Aspekte der Wasserstoffentwicklungsreaktion an Galliumarsenidelektroden. Quantenchemische Untersuchungen.

A. Hofmann und C. Engler

Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig, Linnéstraße 2, D-04103 Leipzig

Grundlegende Teilschritte der Wasserstoffentwicklungsreaktion an Elektroden sind die Volmer- und Heyrovsky-Reaktion. Beide Reaktionen lassen sich mit einem Mechanismus formulieren, der entweder über H_{ad}- oder OH_{ad}-Spezies verläuft. Eine detaillierte Aufklärung des Mechanismus erfordert Experiment, dynamische Simulation und quantenchemische Untersuchung.
Es werden Ergebnisse auf *ab initio* Hartree-Fock Niveau im Rahmen eines molekularen Clustermodells für verschiedene GaAs-Oberflächen vorgestellt, die den Reaktionsablauf einzelner Teilschritte entlang beschränkter Reaktionswege der Volmer- bzw. Heyrovsky-Sequenz zeigen. Anhand von Aktivierungsbarriere und Stabilitäten einzelner Intermediate werden Reaktionsmodelle gegeneinander abgewogen.
Mit Hilfe eines mit Dichtefunktionalen behandelten Superzellenansatzes werden zusätzlich einige Adsorbate unter Einfluß periodischer Randbedingungen vorgestellt und mit Ergebnissen aus dem Clustermodell verglichen.
Die Autoren danken dem Graduiertenkolleg „Physikalische Chemie der Grenzflächen“ für die finanzielle Unterstützung des Projektes.