\{ Q_1^2\lambda_p - 2Q_1Q_2\bar{\lambda} + Q_2^2\lambda_e \right\} \\
 &= \frac{\hbar^2\omega_1\omega_2}{(\hbar^2\omega_1\omega_2)^2(g_1f_2 - f_1g_2)^2} \left\{ Q_1^2\lambda_p - 2Q_1Q_2\bar{\lambda} + Q_2^2\lambda_e \right\} \\
 &= \frac{1}{\hbar^2\omega_1\omega_2(g_1f_2 - f_1g_2)^2} \left\{ Q_1^2\lambda_p - 2Q_1Q_2\bar{\lambda} + Q_2^2\lambda_e \right\} \\
 &= \frac{Q_1^2\lambda_p - 2Q_1Q_2\bar{\lambda} + Q_2^2\lambda_e}{4(\lambda_e\lambda_p - \bar{\lambda}^2)} \tag{C.41}
 \end{aligned}$$

Die Vereinfachung des Nenners im letzten Schritt zeigt folgende Nebenrechnung:

$$\begin{aligned}
 \lambda_e\lambda_p - \bar{\lambda}^2 &= \frac{1}{4}\hbar^2\omega_1^2g_1^2f_1^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\omega_1\omega_2g_1^2f_2^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\omega_1\omega_2g_2^2f_1^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\omega_2^2g_2^2f_2^2 \\
 &\quad - \frac{1}{4}\hbar^2\omega_1^2g_1^2f_1^2 - \frac{1}{2}\hbar^2\omega_1\omega_2g_1f_1g_2f_2 - \frac{1}{4}\hbar^2\omega_2^2g_2^2f_2^2 \\
 &= \frac{1}{4}\hbar^2\omega_1\omega_2 (g_1^2f_2^2 + g_2^2f_1^2 - 2g_1f_1g_2f_2) \\
 &= \frac{1}{4}\hbar^2\omega_1\omega_2 (g_1f_2 - g_2f_1)^2 \tag{C.42}
 \end{aligned}$$

D Energiehyperflächen: Variation der Kopplungsstärke zwischen Elektron und Proton (β)

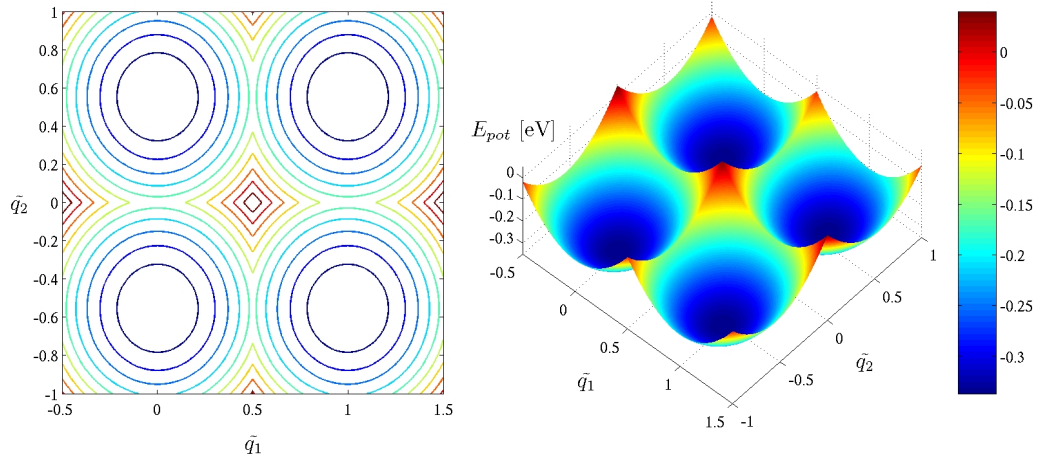


Abbildung D.1: $\beta = 0$

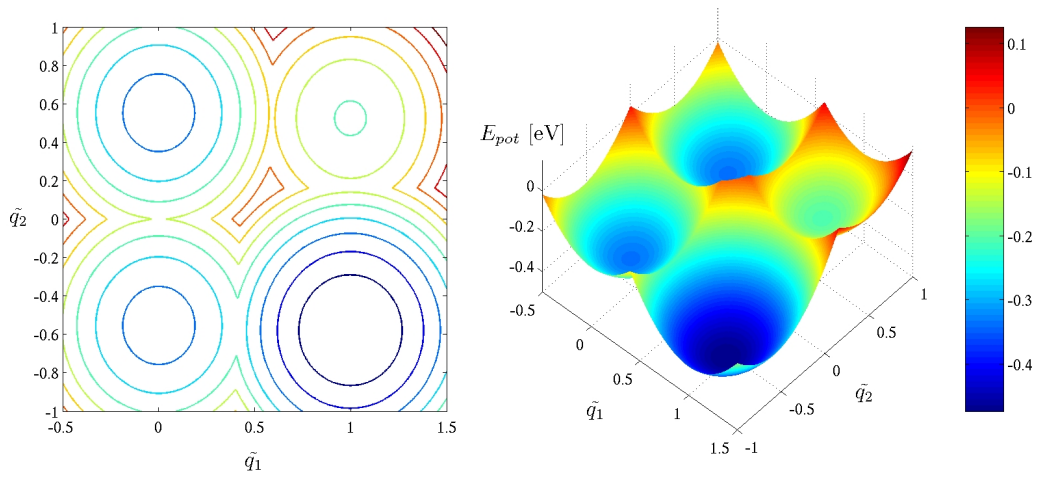


Abbildung D.2: $\beta = 0.16$

E Energiehyperflächen: Variation der Energieverbreiterung des elektronischen Zustandes (Δ)

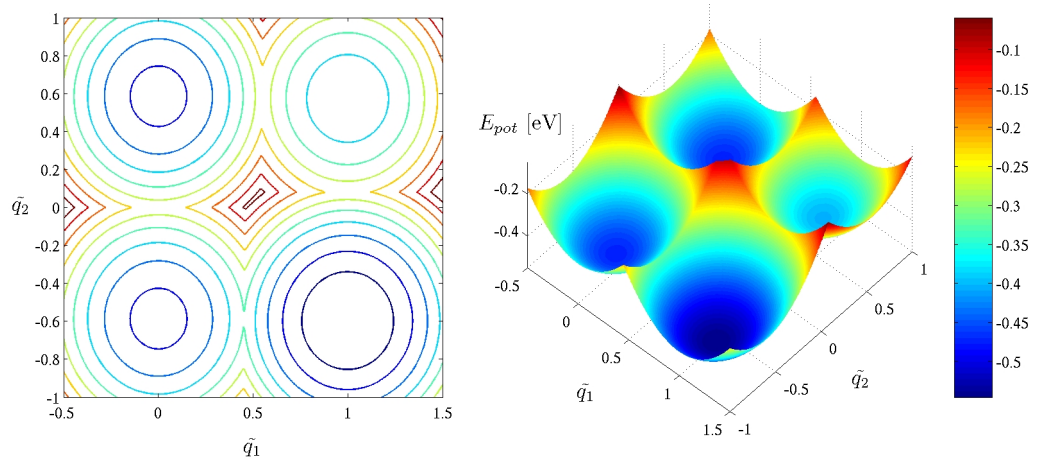


Abbildung E.1: $\Delta = 0.002$ eV

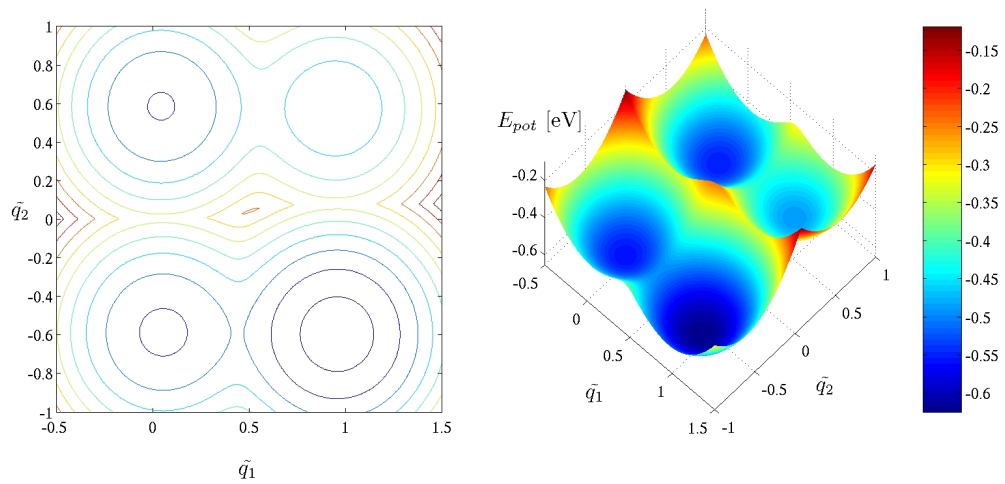


Abbildung E.2: $\Delta = 0.1$ eV

F Energiehyperflächen: Variation der Überspannung (η)

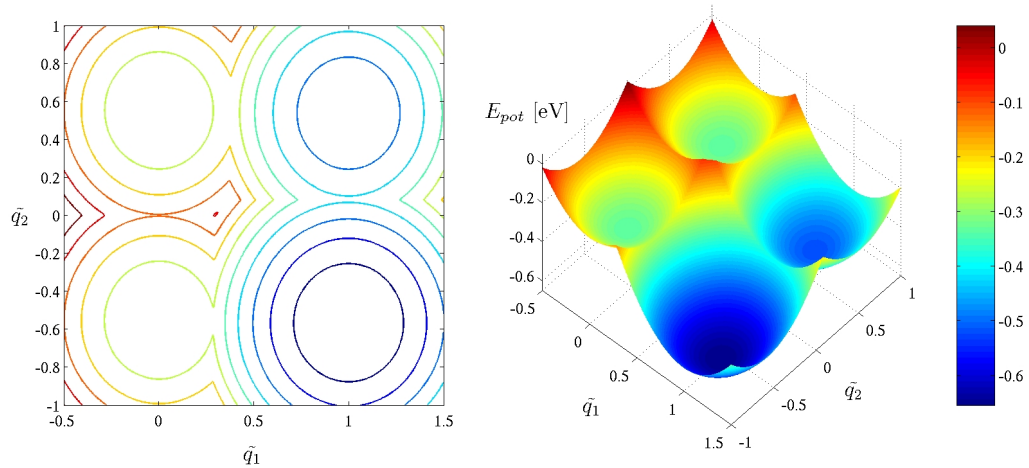


Abbildung F.1: $\eta = -0.25$ V

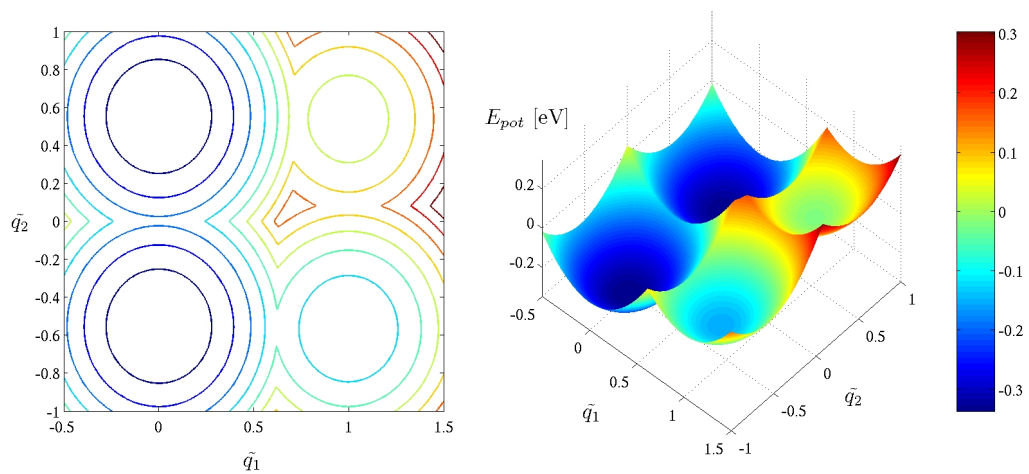


Abbildung F.2: $\eta = 0.25$ V

G Energiehyperflächen: Variation der Reorganisierungsenergie des Elektronentransfers (λ_e)

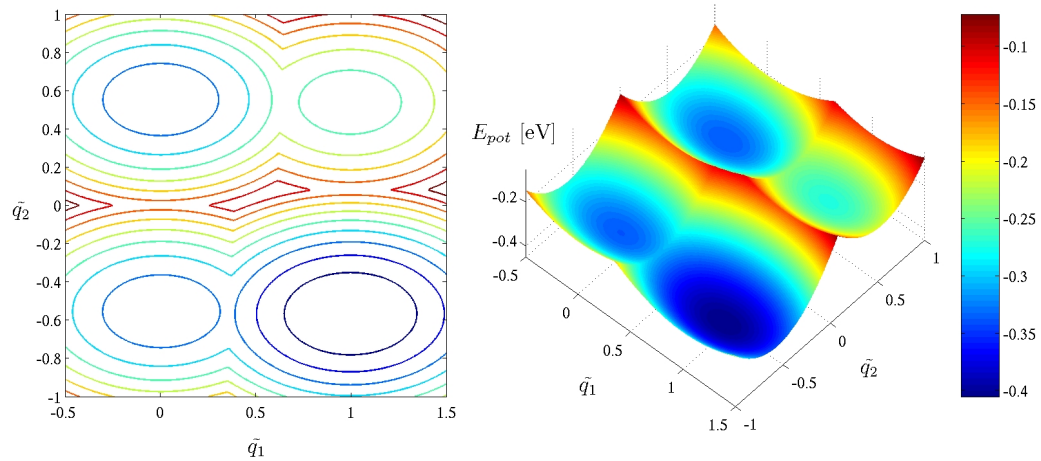


Abbildung G.1: $\lambda_e = 0.25$ eV

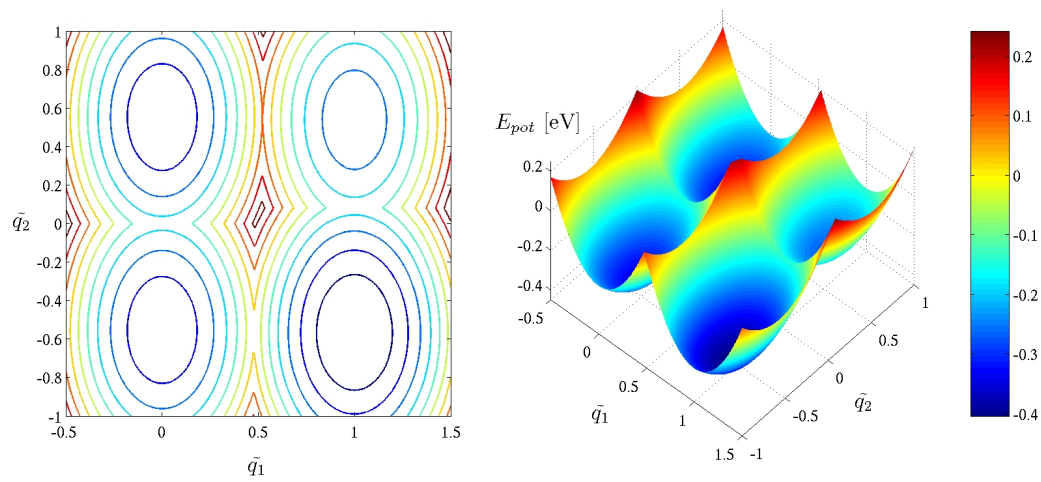


Abbildung G.2: $\lambda_e = 1.5$ eV

H Energiehyperflächen: Variation der Reorganisierungsenergie des Protonentransfers (λ_p)

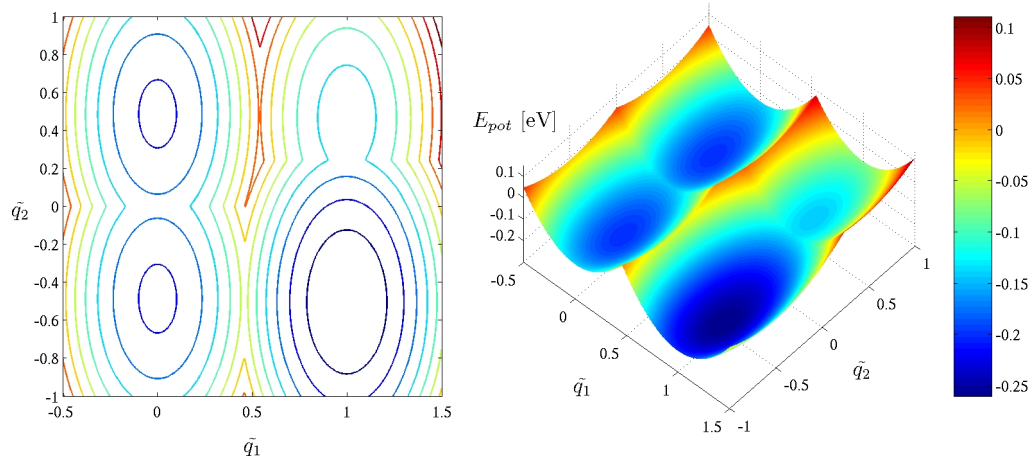


Abbildung H.1: $\lambda_p = 0.25$ eV

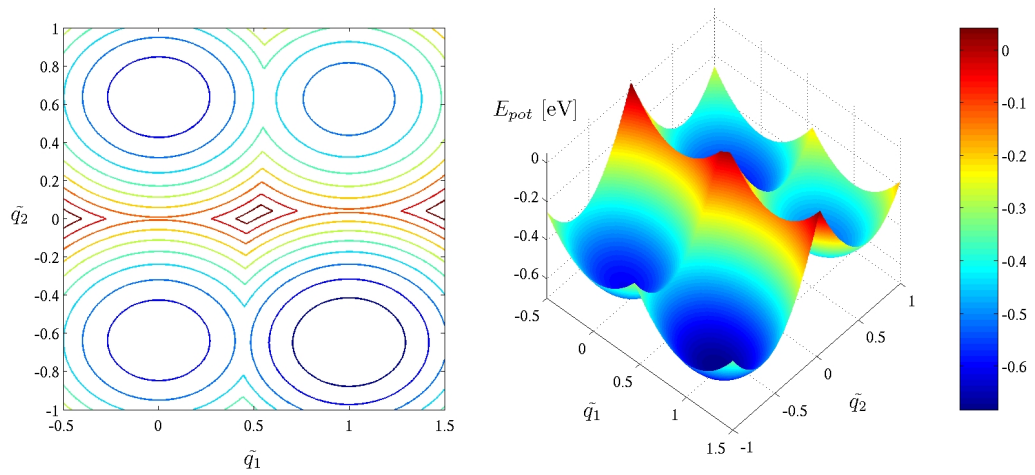


Abbildung H.2: $\lambda_p = 1.5$ eV

I Energiehyperflächen: Variation der energetischen Tiefe der Minima des Protonpotentials (A)

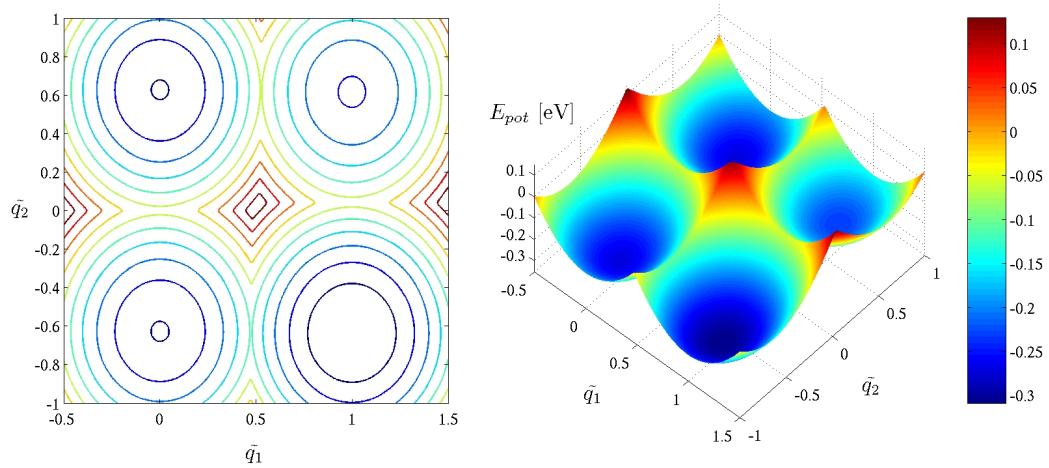


Abbildung I.1: $A = 0.5$ eV

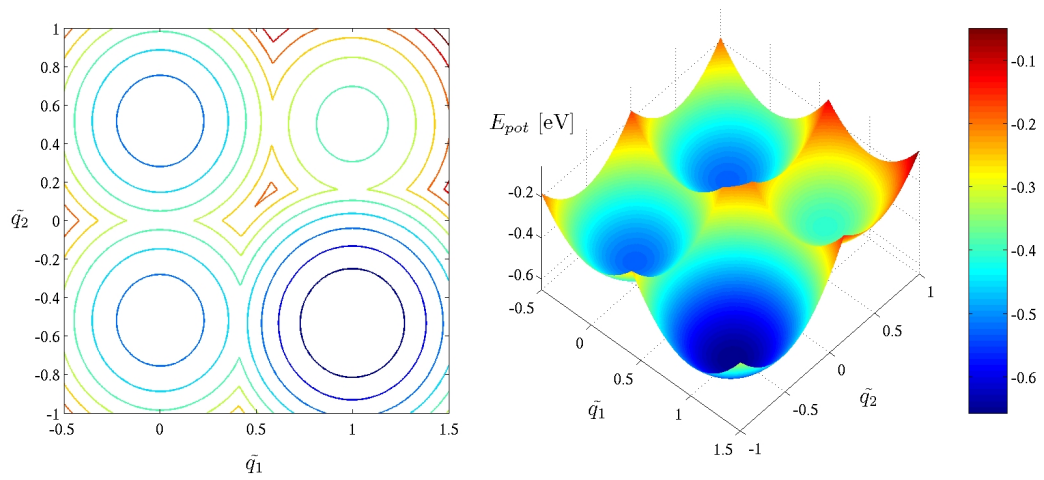


Abbildung I.2: $A = 2$ eV

J Energiehyperflächen: Variation der Asymmetrie des Protonpotentials (a)

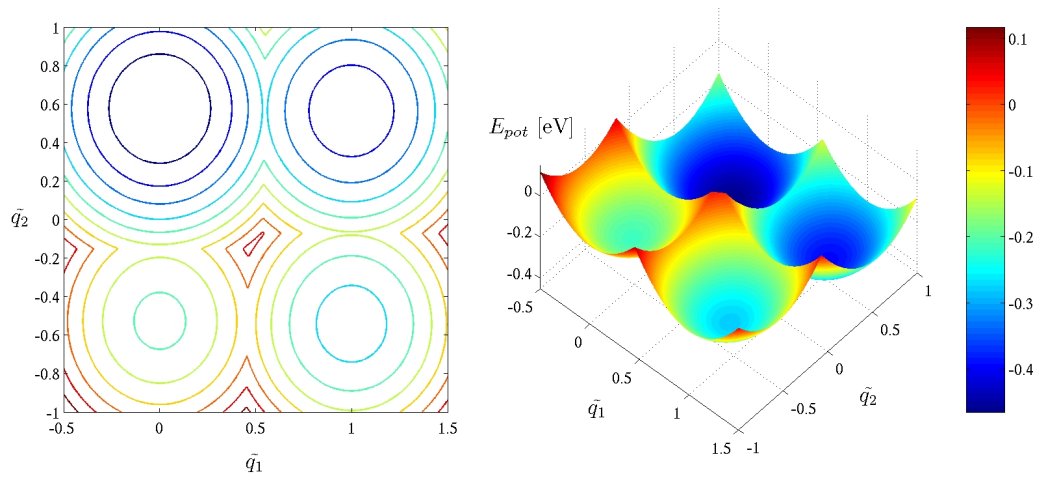


Abbildung J.1: $a = -0.15$

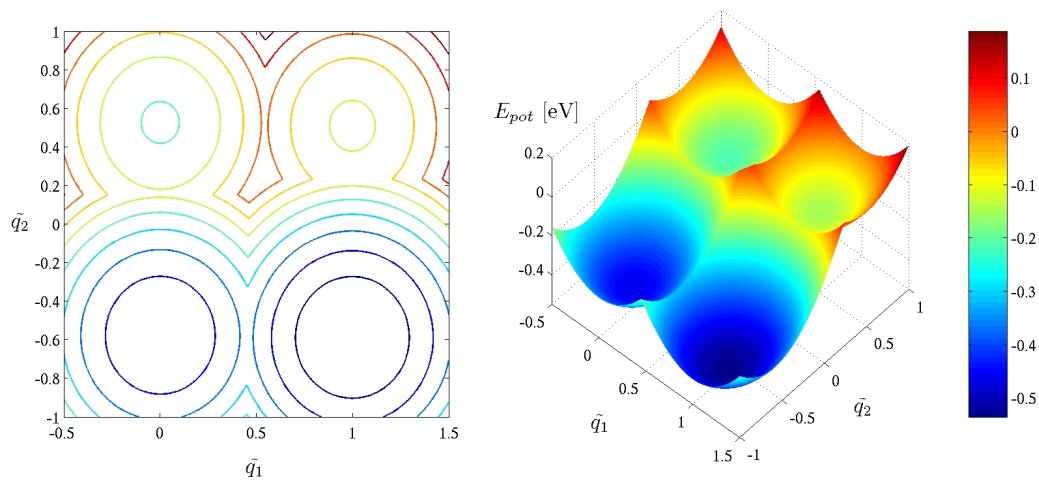


Abbildung J.2: $a = 0.15$

K Energiehyperflächen: Variation des Abstandes der Minima des Protonpotentials (s)

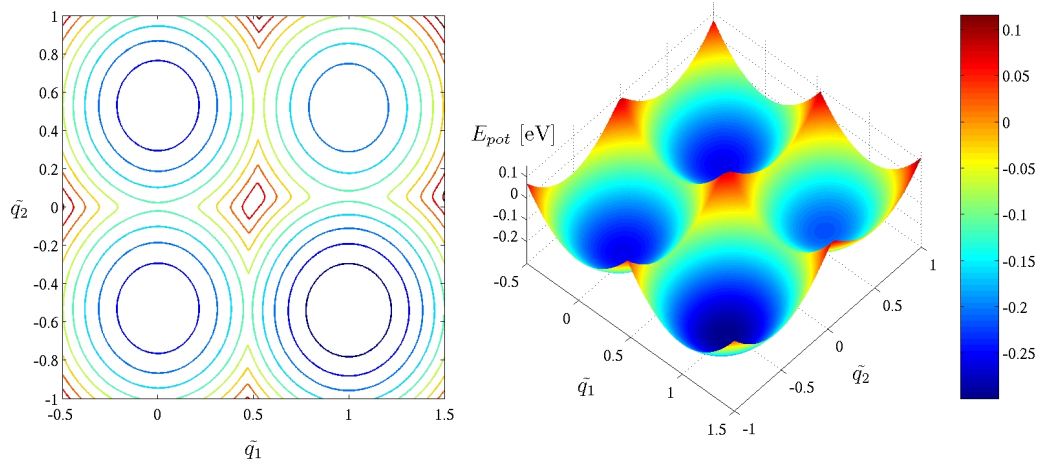


Abbildung K.1: $s = 1.50$ ($\cong 0.5 \text{ \AA}$)

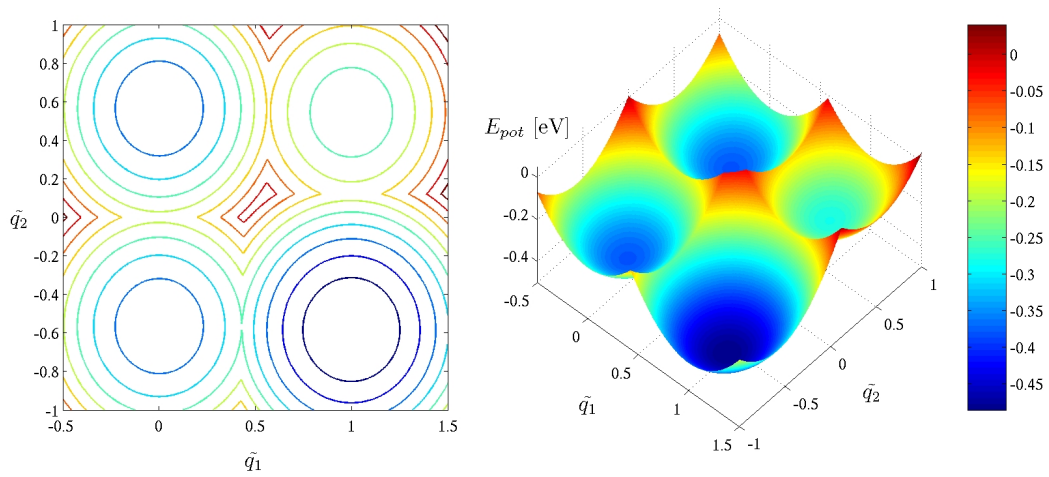


Abbildung K.2: $s = 0.62$ ($\cong 1.2 \text{ \AA}$)

L Algorithmus der Brownschen Bewegung

Für die Computersimulation eines Systems, das der Langevin-Gleichung gehorcht, eignet sich folgender Algorithmus [61]:

$$x_\nu(t + \delta t) = x_\nu(t) + c_{\nu,1} \delta t v_\nu(t) + c_{\nu,2} \delta t^2 a_\nu(t) + \delta x_\nu^G \quad (\text{L.1})$$

$$v_\nu(t + \delta t) = c_{\nu,0} v_\nu(t) + (c_{\nu,1} - c_{\nu,2}) \delta t a_\nu(t) + c_{\nu,2} \delta t a_\nu(t + \delta t) + \delta v_\nu^G \quad (\text{L.2})$$

Für jede Solvenskoordinate x_ν wird in jedem Simulationsschritt ein neuer Ort $x_\nu(t + \delta t)$ und eine neue Geschwindigkeit $v_\nu(t + \delta t)$ bestimmt. Die Beschleunigung a_ν zu einem Zeitpunkt t' läßt sich aus der potentiellen Energie E_{pot} berechnen: $a_\nu(t') = -\frac{1}{m_{eff,\nu}} \frac{\partial E_{pot}}{\partial x_\nu} \Big|_{x_\nu=x_\nu(t')}$. Bei den Simulationen wird die vorher berechnete adiabatische Energiehyperfläche eingelesen und mittels einer Interpolationsroutine die ersten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Solvenskoordinaten bestimmt. $c_{\nu,0}$, $c_{\nu,1}$ und $c_{\nu,2}$ sind numerische Koeffizienten:

$$c_{\nu,0} = e^{-\gamma_\nu \delta t} \quad (\text{L.3})$$

$$c_{\nu,1} = (\gamma_\nu \delta t)^{-1} (1 - c_{\nu,0}) \quad (\text{L.4})$$

$$c_{\nu,2} = (\gamma_\nu \delta t)^{-1} (1 - c_{\nu,1}) \quad (\text{L.5})$$

Die Fluktuationen sind durch die beiden Zufallsgrößen δx_ν^G und δv_ν^G realisiert. Sie sind als stochastische Integrale definiert:

$$\delta x_\nu^G = \int_t^{t+\delta t} \gamma_\nu^{-1} \left(1 - e^{-\gamma_\nu(t+\delta t-t')} \right) m_{eff,\nu}^{-1} f_\nu(t') dt' \quad (\text{L.6})$$

$$\delta v_\nu^G = \int_t^{t+\delta t} e^{-\gamma_\nu(t+\delta t-t')} m_{eff,\nu}^{-1} f_\nu(t') dt' \quad (\text{L.7})$$

In jedem Simulationsschritt wird ein korreliertes Paar δx_ν^G und δv_ν^G generiert. Dazu bestimmt man zwei unabhängige Zufallsvariablen ξ_1 und ξ_2 aus einer Standardnormalverteilung (Routinen aus [51]), mit denen δx_ν^G und δv_ν^G berechnet werden können:

$$\delta x_\nu^G = \sigma_{x_\nu} \xi_1 \quad (\text{L.8})$$

$$\delta v_\nu^G = \sigma_{v_\nu} \left(c_{(xv)_\nu} \xi_1 + (1 - c_{(xv)_\nu}^2)^{1/2} \xi_2 \right) \quad (\text{L.9})$$

δx_ν^G und δv_ν^G sind somit einer bivarianten Gaußverteilung entnommen, die folgende Form besitzt:

$$\rho(\delta x_\nu^G, \delta v_\nu^G) = \frac{1}{2\pi\sigma_{x_\nu}\sigma_{v_\nu} \left(1 - c_{(xv)_\nu}^2\right)^{1/2}} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2 \left(1 - c_{(xv)_\nu}^2\right)} \left(\left(\frac{\delta x_\nu^G}{\sigma_{x_\nu}}\right)^2 + \left(\frac{\delta v_\nu^G}{\sigma_{v_\nu}}\right)^2 - 2c_{(xv)_\nu} \left(\frac{\delta x_\nu^G}{\sigma_{x_\nu}}\right) \left(\frac{\delta v_\nu^G}{\sigma_{v_\nu}}\right) \right) \right\} \quad (\text{L.10})$$

mit den Varianzen σ_{x_ν} und σ_{v_ν}

$$\sigma_{x_\nu} = \sqrt{\delta t^2 \frac{k_B T}{m_{eff,\nu}} (\gamma_\nu \delta t)^{-1} (2 - (\gamma_\nu \delta t)^{-1} (3 - 4e^{-\gamma_\nu \delta t} + e^{-2\gamma_\nu \delta t}))} \quad (\text{L.11})$$

$$\sigma_{v_\nu} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_{eff,\nu}} (1 - e^{-2\gamma_\nu \delta t})} \quad (\text{L.12})$$

und dem Korrelationskoeffizienten $c_{(xv)_\nu}$

$$c_{(xv)_\nu} = (\sigma_{x_\nu}\sigma_{v_\nu})^{-1} \delta t \frac{k_B T}{m_{eff,\nu}} (\gamma_\nu \delta t)^{-1} (1 - e^{-\gamma_\nu \delta t})^2. \quad (\text{L.13})$$

Bei allen Simulationen werden die Anfangsgeschwindigkeit und -beschleunigung auf Null gesetzt. Die Zeit, die das System zur Thermalisierung benötigt, ist sehr klein gegenüber der Zeit für eine erfolgreiche Reaktion. Der Fehler, der hierbei gemacht wird, ist somit vernachlässigbar gering.

Literaturverzeichnis

- [1] A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, *Russian Journal of Electrochemistry* **39** (2003) 9.
- [2] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966.
- [3] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 679.
- [4] N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 962.
- [5] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig, 1996.
- [6] V. G. Levich in: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Hg.), *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. IXb, Academic Press, New York, 1970.
- [7] R. R. Dogonadze in: N. S. Hush (Hg.), *Reactions of Electrons at Electrodes*, Interscience, London, 1971.
- [8] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, New York, 1996.
- [9] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 2377.
- [10] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15428.
- [11] S. Hammes-Schiffer, A. Soudackov, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 4672.
- [12] S. Hammes-Schiffer, A. Soudackov, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 2385.
- [13] S. Hammes-Schiffer, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 273.
- [14] S. Hammes-Schiffer, H. Decornez, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 9370.
- [15] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [16] D. M. Newns, *Phys. Rev.* **178** (1969) 1123.
- [17] J.P. Muscat, D. N. Newns, *Progr. Surf. Sci.* **9** (1978) 1.
- [18] A. M. Kuznetsov, *Charge transfer in physics, chemistry and biology*, Gordon and Breach, 1995.
- [19] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.* **204** (1986) 31.
- [20] W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* **237** (1995) 152.

- [21] W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2329.
- [22] M. T. M. Koper, W. Schmickler in: J. Lipkowski, P. N. Ross (Hg.), *Frontiers of Electrochemistry*, VCH Publishers, 1998.
- [23] U. Scherz, *Quantenmechanik: Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper*, Teubner, Stuttgart, 1999.
- [24] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey et al., *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987) 1.
- [25] W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2329.
- [26] S. Tanaka, C.-P. Hsu, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 11117.
- [27] W. Schmickler, S. Frank in: Bard, Stratmann (Hg.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. II, Wiley-VCH, 2002.
- [28] J. Brickmann, H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **23a** (1967) 11.
- [29] J. Brickmann, H. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 1608.
- [30] J. Brickmann, *Berich. Bunsen Gesell.* **74** (1970) 331.
- [31] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, 2. Auflage, Academic Press, London, 1993.
- [32] W. Schmickler, J. Mohr, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 2867.
- [33] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 251.
- [34] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 875.
- [35] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 107.
- [36] N. B. Slater, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1256.
- [37] N. B. Slater, *Theory of Unimolecular Reactions*, Cornell University, Ithaca, New York, 1959.
- [38] G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957) 121.
- [39] R. F. Grote, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4465.
- [40] H. A. Kramers, *Physica* **7** (1940) 284.
- [41] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland, Amsterdam, 1981.
- [42] J. Schneider, *Zur Lösung der Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung eines nichtlinearen, periodisch getriebenen Oszillators im regulären und chaotischen Lösungsbereich*, Universität Ulm, Diplomarbeit 1992.

- [43] J. S. Langer, *Ann. Phys.* **54** (1969) 258.
- [44] A. M. Berezhkovskii, V. Y. Zitserman, A. Polimeno, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6342.
- [45] J. Mohr, W. Schmickler, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 1051.
- [46] S. M. Kast, K. Nicklas, H. J. Bär, J. Brickmann, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 566.
- [47] S. M. Kast, J. Brickmann, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 3732.
- [48] A. M. Kuznetsov, W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* **327** (2000) 314.
- [49] M. D. Feit, J. A. Fleck, A. Steiger, *J. Comp. Phys.* **47** (1982) 412.
- [50] A. Bringer, J. Harris in: *Computersimulation in der Physik*, hrsg. von der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich, 1989, S. 26.1-26.14.
- [51] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical recipes in Fortran*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [52] T. Butz, *Fouriertransformation für Fußgänger*, 3. Auflage, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2003.
- [53] L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **49** (1980) 295.
- [54] R. J. D. Miller et al, *Surface Electron Transfer Processes*, VCH Publishers, New York, 1995.
- [55] D. F. Calef, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3387.
- [56] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Oxford, Pergamon, 1965.
- [57] C. Zener, *Proc. Roy. Soc.* **137** (1932) 696.
- [58] W. Schmickler, *Condens. Matter Phys.* **4** (2001) 773.
- [59] W. Schmickler, A. Ignaczak, *Chem. Phys.* **278** (2002) 147.
- [60] R. F. Grotes, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 2715.
- [61] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- [62] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

Danksagung

Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Schmickler, der mir ein sehr interessantes und herausforderndes Thema überlassen und mich während der Erstellung dieser Arbeit sehr gut betreut hat. Er war jederzeit zu Diskussionen bereit und ließ mir aber auch genügend Freiraum zu eigenem wissenschaftlichen Forschen.

Vielen Dank an Herr Prof. Dr. Taubmann für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Herzlicher Dank gilt auch allen Abteilungsmitgliedern für fachliche Diskussionen, Hilfestellungen bei diversen Computerproblemen, und nicht zuletzt für die immer nette und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, auf deren Unterstützung und Hilfe ich immer zählen konnte, möchte ich mich herzlich bedanken.

Ich danke dem Fonds der chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums.

Erklärung

Ich versichere hiermit, daß ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ulm, Dezember 2005

Jens Grimminger

Lebenslauf

Persönliche Daten

- Jens Klaus Grimminger
Guterstr. 12
89250 Senden
- geboren am 31.07.1977 in Ulm
- Familienstand: ledig

Schulbildung

- 1984 - 1988: Grundschule Wullenstetten
- 1988 - 1997: Illertal Gymnasium Vöhringen
- 1997: Allgemeine Hochschulreife, Note 1.1

Zivildienst

- 1997 - 1998: Zivildienst bei der katholischen Sozialstation in Senden

Hochschulbildung

- 1998 - 2002: Chemiestudium an der Universität Ulm
- 25.08.2000: Diplomvorprüfung, Note „sehr gut“
- 2002 - 2003: Diplomarbeit in der Abteilung Elektrochemie unter der Leitung von Prof. Dr. Schmickler; Thema: „Stochastik von elektrochemischen Reaktionen“, Note 1.0
- 20.06.2003 Diplom Chemie, Note „mit Auszeichnung“
- Promotionsstipendium des „Fonds der Chemischen Industrie“
- 2003 - 2005: Promotion an der Universität Ulm in der Abteilung Theoretische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Schmickler; Thema: „Ein Modell für gekoppelten Elektronen- und Protonentransfer an Metallelektroden“

Berufliche Tätigkeiten

- ab Oktober 2005: Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung in Ulm