

**Quantenchemische Untersuchungen von
Photokatalysatoren auf der Basis binärer und ternärer
Übergangsmetallverbindungen**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Tobit R. Esch
aus
Köln

Bonn, Mai 2016

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Professor Dr. Thomas Bredow
 2. Gutachter: Professorin Dr. Barbara Kirchner
- Tag der Promotion: 21.07.2016
Erscheinungsjahr: 2016

Vielleicht bin ich wie ein guter Wein und muss noch reifen

Just Johnny 08.01.2016

Danksagung

Diese Arbeit widme ich meiner Familie.

Mein erster Dank gilt Herrn Professor Dr. Thomas Bredow, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen und mir stets hilfreich zur Seite stand.

Frau Professorin Dr. Barbara Kirchner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Danken möchte ich meiner Familie, meiner Frau Simone und meinem Sohn Lukas, die mir gerade in der Endphase dieser Arbeit die nötige Ruhe und Kraft gaben. Meinen Eltern Günter und Ursula, sowie meinen Geschwistern Esther und Jona und meinen Großmüttern Margret und Marianne gilt ebenfalls ein herzlicher Dank.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Simone, meiner Mutter Ursula, meinem Bruder Jona und meinen Arbeitskollegen Manuel und Jandro für das Gegenlesen meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Freunden die mich durch das Studium begleitet haben. Insbesondere Sabrina H., Jan, Julian, Alexander W., Andreas, Bettina, Tim, Alexander S., Pia, Jandro, Anton, Bernhard, Sabrina D., Sabrina G. und Verna.

Ohne euch hätte ich das Studium nicht überstanden.

Ebenso gilt mein Dank dem gesamten Arbeitskreis der Arbeitsgruppe Bredow für die freundliche Atmosphäre und stetige Hilfsbereitschaft.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die absoluten Bandlagen von verschiedenen niedrigindizierten Oberflächen der Systeme TiO_2 , TaON und Ta_3N_5 mittels DFT-Methoden berechnet. Dabei wurden folgende Funktionale verwendet: PBE, PBE0, PW1PW, HSE06 und HISS. Bis auf das HISS-Funktional wurde zusätzlich die Auswirkung einer Dispersionskorrektur berücksichtigt. Für die Berechnungen wurde das CRYSTAL-Programmpaket verwendet. Die Bandlagen relativ zum Vakuumreferenzniveau für die freien Oberflächen wurden experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Adsorption von intakten und dissoziierten Wassermolekülen auf ausgewählten Oberflächen untersucht. Durch den Vergleich mit experimentellen und theoretischen Arbeiten wurde eine geeignete Methode und Vorgehensweise für die Vorhersage der photokatalytischen Aktivität dieser Oberflächen gefunden.

Zu den Vorarbeiten für diese Untersuchungen gehörte die Berechnung energetischer und struktureller Eigenschaften der betrachteten Oberflächen. Neben der erstmaligen systematischen Untersuchung der niedrigindizierten Oberflächen von TaON und Ta_3N_5 wurde auch eine hypothetische Inversion der Anionenpositionen bei TaON untersucht. Ebenfalls wurde für alle Oberflächen das Konvergenzverhalten von Oberflächenenergie, Relaxation und der Bandpositionen in Abhängigkeit von der Schichtanzahl untersucht.

Abschließend wurde Magnesiumperoxid als binäres Hauptgruppenmetalloxid untersucht, da es bei der elektrochemischen Sauerstoffreduktion auf den Kathodenoberflächen von Mg-Luft-Batterien eine Rolle spielt. Zuvor wurden umfangreiche Methoden- und Basissatztests an der Referenzverbindung MgO durchgeführt, um die Verlässlichkeit der verwendeten Methoden zu prüfen. MgO und MgO_2 wurden insgesamt mit sieben verschiedenen Methoden untersucht. Erstmals wurden zwei niedrigindizierte Oberflächen von MgO_2 , (001) und (011), strukturell und elektronisch charakterisiert. Für die (001)-Oberfläche wurden die Bindungsenergien neutraler Sauerstoffdefekte berechnet und mit denen der (001)-Oberfläche von MgO verglichen.

Publikationsliste

T. R. Esch, I. Gadaczek, and T. Bredow. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase—A comparative DFT study. *Appl. Surf. Sci.*, 288:275–287, 2014

T. R. Esch, J. Vidic, and T. Bredow. TaON surface energetics and optical spectra. *Phys. Status Solidi*, 8(6):587–591, 2014

T. R. Esch and T. Bredow. Bulk and surface properties of magnesium peroxide MgO_2 (submitted). 2016

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Einleitung | 5 |
| 2.2 | Dichtefunktionaltheorie | 6 |
| 2.3 | Ansätze zur Berechnung von E_{xc} | 7 |
| 2.4 | Festkörpertheorie | 11 |
| 2.5 | Oberflächenmodelle | 14 |
| 2.6 | Photokatalytische Wasserspaltung | 15 |
| 2.7 | Technische Details der Berechnungen | 17 |
| 3 | Titandioxid (TiO₂) Rutil | 19 |
| 3.1 | Einleitung | 19 |
| 3.2 | Basissätze | 20 |
| 3.3 | Festkörpereigenschaften | 21 |
| 3.4 | Oberflächeneigenschaften | 24 |
| 3.4.1 | Basissatz-Superpositionsfehler | 27 |
| 3.5 | Bandlagen | 28 |
| 3.5.1 | Einfluss der Wasseradsorption | 34 |
| 3.6 | Zusammenfassung und Fazit | 40 |
| 4 | Tantaloxidnitrid (TaON) und Tantalnitrid (Ta₃N₅) | 43 |
| 4.1 | Einleitung und Motivation | 43 |
| 4.2 | Basissätze und Voruntersuchungen | 43 |
| 4.3 | TaON | 44 |
| 4.3.1 | Festkörpereigenschaften | 45 |
| 4.3.2 | Oberflächeneigenschaften | 48 |
| 4.3.3 | Zwischenfazit | 55 |
| 4.4 | Ta ₃ N ₅ | 57 |
| 4.4.1 | Einleitung | 57 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4.2 | Festkörpereigenschaften | 57 |
| 4.4.3 | Oberflächeneigenschaften | 59 |
| 4.4.4 | Zwischenfazit | 64 |
| 4.5 | Zusammenfassung und Fazit | 65 |
| 5 | Magnesiumoxid (MgO) und Magnesiumperoxid (MgO₂) | 67 |
| 5.1 | Einleitung und Motivation | 67 |
| 5.2 | Basissätze und Voruntersuchungen | 68 |
| 5.2.1 | Magnesiumoxid (MgO) | 68 |
| 5.2.2 | Magnesium Metall | 68 |
| 5.2.3 | Zwischenfazit | 69 |
| 5.2.4 | Thermodynamik | 71 |
| 5.3 | Magnesiumoxid (MgO) | 75 |
| 5.3.1 | Festkörper | 75 |
| 5.3.2 | Oberflächeneigenschaften | 78 |
| 5.4 | Magnesiumperoxid (MgO ₂) | 82 |
| 5.4.1 | Festkörpereigenschaften | 82 |
| 5.4.2 | Oberflächeneigenschaften | 85 |
| 5.5 | Zusammenfassung und Fazit | 90 |
| 6 | Fazit und Ausblick | 91 |
| | Literaturverzeichnis | 95 |
| A | verwendete Basissätze | 110 |
| B | Titandioxid | 125 |
| B.1 | Oberflächenrelaxation | 125 |
| B.2 | Bandlagen | 127 |
| C | MgO_x | 131 |
| C.1 | MgO | 131 |
| D | TaON | 132 |

Kapitel 1

Einleitung

Ich würde mein Geld auf die Sonne und die Solartechnik setzen.

Was für eine Energiequelle!

Thomas Alva Edison

Mit der Sonne steht der Menschheit eine fast unbegrenzte und klimafreundliche Energiequelle zur Verfügung. Doch trotz gewaltiger Anstrengungen liegt der Anteil der Sonnenenergie an der gesamten Energieproduktion weltweit noch im einstelligen Prozentbereich. Auch andere vielversprechende und umweltfreundliche Energiequellen, wie zum Beispiel die Windenergie, spielen in unserem heutigen Energiemix eine ähnlich untergeordnete Rolle. Für eine erfolgreiche Abkehr von begrenzten fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdgas oder Erdöl muss deshalb in allen Bereichen der erneuerbaren Energien ein technologischer Fortschritt erzielt werden. Besonders die nicht ständige Verfügbarkeit der erneuerbaren Energien verursacht durch Windstille, Nacht oder Wolken stellt ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Erst durch die Speicherung der gewonnenen Energie würde eine energetische Versorgung rund um die Uhr sichergestellt werden.

Eine mögliche Speicherung der Energie besteht in der Elektrolyse von Wasser, bei der durch die Wasserspaltung Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt werden. Beide können getrennt aufgefangen, gelagert und bei Bedarf mit Hilfe einer Brennstoffzelle wieder in Strom umgewandelt werden. Alternativ kann mit einem Knallgasgemisch auch ein Verbrennungsmotor betrieben werden.

Die Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff lässt sich auch ohne den Umweg über die Elektrolyse direkt mit Sonnenlicht bewerkstelligen. 1972 wurde erstmals die photokatalytische Wasserspaltung an Titandioxidpartikeln beobachtet, die seitdem ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld darstellt. Bis jetzt konnte jedoch noch kein Material für den langfristigen und produktiven Einsatz gefunden werden, da der komplexe Prozess der photokatalytischen Wasserspaltung noch nicht in allen Facetten verstanden wurde.

Diese Doktorarbeit soll einen Teil zu diesem Verständnis beitragen. Vor diesem Hintergrund werden drei vielversprechende Materialien, Titandioxid (TiO_2) selbst, Tantaloxidnitrid (TaON) und Tantalnitrid (Ta_3N_5) untersucht. Da die Katalyse eine Oberflächenreaktion ist, liegt der Fokus auf der Beschreibung von einzelnen definierten Oberflächen. Für die Überprüfung der Eignung der Oberflächen zur photokatalytischen Wasserspaltung werden theoretische Modelle entwickelt und durch Vergleich der erhaltenen Resultate mit experimentellen Daten validiert, um daraus eine theoretische Vorgehensweise für die Suche nach neuen Materialien abzuleiten. Durch den Vergleich mehrerer Methoden wird auch geprüft, welche quantenchemische Ansätze für die Modellierung am besten geeignet sind.

Die Beschreibung der Eigenschaften der Materialien erfolgt durch quantenmechanische Methoden, deren Grundlage die Schrödingergleichung ist. Den de facto Standard der modernen Quantenchemie stellt die Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) dar. Die Einführung von periodischen Randbedingungen ermöglicht die Berechnung von dreidimensionalen Festkörpern und zweidimensionalen Oberflächen. Die in dieser Arbeit entwickelten Oberflächenmodelle werden aus den Festkörperstrukturen der entsprechenden Systeme gewonnen. Deswegen muss eine hohe Genauigkeit bei der Berechnung der Strukturen erzielt werden, die durch einen Vergleich der berechneten Gitterparameter, Atompositionen und Bandlücken mit experimentellen Werten evaluiert wird. Bei den berechneten Oberflächen stellt neben der Oberflächenenergie auch die Relaxation der Atome ein relevantes Konvergenzkriterium dar. Zusätzlich werden in dieser Arbeit die Bandlagen der Oberflächen relativ zum Vakuumniveau und zur Wasserstoffelektrode und die Bandlücken soweit wie möglich mit experimentellen Daten verglichen, um die Güte der verwendeten Methoden zu bestimmen.

Neben der Speicherung der Sonnenenergie durch Wasserstoff und Sauerstoff gibt es auch andere Möglichkeiten der Speicherung in Form von chemischer Energie. Die Speicherung von Energie in Akkumulatoren geht bis in das Jahr 1803 zurück, in dem J. W. Ritter die erste Vorform eines Akkumulators entwickelte. Die heute verbreitetsten Formen sind die Lithium-Ionen-Akkumulatoren, in denen sich aber trotz vieler Fortschritte in den letzten Jahren nur vergleichsweise geringe Mengen an Energie praktikabel speichern lassen. Ein möglicher Kandidat als zukünftiges Hochenergiespeichersystem ist der Magnesium-Luft-Akkumulator, doch bevor dieser eingesetzt werden kann, gilt es eine Reihe von Problemen zu lösen und Fragestellungen zu klären. In dieser Arbeit wird Magnesiumdioxid untersucht, das im Verdacht steht, eine Passivierungsschicht auf der Kathode zu bilden, die zu einem Leistungsverlust des Akkumulators führt. Hierzu soll neben den strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften der Oberflächen auch die Bildung von Sauerstoffdefekten untersucht werden.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 beinhaltet eine Zusammenfassung des theoretischen Hintergrunds dieser Arbeit und der verwendeten Methoden. In Kapitel 3 wird Titandioxid als Referenzsystem für die Bandlagenbestimmung von ausgewählten Oberflächen untersucht. Diese Erkenntnisse fließen bei der Untersuchung von TaON und Ta₃N₅, vielversprechenden Katalysatormaterialien, in Kapitel 4 mit ein. Kapitel 5 beschäftigt sich mit Magnesiumperoxid, das in der Magnesium-Luft-Batterie nachgewiesen wurde. Die verwendeten Methoden werden an dem bekannten System Magnesiumoxid getestet. Die Arbeit schließt mit Kapitel 6, einer Zusammenfassung und möglichen Perspektiven für zukünftige Forschungen in diesen Gebieten ab.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Einleitung

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Techniken.

Die Quantenchemie wurde 1926 mit einer Veröffentlichung von E. Schrödinger und der nach ihm benannten Schrödingergleichung begründet [4]. 1927 vereinfachten M. Born und J. R. Oppenheimer diese Eigenwertgleichung [5]. Ihre Idee bestand darin, die Elektronen- und Kernbewegungen getrennt voneinander zu betrachten, da der große Masseunterschied zwischen den Atomkernen und Elektronen dazu führt, dass die Bewegungen auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Im Vergleich zu den Elektronen bewegen sich die Kerne sehr langsam, deswegen können die Kernbewegungen vernachlässigt werden. Dadurch ergibt sich, für ein definiertes System, ein konstantes Kern-Kern-Potential und der Wegfall der kinetischen Energie der Kerne. 1928 veröffentlichte D. R. Hartree das Self Consistent Field-Verfahren (SCF) und damit auch eine Möglichkeit, Mehrelektronen-Systeme zu berechnen [6]. Die von Schrödinger eingeführte Wellenfunktion Ψ_{ges} wird dazu als Produkt von Einelektronenorbitalen ψ_n beschrieben. Die weiterführenden Arbeiten von V. A. Fock [7] und J. C. Slater [8] begründeten die Hartree-Fock-Methode. Dabei wird eine Slaterdeterminante für die Beschreibung der Wellenfunktion verwendet. Die Slaterdeterminante wird aus Spinorbitalen φ_k der Elektronen gebildet, die sich wiederum aus den Spinfunktionen (α , β) und den Raumorbitalen ϕ_k zusammensetzen. Die Raumorbitale lassen sich aus bekannten Basisfunktionen χ_μ entwickeln. Dies wird lineare Kombination von Atomorbitalen (engl. linear combination of atomic orbitals, LCAO) genannt und wurde 1951 von C. C. J. Roothaan [9] und G. G. Hall [10] eingeführt.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Ein Nachteil der Hartree-Fock-Methode ist die Vernachlässigung der Korrelation zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins. Dadurch werden insbesondere thermodynamische Eigenschaften nur sehr ungenau berechnet. Post-Hartree-Fock-Methoden, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen sind mit einem deutlich höheren Rechenaufwand verbunden und stehen zudem für periodische Systeme nur begrenzt zur Verfügung. Aus diesem Grund hat sich in den letzten Jahrzehnten die Dichtefunktionaltheorie (engl. Density functional theory, DFT) als de facto Standard in der Quantenchemie etabliert. Die grundlegenden Arbeiten für die auch in dieser Arbeit verwendeten DFT wurden 1964 von P. Hohenberg und W. Kohn [11] durchgeführt. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass es eine eindeutige Beziehung zwischen der Elektronendichte des Grundzustands $\rho_0(r)$ eines Systems und der Grundzustandsenergie E_0 gibt.

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (2.1)$$

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass sich das Variationsprinzip nach J. W. S. Rayleigh und W. Ritz [12, 13] auch auf das erste Hohenberg-Kohn-Theorem anwenden lässt. Das heißt, dass die Grundzustandsdichte ρ_0 die niedrigste Energie E_0 besitzt.

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_{test}] \quad (2.2)$$

Anders ausgedrückt würde mit der exakten Elektronendichte die exakte Energie erhalten wenn das exakte Dichtefunktional bekannt wäre. Jede Änderung der Elektronendichte, ausgehend von der Startdichte, die zu einer Erniedrigung der Energie führt, ist demnach eine Verbesserung der approximierten Elektronendichte.

Leider ist die exakte Elektronendichte sowie die exakte Beziehung zwischen Elektronendichte und Energie nicht bekannt. In der Folge wurden Funktionale entwickelt die bestimmte Eigenschaften des exakten Funktionals reproduzieren. Angewendet auf die Elektronendichte eines Systems ergibt sich die Energie des Systems zu:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{eK}[\rho] \quad (2.3)$$

$E_{eK}[\rho]$ ist die systemspezifische Energie zwischen Kernen und Elektronen, die sich klassisch berechnen lässt. Die Funktionale für die kinetische Energie der Elektronen $T[\rho]$ und für die Wechselwirkung der Elektronen untereinander $E_{ee}[\rho]$ sind nicht bekannt.

Die Wechselwirkung der Elektronen lässt sich aber in zwei weitere Terme zerlegen:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{Rest}[\rho] \quad (2.4)$$

$J[\rho]$ ist der klassische Coulomb-Term für die Elektron-Elektron-Abstoßung und $E_{Rest}[\rho]$

beinhaltet alle übrigen Beiträge.

Ein wichtiger Schritt für die breite Anwendung der Dichtefunktionaltheorie war die Einführung von Orbitalen durch W. Kohn und L. C. Sham (KS) [14]. Sie erkannten, dass der größte Fehler in der Berechnung der kinetischen Energie der Elektronen lag. Als Lösung schlugen sie vor, die kinetische Energie in zwei Beträge aufzuteilen.

$$T[\rho] = T_{KS}[\rho] + \Delta T[\rho] \quad (2.5)$$

$\Delta T[\rho]$ ist der weiterhin unbekannte Teil, während der kinetische Term $T_{KS}[\rho]$ analog zur Hartree-Fock-Theorie als kinetische Energie nicht wechselwirkender Teilchen beschrieben werden kann:

$$T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (2.6)$$

Dabei sind ϕ_i^{KS} die Kohn-Sham-Wellenfunktionen. $\Delta T[\rho]$ wird mit $E_{Rest}[\rho]$ im Austausch-Korrelations-Term (E_{xc}) (von engl. Exchange-Correlation) zusammengefasst, der die fehlenden Beiträge zur exakten Energie darstellt. Dabei wird angenommen, dass sich die Elektronendichte im Vergleich zum Referenzsystem nicht wechselwirkender Elektronen nicht ändert. Damit ergibt sich die Gesamtenergie zu:

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{eK}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

Der Austausch-Korrelations-Term lässt sich weiter in einen Austauschterm E_x und einen Korrelationsterm E_c aufspalten.

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.8)$$

2.3 Ansätze zur Berechnung von E_{xc}

Die zur exakten Energie fehlende Differenz wird als Austausch-Korrelations-Term (E_{xc}) bezeichnet. Für die Berechnung des Austausch-Korrelations-Term werden viele verschiedene Ansätze verfolgt. Im folgenden wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden eingegangen.

DFT-Methoden lassen sich nicht systematisch verbessern, aber in eine Hierarchie einordnen. Perdew wählte 2001 ein fünfstufiges System, um die Funktionale zu kategorisieren [15]. Umgangssprachlich wurde daraus der biblische Begriff der Jakobsleiter, um die “Hartree-Hölle” und den “Himmel der chemischen Genauigkeit” zu verbinden. Auf der untersten bzw. nullten Stufe, der “Hartree-Hölle” wird jedweder Austausch vernachlässigt.

Lokale Dichte-Näherung (LDA)

Die erste Stufe entspricht den lokalen Dichte-Näherungen (engl. local density approximation, LDA). Dabei wird der Austausch-Korrelations-Term wie folgt beschrieben:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) \, dr \quad (2.9)$$

Das System wird in infinitesimale Volumenelemente zerlegt, in denen jeweils die Elektronendichte konstant ist. Die Austausch-Korrelations-Energie ist das Integral über das Volumen, wobei die Elektronendichte des homogenen Elektronengases verwendet wird. In der Praxis werden der Austausch- und der Korrelationsterm separat berechnet. Der exakte analytische Ausdruck für die Austauschenergie ist bekannt als:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \, d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Der Korrelationsterm ist nicht analytisch bekannt. Er wird aus einer Anpassung an Quanten-Monte-Carlo-Berechnung (QMC) von Gell-Man, Brückner, Ceperly und Alden erhalten.

Moderne LDA-Funktionale wie PW86 [16, 17] sind vom Prinzip her gleich aufgebaut und unterscheiden sich nur geringfügig in der Art und Weise der Anpassung an die QMC-Berechnungen.

Trotz der drastischen Näherung der homogenen Elektronendichte liefern LDA-Funktionale auch in Systemen mit inhomogenen Dichteverteilungen überraschend gute Ergebnisse. Ein Teil des Erfolges ist auf eine sehr gute Fehlerkompensation zurückzuführen [18–21]. Zumeist wird die Korrelationsenergie unter- und die Austauschenergie überschätzt. Dennoch überschätzen LDA-Funktionale die Bindungsenergien um bis zu 20% und unterschätzen die Gitterparameter um bis zu 3% [22–24]. Aus diesem Grund werden reine LDA-Funktionale nur noch selten eingesetzt.

Gradienten-Korrigierte-Funktionale (GGA)

Die Weiterentwicklung von LDA-Funktionalen und damit die zweite Stufe der Jakobsleiter stellen sogenannte Gradienten-korrigierte-Funktionale (engl. generalized gradient approximation, GGA) dar. Wie der Name schon andeutet, wird der Gradient der Elektronendichte ($\nabla\rho(r)$) berücksichtigt. So ergibt sich E_x^{GGA} zu:

$$E_x^{GGA}[\rho] = \epsilon_x^{LDA} F(s) \quad (2.11)$$

$F(s)$ ist ein Skalierungsfaktor, der je nach GGA-Funktional unterschiedlich angesetzt wird, s ist ein dimensionsloser, skaliertes Dichtegradient.

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3}} \quad (2.12)$$

Für das PWGGA- und das PBE-Funktional lautet $F(s)$ wie folgt:

$$F(s)^{PWGGA} = \frac{1 + 0.19645 s \sinh^{-1}(7.7956 s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100 s^2}) s^2}{1 + 0.19645 s \sinh^{-1}(7.7956 s) + 0.004 s^4} \quad (2.13)$$

$$F(s)^{PBE} = 1 + \lambda - \frac{\lambda}{(1 + \mu s^2/\lambda)} \quad (2.14)$$

λ und μ sind Anpassungsparameter. Die Korrelationsterme sowohl von PBE [25] als auch von PWGGA [26–28] sind ebenfalls Funktionen von s .

meta-GGAs

Die dritte Stufe der Jakobsleiter entspricht den sogenannten meta-GGAs. Diese nutzen die zweiten Ableitungen der Elektronendichte, in der Praxis häufig alternativ die kinetische-Orbital-Energie-Dichte τ .

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

Gerade bei Gas-Phasen-Studien von Molekülen zeigen meta-GGA-Funktionale wie TPSS [29] eine deutliche Verbesserung gegenüber LDA- und GGA-Funktionalen.

Hybrid-Funktionale

Die vierte Generation an Funktionalen bzw. die vierte Stufe der Jakobsleiter sind die Hybrid-Funktionale. Sie stellen eine Erweiterung der GGA-Funktionale um einen Beitrag des 'exakten Austauschs' aus der Hartree-Fock (HF)-Theorie dar. Die Austausch-Korrelations-Energie wird wie folgt beschrieben:

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + \alpha(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) + E_c^{GGA} \quad (2.16)$$

Durch die Wahl des GGA-Funktionalen und des Parameters α zwischen 0 und 1 unterscheiden sich die Hybrid-Funktionale. Das PBE0-Funktional verwendet das PBE-Funktional und einen HF-Anteil von 25% ($\alpha = 0.25$). Der Wert wurde aus störungstheoretischen Überlegungen erhalten [30,31]. Das PW1PW-Funktional verwendet als Basis das PWGGA-Funktional und 20% HF-Anteil ($\alpha = 0.2$) [32, 33].

Zur besseren Beschreibung der lang- und kurzreichweitigen (LR/KR) Austauschenergie spalteten Heyd, Scuseria und Ernzerhof (HSE) diese in zwei Teile auf [34]. Die Funktion erf

ist hier die Fehlerfunktion (engl. error function, erf).

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r_{12}}}_{\text{KR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r_{12}}}_{\text{LR}} \quad (2.17)$$

ω ist ein für das Funktional angepasster Parameter und r_{12} der Elektron-Elektron-Abstand. Das ursprüngliche HSE-Funktional (HSE03) wurde 2006 weiterentwickelt bzw. ein besserer Wert für ω gefunden. Das Funktional mit dem neuen Parameter ist als HSE06-Funktional bekannt, ω ist hier 0.11 [35].

Durch die Separation der lang- und kurzreichweitigen Wechselwirkungen ergibt sich die Austausch-Korrelationsenergie von HSE zu:

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,KR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,KR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.18)$$

Das HSE-Funktional basiert wie das PBE0-Funktional auf PBE mit einem HF-Anteil von 25% ($\alpha=0.25$). Für das HSE06-Funktional wurde der Wert von ω zu 0.11 bestimmt.

Die Separation in lang- und kurzreichweitige Energien ist eine von vielen Möglichkeiten zur verbesserten Beschreibung der Energie. Das 2007 von Henderson, Izmaylov, Scuseria und Savin veröffentlichte HISS-Funktional berücksichtigt zusätzlich auch mittelreichweitige Energien [36, 37].

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega_{KR} r)}{r_{12}}}_{\text{KR}} + \underbrace{\frac{(1 - \text{erf}(\omega_{LR} r)) - (1 - \text{erf}(\omega_{KR} r))}{r_{12}}}_{\text{MR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{LR} r)}{r_{12}}}_{\text{LR}} \quad (2.19)$$

Hier wird explizit zwischen den Korrekturtermen für langreichweitige (ω_{LR}) und kurzreichweitige (ω_{KR}) Energien unterschieden. Die Werte für die mittelreichweitigen Energien ergeben sich aus den beiden Werten. Ebenfalls basierend auf dem PBE-Funktional lautet der Ausdruck der Austausch-Korrelationsenergie für das HISS-Funktional:

$$E_{xc}^{HISS} = E_x^{PBE,KR}(\omega) + \frac{2}{5} E_x^{PBE,MR} + \frac{3}{5} E_x^{HF,MR} + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.20)$$

Besonders ist hier, dass die 'exakte Austauschenergie' aus dem HF-Anteil nur für die mittelreichweitigen Kräfte verwendet wird. Ein bekannter Nachteil des Funktionals ist die Überschätzung der Bandlücke bei Halbleitern mit einer kleinen Bandlücke. Für Systeme mit einer großen Bandlücke, wie z.B. MgO, wird die Bandlücke aber besonders gut beschrieben [38].

Doppelhybride

Die fünfte Stufe der Jakobsleiter wird von den Doppelhybriden erreicht. Dabei werden zur Beschreibung des Korrelationsterms zusätzliche Terme aus der Störungstheorie zweiter Ord-

nung (engl. Perturbation Theory second order, PT2) verwendet und ebenfalls unbesetzte KS-Orbitale in den Berechnungen berücksichtigt. 2004 wurde dies erstmals von Truhlar vorgeschlagen [39]. Der Austausch-Korrelationsterm wird wie folgt berechnet:

$$E_{xc} = (1 - \alpha) E_x^{GGA} + \alpha E_x^{HF} + b E_c^{GGA} + c E_c^{PT2} \quad (2.21)$$

b und c sind die Mischparameter für die GGA bzw. Störungskorrelationsenergie. Die Störungskorrelationsenergie E_c^{PT2} berechnet sich wie folgt:

$$E_c^{PT2} = \frac{1}{4} \sum_{ia} \sum_{jb} = \frac{[(ia|jb) - (ib|ja)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.22)$$

ϵ sind die Eigenwerte der KS-Orbitale. Die Indizes i, j, a und b entsprechen besetzten und virtuellen Orbitalen. Doppelhybrid-Funktionale wie z.B. B2PLYP [40] werden aufgrund des hohen Rechenaufwands speziell für periodische Berechnungen in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Dispersionskorrektur

Neben den Bemühungen, einzelne Funktionale zu verbessern und neue Methoden zu entwickeln, gibt es auch Bestrebungen, die Dichte-Funktional-Theorie als solches zu verbessern. So entwickelte die Arbeitsgruppe um Stefan Grimme ein Verfahren zur Berechnung der fehlenden London-Dispersionsbeiträge. Diese fehlen in der semilokalen DFT und entstehen durch langreichweitige Elektronenkorrelationseffekte. Diese Korrektur wird als DFT-D bezeichnet. In dieser Arbeit wird die dritte Version dieser Korrektur verwendet (D3) [41, 42]. Bis auf das HISS-Funktional ist die D3-Korrektur für jedes Funktional in der in dieser Arbeit verwendeten Programm CRYSTAL14 parametrisiert.

2.4 Festkörpertheorie

Die zuvor besprochenen Methoden zielen meist auf die Berechnung von Molekülen ab. Für die Berechnung von Festkörpern (genauer Einkristallen) und Oberflächen, die der Definition nach dreidimensional bzw. zweidimensional periodisch sind, werden zusätzliche Überlegungen notwendig.

Bloch-Theorem

Das von Felix Bloch entwickelte Bloch-Theorem [43] stellt die allgemeine Lösung der stationären Schrödingergleichung für ein periodisches System dar. Das Bloch-Theorem kann geschrieben werden als

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

dabei ist $u(\mathbf{r})$ eine gitterperiodische Funktion: $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ und \mathbf{R} der allgemeine Bravais-Gittervektor

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.24)$$

mit \mathbf{a} als die Gittervektoren des Systems und n als ganze Zahlen \mathbf{k} ist ein reziproker Gittervektor:

$$\mathbf{k} = x_1\mathbf{b} + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3, \quad x \in \mathbb{R} \quad (2.25)$$

Die Basisvektoren \mathbf{a}_i des Bravais-Gittervektors \mathbf{R} und die Basisvektoren \mathbf{b}_j des reziproken Gittervektors \mathbf{k} sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$\mathbf{b}_j = \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_j \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_k)} 2\pi \quad (2.26)$$

dabei gilt die Orthogonalitätsbeziehung:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.27)$$

Born-von-Kármán-Bedingung

Praktikabel ist die Berechnung von Festkörpern ausschließlich mit der Verwendung des Bloch-Theorems nicht. Die Anzahl an Bloch-Funktionen ist unendlich und somit nicht handhabbar. Durch den Einbezug der Born-von-Kármán-Bedingung lässt sich die Anzahl der benötigten Bloch-Funktionen reduzieren.

Durch die Born-von-Kármán-Bedingung werden die periodischen Randbedingungen des Systems eingeschränkt. Dazu werden Hauptregionen im Kristall definiert, die eine Translationssymmetrie für die Wellenfunktion besitzen. Mit Berücksichtigung des Bloch-Theorems ergibt sich die Periodizität der Wellenfunktion zu:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.28)$$

N_i ist ein ausreichend großer Faktor für die primitiven Gittervektoren a_i . Durch diese Gleichung ergibt sich folgende Bedingung für die Bloch-Wellenfunktion:

$$e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1 \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.29)$$

Der Bloch-Wellenvektor \mathbf{k} lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (2.30)$$

m_i sind ganze Zahlen.

Prinzipiell wird dadurch die Anzahl an zu berechnenden Bloch-Funktionen verringert. Ohne eine weitere Einschränkung für m_i gibt es aber weiterhin eine unendliche Anzahl von \mathbf{k} -Punkten.

In der Praxis wird eine endliche Anzahl von \mathbf{k} -Punkten verwendet. Diese können z.B. durch das Monkhorst-Pack-Gitter approximiert werden [44]. Ziel ist es, das reziproke Gitter durch die Wahl von speziellen \mathbf{k} -Punkten (κ) gleichmäßig aufzuteilen. Somit erhält man eine begrenzte Anzahl an Bloch-Funktionen, die sich mit der gewählten Methode berechnen lassen.

Thermodynamik

Die elektronischen Energien aus quantenchemischen Berechnungen lassen sich nicht direkt mit Experimenten vergleichen, da Reaktionsenthalpien (ΔH) und/oder freie Reaktionsenergien (ΔG) gemessen werden. Um die theoretischen Ergebnisse besser mit experimentellen Messungen vergleichen zu können, werden zusätzlich Frequenzrechnungen an den optimierten Systemen durchgeführt. Die Frequenzen der Gitterschwingungen liefern in Verbindung mit der statistischen Thermodynamik die theoretischen Korrekturen für ΔH und ΔG . Das Programmpaket CRYSTAL verwendet hierzu den Γ -Punkt-Ansatz [45].

Die freie Gibbs-Energie kann nach Formel 2.31 berechnet werden

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (2.31)$$

$S(T)$ ist die Entropie und $H(T)$ die Enthalpie, abhängig von der Temperatur T , welche sich nach Formel 2.32 berechnen lässt

$$H(T) = U(T) + pV \quad (2.32)$$

Die innere Energie $U(T)$ wird nach Formel 2.33 berechnet

$$U(T) = E_{el} + ZPE + E_T(T) \quad (2.33)$$

E_{el} ist die elektronische Energie aus der quantenchemischen Rechnung. Die Berechnung der Nullpunktsenergie (engl. Zero-Point-Energy, ZPE), der Entropie $S(T)$ und der thermische Energie E_T erfolgt durch die statistische Mechanik.

Mit der Avogadro-Konstante N_A , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T erhält man die innere Energie U als Summe über die Beiträge aller Gitterschwingungen

$$U = \sum_{\nu}^N \frac{3N_A \hbar \omega_{\nu}}{\exp(\hbar \omega_{\nu} / k_B T) - 1} \quad (2.34)$$

Die Frequenzen ω_{ν} werden aus den Eigenwerten κ_{ν} der diagonalisierten und gewichteten Hesse-Matrix \mathcal{W} erhalten.

$$\omega_{\nu} = \frac{\sqrt{\kappa_{\nu}}}{2\pi} \quad (2.35)$$

Unter Berücksichtigung des Γ -Punkt-Ansatzes ($\kappa=0$) ergibt sich die gewichtete Hesse-Matrix zu

$$\mathcal{W}_{ij}(0) = \sum_G \frac{\mathcal{H}_{ij}^{0G}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.36)$$

Dabei ist \mathcal{H}_{ij}^{0G} die Hesse-Matrix und M_i ist die Masse des Atoms i .

2.5 Oberflächenmodelle

Jeder reale Festkörper ist durch Oberflächen begrenzt. Die Oberflächen werden aus der Festkörperelementarzelle konstruiert, indem entlang der gewählten Miller-Indizes geschnitten wird. Anschließend wird die Oberfläche so rotiert, dass die z-Achse dem Normalvektor des Oberflächenmodells entspricht. Auf diese Art entstehen zwei Oberflächen. In theoretischen Berechnungen ist es nicht möglich, halbunendliche Modelle zu verwenden. In der Praxis werden zweidimensionale periodische Schichtmodelle mit einer begrenzten Zahl atomarer Schichten verwendet. Die so erhaltenen Oberflächenmodelle müssen bezüglich der Schichtdicke auf Konvergenz geprüft werden [46]. Aufgrund der endlichen Ausdehnung in z-Richtung ist bei der Wahl des Oberflächenmodells auf Folgendes zu achten:

- Das Modell muss der Stöchiometrie des Festkörpers entsprechen.
- Beide Oberflächen müssen strukturell gleich sein.
- Das Modell darf kein Dipolmoment entlang der z-Richtung besitzen.

Sollten die Oberflächen symmetrieäquivalent sein, lässt sich die Oberflächenenergie $E_S(n)$ für das System mit Schichtanzahl n nach folgender Formel berechnen:

$$E_S(n) = \frac{E_{Stab}(n) - n E_{Bulk}}{2 A} \quad (2.37)$$

$E_{Stab}(n)$ ist die Gesamtenergie des Systems bestehend aus n Schichten, E_{Bulk} die Gesamtenergie des Festkörpers bezogen auf eine Formeleinheit und A die Fläche der Oberflächenzelle ist. Soweit nicht anders erläutert, werden bei den Oberflächengeometrieoptimierungen

alle Atome relaxiert. Die einzige Beschränkung ist die Symmetrie der Zelle. Die Oberflächen-Elementarzellenparameter werden auf den Wert der Festkörperrechnung fixiert.

2.6 Photokatalytische Wasserspaltung

Wasser hat nicht nur seine Bedeutung als das Leben ermöglichende Molekül auf diesem Planeten, sondern könnte auch eine Lösung für die Energieprobleme der Zukunft bieten. Die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mit Hilfe von Sonnenlicht könnte das Problem der Speicherung der frei verfügbaren Sonnenenergie lösen. Die Spaltung von Wasser durch Sonnenlicht auf der Oberfläche von Übergangsmetalloxiden und -nitriden ist ein komplexer Vorgang mit noch vielen offenen Fragen. Im Gegensatz dazu ist über die elektrochemische Spaltung von Wasser mehr bekannt. Das benötigte Potential zur Spaltung von Wasser in seine Elemente beträgt 1.23 V. Für einen pH-Wert von 0 wird das Standardpotential von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ zu 0 eV definiert und somit beträgt das Standardpotential von $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ +1.23 V. Der Referenzpunkt wird durch die sogenannte Standard-Wasserstoffelektrode (engl. Standard Hydrogen Electrode, SHE) definiert [47, 48]. Für den Vergleich mit Berechnungen im Vakuum ist das absolute Potential der SHE nötig. Dieses wird von der Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) bei 298.15 K mit -4.44 ± 0.02 eV relativ zum Nullpunkt des Vakuums angegeben [49, 50]. Experimentell wird die Normal-Wasserstoffelektrode (engl. Normal Hydrogen Electrode, NHE) verwendet, da sich die Bedingungen der SHE experimentell nicht einstellen lassen. Die Abweichungen der NHE zur SHE sind jedoch minimal.

Für die Wasserspaltung ist unter realen Bedingungen eine höhere Spannung als 1.23 V nötig. Zum einen gibt es thermodynamische Verluste in der Größenordnung von 0.3–0.4 V [51], zum anderen besitzt das System eine Überspannung von 0.4–0.6 V [52, 53]. Dadurch ergibt sich eine optimale Bandlücke für den Photokatalysator, die größer als 1.9 eV und kleiner als 3.1 eV sein sollte, damit diese ebenfalls im Spektrum des Sonnenlichts liegt [54]. Die Effekte sind grafisch in der Abbildung 2.1 dargestellt. Zusätzlich sind aber die Positionen der Valenz- und Leitungsbandkanten relativ zum $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Standardpotential relevant. Das Valenzbandmaximum HOCO (engl. highest occupied crystal orbital) sollte unterhalb von -6 eV und das Leitungsbandminimum LUCO (engl. lowest unoccupied crystal orbital) oberhalb von -4 eV relativ zur Vakuumreferenz liegen.

Bei der Betrachtung von Bandlücken für Festkörper und Oberflächen sind die optische und die fundamentale Bandlücke zu unterscheiden. Nach Baerends entspricht die HOCO-LUCO-Differenz aus KS-Orbitalen der optischen Bandlücke [55]. Im Falle von Festkörpern und Oberflächen wird die experimentelle Bandlücke meist unterschätzt. Ein Grund dafür ist, dass durch die Periodizität von Festkörpern und Oberflächen nichtlokale Effekte der Austausch- und Korrelationsterme eine größere Bedeutung gewinnen als in Molekülen [55].

Die fundamentale oder elektronische Bandlücke entspricht der Differenz aus Ionisierungsenergie (IE) und Elektronenaffinität (EA). Im Koopmans-Bild der Hartree-Fock-Theorie entspricht dies der Energiedifferenz des tiefsten unbesetzten und höchsten besetzten Kristallorbitals (LUCO und HOCO). In der Festkörperphysik wird dies auch als nicht gebundenes Elektronen-Loch-Paar bezeichnet. Experimentell ist die fundamentale Bandlücke über die Photoelektronenspektroskopie zugänglich.

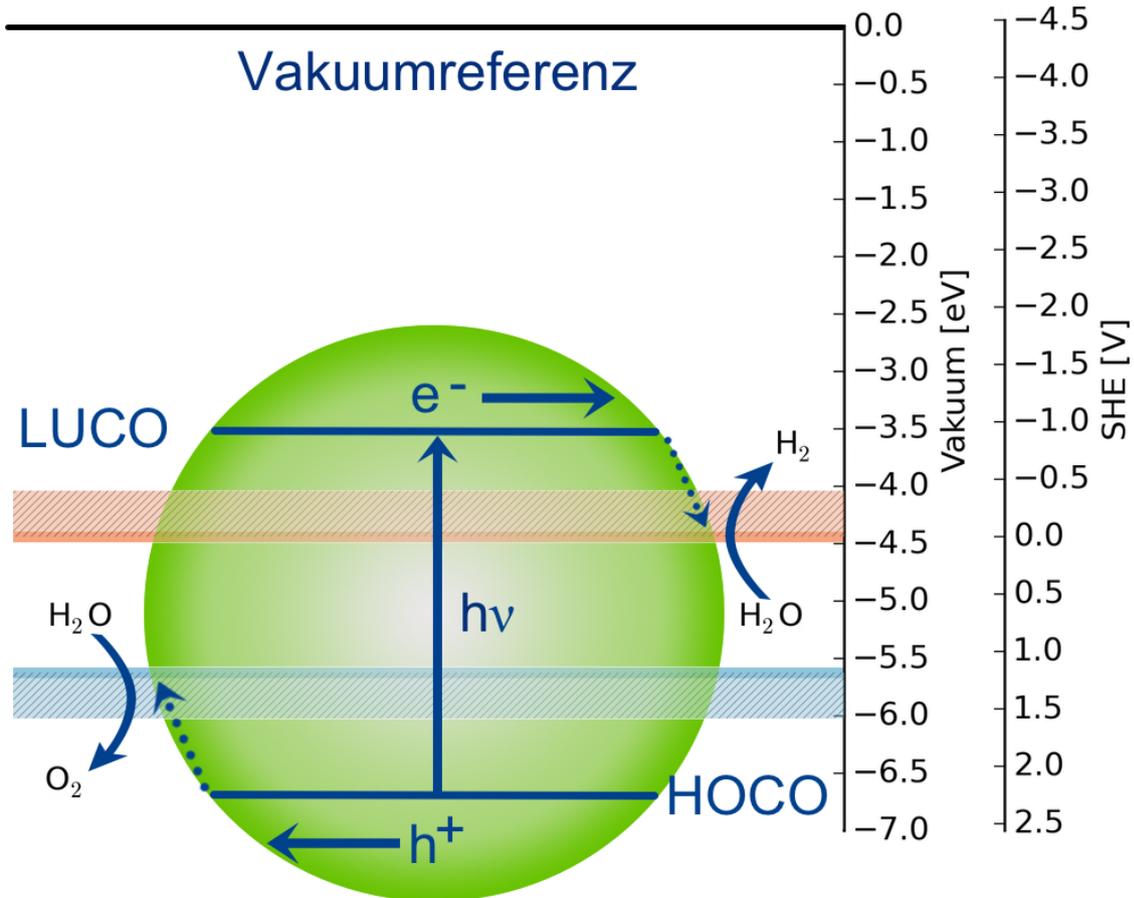


Abbildung 2.1: Redox-Potential in V von H₂/H₂O (rot) und H₂O/O₂ (blau) bei Standardbedingungen gegenüber der SHE und Bandenergien in eV relativ zum Vakuumniveau. Die schraffierten Flächen sind die thermodynamischen Verluste und die Überspannung. Der grüne Kreis symbolisiert ein photokatalytisches System und e⁻/h⁺ repräsentiert das Elektronen-Loch-Paar.

Die optische Bandlücke entspricht der Anregungsenergie in den tiefsten elektronisch angeregten Zustand. Um in einem UV/VIS-Adsorptionsspektrum sichtbar zu sein müssen diese eine von Null verschiedener Oszillatorenstärke besitzen.

In der Festkörperphysik werden elektronisch angeregte Zustände als gebundene Elektronen-Loch-Paare bezeichnet. Die Relaxation des angeregten Zustands, d.h. der Übergang von

freien zu gebundenen Elektronen-Loch-Paaren wird als exzitonischer Effekt bezeichnet. In Bezug auf die fundamentale Bandlücke wird zwischen einer direkten und indirekten Bandlücke unterschieden. Bei einer direkten Bandlücke liegt das Maximum des HOCO direkt über dem Minimum des LUCO. Im Gegensatz dazu ist bei einer indirekten Bandlücke der kleinste Abstand zwischen den Bändern versetzt. Als Folge sind bei Systemen mit indirekten fundamentalen Bandlücken die Intensitäten der tief liegenden optischen Anregungen gering.

2.7 Technische Details der Berechnungen

Für alle in dieser Arbeit angefertigten Berechnungen wird das Kristallorbital-Programmpaket CRYSTAL14 eingesetzt [56,57]. In CRYSTAL14 sind sowohl HF- als auch DFT-Methoden implementiert. Für die Beschreibung der Atomorbitale werden kontrahierte Gaußfunktionen (engl. contracted gaussian type orbitals, cGTOs) verwendet. Die Basissätze werden für jedes System nach dem Variationsprinzip ausgewählt. Einige Berechnungen werden für die hier untersuchten Systeme mit speziell optimierten Basissätzen durchgeführt. Diese sind an den entsprechenden Stellen ausdrücklich erwähnt. Alle verwendeten Basissätze sind im Anhang zu finden (siehe Anhang A ab Seite 110).

Für die hier durchgeführten Strukturoptimierungen werden analytische Gradienten und ein Quasi-Newton-Raphson-Verfahren verwendet. Die Optimierung ist abgeschlossen, sobald die Energieänderung zwischen zwei Optimierungsschritten kleiner als 10^{-9} Hartree (Ha), das quadratische Mittel (engl. Root-Mean-Square, RMS) der Gradienten kleiner als 3×10^{-4} Ha/Å und der Mittelwert der Auslenkungsschritte der Atome kleiner als 12×10^{-4} Å sind. Zusätzlich wird das Anderson-Mixing-Verfahren zur Beschleunigung der Konvergenz angewendet [58]. Ein Wert von 0.70 als Wichtungsfaktor hat sich als ausreichend für die meisten Probleme gezeigt.

Damit die Ergebnisse näher am Methodenlimit liegen, werden die Toleranzen, die von CRYSTAL14 beim pre-screening der Ein- und Zwei-Elektronenintegrale (TOLINTEG) verwendet werden, abgesenkt. Die Rechnungen werden mit einer Toleranz von ITOL1-ITOL4= 10^{-9} und ITOL5= 10^{-18} durchgeführt. Im Vergleich zu den Standardwerten 10^{-6} und 10^{-12} stellt dies eine Verbesserung der Präzision bei der Energieberechnung dar. Die höhere Präzision wird aber gleichzeitig mit einem höheren Rechenaufwand bezahlt, da weniger Integrale weggelassen oder approximiert werden.

Kapitel 3

Titandioxid (TiO_2) Rutil

3.1 Einleitung

Titandioxid (TiO_2) wird in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens eingesetzt. Es wird in Farben, Sonnenschutz oder als Lebensmittelzusatz verwendet [59]. 1972 wurde TiO_2 als photoelektrokatalytisches Material bekannt, da Fujishima und Honda nachweisen konnten, dass die Wasserspaltung mit TiO_2 möglich ist [60]. Unzählige experimentelle und theoretische Arbeiten haben sich seitdem intensiv mit diesem System beschäftigt [61–66]. Für TiO_2 gibt es die drei stabilen Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit. Die Grundlagenforschung konzentriert sich dabei meist auf Rutil, welches präparativ leicht zugänglich ist. Im Bereich der Photokatalyse wird besonders Anatas intensiv untersucht und gilt als aussichtsreichster Kandidat für den großflächigen Einsatz als Photokatalysator. Brookit ist erst in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt. Viele Untersuchungen befassen sich mit der Rutil (110)-Oberfläche [67,68]. Nicht unerwähnt bleiben soll der Einfluss der Anatas-Oberflächen in der aktuellen Forschung. So konnte Navrotsky kürzlich zeigen, dass die Anatas-Oberflächen eine entscheidende Rolle bei der Phasen-Stabilität von TiO_2 -Nanopartikeln spielen [69]. Die relative Stabilität von Rutil-, Anatas- und Brookit-Oberflächen ist Teil einer eigenen Veröffentlichung, diese soll aber nicht Gegenstand dieses Kapitels sein [1].

Aufgrund der langjährigen Erfahrungen der Arbeitsgruppe von Thomas Bredow im Umgang mit den Oberflächen von Rutil liegt der Fokus in diesem Kapitel auf den niedrigindizierten Oberflächen von Rutil. Insbesondere wird die (110)-Oberfläche untersucht. Im Hinblick auf die photokatalytischen Eigenschaften ist eine genauere Kenntnis der elektronischen Struktur der Oberfläche erforderlich.

3.2 Basissätze

Wie eingangs erwähnt (siehe Kapitel 2.7 Seite 17), wird für jedes System ein Basissatztest durchgeführt. TiO₂ ist ein schon lange untersuchtes System, das sich in einer Vielzahl von Basissätzen widerspiegelt, die für das System optimiert wurden.

Die in dieser Arbeit getesteten Basissatzkombinationen und deren in dieser Arbeit verwendete Bezeichnungen sind: **pob** (Ti:pob (17s, 11p, 6d, 1f) → [6s, 4p, 3d, 1f], O:pob* (11s, 6p, 1d) → [5s, 3p, 1d]) [70], **muscat** (Ti:muscat (20s, 12p, 3d) → [4s, 3p, 1d], O:muscat (14s, 6p) → [4s, 3p]) [71] und **ferro** (Ti:ferro (20s, 12p, 5d, 2f) → [6s, 5p, 3d, 2f], O:ferro (14s, 6p, 1d) → [4s, 3p, 1d]) [1].

Der Sauerstoffbasissatz pob* unterscheidet sich vom ursprünglichen pob-Basissatz durch eine zusätzliche s-Schale (O:pob (10s, 6p, 1d) → [4s, 3p, 1d]), die bei der Berechnung der Bandstruktur von Metalloxiden zu einer Verbesserung führt. Es hat sich gezeigt, dass der pob-Sauerstoffbasissatz für die Beschreibung der Bandlücke von MgO unzureichend ist und korrigiert werden muss (siehe Kapitel 5.2.1).

Sowohl die muscat-Basissatzkombination als auch die ferro-Kombination wurden explizit für die Berechnung von TiO₂ entwickelt. Die pob-Kombination wurde mit dem Ziel erarbeitet, einen konsistenten Satz von Basissätzen für Festkörperrechnungen aller Elemente H-Kr bereitzustellen. Alle Basissätze sind gleichermaßen zur Beschreibung der Festkörperstruktur von Rutil geeignet. In Tabelle 3.1 werden die Abweichungen der berechneten Gitterparameter a und c von den experimentellen Werten dargestellt. Die Abweichungen liegen alle unter 2% bzw. deutlich unter 0.1 Å (für das HSE06-Funktional mit D3-Korrektur).

Tabelle 3.1: Vergleich der Gitterparameter (Å) von Rutil, berechnet mit unterschiedlichen Basissätzen und dem HSE06-D3-Funktional mit experimentellen Ergebnissen (Neutronenbeugung, 4 K).

| Basissatz | Gitterparameter | | | | | |
|-------------------|-----------------|------------|--------------|-------|------------|--------------|
| | a | Δa | $\Delta a\%$ | c | Δc | $\Delta c\%$ |
| Exp. ^a | 4.587 | | | 2.954 | | |
| muscat | 4.502 | -0.085 | -1.8 | 2.965 | 0.011 | 0.4 |
| ferro | 4.549 | -0.038 | -0.8 | 2.941 | -0.013 | -0.4 |
| pob | 4.543 | -0.044 | -1.0 | 2.944 | -0.010 | -0.3 |

^a Ref.: 72

Die Wahl des geeignetsten Basissatzes erfolgte mit Hilfe des Variationsprinzips. Abbildung 3.1 zeigt die Relativenergien pro Formeleinheit der drei verschiedenen Kombinationen. Die Energien beziehen sich hier exemplarisch auf das HSE06-D3 Funktional. Dabei wurde als Referenzpunkt die energetisch stabilste Kombination (pob) gewählt. Mit einem Energieunterschied von 76 kJ/mol und 572 kJ/mol liegen die ferro- und muscat-

Basissatzkombinationen deutlich über der pob-Kombination. Für die weiteren Arbeiten wurde die pob-Basissatzkombination verwendet. Sie reproduziert die experimentellen Gitterparameter und liegt näher am Methodenlimit als die beiden anderen Basissatzkombinationen.

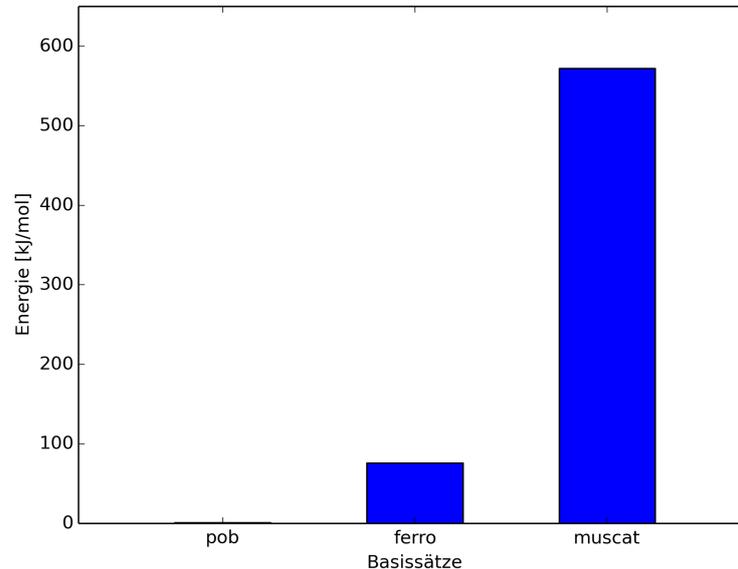


Abbildung 3.1: Vergleich der Energien pro Formeleinheit (HSE06-D3) der verschiedenen Basissatzkombinationen relativ zur energetisch niedrigsten Basissatzkombination pob. Alle Angaben in kJ/mol.

3.3 Festkörpereigenschaften

Die Rutilstruktur hat eine tetragonale Symmetrie, Raumgruppe $P4_2/mnm$, mit den Gitterparametern $a = 4.587 \text{ \AA}$ und $c = 2.954 \text{ \AA}$ [72]. Sie setzt sich aus alternierenden verzerrten TiO_6 -Oktaedern zusammen. Die Oktaeder sind über Ecken und Kanten verknüpft. Somit ergibt sich eine Koordinationszahl von sechs für Titan und drei für Sauerstoff. Abbildung 3.2 zeigt die primitive Elementarzelle von Rutil.

Nach der Wahl der geeigneten Basissatzkombination können die Ergebnisse der verschiedenen hier untersuchten Methoden verglichen werden. In Tabelle 3.2 sind diese Ergebnisse einer Auswahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten gegenübergestellt.

Wie schon für die verschiedenen Basissatzkombinationen gilt auch hier, dass alle Methoden eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Gitterparametern erzielen. Den größten Fehler weist hier das PBE-Funktional von über 1% auf, der einer absoluten Abweichung von 0.05 \AA entspricht. Im Vergleich mit anderen Veröffentlichungen mit der ferro-Basissatzkombination und dem PW1PW-Hybrid-Funktional [1] zeigt sich, dass diese

Genauigkeit der Gitterparameter in der vorliegenden Arbeit nicht erreicht werden kann.

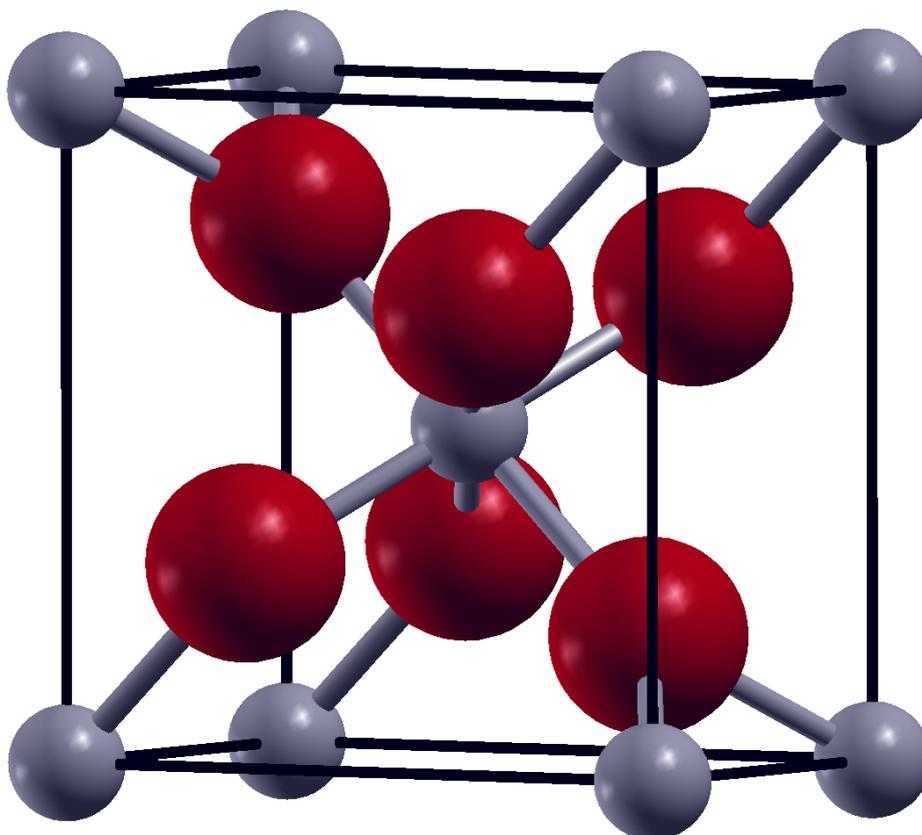


Abbildung 3.2: Primitive Zelle von Rutil (grau: Titan, rot: Sauerstoff).

Für alle berechneten elektronischen Bandlücken wurde, wie auch experimentell ermittelt, ein direkter Übergang gefunden. Die Bandlücke wird von PBE erwartungsgemäß stark unterschätzt. Mit und ohne D3-Korrektur beträgt die Bandlücke für PBE 1.7 eV, wohingegen der experimentell bestimmte Wert zwischen 3.3 eV und 4.0 eV liegt. Die Abweichung wird auch in anderen theoretischen Arbeiten mit PBE festgestellt [73]. HSE06 liegt, ebenfalls mit und ohne D3-Korrektur, mit ca. 3.2 eV am unteren Ende der experimentellen Werte. Im Vergleich mit anderen HSE06-Rechnungen (3.39 eV [73]) liegt auch dieses Ergebnis im Rahmen der Methodengenauigkeit. PBE0, mit und ohne D3-Korrektur, sowie HISS liefern eine Bandlücke von ca. 4 eV und liegen somit am oberen Ende des experimentellen Bereichs. Alle Funktionale eignen sich zur Beschreibung der Gitterparameter. Für die elektronischen Eigenschaften erweist sich das HSE06-Funktional mit und ohne D3-Korrektur am besten. Prinzipiell beeinflusst die D3-Korrektur nur die Geometrie und nicht die Elektronenstruktur. Der Vollständigkeit halber wird in der vorliegenden Arbeit jedes Ergebnis angegeben.

Tabelle 3.2: Vergleich der Gitterparameter (\AA), der fundamentalen Bandlücke Δ (eV) sowie der Sauerstoffposition u_{O} (fraktional) von TiO_2 mit unterschiedlichen Basissätzen für verschiedene Funktionale mit der pob-Basissatzkombination. Als Referenz zu experimentellen und anderen theoretischen Ergebnissen.

| Funktional | a | $\Delta a\%$ | c | $\Delta c\%$ | Δ | u_{O} |
|--|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|----------------------|-------------------------|
| PBE | 4.641 | 1.18 | 2.976 | 0.74 | 1.72 | 0.3050 |
| PBE-D3 | 4.607 | 0.44 | 2.966 | 0.40 | 1.73 | 0.3044 |
| PBE0 | 4.577 | -0.21 | 2.955 | 0.03 | 3.92 | 0.3053 |
| PBE0-D3 | 4.544 | -0.93 | 2.945 | -0.31 | 4.00 | 0.3046 |
| HSE06 | 4.577 | -0.21 | 2.956 | 0.07 | 3.23 | 0.3052 |
| HSE06-D3 | 4.543 | -0.95 | 2.944 | -0.34 | 3.28 | 0.3045 |
| HISS | 4.546 | -0.89 | 2.951 | -0.10 | 4.03 | 0.3052 |
| Exp. | 4.58666(4) ^a | | 2.95407(3) ^a | | 3.3-4.0 ^b | 0.30469(6) ^a |
| PW1PW ferro ^c | 4.588 | 0.19 | 2.955 | 0.03 | 3.47 | 0.3054 |
| HSE06-G ₀ W ₀ ^d | | | | | 3.73 | |
| HSE06 ^d | | | | | 3.39 | |
| PBE-G ₀ W ₀ ^d | | | | | 3.46 | |
| PBE ^d | | | | | 1.88 | |

^a Ref.: 72 Neutronenbeugung bei 4 K; ^b Ref.: 74–76; ^c Ref.: 1 CRYSTAL09; ^d Ref.: 73 VASP

3.4 Oberflächeneigenschaften

Für die niedrigindizierten Oberflächen von Rutil wurde festgestellt, dass es eine große Abhängigkeit von der Schichtzahl gibt und die Oberflächenenergie nur langsam konvergiert [77]. Die Oberflächenenergie sollte auch nicht das einzige Kriterium für die Konvergenz einer Oberfläche sein, wie schon in einer früheren Veröffentlichung gefordert wurde [1]. Zusätzlich sollte die Relaxation der Oberflächenatome berücksichtigt werden. In Abbildung 3.3 ist die Oberflächenenergie gegenüber der Schichtzahl aufgetragen. Exemplarisch wird hier das HSE06-Funktional gewählt. Die Schlussfolgerungen sind so auch für die anderen untersuchten Funktionale gültig. Die untersuchten (001)-, (100)-, (101)- und (110)-Oberflächen unterscheiden sich teilweise deutlich in ihrem Konvergenzverhalten. Allen Oberflächen gemein ist die Oszillation der Oberflächenenergie zwischen gerader und ungerader Schichtzahl. Frequenzrechnungen konnten zeigen, dass eher den geraden Schichtmodellen zu vertrauen ist. Die ungeraden Schichtmodelle weisen signifikante imaginäre Frequenzen auf im Gegensatz zu den Modellen mit gerader Schichtzahl daraus wurde gefolgert, dass die ungeraden Schichtmodelle keine Minimumstrukturen sind [1].

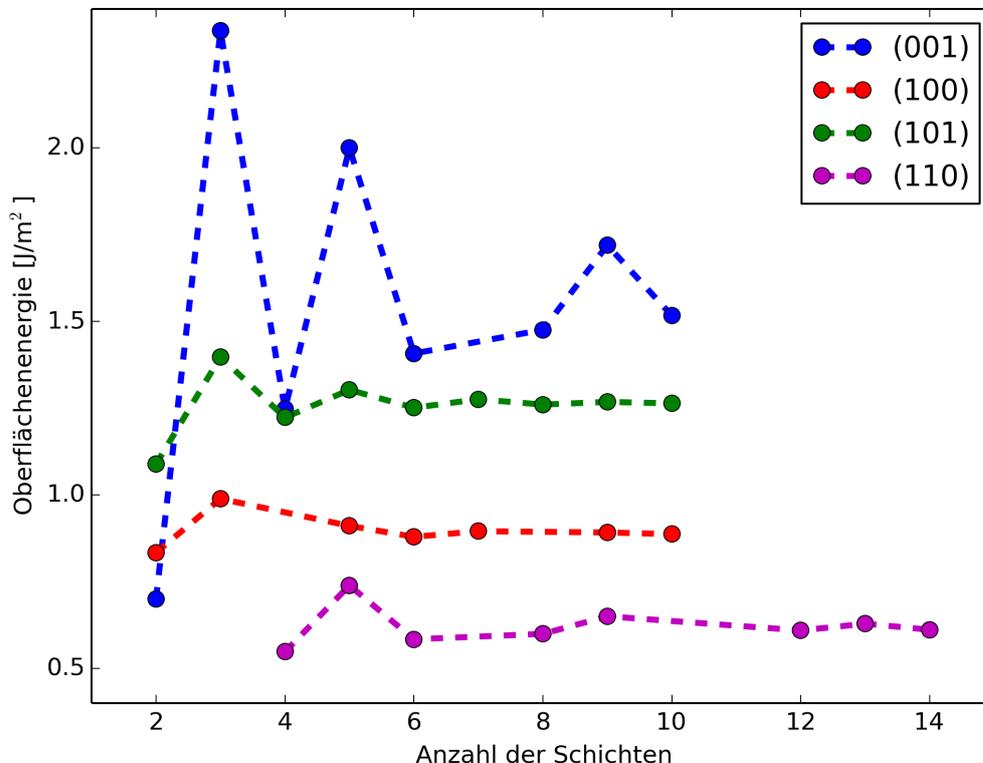


Abbildung 3.3: Energie der niedrigindizierten Oberflächen von TiO₂ berechnet mit dem HSE06-Funktional (J/m²) als Funktion der Anzahl der Schichten.

Die berechneten Oberflächenenergien sind in Tabelle 3.3 mit anderen theoretischen Arbeiten und experimentellen Werten verglichen. Zusätzlich ist die Größe des im Rahmen der vorhandenen Rechenkapazität maximal behandelbaren Schichtmodells in runden Klammern vermerkt, da sich diese von Funktional zu Funktional teilweise stark unterscheiden. Als Kriterium für die Konvergenz der Oberflächenenergie wird eine Änderung von 0.02 J/m^2 zugrundegelegt [1]. Verglichen wird hierbei die Änderung zwischen zwei Modellen mit um eins erhöhter Schichtzahl. Nicht für alle Funktionale konnte die Oberflächenenergie unter diesem Kriterium zur Konvergenz gebracht werden. Diese sind in der Tabelle mit einem * gekennzeichnet. Für einige Funktionale ist das Konvergenzkriterium zwischen den geraden Schichten erfüllt, z.B. 6-8 oder 8-10 Schichten. In diesen Fällen werden die Ergebnisse mit ** versehen.

Experimentell ist für Rutil eine Oberflächenenergie von $2.22 \pm 0.07 \text{ J/m}^2$ bestimmt [69]. Dieser Wert liegt deutlich über allen theoretisch ermittelten Werten. Die berechnete Oberflächenenergie reicht von 0.35 J/m^2 (PBE) bis zu 1.88 J/m^2 (LDA) [78]. Mit dem HSE06-D3-Funktional wurden noch größere Oberflächenenergien berechnet (2.13 J/m^2). Diese werden, obwohl sie gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmen, nicht weiter berücksichtigt, da der Wert für die Oberflächenenergie durch die D3-Korrektur allgemein überschätzt wird [79]. Die Stabilitätsreihe der Oberflächen $(110) < (100) < (101) < (001)$ wird mit allen Funktionalen und im Einklang mit der Literatur reproduziert. Die (110) -Oberflächenenergien für die Hybridfunktionale liegen im Bereich von 0.59 - 0.79 J/m^2 . Diese Werte liegen leicht unterhalb der Resultate anderer theoretischer Arbeiten mit dem LDA-Funktional (0.84 J/m^2 [78] und 0.91 J/m^2 [80]). Für die (100) - und (001) -Oberfläche sind die Abweichungen zu anderen theoretischen Oberflächenenergien vergleichbar mit denen für die (110) -Oberfläche. Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen für die (101) -Oberfläche liegen zum jetzigen Zeitpunkt nicht vor.

Neben der Oberflächenenergie stellt die Relaxation der Atome einerseits ein weiteres Konvergenzkriterium und andererseits eine wichtige Observable dar. Dies wurde für die Rutil (110) -Oberfläche ausführlich in einer früheren Arbeit untersucht [81]. Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen mit den früheren Ergebnissen überein. Im Anhang sind neben den Ergebnissen dieser Arbeit auch ein zeitlicher Verlauf der Literaturwerte angegeben (siehe Anhang B.1 Seite 125).

Tabelle 3.3: Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Oberflächenenergien E_s der niedrigindizierten Oberflächen von Rutil mit anderen theoretischen Arbeiten und experimentellen Werten. Alle Angaben in J/m².

| Oberfläche | | E_s (Schichtzahl) |
|------------|---------------|-----------------------|
| Exp. [69] | | 2.22 ± 0.07 |
| Theorie | | |
| (110) | PBE | 0.47 (16) |
| | PBE-D3** | 0.89 (8) |
| | PBE0 | 0.59 (12) |
| | PBE0-D3* | 1.13 (8) |
| | HSE06 | 0.61 (14) |
| | HSE06-D3 | 1.22 (14) |
| | HISS | 0.79 (16) |
| | | 0.62 (14) PW1PW [1] |
| | | 0.35 PBE [78] |
| | | 0.84 LDA |
| | 0.48 PBE [80] | |
| | 0.91 LDA | |
| (100) | PBE | 0.71 (10) |
| | PBE0 | 0.87 (10) |
| | HSE06 | 0.89 (10) |
| | HSE06-D3 | 1.48 (10) |
| | HISS | 1.05 (6) |
| | | 0.85 (10) PW1PW [1] |
| | | 0.69 PBE [80] |
| | 1.20 LDA | |
| (101) | PBE | 1.08 (10) |
| | PBE-D3 | 1.49 (10) |
| | PBE0 | 1.25 (10) |
| | HSE06 | 1.26 (10) |
| | HSE06-D3 | 1.83 (10) |
| | HISS | 1.42 (10) |
| | | 1.20 (10) PW1PW [1] |
| (001) | PBE** | 1.28 (16) |
| | PBE0** | 1.53 (16) |
| | HSE06* | 1.52 (10) |
| | HSE06-D3* | 2.13 (12) |
| | HISS* | 1.77 (12) |
| | | 1.47 (16) PW1PW** [1] |
| | | 1.39 PBE [80] |
| | 1.88 LDA | |

* Oberflächenenergie nicht konvergiert.

** Oberflächenenergie im Vergleich zur nächsten geraden Schicht konvergiert.

3.4.1 Basissatz-Superpositionsfehler

Bei der Verwendung endlicher atomzentrierter Basissätze tritt bei der Berechnung von inter- und intramolekularer Wechselwirkungsenergien der Basissatz-Superpositionsfehler (engl. Basiset superposition error, BSSE) auf. Oberflächen werden durch Spaltung des Festkörpers erzeugt, daher tritt auch bei der Berechnung der Oberflächenenergie ein BSSE auf, der mit der Boys und Bernardi Counterpoise-Methode korrigiert wird [82]. Exemplarisch wird der Einfluss dieser GHOST-Funktionen am Beispiel der (110)-Oberfläche und den Schichtmodellen 4, 5, und 6 beschrieben.

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammengetragen. Verglichen werden die Oberflächenenergie sowie die Bandlagen und Bandlücken der Oberflächen. Für das 4-schichtige Oberflächenmodell wurde exemplarisch zusätzlich eine zweite Schicht Ghost-Funktionen hinzugefügt, um deren Einfluss zu untersuchen.

Tabelle 3.4: Gegenüberstellung der Oberflächenenergie in J/m^2 , der Bandlagen (HOCO, LUCO) und der fundamentalen Bandlücke Δ in eV für die Rutil (110)-Oberfläche mit und ohne Ghost-Funktionen (G).

| Schichtzahl | Energie | HOCO | LUCO | Δ |
|-------------|---------|-------|-------|----------|
| 4 | 1.124 | -8.34 | -4.79 | 3.55 |
| 1 G | 1.045 | -8.53 | -4.98 | 3.55 |
| 2 G | 1.044 | -8.53 | -4.98 | 3.55 |
| 5 | 1.312 | -8.23 | -5.13 | 3.10 |
| 1 G | 1.234 | -8.44 | -5.34 | 3.10 |
| 6 | 1.173 | -8.26 | -4.83 | 3.44 |
| 1 G | 1.069 | -8.46 | -5.02 | 3.44 |

Die Auswirkung der Ghost-Funktionen auf die Oberflächenenergie beträgt unabhängig von der Schichtzahl 0.08 J/m^2 . Die zusätzlichen Ghost-Funktionen führen zu einer Änderung der Bandlagen, aber nicht zu einer Änderung der Bandlücke. Dies ist unabhängig von der Schichtdicke. Sowohl das HOCO als auch das LUCO werden um 0.2 eV abgesenkt. Es findet also eine parallele Verschiebung statt.

3.5 Bandlagen

Damit ein System als geeigneter Kandidat für die photokatalytische Wasserspaltung gelten kann, muss es einige Kriterien erfüllen. Ein wichtiger Punkt sind die Bandlagen des Systems sowie die Größe der Bandlücke. Nur wenn sich beide Werte in einem sehr schmalen Bereich befinden, besteht theoretisch überhaupt die Möglichkeit der Wasserspaltung durch Sonnenlicht (siehe auch Abschnitt 2.6, Seite 15).

Die Bestimmung der Bandlagen der Oberflächen im Vakuum ist experimentell mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) möglich. Wie Schierbaum et al. [83] berichten, ist allerdings so nur die Bestimmung des HOCOs (Sauerstoff 2p-Orbitale) möglich. Das LUCO (Titan 3d-Orbitale) liegt unterhalb der Detektierbarkeit von UPS. Die Bestimmung des LUCOs erfolgt durch die Addition der optischen Bandlücke des Festkörpers (siehe Tabelle 3.1) auf die HOCO-Energie. Für die (110)-Oberfläche wurden für das HOCO experimentelle Werte von -8.0 eV [84] und -8.2 eV [83] gemessen. Durch die große Varianz der experimentell gemessenen Bandlücke (3.3-4.0 eV) ergibt sich ein Bereich von -4.0 eV bis -4.9 eV für das LUCO der (110)-Oberfläche von Rutil. Der große Wertebereich ($\Delta=0.9$ eV) lässt keinen genauen Vergleich mit den berechneten Werten für das LUCO zu.

In Abbildung 3.4 sind die berechneten Bandlagen für die untersuchten Funktionale sowie schraffiert die experimentellen Bandlagen eingezeichnet. Zusätzlich stellt die hellblaue Linie das berechnete HOCO einer GW-Rechnung dar (-7.8 eV) [85]. Für die Beschreibung der Bandlagen ist das HSE06-Funktional mit und ohne D3-Korrektur am besten geeignet. Die berechneten Werte (HSE06: -8.13 eV, HSE06-D3: -8.15 eV) liegen als einzige im Wertebereich der experimentellen Messungen. Auch im Vergleich zu dem Ergebnis der GW-Rechnung ist die Abweichung der beiden Funktionale am kleinsten.

Es stellt sich, wie bei der Oberflächenenergie, die Frage nach der Konvergenz der Bandlagen und der Bandlücke mit der Anzahl der stöchiometrischen Schichten. Exemplarisch wird die Konvergenz der Bandlagen mit der Schichtzahl am Beispiel des HSE06-D3-Funktionalen untersucht. Abbildung 3.5 zeigt für jede der hier untersuchten Oberflächen die Energie der Bandlagen in Abhängigkeit von der Schichtzahl. Analog zur Oberflächenenergie wird auch hier eine gerade-ungerade-Oszillation beobachtet. Im Falle der Bandlagen ist diese aber deutlich schwächer ausgeprägt. Auffällig ist auch, dass sowohl das HOCO der (100)- und (110)- sowie das LUCO der (101)-Oberfläche keine bzw. nur eine sehr schwache Oszillation zeigen. Für die folgenden Darstellungen wird jeweils das größte geradzahlige Schichtmodell verwendet.

In der Tabelle 3.5 sind neben den Ergebnissen aus Abbildung 3.4 auch die Bandlagen für die (001)-, (100)- und (101)-Oberfläche mit den verschiedenen Funktionalen zusammengefasst. Dazu wurde jeweils das größte berechnete geradzahlige Schichtmodell verwendet. Für die Funktionale HSE06, HSE06-D3 und HISS sind die Ergebnisse zusätzlich in der

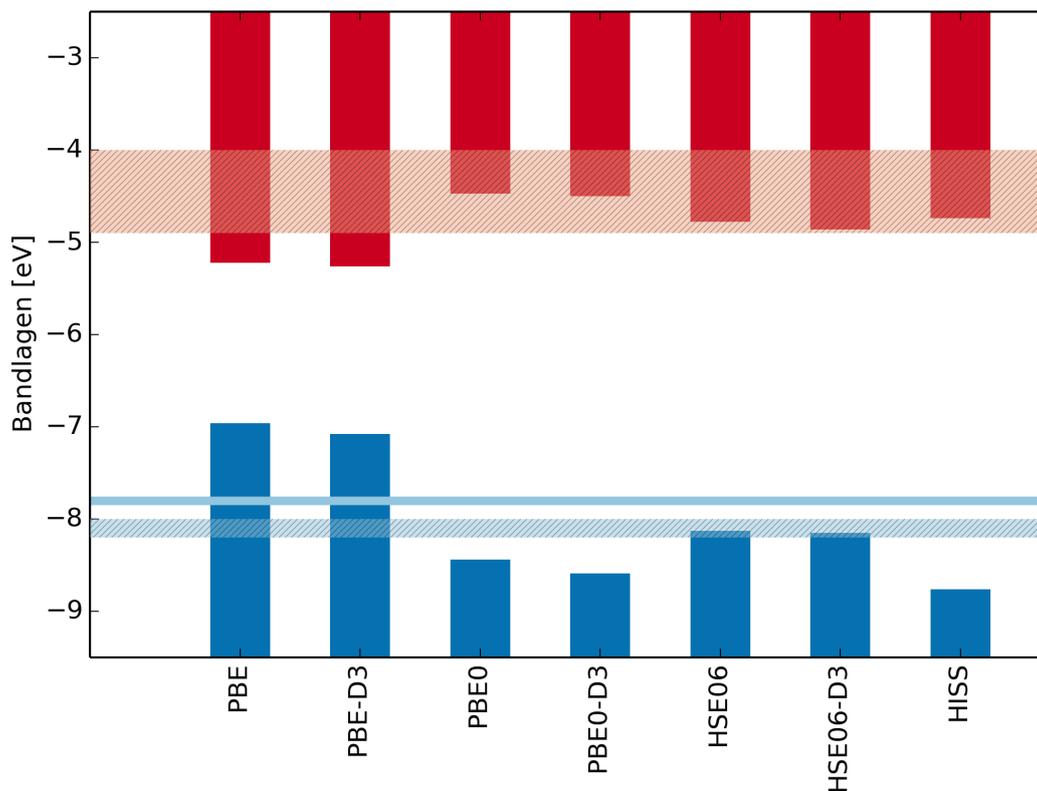


Abbildung 3.4: Berechnete Bandlagen für die Rutil (110)-Oberfläche mit verschiedenen Funktionalen. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell. Zusätzlich sind die experimentellen Wertebereiche (schraffiert) sowie das Ergebnis einer GW-Rechnung [85] eingezeichnet (Blau: HOCO, rot: LUCO).

Abbildung 3.6 grafisch dargestellt. Im Anhang B.2 auf Seite 127 sind alle Funktionale grafisch dargestellt. Zusätzlich wurden die Redox-Potentiale von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (-4.44 eV) und $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (-5.67 eV) als horizontale Linien eingezeichnet [86]. Die Verbreiterung (schraffiert) entspricht dem tatsächlich benötigten Potential für die Wasserspaltung inklusive Überspannung (siehe dazu Kapitel 2.6 Seite 15).

Scanlon et al. haben in einer Veröffentlichung von 2013 TiO_2 -Cluster auf QM/MM Niveau untersucht [87]. Der Vergleich mit der Arbeit von Scanlon et al. ist schwierig, da nicht explizit auf die Oberflächen des verwendeten Clusters eingegangen wurde. Der Vergleich mit nur einer Oberfläche ist also nicht zulässig. Zwar ist auch hier die Abweichung der Bandlücke zum HSE06-Ergebnis für die (110)-Oberfläche nur 0.32 eV, die absoluten Bandlagen unterscheiden sich aber um mehr als 1 eV bezogen auf das LUCO. In Bezug auf das LUCO passt der Wert von -4.8 eV besser zu der (100)-Oberfläche (-4.97 eV HSE06-Funktional). Deutlich fällt der Unterschied zwischen den einzelnen Oberflächen auf. Sowohl die Größe

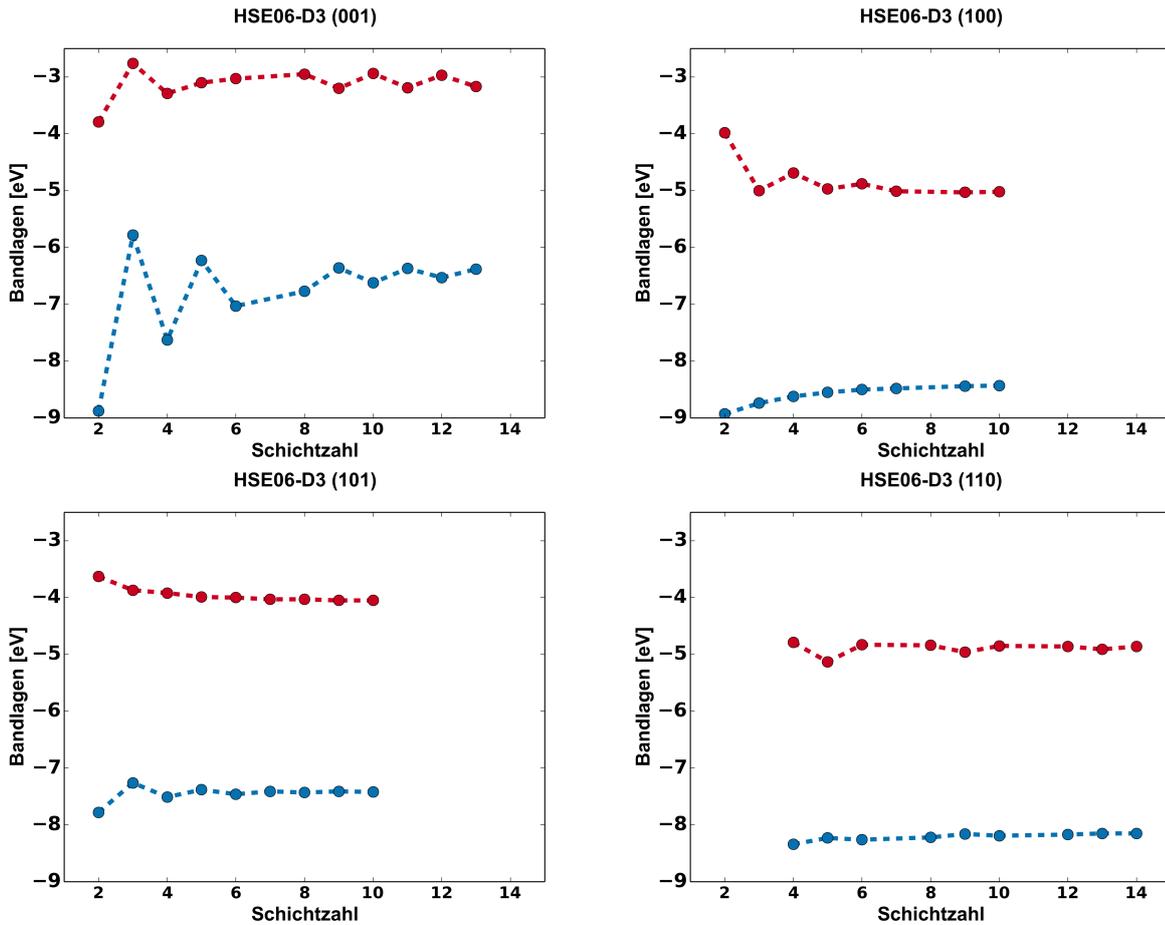


Abbildung 3.5: Konvergenz der berechneten Bandlagen (HSE06-D3) in Abhängigkeit der Schichtzahl für die verschiedenen Rutil-Oberflächen. Alle Angaben in eV (Blau: HOCO, rot: LUCO).

der Bandlücke als auch die Lage der Bänder unterscheidet sich teilweise um mehr als 2 eV. Alle Funktionale zeigen dabei ähnliche Trends mit unterschiedlich starker Ausprägung. Dieser Effekt wurde auch experimentell gefunden und der Unterschied der HOCO-Energie der (110)-Oberfläche zur (100)-Oberfläche mit 0.07 eV bestimmt [88]. Beispielhaft für HSE06-D3 ergibt sich ein berechneter Unterschied für die beiden Oberflächen von 0.06 eV bezogen auf das HOCO. Die Bandlücken weisen hier eine deutlich größere Varianz auf. Die Größe der Bandlücke reicht von 3.29 eV für die (110)-Oberfläche bis zu 3.56 eV für die (001)-Oberfläche (3.37 eV für die (101); 3.42 eV für die (100)-Oberfläche). Im Vergleich zum Festkörper (3.28 eV) stellt dies nur eine moderate Änderung von maximal 0.28 eV dar. Deutlich größer sind die Unterschiede der Bandlagen für die einzelnen Oberflächen. Die größte Änderung zwischen den Oberflächen findet von der (001)-Oberfläche (-2.97/-6.53 eV) zur (100)-Oberfläche statt (-5.02/-8.43 eV). Für LUCO und HOCO ergibt sich dieselbe energetische Reihenfolge, diese lautet (100)<(110)<(101)<(001). Wie in Kapitel 2.6 erläutert, liegt der optimale Bereich der Bandlücke für die photokatalytische Wasser-

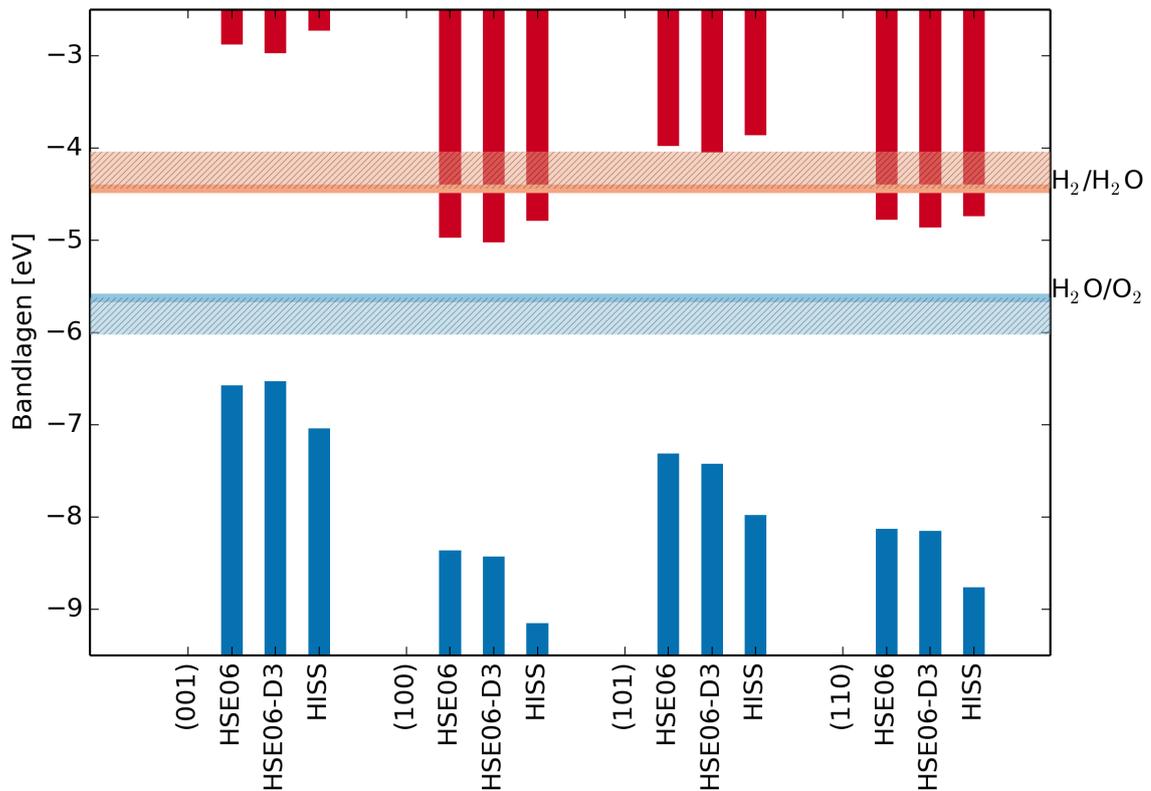


Abbildung 3.6: Bandlagen für ausgewählte Rutil-Oberflächen berechnet mit den Hybrid-funktionalen HSE06, HSE06-D3 und HISS. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell (Blau: HOCO, rot: LUCO).

spaltung zwischen 1.9 eV und 3.1 eV. Alle hier untersuchten Oberflächen weisen eine geringfügig größere Bandlücke auf. Dies bedeutet nicht, dass diese Oberflächen nicht für die Wasserspaltung geeignet sein können, vielmehr kann nur ein kleinerer Teil des Sonnenlichtes genutzt werden. Somit ist die Effizienz geringer als bei einer Oberfläche mit einer kleineren Bandlücke. Alle hier untersuchten Oberflächen von Rutil kommen für die Wasserspaltung aufgrund ihrer Bandlücke infrage. Im Gegensatz dazu ist in der Abbildung 3.6 deutlich zu erkennen, dass nur für die (001)- und die (101)-Oberfläche jeweils das HOCO unterhalb des $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Standardpotentials und das LUCO über dem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Standardpotential liegt. Hierbei handelt es sich, wie oben erwähnt, um die energetisch ungünstigsten Oberflächen. Die stabile (110)-Oberfläche sowie die zweitstabilste (100)-Oberfläche sind aufgrund ihrer Bandlagen nicht für die Wasserspaltung geeignet.

Die gefundene energetische Reihenfolge der LUCOs und HOCOs der verschiedenen Oberflächen lässt sich mit der Struktur der Oberfläche in Einklang bringen. Die LUCOs werden von den 3d-Orbitalen der Titanatome an der Oberfläche gebildet. Sowohl die (100)-

Oberfläche als auch die (110)-Oberfläche besitzt fünffach-koordinierte Oberflächen-Titanatome. Dadurch ergeben sich virtuelle Orbitale, die niedriger liegen als die besetzten Orbitale der beiden anderen Oberflächen ((101), (001)). Das HOCO der (100)-Oberfläche (-5.02 eV) ist nur minimal niedriger (0.16 eV) als das HOCO der (110)-Oberfläche (-4.86 eV), das auf die leichte Verzerrung der pyramidalen Umgebung des Titanatoms der (100)-Oberfläche zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu besitzt das Titanatom der (101)-Oberfläche eine verzerrte oktaedrische Umgebung. Jeweils drei der sechs umgebenden Sauerstoffatome besitzen nahezu denselben Bindungsabstand und spannen deshalb einen verzerrten Oktaeder auf. Das Titanatom der (001)-Oberfläche ist hingegen tetraedrisch umgeben. Die Umgebung ist wenig verzerrt, was zu den höchsten HOCOs führt.

Analog dazu lässt sich die Reihenfolge der HOCOs anhand der Sauerstoffatome der Oberfläche erklären. Die 2p-Orbitale der Sauerstoffatome bilden die HOCOs des Systems. Wie bei den LUCOs besitzen die (110)- und (100)-Oberflächen ein gemeinsames strukturelles Merkmal, das allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Beide Oberflächen besitzen stark exponierte Sauerstoffatome, die zwar zweifach-koordiniert sind, aber keine weiteren Atome in der direkten Nachbarschaft haben. Die freien Elektronenpaare in den Orbitalen wechselwirken somit nicht mit direkten Nachbaratomen. Daraus resultieren die tiefliegenden HOCOs der beiden Oberflächen. Auch hier lassen sich kleine Unterschiede zwischen den Oberflächen finden:; wie z.B. die exponierten Sauerstoffatome senkrecht auf der (110)-Oberfläche. Die Sauerstoffatome der (100)-Oberfläche hingegen sind in einem 45-Grad-Winkel angeordnet. Die (001)- und die (101)-Oberflächen besitzen keine derartig exponierten Sauerstoffatome auf der Oberfläche.

Tabelle 3.5: Gegenüberstellung der Bandlagen (HOCO, LUCO) relativ zur Vakuumreferenz und der elektronischen Bandlücke Δ in eV für die untersuchten Rutil-Oberflächen.

| | (Schichtzahl) | LUCO | HOCO | Δ |
|--------------|--|-------------|---------------------------------------|----------|
| (001) | PBE (16) | -3.50 | -5.46 | 1.96 |
| | PBE-D3 (16) | -3.58 | -5.49 | 1.92 |
| | PBE0 (16) | -2.59 | -6.73 | 4.14 |
| | PBE0-D3 (10) | -2.60 | -7.01 | 4.41 |
| | HSE06 (10) | -2.88 | -6.57 | 3.69 |
| | HSE06-D3 (12) | -2.97 | -6.53 | 3.56 |
| | HISS (12) | -2.73 | -7.04 | 4.31 |
| (100) | PBE (10) | -5.34 | -7.26 | 1.91 |
| | PBE-D3 (10) | -5.40 | -7.29 | 1.88 |
| | PBE0 (10) | -4.65 | -8.74 | 4.09 |
| | PBE0-D3 (10) | -4.68 | -8.81 | 4.14 |
| | HSE06 (10) | -4.97 | -8.36 | 3.39 |
| | HSE06-D3 (10) | -5.02 | -8.43 | 3.42 |
| | HISS (6) | -4.79 | -9.15 | 4.40 |
| (101) | PBE (10) | -4.42 | -6.27 | 1.85 |
| | PBE-D3 (10) | -4.48 | -6.33 | 1.84 |
| | PBE0 (10) | -3.66 | -7.70 | 4.03 |
| | PBE0-D3 (10) | -3.73 | -7.81 | 4.09 |
| | HSE06 (10) | -3.98 | -7.31 | 3.33 |
| | HSE06-D3 (10) | -4.05 | -7.42 | 3.37 |
| | HISS (10) | -3.86 | -7.98 | 4.12 |
| (110) | Exp. | -4.0 / -4.9 | -8.0 ^a / -8.2 ^b | |
| | PBE (16) | -5.22 | -6.96 | 1.74 |
| | PBE-D3 (8) | -5.26 | -7.08 | 1.82 |
| | PBE0 (12) | -4.47 | -8.44 | 3.98 |
| | PBE0-D3 (8) | -4.50 | -8.59 | 4.08 |
| | HSE06 (8) | -4.78 | -8.13 | 3.35 |
| | HSE06-D3 (14) | -4.86 | -8.15 | 3.29 |
| | HISS (16) | -4.74 | -8.76 | 4.02 |
| | GW ^c | | -7.8 | |
| | B3LYP ^d (2) | -4.23 | -7.94 | 3.71 |
| | G ₀ W ₀ ^e (8) | -3.73 | -7.45 | 3.72 |
| Unspezifisch | QM/MM ^f | -4.80 | -7.83 | 3.03 |

^a Ref.: 84 (UPS); ^b Ref.: 83 (UPS); ^c Ref.: 85; ^d Ref.: 89; ^e Ref.: 90; ^f Ref.: 87

3.5.1 Einfluss der Wasseradsorption

Ein wichtiger Schritt hin zu realistischen Modellen für TiO₂-Partikel, die für die photokatalytische Wasserspaltung verwendet werden, ist die Adsorption von Wasser. Im ersten Schritt wurden Rechnungen mit einer Monolage von molekularem Wasser auf ausgewählten Oberflächen durchgeführt. Betrachtet werden im Folgenden die (110)-Oberfläche und die (101)-Oberfläche. Die Wahl der (110)-Oberfläche wurde aufgrund der Stabilität getroffen, die (101)-Oberfläche dient zum Vergleich. Zusätzlich wurden für die (110)-Oberfläche Berechnungen mit einer Monolage dissoziierten Wassers durchgeführt. Bei den Modellen wurde darauf geachtet, dass diese symmetrisch und stöchiometrisch sind. Durch das Hinzufügen von Wassermolekülen auf beiden Seiten sollen Einflüsse einer unbesetzten Oberfläche vermieden werden. Zusätzlich wurden die Modelle jeweils vollständig relaxiert. Jedes Modell besitzt mindestens C₂-Symmetrie, so dass auf beiden Flächen dieselbe Struktur erhalten wurde. Dies führte zudem zu einer Verringerung der benötigten Rechenzeit. Für beide Oberflächenmodelle wurde eine 1×1-Oberflächenzelle verwendet. Aufgrund der vorher beobachteten Konvergenz der Bandlagen mit der Schichtzahl wurde hier jeweils ein 8-schichtiges Oberflächenmodell gewählt. Beide Oberflächen besitzen eine freie Koordinationsstelle am Titanatom. Für eine Monolage wurde jeweils ein Wassermolekül auf der Oberfläche adsorbiert. Die Abbildungen 3.7, 3.8 und 3.9 zeigen jeweils die (110)- und (101)-Oberflächen mit Wasser nach der Optimierung. Bei beiden Oberflächen ist das molekulare Wassermolekül so gedreht, dass Wasserstoffbrücken zu den benachbarten Oberflächensauerstoffatomen und benachbarten Wassermolekülen ausgebildet werden können. Für beide Oberflächen bleibt das Wasser molekular, eine spontane Dissoziation findet durch die Optimierung nicht statt. Ebenso bleibt das dissoziiert, angesetzte Wasser auch nach der Optimierung gespalten. Die relative Stabilität der molekularen und dissoziierten Wasseradsorption soll hier nicht näher betrachtet werden. Es sei an dieser Stelle auf viele vergleichbare Arbeiten in der Literatur verwiesen, die für die (110)-Oberfläche eine molekulare Adsorption im UHV vorhersagen bzw. die Struktur theoretisch genauer untersuchen [91,92]. Hier werden die beiden Adsorptionstypen als Grenzstrukturen für die Berechnung der Elektronenstruktur behandelt. Es wird erwartet, dass sich die realen Bandlücken und Positionen im Intervall befinden.

Im Folgenden wird die Diskussion der Ergebnisse auf das HSE06-, HSE06-D3- und das HISS-Funktional beschränkt. Die Ergebnisse der anderen Funktionale geben jeweils den gleichen Trend wieder und sind im Anhang tabellarisch und grafisch zusammengefasst (siehe Anhang B.2 Seite 127). In der Abbildung 3.10 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die ausgewählten Funktionale grafisch zusammengefasst. Ergänzt wird die Darstellung durch Tabelle 3.6, in der alle Bandlagen für die 8-schichtigen Modelle mit und ohne Wasser zusammengefasst sind.

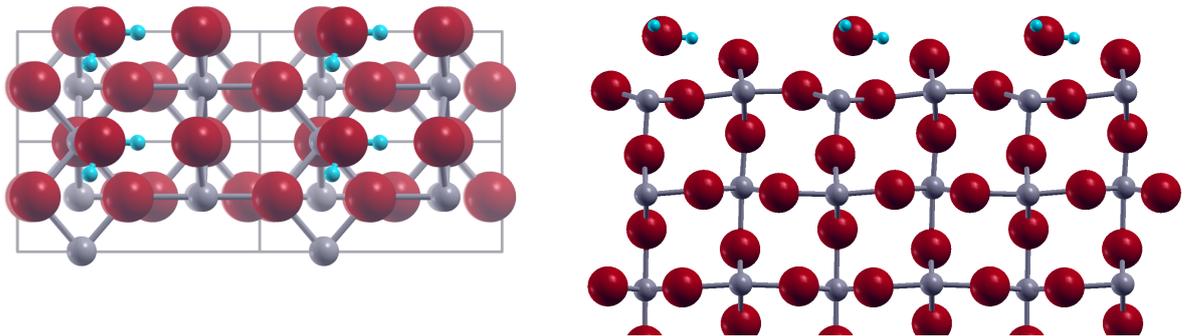


Abbildung 3.7: Die (110)-Oberfläche von Rutil nach der Optimierung mit einer Monolage Wassermoleküle (HSE06-D3, links Aufsicht, rechts Seitenansicht).

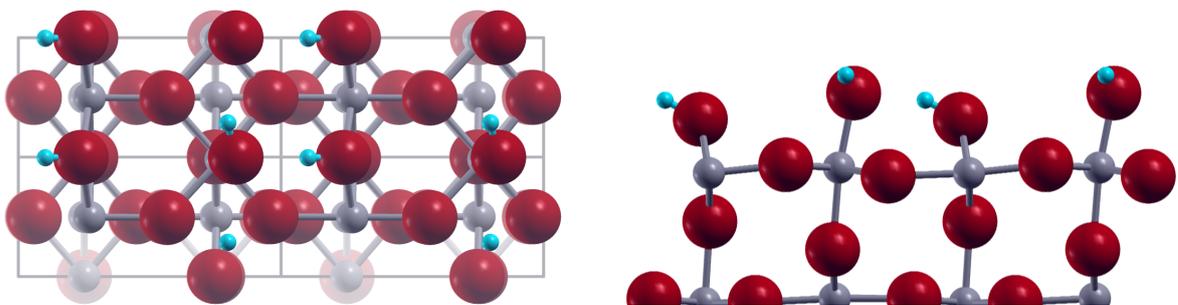


Abbildung 3.8: Die (110)-Oberfläche von Rutil nach der Optimierung mit einer Monolage dissoziierter Wassermoleküle (HSE06-D3, links Aufsicht, rechts Seitenansicht).

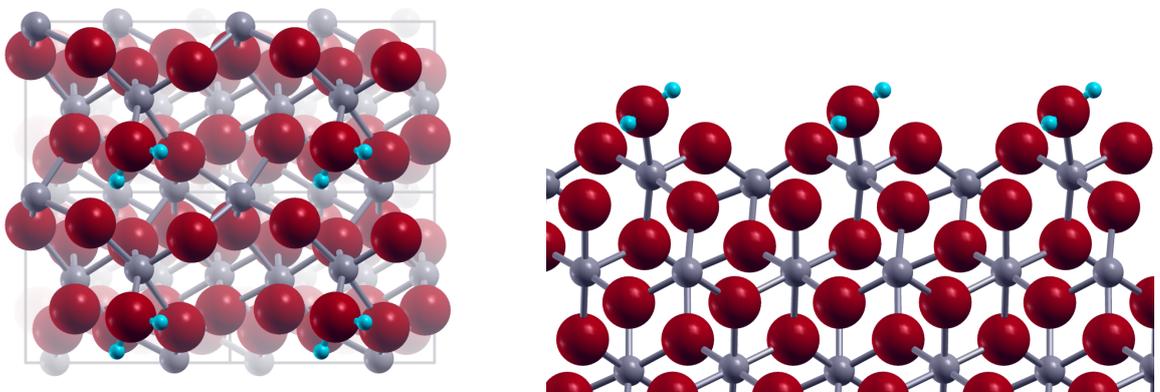


Abbildung 3.9: Die (101)-Oberfläche von Rutil nach der Optimierung mit einer Monolage Wassermoleküle (HSE06-D3, links Aufsicht, rechts Seitenansicht).

Für alle untersuchten Funktionale führt die Adsorption von Wasser zu einer Verschiebung der Bandlagen zu höheren Energien unabhängig davon, ob es sich um eine molekulare oder dissoziative Adsorption handelt. Die Änderung der Bandlücke beträgt maximal 0.02 eV für die dissoziative Adsorption und maximal 0.01 eV für die molekulare Adsorption. Die Adsorption hat direkte Auswirkungen auf das LUCO und das HOCO. Die Verschiebung der absoluten Bandlagen ist für die untersuchten Oberflächen nicht einheitlich. Bezogen auf das HSE06-D3-Funktional beträgt die Verschiebung 1.46 eV für die (110)-Oberfläche und 0.97 eV für die (101)-Oberfläche, jeweils bei der molekularen Adsorption. Auch für die anderen Funktionale ist die Verschiebung für die (110)-Oberfläche am größten. Die Oberflächen werden, bezogen auf das LUCO, ähnlicher. Am Beispiel vom HSE06-D3-Funktional ändert sich das LUCO der (110)-Oberfläche von -8.42 eV auf -6.96 eV und das der (101)-Oberfläche von -7.43 eV auf -6.46 eV. Der Unterschied zur freien Oberflächen von 0.99 eV verkleinert sich um fast die Hälfte auf 0.50 eV bei der Adsorption von molekularem Wasser. Vergleicht man nun die Strukturen, wie schon bei der freien Oberfläche, so ist hier eine größere Ähnlichkeit festzustellen. Das fünffach koordinierte Titanatom auf der (110)-Oberfläche ist durch das Wassermolekül nun ebenfalls sechsfach koordiniert. Beide Oberflächen besitzen nun sechsfach koordinierte Titanatome auf der Oberfläche und keine exponierten Sauerstoffatome.

Die Anhebung der Bandlagen durch die Adsorption von Wasser auf der Oberfläche wurde auch experimentell untersucht. So stellten Onda et al. fest, dass sich die Austrittsarbeit um -0.8 eV bis -1.2 eV bei der Adsorption von Wasser auf der Oberfläche reduziert [93]. Dies entspricht auch den hier gefundenen Werten und untermauert die Überlegungen. Durch die Erhöhung der Koordinationssphäre des Titanatoms im Falle der (110)-Oberfläche werden 3d-Orbitale der Titanatome energetisch angehoben. Es findet ein Ladungstransfer vom adsorbierten Wassermolekül zum Titanatom der Oberfläche statt. Gleichzeitig können mehr 2p-Orbitale der Sauerstoffatome an der Bildung des HOCOs beteiligt werden, dies führt zu den gefundenen Ergebnissen.

Die dissoziierte Adsorption führt, bezogen auf die Bandlagen bei der molekularen Adsorption, wieder zu einer Absenkung der Bandlagen um fast 0.6 eV für das HSE06-D3-Funktional. Durch die Dissoziation des Wassermoleküls werden die 3d-Orbitale der Titanatome energetisch wieder nach unten verschoben, da der Ladungstransfer vom Sauerstoffatom des OH⁻-Anions nun schwächer ausfällt. Ebenfalls stehen durch die Bindung des H⁺-Ions weniger 2p-Orbitale der Sauerstoffatome für die Bildung des HOCOs zur Verfügung. Generell ist unter realen Bedingungen eine partielle Dissoziation am wahrscheinlichsten.

Die Untersuchung der absoluten Bandlagen beschränkt sich in der Literatur bis zum jetzigen Zeitpunkt auf die (110)-Oberfläche. In Abbildung B.4 (siehe Anhang B.2 Seite 129) sind die hier ermittelten Ergebnisse der (110)-Oberfläche Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Sprik et al. untersuchten die

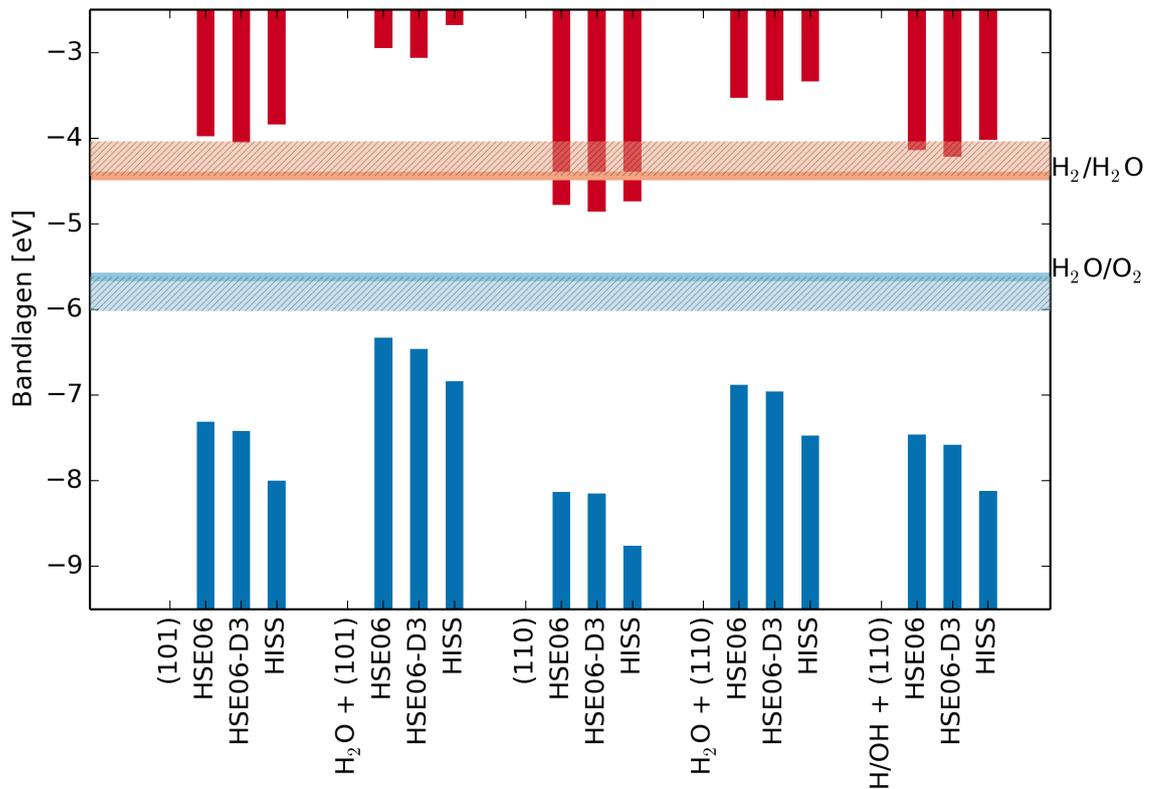


Abbildung 3.10: Berechnete Bandlagen für ausgewählte Rutil-Oberflächen mit und ohne Wasser. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell (Blau: HOCO, rot: LUCO).

Rutil (110)-Oberfläche mit HSE06 und GGA-Methoden, jeweils mit molekular adsorbiertem Wasser [94].

Wie auch die hier berechneten Ergebnisse zeigen, unterschätzen die GGA-Funktionale die Bandlücke. Die Berechnungen mit dem HSE06-Funktional lassen sich dagegen gut mit den experimentellen Werten vergleichen. Die HSE06-Bandlücke von Sprik et al. ist mit 3.05 eV um 0.3 eV kleiner als die hier berechnete (3.35 eV). Die berechneten LUCOs unterscheiden sich um 0.26 eV und die HOCOs um 0.46 eV, wobei die in dieser Arbeit berechneten Werte absolut gesehen jeweils kleiner sind. Auch wenn die Abweichung der beiden Rechnungen nur klein ist, sei darauf hingewiesen, dass Sprik et al. ein 5-schichtiges Oberflächenmodell verwendeten sowie einen DZVP-Basissatz. Wie oben bereits ausführlich beschrieben und in der Abbildung 3.5 zu sehen ist, sind ungerade Schichtmodelle für Rutil grundsätzlich nicht geeignet. Ebenso wurde in der Arbeit von Sprik et al. die Basissatzabhängigkeit der Bandlücken nicht untersucht, aber die hier verwendeten pob-Basissätze liegen näher am Methodenlimit als DZVP-Basissätze.

Tabelle 3.6: Gegenüberstellung der Bandlagen (HOCO, LUCO) und der fundamentalen Bandlücke Δ in eV für die Rutil-Oberflächen mit und ohne adsorbiertes Wasser.

| | | LUCO | HOCO | Δ |
|------------------------|--------------|-------|-------|----------|
| (110) | HSE06 (8) | -4.78 | -8.13 | 3.35 |
| | HSE06-D3 (8) | -4.84 | -8.22 | 3.38 |
| | HISS (8) | -4.71 | -8.85 | 4.14 |
| (110) H ₂ O | HSE06 (8) | -3.63 | -6.88 | 3.35 |
| | HSE06-D3 (8) | -3.58 | -6.96 | 3.38 |
| | HISS (8) | -3.34 | -7.47 | 4.13 |
| (110) H/OH | HSE06 (8) | -4.14 | -7.46 | 3.33 |
| | HSE06-D3 (8) | -4.22 | -7.58 | 3.36 |
| | HISS (8) | -4.02 | -8.12 | 4.10 |
| (101) | HSE06 (8) | -3.96 | -7.33 | 3.38 |
| | HSE06-D3 (8) | -4.03 | -7.43 | 3.40 |
| | HISS (8) | -3.84 | -8.00 | 4.16 |
| (101) H ₂ O | HSE06 (8) | -2.95 | -6.33 | 3.38 |
| | HSE06-D3 (8) | -3.06 | -6.46 | 3.41 |
| | HISS (8) | -2.68 | -6.84 | 4.16 |

Verlässliche experimentelle Ergebnisse für die Bandlagen von der Rutil (110)-Oberfläche mit Wasser zu finden, gestaltet sich schwierig. Zwar werden in vielen Reviews die ungefähren Bandkanten von TiO₂ aufgeführt, doch ein Verweis auf die dazu durchgeführten experimentellen Arbeiten findet selten statt. Die neuesten Daten mit expliziter Angabe der Werte (-4.0 eV, -7.2 eV, leider ohne Fehler) finden sich in *Semiconductor Photocatalysis* [86], wobei nicht zwischen Systemen mit und ohne Wasseradsorption unterschieden wird. Ebenfalls wird keine Unterscheidung zwischen den einzelnen Oberflächen getroffen. Es fehlen Untersuchungen an den betrachteten Pulvern bzw. Kristallen, um die Verteilung der Oberflächen zu bestimmen. Auch wenn einige der hier berechneten Werte gut mit diesen Experimenten übereinstimmen, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Die experimentellen Ergebnisse können nur das effektive Resultat verschiedener Oberflächen sein. Es könnte angenommen werden, dass Rutil-Nanopartikel hauptsächlich (110)-terminiert sind. Dieses Argument lässt dabei einen wichtigen Aspekt außer Acht. Pulver bzw. Nanopartikel können eine deutlich andere Morphologie aufweisen als makroskopische Partikel bzw. Einkristalle. Beispielsweise wurde bei der Untersuchung von Anatas-Nanopartikeln festgestellt, dass diese andere Oberfläche präferieren als Einkristalle [95].

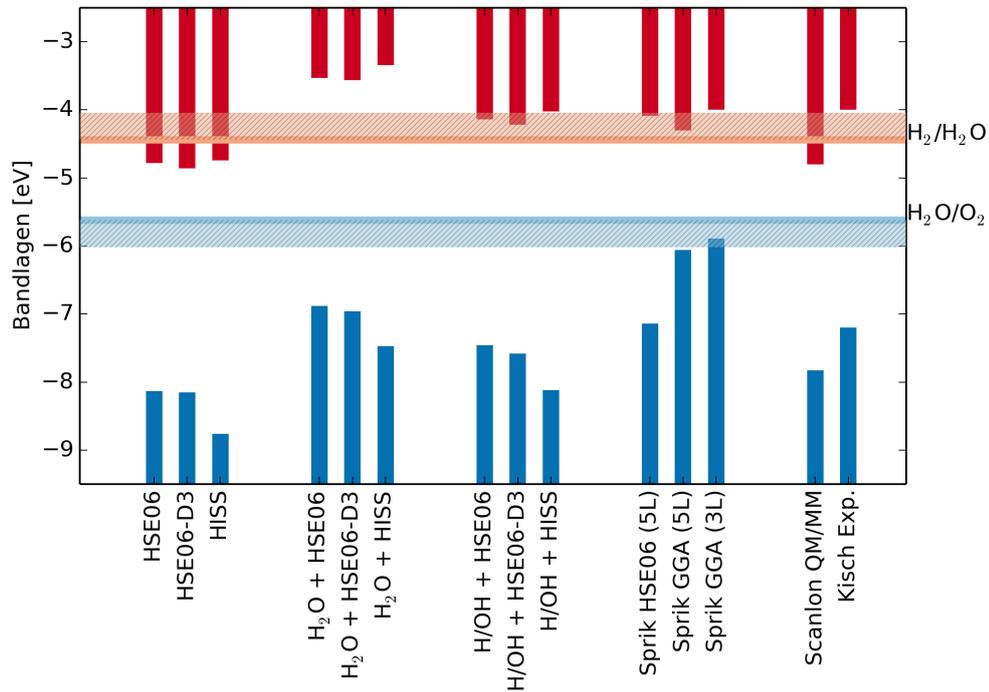


Abbildung 3.11: Berechnete Bandlagen für die Rutil (110)-Oberflächen mit und ohne adsorbiertes Wasser. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell (Blau: HOCO, rot: LUCO). Vergleich mit Ergebnissen aus Theorie und Experiment [86, 87, 94, 96].

Tabelle 3.7: Gegenüberstellung der Bandlagen (HOCO, LUCO) und der fundamentalen Bandlücke Δ in eV für die Rutil-Oberflächen mit und ohne adsorbiertes Wasser.

| | | LUCO | HOCO | Δ |
|------------------------|------------------------|-------|-------|----------|
| Diese Arbeit | | | | |
| (110) H ₂ O | HSE06 (8) | -3.63 | -6.88 | 3.35 |
| | HSE06-D3 (8) | -3.58 | -6.96 | 3.38 |
| | HISS (8) | -3.34 | -7.47 | 4.13 |
| (110) H/OH | HSE06 (8) | -4.14 | -7.46 | 3.33 |
| | HSE06-D3 (8) | -4.22 | -7.58 | 3.36 |
| | HISS (8) | -4.02 | -8.12 | 4.10 |
| Literatur | | | | |
| (110) H ₂ O | GGA ^a (3) | -4.00 | -5.89 | 1.89 |
| | GGA ^b (5) | -4.30 | -6.06 | 1.76 |
| | HSE06 ^b (5) | -4.09 | -7.14 | 3.05 |
| | Exp. ^c | -4.0 | -7.2 | 3.2 |

^a Ref.: 94; ^b Ref.: 96; ^c Ref.: 86

3.6 Zusammenfassung und Fazit

Die Genauigkeit einer Reihe von Standardfunktionalen wurde anhand der berechneten Festkörper- und Oberflächeneigenschaften evaluiert. Mit der gewählten Basissatzkombination wurden die Strukturparameter des Festkörpers mit allen Funktionalen gut reproduziert. Die energetischen und strukturellen Eigenschaften der niedrigindizierten Oberflächen von Rutil wurden berechnet und mit Werten aus der Literatur verglichen. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf das Konvergenzverhalten der Oberflächen gerichtet. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten wurde folgende Stabilitätsreihenfolge gefunden: $(110) < (100) < (101) < (001)$. Der große Unterschied der theoretisch bestimmten Oberflächenenergien im Vergleich zum Experiment (2.2 J/m^2) konnte hier nicht geklärt werden. Die berechneten Oberflächenenergien werden durch die D3-Korrektur überschätzt. Wie aus der Literatur bekannt werden die fundamentalen Bandlücken von reinen GGA-Funktionalen unterschätzt. Zusätzlich wurde die Relaxation der Oberflächenatome untersucht und im Falle der (110)-Oberfläche mit anderen Werten aus der Literatur verglichen. Auch hier findet sich eine Übereinstimmung mit aktuellen Experimenten.

Eine zentrale Frage ist, ob sich mit den gewählten Funktionalen die absolute Lage der Grenzbänder (LUCO, HOCO) reproduzieren lässt. Zuerst wurde neben der Konvergenz der Oberflächenenergien auch das Konvergenzverhalten des HOCOs und LUCOs mit der Anzahl an stöchiometrischen Schichten untersucht. Auch hier kann bei einigen Oberflächen eine Oszillation zwischen gerader und ungerader Schichtanzahl beobachtet werden. Wie auch für die Oberflächenenergie stellt ein 8-schichtiges Model einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit dar. Aus der Reihenfolge der Oberflächenenergien lässt sich keine Aussage über die energetische Lage der Bänder machen.

Für die (110)-Oberfläche konnten die berechneten Bandpositionen mit experimentellen und theoretischen Werten verglichen werden. Experimentell ist dabei nur das HOCO mittels UPS bestimmbar, dessen Wert sehr gut mit den berechneten Werten des HSE06-Funktional übereinstimmt. Die Effekte der D3-Korrektur sind sehr klein und als indirekt zu bezeichnen, da sich durch die D3-Korrektur eine leicht andere Struktur der Oberfläche ergibt und die Änderung der Bandlage unter 0.1 eV liegt. Die anderen Hybrid-Funktionale PBE0 und HISS unterschätzen den experimentellen Wert, während das GGA-Funktional PBE den Wert überschätzt.

Auf dieser Grundlage ist es möglich vorherzusagen, welche der hier untersuchten Oberflächen für die photokatalytische Wasserspaltung geeignet sind. Ausgehend von den Redox-Potententialen von Wasser bei pH 0 sind, bei Betrachtung der freien Oberflächen, nur die instabilen Oberflächen (001) und (101) für die Wasserspaltung mittels Sonnenlicht nutzbar. Diese sind jedoch unter realen Bedingungen (Nano- und Mikropartikel) instabil und können rekonstruieren.

Für eine realistischere Modellierung der Verhältnisse in wässriger Lösung wurde die Auswirkung der Adsorption von Wasser auf die Bandlagen der (110)- und (101)-Oberfläche untersucht. Dazu wurden Wassermoleküle molekular und dissoziativ als Monolage auf die Oberflächen aufgebracht. Durch das adsorbierte Wasser kommt es bei beiden Oberflächen zu einer starken Verschiebung der Bandlagen von 0.7-1.5 eV. Die Verschiebung zu niedrigeren Energien führt bei der molekularen Adsorption dazu, dass die (110)-Oberfläche potentiell für die Wasserspaltung genutzt werden kann. Bei der dissoziativen Adsorption fällt die Verschiebung weniger stark aus und die (110)-Oberfläche liegt in einem Grenzbereich, in der eine Wasserspaltung theoretisch möglich ist. Im Vergleich zur Literatur passen die berechneten Ergebnisse der (110)-Oberfläche mit dissoziativen Wasser am besten überein. Jedoch ist ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur schwierig. Dies liegt daran, dass in der verfügbaren Literatur selten eine Charakterisierung der Oberflächen durchgeführt wurde. Die Ergebnisse beziehen sich meist auf ein nicht näher bekanntes Mischverhältnis aus verschiedenen Oberflächen.

Die hier betrachteten Hybrid-Funktionale eignen sich für die Berechnung der absoluten Bandlagen von Oberflächen. Besonders ist das HSE06-Funktional zu erwähnen. Die Adsorption von Wasser auf der Oberfläche hat eine direkte Auswirkung auf die Bandlagen der Oberfläche. Auch die Art der Adsorption (molekular oder dissoziativ) spielt eine wichtige Rolle bei der Verschiebung der Bandlagen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die präferierte (110)-Oberfläche von Rutil nicht für die photokatalytische Wasserspaltung geeignet ist, das im Einklang mit der aktuellen Literatur ist.

Zukünftige Arbeiten sollten auch gemischte Adsorptionsmodelle auf Superzellen untersuchen. Es sei darauf hingewiesen, dass sich neue theoretische Arbeiten ebenfalls mit der Bestimmung der Bandlagen und deren Auswirkung der Wasseradsorption beschäftigen [97]. Ein Vergleich ist nicht möglich, da in der Arbeit von Ping et al. der Einfluss von Solvatationsmodellen auf die Änderung der Bandlagen nach Monolagenadsorption untersucht wird und keine Absolutwerte oder Referenzwerte angegeben sind. Die Arbeit von Ping et al. zeigt vielmehr, dass die Beschreibung des kompletten Lösungsmittels wichtig ist.

Kapitel 4

Tantaloxidnitrid (TaON) und Tantalnitrid (Ta₃N₅)

4.1 Einleitung und Motivation

Für die photokatalytische Wasserspaltung kommen neben dem im Kapitel 3 diskutierten TiO₂ auch Nitride und Oxidnitride anderer Übergangsmetalle in Betracht. So wurde für TaON und Ta₃N₅ die Wirksamkeit als Photokatalysatoren nachgewiesen [98].

Da sich die Untersuchungen dieser Arbeit über einen längeren Zeitraum erstreckten, wurden einige Ergebnisse dieser Arbeit schon vorab veröffentlicht. Diese Resultate sind in CRYSTAL09-Version erstellt und entsprechend gekennzeichnet.

4.2 Basissätze und Voruntersuchungen

In diesem Kapitel werden die beiden stickstoffhaltigen Systeme TaON und Ta₃N₅ betrachtet. Für die Wahl einer geeigneten Basissatzkombination wurde das System TaON sowie das Funktional HSE06-D3 verwendet.

Wie auch schon in den vorherigen Basissatztests wurden nicht alle möglichen Kombinationen getestet. Die in dieser Arbeit getesteten Kombinationen und deren interne Bezeichnung sind: **pob** (Ta:chr [Xe](10s, 5p, 5d, 1f) → [6s, 3p, 2d, 1f] [2], O:pob* (11s, 6p, 1d) → [5s, 3p, 1d] [2], N:pob (15s, 6p, 1d) → [6s, 3p, 1d] [70]), **gatti-chr** (Ta:chr [Xe](10s, 5p, 5d, 1f) → [6s, 3p, 2d, 1f], O:gatti (10s, 4p, 1d) → [3s, 2p, 1d] [99], N:gatti (10s, 4p, 1d) → [3s, 2p, 1d] [99]), **cora** (Ta:cora [Xe](2p, 4d) → [2p, 2d], O:muscat (14s, 6p) → [4s, 3p] [71], N:dovesi (9s, 3p, 1d) → [3s, 2p, 1d] [100]).

Bei den Tantal-Basissätzen handelt es sich um ECP-Basissätze, wobei der chr-Basissatz eine eigene Entwicklung von Christoph Reimann darstellt.

Tabelle 4.1: Vergleich der Gitterparameter von TaON mit unterschiedlichen Basissätzen für das HSE06-D3 Funktional. Relative Abweichungen zu experimentellen Ergebnissen, alle Angaben in Å.

| | pob | gatti-chr | cora | Exp. [101] |
|--------------|--------|-----------|--------|------------|
| a | 4.95 | 4.93 | 4.90 | 4.9498(2) |
| Δa | -0.003 | -0.017 | -0.05 | |
| $\Delta a\%$ | 0.07 | 0.33 | 1.02 | |
| b | 5.03 | 5.02 | 4.98 | 5.0179(2) |
| Δb | 0.008 | 0.005 | -0.035 | |
| $\Delta b\%$ | 0.15 | 0.11 | 0.69 | |
| c | 5.15 | 5.13 | 5.16 | 5.1652(2) |
| Δc | -0.014 | -0.03 | -0.009 | |
| $\Delta c\%$ | 0.28 | 0.63 | 0.18 | |

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Berechnungen aufgeführt. Als Qualitätskriterium dient die Güte der Gitterparameter im Vergleich zum Experiment. Alle vorgestellten Basissatzkombinationen haben einen Fehler von unter 2 %. Sie eignen sich somit alle zur Beschreibung des Systems. Teilweise liegen die Abweichungen unterhalb der gewählten Genauigkeitsgrenze von 0.01 Å. Den kleinsten Fehler weist die Basissatzkombination pob mit <0.3 % auf.

Die Güte der Gitterparameter allein reicht für die Auswahl einer geeigneten Basissatzkombination nicht aus. Ziel ist es, den variational besten Basissatz zu wählen. Die pob-Kombination ist um 480 kJ/mol pro Formeleinheit stabiler als die gatti-chr Kombination. Der cora-Basissatz ist aufgrund des unterschiedlichen Tantal-ECPs nicht mit den anderen Basissätzen vergleichbar. Er kann aber aufgrund der deutlich schlechteren Gitterparameter ausgeschlossen werden. Die Basissatzkombination pob wird deshalb für die weiteren Rechnungen in diesem Kapitel verwendet.

Für beide Systeme wurde die Abhängigkeit vom κ -Punkt-Gitter untersucht. Die aus Rechenzeitgründen gewählte Größe für TaON ($4 \times 4 \times 4$) und ($8 \times 8 \times 4$) für Ta₃N₅ stellt keine Verschlechterung im Vergleich zum ebenfalls getesteten $24 \times 24 \times 24$ κ -Punkt-Gitter dar.

4.3 TaON

In der Literatur werden verschiedene Phasen von TaON beschrieben. Diese wurden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht [102]. In früheren theoretischen Studien wurde eine α -Modifikation beschrieben [103, 104]. Diese Annahme wurde später widerlegt [105]. In dieser Arbeit wird das stabilste Polymorph, der Baddeleyit-Typ, (β -TaON) untersucht, im folgenden nur noch als *TaON* bezeichnet. Die kristalline Struktur von TaON war der Schwerpunkt vieler experimenteller und theoretischer Arbeiten. *Armytage und Fender* cha-

rakterisierten die Struktur von TaON im Jahre 1974 [106]. Im Jahr 2007 konnten *Domen et al.* die exakten Atompositionen von O und N durch Neutronenbeugung bestimmen [101]. In dieser Arbeit wird auch eine andere mögliche Konfiguration von Sauerstoff und Stickstoff untersucht. Ausgehend von den Daten von Domen et al. (TaON) wurden die Positionen der Sauerstoff- und Stickstoffatome vertauscht (TaON_{invers}). Als ersten Schritt zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von TaON wurde die Stabilität der niedrig indizierten Oberflächen und die Auswirkungen der unterschiedlichen Anionen-Anordnungen untersucht.

4.3.1 Festkörpereigenschaften

Wie oben bereits erwähnt, werden zwei verschiedene Anionen-Anordnungen von TaON untersucht. In Abbildung 4.1 ist die Elementarzellen von TaON abgebildet. In Anlehnung an die Notation von Fender et al. [106] ist die A_1 -Position von vier Kationen koordiniert. Die A_2 -Position ist von drei Kationen umgeben. In Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3 sind die Strukturparameter und Bandlücken dieser Arbeit mit den Ergebnissen experimenteller Arbeiten zusammengefasst. Die Bandlücke wurde ebenfalls mit anderen theoretischer Arbeiten verglichen. Die Berechnungen zeigen, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, dass die Konfiguration mit N auf A_1 und O auf A_2 energetisch stabiler ist als die inverse Konfiguration (~ 50 kJ/mol pro TaON-Einheit). Im Allgemeinen gibt es eine geringe Abweichung der berechneten Gitterparameter und Atompositionen von den experimentellen Werten. Für die experimentell beobachtete Anionen-Anordnung ist der Fehler sehr klein ($\leq 0.7\%$). Für die Konfiguration TaON_{invers} wird eine Aufweitung des β -Winkels und eine Vergrößerung der Gitterkonstanten beobachtet.

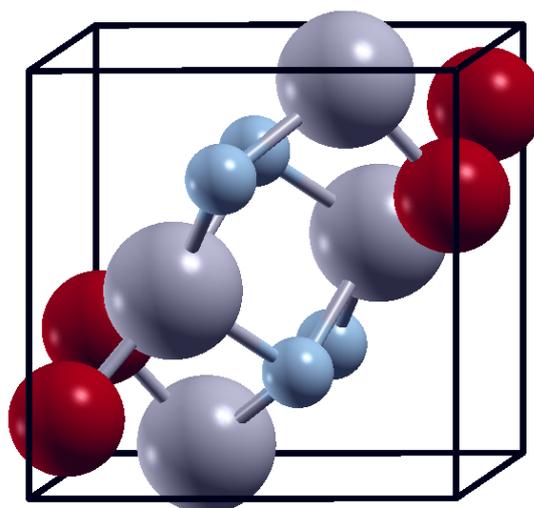


Abbildung 4.1: Darstellung der Elementarzelle von TaON (Rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Tantal).

Für beide Anionen-Anordnungen wird eine indirekte Bandlücke erhalten.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den hier berechneten Bandlücken um fundamentale Bandlücken. Die experimentellen Ergebnisse für die optische Bandlücke von TaON werden mit den HSE06-D3-Funktional leicht überschätzt (um 0.4 eV bzw. 0.8 eV je nach Referenz). Entsprechende Berechnungen mit den GGA-Funktionalen PBESOL und PWGGA unterschätzen die optische Bandlücke für TaON. Der Fehler liegt auch hier bei 0.4 eV und 0.8 eV, je nach Experiment. Die Ergebnisse für TaON_{invers} zeigen, dass die hypothetische Struktur eine signifikant kleinere Bandlücke als TaON aufweist.

Tabelle 4.2: Experimentelle und berechnete Gitterparameter [\AA , $^\circ$] und Bandlücken Δ in eV für TaON und TaON_{invers}.

| | Parameter | | | | Δ |
|-------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| | a | b | c | β | |
| TaON | | | | | |
| Exp. | 4.9498(2) ^a | 5.0179(2) | 5.1652(2) | 99.610(2) | 2.4 ^b |
| | 4.9581(5) ^c | 5.0267(6) | 5.1752(6) | 99.640(7) | 2.8 ^d |
| Theo. | | | | | |
| PW1PW ^e | 4.99 | 5.04 | 5.17 | 99.6 | 3.6 |
| PBE-VASP ^f | | | | | 2.1 |
| PBE-VASP ^g | | | | | 1.8 |
| WIEN97 ^g | | | | | 2.1 |
| MSINDO-CIS ^h | | | | | 3.4 |
| Diese Arbeit | | | | | |
| HSE06-D3 | 4.947 | 5.026 | 5.151 | 99.5 | 3.20 |
| PW1PW* | 4.978 | 5.054 | 5.181 | 99.7 | 3.49 |
| PBESOL* | 5.008 | 5.054 | 5.181 | 99.7 | 1.98 |
| PWGGA* | 4.961 | 5.053 | 5.182 | 99.8 | 1.89 |
| TaON _{invers} | | | | | |
| Theo. | | | | | |
| MSINDO-CIS ^h | | | | | 2.6 |
| Diese Arbeit | | | | | |
| HSE06-D3 | 4.955 | 5.148 | 5.104 | 100.1 | 1.79 |
| PW1PW* | 5.044 | 5.145 | 5.287 | 101.1 | 2.23 |
| PBESOL* | 4.998 | 5.170 | 5.161 | 100.7 | 0.75 |
| PWGGA* | 5.076 | 5.185 | 5.312 | 101.3 | 0.98 |

* Für diese Berechnungen wurde CRYSTAL09 verwendet.

^a Ref.: 101 Neutronenbeugung 4 K;

^b Ref.: 107 UPS;

^c Ref.: 106 Neutronenbeugung 4 K;

^d Ref.: 102; ^e Ref.: 102; ^f Ref.: 101; ^g Ref.: 108; ^h Ref.: 2

Tabelle 4.3: Experimentelle und berechnete Atompositionen in fraktionalem Koordinaten (Wyckoff-Position 4e) für TaON und TaON_{invers}.

| | Ta | O, A ₂ | N, A ₁ |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| TaON | | | |
| Exp. | | | |
| ^a | 0.2926(3),0.0449(3),0.2146(3) | 0.0617(4),0.3271(3),0.3461(3) | 0.4438(2),0.7565(3),0.4800(2) |
| ^b | 0.292(1),0.046(1),0.213(1) | 0.064(1),0.324(1),0.345(1) | 0.4449(8),0.7566(9),0.4810(8) |
| Theo. | | | |
| PW1PW ^c | 0.292,0.044,0.216 | 0.062,0.325,0.349 | 0.449,0.756,0.479 |
| Diese Arbeit | | | |
| HSE06-D3 | 0.293,0.044,0.215 | 0.063,0.329,0.345 | 0.444,0.756,0.482 |
| PW1PW* | 0.293,0.044,0.215 | 0.064,0.330,0.347 | 0.446,0.756,0.480 |
| TaON _{invers} | | | |
| | Ta | O, A ₁ | N, A ₂ |
| Diese Arbeit | | | |
| HSE06-D3 | 0.263,0.057,0.208 | 0.439,0.766,0.478 | 0.081,0.359,0.323 |
| PW1PW* | 0.261,0.063,0.214 | 0.451,0.764,0.458 | 0.066,0.332,0.350 |

* Für diese Berechnungen wurde CRYSTAL09 verwendet.

^a Ref.: 101 Neutronenbeugung 4 K;

^b Ref.: 106 Neutronenbeugung 4 K;

^c Ref.: 102

4.3.2 Oberflächeneigenschaften

Untersucht werden ausschließlich niedrig indizierte Oberflächen von TaON und TaON_{invers}. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden mit dem HSE06-D3 Funktional erzielt. Diese werden mit PW1PW- und PWGGA-Resultaten verglichen [2]. PWGGA wurde nur für ausgewählte Oberflächen verwendet und gibt qualitativ dieselben Trends wie das PW1PW-Funktional. Für die auf TaON und TaON_{invers} untersuchten Oberflächen ist es nicht möglich, Modelle mit einer ungeraden Anzahl von Schichten zu erstellen, die sowohl symmetrisch als auch stöchiometrisch sind und kein Dipolmoment besitzen. Für beide Systeme werden daher nur Modelle mit einer geraden Schichtanzahl n untersucht. Die Oberflächenenergie wird mit der Formel 2.37 auf Seite 14 berechnet.

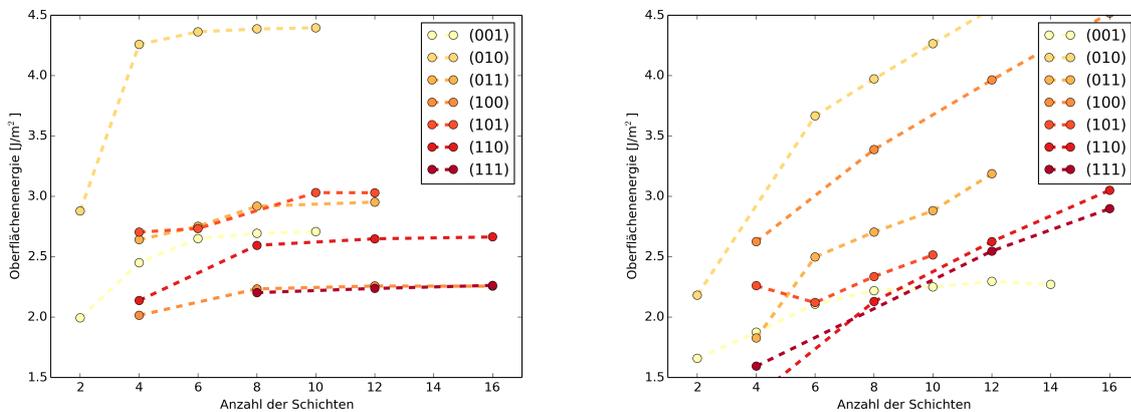


Abbildung 4.2: Oberflächenenergie von TaON (links) und TaON_{invers} (rechts) in Abhängigkeit der Schichtzahl mit dem HSE06-D3-Funktional (J/m²).

Abbildung 4.2 zeigt die Oberflächenenergie E_S in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten für alle untersuchten Modelle. Links für TaON und rechts für TaON_{invers} mit der Festkörperenergie von TaON als Referenz. Es wurde jeweils eine 1×1-Oberflächenzelle berechnet. Für beide Anionen-Konfigurationen wurden sieben verschiedene Oberflächen untersucht. Die berechnete Reihenfolge der Stabilität der Oberflächen von TaON ist:

$9(100) \approx (111) < (110) < (001) < (011) < (101) < (010)$. Für die Abbildung wurden die Ergebnisse des HSE06-D3-Funktional verwendet. Wie bereits im vorherigen Kapitel berichtet, werden Oberflächenenergien mit D3-Korrektur überschätzt. Auf die Stabilitätsreihenfolge hat dies keine Auswirkung.

In Tabelle 4.4 sind die Oberflächenenergien, Bandlücken und Bandlagen jeweils für das größte berechnete Modell zusammengestellt. Verglichen werden die Daten mit den Berechnungen mittels dem PW1PW-Funktional und MSINDO-CIS [109–115]. Für TaON lassen sich zwei stabile Oberflächen finden: (100) (1.65 J/m² bzw. 2.26 J/m²) und (111) (1.66 J/m² bzw. 2.26 J/m²) (PW1PW- bzw. HSE06-D3-Funktional). In Abbildung 4.3 sind die (100)-

und (111)-Oberfläche jeweils nach der Optimierung dargestellt. Die Energie der Oberflächen liegt sehr nahe beieinander, wobei die Reihenfolge mit der Anzahl der Schichten variiert. Der Energieunterschied von 0.01 J/m^2 liegt im Rahmen der Methodengenauigkeit. Für beide Oberflächen wurde, unabhängig vom Funktional, eine indirekte Bandlücke gefunden. Die Bandlücke der (111)-Oberfläche ist mit 3.23 eV bzw. 3.46 eV (HSE06-D3/PW1PW) größer als die der (100)-Oberfläche mit 2.86 eV bzw. 3.19 eV . Die MSINDO-CIS-Ergebnisse für die Bandlücke liegen jeweils oberhalb der hier berechneten Werte. Mit MSINDO-CIS wird die optische Bandlücke bestimmt, während in den hier durchgeführten Berechnungen die fundamentale Bandlücke ermittelt wird. Die fundamentale Bandlücke ist stets größer als die optische Bandlücke, dennoch ist die berechnete Abweichung von bis zu 1.1 eV größer als im Festkörper. Dies ist wahrscheinlich auf Fehler in den semiempirischen Näherungen zurückzuführen.

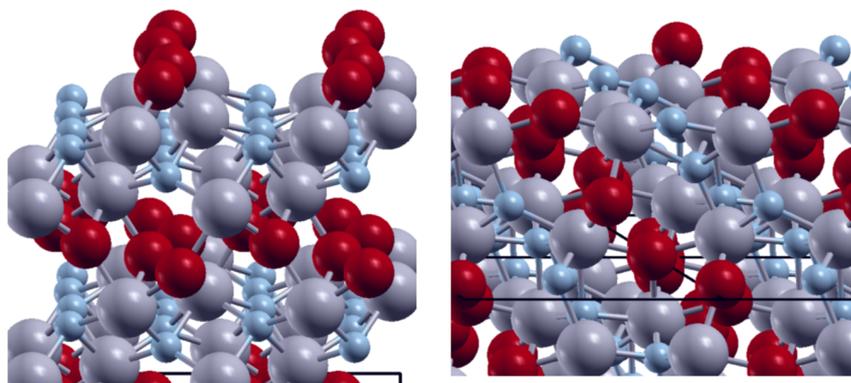


Abbildung 4.3: Darstellung der (100)-Oberfläche von TaON links und der (111)-Oberfläche rechts nach der Optimierung (Rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Tantal).

Für $\text{TaON}_{\text{invers}}$ wurde folgende Stabilitätsreihenfolge gefunden:

$(001) < (101) < (111) < (110) < (011) < (100) < (010)$. Entgegen der Formel 2.37 (siehe Kapitel 2.4 Seite 14), in der sowohl der Festkörper als auch die Oberfläche eine identische Struktur besitzen, wird für die Berechnung der Oberflächenenergie von $\text{TaON}_{\text{invers}}$ die Festkörperenergie von TaON verwendet. Die berechneten Oberflächenenergien sind in der Abbildung 4.2 auf der rechten Seite dargestellt. Mit der Festkörperreferenz von TaON konvergiert nur die (001)-Oberfläche. Für alle anderen Oberflächen wächst die Oberflächenenergie mit zunehmender Schichtzahl an. Grund hierfür ist der immer größer werdende Beitrag des stabileren TaON-Festkörpers. Bringt man die konvergierte (001)-Oberfläche von $\text{TaON}_{\text{invers}}$ in die Oberflächen von TaON ein, so stellt die $\text{TaON}_{\text{invers}}$ -Oberfläche die sechst stabilste Oberfläche dar (2.27 J/m^2 PW1PW). Die Oberflächenenergie ist um 0.62 J/m^2 höher als die der stabilsten (100)-Oberfläche mit normaler Anionen-Anordnung.

Tabelle 4.4: Oberflächenenergie E_s in J/m², Bandlagen und Bandlücken Δ in eV, direkt (d) indirekt (id).

| | | E_s | HOCO | LUCO | Δ | | CIS ^a | |
|------------------------|-------------------|---------------|-------|-------|----------|------|------------------|-----|
| | | | | | id | d | | |
| TaON | Exp. ^b | | -6.6 | -4.1 | | 2.5 | | |
| | (100) | PW1PW (16) | 1.65 | -7.56 | -4.37 | 3.19 | 3.19 | 3.3 |
| | | HSE06-D3 (16) | 2.26 | -7.42 | -4.56 | 2.86 | 2.92 | |
| | (111) | PW1PW (20) | 1.66 | -7.06 | -3.61 | 3.46 | 3.58 | 2.9 |
| | | HSE06-D3 (16) | 2.26 | -6.92 | -3.70 | 3.23 | 3.28 | |
| | (110) | PW1PW (16) | 2.03 | -5.79 | -2.58 | - | 3.21 | 2.6 |
| | | HSE06-D3 (16) | 2.66 | -5.59 | -2.74 | 2.85 | 3.20 | |
| | (001) | PW1PW (10) | 2.12 | -7.46 | -4.11 | - | 3.34 | 2.7 |
| | | HSE06-D3 (10) | 2.71 | -7.33 | -4.34 | - | 2.99 | |
| | (011) | PW1PW (20) | 2.32 | -6.24 | -2.91 | 3.36 | 3.42 | 2.8 |
| | | HSE06-D3 (12) | 2.95 | -6.07 | -3.05 | - | 3.02 | |
| | (101) | PW1PW (20) | 2.70 | -6.33 | -2.68 | - | 3.65 | 3.3 |
| | | HSE06-D3 (12) | 3.03 | -6.34 | -2.90 | 3.45 | 3.45 | |
| | (010) | PW1PW (10) | 3.67 | -2.95 | 0.07 | 3.01 | 3.20 | 2.3 |
| | HSE06-D3 (10) | 4.40 | -2.73 | -0.11 | 2.62 | 2.73 | | |
| TaON _{invers} | (001) | PW1PW (14) | 2.27 | -7.43 | -4.08 | - | 3.35 | 2.4 |
| | | HSE06-D3 (10) | 2.81 | -7.29 | -4.34 | - | 2.95 | |
| | (101) | PW1PW (10) | 2.51 | -6.65 | -2.75 | 3.79 | 3.91 | 2.7 |
| | | HSE06-D3 (14) | 3.95 | -5.54 | -2.76 | 2.78 | 2.87 | |
| | (111) | PW1PW (16) | 2.90 | -6.66 | -3.62 | - | 3.05 | 2.8 |
| | | HSE06-D3 (20) | 3.91 | -6.23 | -4.05 | 2.18 | 2.48 | |
| | (110) | PW1PW (16) | 3.05 | -5.54 | -2.69 | 2.85 | 3.22 | 2.8 |
| | | HSE06-D3 (20) | 4.32 | -5.16 | -3.11 | 2.05 | 2.50 | |
| | (011) | PW1PW (12) | 3.19 | -6.09 | -2.64 | 3.44 | 3.71 | 2.6 |
| | (100) | PW1PW (16) | 4.52 | -6.54 | -2.75 | - | 2.33 | 2.6 |
| | | HSE06-D3 (16) | 5.31 | -6.48 | -4.60 | - | 1.88 | |
| | (010) | PW1PW (14) | 4.84 | -2.77 | -0.43 | 2.34 | 2.55 | 2.6 |
| | | HSE06-D3 (10) | 5.20 | -2.90 | -0.60 | 2.30 | 2.55 | |

^a Ref.: 2; ^b Ref.: 107

Bei Betrachtung der Oberflächenenergie ist für die weitere Betrachtung der Bandlagen deren Konvergenz mit der Anzahl der Schichten entscheidend. In Abbildung 4.4 wurde exemplarisch für die (100)-Oberfläche von TaON die Energie von HOCO und LUCO in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten aufgetragen. Die Energie der Bänder zeigt ein sehr gutes Konvergenzverhalten und ist mit dem 8-Schicht-Modell konvergiert.

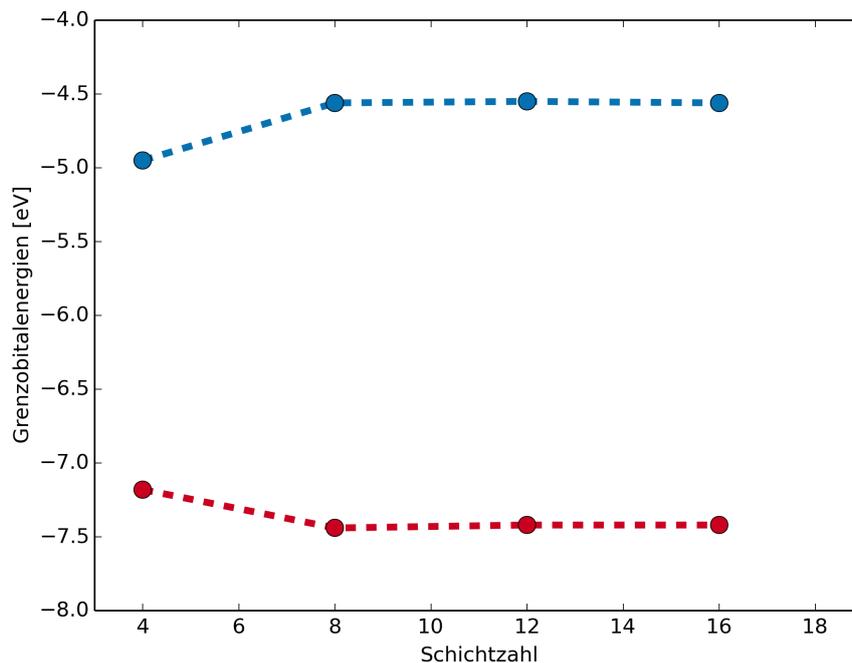


Abbildung 4.4: Energie des HOCO und des LUCO in eV für die TaON (100)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten für das HSE06-D3-Funktional.

Abbildung 4.5 stellt die Bandlagen der (001)-Oberfläche von $\text{TaON}_{\text{invers}}$, gekennzeichnet mit I rechts, sowie der (100), (111), (110), (001), (011) und (101)-Oberfläche gegenüber. Auf die Darstellung der (010)-Oberfläche von TaON wurde verzichtet, da die Bandlagen nicht für die Wasserspaltung in Frage kommen. Ebenfalls wurden von $\text{TaON}_{\text{invers}}$ keine Oberflächen berücksichtigt, die nicht konvergiert sind. Als horizontale Linien sind zusätzlich experimentelle Daten für die Bandlagen aber auch das Potential für die Wasserspaltung bei pH 1 eingezeichnet. Im Gegensatz zu den Rutil-Oberflächen gibt es hier mehrere Oberflächen, die für die Wasserspaltung infrage kommen. Experimentell wird eine Bandlücke von 2.4 eV bestimmt [107]. Alle dargestellten Oberflächen haben eine berechnete Bandlücke von über 3 eV (PW1PW) und zeigen somit eine deutliche Abweichung vom Experiment. Die Abweichungen von über 0.5 eV wurden auch schon beim Festkörper beobachtet. Anscheinend kommt es hier zu einem systematischen Fehler.

Beim Vergleich der absoluten Bandlagen mit den experimentellen UPS-Werten (-6.6 eV/-4.1 eV) [107] besitzt die (111)-Oberfläche die größte Übereinstimmung. Bezogen auf HSE06-D3 wird das LUCO um 0.4 eV unterschätzt (-3.7 eV) und das HOCO um 0.3 eV überschätzt (-6.9 eV). Auch die (100)-Oberfläche weist eine Abweichung von 0.4 eV für das LUCO auf, wobei hier das LUCO mit -4.5 eV überschätzt wird. Noch näher am experimentellen Ergebnis liegen die (001)-Oberfläche von TaON und $\text{TaON}_{\text{invers}}$ mit einer Überschätzung von 0.2 eV (-4.3 eV). Für die (001)-Oberflächen wird das HOCO jeweils um 0.7 eV überschätzt

(-7.3 eV). Die Überschätzung des HOCO der (100)-Oberfläche von TaON ist mit 0.8 eV nur unwesentlich größer (-7.4 eV).

Die direkte Vergleichbarkeit mit einzelnen Oberflächen ist aufgrund der nicht bekannten Morphologie der Mikrokristalle schwierig. Wie schon im Falle von Rutil (Kapitel 3.5, Seite 28) ist auch hier im Experiment die Oberfläche nicht genauer charakterisiert. Dennoch gibt das Experiment einen wichtigen Anhaltspunkt für die Lage des HOCO und des LUCO in dem System.

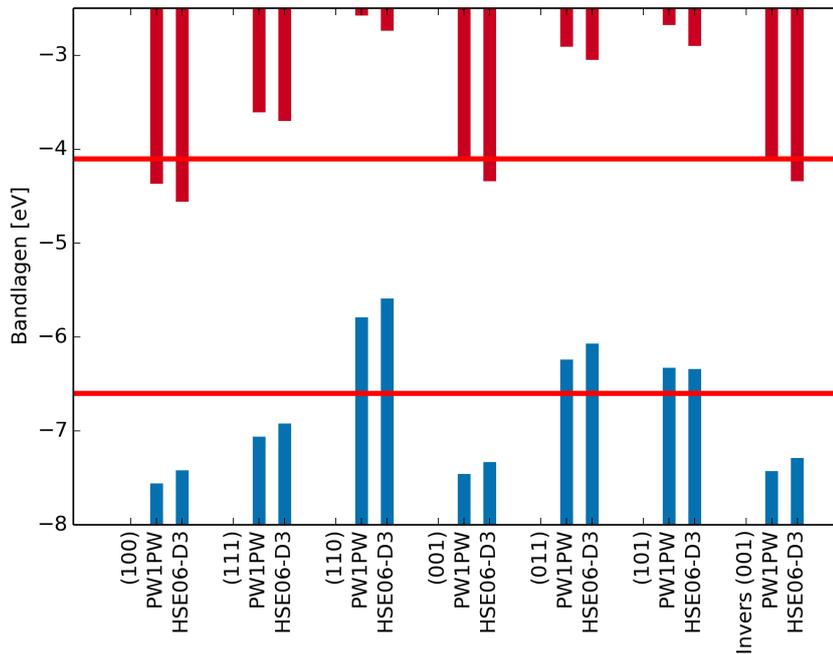


Abbildung 4.5: Energie des HOCO und LUCO in eV für ausgewählte TaON- und TaON_{invers}-Oberflächen im Vergleich mit experimentellen Bandlagen, rot [107] UPS.

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, stellen die reinen Oberflächen keine realistischen Modelle für die photokatalytische Wasserspaltung dar. Deswegen wird, wie auch schon für Rutil, die Auswirkung der Wasseradsorption auf die Bandlagen untersucht. Hier bieten sich die beiden stabilsten Oberflächen (100) und (111) an. Jeweils eine Monolage molekularen Wassers wird beidseitig auf das Oberflächenmodell aufgebracht und vollständig optimiert. Dabei entspricht eine Monolage auf der (100)-Oberflächenzelle zwei Wassermolekülen und auf der (111)-Oberflächenzelle vier Wassermolekülen. Als Adsorptionsplätze werden dabei immer fünffach koordinierte Tantalatome auf der Oberfläche verwendet. In beiden Fällen wurde ein 8-schichtiges Oberflächenmodell mit einer 1×1-Oberflächenzelle verwendet. Neben einer willkürlichen Wahl der Startkonfigurationen wurde für die (100)-Oberfläche zusätzlich ein anderer Ansatz verfolgt. Mithilfe von MD-Simulationen mit MSINDO wurden auf ei-

ner 2×2 -Oberflächenelemente mögliche Startstrukturen gesucht [116]. Für die (100)-Oberfläche ergeben sich damit zwei Ergebnisse. Das der 1×1 - und das der 2×2 -Oberflächenelemente. In der Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse der Optimierung dargestellt, dabei wurde, zum einfacheren Vergleich, jeweils eine 2×2 -Superzelle dargestellt. Bei der Optimierung der 1×1 -Oberflächenelemente bleiben alle Wassermoleküle molekular adsorbiert. Im Gegensatz dazu liefert die MD-Simulation eine partiell dissoziierte Struktur mit vier molekularen Wassermolekülen und vier dissoziierten Wassermolekülen. Diese Struktur bleibt auch nach Abschluss der Nachoptimierung mit CRYSTAL erhalten.

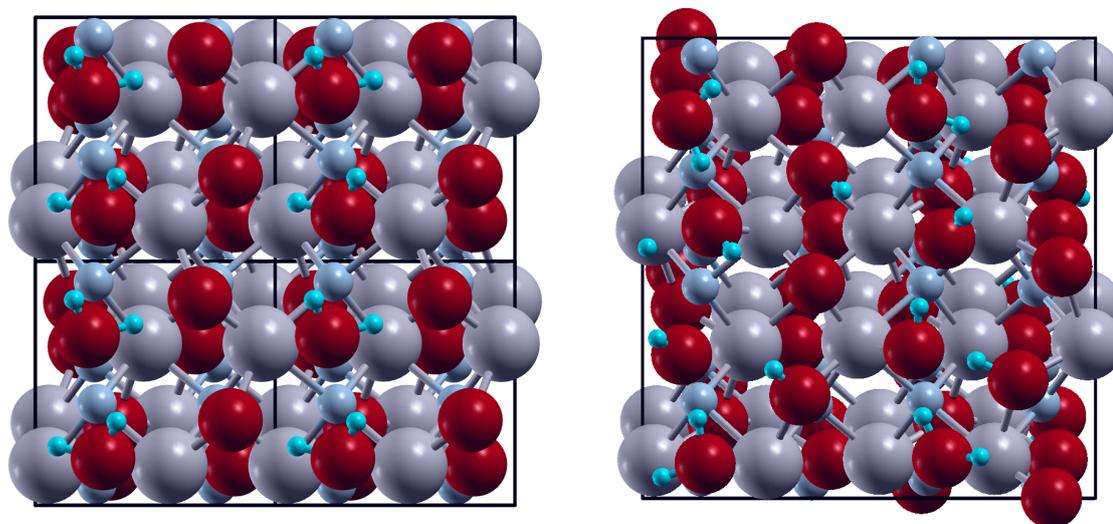


Abbildung 4.6: Darstellung einer 2×2 -Superzelle der (100)-Oberfläche von TaON. Links: optimierte Struktur einer Monolage Wasser (1×1), rechts: optimierte Struktur einer MD-Simulation (Rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, hellblau: Wasserstoff, grau: Tantal).

In der Abbildung 4.7 ist ein Ausschnitt aus einer 3×3 -Superzelle der (111)-Oberfläche mit einer Wassermonolage zu sehen. Von den vier molekular angesetzten Wassermolekülen ist nach der Optimierung mit CRYSTAL eines dissoziiert.

Das Ziel dieser Untersuchungen ist, die Auswirkungen der Wasseradsorption auf die Bandlagen zu bestimmen. In Abbildung 4.8 sind die Bandlagen der reinen Oberflächen (8 Schichten) und der Oberfläche mit Wasser angegeben. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Berechnungen der Adsorption nur mit dem HSE06-D3-Funktional durchgeführt wurden. Die absoluten Werte der Berechnungen sind zusätzlich in Tabelle 4.5 angegeben. Die Verschiebung der Bandlagen durch die Wasseradsorption ist für die TaON-Oberflächen deutlich größer als für die Rutil-Oberflächen. Der allgemeine Trend der Anhebung des LUCO und des HOCO durch die Wasseradsorption bleibt bestehen. Die Anhebung um bis zu 2.6 eV für das HOCO der (100)-Oberfläche mit molekularem Wasser ist deutlich größer als bei den Rutil-Oberflächen, bei denen eine Änderung von maximal 1.3 eV beobachtet wur-

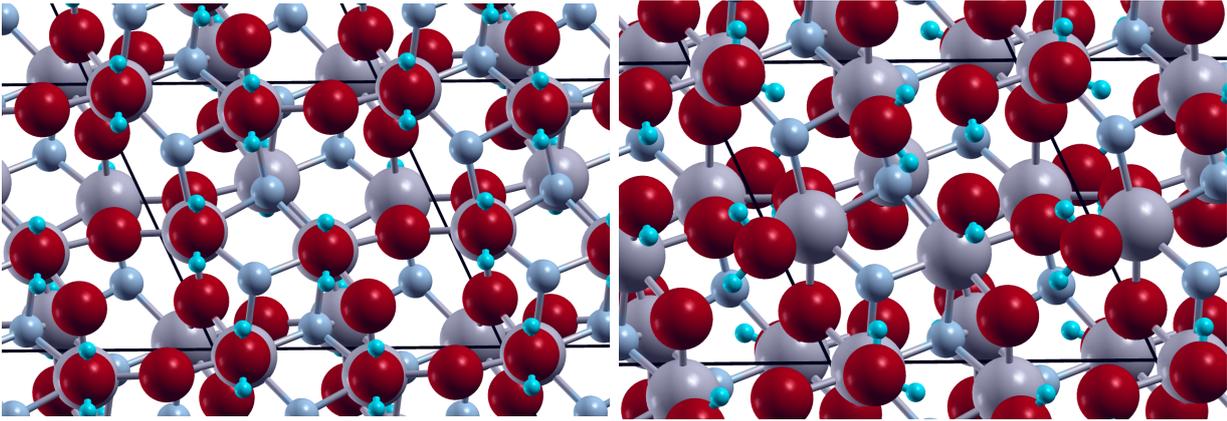


Abbildung 4.7: Ausschnitt einer 3×3-Superzelle der (111)-Oberfläche von TaON mit einer Wassermonolage. Links vor und rechts nach der Optimierung (Rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, hellblau: Wasserstoff, grau: Tantal).

de. Für die (100)-Oberfläche lässt sich auch wieder der Effekt von molekularer und partiell dissoziierter Adsorption beobachten. Wie bei der Rutil (110)-Oberfläche führt die partiell dissoziierte Adsorption im Vergleich zur molekularen Adsorption zu einer Absenkung des LUCO, das immer noch einer Anhebung, bezogen auf die freie Oberfläche, entspricht. Im Gegensatz zur Rutil (110)-Oberfläche wird das HOCO aber weiter angehoben und führt somit zu einer Verkleinerung der Bandlücke um 0.59 eV auf 2.29 eV. Bei der molekularen Adsorption kommt es ebenfalls zu einer Änderung der Bandlücke um 0.46 eV auf 3.34 eV. Bezogen auf das Redoxpotential von Wasser bei pH 0 sind beide Oberflächen nicht für die Wasserspaltung geeignet. Besonders hervorzuheben ist die Veränderung der Bandlücke durch die Adsorption von Wassermolekülen. Dies wurde so zuvor noch nicht beobachtet.

Tabelle 4.5: Gegenüberstellung der Grenzorbinalenergien (HOCO, LUCO) und der Bandlücke Δ in eV für TaON-Oberflächen mit und ohne Wasseradsorption mit dem HSE06-D3-Funktional für ein 8-schichtiges Oberflächenmodell. In eckigen Klammern die Anzahl intakter zu dissoziierter Wassermoleküle pro Oberflächenzelle.

| | LUCO | HOCO | Δ |
|--------------|-------|-------|----------|
| (100) | -4.56 | -7.44 | 2.88 |
| (100)-Wasser | | | |
| 1×1 [2/0] | -2.48 | -5.82 | 3.34 |
| 2×2 [4/4] | -3.05 | -5.33 | 2.29 |
| (111) | -3.65 | -6.89 | 3.24 |
| (111)-Wasser | | | |
| 1×1 [3/1] | -2.13 | -5.40 | 3.27 |

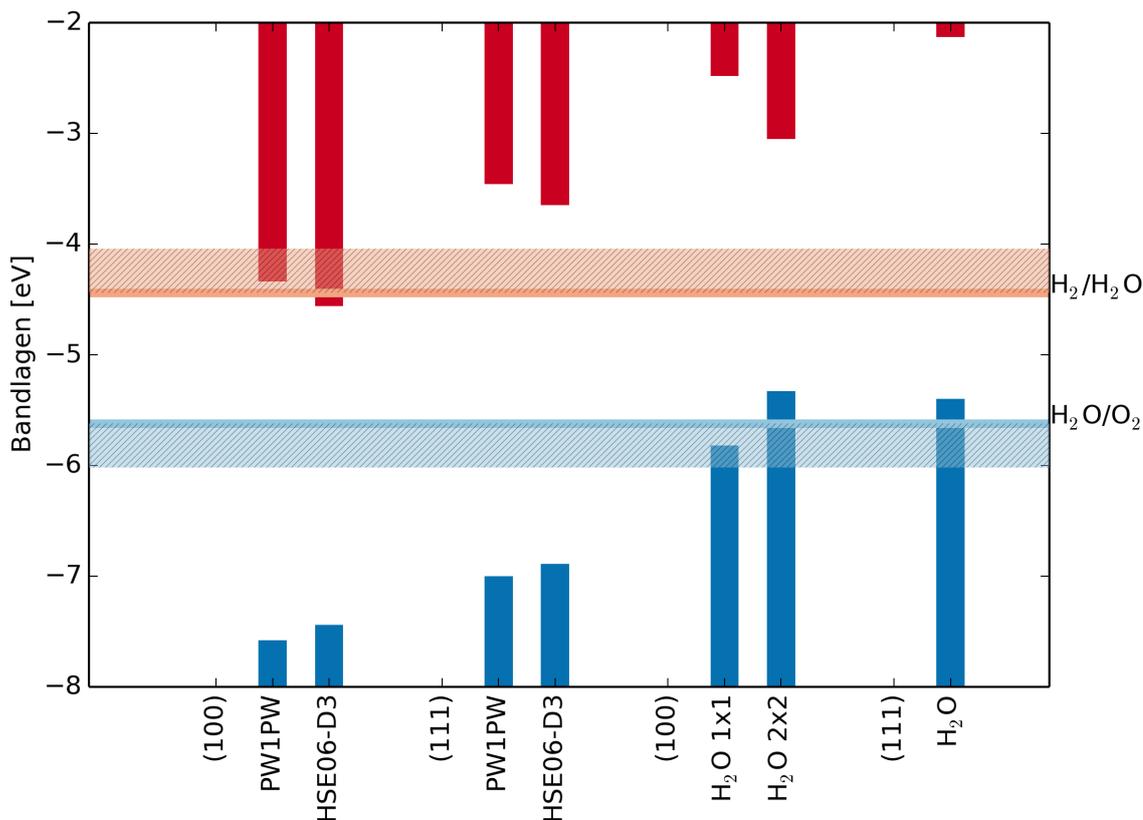


Abbildung 4.8: Energie des HOCO und LUCO in eV ausgewählter TaON-Oberflächen mit und ohne Wasser im Vergleich.

4.3.3 Zwischenfazit

Für das System TaON wurde die experimentelle Struktur sowie eine hypothetische Anionen-anordnung $\text{TaON}_{\text{invers}}$ untersucht. Die Gitterparameter und Atompositionen konnten in Übereinstimmung mit experimentellen und anderen theoretischen Werten reproduziert werden. Die experimentell bestimmte fundamentale Bandlücke wird sowohl mit dem PW1PW-Funktional als auch mit dem HISS- und dem HSE06-D3-Funktional überschätzt.

Gleiches gilt für die Oberflächen, wobei hier angeführt werden muss, dass die experimentellen Messungen an einem Pulver und nicht an definierten Oberflächen stattgefunden haben. Für TaON und $\text{TaON}_{\text{invers}}$ wurden die niedrigindizierten Oberflächen untersucht. Dabei ergab sich folgende Stabilitätsreihenfolge für die TaON-Oberflächen:

$$(100) \approx (111) < (110) < (001) < (011) < (101) < (010).$$

Die Betrachtung der Bandlagen ergeben für die freien Oberflächen viele Oberflächen, die sich für die Wasserspaltung eignen. Hervorzuheben ist hier die (111)-Oberfläche, die zusammen mit der (100)-Oberfläche die stabilste Oberfläche darstellt und deren Bandpositionen

gleichzeitig sehr nah an den experimentellen Werten aus UHV-Messungen liegen. Zusätzlich wurden an diesen beiden stabilsten Oberflächen die Abhängigkeit des HOCO und des LUCO von der Adsorption von Wassermolekülen untersucht. Für die (100)-Oberfläche wurde eine Optimierung einer Monolage molekular adsorbierten Wassers sowie eine MD-Simulation für eine 2×2 -Supercelle durchgeführt. Die so ermittelten Strukturen zeigten neben dem molekularen Wasser auch dissoziiertes Wasser. Für die (111)-Oberfläche führt die Wasseradsorption zu einer parallelen Verschiebung der Bandlagen zu niedrigeren Energien. Die Bandlücke bleibt wie bei TiO_2 nahezu konstant. Im Gegensatz dazu führt die Adsorption bei der (100)-Oberfläche zu deutlichen Änderungen der Bandlücke. Molekular adsorbiertes Wasser führt zu einer Vergrößerung der Bandlücke, während die partiell dissoziative Adsorption zu einer Verkleinerung der Bandlücke führt. Zusätzlich ist auch wie bei der (111)-Oberfläche eine Verschiebung der Bandlage zu höheren Energien zu beobachten, wodurch der oxidative Teilschritt der Wasserspaltung nicht mehr möglich ist.

4.4 Ta₃N₅

4.4.1 Einleitung

Für Ta₃N₅ werden dieselben Basissätze verwendet wie für TaON. Beide Systeme besitzen große Ähnlichkeiten und sind durch die Verwendung derselben Basissätze gut miteinander zu vergleichen. Wie auch TaON gehört Ta₃N₅ zu den viel untersuchten Systemen mit Fokus auf den Einsatz als Katalysator für die Wasserspaltung mittels Sonnenlicht [117]. Wieder werden, von der Beschreibung des Festkörpers ausgehend, verschiedene Oberflächen des Systems untersucht und in Bezug auf die Bandlagen mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

4.4.2 Festkörpereigenschaften

Ta₃N₅ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm*. Die konventionelle Elementarzelle (Abbildung 4.9) enthält 32 Atome bzw. vier Formeleinheiten. Jedes Tantalatom ist von sechs Stickstoffatomen umgeben, während jedes Stickstoffatom von drei Tantalatomen koordiniert ist.

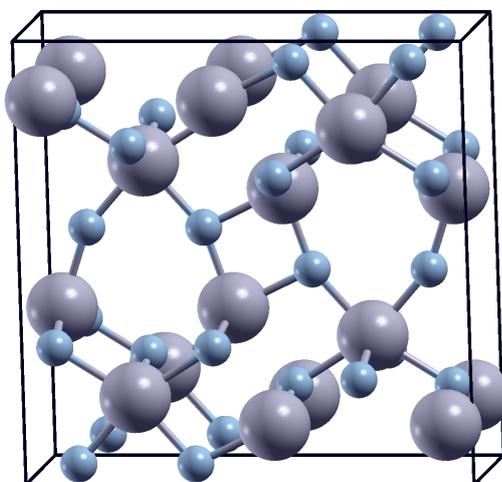


Abbildung 4.9: Darstellung der konventionellen Elementarzelle von Ta₃N₅ (Blau: Stickstoff, grau: Tantal).

In Tabelle 4.6 werden die berechneten Gitterparameter und die Bandlücke mit experimentellen und theoretischen Werten verglichen. Sowohl das HISS-Funktional auch auch das HSE06-D3-Funktional zeigen für die drei Gitterparameter a , b und c nur leichte Abweichungen vom Experiment. Sowohl der Gitterparameter a als auch c werden von beiden Funktionalen leicht unterschätzt. Insgesamt liegen alle Abweichungen unter 0.5% bzw. unter 0.03 Å. Auch das PW1PW-Funktional weist für den b -Parameter eine kleine Überschätzung

(0.08 Å) auf. Der a -Parameter wird dafür um so besser reproduziert. Somit weisen die Gitterparameter eine geringere Abweichung auf als in anderen theoretischen Arbeiten, die Abweichungen von bis zu 0.4 Å aufweisen.

Tabelle 4.6: Vergleich der Gitterparameter in Å und der fundamentale Bandlücken Δ in eV von Ta₃N₅ für verschiedene Funktionale mit der pob-Basissatzkombination mit Referenzdaten aus experimentellen und anderen theoretischen Arbeiten.

| Funktional | a | b | c | Δ |
|----------------------------|-----------|------------|------------|-----------------------|
| HSE06-D3 | 3.865 | 10.219 | 10.225 | 2.30 (id) 2.59 (d) |
| HISS | 3.866 | 10.241 | 10.258 | 2.93 (id) 3.20 (d) |
| PW1PW | 3.889 | 10.293 | 10.306 | 2.56 (id) 2.84 (d) |
| <hr/> | | | | |
| Experiment | | | | |
| a | 3.8862(1) | 10.2118(2) | 10.2624(3) | |
| UPS ^b | | | | 2.10 |
| Ellipsometrie ^c | | | | 2.1 (id) |
| d | | | | 1.88 |
| e | | | | 2.1 |
| f | | | | 2.1 |
| <hr/> | | | | |
| Theorie | | | | |
| GGA RPBE ^g | 3.99 | 10.69 | 10.69 | |
| PBE ^h | 3.91 | 10.32 | 10.35 | |
| GGA-VASP ⁱ | | | | 1.1 (id) 1.4 (d) |
| LAPW-WIEN97 ⁱ | | | | 1.2 (id) 1.4 (d) |
| LDA ^j | | | | 1.1 |
| GGA ^j | | | | 1.2 |
| EVGGA ^j | | | | 1.5 |
| mBJ ^j | | | | 2.1 |

^a Ref.: 118 16 K Neutronenbeugung;

^b Ref.: 107 UPS;

^c Ref.: 119 optische Bandlücke;

^d Ref.: 107 elektrochemisch bei pH 0;

^e Ref.: 86;

^f Ref.: 120 elektrochemisch;

^g Ref.: 121 SIESTA;

^h Ref.: 122 VASP;

ⁱ Ref.: 108 WIEN97 mit experimenteller Struktur;

^j Ref.: 123

Domen et al. [107] untersuchten 2004 Ta₃N₅-Pulver elektrochemisch und mittels UPS. Die elektronische Bandlücke von 2.10 eV für UPS stimmt mit der 2014 gemessenen optischen Bandlücke überein. Experimentell wurde eine optische Bandlücke von 2.06 eV gemessen [119]. Optische und fundamentale Bandlücke sind also für dieses System nahezu identisch. Zusätzlich wurde in den UV/VIS-Messungen ein indirekter Übergang gefunden, der um 0.2-0.3 eV unterhalb des kleinsten direkten Übergangs liegt. Die elektrochemisch ermittelte Bandlücke ist mit 1.88 eV etwas kleiner. Die gemessenen Bandlücken sind ebenfalls in der Tabelle 4.6 zu finden.

Für die Bandlücke wird von HSE06-D3 und HISS ein indirekter Übergang vorausgesagt. Die mit HSE06-D3 berechnete fundamentale Bandlücke von 2.30 eV weicht nur 0.20 eV von dem experimentellen Wert ab. Die Differenz zwischen dem direkten und indirekten Übergang liegt zwischen 0.29 eV (HSE06-D3) und 0.33 eV (HISS), das den experimentellen Ergebnissen entspricht. Das HISS-Funktional liefert wie erwartet eine größere Bandlücke von 2.93 eV.

Galli et al. [119] führten genauere G₀W₀-Rechnungen durch. Diese lieferten eine Bandlücke von 1.93 eV, die mit einer Abweichung von 0.17 eV minimal näher am experimentellen Wert liegt, verglichen mit HSE06-D3. Hier sei darauf hingewiesen, dass die experimentelle Struktur verwendet wurde. Fang et al. [108] bestimmten die Bandlücke mit VASP und WIEN97 auf GGA-Niveau, das erwartungsgemäß zu einer deutlichen Unterschätzung der experimentellen Bandlücke führte (1.1/1.2 eV gegenüber 2.10 eV).

Abschließend sei für die Diskussion noch erwähnt, dass Konvergenztests für das κ -Punkt-Gitter des Festkörpers durchgeführt wurden. Auch hier wurden keine Änderungen im Rahmen der gewählten Genauigkeitsschranken beobachtet. Für alle Berechnungen wurde deswegen ein 8×4×4-Gitter verwendet.

4.4.3 Oberflächeneigenschaften

Für Ta₃N₅ wurden die niedrigindizierten Oberflächen untersucht. Namentlich die (001), (010), (011), (100), (101) und (110)-Oberflächen. Für die (111)-Oberfläche konnte kein symmetrisches und stöchiometrisches Modell konstruiert werden. Aus diesem Grunde wird diese Oberfläche nicht weiter diskutiert. Die Oberflächen wurden mit den Hybridfunktionalen PW1PW und HSE06-D3 untersucht. Zum Vergleich wurde die stabilste (100)-Oberfläche zusätzlich mit dem HISS-Funktional berechnet.

Abbildung 4.10 zeigt die Oberflächenenergie von Ta₃N₅ in Abhängigkeit von der Schichtzahl beispielhaft für das PW1PW-Funktional. Für das HSE06-D3-Funktional ändert sich die Stabilitätsreihenfolge der Oberflächen nicht. Die Absolutwerte sind wie für die anderen Systeme um 0.5-0.6 J/m² größer. Die genauen Werte sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

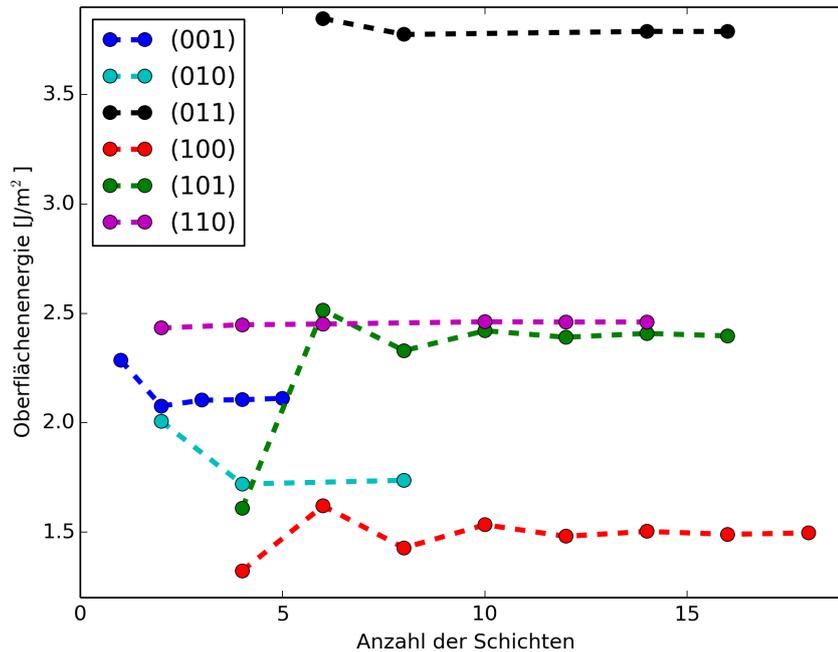


Abbildung 4.10: Oberflächenenergie von Ta₃N₅ (J/m²) in Abhängigkeit der Schichtzahl berechnet mit dem PW1PW-Funktional.

Aus den Berechnungen ergibt sich folgende Stabilitätsreihenfolge:

(100) < (010) < (001) < (101) < (110) < (011). Diese Reihenfolge entspricht den Ergebnissen von Yamashita et al., die in ihrer Arbeit die (100)-, (010)- und (001)-Oberflächen auf GGA-Niveau untersucht haben [124]. Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln vermerkt, liefert das HSE06-Funktional durch die D3-Korrektur eine deutlich größere Oberflächenenergie. Aufgrund dessen wird im folgenden nur die Oberflächenenergie auf PW1PW-Niveau berücksichtigt. Für das PW1PW-Funktional sind mit den in der Tabelle angegebenen Schichtzahlen und der gewählten Konvergenzgrenze von 0.02 J/m² alle Oberflächenenergien konvergiert. Im Vergleich zu den anderen theoretischen Ergebnissen liefert PW1PW leicht höhere Oberflächenenergien, z.B. 1.50 J/m² für die (100)-Oberfläche im Vergleich zu 1.07 J/m² [124]. Wichtiger als die absoluten Zahlen, die durch das Funktional, Schichtmodell und Basissätze beeinflusst werden, ist die Reihenfolge. Diese stimmt in beiden Arbeiten überein. Für die (100)-Oberfläche wurde zusätzlich die Bandlücke mit 1.5 eV angegeben. Dieser Wert liegt nahe an dem Wert von 1.8 eV, der mit HSE06-D3 berechnet wurde. Das Ergebnis für das PW1PW-Funktional liegt mit 2.19 eV deutlich höher. Leider geben Yamashita et al. keinen Wert für die Bandlücke des Festkörpers an, so dass diese Werte nicht direkt verglichen werden können. Für den Festkörper liefert HSE06-D3 den besseren Wert im Vergleich mit dem Experiment als die anderen hier untersuchten Funktionale.

Für die beiden stabilsten Oberflächen (100) und (010) werden direkte Bandlücken berech-

net. Die (001)-Oberfläche besitzt eine indirekte Bandlücke von 2.63/2.29 eV (PW1PW/HSE06-D3). Für die (101)-Oberfläche wird ebenfalls eine indirekte Bandlücke gefunden (3.03/2.78 eV), wobei die direkte Bandlücke am Γ -Punkt nur unwesentlich größer ist (3.07/2.84 eV). Die instabilste Oberfläche (011) ($E_s=3.79$ J/m²) besitzen nur eine sehr kleine Bandlücke von max. 0.16 eV. Dies entspricht schon fast einem metallischen Zustand und ist auf die nur dreifach koordinierten Tantalatome auf der Oberfläche zurückzuführen.

Tabelle 4.7: Oberflächenenergie E_s ausgewählter Ta₃N₅-Oberflächen in J/m², Bandlagen und Bandlücken in eV, direkt (d) oder indirekt (id), für das größte berechnete Schichtmodell im Vergleich mit anderen theoretischen Arbeiten.

| | E_s | HOCO | LUCO | id | d |
|------------------|-------|--------|--------|------|------|
| (100) | | | | | |
| PW1PW (18) | 1.50 | -5.12 | -2.94 | - | 2.19 |
| HSE06-D3 (12) | 2.11 | -4.92 | -3.13 | - | 1.80 |
| HISS (8) | 1.66 | -5.35 | -2.80 | - | 2.55 |
| GGA ^a | 1.07 | | | | 1.5 |
| (010) | | | | | |
| PW1PW (8) | 1.74 | -6.63 | -4.33 | - | 2.30 |
| HSE06-D3 (8) | 2.38 | -6.48 | -4.47 | - | 2.01 |
| GGA ^a | 1.15 | | | | |
| (001) | | | | | |
| PW1PW (5) | 2.11 | -4.90 | -2.27 | 2.63 | 2.98 |
| HSE06-D3 (7) | 2.77 | -4.71 | -2.42 | 2.29 | 2.67 |
| GGA ^a | 1.30 | | | | |
| (101) | | | | | |
| PW1PW (16) | 2.40 | -4.71 | -1.69 | 3.03 | 3.07 |
| HSE06-D3 (12)* | 3.06 | -4.48 | -1.71 | 2.78 | 2.84 |
| (110) | | | | | |
| PW1PW (14) | 2.46 | -5.53 | -2.96 | - | 2.57 |
| HSE06-D3 (12) | 3.14 | -5.32 | -3.05 | - | 2.28 |
| (011) | | | | | |
| PW1PW (16) | 3.79 | -12.67 | -12.52 | 0.16 | 0.86 |
| HSE06-D3 (8)* | 4.40 | -25.63 | -25.57 | 0.05 | 0.18 |

^a Ref.: 124

Bei der Betrachtung der Grenzorbinaleenergien ist auch hier die Konvergenz mit der Schichtanzahl wichtig, hier gezeigt am Beispiel der (100)-Oberfläche. In Abbildung 4.11 sind die Grenzorbinaleenergien gegen die Anzahl der Schichten für das PW1PW-Funktional aufgetragen. Wie auch bei den Oberflächenenergien ist ein oszillierendes Verhalten zu erkennen.

Ab zwölf Schichten ist dies aber nur noch minimal zu beobachten und entspricht auch der Konvergenz der Oberflächenenergie, die von 12 nach 14 Schichten als konvergent betrachtet werden kann (PW1PW). Für HSE06-D3 und die anderen Oberflächen ergibt sich der gleiche Trend.

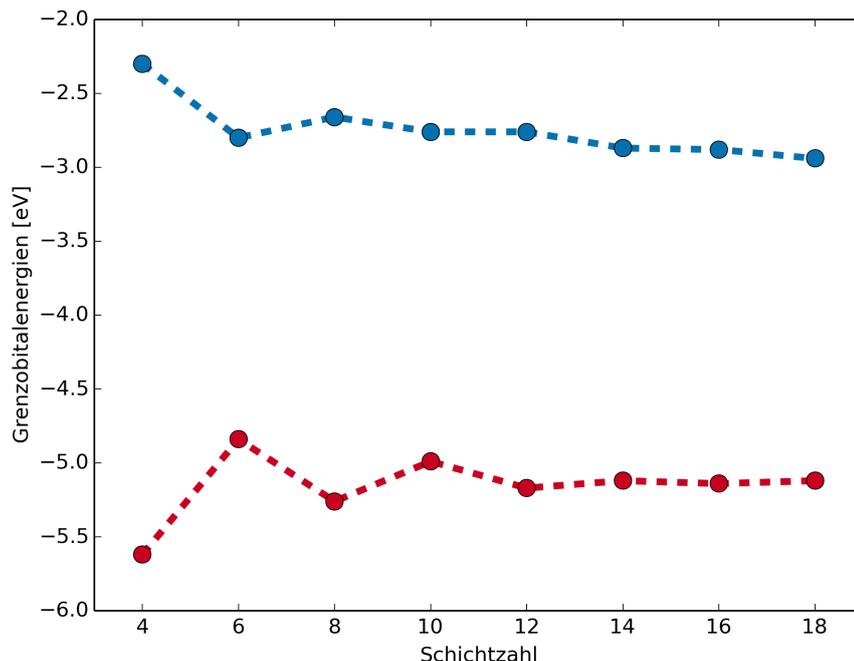


Abbildung 4.11: Energie des HOCO und LUCO in eV für die Ta₃N₅ (100)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten für das PW1PW-Funktional.

Bei der nachfolgenden Betrachtung wurde die (011)-Oberfläche nicht berücksichtigt. Die Bandlagen dieser Oberfläche kommen mit -13.36 eV (HOCO) und -12.50 eV (LUCO) nicht für die photokatalytische Wasserspaltung infrage. Abbildung 4.12 zeigt die Bandlagen im Vergleich zu den experimentellen Werten (siehe auch Tabelle 4.6). Die gute Übereinstimmung der Berechnungen für die (110)-Oberfläche mit dem Experiment scheinen im Widerspruch zu den berechneten Oberflächenenergien stehen, da die (110)-Oberfläche deutlich instabiler ist. Hier muss, wie schon bei TaON erklärt, berücksichtigt werden, dass die experimentellen Messungen an Pulver und nicht an definierten Oberflächen durchgeführt wurden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt liegen keine weiteren Informationen über die Beschaffenheit der Partikel vor. Aufgrund dessen lassen sich die theoretisch und experimentellen Ergebnisse nicht direkt vergleichen.

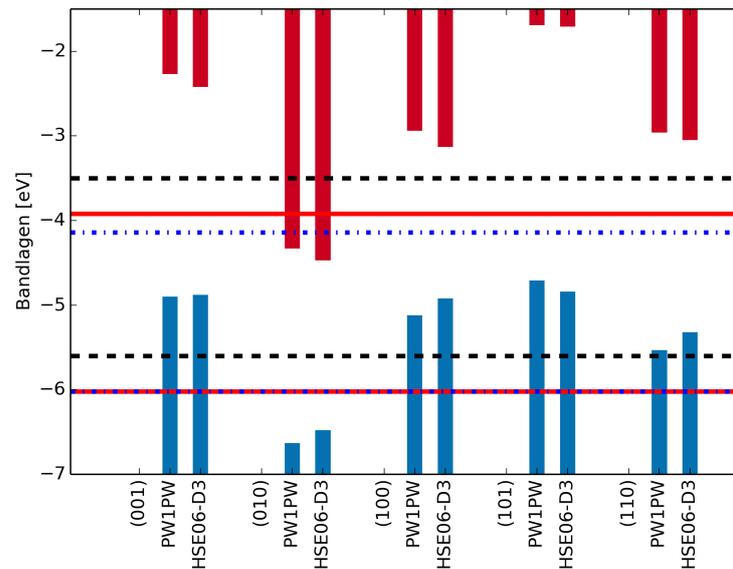


Abbildung 4.12: Energie des HOCO und LUCO ausgewählte Ta₃N₅-Oberflächen in eV im Vergleich mit experimentellen Bandlagen. Schwarz [86], blau [107] elektrochemisch, rot [107] UPS.

Wie auch schon bei TiO₂ und TaON stellt sich die Frage nach den Auswirkungen von adsorbierten Wassermolekülen auf die elektronische Struktur der Oberfläche. Die Untersuchungen werden an der (100)-Oberfläche durchgeführt, die sich als die stabilste Oberfläche von Ta₃N₅ erwiesen hat. Dieses Oberflächenmodell besitzt sechs fünffach koordinierte Tantalatome auf der Oberfläche als mögliche Adsorptionsplätze. Somit ist dies die größte in dieser Arbeit untersuchte Oberflächenzelle. Für die Adsorption wurde das 8-schichtige Oberflächenmodell verwendet, ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand.

Im Gegensatz zu der Adsorption von Wasser auf den TaON-Oberflächen wurde das PW1PW-Hybridfunktional verwendet. Ebenfalls handelt es sich bei den untersuchten Adsorbatstrukturen aus Rechenzeitgründen nicht um eine Monolage, sondern um unterschiedliche Bedeckungsgrade. So wurde ein einzelnes Wassermolekül molekular und dissoziativ sowie zwei Wassermoleküle auf der Oberfläche untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen. Zusätzlich sind auch die Bandlagen für das 18-Schichtmodell sowie das 8-Schichtmodell eingefügt. Für das molekulare Wasser wurden drei unterschiedliche Adsorptionsplätze untersucht, für das dissoziierte zwei. Deutlich zu erkennen ist, dass die Bandlagenverschiebung abhängig von der Position des Wassermoleküls ist. Abhängig von dieser lässt sich auch eine leichte Absenkung oder Erhöhung der Bandlagen herbeiführen. Unabhängig von der Position vergrößert sich die Bandlücke nur um maximal 0.2 eV auf 2.8 eV. Generell führt die Adsorption in allen hier getesteten Varianten nicht zu einer Verringerung der Bandlücke. Im Gegensatz zur molekularen Adsorption führt die dissozia-

tive Adsorption unabhängig von der Position zu einer Verschiebung der Bandlagen hin zu niedrigeren Energien. Das gegenteilige Bild ergibt sich bei der Adsorption von zwei Wassermolekülen. Generell bleibt aber der zuvor schon bei den Rutil- und TaON-Oberflächen betrachtete Trend zu erkennen, dass eine molekulare Adsorption zu einer Anhebung der Bandlagen führt. Ebenfalls wird auch für einzelne Wassermoleküle festgestellt, dass eine dissoziative Adsorption zu einer Anhebung der Bandlagen führt. Dieser Effekt wurde auch für die anderen untersuchten Systeme festgestellt. Zum einen führt die Erhöhung der Koordinationszahl der Tantalatome zu einer Verschiebung der 3d-Orbitale zu niedrigeren Energien zum anderen findet ein Ladungstransfer vom Wassermolekül auf das Tantalatom der Oberfläche statt. Zusätzlich können 2p-Orbitale der Sauerstoffatome an der Bildung des HOCOs beteiligt werden.

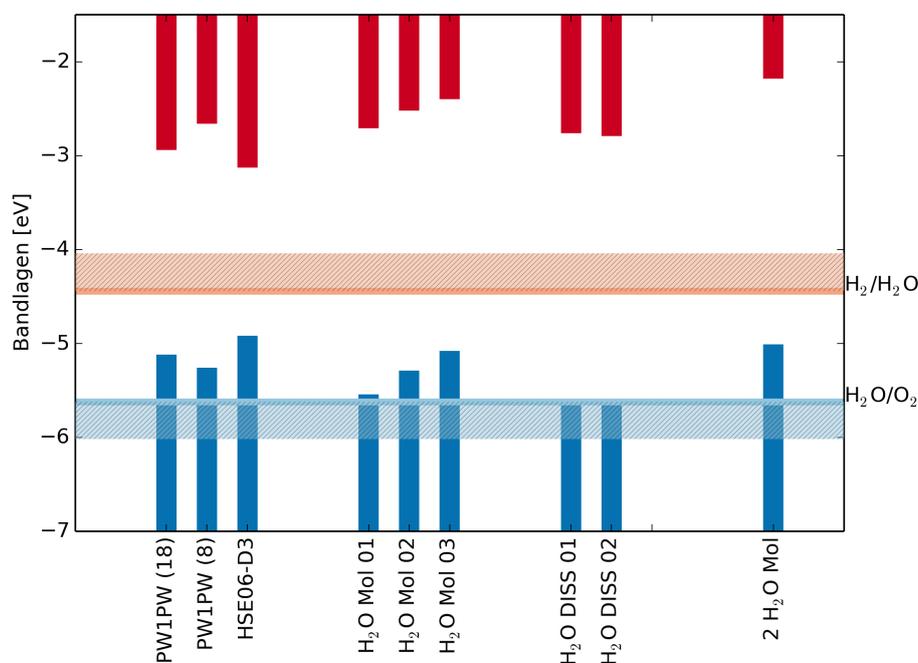


Abbildung 4.13: Energie des HOCO und LUCO in eV der (100)-Oberfläche von Ta₃N₅ mit und ohne Wasser (PW1PW).

4.4.4 Zwischenfazit

Die Festkörpereigenschaften von Ta₃N₅ wurden mit den drei untersuchten Funktionalen PW1PW, HISS und HSE06-D3 sehr gut reproduziert. Die experimentell als indirekt klassifizierte Bandlücke von 2.1 eV wird am besten vom HSE06-D3-Funktional beschrieben (2.3 eV). Die Abweichungen der berechneten Gitterparameter liegen für alle Funktionalen unter 0.08 Å.

Neben dem Festkörper wurden sechs verschiedene niedrigindizierte Oberflächen untersucht. Durch die Berechnung der Oberflächenenergie ergab sich, in Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten, folgende Stabilitätsreihenfolge:

$$(100) < (010) < (001) < (101) < (110) < (011).$$

Die Untersuchung der absoluten Bandlagen für die Eignung des Materials für die photokatalytische Wasserspaltung zeigt, dass es von Bedeutung ist, eine Vielzahl von Oberflächen zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse werden am besten durch die Berechnungen an der (110)-Oberfläche reproduziert. Auch wenn es sich hierbei nicht um die stabilste untersuchte Oberfläche handelt, kann es durchaus möglich sein, dass diese für Nanopartikel eine wichtige Rolle spielt.

Als Adsorbatstrukturen wurden hier einzelne Moleküle auf der (100)-Oberfläche untersucht. Es zeigte sich, dass sowohl die Position als auch die Art der Adsorption, molekular oder dissoziativ, unterschiedliche Auswirkungen auf die Bandlagen der Oberfläche haben. Dies entspricht auch den schon zuvor beobachteten Trends für andere Oberflächen.

4.5 Zusammenfassung und Fazit

Für die beiden stickstoffhaltigen Systeme TaON und Ta₃N₅ wurden in dieser Arbeit sowohl die Festkörper als auch die niedrigindizierten Oberflächen untersucht. Für beide Systeme konnten die Festkörpereigenschaften mit den verwendeten Basissätzen und Methoden gut reproduziert werden. Neben dem Augenmerk auf die Konvergenz der Oberflächenenergien wurde auch das Konvergenzverhalten der HOCO- und LUCO-Energien untersucht. Bei der anschließenden Betrachtung der Bandlagen für verschiedene freie Oberflächen zeigte sich, dass beide Systeme dazu geeignet sind, Wasser mit Hilfe von Sonnenlicht zu spalten. Ebenfalls wurde eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen mittels UPS erzielt.

Eine Betrachtung der reinen Oberflächen reicht aber nicht aus. Deswegen wurde zusätzlich die Auswirkung der Adsorption von Wasser auf die Bandlagen einiger Oberflächen untersucht. Für TaON wurde die Adsorption einer Monolage Wasser auf die (100)- und (111)-Oberfläche untersucht. Bei Ta₃N₅ wurde die Auswirkung einzelner Wassermoleküle auf der (100)-Oberfläche genauer betrachtet. Für alle Oberflächen führt die Adsorption von Wasser zu einer Änderung der Bandlagen. Im Falle von TaON und einer Monolage (unabhängig ob nur molekular oder partiell dissoziiert) führt dies zu einer Verschiebung zu höheren Energien. Die Adsorption von einzelnen Molekülen auf der Oberfläche zeigt kein einheitliches Bild und ist sehr stark abhängig von dem gewählten Adsorptionsplatz. Bei allen Oberflächen führte die Adsorption von Wasser zu einer Verschiebung der Bandlagen, so dass diese danach nicht mehr für die photokatalytische Wasserspaltung bei pH 0 in Frage kommen.

Kapitel 5

Magnesiumoxid (MgO) und Magnesiumperoxid (MgO₂)

5.1 Einleitung und Motivation

Ein wichtiger Aspekt in der nachhaltigen Energieversorgung sind neue Arten von Energiespeichern, um die regenerativ gewonnene Energie, z.B. durch Windräder oder Sonnenkollektoren, in den Ausfallzeiten zu speichern (z.B. nachts, Windstille etc.). Ziel ist es, die Energiedichte von Akkumulatoren zu steigern, um eine kompaktere Bauweise zu ermöglichen [125, 126]. Wiederaufladbare Magnesium-Luft-Akkumulatoren können mit einer theoretischen Energiedichte von 2789 kWh/kg [127] dieses Ziel erfüllen. Die theoretische Energiedichte ist um ein vielfaches höher als die konventioneller Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Neben der Energiedichte spielen die Verfügbarkeit der Materialien sowie die Herstellungs- und Beschaffungskosten eine wichtige Rolle für zukunftsfähige Akkumulatoren. Magnesium kann zu einem deutlich günstigerem Preis gewonnen werden als Lithium [128]. Auch ist Magnesium als gesundheitlich unbedenklich eingestuft.

Ein beobachtetes Problem der beiden oben erwähnten Akkumulator-Typen ist die Langzeitstabilität bzw. Selbstentladung. Dabei kommt es zur Ausbildung von Passivierungsschichten auf den Elektroden. Analog zur bekannten Ausbildung von Li₂O₂ bei Lithium-Luft-Akkumulatoren [129] konnte bei Magnesium-Luft-Akkumulatoren MgO₂ nachgewiesen werden [130]. Ziel ist es, den Prozess der Ausbildung der Passivierungsschicht unter Betriebsbedingungen reversibel zu gestalten. Aus diesem Grund ist es wichtig, ein gutes Verständnis von der Struktur und Stabilität dünner MgO₂ Oberflächen zu besitzen. Dazu leistet diese Arbeit ihren Beitrag.

Aus der Gruppe der Magnesiumoxide (MgO_x) ist Magnesiumoxid (MgO) am ausführlichsten untersucht. Magnesiumoxid stellt schon seit Langem ein Referenzsystem für theoretische und experimentelle Arbeiten dar. Neben dem reinen Magnesiumoxid rücken auch andere Oxide in das Interesse der aktuellen Forschung. So wurde nicht nur MgO₂ als Nebenprodukt

in der Magnesium-Luft-Batterie nachgewiesen, sondern auch andere Mg_yO_x-Systeme (teils unter Hochdruck) durch theoretische Rechnungen postuliert [131, 132].

Einige der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind zur Veröffentlichung eingereicht [3].

5.2 Basissätze und Voruntersuchungen

Für den Basissatztest wurden in diesem Abschnitt des Kapitels die Systeme MgO und Mg_{Metall} ausgewählt. An diesen beiden Systemen wurden genaue Basissatztests durchgeführt. Eine genaue Charakterisierung und Beschreibung von MgO findet im Verlauf dieses Kapitels statt.

Für die verschiedenen Basissätze wurde kein Überkreuztest durchgeführt. Die Bezeichnungen `crystd`, `pob` [133] und `pob*` (leichte Modifikation des `pob`-Sauerstoff- und `pob`-Magnesium-Basissatzes) stehen jeweils für eine Kombination aus folgenden Basissätzen.

crystd Mg:crystd (15s, 7p, 1d) → [4s, 3p, 1d], O:crystd (14s, 6p, 2d) → [4s, 3p, 2d]

pob Mg:pob* (14s, 7p, 1d) → [5s, 3p, 1d], O:pob (10s, 6p, 1d) → [4s, 3p, 1d]

pob* Mg:pob* (14s, 7p, 1d) → [5s, 3p, 1d], O:pob* (11s, 6p, 1d) → [5s, 3p, 1d]) [70]

5.2.1 Magnesiumoxid (MgO)

Überraschenderweise verkleinert sich das Testfeld schon bei der Beschreibung der Festkörpereigenschaften von Magnesiumoxid. Die `pob`-Basissatzkombination liefert neben der deutlich zu großen fundamentalen Bandlücke (9.65 eV mit HSE06-D3, 7.8 eV Experiment [134, 135]) einen falschen Übergang (indirekt statt direkt). Dieser Effekt tritt bei allen in dieser Arbeit verwendeten Funktionalen auf. Aufgrund dessen wird die `pob`-Basissatzkombination nicht weiter berücksichtigt.

Deshalb enthält die Tabelle 5.1 nur noch die Gitterparameter für die `crystd`- und `pob*`-Basissatzkombination. Zusätzlich ist exemplarisch der Einfluss des κ -Punkt-Gitters auf die Gitterparameter aufgeführt. Entsprechende Tests wurden für alle Systeme durchgeführt. Änderungen der Festkörpereigenschaften im Rahmen der hier zu erzielenden Genauigkeit wurden nicht beobachtet.

5.2.2 Magnesium Metall

Neben der Beschreibung der Oberflächen von MgO und MgO₂ ist es für das bessere Verständnis der Magnesium-Luft-Batterie wichtig, das reine Magnesium Metall zu untersuchen. Dies ist für die Berechnung thermodynamischer Daten erforderlich. Deswegen wird untersucht welche Basissatzkombinationen für die Beschreibung von Magnesium Metall geeignet sind.

Tabelle 5.1: Abweichung der Gitterparameter des Festkörpers vom Experiment für MgO in Å für das HSE06-D3-Funktional.

| | κ -Punkt-Gitter | a | Δa | Δa % |
|-------------------|------------------------|-----------|------------|--------------|
| Exp. ^a | | 4.2198(6) | | |
| Exp. ^b | | 4.2056 | | |
| crystd | 4×4×4 | 4.154 | -0.052 | 1.0 |
| pob* | 4×4×4 | 4.160 | -0.046 | 1.0 |

^a Ref.: 136 Temperatur: 298 K;

^b Ref.: 137 Temperatur: 5 K

Tabelle 5.2 zeigt den Vergleich des crystd-Basissatzes mit dem pob*-Basissatz anhand der Gitterparameter von Magnesium Metall. Exemplarisch sind die Ergebnisse mit HSE06-D3 und einem κ -Punkt-Gitter von $16 \times 16 \times 16$ aufgeführt. Es zeigt sich, dass der crystd-Basissatz das Magnesium Metall nur unzureichend beschreibt. Mit einem Fehler von ca. 31% ($\Delta a = 1.0$ Å; $\Delta c = 1.6$ Å) im Vergleich zum Experiment ($a = 3.2125(5)$ Å; $c = 5.2132(8)$ Å) liegt die Abweichung deutlich über der Fehlertoleranz. Dieses Ergebnis ist unabhängig vom verwendeten Funktional und κ -Punkt-Gitter. Der pob*-Basissatz liefert mit einem prozentualen Fehler von ca. 4% ($\Delta a = 0.1$ Å; $\Delta c = 0.2$ Å) ein deutlich besseres Ergebnis, ist aber immer noch unzureichend. Es bedarf einer Erweiterung mit weiteren diffusen Funktionen.

Tabelle 5.2: Vergleich der Basissätze pob* und crystd mit dem HSE06-D3-Funktional für berechnete Gitterparameter Magnesium Metall mit experimentellen Werten. (κ -Punkt-Gitter von $16 \times 16 \times 16$).

| | Gitterparameter | | | | | |
|-------------------|-----------------|------------|--------------|-----------|------------|--------------|
| | a | Δa | Δa % | c | Δc | Δc % |
| Exp. ^a | 3.2125(5) | | | 5.2132(8) | | |
| pob* | 3.068 | -0.145 | -4.5 | 5.000 | -0.213 | -4.1 |
| crystd | 2.209 | -1.004 | -31.2 | 3.575 | -1.638 | -31.4 |

^a Ref.: 136

5.2.3 Zwischenfazit

Die Suche nach einer geeigneten Basissatzkombination die sowohl die Festkörpereigenschaften von MgO als auch vorausschauend die des Magnesium Metalls gut beschreibt, kommt zu einem eindeutigen Ergebnis.

Die reine pob-Basissatzkombination ergibt eine falsche Voraussage des elektronischen Übergangs in MgO. Beide verbleibenden Kombinationen crystd und pob* sind dagegen gut

geeignet, MgO zu beschreiben.

Die Berechnung von Metallen mit CRYSTAL stellt besondere Anforderungen an die Basissätze. Der crystd-Basissatz beschreibt das Magnesium Metall mit einer Abweichung von über 1.6 Å vom experimentell bestimmten Wert nur unzureichend. Besser gelingt dies durch den pob*-Basissatz mit einer Abweichung von maximal 0.2 Å. Dabei muss dem Magnesium-Basissatz eine weitere Funktion hinzugefügt werden [70].

Für die pob*-Basissatzkombination spricht neben den bereits angeführten Punkten, dass es sich um die variational beste Kombination handelt. Die stabilste Kombination ist pob*, während die pob-Kombination 70 kJ/mol und die crystd-Kombination 83 kJ/mol instabiler sind.

In Tabelle 5.3 sind die berechneten Gitterparameter und Bandlücken für MgO mit den verschiedenen Funktionalen und der pob*-Bassisatzkombination zusammengefasst. Alle Funktionale zeigen dieselben Trends wie für die anderen Systeme, mit der Ausnahme, dass das HISS-Funktional die experimentell bestimmte Bandlücke am besten beschreibt und das HSE06-Funktional eine starke Abweichung aufweist. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da das HISS-Funktional generell große Bandlücken zuverlässiger beschreibt als kleine [36, 37].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Wellenfunktionen von PBE0- und PBE0-D3 mit der in Abschnitt 2.7 auf Seite 17 erwähnten Genauigkeit für die TOLINTEG-Werte nicht zur Konvergenz gebracht werden kann. Mit einer Erhöhung des TOLI5-Wertes von 18 auf 45 lässt sich der SCF und die Geometrieoptimierung zur Konvergenz bringen. Für alle Funktionale wurde getestet, ob eine Änderung des TOLI5-Wertes zu einer Änderung der Gitterparameter, Energie, Bandlagen und Bandlücken führt. Dazu wurden die TOLI5 Werte 18, 27, 36 und 45 getestet. Für alle Funktionale liegen die Änderungen unter der hier relevanten Genauigkeit. Auf eine Darstellung dieser Ergebnisse wird deshalb verzichtet.

Tabelle 5.3: Experimentelle und berechnete Gitterparameter a für Magnesiumoxid in Å sowie die Bandlücke Δ in eV.

| | a | Δa | $\Delta a\%$ | Δ |
|----------|---------------------|------------|--------------|-------------------|
| Exp. | 4.2056 ^a | | | 7.83 ^b |
| PBE | 4.259 | 0.045 | 1.25 | 4.49 |
| PBE-D3 | 4.215 | 0.009 | 0.22 | 4.78 |
| PBE0 | 4.207 | 0.001 | 0.03 | 7.31 |
| PBE0-D3 | 4.162 | -0.044 | -1.05 | 7.64 |
| HSE06 | 4.210 | 0.004 | 0.11 | 6.57 |
| HSE06-D3 | 4.160 | -0.046 | -1.10 | 6.95 |
| HISS | 4.190 | -0.016 | -0.37 | 8.00 |

^a Ref.: 137 Temperatur: 5 K; ^b Ref.: 134, 135

5.2.4 Thermodynamik

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben lassen sich die elektronischen Energien nicht direkt mit den Experimenten vergleichen, in denen die Reaktionsenthalpie (ΔH) und/oder freie Reaktionsenergie (ΔG) gemessen werden. Um verlässliche Werte zu erhalten sind zusätzliche Anpassungen erforderlich. Die für die Festkörper optimierten Basissätze müssen für die Verwendung bei Molekülen und Atomen als Referenzsysteme auskonvergiert werden. Dazu wird jeweils eine weitere Schale jeder im Basissatz vorhandenen Nebenquantenzahl mit einem konstanten Faktor für die Orbitalexponenten hinzugefügt. Hier wurde der Faktor 0.5 verwendet. Der Basissatz gilt als auskonvergiert, sobald die Energieänderung unter 1 kJ/mol liegt.

Für die oben ausgewählten Basissätze wurde dieses Vorgehen für eine Reihe von Reaktionen durchgeführt. In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse der Berechnungen und die experimentellen Werte für die Reaktionsenthalpie gegenübergestellt.

Tabelle 5.4: Berechnete Enthalpien (ΔH) verschiedener Reaktionen mit unterschiedlichen Funktionalen im Vergleich mit experimentellen Werten. Alle Berechnungen wurden mit der pob*-Basissatzkombination durchgeführt. Alle Angaben in kJ/mol.

| Reaktion | PBE | HSE06 | HISS | Exp. |
|---|--------|--------|--------|--|
| Mg (s) \rightarrow Mg (g) | 123.9 | 123.9 | 128.5 | 147.1 \pm 0.8 ^a |
| +D3 Korrektur | 153.1 | 161.6 | | |
| $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) \rightarrow O (g) | 255.8 | 202.3 | 207.3 | 249.2 \pm 0.1 ^a |
| +D3 Korrektur | 256.1 | 202.5 | | |
| MgO (s) \rightarrow Mg (s) + $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) | -574.4 | -606.2 | -659.9 | -601.1 ^b / 601.6 ^c |
| +D3 Korrektur | -600.2 | -634.4 | | |

^a Ref.: 138; ^b Ref.: 139; ^c Ref.: 140

Die korrekte Beschreibung von Metallen stellt generell hohe Anforderungen an den Basissatz [70]. Deshalb liegt es auch im Rahmen der Erwartungen, dass alle hier aufgeführten Funktionale einen prozentualen Fehler von 13-16% aufweisen.

Die großen Abweichungen von HSE06-D3 und HISS stellen die Wahl der Basissätze infrage. Im Verlauf vieler Tests und schrittweiser Erweiterung der Basissätze um weitere und diffusere d- bzw. f-Funktionen wurden die Ergebnisse für die Atomisierungsenthalpie von Sauerstoff besser. Wie in Tabelle 5.4 zu sehen ist, ist bei diesem Wert die D3-Korrektur nicht relevant. Zusätzlich wurde auch der Basissatz von Magnesium erweitert, das zu einer deutlichen Verbesserung führte. Eine Beschränkung für die Erweiterung des Basissatzes stellt Magnesiumperoxid dar. Basissätze mit mehr als einer zusätzlichen f-Funktion für Sauerstoff und einer d-Funktion für Magnesium ließen sich nicht zur Konvergenz bringen. Die mit zusätzlichen f-Funktion verbesserten pob-Basen werden als pob-1f bezeichnet und sind

im Anhang zu finden (siehe Anhang A Seite 110).

Tabelle 5.5 stellt die Ergebnisse der verbesserten pob-1f-Basissätze für die Reaktionsenthalpie den Ergebnissen der Experimente gegenüber. Im Vergleich zu den pob*-Basen zeigt sich ein deutlich kleinerer Fehler für das HSE06- und HISS-Funktional. Die Abweichung der Atomisierungsenthalpie von Sauerstoff beträgt -13.2 kJ/mol bzw. -3.4 kJ/mol für HSE06 bzw. HISS. Dies entspricht einer prozentualen Abweichung von 5% im Falle von HSE06 und sogar nur 1% im Falle des HISS-Funktional. Auch die Verbesserungen am Magnesiumbasissatz machen sich bemerkbar. So sinkt der prozentuale Fehler bei HSE06 von vormals 16% (-23.2 kJ/mol) auf nur noch 13% (-18.8 kJ/mol). Ebenso sinkt der Fehler bei HISS von 13% (-18.6 kJ/mol) auf 9% (-14.0 kJ/mol). Für das PBE-Funktional vergrößert sich der Fehler für die Atomisierungsenthalpie leicht auf 13% (-19.2 kJ/mol) für Magnesium und auf 14% (25.3 kJ/mol) für Sauerstoff. Im Gegensatz zu den HSE06- und HISS-Funktionalen überschätzt das PBE-Funktional die Atomisierungsenthalpie von Sauerstoff mit beiden pob-Basen, während die erstgenannten diesen Wert unterschätzen. Die Reaktionsenthalpie zur Bildung von Magnesiumoxid aus Magnesium und molekularem Sauerstoff wird von allen drei Funktionalen und beiden Basissatzkombinationen mit einer geringen Abweichung zum Experiment reproduziert (Fehler unter 10%).

Im Gegensatz zu den Atomisierungsenthalpien verschlechtern sich dabei die Bildungsenthalpien, die mit der PBE- und dem HSE06-Funktional erhalten wurden. So wächst die absolute Abweichung des PBE-Funktional von -26.7 kJ/mol (4.4%) auf -59.0 kJ/mol (9.8%) an. Das HSE06-Funktional überschätzt mit der pob*-Basissatzkombination die Bildungsenthalpie um 5.1 kJ/mol (1%) während es diese mit der pob-1f-Basissatzkombination um 33.3 kJ/mol (5.5%) unterschätzt. Berücksichtigt man bei den Funktionalen PBE und HSE06 die D3-Korrektur, so ist auch für PBE-D3 die Basissatzkombination pob* besser, wohingegen bei HSE06-D3 mit pob-1f eine Verbesserung eintritt. Auch bei HSE06-D3 führt die Vergrößerung des Basissatzes von einer Überschätzung der Bildungsenthalpie zu einer Unterschätzung des Wertes. Für das HISS-Funktional wirkt sich der verbesserte Basissatz (pob-1f) positiv auf die berechnete Bildungsenthalpie aus. Die Überschätzung des experimentellen Wertes geht von 55.8 kJ/mol (9.8%) auf 16.4 kJ/mol (2.7%) zurück. Bei der Frequenzrechnung für das Magnesium Metall musste das Konvergenzkriterium für die Gesamtenergie von 10^{-10} auf $10^{-9} E_h$ erhöht werden. Um dabei einen numerischen Fehler auszuschließen, wurde eine Frequenzrechnung mit der Genauigkeit von $10^{-8} E_h$ durchgeführt. Die Ergebnisse beider Rechnungen zeigen im Rahmen der gewählten Genauigkeit keinen Unterschied.

Tabelle 5.5: Berechnete Enthalpien (ΔH) von verschiedenen Reaktionen mit unterschiedlichen Funktionalen im Vergleich zu experimentellen Werten. Alle Berechnungen wurden mit der pob-1f-Basissatzkombination durchgeführt. Alle Angaben in kJ/mol.

| Reaktion | PBE | HSE06 | HISS | Exp. |
|---|--------|--------|--------|---|
| Mg (s) \rightarrow Mg (g) | 127.9 | 128.3 | 133.1* | 147.1 \pm 0.8 ^a |
| +D3 Korrektur | 157.2 | 166.0 | | |
| $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) \rightarrow O (g) | 284.5 | 236.0 | 245.8 | 249.2 \pm 0.1 ^a |
| +D3 Korrektur | 284.8 | 236.2 | | |
| MgO (s) \rightarrow Mg (s) + $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) | -542.1 | -567.8 | -617.5 | -601.1 ^b -601.6 ^c |
| +D3 Korrektur | -567.9 | -596.0 | | |

* TOLDEE 9 für die Frequenzrechnung

^a Ref.: 138; ^b Ref.: 139; ^c Ref.: 140

Die systemspezifische Verbesserung der Basissätze wirft die Frage auf, inwieweit die Änderungen auch Auswirkungen auf andere Parameter wie Gitterparameter, Atomposition oder Bandlücken haben. In der Tabelle 5.6 sind die Gitterparameter und Bindungslängen, die Atompositionen und die Bandlücken angegeben. Verglichen werden alle in diesem Kapitel verwendeten Funktionalen und die Basissätze pob* und pob-1f. Letztere sind am Anfang der Zeile jeweils mit einem * versehen. Falls möglich sind experimentellen Werte als Referenz für die Güte der Werte angegeben. Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Werte findet in den jeweiligen Abschnitten über MgO und MgO₂ statt. Ohne auf alle Werte im einzelnen einzugehen lässt sich folgendes festhalten. Die Änderungen der Gitterparameter und Bindungslängen liegen unter 0.04 Å. Ebenfalls sind die Änderungen der Atompositionen mit 0.002 Å minimal. Größere Änderungen zwischen den einzelnen Basissätzen lassen sich nur für die Bandlücken ausmachen. Während die Änderungen der Bandlücke für MgO maximal 0.09 eV betragen sind die maximalen Änderungen bei MgO₂ 0.35 eV. Die große Änderung der Bandlücke von MgO₂ zeigt wie wichtig die hinzugefügten Polarisationsfunktionen sind. Die mit dem HISS-Funktional berechnete Bandlücke von MgO wird auch mit kleineren Basissätzen reproduziert, MgO₂ benötigt aber größere Basissätze. Leider liegt für MgO₂ zum jetzigen Zeitpunkt keine experimentell bestimmte Bandlücke vor. Aufgrund der Ergebnisse von MgO und der grundlegenden Eigenschaft des HISS-Funktionalen, große Bandlücken besser vorherzusagen als kleine, sollte der für MgO₂ errechnete Wert nahe am tatsächlichen Wert liegen. Die Vergrößerung der Bandlücke durch die D3-Korrektur ist auf den verkleinerten Gitterparameter zurückzuführen.

Die Basissatzdiskussion lässt sich abschließend zusammenfassen. Für die Beschreibung der Gitterparameter, Atompositionen und Bindungslängen sind meist schon kleine Basissätze ausreichend. Für die korrekte Beschreibung der elektronischen Struktur sowie Atomisierungsenergien und -enthalpien sind größere Basissätze mit diffuseren Funktionen nötig. Die

pob-1f-Basissätze liegen variational näher am Methodenlimit und sorgen für eine erhöhte Präzision der Ergebnisse. Deswegen wurden die pob-1f-Basissätze für die weiteren Arbeiten verwendet. Bei den verwendeten Funktionalen zeigte sich, dass das HSE06-D3-Funktional insgesamt eine effektive Methode für die Beschreibung von thermodynamischen Eigenschaften darstellt.

Tabelle 5.6: Vergleich der berechneten Gitterparameter (Å), Bindungslängen (Å) und Bandlücken (eV) für MgO, MgO₂ und Magnesium Metall mit experimentellen Werten. Die Ergebnisse der neuen pob-1f-Basissätze sind mit * gekennzeichnet.

| | PBE | +D3 | PBE0 | +D3 | HSE06 | +D3 | HISS | Exp. |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|
| Gitterparameter (<i>a</i>) | | | | | | | | |
| MgO | 4.259 | 4.215 | 4.207 | 4.162 | 4.210 | 4.160 | 4.190 | 4.2109(5) ^a |
| * | 4.256 | 4.211 | 4.206 | 4.160 | 4.208 | 4.156 | 4.187 | |
| MgO ₂ | 4.909 | 4.870 | 4.845 | 4.806 | 4.847 | 4.805 | 4.820 | 4.839(7) ^b |
| * | 4.899 | 4.861 | 4.838 | 4.800 | 4.839 | 4.798 | 4.813 | |
| Mg Metall | | | | | | | | |
| (<i>a</i>) | 3.143 | 3.095 | 3.134 | 3.095 | 3.137 | 3.069 | 3.139 | 3.2125 |
| * | 3.143 | 3.096 | 3.135 | 3.085 | 3.138 | 3.071 | 3.139 | |
| (<i>c</i>) | 5.128 | 5.040 | 5.114 | 5.040 | 5.119 | 5.001 | 5.114 | 5.2132 |
| * | 5.109 | 5.029 | 5.090 | 5.004 | 5.097 | 4.989 | 5.097 | |
| MgO ₂ (<i>x_O</i>) | | | | | | | | |
| | 0.091 | 0.091 | 0.090 | 0.090 | 0.090 | 0.090 | 0.089 | 0.089 ^c |
| * | 0.089 | 0.089 | 0.088 | 0.088 | 0.088 | 0.088 | 0.087 | |
| Mg-O [Å] | | | | | | | | |
| MgO | 2.130 | 2.107 | 2.103 | 2.081 | 2.105 | 2.080 | 2.095 | |
| * | 2.128 | 2.106 | 2.103 | 2.080 | 2.104 | 2.078 | 2.094 | |
| MgO ₂ | 2.105 | 2.087 | 2.081 | 2.063 | 2.082 | 2.063 | 2.073 | |
| * | 2.106 | 2.088 | 2.083 | 2.066 | 2.083 | 2.065 | 2.075 | |
| O-O [Å] | | | | | | | | |
| MgO | 3.012 | 2.980 | 2.975 | 2.943 | 2.977 | 2.942 | 2.963 | |
| * | 3.010 | 2.978 | 2.974 | 2.941 | 2.975 | 2.939 | 2.961 | |
| MgO ₂ | 1.547 | 1.541 | 1.504 | 1.498 | 1.505 | 1.499 | 1.480 | |
| * | 1.511 | 1.506 | 1.469 | 1.464 | 1.470 | 1.465 | 1.445 | |
| Bandlücke [eV] | | | | | | | | |
| MgO | 4.49 | 4.78 | 7.31 | 7.64 | 6.57 | 6.95 | 8.00 | 7.838 ± 0.010 ^d |
| * | 4.51 | 4.81 | 7.37 | 7.73 | 6.60 | 6.99 | 8.02 | |
| MgO ₂ | 3.42 | 3.49 | 6.91 | 7.01 | 6.14 | 6.24 | 7.64 | |
| * | 3.77 | 3.85 | 7.25 | 7.34 | 6.48 | 6.58 | 7.98 | |

^a Ref.: 141; ^b Ref.: 142; ^c Ref.: 142; ^d Ref.: 135

5.3 Magnesiumoxid (MgO)

Einleitung

Magnesiumoxid dient, wie schon eingangs zu diesem Kapitel erwähnt, als Referenzsystem. Je genauer das System MgO reproduziert werden kann, um so genauere Vorhersagen können auch über Magnesiumperoxid getroffen werden. Dieser Abschnitt der Arbeit dient dazu die hier verwendeten Basissätze und Methoden zu überprüfen.

5.3.1 Festkörper

Das farblose Magnesiumoxid kristallisiert in der Natriumchlorid-Struktur. Die primitive Elementarzelle von Magnesiumoxid enthält zwei Atome, wohingegen die kristallographische Elementarzelle acht Atome enthält (siehe Abbildung 5.1). Die Elementarzelle ist kubisch und die vorhandenen Symmetrien entsprechen der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Der Gittervektor a hat eine Länge von $4.2109(5)$ Å [141]. Für die Bandlücke wurde experimentell ein direkter Übergang mit 7.838 ± 0.010 eV [135] bestimmt. Magnesiumoxid gilt als gesundheitlich unbedenklich und ist unbegrenzt als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen. Als Startwert für die Berechnungen von Magnesiumoxid wurden experimentelle Gitterparameter aus dem ICSD-Eintrag Nr. 44927 verwendet [141].

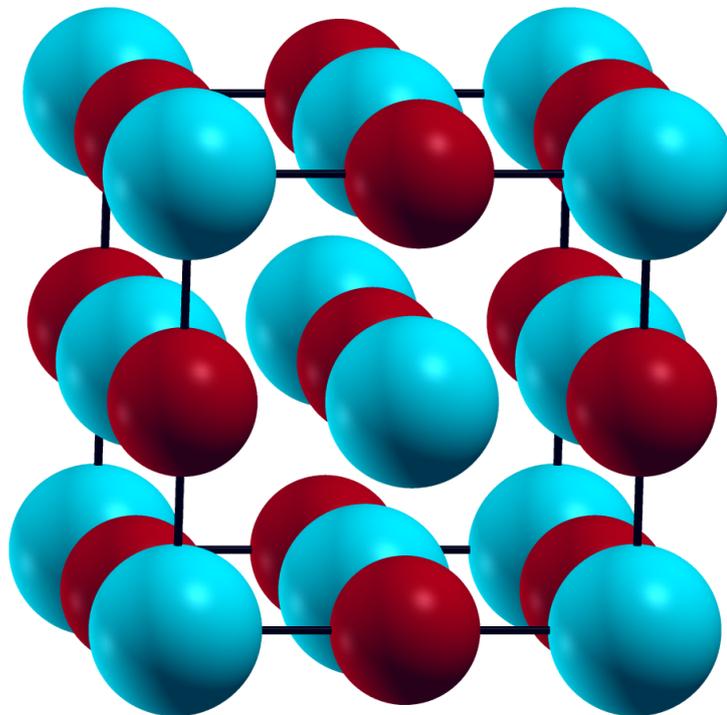


Abbildung 5.1: Kristallographische Elementarzelle von MgO (rot: Sauerstoff, blau: Magnesium).

In Tabelle 5.7 sind experimentelle und theoretische Werte für die Gitterparameter und Bandlücken von Magnesiumoxid gegenübergestellt. Die berechneten Gitterparameter haben über alle getesteten Funktionale hinweg eine maximale Abweichung von 0.051 Å (1.3%). Der berechnete Wert für den Gitterparameter wird durch die zusätzliche Dispersionskorrektur (D3) kleiner. Für das PBE-Funktional verbessert sich so der Wert von 4.256 Å auf 4.211 Å und liegt nun näher beim experimentellen Wert von 4.2056 Å [137]. Für die anderen beiden Funktionale, die ebenfalls mit und ohne D3-Korrektur untersucht wurden, verschlechtert sich der Wert. So erhöht sich die Abweichung zum Experiment für PBE0-D3 auf 0.046 Å. Im Vergleich dazu reproduziert PBE0 den experimentellen Wert nahezu perfekt. Für HSE06-D3 fällt die Änderung nur unwesentlich größer aus. So verschlechtert sich der Wert auf 4.156 Å, was einer Differenz von 0.046 Å entspricht. Mit HSE06 wird der Gitterparameter sehr gut reproduziert und weist eine geringere Abweichung auf als vergleichbare theoretische Arbeiten an Magnesiumoxid [131, 143, 144].

Alle in dieser Arbeit verwendeten Funktionale sagen für die Bandlücke einen direkten Übergang voraus und stimmen in dieser Hinsicht mit den experimentellen Ergebnissen überein [135]. Die Verwendung der D3-Korrektur führt über die Verringerung der Gitterkonstante zu einer geringfügigen Vergrößerung der Bandlücke. Die Funktionale PBE, PBE0 und HSE06 (mit und ohne D3-Korrektur) unterschätzen die Bandlücke von MgO. Die größte Abweichung hat das PBE-Funktional, 3.33 eV bzw. 3.03 eV mit D3-Korrektur, das einem Fehler von 42% bzw. 39% entspricht. Die Abweichung ist im Rahmen der bekannten Resultate von GGA-Funktionalen für Oxide. Deutlich besser schneidet hier das PBE0-Funktional ab, welches mit der D3-Korrektur auf eine Abweichung von 0.11 eV kommt. Diese geringe Abweichung wird aber durch eine schlechtere Beschreibung des Gitterparameters erkaufte. Auch ohne D3-Korrektur ist eine Abweichung von 0.47 eV bzw. 6% ein gutes Ergebnis.

Während das HISS-Funktional bei kleinen bis mittleren Bandlücken falsche Ergebnisse vorhersagt, schneidet das HSE06-Funktional bei der Beschreibung von großen Bandlücken schlechter ab. Mit D3-Korrektur liegt der Fehler bei 11% bzw. 0.85 eV. Ohne D3-Korrektur steigt die Abweichung auf über ein eV auf 1.24 eV bzw. 16% an. Festzuhalten ist, dass sich HSE06 für die Reproduktion der thermodynamischen Eigenschaften und der Gitterparameter eignet, jedoch nicht für die Bestimmung der Bandlücken bei MgO. Dies zeigten auch schon frühere Ergebnisse mit dem HSE03-Funktional [145]. Eine besonders geringe Abweichung von -0.18 eV oder 2% liefert erwartungsgemäß das HISS-Funktional. Es ist das einzige Funktional, das die experimentelle Bandlücke von MgO überschätzt und ohne D3-Korrektur eine geringe Abweichung zum experimentellen Wert zeigt.

Tabelle 5.7: Vergleich der experimentellen und theoretischen Gitterparameter (\AA) und Bandlücken (eV) für Magnesiumoxid.

| | a | Δ |
|--|-----------|-------------------|
| Diese Arbeit | | |
| PBE | 4.256 | 4.51 |
| PBE-D3 | 4.211 | 4.81 |
| PBE0 | 4.206 | 7.37 |
| PBE0-D3 | 4.160 | 7.73 |
| HSE06 | 4.208 | 6.60 |
| HSE06-D3 | 4.156 | 6.99 |
| HISS | 4.187 | 8.02 |
| Exp. ^a | 4.2109(5) | |
| Exp. ^b | 4.203 | |
| Exp. ^c | 4.2198(6) | |
| Exp. ^d | 4.2056 | |
| Exp. ^e | | 7.838 ± 0.010 |
| Theo. | | |
| LDA ^f | 4.168 | 4.968 |
| GGA ^f | 4.260 | 4.431 |
| EV-GGA ^f | | 5.419 |
| GGA-PAW (VASP) ^g | 4.21 | |
| PW91 ^h | 4.2516 | |
| HF ⁱ | | 8.21 |
| PBE ^j | | 4.75 |
| PBE0 ^j | | 7.24 |
| HSE03 ^j | | 6.34 |
| GWA ^k | | 7.7 |
| LMTO-ASA (LDA) ^k | | 5.2 |
| Full-potential LMTO (LDA) ^k | | 5.0 |

^a Ref.: 141 ICSD 44927 Temperatur: 773 K;

^b Ref.: 146 X-Ray diffraction Temperatur: 25°C;

^c Ref.: 136 Neutronenbeugung Temperatur: 295 K;

^d Ref.: 137 Temperatur: 5 K;

^e Ref.: 135; ^f Ref.: 143; ^g Ref.: 144; ^h Ref.: 131; ⁱ Ref.: 147; ^j Ref.: 145; ^k Ref.: 148

5.3.2 Oberflächeneigenschaften

Neben den Festkörpereigenschaften ist es unerlässlich, die Oberflächeneigenschaften von MgO richtig zu beschreiben. Dazu werden die beiden stabilsten Oberflächen von MgO (001) und (011) untersucht und für die Optimierung der Oberflächen die optimierten Gitterparameter und Atompositionen der vorausgegangenen Festkörperrechnung verwendet.

Tabelle 5.8: Oberflächenenergien E_s der (001)- und (011)-Oberfläche von MgO. Vergleich von berechneten und experimentellen Werten. Alle Angaben in J/m².

| Diese Arbeit | E_s | |
|---------------------------|-------|-------|
| | (001) | (011) |
| PBE | 1.02 | 2.37† |
| PBE-D3 | 1.49 | 2.87† |
| PBE0 | 1.09 | 2.55* |
| PBE0-D3 | 1.65 | 3.18* |
| HSE06 | 1.08 | 2.54* |
| HSE06-D3 | 1.73 | 3.26* |
| HISS | 1.09 | 2.67* |
| Theo. | | |
| PBE [149] | 0.86 | |
| PBE [150] | 0.88 | |
| EXX+RPA [149] | 1.15 | |
| B3LYP [151] | | 2.64 |
| HF [152] | | 2.30 |
| Exp. | | |
| 0 K [153] | 1.04 | |
| 77 K [154] | 1.2 | |
| 300 K [155] | 1.15 | |
| 77 K [156] | 1.33 | |
| 300 K [157] | 1.2 | |
| 300-1173 K [157] | 1.3 | |
| † sechsschichtiges Modell | | |
| * fünfschichtiges Modell | | |

In Tabelle 5.8 sind die Ergebnisse der berechneten Oberflächenenergien für die (001)- und (011)-Oberflächen angegeben. Im Allgemeinen wurde versucht die Energie für ein sechsschichtiges Modell anzugeben. Die (011)-Oberfläche zeigte bei einigen Funktionalen ein schlechtes SCF-Konvergenzverhalten, so dass hier auf die Ergebnisse von fünfschichtigen Modellen zurückgegriffen werden musste. Der Vollständigkeit halber sind in der Tabelle auch die Ergebnisse der Funktionalen mit D3-Korrektur aufgeführt. Die Korrektur mit den Standardreferenzmolekülen für die dynamische Polarisierbarkeit führt zu einer Überschätzung der Oberflächenenergie [79]. Der größte Effekt ist bei der (001)-Oberfläche zwischen HSE06

und HSE06-D3 mit einer Differenz von 0.65 J/m^2 zu beobachten. Das Konvergenzverhalten der Oberflächenenergie für die beiden Oberflächen ist exemplarisch für das PBE-Funktional in Abbildung 5.2 dargestellt. Die (001)-Oberflächenenergie ist schon nach wenigen Schichten konvergiert, wenn als Kriterium eine maximale Änderung der Oberflächenenergie von 0.02 J/m^2 zugrunde gelegt wird [1]. Auch die (011)-Oberfläche ist nach fünf bis sechs Schichten konvergiert. Diese zeigt jedoch bei kleinen Schichtzahlen eine starke gerade-ungerade-Oszillation ähnlich wie die Rutil-Oberflächen.

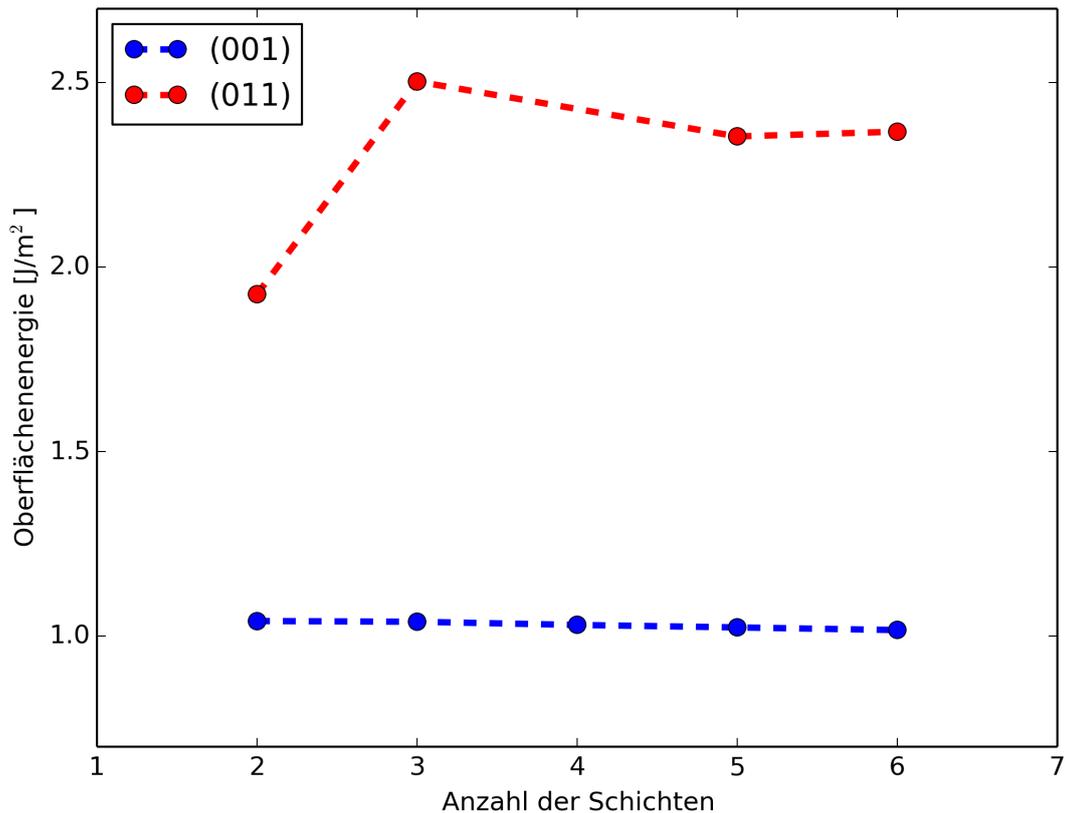


Abbildung 5.2: Energie der niedrigindizierten Oberflächen von MgO, berechnet mit dem PBE-Funktional (J/m^2) als Funktion der Anzahl der Schichten.

Nur die Ergebnisse der (001)-Oberfläche können mit experimentellen Werten verglichen werden, da für die (011)-Oberfläche keine experimentellen Ergebnisse vorliegen. Im Vergleich mit experimentellen Werten für die Oberflächenenergie der (001)-Oberfläche zeigen alle in dieser Arbeit untersuchten Funktionale ohne D3-Korrektur nur geringe Unterschiede. So liegen die experimentell bestimmten Oberflächenenergien im Bereich von 1.04 - 1.33 J/m^2 und die berechneten Werte im Bereich von 1.02 - 1.09 J/m^2 . Hierbei ist die beste Referenz 1.04 J/m^2 , da diese für eine Temperatur von 0 K bestimmt wurde, das auch für die berechneten Werte zutrifft. Alle untersuchten Funktionale ohne D3-Korrektur weisen eine maximale

Abweichung von 0.5 J/m² zu diesem Wert auf. Das PBE-Funktional (1.02 J/m²) und das HSE06-Funktional (1.08 J/m²) liefern Ergebnisse, die besonders nahe am experimentellen Wert liegen.

Andere theoretische Arbeiten kommen für das PBE-Funktional auf eine Oberflächenenergie von 0.86 J/m² bzw. 0.88 J/m² [149, 150]. Diese Werte sind um 0.16 J/m² bzw. 0.14 J/m² kleiner als der in dieser Arbeit ermittelte Wert für PBE von 1.02 J/m². Laut Lazar et.al. [149] ist der mit Hilfe von EXX+RPA bestimmte Wert für die Oberflächenenergie von 1.15 J/m² sehr akkurat und gründlich bestimmt. Mit einer Abweichung von 0.05 J/m² entspricht dieser Wert am ehesten den berechneten Werten mit dem HISS- bzw. PBE0-Funktional (1.09 J/m²).

Für die (011)-Oberfläche von Magnesiumoxid liegen die Ergebnisse der Oberflächenenergie zwischen 2.37 J/m² und 2.67 J/m², allerdings ohne Berücksichtigung der Ergebnisse mit D3-Korrektur. In der Literatur finden sich nur theoretisch ermittelte Werte von 2.30 J/m² und 2.64 J/m², was in guter Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Ergebnissen steht [151, 152].

Sauerstoffdefekte

Neben den perfekten Oberflächen werden auch Sauerstofffehlstellen auf der stabilsten MgO (001)-Oberfläche untersucht. Die 1×1-Oberflächenzelle der (001)-Oberfläche enthält ein Sauerstoffatom (siehe Abbildung 5.3). Eine Sauerstofffehlstelle würde einer Fehlstellenkonzentration von 100% entsprechen. Um realistischere Werte für die Fehlstellenkonzentration zu erhalten, wurde eine 2×2-Superzelle der (001)-Oberfläche gewählt (siehe Abbildung 5.3, rechts). Der Einbau einer Fehlstelle von Sauerstoff in die 2×2-Superzelle entspricht einer Oberflächenfehlstellenkonzentration von 25%.

Die Defektbildungsenergie E_V wird mit der Formel 5.1 bestimmt.

$$E_V = E(\text{Mg}_m \text{O}_{m-1} \text{V}_O) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2) - E(\text{Mg}_m \text{O}_m) \quad (5.1)$$

Dabei ist $E(\text{O}_2)$ die Energie des Sauerstoffmoleküls, $E(\text{Mg}_m \text{O}_{m-1} \text{V}_O)$ die Gesamtenergie des Systems mit Defekt und $E(\text{Mg}_m \text{O}_m)$ die Gesamtenergie des Systems ohne Defekt.

Im Folgenden sei die Vorgehensweise für die Berechnung von Defekten kurz beschrieben. Es wird die stabile (001)-Oberfläche mit einem achtschichtigen Modell gewählt, wobei nur die ersten vier Schichten relaxiert werden.

In Tabelle 5.9 sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefasst und anderen theoretischen Berechnungen gegenübergestellt. Für drei der Ergebnisse wurde anstelle der halben Energie eines Sauerstoffmoleküls ($\frac{1}{2}E(\text{O}_2)$) die Energie eines atomaren Sauerstoffatoms verwendet ($E(\text{O})$). Die Werte sind der Vollständigkeit halber in der Tabelle aufgeführt, können aber nicht mit den hier berechneten Werten verglichen werden. Der in der Literatur gefun-

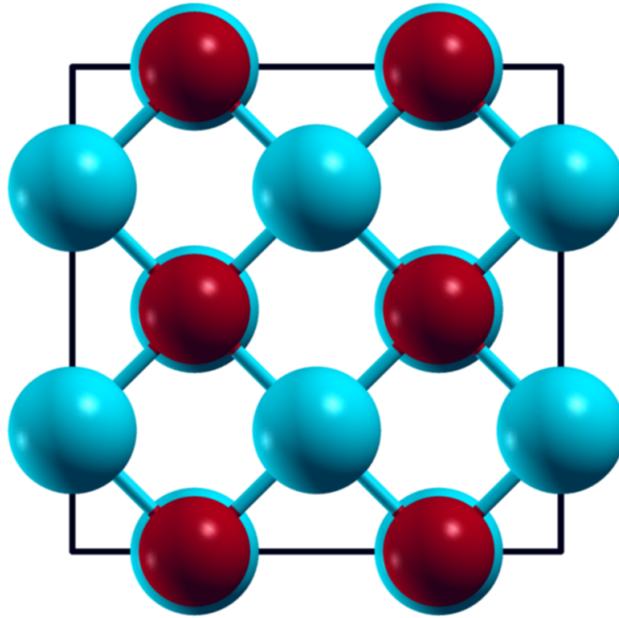


Abbildung 5.3: Darstellung einer 2×2 -Superzelle der (001)-Oberfläche von Magnesiumoxid, Aufsicht (Rot: Sauerstoff, blau: Magnesium).

dene Wertebereich der Bildungsenergien für neutrale Sauerstofffehlstellen reicht von 946-1205 kJ/mol. Die in dieser Arbeit berechneten Bildungsenergien liegen zwischen 1013 und 1082 kJ/mol und damit im Bereich der literaturbekannten Daten. Hybridmethoden liefern im allgemeinen größere Defektbildungsenergien als GGA-basierte DFT-Methoden [158]. Alle hier verwendeten Funktionale lassen sich in Kombination mit den verwendeten Basissätzen dazu nutzen, um von Magnesiumoxid sowohl den Festkörper als auch die Oberflächen zuverlässig zu beschreiben. Auch die Ergebnisse der Berechnungen von Sauerstofffehlstellen auf Oberflächen liegen im Rahmen der in der Literatur bekannten Werte.

Tabelle 5.9: Berechnete Bildungsenergien E_V (kJ/mol, Formel 5.1) von neutralen Sauerstofffehlstellen auf der (001)-Oberfläche von MgO, verglichen mit Daten aus der Literatur [159].

| | Diese Arbeit | MSINDO ^a | LDA ^b | LDA ^c | CNDO ^d | HF* ^e | HF/MP2* ^f | HF* ^g | LDA ^h |
|----------|--------------|---------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|
| PBE | 1033 | 1205 | 1176 | 956 | 960 | 821 | 902 | 756-822 | 946 |
| PBE-D3 | 1047 | | | | | | | | |
| PBE0 | 1019 | | | | | | | | |
| PBE0-D3 | 1034 | | | | | | | | |
| HSE06 | 1013 | | | | | | | | |
| HSE06-D3 | 1026 | | | | | | | | |
| HISS | 1082 | | | | | | | | |

* Anstelle von $\frac{1}{2}E(O_2)$ wurde in der Formel 5.1 $E(O)$ verwendet;

^a Ref.: 159 Semiempirische Methode; ^b Ref. 160; ^c Ref. 161 CETEP; ^d Ref. 162 Semiempirische Methode; ^e Ref. 163 CRYSTAL; ^f Ref. 164; ^g Ref. 165; ^h Ref. 166

5.4 Magnesiumperoxid (MgO₂)

5.4.1 Festkörpereigenschaften

MgO₂ ist ein kubisches System mit der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) [142]. Die Elementarzelle, siehe Abbildung 5.4, besteht aus vier Formeleinheiten von MgO₂ (12 Atome). Berechnete und experimentelle Gitterparameter sowie die Bandlücken sind in der Tabelle 5.10 zusammengefasst. Die Atomposition von Sauerstoff auf $8c$ zeigt geringe Abweichungen (maximal 0.002) der Rechnungen vom experimentellen Wert (0.089). Das Magnesiumatom sitzt auf der speziellen Wyckoffposition $4b$. Die größte Abweichung (-0.041 Å) vom experimentellen Gitterparameter (4.839(7) Å) ergibt sich für HSE06-D3. Bis auf das PBE-Funktional mit und ohne D3-Korrektur wird der Gitterparameter unterschätzt. Die D3-Korrektur führt allgemein wieder zu einer Verkleinerung des Gitterparameters. Für eine endgültige Bewertung der Güte der berechneten Gitterparameter muss berücksichtigt werden, dass der experimentelle Gitterparameter bei einer Temperatur von fast 600 K bestimmt wurde. Dies liegt daran, dass Magnesiumperoxid bei niedrigeren Temperaturen nicht stabil ist. Für MgO gibt es eine Änderung des Gitterparameters von ~ 0.025 Å bei einer Temperaturänderung von nahe 5 K auf 600 K [137]. Es darf angenommen werden, dass der Gitterparameter von MgO₂ ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen kleiner ist. Wahrscheinlich würde er dann nicht mehr von allen Funktionalen unterschätzt werden und die Abweichungen wären noch geringer. Insgesamt wird der Gitterparameter durch die hier verwendeten Funktionale gut beschrieben.

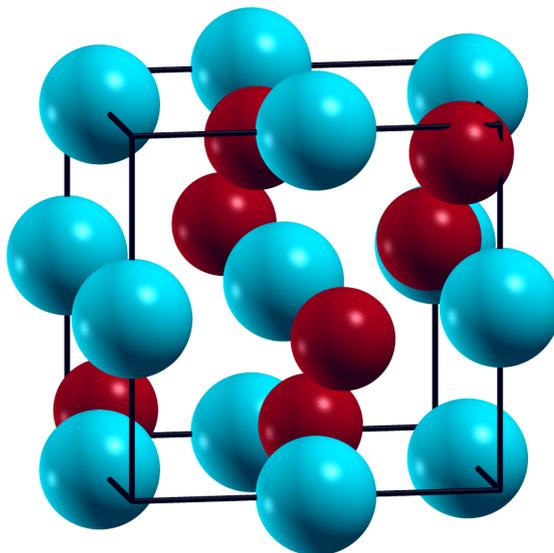


Abbildung 5.4: Elementarzelle von MgO₂ (rot: Sauerstoff, blau: Magnesium).

Für die Bandlücke liegen zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine experimentellen Ergebnisse vor. Aus allen Bandstrukturechnungen geht ein indirekter Übergang hervor. Aufgrund der

Erfahrungen mit der Bandlücke von Magnesiumoxid (siehe vorherigen Abschnitt) wird das HISS-Funktional als genaueste Methode betrachtet. Die mit HISS berechnete Bandlücke beträgt 7.98 eV und ist somit nur um 0.04 eV kleiner als die berechnete Bandlücke von Magnesiumoxid. Zusätzlich lässt sich ein direkter Übergang am Γ -Punkt berechnen. Die direkte Bandlücke beträgt 9.04 eV, ist also 1.06 eV höher als beim indirekten Übergang und wird aus denselben Bändern gebildet wie der indirekte Übergang. Sowohl bei Magnesiumoxid als auch bei Magnesiumperoxid werden sowohl das HOCO als auch das LUCO hauptsächlich vom Sauerstoff gebildet. Dies erklärt die große Ähnlichkeit der Bandlücken.

Tabelle 5.10: Vergleich der experimentellen und theoretischen Gitterparameter (a in Å) sowie der Atomposition von Sauerstoff z_O in fraktionalen Koordinaten und der Bandlücken Δ in eV (d, direkter Übergang; id, indirekter Übergang) für Magnesiumperoxid.

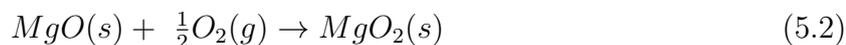
| | a | z_O (8c) | Δ |
|--------------------|----------|------------|-----------------------|
| Diese Arbeit | | | |
| PBE | 4.899 | 0.089 | 3.77 (id) 4.38 (d) |
| PBE-D3 | 4.861 | 0.089 | 3.85 (id) 4.47 (d) |
| PBE0 | 4.838 | 0.088 | 7.25 (id) 8.18 (d) |
| PBE0-D3 | 4.800 | 0.088 | 7.34 (id) 8.28 (d) |
| HSE06 | 4.839 | 0.088 | 6.48 (id) 7.38 (d) |
| HSE06-D3 | 4.798 | 0.088 | 6.58 (id) 7.48 (d) |
| HISS | 4.813 | 0.087 | 7.98 (id) 9.04 (d) |
| Exp. ^a | 4.839(7) | 0.089 | |
| Theo. ^b | 4.82 | | |
| Theo. ^c | 4.88 | | |

^a Ref.: 142, 167 ICSD 35479 Temperatur: 598.15 K;

^b Ref.: 144 GGA-PAW (VASP); ^c Ref.: 150 GGA-PBE (VASP)

Bildungsenthalpie

Neben der Bildungsenthalpie von MgO und den Atomisierungsenthalpien von Sauerstoff und Magnesium, lässt sich die Bildungsenthalpie von MgO₂ aus MgO und O₂ bestimmen (Formel 5.2).



In Tabelle 5.11 sind die Bildungsenergie (ΔE), die freie Bildungsenthalpie (ΔG) und die Bildungsenthalpie (ΔH) für die verschiedenen Funktionale zusammengefasst. Alle Funktionale sagen eine positive Bildungsenthalpie voraus. Magnesiumperoxid ist also thermodynamisch instabiler als Magnesiumoxid.

Tabelle 5.11: Ergebnisse der berechneten Reaktionsenergie (ΔE), freien Bildungsenthalpie (ΔG) und der Bildungsenthalpie (ΔH) für die verschiedenen Funktionale in kJ/mol, im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Werten.

| | ΔE | ΔG | ΔH |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| Diese Arbeit | | | |
| PBE | 29.0 | 61.1 | 38.7 |
| PBE-D3 | 29.3 | 61.6 | 39.1 |
| PBE0 | 35.4 | 68.4 | 45.6 |
| PBE0-D3 | 37.5 | 70.6 | 47.8 |
| HSE06 | 36.5 | 69.5 | 46.6 |
| HSE06-D3 | 41.5 | 74.7 | 51.9 |
| HISS | 21.6 | 54.7 | 31.8 |
| Theo. VASP GGA-PAW [144] | | | -51.1 |
| Theo. LMP2* [3] | 24.8 | | |
| Theo. VASP PBE-PAW [3] | 41.5 | | |

* Lokales MP2 (LMP2), die Berechnungen wurden mit CRYSCOR [168] und verbesserten pob-Basissätzen mit einem zweiten Satz von Polarisationsfunktionen durchgeführt.

Die Ergebnisse der theoretischen Arbeit aus der Literatur stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Außerdem gibt es einen experimentellen Wert von 1933 (-22 kJ/mol [169]), der den Ergebnissen dieser Arbeit ebenfalls widerspricht. Dies bedarf der Klärung. Der Vollständigkeit halber wird der einzige experimentelle Wert von MgO₂, der in der Literatur zu finden ist, aufgeführt. Doch der Wert erweckt nicht nur im Kontext mit den hier erstellten Rechnungen einige Zweifel. Schon 1953 [170], 1962 [171] und 1987 [172] beschäftigten sich Experimentatoren mit diesen Ergebnissen und hielten diese für unzuverlässig. Der experimentelle Wert wird nicht direkt angegeben, stattdessen ist die Bildungsenthalpie von MgO₂ aus den Elementen mit einem Wert von -623 kJ/mol dokumentiert. In Kombination

mit einer Bildungsenthalpie von -601 kJ/mol für MgO ergeben sich so die -22 kJ/mol für ΔH . Der theoretische Wert von -51.1 kJ/mol [144] wurde 2012 veröffentlicht. Zusätzlich wird in der Arbeit von 2012 angegeben, dass MgO₂ bis 450 K stabiler ist als MgO.

Die Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen und kürzlich veröffentlichten neuen experimentellen Ergebnissen. Lobanov et al. stellten MgO₂ bei hohen Drücken her und fanden heraus, dass MgO stabiler ist [173]. Eine explizite Bildungsenthalpie wird in der Arbeit von Lobanov et al. allerdings nicht bestimmt. Der weitere theoretische Wert stammt aus einer unveröffentlichten Arbeit der Arbeitsgruppe Bredow und stimmen mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen überein. Alle Berechnungen mit der D3-Korrektur weisen eine erhöhte Stabilitätsdifferenz auf. Legt man als Maßstab die berechnete Energie mittels LMP2 zugrunde (24.8 kJ/mol), sind die Ergebnisse der HISS-Rechnungen am genauesten (21.6 kJ/mol). Aus der freien Bildungsenthalpie (ΔG) lässt sich mit Formel 5.3 der benötigte Sauerstoffpartialdruck (p) bestimmen, unter dem MgO₂ stabiler ist als MgO.

$$\Delta G(p) = \Delta G(p_0) - nRT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (5.3)$$

Dabei ist p_0 der Normaldruck (1 bar), R die ideale Gaskonstante (8.314 J/K* mol), T die Temperatur (298.15 K) und n die Teilchenzahl (1 mol). Mit $\Delta G(p) = 0$, also Gleichgewicht, ergibt sich für den Sauerstoffpartialdruck $p=2.568 \cdot 10^{10}$ bar, bezogen auf das HISS-Funktional. Erst bei einem unrealistischen Sauerstoffpartialdruck von mehr als 10^{11} bar ist MgO₂ stabiler als MgO.

Auch wenn in der Literatur unterschiedliche Aussagen über die Stabilitätsreihenfolge von MgO und MgO₂ zu finden sind zeigen die neueren experimentellen und theoretischen Arbeiten ein einheitliches Bild, MgO ist unter Normalbedingungen stabiler als MgO₂.

5.4.2 Oberflächeneigenschaften

In der Literatur gibt es bis jetzt keine experimentelle Arbeit, die sich mit der Stabilität von MgO₂-Oberflächen beschäftigt. Wang et. al. berichten in einer Veröffentlichung von 1992 über dünne MgO₂-Filme auf einer MgO (001)-Oberfläche [174]. Das Experiment fand bei 1500 K und unter Vakuum statt (10^{-10} bis 10^{-11} bar). Gefunden wurden zunächst die (011)- und die (001)-Oberfläche von MgO₂, welche sich parallel zu (110)- bzw. (111)-Schichten von MgO aufgebaut hatten. Bei Raumtemperatur und normalem atmosphärischem Druck waren nach zwei Wochen nur noch MgO-Fragmente zu beobachten. Die gefundenen Oberflächen sind also metastabil.

Kurz vor der Veröffentlichung dieser Arbeit wurde eine theoretische Arbeit akzeptiert, die unter anderem die Stabilität von MgO₂-Oberflächen zum Thema hat [150] (11.02.2016 pre-print online). Dabei wurde die Oberflächenenergie der (001)-Oberfläche von MgO₂ mit

dem PBE-Funktional berechnet. Im Gegensatz zu dieser Arbeit wurde ein vierschichtiges Oberflächenmodell verwendet und nicht das Konvergenzverhalten der Oberflächenenergie untersucht.

Abbildung 5.5 zeigt die Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Schichtzahl für das PBE-Funktional. Mit dem gewählten Konvergenzkriterium von 0.02 J/m² konvergiert die (001)-Oberfläche nach vier Schichten (0.90 J/m²) (siehe Tabelle 5.12). Die (011)-Oberfläche ist mit sechs Schichten noch nicht konvergiert.

Das HSE06-Funktional lieferte in den vorherigen Abschnitten jeweils die zuverlässigsten Ergebnisse für die Oberflächenenergien und Relaxationen. Im Falle von MgO₂ beträgt die Oberflächenenergie der (001)-Oberfläche 0.96 J/m² und der (011)-Oberfläche 1.98 J/m², bezogen auf ein sechsschichtiges Modell. In beiden Systemen, MgO und MgO₂, ist die (001)-Oberfläche stabiler als die anderen untersuchten Oberflächen. Besonders hervorzuheben ist, dass die (001)-Oberfläche von MgO₂ ähnlich stabil ist wie die (001)-Oberfläche von MgO. Aufgrund der absoluten Werte ist die (001)-Oberfläche von MgO₂ sogar stabiler, wobei der Unterschied aber sehr gering ist. Dieses Phänomen wurde auch von Siegel et al. berechnet. Die absoluten Werte für die (001)-Oberfläche (0.83 J/m²) mit dem PBE-Funktional im Vergleich zu dieser Arbeit (0.90 J/m²) zeigen einen ähnlichen Unterschied wie die berechnete Oberflächenenergien der (001)-Oberfläche von MgO (0.88 J/m² und 1.02 J/m²). Bei beiden (001)-Oberflächen sind die Magnesiumatome auf der Oberfläche fünffach koordiniert. Bei MgO₂ werden zudem keine Bindungen der Peroxidationen gebrochen.

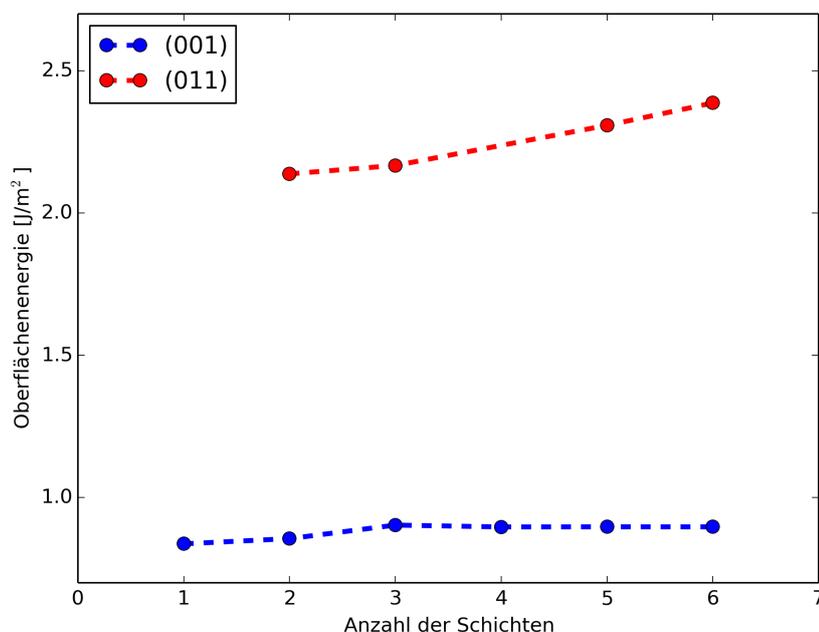


Abbildung 5.5: Energie der niedrigindizierten Oberflächen von MgO₂, berechnet mit dem PBE-Funktional (J/m²) als Funktion der Anzahl der Schichten.

Tabelle 5.12: Oberflächenenergien E_s (J/m²), Bandlücke Δ sowie absolute Bandlagen (eV) der (001)- und (011)-Oberfläche von MgO₂. Vergleich von berechneten Werten.

| | Schicht | E_s | Δ | | LUCO | HOCO |
|------------------|---------|-------|-----------|----------|-------|-------|
| (001) | | | | | | |
| PBE ^a | 4 | 0.83 | | | | |
| PBE | 6 | 0.90 | 3.52 (id) | 3.62 (d) | -1.90 | -5.43 |
| PBE-D3 | 6 | 1.21 | 3.57 (id) | 3.67 (d) | -1.90 | -5.47 |
| PBE0 | 6 | 0.97 | 6.99 (id) | 7.12 (d) | 0.03 | -6.96 |
| PBE0-D3 | 6 | 1.32 | 7.07 (id) | 7.19 (d) | 0.05 | -7.02 |
| HSE06 | 6 | 0.96 | 6.22 (id) | 6.34 (d) | -0.35 | -6.57 |
| HSE06-D3 | 6 | 1.36 | 6.29 (id) | 6.41 (d) | -0.34 | -6.64 |
| HISS | 6 | 1.01 | 7.71 (id) | 7.86 (d) | 0.48 | -7.24 |
| (011) | | | | | | |
| PBE* | 6 | 2.39 | - | 2.12 (d) | -2.88 | -4.99 |
| PBE-D3* | 6 | 2.75 | - | 2.15 (d) | -2.86 | -5.01 |
| PBE0* | 6 | 2.70 | 5.58 (id) | 5.60 (d) | -0.95 | -6.53 |
| PBE0-D3* | 6 | 3.11 | 5.60 (id) | 5.63 (d) | -0.94 | -6.55 |
| HSE06 | 6 | 1.98 | 4.79 (id) | 4.82 (d) | -1.34 | -6.13 |
| HSE06-D3* | 6 | 2.36 | 5.05 (id) | 5.26 (d) | -1.05 | -6.14 |
| HISS* | 6 | 2.91 | 6.12 (id) | 6.27 (d) | -0.70 | -6.83 |

* Oberflächenenergie nicht konvergiert.

^a Ref.: 150 GGA-PBE (VASP)

Neben der Oberflächenenergie wird die Relaxation der Atome als Konvergenzkriterium herangezogen. Ziel ist es hierbei, Festkörperbedingungen im Inneren der Oberflächenmodelle zu erreichen. Über alle Funktionale hinweg ist die Verschiebung der innersten Sauerstoffatome für die MgO₂(001)-Oberfläche, bezogen auf ein sechsschichtiges Modell, kleiner als 0.009 Å. Die Magnesiumatome bewegen sich weniger als 0.01 Å innerhalb der Schicht. Aufgrund dieser niedrigen Bewegung der Atome kann dieses Oberflächenmodell als konvergiert betrachtet werden.

Die Relaxation der Oberfläche spielt, wie auch schon in den vorherigen Kapiteln erwähnt, eine wichtige Rolle im Verständnis und bei der Vorhersage von Oberflächeneigenschaften. In der Tabelle 5.13 ist die Relaxation der obersten zwei Schichten für das Sechsschichtenmodell der (001)-Oberfläche aufgeführt. Generell ist die Relaxation der Atome klein im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Oberflächen und Systeme. Für die Rutil (110)-Oberfläche werden Auslenkungen von bis zu 0.4 Å beobachtet.

Tabelle 5.13: Relaxation der Atome der ersten beiden Schichten der (001)-Oberfläche von MgO₂ in Å für ein sechsschichtiges Oberflächenmodell.

| | 1 Schicht | | | 2 Schicht | | |
|----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | O ₁ | O ₂ | Mg ₃ | Mg ₄ | O ₅ | O ₆ |
| PBE | | | | | | |
| x | -0.031 | 0.031 | 0.045 | 0.045 | -0.009 | 0.009 |
| y | -0.067 | -0.067 | 0.006 | 0.006 | -0.010 | -0.010 |
| z | -0.005 | -0.005 | -0.075 | -0.075 | 0.079 | 0.079 |
| PBE-D3 | | | | | | |
| x | -0.024 | 0.024 | 0.043 | 0.043 | -0.006 | 0.006 |
| y | -0.062 | -0.062 | 0.004 | 0.004 | -0.011 | -0.011 |
| z | 0.020 | 0.020 | -0.063 | -0.063 | 0.081 | 0.081 |
| PBE0 | | | | | | |
| x | -0.031 | 0.031 | 0.041 | 0.041 | -0.008 | 0.008 |
| y | -0.063 | -0.063 | 0.008 | 0.008 | -0.006 | -0.006 |
| z | -0.010 | -0.010 | -0.070 | -0.070 | 0.074 | 0.074 |
| PBE0-D3 | | | | | | |
| x | -0.022 | 0.028 | -0.036 | 0.042 | -0.003 | -0.009 |
| y | -0.059 | -0.059 | 0.006 | 0.005 | -0.008 | -0.007 |
| z | 0.014 | 0.013 | -0.058 | -0.060 | 0.076 | 0.078 |
| HSE06 | | | | | | |
| x | -0.031 | 0.032 | -0.041 | 0.042 | -0.008 | -0.009 |
| y | -0.064 | -0.064 | 0.008 | 0.008 | -0.005 | -0.006 |
| z | -0.009 | -0.012 | -0.070 | -0.070 | 0.074 | 0.076 |
| HSE06-D3 | | | | | | |
| x | -0.024 | 0.024 | -0.039 | 0.041 | -0.006 | 0.006 |
| y | -0.060 | -0.059 | 0.006 | 0.006 | -0.007 | -0.008 |
| z | 0.018 | 0.017 | -0.056 | -0.057 | 0.079 | 0.080 |
| HISS | | | | | | |
| x | -0.032 | 0.031 | 0.040 | 0.040 | -0.010 | 0.009 |
| y | -0.063 | -0.063 | 0.007 | 0.007 | -0.004 | -0.004 |
| z | -0.017 | -0.017 | -0.066 | -0.066 | 0.073 | 0.073 |

Sauerstoffdefekte

Wie schon bei Magnesiumoxid wird auch für die stabilste Oberfläche von Magnesiumperoxid die Bildungsenergie von neutralen Sauerstoffdefekten untersucht. Im Gegensatz zur (001)-Oberflächenzelle von MgO besitzt die 1×1-Oberflächenzelle von MgO₂ vier nichtäquivalente Sauerstoffatome direkt an der Oberfläche. Somit ergibt sich wie für MgO eine Fehlstellenkonzentration von 25%, wenn jeweils ein Sauerstoffatom entfernt wird. Für die Untersuchung von Oberflächendefekten stellt ein Vier-Schichtmodell der (001)-Oberfläche einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit dar. Die Änderungen der Relaxation zwischen einem Vier- und Sechsschichtmodell liegen unter 0.001 Å bezogen, auf das HISS-

Funktional. Abbildung 5.6 zeigt die Oberflächencelle in der Aufsicht und Seitenansicht. In der Seitenansicht ist zu erkennen, dass die Sauerstoffatome nicht alle in derselben Ebene liegen und sich deswegen unterscheiden. Um die einzelnen Fehlstellen unterscheiden zu können, wird im weiteren Verlauf der Arbeit für die Fehlstellen dieselbe Nummerierung verwendet wie die der Sauerstoffatome in der Abbildung.

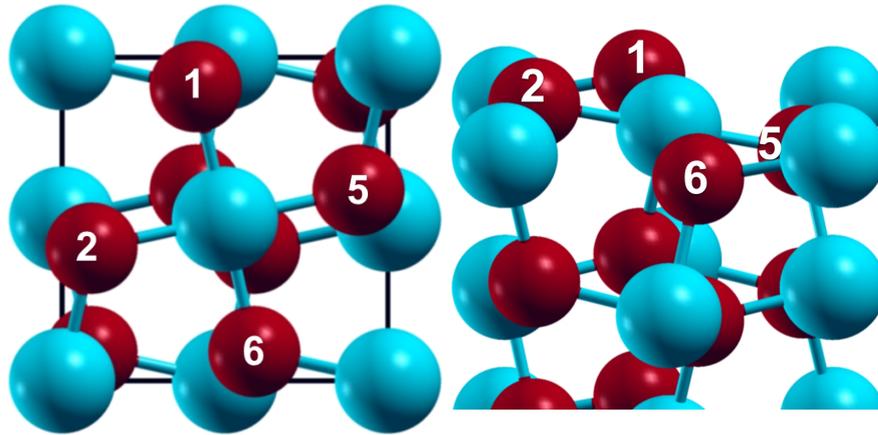


Abbildung 5.6: Darstellung der (001)-1x1-Oberflächencelle von MgO_2 mit Nummerierung der möglichen Fehlstellenatome (links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht, rot: Sauerstoff, blau: Magnesium).

In Tabelle 5.14 sind die vier verschiedenen Defektbildungsenergien für die verschiedenen Funktionale zusammengestellt. Die Berechnung der Defektbildungsenergie erfolgt analog zur Formel 5.1 aus Abschnitt 5.3.2. Für die Berechnungen wurde ebenfalls ein vierschichtiges Model mit einseitiger Relaxation gewählt.

Tabelle 5.14: Berechnete Bildungsenergien E_V von neutralen Sauerstofffehlstellen auf der (001)-Oberfläche von MgO_2 in kJ/mol.

| E_V | O ₁ | O ₂ | O ₅ | O ₆ |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PBE | 363 | 372 | 402 | 397 |
| PBE-D3 | 375 | 382 | 413 | 407 |
| PBE0 | 325 | 333 | 365 | 360 |
| PBE0-D3 | 336 | 343 | 375 | 370 |
| HSE06 | 318 | 326 | 358 | 352 |
| HSE06-D3 | 327 | 334 | 367 | 361 |
| HISS | 348 | 357 | 389 | 383 |

Im Gegensatz zur Oberflächenenergie hat die D3-Korrektur auf die Defektbildungsenergie keinen großen Einfluss. Generell steigen die Energien mit D3-Korrektur leicht an, bis zu

12 kJ/mol an. Für alle hier vorgestellten Funktionale ist die Fehlstelle O₁ am stabilsten. Die Fehlstellen O₁ und O₂ unterscheiden sich nur leicht (9 kJ/mol für HISS), ebenso O₅ und O₆ (6 kJ/mol für HISS). Der Unterschied der Fehlstellen O₁ und O₅ sind mit 41 kJ/mol jedoch deutlich größer. Für die Sauerstoff-Defektbildungsenergie von MgO₂(001) wurde kein Vergleichswert in der Literatur gefunden. Es bietet sich aber ein Vergleich mit der gut untersuchten Magnesiumoxid (001)-Oberfläche an. Die Defektbildungsenergie der O₁ MgO₂(001) Fehlstelle beträgt nur $\frac{1}{3}$ der Defektbildungsenergie von MgO (1013-1082 kJ/mol). Durch die deutlich geringere Defektbildungsenergie von MgO₂(001) kann angenommen werden, dass eine (001)-Oberfläche von MgO₂ eine deutlich größere Konzentration an Sauerstofffehlstellen aufweisen wird als eine vergleichbare (001)-Oberfläche von MgO.

5.5 Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieses Kapitels war es, die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften von Magnesiumperoxid (MgO₂) zu untersuchen. Das in der Literatur gut beschriebene Magnesiumoxid (MgO) diente als Referenz für die Evaluation der Funktionale und der Basissätze. Sowohl die Festkörpereigenschaften wie Gitterparameter, Bandlücken oder Bildungsenthalpien konnten für MgO in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten reproduziert werden. Gleiches gilt für die Untersuchung von neutralen Sauerstofffehlstellen auf der Magnesiumoxid (001)-Oberfläche, die mit anderen theoretischen Arbeiten verglichen werden konnten.

Für MgO₂ wurden ebenfalls die gemessenen Gitterparameter gut reproduziert, insbesondere mit HSE06 und HSE06-D3. Dabei ist davon auszugehen, dass der Gitterparameter bei niedrigen Temperaturen eher dem vom HSE06-D3 entspricht. Die berechnete Bildungsenthalpie von MgO₂ stimmt mit den neuesten experimentellen Ergebnissen überein. Wie erwartet besitzt MgO eine höhere Stabilität als MgO₂. Zusätzliche Berechnungen aus der Arbeitsgruppe von Thomas Bredow auf LMP2-Niveau stützen die Aussagen dieser Arbeit. Für MgO₂ wurde darüber hinaus erstmalig die Bandlücke sowie die niedrigindizierten Oberflächen (001) und (011) untersucht. Dabei wurde die (001)-Oberfläche als die stabilste Oberfläche identifiziert. Die genaueren Untersuchungen der (001)-Oberfläche zeigten eine nur geringe Relaxation der Atome im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit vorgestellten Oberflächen. Wie bei der (001)-Oberfläche von MgO wurden auch hier neutrale Sauerstoffdefekte an der (001)-Oberfläche untersucht. Die Bildungsenergie der erzeugten Defekte entspricht ca. $\frac{1}{3}$ der Bildungsenergie der MgO-Defekte. Dies spricht für eine deutlich höhere Fehlstellenkonzentration auf einer MgO₂ (001)-Oberfläche im Vergleich zu einer MgO (001)-Oberfläche.

Kapitel 6

Fazit und Ausblick

Regenerativ erzeugter Wasserstoff kann als Energieträger maßgeblich zum Klimaschutz beitragen. Neben der Energiegewinnung in Brennstoffzellen lässt er sich auch direkt als Treibstoff in Verbrennungsmotoren oder zur Umsetzung von CO_2 in Kohlenwasserstoffe einsetzen. Die photokatalytische Wasserspaltung ist dabei ein eleganter Weg, Wasserstoff direkt aus Wasser und Sonnenlicht zu gewinnen. Das Ziel aktueller Forschung ist es Materialien zu finden, die dies ohne äußere Hilfsspannung ermöglichen.

Für die direkte Wasserspaltung ist es erforderlich, dass die Bandlücke des Materials größer ist als das benötigte Potential inklusive der Überspannung und der thermodynamischen Verluste (ca. 1.9 eV) und kleiner als 3.1 eV ist, um das Spektrum des Sonnenlichts nutzen zu können. Als zusätzliche Bedingung muss das Potential des Leitungsbandes negativer sein als das Reduktionspotential der Protonen zu molekularem Wasserstoff und das Potential des Valenzbandes positiver als das Oxidationspotential von Wasser zu molekularem Sauerstoff sein.

In dieser Arbeit wurde systematisch untersucht, in wieweit sich gängige DFT-Funktionale zur Beschreibung der absoluten Bandlagen von Oberflächen eignen und sich Vorhersagen für neue Materialien treffen lassen. Dazu wurde, ausgehend vom Festkörper, die stabilste niedrigindizierte Oberfläche bestimmt und anhand dieser wurde die Übereinstimmung der Bandlagen mit experimentellen Oberflächenuntersuchungen im UHV überprüft. Im letzten Schritt wurden die Auswirkungen der Adsorption von Molekülen auf die Bandlagen untersucht und diese Strategie auf Materialien übertragen, für die zum jetzigen Zeitpunkt keine experimentellen Daten verfügbar sind.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Funktionale zeigen dabei dieselben Trends. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für freie Oberflächen im UHV liefert jedoch das HSE06-Funktional. Auch eine zusätzliche D3-Korrektur liefert indirekt über Strukturänderungen nur geringfügig andere Ergebnisse. Bei der Berechnung der Bandlagen wurde auch das Konvergenzverhalten in Abhängigkeit von der Schichtanzahl untersucht und festgestellt, dass die Bandlagen ein ähnliches Konvergenzverhalten zeigen, wie es bei der

Oberflächenenergie beobachtet wird. Für die akkurate Berechnung von Bandlagen ist auf ein ausreichend großes Oberflächenmodell zu achten. Für die untersuchten Systeme TiO_2 , TaON und Ta_3N_5 besitzen die unterschiedlichen Oberflächenterminierungen unterschiedliche Bandlagen. Die Adsorption von Wasser auf ausgewählten freien Oberflächen führt zu einer Verschiebung der Bandlagen, wobei die Unterschiede zwischen den Oberflächen erhalten bleiben. Bei der Adsorption einer Monolage aus molekularem Wasser kommt es zu einer Anhebung des LUCOs und des HOCOs. Dies geschieht durch einen gleichzeitigen Ladungstransfer vom adsorbiertem Wassermolekül zum Titanatom der Oberfläche und einer zusätzlichen Beteiligung der 2p-Orbitale der Sauerstoffatome an der Bildung des HOCOs. Im Gegensatz dazu fällt die Anhebung des LUCO und des HOCO bei einer partiell dissoziierten Wassermonolage kleiner aus. Nur bei der TaON (100)-Oberfläche wurde eine deutliche Änderung der Bandlücke ($\Delta > 0.5$ eV) beobachtet. Für die Wasserspaltung zeigt sich, dass die stabilste TiO_2 -(110)-Oberfläche nicht für die Wasserspaltung geeignet ist, da der Reduktionsschritt nicht möglich ist. Diese Erkenntnis entspricht den Beobachtungen aus der Literatur. Auf TaON zeigen die Untersuchungen in dieser Arbeit, dass die beiden stabilsten Oberflächen (100) und (111) nicht für die Wasserspaltung geeignet sind, da der oxidative Teilschritt nicht möglich ist. Ebenso bei der (100)-Oberfläche von Ta_3N_5 , bei der ebenfalls das HOCO zu hoch liegt, um den oxidativen Schritt zu ermöglichen. Besonders für TaON und Ta_3N_5 sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich die Ergebnisse auf einen pH-Wert von 0 beziehen. Bei steigendem pH-Wert verschiebt sich das Redox-Potential von Wasser zu niedrigeren Energien und ermöglicht somit, zumindest theoretisch, die photokatalytische Wasserspaltung auf diesen Oberflächen. Dabei sei erwähnt, dass in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, in wie weit die Bandlagen der Oberflächen vom pH-Wert abhängig sind.

Auf der Basis der hier erhaltenen Resultate wird vorgeschlagen, bei der Suche nach neuen Materialien für die photokatalytische Wasserspaltung die Beschaffenheit der verwendeten Partikel genauer zu untersuchen. Bis jetzt wurde dies oft vernachlässigt, dabei zeigt diese Arbeit den signifikanten Unterschied zwischen den Oberflächen und den Einfluss der Terminierung auf die Bandlagen. Auf Seiten der Theorie lässt sich schon heute die Verteilung der Oberflächenterminierungen berechnen. Hier fehlt es allerdings an experimentellen Ergebnissen, um die Berechnungen zu bestätigen und eventuelle Unterschiede zwischen verschiedenen Partikelgrößen aufzuzeigen. Die Theorie steht hingegen vor der Aufgabe, realistische Modelle mit verschiedenen Oberflächen zu berechnen (Cluster), um auch den Einfluss von Grenzflächen auf die Bandlagen zu untersuchen. Ein anderer experimenteller Ansatz kann die gezielte Herstellung von Partikeln mit geeigneten Oberflächenterminierungen sein.

Zu den weiteren Fragestellungen und Ansätzen für zukünftige Arbeiten gehört der Einfluss des pH-Wertes auf die Bandlagen sowie die Adsorption von reinen H^+ - und OH^- -Spezies. Realistischere Adsorptionsmodelle werden, mit weiterhin zunehmender Rechenkapazität,

neben anderen Molekülen auch mehrschichtige Adsorbatlagen untersuchen. Ein wichtiger Schritt dahin sind MD-Simulationen, wie sie zum Teil schon in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Neben der erstmaligen systematischen Untersuchung der niedrigindizierten Oberflächen von TaON und Ta₃N₅ wurde auch eine hypothetische Vertauschung der Anionen bei TaON, TaON_{invers} untersucht. Der Energieaufwand für die Vertauschung der Anionen unterscheidet sich auf den Oberflächen deutlich im Vergleich zum Festkörper. Eine Präparation dieser hypothetischen Oberfläche oder eine Oberflächenrekonstruktion des thermodynamisch stabilen Festkörper liegt also im Bereich des Möglichen. Bei der Untersuchung der Oberflächen von TaON_{invers} wurde die (001)-Oberfläche als einzige stabile Oberfläche gefunden. Für die freie Oberfläche zeigt sich kein Unterschied in den Bandlagen im Vergleich zur normalen Anionenordnung der TaON (001)-Oberfläche.

Für eine nachhaltige Energieversorgung müssen auch verbesserte Hochenergiespeichersysteme entwickelt werden. Im dritten und letzten Abschnitt dieser Arbeit stand deswegen die Magnesium-Luft-Batterie im Fokus. In diesem Abschnitt wurde gezielt Magnesiumperoxid untersucht. Um die Verlässlichkeit der verwendeten Methoden zu überprüfen, wurden zu Beginn umfangreiche Methoden- und Basissatztests an MgO durchgeführt. MgO und MgO₂ wurden insgesamt mit sieben verschiedenen Methoden untersucht. Dabei ist MgO₂ die instabilere Modifikation, was im Einklang mit experimentellen Ergebnissen steht.

Neben der Stabilität von MgO₂ wurden ebenfalls zwei niedrigindizierten Oberflächen, namentlich (001) und (011), strukturell und elektronisch charakterisiert. Die (001)-Oberfläche wurde dabei als die stabilste Oberfläche von MgO₂ identifiziert. Defektbildungsenergien wurden für die neutrale Sauerstoffdefekte berechnet und mit denen der (001)-Oberfläche von MgO verglichen. Hier zeigte sich, dass die Bildungsenergie der Sauerstoffdefekte bei MgO₂ nur ein Drittel der Bildungsenergie für MgO beträgt. Sauerstofffehlstellen auf solchen MgO₂-Oberflächen sind also deutlich häufiger vorzufinden als auf vergleichbaren MgO-Oberflächen. Für die Verbesserung der Magnesium-Luft-Batterie stehen auch aus theoretischer Sicht noch weitere Fragen für das System Mg, MgO und MgO₂ offen. So wurde in dieser Arbeit noch kein Zusammenspiel dieser drei Materialien diskutiert, auch der Elektrolyt wurde nicht berücksichtigt. Diese Fragen und Forschungsschwerpunkte sind jetzt schon Teil von Forschungsprojekten der Bundes und der Länder und werden in Zukunft entsprechende Fortschritte präsentieren.

Die vorliegende Arbeit liefert grundlegende Bausteine für das bessere Verständnis der Photokatalytischen Wasserspaltung und der Magnesium-Luft-Batterie. Durch die eingehende Analyse wurde gezeigt, dass sich mit Hybrid-DFT-Methoden die absoluten Bandlagen von Oberflächen berechnen lassen. Damit steht ein neuer Ansatz für die weitere Suche nach besonders aktiven Photokatalysatoren bereit.

Literaturverzeichnis

- [1] T. R. Esch, I. Gadaczek, and T. Bredow. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase—A comparative DFT study. *Appl. Surf. Sci.*, 288:275–287, 2014.
- [2] T. R. Esch, J. Vidic, and T. Bredow. TaON surface energetics and optical spectra. *Phys. Status Solidi*, 8(6):587–591, 2014.
- [3] T. R. Esch and T. Bredow. Bulk and surface properties of magnesium peroxide MgO₂ (submitted). 2016.
- [4] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys. (Berlin)*, 384(4):361–376, 1926.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Berlin)*, 389(20):457–484, 1927.
- [6] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [7] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [8] J. C. Slater. Note on Hartree’s method. *Phys. Rev.*, 35(2):210, 1930.
- [9] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2):69, 1951.
- [10] G. G. Hall. The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 205, pages 541–552. The Royal Society, 1951.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.

- [12] J. K. L. MacDonald. Successive approximations by the Rayleigh-Ritz variation method. *Phys. Rev.*, 43(10):830, 1933.
- [13] W. Ritz. Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik. *J. Reine Angew. Math.*, 135:1–61, 1909.
- [14] W. Khon and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [15] J. P. Perdew, K. Schmidt, et al. Density Functional Theory and Its Application to Materials. *Van Doren, V*, pages 1–20, 2001.
- [16] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822–8824, 1986.
- [17] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800–8802, 1986.
- [18] O. Gunnarsson and B. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 13(10):4274, 1976.
- [19] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in inhomogeneous electron systems. *Solid State Commun.*, 24(11):765 – 768, 1977.
- [20] T. Ziegler, A. Rauk, and E. J. Baerends. On the calculation of multiplet energies by the hartree-fock-slater method. *Theor. Chem. Acc.*, 43(3):261–271, 1977.
- [21] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Ernzerhof. Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. *J. Chem. Phys.*, 109(10):3760–3771, 1998.
- [22] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Phys. Rev. B*, 69:075102, Feb 2004.
- [23] G' I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Pauer, O. A. Vydrov, and J. G. Ángyán. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Phys. Rev. B*, 79:155107, Apr 2009.
- [24] J. Harl, L. Schimka, and G. Kresse. Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids. *Phys. Rev. B*, 81:115126, Mar 2010.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865, 1996.

-
- [26] J. P. Perdew, P. Ziesche, and H. Eschrig. Electronic structure of solids' 91. *Akademie-Verlag, Berlin*, pages 11–20, 1991.
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [28] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, Sep 1992.
- [29] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, Sep 2003.
- [30] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, 105(22):9982–9985, 1996.
- [31] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [32] M. M. Islam, T. Bredow, and C. Minot. Theoretical analysis of structural, energetic, electronic, and defect properties of Li₂O. *J. Phys. Chem. B*, 110(19):9413–9420, 2006.
- [33] T. Bredow and A. R. Gerson. Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO. *Phys. Rev. B*, 61:5194–5201, 2000.
- [34] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, 118(18):8207–8215, 2003.
- [35] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.*, 125(22):224106–224106, 2006.
- [36] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, and A. Savin. The importance of middle-range Hartree-Fock-type exchange for hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.*, 127(22):221103, 2007.
- [37] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, and A. Savin. Assessment of a middle-range hybrid functional. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(8):1254–1262, 2008.
- [38] M. J. Lucero, T. M. Henderson, and G. E. Scuseria. Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional. *J. Phys. Condens. Matter*, 24(14):145504, 2012.
-

- [39] Y. Zhao, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar. Doubly hybrid meta DFT: New multi-coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics. *J. Phys. Chem. A*, 108(21):4786–4791, 2004.
- [40] S. Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *J. Chem. Phys*, 124(3), 2006.
- [41] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys*, 132(15):154104, 2010.
- [42] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 32(7):1456–1465, 2011.
- [43] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.*, 52(7):555–600, 1929.
- [44] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [45] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, and R. Dovesi. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. *J. Comput. Chem.*, 25(6):888–897, 2004.
- [46] H. Ünal, E. Mete, and Ş. Ellialtıođlu. Surface energy and excess charge in (1×2)-reconstructed rutile TiO₂ (110) from DFT+U calculations. *Phys. Rev. B*, 84(11):115407, 2011.
- [47] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Co., Berlin, New York, 2007.
- [48] E. Riedel. *Anorganische chemie*. Walter de Gruyter, 1994.
- [49] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *Compendium of chemical terminology*, volume 1669. Blackwell Science Oxford, 1997.
- [50] S. Trasatti. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem*, 58(7):955–966, 1986.
- [51] M. F. Weber and M. J. Dignam. Splitting water with semiconducting photoelectrodes—Efficiency considerations. *Int. J. Hydrogen Energy*, 11(4):225–232, 1986.

-
- [52] J. R. Bolton, S. J. Strickler, and J. S. Connolly. Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water. *Nature*, 316:495, 1985.
- [53] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, and J. A. Glasscock. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(14):1999–2017, 2006.
- [54] H. Dau and I. Zaharieva. Principles, efficiency, and blueprint character of solar-energy conversion in photosynthetic water oxidation. *Acc. Chem. Res.*, 42(12):1861–1870, 2009.
- [55] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, and R. Van Meer. The Kohn–Sham gap, the fundamental gap and the optical gap: the physical meaning of occupied and virtual Kohn–Sham orbital energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(39):16408–16425, 2013.
- [56] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Z. Kristallogr.*, 220:571–573, 2005.
- [57] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, and P. D’Arco. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quant. Chem.*, 2014.
- [58] D. G. Anderson. Iterative procedures for nonlinear integral equations. *J. ACM*, 12(4):547–560, 1965.
- [59] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C*, 1(1):1–21, 2000.
- [60] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358):37–38, 1972.
- [61] J. Nowotny. *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*. CRC Press, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, 2012.
- [62] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63(12):515–582, 2008.
- [63] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48(5):53–229, 2003.
- [64] T. L. Thompson, J. Yates, and T. John. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. *Chem. Rev.*, 106(10):4428–4453, OCT 11 2006.
-

- [65] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95(1):69–96, 1995.
- [66] M. A. Henderson. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.*, 66(6):185–297, 2011.
- [67] C. Lun Pang, R. Lindsay, and G. Thornton. Chemical reactions on rutile TiO₂(110). *Chem. Soc. Rev.*, 37:2328–2353, 2008.
- [68] G. Ertl. 2008 Chemistry at Surfaces issue. *Chem. Soc. Rev.*, 37:2163–2171, 2008.
- [69] A. Navrotsky. Nanoscale Effects on Thermodynamics and Phase Equilibria in Oxide Systems. *ChemPhysChem*, 12(12):2207–2215, 2011.
- [70] M. Peintinger, D. Vilela Oliveira, and T. Bredow. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.*, 2012. submitted.
- [71] J. Scaranto and S. Giorgianni. A quantum-mechanical study of CO adsorbed on TiO₂: A comparison of the Lewis acidity of the rutile (110) and the anatase (101) surfaces. *Theochem-J. Mol. Struct.*, 858(1-3):72–76, 2008.
- [72] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson Jr, and J. V. Smith. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K. *J. Am. Chem. Soc.*, 109(12):3639–3646, 1987.
- [73] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(19):195503, 2012.
- [74] Y. Tezuka, S. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki, and S. Sato. Photoemission and Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy Studies of TiO₂ (Rutile) and SrTiO₃. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63:347–347, 1994.
- [75] S. Rangan, S. Katalinic, R. Thorpe, R. A. Bartynski, J. Rochford, and E. Galoppini. Energy Level Alignment of a Zinc (II) Tetraphenylporphyrin Dye Adsorbed onto TiO₂ (110) and ZnO (112̄0) Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 114(2):1139–1147, 2009.
- [76] P. J. Hardman, G. N. Raikar, C. A. Muryn, G. Van Der Laan, P. L. Wincott, G. Thornton, D. W. Bullett, and P. Dale. Valence-band structure of TiO₂ along the Γ - Δ -X and Γ - Σ -M directions. *Phys. Rev. B*, 49(11):7170, 1994.

-
- [77] T. Bredow, L. Giordano, F. Cinquini, and G. Pacchioni. Electronic properties of rutile TiO₂ ultrathin films: Odd-even oscillations with the number of layers. *Phys. Rev. B*, 70(3):035419, 2004.
- [78] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B*, 63(15):155409, 2001.
- [79] M. Hochheim and T. Bredow. Adsorption-induced changes of intramolecular optical transitions: PTCDA/NaCl and PTCDA/KCl. *J. Comput. Chem.*, 36(24):1805–1811, 2015.
- [80] F. Labat, P. Baranek, and C. Adamo. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: an ab initio investigation. *J. Chem. Theory Comput*, 4(2):341–352, 2008.
- [81] T. R. Schmitt. Adsorption von Wassermolekülen auf Titandioxid-Oberflächen. Master’s thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2012.
- [82] S.F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.
- [83] K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada, J. L. De Segovia, E. Roman, and J. A. Martin-Gago. The interaction of Pt with TiO₂ (110) surfaces: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study. *Surf. Sci.*, 345(3):261–273, 1996.
- [84] G. Xiong, R. Shao, T. C. Droubay, A. G. Joly, K. M. Beck, S. A. Chambers, and W. P. Hess. Photoemission electron microscopy of TiO₂ anatase films embedded with rutile nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.*, 17(13):2133–2138, 2007.
- [85] W. Kang and M. S. Hybertsen. Quasiparticle and optical properties of rutile and anatase TiO₂. *Phys. Rev. B*, 82(8):085203, 2010.
- [86] H. Kisch. *Semiconductor Photocatalysis - Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2015.
- [87] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.*, 12(9):798–801, 2013.
- [88] A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, and Y. Nakato. Mechanism of water photooxidation reaction at atomically flat TiO₂ (rutile)(110) and (100) surfaces: Dependence on solution pH. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(37):11569–11578, 2007.
-

- [89] M. Nilsing, P. Persson, S. Lunell, and L. Ojamäe. Dye-sensitization of the TiO₂ rutile (110) surface by perylene dyes: Quantum-chemical periodic B3LYP computations. *J. Phys. Chem. C*, 111(32):12116–12123, 2007.
- [90] A. Migani, D. J. Mowbray, J. Zhao, H. Petek, and A. Rubio. Quasiparticle level alignment for photocatalytic interfaces. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(5):2103–2113, 2014.
- [91] L.-M. Liu, C. Zhang, G. Thornton, and A. Michaelides. Structure and dynamics of liquid water on rutile TiO₂ (110). *Phys. Rev. B*, 82(16):161415, 2010.
- [92] P. M. Kowalski, B. Meyer, and D. Marx. Composition, structure, and stability of the rutile TiO₂ (110) surface: oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption. *Phys. Rev. B*, 79(11):115410, 2009.
- [93] K. Onda, B. Li, and H. Petek. Two-photon photoemission spectroscopy of TiO₂ (110) surfaces modified by defects and O₂ or H₂O adsorbates. *Phys. Rev. B*, 70(4):045415, 2004.
- [94] J. Cheng and M. Sprik. Aligning electronic energy levels at the TiO₂/H₂O interface. *Phys. Rev. B*, 82(8):081406, 2010.
- [95] A. Feldhoff, C. Mendive, T. Bredow, and D. Bahnemann. Direct Measurement of Size, Three-Dimensional Shape, and Specific Surface Area of Anatase Nanocrystals. *ChemPhysChem*, 8(6):805–809, 2007.
- [96] J. Cheng and M. Sprik. Alignment of electronic energy levels at electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(32):11245–11267, 2012.
- [97] Y. Ping, R. Sundararaman, and W. A. Goddard III. Solvation effects on the band edge positions of photocatalysts from first principles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(45):30499–30509, 2015.
- [98] A. Kudo, H. Kato, and I. Tsuji. Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Chem. Lett.*, 33(12):1534–1539, 2004.
- [99] C. Gatti, V. R. Saunders, and C. Roetti. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. *J. Chem. Phys.*, 101(12):10686–10696, 1994.
- [100] R. Dovesi, M. Causa, R. Orlando, C. Roetti, and V. R. Saunders. Abinitio approach to molecular crystals: A periodic Hartree–Fock study of crystalline urea. *J. Chem. Phys.*, 92(12):7402–7411, 1990.

-
- [101] M. Yashima, Y. Lee, and K. Domen. Crystal structure and electron density of tantalum oxynitride, a visible light responsive photocatalyst. *Chem. Mater.*, 19(3):588–593, 2007.
- [102] T. Bredow, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, H. Schilling, J. Pickardt, and M. Lerch. Structure and stability of TaON polymorphs. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632(7):1157–1162, 2006.
- [103] Y. A. Buslaev, M. A. Glushova, M. M. Ershova, and E. M. Shustorovich. *Neorg. Mater.*, 2(2120), 1966.
- [104] Y. A. Buslaev, G. M. Safronov, V. I. Pakhomov, M. A. Glushova, V. P. Repko, M. M. Ershova, A. N. Zhukov, and T. A. Zhdanova. *Neorg. Mater.*, 5(45), 1969.
- [105] M.-W. Lumey and R. Dronskowski. The Electronic Structure of Tantalum Oxynitride and the Falsification of α -TaON. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629(12-13):2173–2179, 2003.
- [106] D. Armytage and B. Fender. Anion ordering in TaON: a powder neutron-diffraction investigation. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, 30(3):809–812, 1974.
- [107] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, and K. Domen. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods. *J. Phys. Chem. B*, 107(8):1798–1803, 2003.
- [108] C. M. Fang, E. Orhan, G. A. De Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard, et al. The electronic structure of tantalum (oxy) nitrides TaON and Ta₃N₅. *J. Mater. Chem.*, 11(4):1248–1252, 2001.
- [109] K. Jug, T. Bredow, E. Clementi, and G. Corongiu. *in: Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95*. STEF, 1995.
- [110] B. Ahlswede and K. Jug. Consistent modifications of SINDO1: I. Approximations and parameters. *J. Comput. Chem.*, 20(6):563–571, 1999.
- [111] B. Ahlswede and K. Jug. Consistent modifications of SINDO1: II. Applications to first-and second-row elements. *J. Comput. Chem.*, 20(6):572–578, 1999.
- [112] T. Bredow and K. Jug. Theory and range of modern semiempirical molecular orbital methods. *Theor. Chem. Acc.*, 113(1):1–14, 2005.
- [113] T. Bredow, G. Geudtner, and K. Jug. Development of the cyclic cluster approach for ionic systems. *J. Comput. Chem.*, 22(1):89–101, 2000.
-

- [114] I. Gadaczek, K. J. Hintze, and T. Bredow. Periodic calculations of excited state properties for solids using a semiempirical approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(2):741–750, 2012.
- [115] E. R. Davidson. Note the iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 17:87–94, 1975.
- [116] N. N. Nair, T. Bredow, and K. Jug. Molecular dynamics implementation in MSINDO: Study of silicon clusters. *J. Comput. Chem.*, 25(10):1255–1263, 2004.
- [117] G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen. Ta₃N₅ as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst (. LAMBDA.λ 600 nm). *Chem. Lett.*, (7):736–737, 2002.
- [118] N. E. Brese, M. O’Keeffe, P. Rauch, and F. J. DiSalvo. Structure of Ta₃N₅ at 16 K by time-of-flight neutron diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, 47(11):2291–2294, 1991.
- [119] J. M. Morbec, L. Narkeviciute, T. F. Jaramillo, and G. Galli. Optoelectronic properties of Ta₃N₅: A joint theoretical and experimental study. *Phys. Rev. B*, 90(15):155204, 2014.
- [120] A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen. Electrochemical behavior of thin Ta₃N₅ semiconductor film. *J. Phys. Chem. B*, 108(30):11049–11053, 2004.
- [121] E. Watanabe, H. Ushiyama, and K. Yamashita. Theoretical studies on the mechanism of oxygen reduction reaction on clean and O-substituted Ta₃N₅ (100) surfaces. *Catal. Sci. Tech.*, 5(5):2769–2776, 2015.
- [122] J. Wang, A. Ma, Z. Li, J. Jiang, J. Feng, and Z. Zou. Effects of oxygen impurities and nitrogen vacancies on the surface properties of the Ta₃N₅ photocatalyst: a DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(35):23265–23272, 2015.
- [123] A. H. Reshak. Electronic structure and dispersion of optical function of tantalum nitride as a visible light photo-catalyst. *Comput. Mater. Sci.*, 89:45–51, 2014.
- [124] E. Watanabe, H. Ushiyama, and K. Yamashita. Theoretical studies on the stabilities and reactivities of Ta₃N₅ (100) surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 561:57–62, 2013.
- [125] Z. Ma, X. Yuan, L. Li, Z. Ma, D. P. Wilkinson, L. Zhang, and J. Zhang. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium–air batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2015.

- [126] A. C. Luntz and B. D. McCloskey. Nonaqueous Li-Air Batteries: A Status Report. *Chem. Rev.*, 114(23):11721–11750, 2014.
- [127] K. M. Abraham. A brief history of non-aqueous metal-air batteries. *ECS Transactions*, 3(42):67–71, 2008.
- [128] D. Linden and T. B. Reddy. Linden’s Handbook of Batteries. *McGraw-Hill*, 2002.
- [129] K. Xu. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem. Rev.*, 114(23):11503–11618, 2014.
- [130] T. Shiga, Y. Hase, Y. Kato, M. Inoue, and K. Takechi. A rechargeable non-aqueous Mg–O₂ battery. *Chem. Commun.*, 49(80):9152–9154, 2013.
- [131] M. A. Zwijnenburg and S. T. Bromley. Structural richness of ionic binary materials: An exploration of the energy landscape of magnesium oxide. *Phys. Rev. B*, 83(2):024104, 2011.
- [132] Q. Zhu, A. R. Oganov, and A. O. Lyakhov. Novel stable compounds in the Mg–O system under high pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(20):7696–7700, 2013.
- [133] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, and T. Bredow. Consistent gaussian basis sets of Triple-Zeta valence with polarization quality for solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.*, pages 451–459, 2012.
- [134] M. L. Cohen, P. J. Lin, D. M. Roessler, and W. C. Walker. Ultraviolet optical properties and electronic band structure of magnesium oxide. *Phys. Rev.*, 155(3):992, 1967.
- [135] R. C. Whited, C. J. Flaten, and W. C. Walker. Exciton thermorefectance of MgO and CaO. *Solid State Commun.*, 13(11):1903–1905, 1973.
- [136] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, and V. L. Karen. The crystal structure of magnesium dicarbide. *J. Alloys Compd.*, 282(1):72–75, 1999.
- [137] R. R. Reeber, K. Goessel, and K. Wang. Thermal expansion and molar volume of MgO, periclase, from 5 to 2900 K. *Eur. J. Mineral.*, 7(5):1039–1048, 1995.
- [138] J. D. Cox, D. D. Wagman, and V. A. Medvedev. CODATA Key Values for Thermodynamics. *Hemisphere, New York*, 1989.
- [139] E. S. Domalski and E. D. Hearing. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, retrieved April 14, 2015.

- [140] M. H. William. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 96th edition edition, June 2015.
- [141] Yu D Kondrashev and Yu A Omelchenko. X-Ray Diffraction Examination of Some Oxide and Sulphide Systems. *Russ. J. Inorganic Chem*, 9(4):512–516, 1964.
- [142] N. G. Vannerberg. The formation and structure of magnesium peroxide. *Arkiv for Kemi*, 14(2):99–110, 1959.
- [143] M. Labidi, S. Labidi, S. Ghemid, H. Meradji, and F. Hassan. Structural, electronic, thermodynamic and optical properties of alkaline earth oxides MgO, SrO and their alloys. *Phys. Scr.*, 82(4):045605, 2010.
- [144] S. C. Middleburgh, K. P. D. Lagerlof, and R. W. Grimes. Accommodation of excess oxygen in group II monoxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(1):308–311, 2013.
- [145] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán. Screened hybrid density functionals applied to solids. *J. Chem. Phys*, 124(15):154709, 2006.
- [146] K. Hirata, K. Moriya, and Y. Waseda. High temperature thermal expansion of ThO₂, MgO and Y₂O₃ by X-ray diffraction. *J. Mater. Sci.*, 12(4):838–839, 1977.
- [147] R. Pandey, J. E. Jaffe, and A. B. Kunz. Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides. *Phys. Rev. B*, 43(11):9228, 1991.
- [148] U. Schönberger and F. Aryasetiawan. Bulk and surface electronic structures of mgo. *Phys. Rev. B*, 52:8788–8793, Sep 1995.
- [149] P. Lazar and M. Otyepka. Accurate surface energies from first principles. *Phys. Rev. B*, 91(11):115402, 2015.
- [150] J. G. Smith, J. Naruse, H. Hiramatsu, and D. J. Siegel. Theoretical Limiting Potentials in Mg/O₂ Batteries. *Chem. Mater.*, 2016.
- [151] I. D. Gay and N. M. Harrison. A density functional study of water and methanol chemisorption on MgO (110). *Surf. Sci.*, 591(1):13–22, 2005.
- [152] W. S. A. Halim and A. S. Shalabi. Surface morphology and interaction between water and MgO, CaO and SrO surfaces: Periodic HF and DFT calculations. *Appl. Surf. Sci.*, 221(1):53–61, 2004.
- [153] G. Jura and C. W. Garland. The experimental determination of the surface tension of magnesium oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 74(23):6033–6034, 1952.

- [154] J. J. Gilman. Direct measurements of the surface energies of crystals. *J. Appl. Phys.*, 31(12):2208–2218, 1960.
- [155] A. R. C. Westwood and D. L. Goldheim. Cleavage surface energy of {100} magnesium oxide. *J. Appl. Phys.*, 34(11):3335–3339, 1963.
- [156] P. L. Gutshall and G. E. Gross. Cleavage surface energy of NaCl and MgO in vacuum. *J. Appl. Phys.*, 36(8):2459–2460, 1965.
- [157] S. Hayun, T. Tran, S. V. Ushakov, A. M. Thron, K. van Benthem, A. Navrotsky, and R. H. R. Castro. Experimental methodologies for assessing the surface energy of highly hygroscopic materials: the case of nanocrystalline magnesia. *J. Phys. Chem. C*, 115(48):23929–23935, 2011.
- [158] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, and G. Kresse. Hybrid functionals applied to extended systems. *J. Phys.: Condensed Matter*, 20(6):064201, 2008.
- [159] A. R. Gerson and T. Bredow. MgO (100) surface relaxation and vacancy defects: a semi-empirical quantum-chemical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(20):4889–4896, 1999.
- [160] A. Gibson, R. Haydock, and J. P. LaFemina. The electronic structure of neutral and charged surface vacancy defects in periclase. *Appl. Surf. Sci.*, 72(4):285–293, 1993.
- [161] L. N. Kantorovich, J. M. Holender, and M. J. Gillan. The energetics and electronic structure of defective and irregular surfaces on MgO. *Surf. Sci.*, 343(3):221–239, 1995.
- [162] E. Castanier and C Noguera. Oxygen vacancies on MgO(100). *Surf. Sci.*, 364(1):1–16, 1996.
- [163] R. Orlando, G. Millini, R. Perego, and R. Dovesi. Catalytic properties of F-centres at the magnesium oxide surface: hydrogen abstraction from methane. *J. Mol. Catal. A*, 119(1):253–262, 1997.
- [164] E. Scorza, U. Birkenheuer, and C. Pisani. The oxygen vacancy at the surface and in bulk MgO: An embedded-cluster study. *J. Chem. Phys.*, 107(22):9645, 1997.
- [165] G. Pacchioni and G. Pescarmona. Structure and stability of oxygen vacancies on sub-surface, terraces, and low-coordinated surface sites of MgO:. *Surf. Sci.*, 412:657–671, 1998.
- [166] C. Noguera, F. Finocchi, and J. Goniakowski. Interaction between oxygen vacancies on MgO(100). *Phys. Rev. B*, 59(7):5178–5188, 1999.

- [167] A. Kjekshus and T. Rakke. Preparations and Properties of Magnesium, Copper, Zinc and Cadmium Dichalcogenides. *Acta Chem. Scand.*, 302(4377/79):080617–04502, 1979.
- [168] C. Pisani, M. Schütz, S. Casassa, D. Usvyat, L. Maschio, M. Lorenz, and A. Erba. CRYSCOR: a program for the post-Hartree-Fock treatment of periodic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:7615–7628, 2012.
- [169] M. Blumenthal. Thermal Dissociation of Some Peroxides and Oxides. V. Thermal Dissociation of Magnesium, Strontium and Barium Peroxides. *Roczniki Chem.*, 13:5–15, 1933.
- [170] L. Brewer. Thermodynamic Properties of the Oxides and their Vaporization Processes. *Chem. Rev.*, 52(1):1–75, 1953.
- [171] N. G. Vannerberg. *Peroxides, superoxides, and ozonides of the metals of groups Ia, IIa, and IIb*, volume 4. Interscience Publishers New York, 1962.
- [172] H. A. Wriedt. The Mg-O (Magnesium-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(3):227–233, 1987.
- [173] S. S. Lobanov, Q. Zhu, N. Holtgrewe, C. Prescher, V. B. Prakapenka, Artem R Oganov, and A. F. Goncharov. Stable magnesium peroxide at high pressure. *Sci. Rep.*, 2015.
- [174] Z. L. Wang, J. Bentley, E. A. Kenik, L. L. Horton, and R. A. McKee. In-situ formation of MgO₂ thin films on MgO single-crystal surfaces at high temperatures. *Surf. Sci.*, 273(1):88–108, 1992.
- [175] W. Busayaporn, X. Torrelles, A. Wander, S. Tomic, A. Ernst, B. Montanari, N. M. Harrison, O. Bikondoa, I. Joumard, J. Zegenhagen, et al. Geometric structure of TiO₂ (110)-(1×1): Confirming experimental conclusions. *Phys. Rev. B*, 81(15):153404, 2010.
- [176] R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montanari, G. Thornton, and N. M. Harrison. Revisiting the Surface Structure of TiO₂ (110): A Quantitative low-Energy Electron Diffraction Study. *Phys. Rev. Lett.*, 94(24):246102, 2005.
- [177] G. Cabailh, X. Torrelles, R. Lindsay, O. Bikondoa, I. Joumard, J. Zegenhagen, and G. Thornton. Geometric structure of TiO₂ (110)-(1×1): Achieving experimental consensus. *Phys. Rev. B*, 75(24):241403, 2007.

- [178] G. S. Parkinson, M. A. Muñoz-Márquez, P. D. Quinn, M. J. Gladys, R. E. Tanner, D. P. Woodruff, P. Bailey, and T. C. Q. Noakes. Medium-energy ion-scattering study of the structure of clean TiO_2 (110)-(1 \times 1). *Phys. Rev. B*, 73(24):245409, 2006.
- [179] E. A. Kröger, D. I. Sayago, F. Allegretti, M. J. Knight, M. Polcik, W. Unterberger, T. J. Lerotholi, K. A. Hogan, C. L. A. Lamont, and D. P. Woodruff. Photoelectron diffraction investigation of the structure of the clean TiO_2 (110)-(1 \times 1) surface. *Phys. Rev. B*, 75(19):195413, 2007.
- [180] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, et al. Relaxation of TiO_2 (110)-(1 \times 1) Using Surface X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 78(3):495–498, 1997.
- [181] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, and A. Zecchina. Rutile Surface Properties Beyond the Single Crystal Approach: New Insights from the Experimental Investigation of Different Polycrystalline Samples and Periodic DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C*, 117:11186–11196, 2013.

Anhang A

verwendete Basissätze

Titanatom Basissätze

pob

22 14

0 0 8 2.0 1.0

211575.690250 0.00023318151011

31714.9450580 0.00180796908510

7217.54765430 0.00939843113520

2042.93942470 0.03815685361800

665.128962080 0.12374757197000

238.749422640 0.29208551143000

92.5086910010 0.41226800855000

36.4039192090 0.21090534061000

0 0 4 2.0 1.0

232.726246070 -0.02492014073800

71.7912097110 -0.11746490087000

11.1585346150 0.56503342318000

4.65481354160 0.56211101812000

0 0 2 2.0 1.0

6.80346291740 -0.23011425503000

1.12010764030 0.72103186735000

0 0 1 2.0 1.0

1.74504592000 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.63463883000 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.21154627700 1.0000000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1063.14747320 0.00246908393200
251.565070610 0.01977334552300
80.4085548540 0.09098797667200
29.7681932690 0.25559900413000
11.7368305560 0.40489386764000
4.71423752300 0.23693402558000
0 2 3 6.0 1.0
17.7968037040 -0.02787863961500
2.42726986800 0.55672914668000
0.96823445537 1.00554473500000
0 2 1 0.0 1
1.73304386000 1.0000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.37056694000 1.0000000000000000
0 3 4 2.0 1.0
37.7133847230 0.01151383509200
10.6929311840 0.06724634399600
3.67284469900 0.21484207775000
1.35885903030 0.38890892779000
0 3 1 0.0 1.0
0.86367514000 1.0000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.43183757000 1.0000000000000000
0 4 1 0.0 1.0
0.562000000000 1.0000000000000000

muscat

22 5
0 0 8 2. 1.
225338.0 0.000228
32315.0 0.001929
6883.61 0.011100
1802.14 0.05
543.063 0.17010
187.549 0.369

73.2133 0.4033

30.3718 0.1445

0 1 6 8. 1.

554.042 -0.0059 0.0085

132.525 -0.0683 0.0603

43.6801 -0.1245 0.2124

17.2243 0.2532 0.3902

7.2248 0.6261 0.4097

2.4117 0.282 0.2181

0 1 5 8. 1.

24.4975 0.0226 -0.029

11.8781 -0.1892 -0.0442

3.8634 -0.7538 0.2006

1.8815 1.0579 1.367

0.8152 0.8988 1.2907

0 1 1 0. 1.

0.5984 1.0 1.0

0 3 3 0. 1.

7.935 0.1127

1.8324 0.3927

0.4681 0.5206

ferro

22 11

0 0 8 2.0 1.0

225338.0 0.000228

32315.0 0.001929

6883.61 0.011100

1802.14 0.05

543.063 0.17010

187.549 0.369

73.2133 0.4033

30.3718 0.1445

0 1 6 8.0 1.0

554.042 -0.0059 0.0085

133.3581 -0.0683 0.0603

43.7801 -0.1245 0.2124

17.2243 0.2532 0.3902
 7.1761 0.6261 0.4097
 2.4913 0.282 0.2181
 0 1 3 8.0 1.0
 27.88540374 0.03410469 -0.03123481
 11.68078522 -0.34951718 -0.07878741
 4.47207227 -1.06402061 0.29546903
 0 1 1 0.0 1.0
 1.90247360 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.83329507 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.33986984 1.0 1.0
 0 3 3 0.0 1.0
 21.25949234 0.07895236
 5.61277465 0.37617061
 1.86329254 0.84128683
 0 3 1 0.0 1.0
 0.72191296 1.0
 0 3 1 0.0 1.0
 0.27682983 1.0
 0 4 1 0.0 1.0
 0.61101868 1.0
 0 4 1 0.0 1.0
 0.38230874 1.0

Sauestoffatom Basissätze

pob*

8 8
 0 0 6 2.0 1.0
 27032.382631 0.00021726302465
 4052.3871392 0.00168386621990
 922.32722710 0.00873956162650
 261.24070989 0.03523996880800
 85.354641351 0.11153519115000

31.035035245 0.25588953961000
0 0 2 2.0 1.0
12.260860728 0.39768730901000
4.9987076005 0.24627849430000
0 0 1 0.0 1.0
1.0987136000 1.0000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.3565870100 1.0000000000000000
0 2 4 4.0 1.0
63.274954801 0.0060685103418
14.627049379 0.0419125758240
4.4501223456 0.1615384108800
1.5275799647 0.3570695131100
0 2 1 0.0 1.0
0.5489735000 1.0000000000000000
0 1 1 0.0 1.0
0.1858671100 1.0000000000000000 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.2534621300 1.0000000000000000

muscat

8 4
0 0 8 2. 1.
8020.0 0.00108
1338.0 0.00804
255.4 0.05324
69.22 0.1681
23.90 0.3581
9.264 0.3855
3.851 0.1468
1.212 0.0728
0 1 4 8. 1.
49.43 -0.00883 0.00958
10.47 -0.0915 0.0696
3.235 -0.0402 0.2065
1.217 0.379 0.347
0 1 1 0. 1.

0.4567 1.0 1.0
0 1 1 0. 1.
0.1843 1.0 1.0

pob

8 8
0 0 6 2.0 1.0
27032.382631 0.00021726302465
4052.3871392 0.00168386621990
922.32722710 0.00873956162650
261.24070989 0.03523996880800
85.354641351 0.11153519115000
31.035035245 0.25588953961000
0 0 2 2.0 1.0
12.260860728 0.39768730901000
4.9987076005 0.24627849430000
0 0 1 0.0 1.0
1.0987136000 1.0000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.3565870100 1.0000000000000000
0 2 4 4.0 1.0
63.274954801 0.0060685103418
14.627049379 0.0419125758240
4.4501223456 0.1615384108800
1.5275799647 0.3570695131100
0 2 1 0.0 1.0
0.5489735000 1.0000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1858671100 1.0000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2534621300 1.0000000000000000

ferro

8 5
0 0 8 2.0 1.0

8050.12512236 0.00114400

1197.92969111 0.00894336

274.20096706 0.04420279

78.44146458 0.15485101

26.13991857 0.35086661

9.95081641 0.39491658

4.52416110 0.15152195

2.05794447 0.06820947

0 1 4 6.0 1.0

61.67021074 -0.00784897 0.00885479

14.58429142 -0.07844555 0.06020956

4.56170611 -0.12959875 0.21043309

1.64494953 0.34156641 0.43838806

0 1 1 2.0 1.0

0.62150851 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.20000929 1.0 1.0

0 3 1 0.0 1.0

0.30164013 1.0

gatti

8 4

0 0 6 2.0 1.0

.5484671660D+04 .1831074430D-02

.8252349460D+03 .1395017220D-01

.1880469580D+03 .6844507810D-01

.5296450000D+02 .2327143360D+00

.1689757040D+02 .4701928980D+00

.5799635340D+01 .3585208530D+00

0 1 3 6.0 1.0

.1553961625D+02 -.1107775490D+00 .7087426820D-01

.3599933586D+01 -.1480262620D+00 .3397528390D+00

.1013761750D+01 .1130767010D+01 .7271585770D+00

0 1 1 0.0 1.0

.2700058226D+00 .1000000000D+01 .1000000000D+01

0 3 1 0.0 1.0

.8000000000D+00 .1000000000D+01

crystd

8 6

0 0 8 2.0 1.0

8020. 0.001080

1338. 0.008040

255.4 0.053240

69.22 0.168100

23.90 0.358100

9.264 0.385500

3.851 0.146800

1.212 0.072800

0 1 4 6. 1.0

49.43 -0.008830 0.009580

10.47 -0.091500 0.069600

3.235 -0.040200 0.206500

1.217 0.379000 0.347000

0 1 1 0. 1.0

0.486 1. 1.

0 1 1 0. 1.0

0.1925 1. 1.

0 3 1 0. 1.

2.0 1.

0 3 1 0. 1.

0.500 1.

Tantalatom Basissätze

chr

273 9

INPUT

13.0 0 2 2 2 1 0

14.546408 1345.880647 0

7.273204 36.766806 0

9.935565 378.425301 0

4.967782 22.293091 0

6.347377 104.883956 0

3.173688 8.755848 0

2.017881 12.017961 0

0 0 3 2 1

13.93676142 -1.49430635

11.99679578 2.28028651

5.13574051 -1.71963113

0 0 1 0 1

0.83055718 1.0

0 0 1 0 1

0.24855995 1.0

0 2 2 6 1

7.34899516 1.27311465

5.66713026 -2.19630431

0 2 2 0 1

1.15267968 0.49153451

0.52700840 0.43916505

0 2 1 0 1

0.23840450 1.0

0 3 4 0.0 1

3.86983168 -0.06570556

1.51644325 0.19447334

0.69238848 0.36544888

0.39588077 0.28735047

0 3 1 0 1

0.20000434 1.0

0 4 1 0 1

0.40997315 1.0

cora

273 4

INPUT

5. 6 6 5 6 0 0

438.9654138 -0.1418323 -2

112.8894389 -44.6105104 -1

39.0300509 -230.6825998 0

10.5663985 -100.8703657 0
 3.1450008 -24.4967372 0
 0.9962317 -3.9862338 0
 88.7976994 2.7695489 -2
 29.9605388 63.8012063 -1
 10.1122075 154.0916202 0
 2.9034296 42.8001245 0
 0.6314816 18.2668021 0
 0.5171641 -7.6317151 0
 82.8488496 1.9022608 -2
 26.2097320 55.8292082 -1
 8.2687456 121.9975284 0
 2.1411005 28.5395818 0
 0.5300236 7.5403200 0
 80.2483832 2.9426083 -2
 28.8958219 52.5314003 -1
 10.2668935 127.4437340 0
 2.7589509 39.0662845 0
 1.6942558 -4.8954047 0
 0.3198755 -0.2876030 0
 0 1 1 0. 1.
 0.5942 1.00000 1.00000
 0 1 1 0. 1.
 0.200 1. 1.
 0 3 3 0. 1.
 21.3176 -0.0138
 1.2386 2.8724
 0.4222 4.3807
 0 3 1 0. 1.
 0.2060 1.00000

Stickstoffatom Basissätze

pob

7 8
 0 0 6 2.0 1.0

19730.800647 0.00021887984991
2957.8958745 0.00169607088030
673.22133595 0.00879546035380
190.68249494 0.03535938260500
62.295441898 0.11095789217000
22.654161182 0.24982972552000
0 0 2 2.0 1.0
8.9791477428 0.4062389614800
3.6863002370 0.2433821717600
0 0 1 0.0 1.0
0.7865398200 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.2677997200 1.00000000000000
0 2 4 6.0 1.0
49.200380510 0.0055552416751
11.346790537 0.0380523797230
3.4273972411 0.1495367102900
1.1785525134 0.3494930523000
0 2 1 0.0 1.0
0.3780331700 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1473661500 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.3612294900 1.00000000000000

dovesi

7 4
0 0 6 2.0 1.0
4150.0 0.001845
620.1 0.01416
141.7 0.06863
40.34 0.2286
13.03 0.4662
4.47 0.3657
0 1 2 8.0 1.0
5.425 -0.4133 0.238
1.149 1.224 0.859

0 1 1 0.0 1.0
0.2832 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.8 1.0 1.0

gatti

7 4
0 0 6 2. 1.
0.417351E+04 0.183477D-02
0.627458E+03 0.139946D-01
0.142902E+03 0.685866D-01
0.402343E+02 0.232241E+00
0.128202E+02 0.469070E+00
0.439044E+01 0.360455E+00
0 1 3 5. 1.
0.116264E+02 -.114961E+00 0.675797D-01
0.271628E+01 -.169117E+00 0.323907E+00
0.772218E+00 0.114585E+01 0.740895E+00
0 1 1 0. 1.
0.212031E+00 0.100000E+01 0.100000E+01
0 3 1 0. 1.
0.800000E+00 0.100000E+01

Magnesiumatom Basissätze

pob

12 9
0 0 7 2.0 1.0
31438.3495550 0.00060912311326
4715.51533540 0.00470661964650
1073.16292470 0.02413582065700
303.572387680 0.09362895983400
98.6262510420 0.26646742093000
34.9438084170 0.47890929917000
12.8597851990 0.33698490286000

0 0 3 2.0 1.0
64.8769130040 0.01918088930700
19.7255207770 0.09091370439200
2.89518043390 -0.39563756125000

0 0 2 2.0 1.0
1.19604547100 1.68276033730000
0.54329451156 0.52141091954000

0 0 1 0.0 1.0
1.34711883000 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0
0.34506887000 1.00000000000000

0 2 5 6.0 1.0
179.871896120 0.00537995490180
42.1200693760 0.03931801409800
13.1205030320 0.15740129476000
4.62575036090 0.35919094128000
1.66952110160 0.45533379310000

0 2 1 0.0 1.0
0.56631001000 1.00000000000000

0 2 1 0.0 1.0
0.18813966000 1.00000000000000

0 3 1 0.0 1.0
0.69355357000 1.00000000000000

pob*

12 10

0 0 7 2.0 1.0
31438.3495550 0.00060912311326
4715.51533540 0.00470661964650
1073.16292470 0.02413582065700
303.572387680 0.09362895983400
98.6262510420 0.26646742093000
34.9438084170 0.47890929917000
12.8597851990 0.33698490286000

0 0 3 2.0 1.0
64.8769130040 0.01918088930700
19.7255207770 0.09091370439200

2.89518043390 -0.39563756125000
0 0 2 2.0 1.0
1.19604547100 1.68276033730000
0.54329451156 0.52141091954000
0 0 1 0.0 1.0
1.34711883000 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.34506887000 1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0
179.871896120 0.00537995490180
42.1200693760 0.03931801409800
13.1205030320 0.15740129476000
4.62575036090 0.35919094128000
1.66952110160 0.45533379310000
0 2 1 0.0 1.0
0.56631001000 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.18813966000 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
1.3153684771 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.4175718115 1.00000000000000

crystd

12 5
0 0 8 2.0 1.0
68370.0 0.0002226
9661.0 0.001901
2041.0 0.011042
529.6 0.05005
159.17 0.1690
54.71 0.36695
21.236 0.4008
8.791 0.1487
0 1 5 8.0 1.0
143.7 -0.00671 0.00807
31.27 -0.07927 0.06401

9.661 -0.08088 0.2092

3.726 0.2947 0.3460

1.598 0.5714 0.3731

0 1 1 2.0 1.0

0.688 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.28 1.0 1.0

0 3 1 0. 1.

0.500 1.

Anhang B

Titandioxid

B.1 Oberflächenrelaxation

Tabelle B.1: Vergleich der Auslenkung von Oberflächenatomen der Rutil (110)-Oberfläche, berechnet mit den Funktionalen HISS, HSE06-D3, PBE und PW1PW, und experimentellen Werten. Alle Angaben in Å.

| (Schichtzahl) | O bridging | Ti five-fold | Ti six-fold |
|--------------------|-------------|--------------|-------------|
| HISS | | | |
| (15) | 0.08 | -0.14 | 0.29 |
| (16) | 0.09 | -0.14 | 0.30 |
| HSE06-D3 | | | |
| (13) | 0.10 | -0.15 | 0.30 |
| (14) | 0.12 | -0.14 | 0.32 |
| PBE | | | |
| (15) | 0.15 | -0.10 | 0.36 |
| (16) | 0.22 | -0.04 | 0.33 |
| PW1PW ^a | | | |
| (13) | 0.11 | -0.13 | 0.32 |
| (14) | 0.16 | -0.09 | 0.36 |
| Exp. ^b | 0.08 ± 0.05 | -0.19 ± 0.03 | 0.24 ± 0.03 |

^a Ref.: 1; ^b Ref.: 175

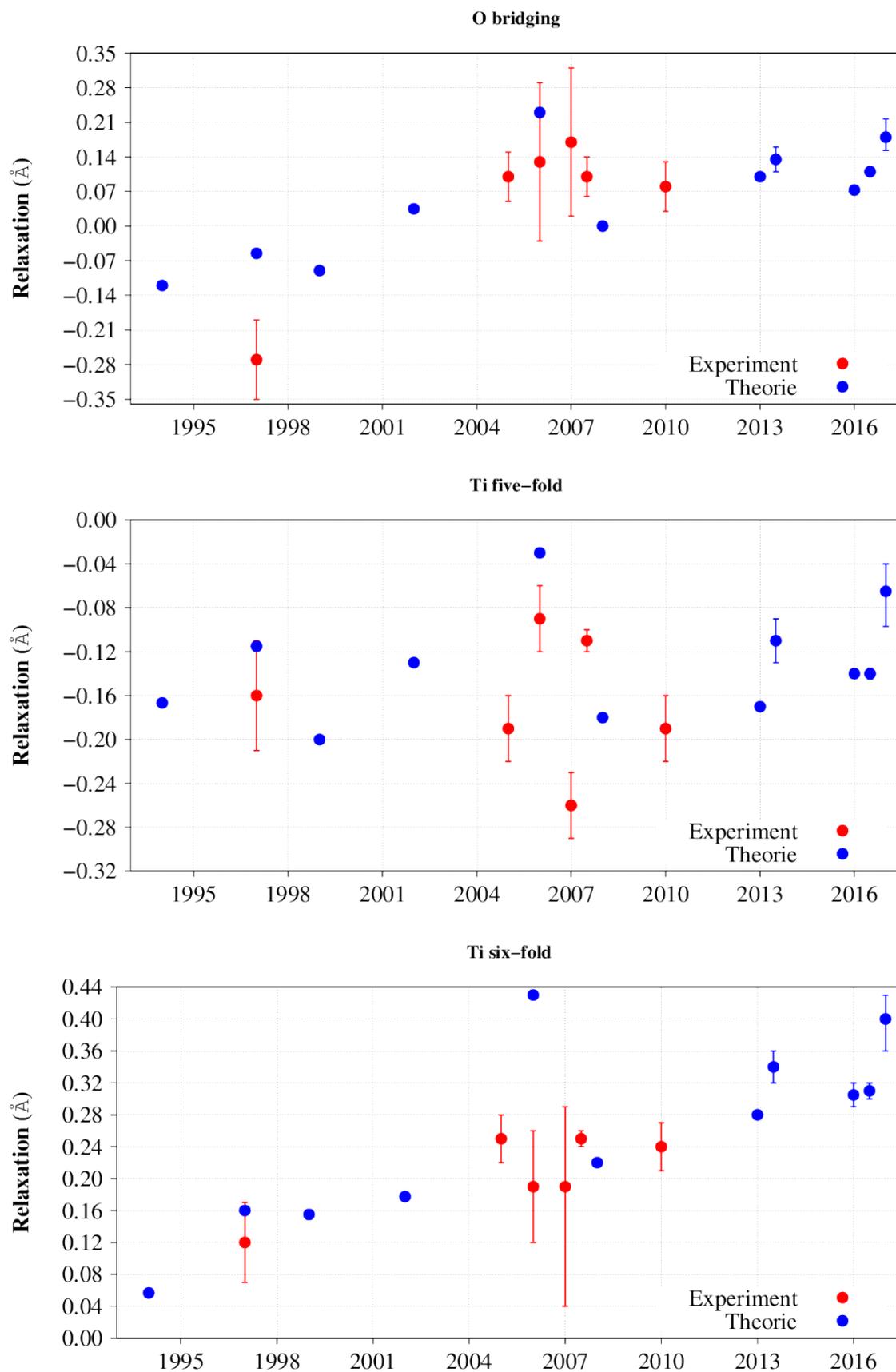


Abbildung B.1: Zeitlicher Verlauf der Relaxationsergebnisse von Theorie und Experiment [1, 68, 80, 175–181].

B.2 Bandlagen

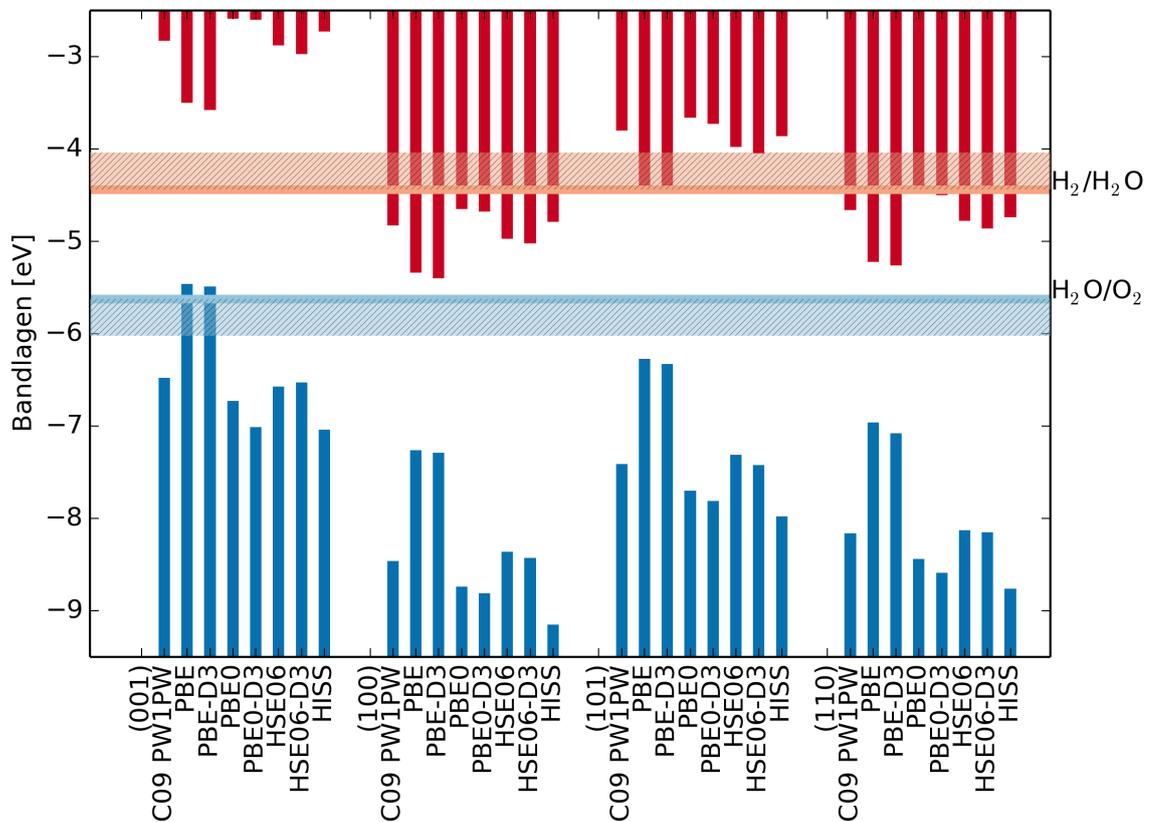


Abbildung B.2: Berechnete Bandlagen für verschieden Rutil-Oberflächen mit verschiedenen Funktionalen. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell (Blau: HOCO, rot: LUCO). Zusätzlich sind die Redox-Potentiale von H₂/H₂O (-4.44 eV) und H₂O/O₂ (-5.67 eV) bei pH 0 als horizontale Linien eingezeichnet und mit der experimentell abgeschätzten Überspannung verbreitert.

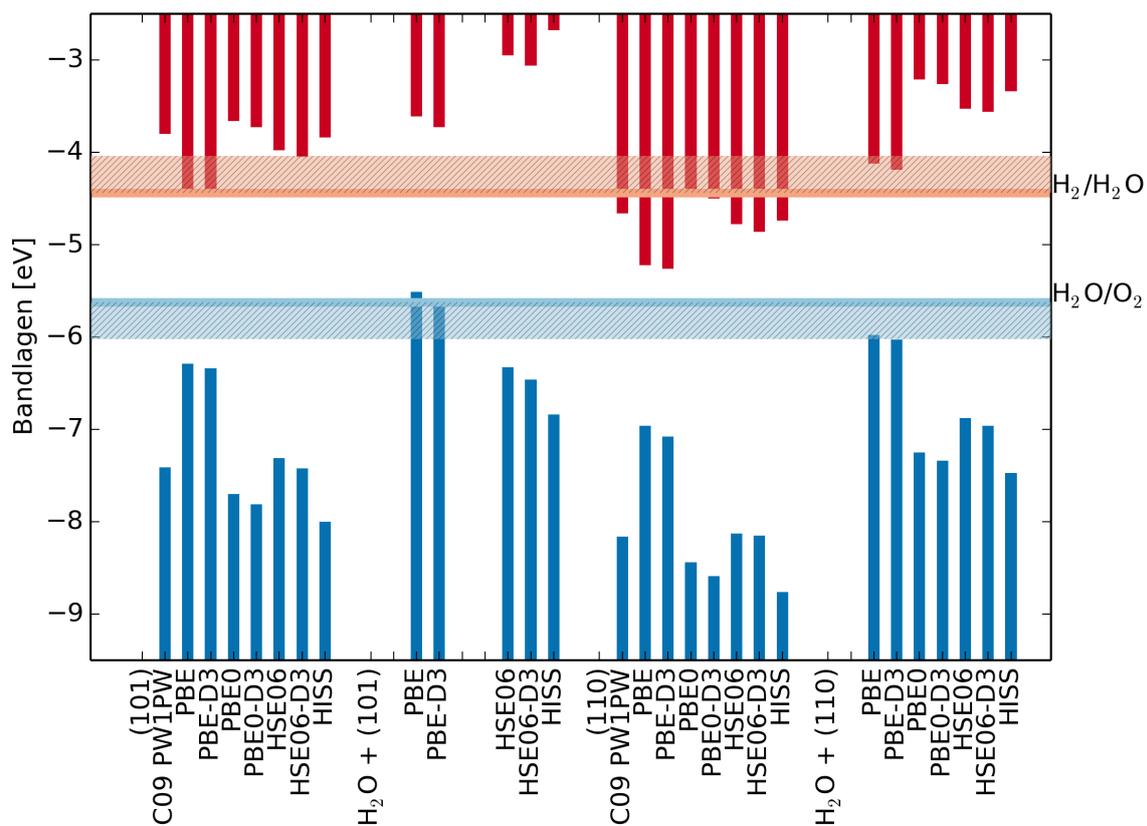


Abbildung B.3: Berechnete Bandlagen für ausgewählte Rutil-Oberflächen mit und ohne Wasser. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell (Blau: HOCO, rot: LUCO).

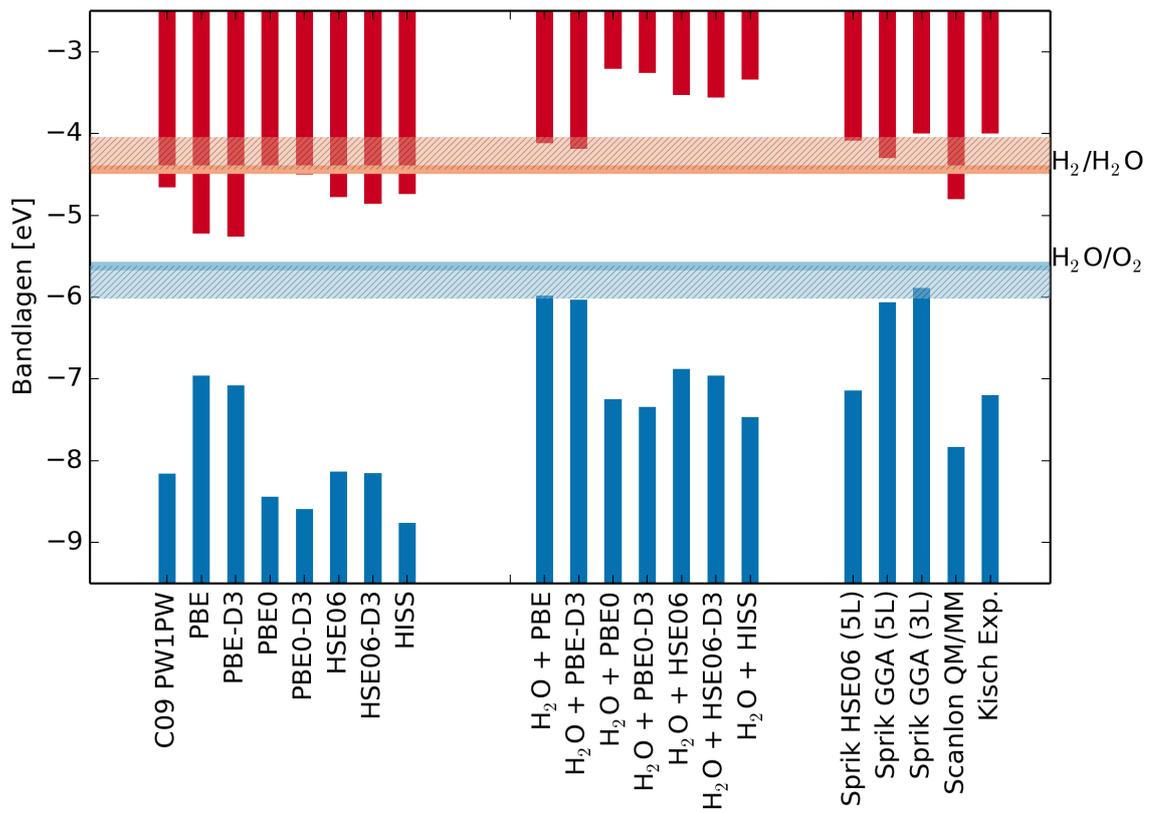


Abbildung B.4: Berechnete Bandlagen für die Rutile (110)-Oberflächen mit und ohne adsorbiertes Wasser. Alle Angaben in eV und jeweils für das größte berechnete Schichtmodell (Blau: HOCO, rot: LUCO). Vergleich mit Ergebnissen aus Theorie und Experiment [86, 87, 94, 96].

Tabelle B.2: Gegenüberstellung der Bandlagen (HOCO, LUCO) und der fundamentalen Bandlücke Δ in eV für die Rutil-Oberflächen mit und ohne Wasser.

| | HOCO | LUCO | Δ |
|------------------------|-------|-------|----------|
| (110) | | | |
| PBE (8) | -5.21 | -7.04 | 1.83 |
| PBE-D3 (8) | -5.26 | -7.08 | 1.82 |
| PBE0 (8) | -4.46 | -8.51 | 4.05 |
| PBE0-D3 (8) | -4.50 | -8.59 | 4.08 |
| HSE06 (8) | -4.78 | -8.13 | 3.35 |
| HSE06-D3 (8) | -4.84 | -8.22 | 3.38 |
| HISS (8) | -4.71 | -8.85 | 4.14 |
| (110)-H ₂ O | | | |
| PBE (8) | -4.12 | -5.98 | 1.86 |
| PBE-D3 (8) | -4.19 | -6.03 | 1.84 |
| PBE0 (8) | -3.21 | -7.25 | 4.04 |
| PBE0-D3 (8) | -3.26 | -7.34 | 4.08 |
| HSE06 (8) | -3.63 | -6.88 | 3.35 |
| HSE06-D3 (8) | -3.58 | -6.96 | 3.38 |
| HISS (8) | -3.34 | -7.47 | 4.13 |
| (101) | | | |
| PBE (8) | -4.40 | -6.29 | 1.89 |
| PBE-D3 (8) | -4.46 | -6.34 | 1.88 |
| PBE0 (8) | -3.64 | -7.72 | 4.08 |
| PBE0-D3 () | | | |
| HSE06 (8) | -3.96 | -7.33 | 3.38 |
| HSE06-D3 (8) | -4.03 | -7.43 | 3.40 |
| HISS (8) | -3.84 | -8.00 | 4.16 |
| (101) H ₂ O | | | |
| PBE (8) | -3.61 | -5.51 | 1.89 |
| PBE-D3 (8) | -3.73 | -5.61 | 1.88 |
| PBE0 (8) | -X.XX | -X.XX | X.XX |
| PBE0-D3 () | | | |
| HSE06 (8) | -2.95 | -6.33 | 3.38 |
| HSE06-D3 (8) | -3.06 | -6.46 | 3.41 |
| HISS (8) | -2.68 | -6.84 | 4.16 |

Anhang C

MgO_x

C.1 MgO

Tabelle C.1: Abweichung der Gitterparameter des Festkörpers vom Experiment für MgO in Å für das HSE06-D3-Funktional.

| | κ -Punkt-Gitter | a | Δa | Δa % |
|-------------------|------------------------|-----------|------------|--------------|
| Exp. ^a | | 4.2198(6) | | |
| crystd | 4×4 | 4.154 | -0.066 | 1.6 |
| | 6×6 | 4.154 | -0.066 | 1.6 |
| | 8×8 | 4.154 | -0.066 | 1.6 |
| | 24×24 | 4.154 | -0.066 | 1.6 |
| pob* | 4×4 | 4.160 | -0.060 | 1.4 |
| | 6×6 | 4.160 | -0.060 | 1.4 |
| | 8×8 | 4.160 | -0.060 | 1.4 |
| | 24×24 | 4.160 | -0.060 | 1.4 |

^a Ref.: 136

Anhang D

TaON

Tabelle D.1: κ -Punkt-Gitter für die Berechnung der Oberflächenzellen von TaON und TaON_{invers}.

| κ -Punkt-Gitter | |
|------------------------|--------------|
| (001) | 4×4 |
| (010) | 4×4 |
| (011) | 8×6 |
| (100) | 4×4 |
| (101) | 8×6 |
| (110) | 8×6 |
| (111) | 4×4 |

Tabelle D.2: Bandlagen (HOCO und LUCO) und Bandlücken Δ für die berechneten Oberflächen von TaON in eV.

| | Schichten | D/I | HOCO | LUCO | Δ |
|-------------------|-----------|-----|-------|-------|----------|
| Exp. ^a | - | | -4.41 | -6.6 | 2.19 |
| | - | | -4.1 | | 2.5 |
| (001) | 10 | D | -4.34 | -7.33 | 2.99 |
| (010) | 10 | I | -0.11 | -2.73 | 2.62 |
| (011) | 12 | D | -3.05 | -6.07 | 3.02 |
| (100) | 16 | I | -4.56 | -7.42 | 2.86 |
| (101) | 12 | I | -2.90 | -6.34 | 3.45 |
| (110) | 16 | I | -2.74 | -5.78 | 2.85 |
| (111) | 16 | I | -3.70 | -6.92 | 3.23 |

^a Ref.: 107

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, Mai 2016

Ort, Datum

Tobit R. Esch