

Katalytische Reaktionen auf VO₂-Polymorph Oberflächen unter Ausnutzung des Phasenübergangs

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Berenike Stahl

aus

Gütersloh

Bonn

2023

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

Gutachter und Betreuer: Prof. Dr. Thomas Bredow
Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Kirchner

Tag der Promotion: 02.11.2023
Erscheinungsjahr: 2024

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei meiner Prüfungskommission Prof. Dr. Thomas Bredow, Prof. Dr. Barbara Kirchner, Prof. Dr. Moritz Sokolowski und Prof. Dr. Elisabeth Soergel bedanken.

Besonders meinem Doktorvater Thomas Bredow möchte ich für die viele Unterstützung und die hilfreichen Gespräche sowie Diskussionen danken.

Prof. Dr. Barbara Kirchner und Prof. Dr. Malte Behrens möchte ich nochmals für die Unterstützung und neuen Denkansätze in den TAC-Meetings im Rahmen des IMPRS-Recharge Programms danken.

Weiterhin bedanke ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Bredow für die Hilfsbereitschaft und das offene Miteinander. Besonders Anna danke ich für die sehr genaue Korrektur der Arbeit und die freundschaftliche Unterstützung bei ihrer Verfassung. Michael danke ich an dieser Stelle natürlich auch für die Korrektur der Arbeit und den fachlichen Austausch.

Bei meinen Kollegen aus dem IMPRS-Recharge bedanke ich mich für die Kollegialität, neuen Erfahrungen und interessanten Dinge, die wir zusammen vollbracht haben.

Außerdem danke ich meiner Familie, die mich immer ermutigt hat meinen Weg zu gehen. Meiner Mutter Claudia möchte ich dafür danken, dass sie mir gezeigt hat, dass ich alles tun kann wofür ich mich einsetze. Einer weiteren Person, die mich immer unterstützt hat und zur Korrektur beigetragen hat, wortwörtlich mein Bruder, Gereon, vielen Dank.

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und meinem Freund danken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.

Dankeschön!

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Mehrteilchensysteme | 5 |
| 2.1.1 | Born-Oppenheimer-Näherung | 5 |
| 2.2 | Hartree-Fock-Theorie | 6 |
| 2.2.1 | Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) | 8 |
| 2.2.2 | NEVPT2 | 8 |
| 2.3 | Dichtefunktionaltheorie | 10 |
| 2.3.1 | Local Density Approximation | 11 |
| 2.3.2 | Generalized Gradient Approximation | 11 |
| 2.3.3 | Hybridfunktionale | 12 |
| 2.3.4 | D3-Korrektur | 13 |
| 2.4 | Berechnung von Phasenübergängen | 13 |
| 2.4.1 | Nudged-Elastic-Band-Methode | 14 |
| 2.4.2 | Distinguished-Reaction-Coordinate-Methode | 15 |
| 2.5 | Quantenchemische Berechnung von Festkörpern | 15 |
| 2.5.1 | Kristallgitter | 15 |
| 2.5.2 | Blochtheorem | 16 |
| 2.5.3 | Born-von Kármán-Randbedingungen | 17 |
| 2.5.4 | Elektronische Eigenschaften | 18 |
| 2.6 | Magnetismus | 19 |
| 2.6.1 | Diamagnetismus | 19 |
| 2.6.2 | Paramagnetismus | 19 |
| 2.6.3 | Antiferro-, Ferri- und Ferromagnetismus | 20 |
| 2.7 | Phasenübergänge | 21 |
| 2.7.1 | Peierls-Verzerrung | 22 |
| 2.7.2 | Mott-Hubbard-Übergang | 22 |
| 3 | Eigenschaften von Vanadiumdioxid | 24 |
| 4 | Kritische Bewertung des DFT + U-Ansatzes zur Vorhersage der Eigenschaften von Vanadiumdioxid | 26 |
| 5 | Oberflächen der VO₂-Polymorphe: Strukturen, Stabilität und Einfluss von Dotierung | 29 |
| 6 | Ausnutzung von Phasenübergängen in der Katalyse: Adsorption von CO auf dotierten VO₂-Polymorphen | 32 |

| | | |
|---|---|-----|
| 7 | Ausnutzung von Phasenübergängen in der Katalyse: Reaktion von CO ₂ und H ₂ auf dotierten VO ₂ -Polymorphen | 35 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 38 |
| | Literatur | 41 |
| | Appendix | 49 |
| A | Critical Assesment of the DFT+U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties | 49 |
| B | Surfaces of VO ₂ -Polymorphs: Structure, Stability and the Effect of Doping | 84 |
| C | Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Adsorption of CO on doped VO ₂ -Polymorphs | 111 |
| D | Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Reaction of CO ₂ and H ₂ on doped VO ₂ -Polymorphs | 148 |

Abkürzungsverzeichnis

M₁-Phase monokline Struktur von VO₂

R-Phase Rutilstruktur von VO₂

DFT Dichtefunktionaltheorie

(TD)-DFT engl. time dependent DFT

GGA engl. Generalized Gradient Approximation

LDA engl. Local Density Approximation

HF Hartree-Fock

RHF engl. Restricted Hartree-Fock

ROHF engl. Restricted Open-shell Hartree-Fock

UHF engl. Unrestricted Hartree-Fock

SCF engl. Self Consistent Field

BSIE engl. Basis Set Incompleteness Error

BSSE engl. Basis Set Superposition Error

CASSCF engl. Complete Active Space Self Consistent Field

CI engl. Configuration Interaction

NEVPT2 engl. N-electron Valence State Second-Order Perturbation-Theory

MP2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

D3 engl. Three-body Dispersion

NEB engl. Nudged-Elastic-Band

DRC engl. Distinguished-Reaction-Coordinate

IBZ irreduzible Brillouin-Zone

DOS engl. Density of States

pDOS engl. projected Density of States

PES Photoemmissionsspektroskopie

COHP engl. Crystal Orbital Hamilton Populations

HOCO engl. Highest Occupied Crystal Orbital

LHB engl. lower Hubbard Band

UHB upper Hubbard Band

EPR engl. Electron paramagnetic resonance

DMFT engl. dynamical Mean-Field Theory

DQMC Diffusions-Quanten-Monte-Carlo

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Graphische Darstellung der NEB-Optimierung und Definition des Bandes sowie der Kräfte entlang des Bandes. Dargestellt werden der Anfangs-(initial) und Endzustand (final). Entnommen aus Referenz [1]. | 14 |
| 2.2 | Schematische Darstellung der verschiedenen Spinordnungen im a) Paramagnetismus, b) Ferromagnetismus, c) Ferrimagnetismus und d) Antiferromagnetismus. | 21 |
| 2.3 | Schematische Darstellung der Peierls-Verzerrung mit der Energie in Abhängigkeit der k-Punkte, der Referenz [2] entnommen. | 23 |
| 2.4 | Schematische Darstellung des Mott-Hubbard-Überganges, der Referenz [3] entnommen. Die Änderung der Zustandsdichte (DOS) wird dargestellt mit dem niedrigen Hubbard-Band (engl. lower Hubbard band, LHB) und dem oberen Hubbard-Band (engl. upper Hubbard band, UHB). | 23 |
| 3.1 | Einheitszelle der M_1 VO ₂ -Struktur mit V in grau und O in rot. | 24 |
| 3.2 | Einheitszelle der Rutile VO ₂ -Struktur mit V in grau und O in rot. | 24 |

1 Einleitung

Der Energiebedarf der Menschheit ist im letzten Jahrhundert exponentiell gestiegen [4]. Der wachsende Energiebedarf geht mit einer verstärkten Emission von Treibhausgasen einher, welche den menschengemachten Klimawandel vorantreibt. Dies ist eines der größten Probleme, die der Menschheit gegenüberstehen [4].

Zu Beginn der industriellen Revolution war der CO₂-Gehalt der Erdatmosphäre ca. 275 ppm. 2015 ist der CO₂-Gehalt bereits auf 400 ppm gestiegen [4]. In Deutschland hat sich der Endenergieverbrauch seit Beginn der 1990er Jahre kaum verändert [5]. Die Emissionen der klimaschädlichen Treibhausgase ist seit 1990 zwar gesunken [5] und der Anteil der erneuerbaren Energien am Energieverbrauch steigt seit 20 Jahren stetig an. Diese setzen sich aus Windkraft, Biogas, Wasserkraft und Photovoltaikanlagen zusammen. Diese Änderungen sind jedoch nicht ausreichend. Denn weiterhin ist der wichtigste Energieträger Braunkohle. Ein Drittel der Stromerzeugnisse wird von Kohlekraftwerken übernommen [6]. Der Anteil von CO₂ an den klimaschädlichen Emissionen von Treibhausgasen war in 2022 89.4% [7]. Hierbei waren die CO₂-Emissionen pro Kopf ca. 10 t [4, 8]. Dieser Wert sollte laut dem Umweltbundesamt bis 2050 auf unter eine Tonne gesenkt werden, um katastrophale Auswirkungen des Klimawandels zu verhindern [4, 8]. Die Produktion chemischer Grundstoffe erzeugt jährlich 37 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalente, was 2018 ungefähr 19 % der gesamten Emission der Industrie in Deutschland ausgemacht hat. Zum Beispiel bei der Herstellung von Methanol werden besonders hohe Treibhausgasemissionen verursacht [9].

Aus diesen Gründen müssen effizientere und nachhaltige Methoden der Energiegewinnung und Herstellung von chemischen Grundstoffen gefunden werden. Besonders Prozesse unter der stofflichen Nutzung von CO₂ sind attraktiv, um die Emissionen von CO₂ zu verringern [4].

In der chemischen Industrie werden ungefähr 80 % der Stoffe mithilfe von Katalysatoren hergestellt [10]. Katalysatoren beschleunigen Reaktionen und werden dabei selbst nicht verbraucht. Da Katalysatoren die Aktivierungsbarrieren von Reaktionen erniedrigen, können Reaktionen, wie die Umsetzung von CO₂ die aufgrund ihrer hohen Barriere nicht durchführbar ist, durchführbar gemacht werden. Katalysatoren sparen aus diesem Grund Energie [10]. Die Suche nach effizienten und nachhaltigen Katalysatoren ist daher ein wichtiges und intensiv erforschtes Gebiet [11, 12].

Die katalytische Reduktion von CO₂ mit H₂ ist hierbei eine ausgiebig erforschte Reaktion. Hierdurch lässt sich beispielsweise Methanol aus CO₂ herstellen [13–16]. Die umgekehrte Wassergas-shiftreaktion für die Produktion von CO, der Fischer-Tropsch-Prozess und die Herstellung von langkettigen Alkoholen sind zugänglich [13, 14, 17]. Ein weiteres mögliches Produkt der Hydrierung von CO₂ ist Ameisensäure (HCOOH) [13].

Die Hydrierungsreaktion von CO₂ wird großtechnisch hauptsächlich mit Metallen katalysiert, wobei die Selektivität der Reaktion abhängig vom verwendeten Metall ist. Wenn Katalysatoren wie Eisen, Cobalt, Ruthenium und Rhodium genutzt werden, können lange Kohlenstoffketten hergestellt werden [13]. Mit Nickel kann Methan produziert werden. Kupfer in Kombination mit Zink kann die Reaktion zu Methanol fördern [13, 16, 18]. Ein weiterer Ansatz ist die elektrochemische Katalyse in der flüssigen Phase [13, 14, 17]. Hierbei wird abgesehen von dem Katalysator die elektrische Energie aus erneuerbaren

Energieträgern genutzt, um die Aktivierungsbarriere der Reaktion zu überwinden [13]. Die Reaktion zeigt jedoch generell schlechte Produktselektivität. Daher werden Katalysatoren mit höherer Selektivität und Aktivität gesucht [13, 14]. Mögliche Strategien sind hierbei Dotierung, Legierung oder Oberflächenfunktionalisierung.

Um die Funktion von Katalysatoren zu optimieren, muss die mechanistische Grundlage ihrer Wirkungsweise untersucht werden. Früher wird angenommen, dass heterogene Katalysatoren in einer Reaktion statisch beteiligt sind [19, 20], aber experimentell wird gefunden, dass sich die Oberflächen von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen ändern können [19, 21]. Hierbei ereignen sich Phasenumwandlungen [18, 19, 21–26]. Daher können fluktuierende Reaktionsbedingungen eingesetzt werden, um die dynamischen Oberflächenstrukturen auszunutzen und katalytische Zyklen zu optimieren [20, 27]. Die fluktuierenden Bedingungen können genutzt werden um die katalytische Aktivität wieder herzustellen in dem der Katalysator regeneriert wird [20]. Eine weitere Möglichkeit ist, den Reaktantenzufluss zum Katalysator zu variieren. Bei diesen Prozessen können jedoch noch Probleme wie Deaktivierung oder Zersetzung des Katalysators auftreten [20]. Daher werden Katalysatoren aktuell intensiv gesucht, die bei Zyklisierung, unterschiedlichen Temperaturen und unter Reaktantenzufluss beständig sind.

Vanadiumdioxid (VO_2) besitzt einen reversiblen Metall-Isolator-Phasenübergang zwischen einer monoklinen Phase (M_1) und einer tetragonalen Phase (R) bei 340 K [28]. Dieser Phasenübergang wird in vielen Anwendungen genutzt. VO_2 wird in optischen Schaltern und Smart-Fenstern auf Grund der Änderung des Brechungsindex verwendet. Weiterhin wird VO_2 in elektronischen Sensoren, Schaltern oder Memristoren [29] verwendet, wobei die Änderung der Leitfähigkeit ausgenutzt wird.

Außerdem lässt sich die Temperatur des Phasenübergangs durch Dotierung oder Einbau von Sauerstoffleerstellen verändern. Eine Dotierung mit den Elementen Ti oder Ge verschiebt den Phasenübergang zu höheren Temperaturen, während eine Dotierung mit den Elementen W, Mo, Co, Fe und Ni die Temperaturen des Phasenübergangs senkt [30].

Hierbei ist zu beachten, dass beim Zyklus um den Phasenübergang eine Hysterese auftritt [31–33]. Die Größe der Hysterese korreliert mit der Anzahl der Zyklen des Phasenüberganges, die ein Kristall durchlaufen kann, bevor Risse in der Struktur entstehen oder Zersetzung auftreten können [31, 34]. Die Dotierelemente können auch die Größe der Hysterese in den VO_2 -Kristallen beeinflussen, wodurch hohe Zyklisierung des Phasenübergangs ermöglicht werden kann [34].

Weiterhin ist VO_2 für mehrere Reaktionen katalytisch aktiv. Für die Entschwefelung von Dibenzothiophen [35] und die oxidative Dehydrierung von Propan [36] wird VO_2 als katalytisch aktiv identifiziert. Die elektrochemische Reduktion von Trinitrotoluol [37] wird durch VO_2 beschleunigt. In phasentechnisch veränderten MoS_2/VO_2 -Hybridsystemen ist eine katalytische Aktivität für die Wasserspaltung gefunden worden [29]. In diesen Systemen zeigte der Phasenübergang einen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung, ob der Phasenübergang in einem katalytischen Zyklus ausgenutzt werden kann. Hierbei sollen fluktuierende Reaktionsbedingungen anders als bisher genutzt werden. Der katalytische Zyklus wird im Folgenden beschrieben. Die Reaktion findet auf einer der beiden Phasen statt. Danach wird die Temperatur über die Phasenübergangstemperatur erhöht oder erniedrigt. Nun werden

auf der anderen Phase die Produkte desorbiert. Anschließend kann die Übergangstemperatur wieder überschritten werden. Daraufhin kann die Reaktion auf der gereinigten Oberfläche erneut stattfinden. Damit so ein Zyklus funktioniert, muss der Katalysator mehrere Eigenschaften besitzen. Die Adsorptionseigenschaften der beiden Phasen sollten unterschiedlich sein, so dass die Produkte auf einer Phase leichter desorbieren. Des Weiteren sollte die Aktivierungsbarriere auf einer der beiden Phasen höher sein.

Diese Idee wird in dieser Arbeit anhand der Hydrierung von CO_2 als Testsystem untersucht, da diese Reaktion vom großen industriellen Interesse ist. Zusätzlich sind die Moleküle klein und der Rechenaufwand wird daher reduziert.

In dieser Arbeit wird zunächst im Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen aller verwendeten Methoden und in Kapitel 3 die Eigenschaften der VO_2 -Polymorphe beschrieben. Dann wird in Kapitel 4 eine Methode gesucht, die die Festkörpereigenschaften der beiden VO_2 -Polymorphe akkurat wiedergeben kann. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften von VO_2 wird angenommen, dass Multireferenzmethoden gebraucht werden, um diese korrekt darzustellen [38–40]. In dieser Arbeit werden Methoden mit geringerem Rechenaufwand verwendet. Daher wird sich auf DFT-Methoden beschränkt. Die DFT+U-Methode [41], sowie ein selbstkonsistentes Hybridfunktional (sc-PBE0) [42, 43] und das meta-GGA-Funktional SCAN [44] werden getestet. Der Einfluss verschiedener magnetischer Zustände auf die Eigenschaften wird ebenfalls untersucht. Besonders die Eigenschaften, in denen sich beide Polymorphe unterscheiden, wie die V-V-Abstände, werden betrachtet und mit den experimentellen Werten verglichen.

Mit dem Funktional, sc-PBE0, welches die elektronischen Eigenschaften und die V-V-Abstände der Polymorphe am genauesten wiedergegeben hat, werden im nächsten Schritt in Kapitel 5 Oberflächenmodelle der VO_2 -Polymorphe erstellt. Es werden die Oberflächen der M_1 -Phase und die symmetrie-äquivalenten Oberflächen der R-Phase untersucht und verglichen. Die Oberflächenmodelle werden auf ihre elektronischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Außerdem wird der Einfluss einer Dotierung mit Molybdän (Mo), auf die Eigenschaften der Oberflächen betrachtet. Hierbei wird die energetisch günstigste Dotierposition gesucht.

Die dotierten Oberflächenmodelle werden genutzt, um die Adsorption auf den beiden Phasen zu analysieren. In Kapitel 6 wird die Adsorption von CO auf den Oberflächen berechnet. Die Phasen werden dabei besonders auf Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften untersucht, da diese in einer Katalyse ausgenutzt werden können. Es werden verschiedene magnetische Zustände der Oberflächenmodelle mit und ohne adsorbiertes CO angesetzt. Die Spinkontamination, Adsorptionsenergien und die relative Energie der Modelle werden berechnet. Der magnetische Grundzustand und der Zustand mit dem geringsten Fehler wird hierbei gesucht. Letztlich wird ein Rechenprotokoll entwickelt, mit dem sichergestellt werden kann, dass die Spinverteilung innerhalb der Oberfläche mit und ohne Adsorbat gleich bleibt. Auf diese Weise können numerisch stabile Adsorptionsenergien berechnet werden.

In Kapitel 7 wird die Reaktion von CO_2 mit H_2 auf den dotierten Oberflächen der Polymorphe berechnet. Es werden die Hydrierungen zu den Produkten HCOOH und H_2CO mit dem Zwischenprodukt CO betrachtet. Die Erkenntnisse über den magnetischen Zustand werden hier genutzt, um zuverlässige Adsorptionsenergien zu ermitteln. Mit diesen Ergebnissen werden Reaktionsenergien berechnet. Hiermit kann die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion auf den Oberflächen stattfindet, eingeschätzt werden.

Im nächsten Schritt werden ausgewählte Reaktionspfade mit der Nudged-Elastic-Band-Methode (NEB) modelliert. Mit diesen Rechnungen, werden die katalytischen Eigenschaften der VO₂-Polymorphe untersucht. Schließlich werden die Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 8 zusammengefasst und ein Ausblick für weiterführende Forschung gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

Die Berechnung von Eigenschaften der Materie auf atomarer Ebene erfordert den Einsatz quantenchemischer Methoden. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der quantenchemischen Berechnung von Mehrteilchensystemen und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben. Dies beinhaltet die Berechnung von Reaktionspfaden. Des Weiteren wird eine kurze Einführung in magnetische Eigenschaften von Festkörpern, sowie von Phasenübergängen gegeben.

2.1 Mehrteilchensysteme

Das Fundament quantenchemischer Berechnungen ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung [45, 46].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Die Energie E ergibt sich als Eigenwert des Hamiltonoperators \hat{H} bei Anwendung auf die Wellenfunktion Ψ . Der Hamiltonoperator kann als Summe der potentiellen (\hat{V}) und kinetischen Energien (\hat{T}) der Elektronen (e) und der Atomkerne (k) geschrieben werden. In atomaren Einheiten ergeben sich die Terme zu

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_k + \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{kk} \\ &= -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B}^M \sum_B^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.\end{aligned}$$

Die kinetische Energie \hat{T} wird berechnet aus dem Laplaceoperator ∇_i^2 über die Elektronen und Atomkerne. Es wird über die Anzahl der Elektronen N und Atomkerne M summiert. Die potentielle Energie \hat{V} ist abhängig von den Abständen der Elektronen r_{ij} und den Atomkernen R_{AB} voneinander, sowie vom Abstand der Atomkerne von den Elektronen r_{iA} . Z_A ist die Ordnungszahl des Atoms.

Die Schrödinger-Gleichung kann nur für Eielektronensysteme analytisch gelöst werden. Daher werden numerische Lösungen und Näherungen verwendet.

2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Die Atomkerne werden im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als statisch angesehen. Hieraus ergibt sich der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el}

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}}.$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung erzeugt generell nur einen kleinen Fehler mit Ausnahme von quasi-entarteten elektronischen Zustände.

Der elektronische Hamiltonoperator ist nur abhängig von den räumlichen Koordinaten. Zusätzlich werden zwei Spinfunktionen α und β definiert, die dem up- und down-Spin entsprechen. Die Orbitale, welche

abhängig von den räumlichen und den Spinkoordinaten ω sind, werden als Spinorbitale $\chi(r)$ bezeichnet. Die Wellenfunktion kann als abhängig von den Koordinaten $x_i = \{r, \omega\}$ über

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

beschrieben werden. Für die Wellenfunktion gilt nach dem Pauli-Prinzip:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n).$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen $|\Psi|^2$ ist gleichbleibend unter Vertauschung. Weiterhin gilt, dass Elektronen gleichen Spins nicht das gleiche Raumorbital besetzen dürfen. Die Voraussetzungen an eine Wellenfunktion können erfüllt werden, indem sie wie folgt als Slater-Determinante aus Spinorbitalen χ , Produkte der Molekülorbitale und Spinfunktionen, definiert wird:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}.$$

$1/\sqrt{N!}$ ist der Normierungsfaktor, damit das Betragsquadrat der Wellenfunktion auf 1 normiert ist.

2.2 Hartree-Fock-Theorie

Eine Methode, die Schrödinger-Gleichung numerisch zu lösen, ist die Hartree-Fock(HF)-Theorie [45, 46].

Die Energie ergibt sich in diesem Fall mittels des Fockoperators \hat{F} aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_i^N e_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{kk} \\ e_i &= \langle \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle = \hat{h}_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

Es wird über die Anzahl N der Elektronen summiert. e_i beschreibt die Energie eines Orbitals und \hat{F}_i ist der Fockoperator. V_{kk} beschreibt die konstante Kern-Kern-Abstoßung und \hat{h}_i den Erwartungswert über den Einteilchenoperator.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{R_A - r_i}$$

J_{ij} beschreibt die Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Elektronen und wird daher als Coulomb-Integral bezeichnet. K_{ij} ist das Austausch-Integral.

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \end{aligned}$$

$\frac{1}{r_{12}}$ entspricht dabei $\frac{1}{|r_1 - r_2|}$. Für $i = j$ kompensiert das Austausch-Integral das Coulomb-Integral, sodass keine Selbstwechselwirkung vorliegt. Um Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu generieren, wird das Variationsprinzip genutzt. Es gilt:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \epsilon_0.$$

Die Energie wird als Erwartungswert des oben angegebenen Operators wie folgt berechnet

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

$\langle E \rangle$ wird über der Orbitale unter der Anwendung der beschriebenen HF-Gleichungen variiert. Dieses Verfahren wird selbstkonsistentes Feld (engl. Self-Consistent-Field, SCF) genannt.

Basisfunktionen können als Molekülorbitale bzw. Kristallorbitale in Berechnungen verwendet werden. Hierfür können eine Vielzahl von Funktionen wie Slaterfunktionen, Gaußfunktionen oder ebene Wellen eingesetzt werden. Ebene Wellen werden insbesondere für die Berechnung von Festkörpern benutzt. Dieser Ansatz wird im Kapitel 2.7.2 vorgestellt. In der Hartree-Fock-Theorie werden atomzentrierte, kontrahierte Gauß-Basissätze, die sich aus der Linearkombination von mehreren Gaußfunktionen ergeben, verwendet. Die atomzentrierten Basissätze (engl. basis set) haben einen inhärenten Fehler der Unvollständigkeit, der Basis Set Incompleteness Error (BSIE) [45]. Dadurch tritt ein Fehler auf, wenn sich die Basissätze intermolekular annähern und überlappen. Die Gesamtenergie des Systems wird dabei artifiziell abgesenkt, in dem leere Basisfunktionen des anderen Moleküls besetzt werden können. Dieser Fehler wird der Basis Set Superposition Error (BSSE) [45] genannt. Eine Counterpoise-Korrektur kann genutzt werden, um diesen zu korrigieren.

Da in dieser Arbeit offenschalige Systeme betrachtet werden, muss sogenannte Unrestricted Hartree-Fock(UHF)-Theorie [45] angewendet werden. In der Restricted Hartree-Fock(RHF)-Methode werden alle Orbitale doppelt besetzt. In der UHF-Methode werden α - und β -Spinfunktionen mit unterschiedlichen Raumorbitalen multipliziert.

Alternativ wird die Restricted-Open-Shell-HF(ROHF)-Methode angewendet. In der ROHF-Methode wird zwischen doppelt, einfach und unbesetzten Orbitalen unterschieden. α - und β -Spinfunktionen werden jeweils mit derselben Raumfunktion multipliziert. Da UHF-Rechnungen mehr Freiheitsgrade für die Raumorbitale erlauben, sind die Lösungen der Eigenenergien niedriger oder gleich der ROHF-Rechnungen. Dies gilt analog für offenschalige Dichtefunktionaltheorie.

Da die Wellenfunktion des Systems im UHF-Ansatz mit nur einer Determinante dargestellt wird, ist die Lösung nur eine Näherung des exakten Spinzustandes [47, 48]. Diese Näherung wird gebrochene Symmetrie-Näherung (engl. Broken Symmetry Approximation) genannt [48, 49]. UHF-Rechnungen erzeugen hierdurch einen Fehler, da die Wellenfunktionen keine Eigenfunktionen des Spinoperators S^2 sind. Aufgrund der unterschiedlichen Behandlung des Raumanteils der α - und β -Spinorbitale können sich mehrere Spinzustände in der Wellenfunktion vermischen [46–48], was Spinkontamination genannt wird. Die Spinkontamination kann über den Erwartungswert des Spinoperator $\langle S^2 \rangle$ berechnet werden. Der

Eigenwert des Spinoperators sollte sich für einen reinen Zustand aus der Gleichung

$$\langle S^2 \rangle = S_z(S_z + 1)$$

ergeben. S_z ist der Wert des Gesamtspinvektors in z-Richtung. $\langle S^2 \rangle$ kann für eine UHF-Rechnung aus der räumlichen Überlappung der α - und β -Spinorbitale ($\phi_i^\alpha, \phi_j^\beta$) berechnet werden [46].

$$\langle S^2 \rangle = S_z(S_z + 1) + N_\beta - \sum_{ij}^{N_{MO}} \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle^2$$

N_β ist die Anzahl der β -Elektronen und N_{MO} die Anzahl der Elektronen im Molekülorbital. Wenn keine Spinkontamination vorliegt, sind die α - und β -Spinorbitale identisch.

2.2.1 Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)

Die Complete Active Space Self-Consistent-Field (CASSCF)-Methode ist eine Variante des Multi-Konfiguration-Self-Consistent-Field Ansatzes [45, 50], der auf der Configuration Interaction(CI)-Methode basiert. Hierbei wird die Wellenfunktion als Linearkombination aller Determinanten innerhalb eines aktiven Raums angesetzt.

Die Entwicklungskoeffizienten C_{kl} werden mithilfe des Variationsverfahrens bestimmt. Die benötigten Molekülorbitale werden aus einer vorherigen HF- oder DFT-Rechnung entnommen und festgehalten. Die N -Elektronen-Wellenfunktion lautet daher für den Zustand I mit dem Gesamtspin S [50]:

$$|\Psi_I^S\rangle = \sum_k C_{kl} |\Phi_k^S\rangle$$

Im Multikonfigurationsansatz werden neben den Koeffizienten der Determinanten auch die Molekülorbitale variationell optimiert. Der Ansatz ist sinnvoll für Systeme, welche mehrere entartete Zustände besitzen. Dies ist zum Beispiel für Systeme mit ungepaarten Elektronen der Fall. Da alle Spinkonfigurationen in die Zustandsfunktion einfließen können, liegt in dieser Methode keine Spinkontamination vor.

Durch die Optimierung der Molekülorbitale und die Berücksichtigung von allen möglichen Spinkonfigurationen wird mit diesem Modell die statische Korrelation beschrieben. Die CASSCF-Methode bezieht sich auf die Wahl der betrachteten Konfigurationen des Systems. Die Molekülorbitale werden in einen aktiven und inaktiven Raum aufgeteilt. Der inaktive Raum ist unterteilt in die doppelt-besetzten Kernorbitale und die unbesetzten Orbitale fern vom Valenzbereich. Der aktive Raum besteht aus den höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitalen. Dieser wird vor der Rechnung durch chemische Intuition festgelegt. Die Wechselwirkung aller n Elektronen in allen m Spinorbitalen im aktiven Raum werden berechnet. Die CAS(n,m)-Wellenfunktion besitzt einen wohldefinierten Spin.

2.2.2 NEVPT2

N-electron Valence State Second-Order Perturbation-Theory (NEVPT2) ist ein Ansatz basierend auf CASSCF-Rechnungen und der Møller-Plesset-Störungstheorie [51]. In der Störungstheorie wird zu einem

ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 , welcher den Grundzustand darstellt, eine kleine Störung \hat{V} hinzugefügt. Es gilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}.$$

Der Parameter λ bestimmt die Größe der angelegten Störung. In der NEVPT2-Methode wird als Grundzustands-Wellenfunktion die Wellenfunktion einer CASSCF-Rechnung verwendet.

Im CAS-Ansatz werden die Wechselwirkungen der Elektronen innerhalb des aktiven Raumes berücksichtigt. Der Störungsansatz führt Wechselwirkungen mit inaktiven höher liegenden Zuständen ein.

Zur Vereinfachung der Rechnungen wird der modifizierte Dyall-Hamiltonoperator \hat{H}^D , ein Modell-Hamiltonoperator, verwendet. \hat{H}^D kann wie folgt definiert werden.

$$\hat{H}^D = \hat{H}_i + \hat{H}_\nu + C$$

\hat{H}_i ist der Einelektronoperator, welcher sich über die Orbital-Energien (ϵ_i, ϵ_r) und die Erzeugungs- oder Vernichtungspaare (E_{ii}, E_{rr}) ergibt als:

$$\hat{H}_i = \sum_i^{Kern} \epsilon_i E_{ii} + \sum_r^{virtuell} \epsilon_r E_{rr}.$$

Dieser wird für die Kernzustände (i) und die virtuellen Zustände (r) summiert. \hat{H}_ν ist der Zweielektronenoperator, welcher auf die aktiven Orbitale beschränkt wird. Die Erzeugungs- bzw. Vernichtungspaare ($E_{ab}, E_{ac}, E_{bd}, E_{ad}$) werden ebenfalls auf den aktiven Raum begrenzt über:

$$\hat{H}_\nu = \sum_{ab}^{aktiv} h_{ab}^{eff} E_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abcd}^{aktiv} \langle ab|cd \rangle (E_{ac} E_{bd} - \delta_{bc} E_{ad}).$$

Die Konstante C im Hamiltonoperator \hat{H}^D wird so definiert, dass der Operator innerhalb des aktiven Raumes äquivalent zu \hat{H} ist.

$$C = 2 \sum_i^{Kern} h_{ii} + \sum_{ij}^{Kern} (2\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) - 2 \sum_i^{Kern} \epsilon_{ii} \quad (2.1)$$

h_{ii} und h_{ab} sind Einelektron-Matrixelemente. h_{ab}^{eff} berücksichtigt zusätzlich das effektive Feld der Kernelektronen.

$$h_{ab}^{eff} = h_{ab} + \sum_j^{Kern} (2\langle aj|bj \rangle - \langle aj|jb \rangle)$$

Die Störungsterme höherer Ordnung ergeben sich nun analog zur Møller-Plesset-Theorie. Der Energieterm der zweiten Ordnung für einer doppelt-inaktiven Anregung ergibt sich als

$$E_{(0),m}^{(2)} = \sum_{r<j} \sum_{r<s} \frac{|\langle rs||ji \rangle|^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j}.$$

In NEVPT2 werden Terme bis zur zweiten Störungsordnung einbezogen. NEVPT2 bietet Vorteile gegenüber anderen CAS-Störungsansätzen, da die Ergebnisse größenkonsistent und invariant unter Rotation der aktiven Orbitale sind.

Bisher gibt es keine Implementierung der CASSCF- und NEVPT2-Methoden in Programmen, welche Festkörper periodisch modellieren können. Aus diesem Grund müssen Cluster-Modelle der Festkörper erstellt werden. Für ein solches Modell wird der für die betrachteten Eigenschaften relevante Teil des Festkörpers ausgeschnitten. Um das Madelung-Potential eines periodischen Kristalls anzunähern, wird der Cluster in ein großes Feld von Punktladungen eingebettet. Die direkte Umgebung des Clusters wird mit Elektronenkernpotentialen angenähert.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird die Energie eines Systems mithilfe eines Funktionals aus der Elektronendichte ρ berechnet [45, 52].

$$E = \int f\rho(r)dr$$

Die Elektronendichte weist die Eigenschaft auf, dass ihr Integral die Anzahl der Elektronen ergibt. Die Maxima der Dichte stellt die Positionen der Atomkerne dar. Die Höhe der Maxima bilden die Ladung des Atomkerns.

Kohn und Sham verbanden die Dichtefunktionaltheorie mit dem Modell unabhängiger Teilchen [45]. Dadurch wird die Energie in eine Summe folgender Beiträge abhängig von der Elektronendichte

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ke}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

aufgeteilt. T_s ist die kinetische Energie nicht-wechselwirkender Elektronen. E_{ke} ist die Kernanziehung und J die Coulombabstoßung der Elektronen. Die Kern-Kern-Abstoßung ist hier ebenfalls konstant. E_{xc} ist die Austausch- und Korrelationsenergie.

Die kinetische Energie T_s wird analog zur HF-Theorie berechnet

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_{elec}} n_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle.$$

n_i ist die Besetzungszahl der Orbitale. Die Dichte kann dabei als Summe der Betragsquadrate der Orbitale angenähert werden.

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_{elec}} |\phi_i|^2$$

Die Austausch- und Korrelationsenergie kann als Differenz von T_s zur exakten kinetischen Energie T und der exakten Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie E_{ee} zur potentiellen Energie J dargestellt werden.

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

E_{xc} wird in den meisten Funktionalen in die Komponenten E_x und E_c zerlegt. Da J und E_{xc} mit unterschiedlichen Ansätzen berechnet werden, tritt keine Kompensation der Selbstinteraktion der Elektronen in J_{ii} und $E_{x,ii}$ auf. Dies ist der Selbstwechselwirkungsfehler (engl. Selfinteraction Error, SIE). Der Selbstwechselwirkungsfehler tritt in der HF-Theorie nicht auf, da die Austausch-Energie exakt dargestellt wird. Wie die Austausch- und Korrelationsenergie berechnet wird, ist abhängig von der Dichtefunktionalapproximation (DFA), welche angewendet wird.

2.3.1 Local Density Approximation

Die lokale Dichte-Näherung (engl. Local Density Approximation, LDA) [53] verwendet die Näherung eines homogenen Elektronengases, um die Austausch-Korrelationsenergie (E_{xc}) zu berechnen. Hierbei ergibt sich E_{xc} als

$$E_{xc}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}(n)dr.$$

n ist die Summe der beiden Spindichten, des up- und down-Spins. ϵ_{xc} ist die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen des homogenen Elektronengases. Die Austauschenergie kann so analytisch berechnet werden [45, 53]. Die Funktion der Korrelationsenergie wird an hochgenaue Quanten-Monte-Carlo-Berechnungen angepasst werden.

2.3.2 Generalized Gradient Approximation

Die generalisierte Gradientennäherung (engl. Generalized Gradient Approximation, GGA) [54] ist das nächsthöhere Theorieniveau. Die Austausch-Korrelationsenergie wird nun ausgedrückt als

$$E_{xc}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{xc}(n, \nabla n)dr.$$

Die Austausch-Korrelationsenergie des uniformen Elektronengases ϵ_{xc} wird um den Gradienten der Dichte ∇n erweitert, um ein inhomogenes Elektronengas zu berechnen. In dieser Arbeit wird das GGA-Funktional PBE, entwickelt von Perdew, Burke und Enzerhof, angewendet [55].

Um die Elektronendichte noch genauer darzustellen, kann der zweite Gradient ($\nabla^2 n$) der Dichte berechnet werden. Diese Methoden werden meta-GGA genannt. In dieser Arbeit wird das meta-GGA-Funktional SCAN verwendet [44].

Diese Methoden haben jedoch, wie oben beschrieben, einen Selbstwechselwirkungsfehler und erzeugen eine artifizielle Elektronendelokalisierung [56, 57]. Mit der DFT+U-Methode kann der Fehler reduziert werden. Hierbei wird eine rechnerisch effiziente Korrektur der elektronischen Struktur mit dem Parameter U eingeführt. Dieser wird mit Hilfe des Hubbard-Modells [58, 59] berechnet. Intra-atomare Coulomb- und Austauschintegrale werden jeweils durch die Parameter U und J ersetzt. In dieser Arbeit wird die rotationsinvariante DFT+U-Implementierung von Dudarev et al. [41] eingesetzt. In diesem Ansatz wird ein effektiver Parameter $U_{\text{eff}} = U - J$ verwendet. Die Energie wird wie folgt berechnet:

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_{m_1} n_{m_1, m_2}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m_1, m_2} n_{m_1, m_2}^{\sigma} n_{m_1, m_2}^{\sigma} \right) \right]. \quad (2.2)$$

Diese Gleichung ergibt sich aus dem Hubbard-Hamiltonoperator mit den Besetzungszahlen n für ausgewählte elektronische Zustände m_1 und m_2 , die den Spin σ besitzen. Der U_{eff} -Parameter wird als Konstante eingesetzt.

Ein Problem des DFT+U-Ansatzes ist, dass im Prinzip für jede Verbindung und jedes Element individuelle U_{eff} -Parameter ermittelt werden müssen [56, 57, 60, 61]. In der Regel werden die optimalen U_{eff} -Parameter empirisch ermittelt, indem berechnete elektronische Bandlücken an experimentelle Referenzwerte angepasst werden [62]. Selbstkonsistente Methoden zur Berechnung der U_{eff} -Parameter werden basierend auf dem Thomas-Fermi Screening-Modell [63] oder der linearen Antwortfunktionstheorie [64] entwickelt.

2.3.3 Hybridfunktionale

Eine weitere Methode den Selbstwechselwirkungsfehler zu reduzieren, ist die Beimischung des exakten Austauschs der Hartree-Fock-Theorie in das Austauschfunktional [65]. Die resultierenden Funktionale werden Hybridfunktionale genannt. Die Mischung der DFT-Austausch- (E_X^{DFT}) und Korrelationsenergie (E_C^{DFT}) mit dem exakten Fock-Austausch (E_x^{HF}) kann wie folgt

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

ausgedrückt werden. α ist eine Konstante, die den Anteil des Fock-Austauschs im Funktional bestimmt. In dieser Arbeit werden die Hybridfunktionale PBE0 [43] ($\alpha = 25\%$) und M06 ($\alpha = 27\%$) [66] verwendet. Der optimale Anteil des Fock-Austausches ist abhängig vom Funktional und von den betrachteten Eigenschaften des Systems. Verschiedene Ansätze für die Verbesserung von Hybridfunctionalen werden entwickelt wie sogenannte reichweiten-separierte [67, 68], selbstkonsistente [42] oder lokale Hybridfunktionale [69].

In selbstkonsistenten Hybridfunctionalen [42] wird α systemabhängig berechnet. Hierbei wird angenommen, dass α invers proportional zur dielektrischen Konstante ϵ_∞ des Systems ist.

$$\alpha = 1/\epsilon_\infty$$

Der Anteil des Austauschs kann nun iterativ mit der linearen Antworttheorie ermittelt werden. Die dielektrische Konstante wird mit Hilfe der gekoppelten Störungs-Kohn-Sham-Theorie (engl. Coupled-Perturbed Kohn-Sham, CPKS) aus der Wellenfunktion berechnet. Die Elemente des dielektrischen Tensors ϵ_{ij} werden in diesem Ansatz aus den Elementen des Polarisierbarkeitstensors a_{ij} [70] wie folgt bestimmt.

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{V} a_{ij}$$

Das Volumen der Einheitszelle V wird zur Normierung genutzt. Diese Methode wird in dieser Arbeit auf das Funktional PBE0 (sc-PBE0) [43, 62] angewendet.

2.3.4 D3-Korrektur

Ein weiteres Problem von DFT und HF ist die fehlende Berücksichtigung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen [71, 72]. Aus diesem Grund wird die sogenannte London-Dispersion, welche eine große Rolle z.B. bei der Adsorption von Molekülen auf Oberflächen spielt, durch zusätzliche Korrekturen berechnet. Diese Korrekturen können z.B. durch Einsatz der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [51] oder über ein van-der-Waals-Funktional wie VV10 [73] eingeführt werden.

In dieser Arbeit die sogenannte D3-Korrektur [71] verwendet, um den Fehler der langreichweitigen Korrelationswechselwirkungen zu korrigieren.

$$E_{DFT}^{D3} = E_{DFT} - E_{Disp}^{D3}$$

Die D3-Korrektur besteht aus den Zwei-Körper- und Drei-Körper-Termen:

$$\begin{aligned} E_{Disp}^{D3} &= E^2 + E^3 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=6,8} \sum_{A,B}^{atoms} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_n^d(R_{AB}) + \frac{1}{6} \sum_{A,B,C}^{atoms} \frac{C_9^{ABC}}{R_{ABC}^9} f_9^d(R_{ABC}, \theta_{ABC}) \end{aligned}$$

Der Zwei-Körper-Term E^2 summiert über alle Atompaaire und der Drei-Körper-Term E^3 über alle Tripel von Atomen. R_{AB} und R_{ABC} sind die Abstände und θ_{ABC} ist der Winkel der Atome. f_n^d und f_9^d sind Dämpfungsfunktionen. In diesem Fall wird für $f_{n=6,8}^d$ die Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion verwendet. C_n^{AB} ist der gemittelte isotrope Dispersionskoeffizient n -ter-Ordnung für Atompaar AB . s_n ist ein Skalierungsfaktor. Die Koeffizienten C_6^{AB} werden *ab-initio* mit zeitabhängiger DFT (engl. time dependent (TD)-DFT) berechnet.

Die Axildor-Teller-Muto-Funktion wird als Dämpfungsfunktion f_9^d des Drei-Körper-Terms verwendet. Der Koeffizient C_9^{ABC} wird genähert als

$$C_9 \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}}.$$

Um die Dispersionsenergie noch genauer zu beschreiben, können ladungsabhängige Terme hinzugezogen werden, wie in der D4-Korrektur [74–76]. Diese ist jedoch zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht in den verwendeten Programmen implementiert gewesen.

2.4 Berechnung von Phasenübergängen

Die Berechnung von Reaktionspfaden und insbesondere von Übergangszuständen ist von großem Interesse, da diese Aufschlüsse über die Mechanismen von Reaktionen geben. Die Berechnung von Übergangszuständen ist komplex, weil es sich dabei um Sattelpunkte auf der Energiehyperfläche handelt [45, 77]. Aus diesem Grund sind Optimierungsalgorithmen schwierig zu implementieren. Im Folgenden werden zwei Methoden, die Nudged-Elastic-Band- und Distinguished-Reaction-Coordinat-Methode, behandelt, die im Laufe dieser Arbeit verwendet werden.

2.4.1 Nudged-Elastic-Band-Methode

Die Nudged-Elastic-Band-Methode (NEB) [78–80] wird verwendet, um den minimalen Reaktionsweg zwischen bekannten Reaktanden und Produkten zu finden. Die Methode interpoliert zunächst zwischen den Reaktand- und Produktstrukturen, um Zwischenbilder zu erzeugen.

Jedes Zwischenbild wird optimiert, um die niedrigste Energie zu finden. Jedoch findet die Optimierung unter Einschränkung der Kraftkomponenten, die auf die Bilder wirken, statt. Damit wird bewirkt, dass die Bilder nicht auf Anfangs- und Endstrukturen zurückfallen. Die Kraft F_i^{NEB} auf ein Bild i im NEB ist gegeben als

$$F_i^{NEB} = F_i^{\nabla\perp} + F_i^{S\parallel}$$

$$F_i^{\nabla\perp} = -\nabla(R_i) + \nabla(R_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i$$

$$F_i^{S\parallel} = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \hat{\tau}_i$$

$F_i^{\nabla\perp}$ sind die Kraftkomponenten orthogonal zum Reaktionspfad. $F_i^{S\parallel}$ sind die Federkräfte tangential zum Reaktionspfad. R_i ist die Position des i -ten-Bildes, k die Federkonstante und $\hat{\tau}_i$ der Vektor entlang der Tangente zum benachbarten Bild mit höherer Energie. Die Kräfte sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Bilder werden einem Artikel von Henkelman et al [1] entnommen.

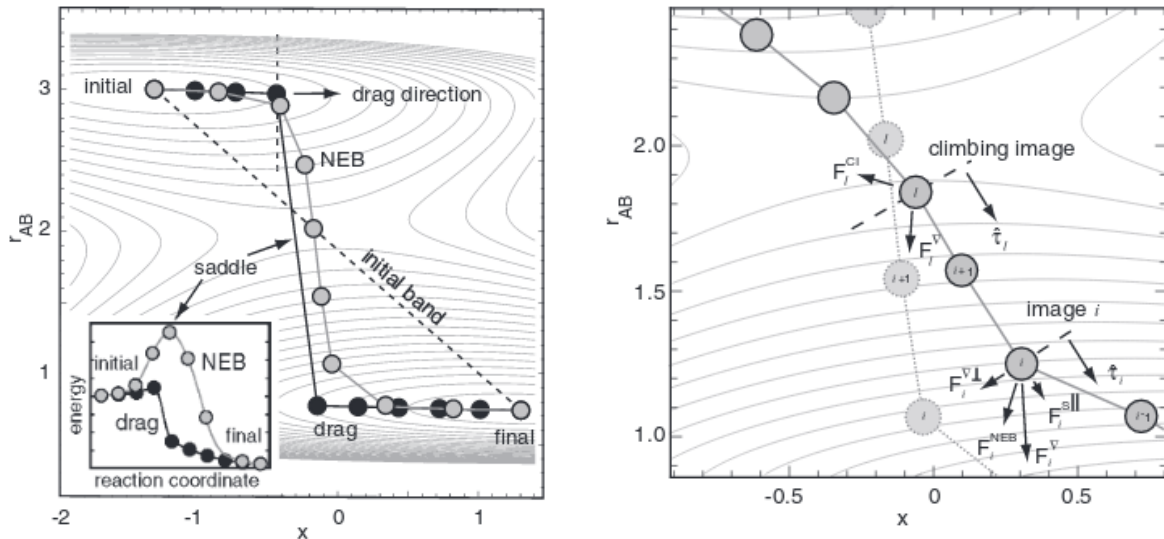


Abbildung 2.1: Graphische Darstellung der NEB-Optimierung und Definition des Bandes sowie der Kräfte entlang des Bandes. Dargestellt werden der Anfangs-(initial) und Endzustand (final). Entnommen aus Referenz [1].

Zusätzlich wird die Climbing-Image-Methode [81] angewendet. Diese modifiziert die NEB-Rechnung so, dass das Bild mit der höchsten Energie auf den exakten Sattelpunkt optimiert wird. Zu diesem Zweck werden die Federkräfte tangential zum Reaktionspfad nicht auf dieses Bild angewendet und die Kraft entlang der Tangente wird invertiert. Infolgedessen wird die Energie entlang des Bandes maximiert und

in allen anderen Richtungen minimiert. Diese Methode kann zu ungleichen Abständen der Bilder entlang der Reaktionskoordinate führen.

Die verallgemeinerte Festkörper-NEB-Methode (engl. solid-state(ss)-NEB) ermöglicht eine vollständige Optimierung der Bilder inklusive der Gittervektoren. Der Spannungstensor wird den atomaren Kräften entsprechend skaliert. Die Atom- und Gittervariablen werden somit gleichberechtigt behandelt, so dass alle Freiheitsgrade beschrieben werden können. Folglich können Festkörper-Phasenübergänge mit einer Verformung der Einheitszelle beschrieben werden.

Um den Rechenaufwand zu verringern und die Konvergenz der Rechnung zu verbessern, kann der dynamische NEB-Algorithmus [82] eingesetzt werden. Da der Sattelpunkt des Reaktionspfades das wichtigste Ergebnis einer NEB-Rechnung ist, wird sich auf die Optimierung dieses Bildes konzentriert. Die Konvergenzkriterien der Optimierungsschritte der Bilder werden in Abhängigkeit von ihrer Entfernung zum Sattelpunkt skaliert. Je weiter ein Bild vom Sattelpunkt entfernt ist, desto niedriger werden die Konvergenzkriterien gesetzt. Wie weit die Konvergenzkriterien skaliert werden können, wird vorher festgelegt.

2.4.2 Distinguished-Reaction-Coordinate-Methode

In der Distinguished-Reaction-Coordinate(DRC)-Methode [77] wird eine spezifische Reaktionskoordinate ausgewählt, entlang der das System optimiert wird. Die gewählte Reaktionskoordinate wird festgehalten, während die anderen Koordinaten optimiert werden. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass ein Sattelpunkt gefunden wird. Die Reaktionskoordinaten, die in dieser Methode gewählt werden können, sind interatomare Abstände und Winkel. Die Entfernung der Atome oder der Winkel wird schrittweise verändert, während die restlichen Atompositionen optimiert werden. Diese Methode ist effizient für Reaktionen von Molekülen, intramolekularen Umlagerungsreaktion und für einige strukturelle Phasenübergänge von Festkörpern.

2.5 Quantenchemische Berechnung von Festkörpern

In dieser Arbeit wird sich mit der Modellierung von Festkörpern und deren Oberflächen beschäftigt. Da Festkörper makroskopische Objekte sind, die aus einer unendlichen Anzahl von Atomen aufgebaut sind, müssen spezifische Methoden und Näherungen angewendet werden.

Für die Modellierung eines Festkörpers wird daher die Translationssymmetrie von Kristallstrukturen ausgenutzt.

2.5.1 Kristallgitter

Die geometrische Struktur eines Kristalls kann durch ein Gitter beschrieben werden [83–85]. Die Gitterpunkte, die sich in Intervallen der Längen a_1 , a_2 und a_3 mit den Winkeln α , β und γ mit unendlicher Translationssymmetrie wiederholen, bauen das Gitter auf. Die Längen und Winkel sind die Gitterparameter. Gittervektoren \vec{g} können über Ortsvektoren der Gitterparameter \vec{a}_j definiert werden.

$$\vec{g} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Die Basisvektoren bilden die Elementarzelle des Kristallsystems. Ausgehend von der Translationssymmetrie der Basisvektoren, können 14 verschiedene Gittertypen aufgestellt werden. Diese Gittertypen werden als Bravais-Gitter bezeichnet. Aus der Verbindung der Translations- und Punktsymmetrie eines Kristalls wird die Raumgruppe des Kristalls definiert.

Die Atompositionen werden als fraktionelle Koordinaten x_1 , x_2 und x_3 der Basisvektoren angegeben.

$$\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3, \quad x_i \in \mathbb{R}$$

Die kleinste Anzahl von Atompositionen, aus denen alle anderen Atompositionen aufgrund von Symmetrieäquivalenz dargestellt werden können, stellt die asymmetrische Einheit dar.

Die reziproken Gittervektoren \vec{b}_i werden wie folgt definiert.

$$\vec{b}_i = \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{V_{EZ}}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j, k \in [1, 3]$$

V_{EZ} ist das Volumen der Elementarzelle. Die Brillouin-Zone enthält alle Punkte, welche sich näher am Mittelpunkt $\vec{b} = (0, 0, 0)$ des reziproken Gitters befinden, als an jedem anderen Gitterpunkt. Analog zum Gittervektor wird ein reziproker Gittervektor \vec{G} definiert als

$$\vec{G} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad g_i \in \mathbb{Z}.$$

Ein allgemeiner Punkt im reziproken Raum wird analog zu Atompositionen als Gitterpunkt wie folgt definiert:

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3, \quad k_i \in \mathbb{R}.$$

2.5.2 Blochtheorem

In einem Kristall liegt ein periodisches Potential vor [85]. Aus diesem Grund muss auch die Schrödinger-Gleichung das Kriterium der Periodizität erfüllen [85, 86]. Für ein Potential V muss

$$V(r) = V(r + R)$$

gelten. Für Wellenfunktionen $\phi(\vec{r}, \vec{k})$ ergibt sich bei einer Translation um einen Gittervektor \vec{g} die folgende Bedingung:

$$\phi(\vec{r} + \vec{g}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \phi(\vec{r}, \vec{k})$$

Die Wellenfunktionen unterscheiden sich nur um einen Phasenfaktor $e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}}$. Hieraus ergibt sich eine Blochfunktion $\phi_\mu(\vec{r}, \vec{k})$, die das Produkt einer ebenen Welle und einer Funktion $u_\mu(\vec{r}, \vec{k})$ ist, welche die Periodizität des Gitters besitzt.

$$\phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_\mu(\vec{r}, \vec{k})$$

Im Prinzip können atomzentrierte Basisfunktionen aus molekularen quantenchemischen Rechnungen zur Konstruktion der Blochfunktionen verwendet werden. Die Blochfunktionen werden wie folgt zu Kristallorbitalen expandiert:

$$\Phi_a^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu}^{Basis} c_{\mu a}^{\vec{k}} \phi_{\mu}^{\vec{k}}(\vec{r})$$

Im hier verwendeten CRYSTAL-Programm [72, 87] werden für die gitterperiodischen Funktionen die atomzentrierten Basisfunktionen verwendet.

Um periodische Wellenfunktionen zu erhalten, die das Bloch-Theorem erfüllen, ist ein weiterer Ansatz die Verwendung einer Fourier-Reihenentwicklung [88]. Die Fourier-Reihenentwicklung ergibt die periodische Funktion eines Gitters $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ wie folgt:

$$\begin{aligned} \phi^{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= \left(\sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \end{aligned}$$

Die Entwicklungsfunktionen ergeben einen Basissatz von ebenen Wellen. Im Prinzip führt dieser Ansatz zu einer unendlichen Anzahl von \vec{G} -Vektoren. Daher wird in Berechnungen eine Cut-off-Energie E_{cut} definiert, die die Werte der eingeschlossenen \vec{G} -Vektoren wie folgt begrenzt

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m_e} \leq E_{cut}. \quad (2.3)$$

Durch den Wert von E_{cut} kann die Qualität des Basissatz definiert werden. Dieser Ansatz wird in dem hier ebenfalls verwendeten Programm VASP [89–91] genutzt.

2.5.3 Born–von Kármán-Randbedingungen

Da die Anzahl der \vec{k} -Vektoren zunächst nicht begrenzt ist, gibt es prinzipiell unendlich viele Blochfunktionen. Ihre Anzahl wird mithilfe der Born–von Kármán-Randbedingungen eingeschränkt.

Die Wellenfunktion eines Festkörpers kann über die direkte Translation der Wellenfunktion in der sogenannten Hauptregion des Kristalls dargestellt werden. Die Hauptregion entspricht einer großen Superzelle der primitiven Einheitszelle $\vec{N} = (N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3)$. N_i ist die Anzahl der Gitterpunkte entlang der Koordinate i in Richtung des Gittervektors \vec{a}_i . Es gilt daher bei Anwendung des Blochtheorems:

$$\phi(\vec{r} + N_i \cdot \vec{a}_i, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} \phi(\vec{r}, \vec{k})$$

Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn

$$e^{i\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} = e^{2\pi i N_i k_i} \quad \text{mit } \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Die reziproken Gittervektoren \vec{k} werden aufgrund ihrer Periodizität auf ein Intervall in der sogenannten irreduziblen Brillouin-Zone (IBZ) beschränkt:

$$-\frac{1}{2} \leq \kappa_n \leq +\frac{1}{2}.$$

Eine praktische Umsetzung der Born-von Kármán-Randbedingungen ist das Monkhorst-Pack-Gitter [92]. Die Integration über die IBZ wird durch eine diskrete Summation über spezielle k -Punkte ersetzt. Diese κ_n -Punkte werden durch Schrumpfungsfaktoren (engl. shrinking factors) s_j bestimmt, die gleichmäßige Schnittpunkte der reziproken Gittervektoren \vec{b}_j erzeugen. Das Programm VASP [89–91] und CRYSTAL [87] definieren die Schrumpfungsfaktoren s_j unterschiedlich [88] als

$$\begin{aligned} \text{VASP} : \kappa_j(i) &= \frac{2i - s_j - 1}{2s_j}, \\ \text{CRYSTAL} : \kappa_j(i) &= \frac{2i - s_j}{2s_j}. \end{aligned}$$

Das Monkhorst-Pack-Gitter wird mit den Basisvektoren $\frac{\vec{b}_j}{s_j}$ festgelegt. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Genauigkeit der numerischen Integration und den Kosten der Berechnung mit der Größe des Monkhorst-Pack-Gitters[88].

2.5.4 Elektronische Eigenschaften

Die elektronische Struktur eines Festkörpers kann mithilfe von Bandstrukturen dargestellt werden [84, 86]. Diese sind abhängig von der Symmetrie der irreduziblen Brillouin-Zone. Die Dispersion eines Bandes, d. h. die Differenz zwischen seiner höchsten und niedrigsten Energie, ist proportional zur Stärke der interatomaren Wechselwirkung in der Einheitszelle.

Der reziproke Gradient der Bandstruktur ergibt die Anzahl der Einelektronenniveaus in einem unendlich kleinen Energieintervall dE . Hieraus ergibt sich die Zustandsdichte (engl. Density of States, DOS) $P(E)$ als

$$P(E) = \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1}.$$

Die Anzahl der Elektronen N ergibt sich aus der Zustandsdichte $P(E)$ und der Fermifunktion $f(\epsilon)$. Es gilt:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon) P(\epsilon) d\epsilon$$

Die Fermifunktion ist als

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - E_F}{k_B T}} + 1}$$

definiert. E_F ist die Fermi-Energie, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante. Für Metalle wird eine elektronische Temperatur durch einen Verschmierungsfaktor σ eingesetzt, da sich Valenz- und Leitungsband bei der Fermi-Energie E_F kreuzen.

Mit Hilfe der Populationsanalyse nach Mulliken kann die Zustandsdichte auf die Atome projiziert werden. Die berechnete Zustandsdichte kann mit Ergebnissen der Photoemissionsspektroskopie (PES) verglichen

werden [93–95].

Eine weitere Methode zur Analyse der chemischen Bindung in Festkörpern sind Kristallorbital-Hamilton-Populationen (engl. Crystal Orbital Hamilton Populations, COHP) [96], die die Zustandsdichte auf paarweise Wechselwirkungen projiziert. Die DOS wird durch die Elemente der Hamiltonmatrix gewichtet, welche die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen angeben. In dieser Arbeit wird das Programm LOBSTER [97, 98] für die Berechnung von COHPs verwendet.

2.6 Magnetismus

Magnetismus tritt in Materialien aufgrund des Spins ungepaarter Elektronen auf. Besonders in Übergangsmetalloxiden treten verschiedene magnetische Ordnungen auf [83]. Um den magnetischen Zustand eines Stoffes zu beschreiben, wird die Suszeptibilität χ definiert als

$$\chi = \frac{M}{H}.$$

M ist hierbei die Magnetisierung und H die angelegte magnetische Feldstärke. Die magnetischen Ordnungen können in Dia-, Para-, Ferro-, Antiferro- oder Ferrimagnetismus eingeteilt werden [83, 99].

2.6.1 Diamagnetismus

Diamagnetismus ist der am häufigsten auftretende magnetische Zustand von Molekülen und Festkörpern [83, 99]. Ein Festkörper ist diamagnetisch, wenn dieser sich in einem äußeren Magnetfeld aus diesem hinausbewegt. Entsprechend der Lenz’schen Regel wird ein dem Magnetfeld entgegen gerichteter Strom im Festkörper induziert. Die diamagnetische Suszeptibilität ist richtungs- und temperaturunabhängig. Diamagnetismus kann auch als Abwesenheit einer magnetischen Struktur definiert werden. Die Elektronen jedes Atoms im Festkörper oder Molekül sind hierbei gepaart. Dies bedeutet, dass geschlossenschalige HF- oder DFT-Ansätze zur Berechnung dieser Festkörper oder Moleküle verwendet werden können [45].

2.6.2 Paramagnetismus

In Festkörpern mit ungepaarten Elektronen kann Paramagnetismus auftreten [83, 99]. Diese Festkörper besitzen permanente magnetische Dipolmomente. Daher wird ein paramagnetischer Stoff in einem angelegten äußeren Magnetfeld in dieses hineingezogen. In dem Festkörper wird ein gleichgerichteter Strom induziert. Die Suszeptibilität χ_P paramagnetischer Stoffe ist von der Temperatur T abhängig. Sie folgt dem Curie-Gesetz, welches besagt:

$$\chi_P \approx \frac{n\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{n\mu_0 p^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}.$$

Hierbei C ist die Curie-Konstante und g ist der Landé-Faktor. Des Weiteren ist μ_B das Bohr’sche Magneton und μ_0 die magnetische Feldkonstante. Die Teilchendichte wird als n bezeichnet. J ist die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses. Der Gesamtdrehimpuls setzt sich aus den Bahndrehimpuls- und Spinquantenzahlen zusammen. p ist die effektive Magnetonzahl. Das Curie-Gesetz besagt, dass die Stärke des magne-

tischen Moments abhängig von der Spin- und Bahndrehimpulsquantenzahl ist.

Die Ausrichtung der Spins folgt keinem bestimmten Muster. Paramagnetismus kann in quantenchemischen Modellen nur von Methoden dargestellt werden, die mehrere Determinanten für die unterschiedlichen Zustände betrachten können. In offenschaligen HF- oder DFT-Modellen kann Paramagnetismus nur angenähert werden über die Berechnung von ferro- oder antiferromagnetischen Zuständen. Diese Zustände sind in paramagnetischen Stoffen energetisch entartet.

2.6.3 Antiferro-, Ferri- und Ferromagnetismus

Festkörper mit gekoppelten atomaren magnetischen Momenten, können antiferro-, ferro- und ferrimagnetische Ordnungen oder Muster zeigen [83, 99].

Ferromagnetische Festkörper zeigen das gleiche Verhalten wie paramagnetische Stoffe in einem äußeren Magnetfeld. Hierbei richtet sich der Bahndrehimpuls der Spins parallel zueinander aus. Ferromagnetische Phasen zeigen ebenfalls temperaturabhängiges Verhalten. Die Kopplung der Spins ist bis zu einer bestimmten Curie-Temperatur Θ beständig. Oberhalb der Curie-Temperatur zerfällt die ferromagnetische Ordnung in eine paramagnetische Phase. Das Curie-Weiss-Gesetz beschreibt die Suszeptibilität χ_P eines ferromagnetischen Stoffes wie folgt:

$$\chi_P = \frac{\mu_0 M}{B_{ext}} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \Theta}.$$

λ ist die Molekularfeldkonstante, welche die nicht-magnetische Wechselwirkung der Teilchen miteinbezieht.

In einem antiferromagnetischen Festkörper verteilen sich die atomaren magnetischen Momente auf verschiedene Untergitter. Die Spins sind innerhalb der einzelnen Untergitter parallel zueinander ausgerichtet. Zwischen den verschiedenen Untergittern richtet sich der Bahndrehimpuls der Spins antiparallel zueinander aus. Hierbei kompensieren die antiparallelen magnetischen Momente einander. Antiferromagnetische Festkörper zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität analog zu Ferromagneten. Die antiferromagnetische Ordnung der Spins ist bis zur Néel-Temperatur T_N beständig. Oberhalb dieser zerfällt die Struktur ebenfalls in eine paramagnetische Phase. Es gilt:

$$T_N = C \frac{\lambda_{AB} - \lambda_{AA}}{2}.$$

Die Molekularfeldkonstanten λ_{AB} und λ_{AA} beschreiben die Wechselwirkungen der parallel AA und antiparallel AB ausgerichteten Teilchen zueinander.

Ferrimagnetische Festkörper können analog zu Antiferromagneten beschrieben werden. Die magnetischen Momente der verschiedenen Untergitter sind in diesem Fall jedoch unterschiedlich groß. Dies bedeutet, dass sich die magnetischen Momente nicht kompensieren. Die unterschiedlichen Spinordnungen werden in Abbildung 2.2 schematisch verdeutlicht.

Verschiedene Methoden sind in den Programmen VASP [89–91] und CRYSTAL [87] implementiert, um diese magnetischen Strukturen darzustellen. Im Programm VASP wird mit dem Stichwort MAGMOM das magneti-

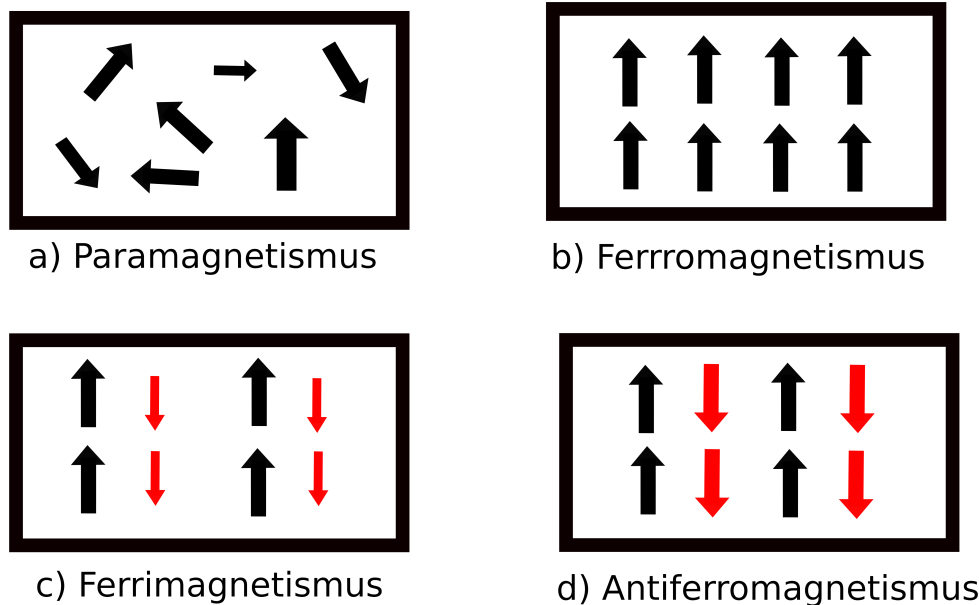


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Spinordnungen im a) Paramagnetismus, b) Ferromagnetismus, c) Ferrimagnetismus und d) Antiferromagnetismus.

sche Moment und seine Richtung an spezifischen Atomen festgelegt [100, 101]. Das magnetische Moment wird während der Rechnung optimiert, um die energetisch günstigste Lösung zu erhalten. Es gibt die Möglichkeit, das gesamte magnetische Moment mit dem Stichwort `NUPDOWN` festzuhalten.

Das Programm `CRYSTAL` bietet mehrere Möglichkeiten, den Spinzustand zu beeinflussen. Die Stichworte `SPINLOCK` und `SPINLOC2` [72] ermöglichen es, den Gesamtspin $N_\alpha - N_\beta$ des Systems festzuhalten für jeweils eine bestimmte Anzahl an Zyklen des SCF oder bis ein bestimmter Wert der Energieänderung unterschritten wird. Mit dem Stichwort `ATOMSPIN` [72] kann das magnetische Moment und seine Richtung an einem spezifischen Atom festgelegt werden. Der atomare Spin wird in den SCF-Rechnungen zur energetisch günstigsten Lösung optimiert. Das Stichwort `FD OCCUPY` [72] bietet die Möglichkeit die Besetzung der d- und f- Orbitale spezifischer Atome für den ersten SCF-Schritt einer Rechnung festzulegen. Hierdurch ist es möglich, die Suche nach dem energetisch günstigsten magnetischen Zustand genauer durchzuführen.

2.7 Phasenübergänge

Phasenübergänge sind in vielen chemischen Prozessen von großer Bedeutung. In katalytischen Systemen kann zum Beispiel die Reaktivität des Katalysators abhängig von einem Flüssig-Fest-Phasenübergang [16, 22, 102] oder von Phasenänderungen zwischen Festkörperstrukturen sein [20, 24, 103]. In dieser Arbeit werden im Speziellen strukturelle Phasenübergänge in Festkörpern betrachtet.

Ein wichtiges Kriterium, welches in Festkörpern bei Phasenübergängen zu betrachten ist, ist die Symmetrie des Kristalls [28, 99, 104, 105]. Typischerweise haben die Phasen des Kristalls vor und nach dem Phasenübergang eine direkte oder indirekte Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Aus diesem Grund lassen sich Bärnighausen-Stammbäume für die Kristallstrukturen verschiedener Phasen eines Materials aufstel-

len [106].

Hierbei ist zwischen Übergängen erster und zweiter Ordnung zu unterscheiden. Ein Übergang erster Ordnung wird durch eine Freisetzung von latenter Wärme gekennzeichnet. Bei einem Übergang zweiter Ordnung wird ein Maximum der spezifischen Wärme beobachtet. Ein Übergang erster Ordnung zeigt diskontinuierliche Änderungen der Eigenschaften des Festkörpers, wie des Volumens oder des Gitterparameters. Wenn die strukturellen Veränderungen groß sind, kann es zu Spaltung des Kristalls kommen. Zusätzlich wird bei Phasenübergängen erster Ordnung häufig eine Hysterese beobachtet. Als Hysterese wird die Änderung einer bestimmten Eigenschaft durch den Phasenübergang, welche beim Erwärmen bei einer höheren Temperatur als beim Abkühlen stattfindet, bezeichnet.

Übergänge zweiter Ordnung zeigen eine kontinuierliche Änderung. Folglich sind Phasenübergänge zweiter Ordnung nur möglich, wenn eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen der Phasen besteht.

In dieser Arbeit wird ein Metall-Isolator-Phasenübergang betrachtet. Der Mott-Hubbard-Übergang [107] und die Peierls-Verzerrung [83] sind als Mechanismen von Metall-Isolator-Phasenübergängen entwickelt worden. Diese Mechanismen werden im Folgenden näher erläutert.

2.7.1 Peierls-Verzerrung

Die Peierls-Verzerrung [83] beschreibt einen Metall-Isolator-Phasenübergang, bei dem äquidistante Atomketten im Kristallgitter zu Dimeren verzerrt werden. Die Gitterverzerrung öffnet eine Bandlücke im vorher metallischen Zustand.

In dem Fall eines linearen eindimensionalen Metalls, in dem alle Zustände des Leitungsbandes bis zum Wellenvektor k_F gefüllt sind, ist dies gegenüber einer Gitterverzerrung mit Wellenvektor $\vec{G} = 2k_F$ instabil. Eine Verdoppelung der Einheitszelle findet statt. In der Fermi-Fläche wird eine Energielücke geöffnet, wobei die Energie der Elektronen unterhalb der Energielücke abgesenkt wird. Der Mechanismus wird schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

Der Übergang wird durch einen elektronischen Zustand nahe des Grundzustands begünstigt. Daher findet der Übergang bei niedrigen Temperaturen statt. Die Temperatur eines Phasenüberganges ist relevant z.B. für mögliche Anwendungen des Materials als Energiespeicher [108].

Die Deformation kann als kollektiver Effekt der Elektronen dargestellt werden. Daher wird die Ursache des Phasenübergangs als Elektronen-Gitter-Wechselwirkungen beschrieben.

2.7.2 Mott-Hubbard-Übergang

Der Mott-Hubbard-Übergang beschreibt einen Metall-Isolator-Phasenübergang auf Grund von Elektron-Elektron-Korrelation [83, 107]. Während des Phasenüberganges ändert sich der magnetische Zustand des Systems. Der Isolator zeigt einen antiferromagnetischen Zustand und das Metall ist paramagnetisch. Dieses Modell beschreibt Übergänge, die durch äußere Einflüsse ausgelöst werden. Der Phasenübergang kann durch Dotierung, Druck oder Anlegen eines Magnetfelds induziert werden.

Das Modell beschreibt den Grundzustand des Systems als Isolator mit lokalisierten Elektronen. Beim

Phasenübergang wird die Gitterkonstante reduziert. Hierbei nähern sich die Atome an und erhöhen die Überlappung ihrer Orbitale. Dadurch werden die Elektronen delokalisiert. Aus diesem Grund ist das System nun metallisch. Der Mechanismus wird schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

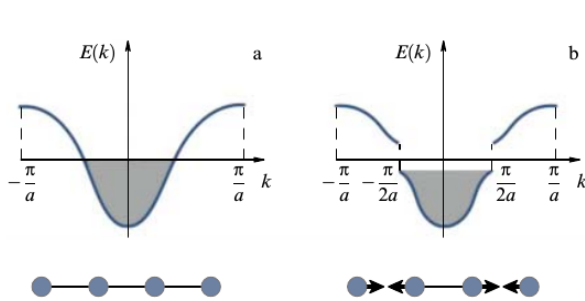


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Peierls-Verzerrung mit der Energie in Abhängigkeit der k -Punkte, der Referenz [2] entnommen.

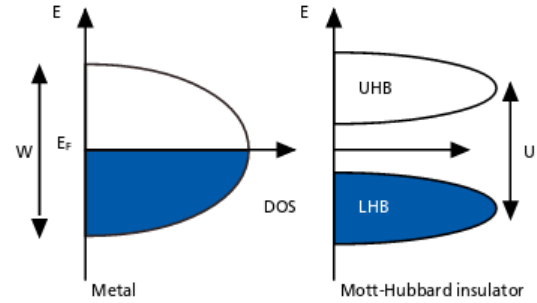


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Mott-Hubbard-Überganges, der Referenz [3] entnommen. Die Änderung der Zustandsdichte (DOS) wird dargestellt mit dem niedrigen Hubbard-Band (engl. lower Hubbard band, LHB) und dem oberen Hubbard-Band (engl. upper Hubbard band, UHB).

3 Eigenschaften von Vanadiumdioxid

Vanadiumdioxid VO_2 ist ein Übergangsmetalloxid, welches in vielen Polymorphstrukturen vorliegt. Die häufigsten Polymorphe sind die monokline Struktur (M_1) in der Raumgruppe $P2_1/c$ [109] und die tetragonale Rutilstruktur (R) in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ [110, 111]. In dieser Arbeit werden die Eigenschaften und der Phasenübergang dieser Polymorphe untersucht. Die Einheitszellen der Polymorphe sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt.

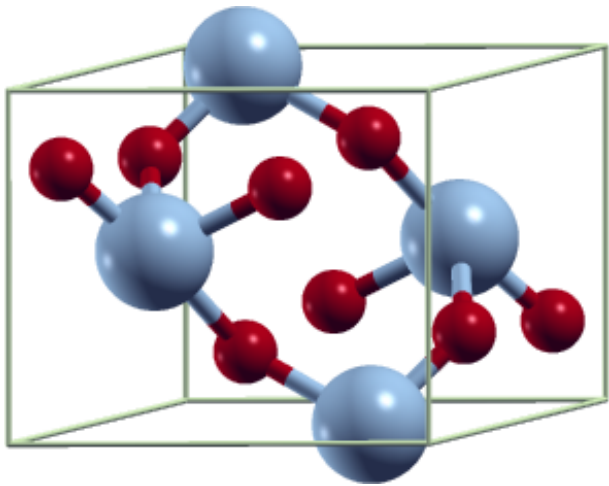


Abbildung 3.1: Einheitszelle der M_1 VO_2 -Struktur mit V in grau und O in rot.

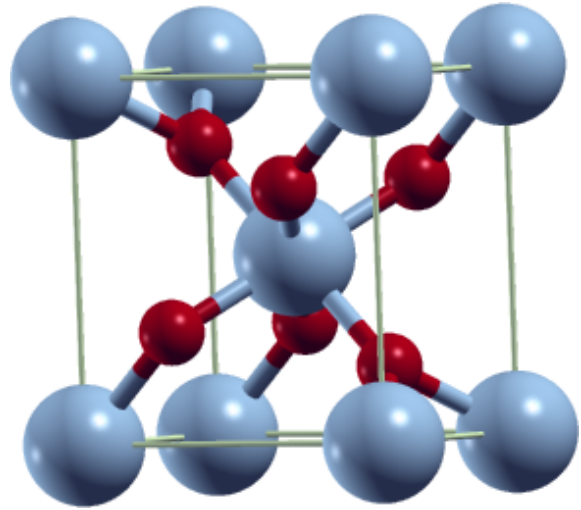


Abbildung 3.2: Einheitszelle der Rutil VO_2 -Struktur mit V in grau und O in rot.

Das M_1 -Polymorph ist ein Halbleiter mit einer fundamentalen Bandlücke von 0.6 eV [112]. Der magnetische Zustand des Polymorphes wird in der Literatur viel diskutiert. Experimentell wird ein temperaturabhängiges Verhalten des magnetischen Moments übereinstimmend mit dem eines Diamagneten festgestellt [111]. Mit Hilfe von EPR-Spektroskopie wird jedoch festgestellt, dass es sich um ein stark gekoppeltes System handelt [113]. Dies weist auf einen antiferromagnetischen Zustand hin. Eine Quanten-Monte-Carlo-Rechnung ergab einen antiferromagnetischen Grundzustand für das M_1 -Polymorph [38]. Daher wird in dieser Arbeit ein antiferromagnetischer Grundzustand für die M_1 angenommen. Die M_1 -Struktur hat alternierende V-V-Abstände mit 2.65 Å und 3.12 Å [109, 114].

Das R-polymorph ist ein Metal [111]. Eine Diffusions-Quanten-Monte-Carlo(DQMC)-Rechnung fand einen quasi-entarteten Grundzustand bestehend aus einem ferromagnetischen Zustand und einem antiferromagnetischen Zustand [38]. Dies ist im Einklang mit experimentellen Ergebnissen, welche einen paramagnetischen Zustand gefunden haben [111]. Alle V-V-Abstände nächster Nachbarn in der Rutilstruktur sind identisch mit 2.87 Å [110].

Die M_1 - und R-Polymorphe zeigen einen Metall-Isolator-Phasenübergang. Dieser findet bei der niedrigen Temperatur von 340 K statt [114]. Die experimentelle Übergangswärme der Polymorphe ist 0.044 eV pro Formeleinheit zugunsten der M_1 -Phase [115]. Mit DQMC wird die relative Energie ΔE_{M_1-R} als -0.008 eV pro Formeleinheit berechnet [38]. Der Übergang ist aus Experimenten als ein Übergang erster Ordnung

bekannt [116, 117]. Des Weiteren weisen sowohl der elektrische Widerstand [33] als auch das Reflexionsvermögen [32] eine Hysterese auf. VO_2 wird daher in Smart-Windows eingesetzt, die ihre Farbe bei erhöhten Temperaturen ändern [118], wodurch Räume aufgrund der Reflexion von IR-Strahlung weniger erwärmt werden.

Der Mechanismus des Phasenübergangs ist in der Literatur umstritten. Quanten-Monte-Carlo- und DFT+U-Methoden ergeben einen Peierls-Verzerrungs-Mechanismus [119, 120]. Eine DFT+U-Studie hat gefunden, dass die Peierls-Verzerrung von großer Phononentropie verursacht wird [121]. LDA+DMFT (engl.: dynamical Mean-Field Theory) vorhersagt den Mechanismus als den Mott-Hubbard-Übergang [39]. Daher wird der Reaktionspfad des M_1 -R-Phasenübergangs in dieser Arbeit mit der DRC-Methode berechnet (siehe Appendix D). Der Übergang zeigt keine Reaktionsbarriere zur R-Phase. Dies deutet darauf hin, dass die R-Phase ein dynamisch-stabilisierter Zustand ist.

Der Phasenübergang kann durch Dotierung [30] oder Sauerstofffehlstellen [122] manipuliert werden. Die Übergangstemperatur kann abhängig von den Dotierungselementen erhöht oder gesenkt werden. Dotierung mit den Elementen Ti oder Ge verschiebt den M_1 -R-Übergang zu höheren Temperaturen. Dotierung mit den Elementen W, Mo, Co, Fe, Ni und Cr zu niedrigeren Temperaturen [30, 123], wobei Dotierung mit W am effektivsten ist. Die Übergangstemperatur kann um bis zu 27 K pro Atomprozent (at.%) [124] gesenkt werden. Mo zeigt ähnliche Eigenschaften zu W als Dotierungselement. Mo kann die Übergangstemperatur um 5 K/at.% senken. Außerdem führt die Dotierung mit Mo nicht zu signifikanten Änderungen der M_1 -Struktur [125–127]. Darüber hinaus unterstützt die Dotierung mit Mo die Synthese von VO_2 [126]. Sauerstofffehlstellen können die Übergangstemperatur unter Raumtemperatur erniedrigen. Jedoch sind Verbreiterung der Übergangsbreite und eine Zunahme der Hysteresebreite möglich [122]. Daher wird in dieser Arbeit nur die Dotierung mit Mo betrachtet.

Die wenig erforschten katalytischen Eigenschaften von VO_2 werden in dieser Arbeit betrachtet. Vanadium-Oxide zeigen eine reiche Redoxchemie [128]. VO_2 ist katalytisch aktiv für die Entschwefelung von Dibenzothiophen [35]. Außerdem ist VO_2 katalytisch aktiv für die oxidative Dehydrierung von Propan [36]. In einem elektrochemischen System kann VO_2 für die Reduktion von Trinitrotoluol [37] eingesetzt werden. Außerdem ist eine phasentechnisch verändertes MoS_2/VO_2 -Hybridsystem gefunden worden, welches katalytisch aktiv für die Wasserspaltung ist [29].

4 Kritische Bewertung des DFT + U-Ansatzes zur Vorhersage der Eigenschaften von Vanadiumdioxid

Berenike Stahl[†] und Thomas Bredow^{*}

Eingereicht am 30.06.2019, Akzeptiert an 10.10.2019, Online veröffentlicht am 17.12.2019

Der Artikel wird mit Einverständnis[‡] der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix A wieder veröffentlicht.

Critical Assessment of the DFT + U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties, J. Comput. Chem. 2020, 41, 258–265. DOI: 10.1002/jcc.26096

Copyright 2019 Journal of Computational Chemistry published by Wiley Periodicals, Inc.

Meine individuellen Beiträge

Ich habe den gesamten Artikel geschrieben und alle darin vorkommenden Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Modelle werden von mir aufgestellt und deren Interpretation von mir ausgearbeitet. Einige beinhaltende Konzepte, Hypothesen und Ideen werden mit Hilfe von Thomas Bredow ausgearbeitet. Thomas Bredow hat außerdem mit Korrekturen des Textes vor der Veröffentlichung beigetragen.

[†]MPI for chemical energy conversion, Stiftstrasse 34 - 36, Mülheim an der Ruhr, Germany

^{*}Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

[‡]Anfragen zur Genehmigung der Wiederverwendung von Material aus diesem Kapitel sollten an die Wiley-VCH GmbH gerichtet werden.

Verschiedene Methoden zur Berechnung der M_1 - und R- VO_2 -Polymorphe werden getestet. Das Ziel war es, eine recheneffiziente Methode zu finden, die die Eigenschaften beider VO_2 -Polymorphe genau wiedergibt. Das GGA-Funktional PBE [55] wird in Verbindung mit dem DFT+U-Ansatz (PBE+U) [41] eingesetzt. Zusätzlich werden das meta-GGA SCAN [44] und ein selbstkonsistentes Hybridfunktional [42] aus dem Funktional PBE0 [43] (sc-PBE0) verwendet. Beide Polymorphe werden in der Raumgruppe der M_1 -Struktur berechnet [109]. Die PBE+U-Methode und SCAN werden mit dem Programm VASP [89–91] genutzt. Das selbstkonsistente Hybridfunktional wird mit dem Programm CRYSTAL [87] angewendet.

Es werden im Besonderen die strukturellen Eigenschaften betrachtet. Neben den Gitterparametern und Atompositionen werden die V-V-Abstände untersucht, da diese die wichtigsten Parameter für die Beschreibung des Phasenübergangs sind. Wie in der Peierls-Verzerrung (Kapitel 2.7.1) dargestellt, zeigt die Rutil-Phase äquidistante V-V-Abstände während die M_1 -Phase alternierende Abstände aufweist. Zusätzlich sollten die Methoden die Bandlücken beider Phasen und ihre relative Energie ΔE_{M_1-R} genau wiedergeben.

Die Systeme werden in unterschiedlichen magnetischen Konfigurationen mit den verschiedenen Methoden berechnet, um den stabilsten magnetischen Zustand zu finden. Die beiden Phasen werden in einem diamagnetischen und ferromagnetischen Spinzustand sowie unterschiedlichen antiferromagnetischen Spinzuständen modelliert. Die Spinzustände werden nach dem Muster der up(u)- und down(d)-Spins der vier V-Atome in der Einheitszelle benannt. Außerdem wird die Abhängigkeit der Eigenschaften vom magnetischen Zustand untersucht.

Alle Methoden ergaben einen ferromagnetischen Grundzustand für die Rutil-Phase und einen antiferromagnetischen Grundzustand für die M_1 -Phase. Der berechnete stabilste antiferromagnetische Spinzustand mit SCAN und sc-PBE0 zeigt eine *uudd*-Spinstruktur.

Für den PBE+U-Ansatz wird zunächst der U_{eff} -Parameter variiert. Jedoch konnte kein U_{eff} -Parameter die Bandlücke der M_1 -Phase und den metallischen Zustand der R-Phase gleichzeitig korrekt wiedergeben. Ein Wert von $U_{eff} = 3.4$ eV wird gewählt, weil dieser häufig in früheren Berechnungen von VO_2 verwendet wird [120, 129–136]. Außer dem diamagnetischen Zustand ergab jeder magnetische Zustand eine Verzerrung der V-V-Abstände in der M_1 -Struktur. Die V-V-Abstände in der M_1 -Phase ergaben sich als nahezu gleich, wodurch die optimierten Strukturen sich kaum noch von der R-Phase unterscheiden. Mit dem diamagnetischen Zustand wird die experimentelle relative Energie der Phasen mit $\Delta E_{M_1-R} = 0.38$ eV qualitativ korrekt wiedergegeben. Aus diesen Grund wird die PBE+U-Methode als ungeeignet für die Berechnung von VO_2 befunden.

Die selbstkonsistente Berechnung des Anteils des Fock-Austauschs mit PBE0 (sc-PBE0) ergab einen Anteil von $\alpha = 12.7\%$ für die M_1 -Phase und $\alpha = 0.0032\%$ für die R-Phase. Mit dem Anteil des Fock-Austauschs von $\alpha = 12.7\%$ wird auch der metallische Zustand der R-Phase richtig wiedergegeben. Diese Methode kann daher für beide Phasen verwendet werden. Das sc-PBE0-Funktional überschätzt die Bandlücke der M_1 -Phase mit $1.06 - 1.44$ eV verglichen zu dem experimentellen Wert von 0.6 eV [112].

sc-PBE0 und das meta-GGA SCAN berechnen die relative Energie ΔE_{M_1-R} qualitativ korrekt, überschätzen jedoch die Stabilität der M_1 -Phase. Mit SCAN wird die Bandlücke in der M_1 -Phase je nach Spinzustand mit $0 - 0.35$ eV unterschätzt. Der stabilste antiferromagnetische Spinzustand (*uudd*) ergibt

eine vergleichbare Bandlücke zu sc-PBE0 mit 1.17 eV. Die R-Phase ergibt sich korrekt als Metall. Im ferromagnetischen Zustand wird die M_1 -Phase inkorrekt als Metall berechnet.

Die V-V-Abstände der M_1 -Phase werden mit sc-PBE0 und SCAN unterschätzt. sc-PBE0 ergibt jedoch insgesamt V-V-Abstände, deren Alternanz am stärksten ausgeprägt und Abweichung vom Experiment am geringsten ist. Die Gitterparameter beider Phasen mit den geringsten Abweichungen im Vergleich zum Experiment ergeben sich mit SCAN.

Zusammenfassend ist sc-PBE0 die Methode, die die elektronischen Eigenschaften und V-V-Abstände am genauesten wiedergibt. Das meta-GGA SCAN ist, wenn die Berechnungskosten betrachtet werden, jedoch effizienter. Daher wird SCAN als Methode zur Berechnung von VO_2 empfohlen. Da mit PBE+U die V-V-Abstände in der M_1 -Phase nicht als alternierend ergeben werden, ist von der Verwendung von PBE+U abzuraten, wenn strukturelle Eigenschaften von VO_2 berechnet werden.

5 Oberflächen der VO₂-Polymorphe: Strukturen, Stabilität und Einfluss von Dotierung

Berenike Stahl[†] und Thomas Bredow*

Eingereicht am 25.11.2020, Akzeptiert am 22.02.2021, Online veröffentlicht am 17.05.2021

Der Artikel wird mit Einverständnis der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix B wieder veröffentlicht.

Surfaces of VO₂-Polymorphs: Structure, Stability and the Effect of Doping, ChemPhysChem 2021, 22, 1018. DOI: 10.1002/cphc.202000969

Copyright 2021 ChemPhysChem published by Wiley-VCH GmbH.

Meine individuellen Beiträge

Ich habe den gesamten Artikel geschrieben und alle darin vorkommenden Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Modelle werden von mir aufgestellt und deren Interpretation von mir ausgearbeitet. Einige beinhaltende Konzepte, Hypothesen und Ideen werden mit Hilfe von Thomas Bredow ausgearbeitet. Thomas Bredow hat außerdem mit Korrekturen des Textes vor der Veröffentlichung beigetragen.

[†]MPI for chemical energy conversion, Stiftstrasse 34 - 36, Mülheim an der Ruhr, Germany

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

Um die katalytischen Eigenschaften der VO₂-Polymorphe zu untersuchen, müssen Oberflächenmodelle erstellt werden. Als Methode wird das selbstkonsistente Hybridfunktional sc-PBE0, welches in Kapitel 4 beschrieben wird, gewählt. Die Berechnungen werden mit dem Programm CRYSTAL [87] durchgeführt. Um den Rechenaufwand zu verringern, werden Basissätze gewählt, die kleiner als die pob-TZVP-Basissätze [137] sind, die im vorherigen Kapitel verwendet werden. Es wird ein 86-411d31G-Basissatz von Harrison et al. [138] für Vanadium und ein 8-411G(d11)-Basissatz von Heifets et al. [139] für Sauerstoff verwendet. Die experimentell gefundenen stabilen Oberflächen der M₁-Phase sind (0 1 1), (0 0 1), (0 1 0) und (1 0 0) [140–146]. Hierzu symmetrieäquivalent sind die Oberflächen (1 1 0), (1 0 0), (0 1 0) und (0 0 1) der R-Phase. Die Oberflächenenergie E_S wird für alle Oberflächen berechnet. Dabei wird die Anzahl an stöchiometrischen Schichten erhöht, bis die Oberflächenenergie um 0.2 eV konvergiert ist.

Die Oberflächenenergien der monoklinen Phase konvergieren schon mit vier Schichten. Die berechneten E_S der M₁(0 1 1)- und der R(1 1 0)-Oberflächen zeigen eine Ungerade-Gerade-Oszillation. Diese wird bereits für Rutil-TiO₂ beobachtet. Die berechnete Stabilität der M₁-Oberflächen folgt der Reihenfolge (0 1 1) > (0 0 1) > (1 0 0) > (0 1 0). Diese Ergebnisse werden von experimentellen Ergebnissen [140, 141] und früheren theoretischen Studien [142] bestätigt.

Die Oberflächenenergien der R-Phase zeigen keine Konvergenz mit der Schichtzahl. Die Oberflächenenergien werden für alle Oberflächen mit steigender Anzahl an Schichten immer kleiner und teilweise negativ. In der R-Phase scheint eine Oberflächenrekonstruktion vorzuliegen. Aus diesem Grund wird die Einheitszellen verdoppelt und die V-V-Abstände in den Modellen untersucht. Bei Untersuchung der V-V-Abstände ist erkennbar, dass die Oberflächen der R-Phase eine partielle Rekonstruktion zur M₁-Phase durchlaufen. Außerdem wird in den R-Oberflächen auf Grund des partiellen Phasenüberganges eine Bandlücke induziert. Da die M₁(0 1 1)-Oberfläche und die symmetrieäquivalente R(1 1 0)-Oberfläche die stabilsten Oberflächen sind, werden im Folgenden nur diese betrachtet.

Um die Rutil-Phase gegen den Übergang zur M₁-Phase zu stabilisieren, wird ein Dotierelement eingeführt. Molybdän wird in diesem Fall als Dotierelement aus den in Kapitel 3 beschriebenen Gründen gewählt [125–127]. Es werden drei verschiedene Positionen des Dotierelementes untersucht, um das stabilste Modell zu finden. Hierbei ersetzt Mo in der obersten, der zweiten oder der mittleren Schicht ein V-Atom. Um die Spiegelsymmetrie der zweidimensionalen Modelle nicht zu brechen und ein Dipolmoment zu induzieren, werden zwei V-Atome in den symmetriegleichen Schichten ersetzt.

Die relativen Energien ΔE_{M_1-R} der M₁- und R-Phasen, die Oberflächenenergien und die V-V-Abstände werden für die Mo-dotierten Modelle untersucht. Zusätzlich wird die Segregationsenergie berechnet [147]. Diese zeigt, ob eine Dotierung energetisch günstig oder ungünstig ist.

Alle Modelle zeigen eine Stabilisierung der R-Phase. In beiden Phasen zeigen nur die Modelle mit Mo-Dotierung in den obersten Schichten eine Konvergenz der Oberflächenenergien und der relativen Energien. Dies bedeutet, dass nur Modelle mit dotiertem Mo in der obersten Schicht stabil sind. Die Segregationsenergie zeigt ebenfalls, dass nur die Mo-Dotierung in der obersten Schicht in der R-Phase energetisch günstig ist. In der M₁-Phase sind wie erwartet alle Dotierpositionen von Mo energetisch ungünstig. Zusammenfassend wird gefunden, dass die Dotierung mit Mo in der obersten Schicht die einzige energetisch günstige Position ist. In den folgenden Kapiteln werden daher diese Modelle verwendet.

Weiterhin ergeben sich die V-V-Abstände der dotierten Oberflächen der R-Phase als äquidistant. In den Oberflächen der M_1 -Phase bleibt auch nach Dotierung die Alternanz der V-V-Abstände erhalten. Durch Dotierung wird die Struktur der R-Phase stabilisiert. Die Struktur der M_1 -Phase bleibt trotz Dotierung erhalten.

Der Einfluss der Dotierung auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften wird ebenfalls betrachtet. Die dotierten R-Oberflächen sind metallisch. Die Bandlücke der Oberflächen der M_1 -Phase werden durch die Dotierung zu ungefähr 0.4 eV reduziert.

Die Spindichte des Mo-Atoms ist nahe 0 und die Spinpopulationen der umliegenden V-Atome sind größer als 1.0 in der $M_1(011)$ -Oberfläche. Mo-Atome liegen daher in dieser Oberfläche in einem Mo^{+VI} -Oxidationszustand vor und die umliegenden V-Atome werden zu V^{+III} reduziert. Dieses Ergebnis wird von experimentellen Daten bestätigt [125, 148]. Die V- und Mo-Spindichten in der $R(110)$ -Oberfläche mit Mo in der obersten Schicht sind ungefähr 1.0. Dies bedeutet, dass die Mo-Atome in der R-Oberfläche in einem Mo^{+V} -Oxidationszustand vorliegen. Die V-Atome liegen unverändert als V^{+IV} vor.

Diese Oberflächenmodelle werden im Folgenden für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von VO_2 verwendet.

6 Ausnutzung von Phasenübergängen in der Katalyse: Adsorption von CO auf dotierten VO₂-Polymorphen

Berenike Stahl* und Thomas Bredow*

Eingereicht am 28.02.2022, Akzeptiert am 05.06.2022, Online veröffentlicht am 19.10.2022

Der Artikel wird mit Einverständnis der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix C wieder veröffentlicht.

Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Adsorption of CO on doped VO₂-Polymorphs, ChemPhysChem
ChemPhysChem 2022, 23, e202200131. DOI: 10.1002/cphc.202200131

Copyright 2022 ChemPhysChem published by Wiley-VCH GmbH.

Meine individuellen Beiträge

Ich habe den gesamten Artikel geschrieben und alle darin vorkommenden Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Modelle werden von mir aufgestellt und deren Interpretation von mir ausgearbeitet. Einige beinhaltende Konzepte, Hypothesen und Ideen werden mit Hilfe von Thomas Bredow ausgearbeitet. Thomas Bredow hat außerdem mit Korrekturen des Textes vor der Veröffentlichung beigetragen.

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

Um den Phasenübergang der VO₂-Polymorphe in einem katalytischen Zyklus auszunutzen, sollten die beiden Oberflächen unterschiedliche Eigenschaften bei der Adsorption von Edukt-, Intermediat- oder Produktmolekülen zeigen. Aus diesem Grund wird die Adsorption von CO auf VO₂ untersucht. CO ist ein Produkt der Reduktion von CO₂ und hat einen geringen Rechenaufwand aufgrund der kleinen Größe. Die Oberflächenmodelle der M₁(0 1 1)-Oberfläche und der R(1 1 0)-Oberfläche aus dem vorherigen Kapitel werden untersucht. Diese werden mit vier Schichten angesetzt. Aufgrund von SCF-Konvergenzproblemen wird Hybridfunktional M06 [66] anstelle des zuvor verwendeten sc-PBE0-Funktional genutzt. M06 ergibt vergleichbare Ergebnisse zu sc-PBE0 und ist für eine D3-Korrektur [71, 149] parametrisiert. Die Adsorptionsenergien werden mit der Counterpoise-Korrektur um den BSSE korrigiert. Der Fehler ist vergleichsweise klein (≈ 10 kJ/mol).

Bei der Berechnung der Oberflächen fiel auf, dass die Spinzustände der Oberflächenmodelle, sobald ein CO-Molekül adsorbiert wird, zu unterschiedlichen Lösungen konvergieren. Aus der unterschiedlichen Stabilität der Spinzustände resultiert eine starke Varianz von 50 bis zu 100 kJ/mol der berechneten Adsorptionsenergien. Daher werden verschiedene Spinzustände für die freien Oberflächen und Modelle mit adsorbiertem CO angesetzt, um den magnetischen Grundzustand beider Modelle zu finden. Unterschiedliche ferri-, ferro- und antiferromagnetische Zustände werden modelliert. Hierbei werden auch unterschiedliche Stichwörter der Berechnung des Spinzustandes mit dem Programm CRYSTAL [72, 87] eingesetzt. Die Stichwörter ATOMSPIN, SPINLOC2 und FDOCCUPY werden darauf getestet, welches Stichwort zu den numerisch und energetisch stabilsten Zuständen führt. FDOCCUPY legt die Besetzung der d-Orbitale im ersten SCF-Schritt fest. Dies bewirkt, dass die Systeme zu stabileren Zuständen konvergieren.

Für die unterschiedlichen Spinzustände werden die Adsorptionsenergie, die relative Energie zum energetisch stabilsten Spinzustand und die Spinkontamination berechnet. Für beide Phasen wird ein ferromagnetischer Zustand mit 18 ungepaarten Elektronen als Grundzustand gefunden. Dies ist die höchstmögliche Anzahl von ungepaarten Spins mit V in d^1 -Konfiguration und Mo in d^2 -Konfiguration. Zusätzlich wird der Spinzustand durch Einsatz des FDOCCUPY-Stichwortes [72] stabilisiert. Dieser Spinzustand mit Multiplizität 19 ist Grundzustand für die Oberflächen mit und ohne adsorbiertes CO. Außerdem ist die Spinkontamination am niedrigsten mit einem Wert von ungefähr 0.5 für den ferromagnetischen Zustand. Aufgrund der gebrochenen Symmetrienäherung hat die Spinkontamination der antiferromagnetischen Zustände einen Wert von 8.5 – 9. Im Allgemeinen wird die Spinkontamination durch den Zusatz des Stichwortes FDOCCUPY reduziert. Die Adsorptionsenergie der antiferromagnetischen Zustände der beiden Phasen variieren um die 30 kJ/mol mit und ohne FDOCCUPY. Die Adsorptionsenergie des ferromagnetischen Grundzustandes mit FDOCCUPY ist -23 kJ/mol für die R-Oberfläche und -49 kJ/mol für die M₁-Oberfläche. Der magnetische Grundzustand ist daher wichtig für die Berechnung von Eigenschaften von offenschaligen Oberflächen.

Die Einstellung für den magnetischen Grundzustand wird nun genutzt werden, um die stabilste Adsorbatposition von CO auf der Oberfläche zu finden. Die Position von CO vertikal mit dem C-Atom auf die Oberfläche zeigend wird als die stabilste Position berechnet. Auf der R-Oberfläche ist die Adsorption auf dem Mo-Atom mit -50 kJ/mol stabiler im Vergleich zu -23 kJ/mol auf dem V-atom. Auf der M₁-Oberfläche ist die Adsorption auf dem Mo-Atom mit -43 kJ/mol und dem V-Atom mit -49 kJ/mol

ungefähr gleich stabil.

Besonders für die R-Oberfläche zeigt sich jedoch in den Spinpopulationen ein erheblicher Unterschied zwischen der Oberfläche mit adsorbiertem CO und der freien Oberfläche. Um die Adsorptionsenergie verlässlicher zu berechnen, muss daher ein anderes Verfahren benutzt werden. Einzelpunktrechnungen werden ausgehend von der optimierten stabilsten Position des CO-Moleküls ausgeführt. Die Entfernung des CO-Moleküls wird dabei schrittweise erhöht. Die Spindichten in den Oberflächen sind mit diesem Verfahren gleichbleibend. Die Adsorptionsenergien der R-Oberfläche werden nun berechnet mit dem Ergebnis -46 kJ/mol auf dem V-Atom und -43 kJ/mol auf dem Mo-Atom. Auf der M_1 -Oberfläche ergeben sich die Adsorptionsenergien von -56 kJ/mol auf dem V-Atom und -52 kJ/mol auf dem Mo-Atom.

Um den Einfluss der Eindeterminantennäherung auf die berechneten Adsorptionsenergien zu bestimmen, werden NEVPT2-Rechnungen mit dem Programm `Orca` [150, 151] durchgeführt. Diese werden auf eingebetteten Cluster-Modellen berechnet und haben den Vorteil, dass der Spinzustand mit der NEVPT2-Methode korrekt dargestellt wird. Mit einem def2-QZVP-Basissatz [152] ergeben sich Adsorptionsenergien von -76 kJ/mol für die R-Oberfläche und -89 kJ/mol für die M_1 -Oberfläche. Der qualitative Unterschied der Adsorptionsenergien aus den M06-D3 Rechnungen wird bestätigt. Weiterhin geben die NEVPT2-Ergebnisse Aufschluss über die Orbitale, die an der V-CO-Wechselwirkung beteiligt sind. In beiden Phasen wird hauptsächlich das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des V-Atoms besetzt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Oberflächenmodelle mit M06-D3.

Eine Differenz von ≈ 10 kJ/mol in den Adsorptionsenergien ergibt sich zwischen den Oberflächen der beiden Phasen. Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung [153] kann der partielle Gleichgewichtsdruck von CO auf den Oberflächen aus den Adsorptionsenergien berechnet werden. Dieser zeigt, dass der geringe Unterschied von 10 kJ/mol in Adsorptionsenergien in einer katalytischen Reaktion als Energiegewinn ausgenutzt werden kann. Der Energiegewinn kommt durch die erleichterte Desorption des CO-Moleküls auf der Oberfläche zustande.

7 Ausnutzung von Phasenübergängen in der Katalyse: Reaktion von CO₂ und H₂ auf dotierten VO₂-Polymorphen

Berenike Stahl* und Thomas Bredow *

Eingereicht am 27.07.2023

Der Artikel wird mit Einverständnis der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix D wieder veröffentlicht. Der Artikel wurde zur Veröffentlichung eingereicht.

Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Reaction of CO₂ and H₂ on doped VO₂-Polymorphs, J. Phys: Condens. Matter 2023. akzeptiert zur Publikation. DOI: 10.1088/1361-648X/ad199d
Copyright 2023 Journal of Physics: Condensed Matter published by IOP Publishing.

Meine individuellen Beiträge

Ich habe den gesamten Artikel geschrieben und alle darin vorkommenden Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Modelle werden von mir aufgestellt und deren Interpretation von mir ausgearbeitet. Einige beinhaltende Konzepte, Hypothesen und Ideen werden mit Hilfe von Thomas Bredow ausgearbeitet. Thomas Bredow hat außerdem mit Korrekturen des Textes vor der Veröffentlichung beigetragen.

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

Nachdem im vorherigen Kapitel gezeigt wird, dass die Oberflächen der beiden VO₂-Phasen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften besitzen, werden nun Reaktionen auf den jeweiligen Oberflächen modelliert. Als Beispielreaktion wird die Reduktion von CO₂ mit H₂ gewählt. Hierbei werden zwei mögliche Reaktionspfade betrachtet, die direkte Reaktion zu Ameisensäure HCOOH und die direkte sowie schrittweise Reaktion zu H₂CO. Der Fokus liegt hierbei auf der generellen Machbarkeit und die Reaktionen fungieren als Modellreaktionen zur Minimierung des Rechen- und Modellierungsaufwandes. Die in den vorherigen Kapiteln erarbeiteten dotierten Oberflächenmodelle werden mit den Einstellungen für den stabilsten ferromagnetischen Zustand für Berechnung der Adsorptionsenergien der Edukte (CO₂, H₂), der Zwischenprodukte (CO, H₂O) und der Produkte (H₂CO, HCOOH) eingesetzt. Die stabilsten Adsorptionspositionen werden durch Optimierung verschiedener Startkonfigurationen bestimmt. Die Adsorptionsenergie auf dem V- oder Mo-Atom der M₁-Oberfläche ist -43 kJ/mol bzw. -40 kJ/mol. Auf der R-Oberfläche konvergiert die Optimierung der Position des CO₂-Moleküls zu einer Lösung. Das CO₂-Molekül ist auf dem Oberflächen-Mo-Atom mit einer Adsorptionsenergie von ≈ -57 kJ/mol adsorbiert. H₂CO ist 15 bis 25 kJ/mol stärker auf der M₁-Oberfläche als auf der R-Oberfläche adsorbiert. HCOOH ist hingegen 21 bis 39 kJ/mol stärker auf der R-Oberfläche adsorbiert als auf der M₁-Oberfläche. Die Adsorptionsenergie von H₂O ist auf beiden Oberflächen zwischen ungefähr -70 kJ/mol und -80 kJ/mol.

Um die Adsorption auf den beiden Oberflächen näher zu untersuchen, werden die Oberflächenorbitale betrachtet. Die Oberflächenorbitale beider Phasen werden von d-Orbitalen dominiert. Die höchsten besetzten Kristallorbitale (engl. Highest Occupied Crystal Orbital, HOCO) der freien Oberfläche werden insbesondere von den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen der V- und Mo-Atome dominiert. Zusätzlich werden die projizierten Zustandsdichten (pDOS) der Oberflächenmodelle mit Adsorbatmolekülen berechnet. Die pDOS zeigen, dass die Bindungen der Adsorbate von relativ schwachen π -Bindungen dominiert werden. Die Wechselwirkungen der Moleküle mit der Oberfläche sind hauptsächlich elektrostatisch und die Physisorption ist vorherrschend. Das HOCO auf der M₁-Oberfläche zeigt eine stärkere Lokalisierung an den Oberflächenatomen. Dies erklärt die geringeren Bindungslängen im Vergleich zur R-Phase.

Neben der Adsorption von H₂ wird die Adsorption von dissoziierten Wasserstoff betrachtet. Hierdurch können mögliche Reaktionspfade der Wasserstoffaktivierung ermittelt werden. H₂ ist mit einer Adsorptionsenergie von -10 bis zu -20 kJ/mol nur schwach auf der M₁-Oberfläche adsorbiert. Mit ≈ -40 kJ/mol ist H₂ auf der R-Oberfläche stärker adsorbiert. Die Adsorption von dissoziiertem Wasserstoff auf den verbrückenden O-Atomen der Oberfläche ist stark exotherm mit Adsorptionsenergien größer als -150 kJ/mol. Die Adsorption von Hydriden auf den Übergangsmetallen der Oberfläche ist dagegen ungünstig mit positiven Adsorptionsenergien. Nur auf dem Mo-Atom der M₁-Oberfläche ist ein Reaktionsweg über Hydridaktivierung plausibel, da sich die Adsorptionsenergie zu -10 kJ/mol ergibt. Die Hydridaktivierung ist aufgrund der relativ niedrigen Adsorptionsenergie im Vergleich zu den anderen Molekülen jedoch unwahrscheinlich. Die hohe Stabilität der O-H-Bindung der verbrückenden O-Atome bedeutet, dass die Reaktion der Hydridatome mit den adsorbierten Molekülen im Allgemeinen ungünstig ist. Daher wird der Eley-Rideal-Mechanismus [154] für die untersuchten Reaktionspfade angenommen, der einem Angriff des H₂-Moleküls aus der Gasphase entspricht.

Im nächsten Schritt werden nun die Reaktionsenergien ΔE_R berechnet. Hierfür werden die Adsorptionen

von CO und H₂ sowie H₂CO und H₂O auf den Oberflächen berechnet. Die Reaktion von CO₂ + H₂ → CO + H₂O ist energetisch ungünstig auf der R-Oberfläche mit $\Delta E_R = 0$ kJ/mol bzw. $\Delta E_R = 6$ kJ/mol auf dem Mo- und V-Atom. Auf der M₁-Oberfläche ist die Reaktion jedoch günstig mit -36 kJ/mol auf V und -21 kJ/mol auf Mo.

Die Reaktionsenergien der Reduktion von CO₂ zu H₂CO wird über die schrittweise Reduktion zu CO und den direkten Reaktionsweg berechnet. Insgesamt sind die Reaktionsenergien auf beiden Phasen negativ. Die Reaktionsenergien auf dem V-Atom der M₁- und R-Oberflächen sind ungefähr -87 kJ/mol. Der direkte Reaktionspfad ist auf der R-Oberfläche energetisch günstiger als der Reaktionspfad über CO. Auf der M₁-Oberfläche ist der Reaktionspfad über CO₂ energetisch günstiger.

Die Reaktionsenergien der Reduktion von CO₂ zu HCOOH liegen zwischen -15 kJ/mol und -39 kJ/mol. Im Vergleich zur Reduktion von CO₂ zu H₂CO ist die Reaktion zu HCOOH energetisch günstiger auf dem Mo-Atom der R-Phase und dem V-Atom der M₁-Phase mit -10 bzw. -4 kJ/mol. Insgesamt werden die größten Reaktionsenergien für die Hydrierung zu H₂CO ergeben. Die Reaktion zu HCOOH ist eine mögliche Nebenreaktion.

Im letzten Schritt werden mit der NEB-Methode die Reaktionspfade mit Hilfe des Programmes ASE [82, 155] berechnet. Die Reaktionspfade werden auf der M₁-Oberfläche modelliert, da die Reaktion zu CO auf der R-Oberfläche energetisch ungünstig ist. Die Reaktionsbarrieren werden für die Hydrierung von CO₂ zu CO und die weitere Hydrierung zu H₂CO ergeben. Mit 2.59 eV und 1.83 eV sind die Reaktionsbarrieren beider Reaktionen auf dem V-Atom zu hoch, um in einem realen Prozess möglich zu sein, aber im Vergleich zu den Reaktionsbarrieren in der Gasphase von 5.30 eV und 3.25 eV wird der katalytische Effekt von VO₂ deutlich. Theoretisch kann hieraus ein katalytischer Kreislauf entwickelt werden. Die Hydrierung von CO₂ zu H₂CO würde auf der M₁-Phase stattfinden. Anschließend wird das System über die Übergangstemperatur hinaus erhitzt. Die Adsorptionsenergie der Produkte H₂CO auf dem V-Atom und H₂O auf dem Mo-Atom sind auf der R-Phase um etwa 10 kJ/mol verringert. Dies kann als potenzieller Energiegewinn im Reinigungsprozess des Katalysators gesehen werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird untersucht, ob es möglich ist, den reversiblen Metall-Isolator-Phasenübergang von VO_2 in einem katalytischen Zyklus auszunutzen. Für dieses Ziel wird zunächst eine Methode gesucht, die die Eigenschaften der Festkörpermodelle beider Phasen akkurat darstellen kann. Für den Methodentest werden DFT+U, ein selbstkonsistentes Hybridfunktional und das meta-GGA-Funktional SCAN ausgewählt. Außerdem werden verschiedene magnetische Zustände angesetzt und ihre Auswirkungen auf die Festkörpereigenschaften untersucht. Ein antiferromagnetischer Grundzustand wird mit allen Methoden gefunden. Mit der DFT+U-Methode wird kein U_{eff} -Parameter in Verbindung mit dem Funktional PBE [55] gefunden, welcher die Bandlücke der M_1 -Phase und den metallischen Zustand der R-Phase gleichzeitig darstellen konnte. PBE+U mit dem Literaturwert $U_{eff} = 3.4\text{ eV}$ ist ungeeignet, die VO_2 -Polymorphe zu berechnen. Die V-V-Abstände werden in der M_1 -Phase für offenschalige Zustände falsch als quasi-äquidistant berechnet. Im diamagnetischen Zustand wird die relative Energie der beiden Phasen inkorrekt wiedergegeben. Das Hybridfunktional sc-PBE0 mit 12.7% Fock-Austausch [42, 43, 62] und das meta-GGA-Funktional SCAN [44] geben die Bandlücke der M_1 -Phase und den metallischen Zustand der R-Phase korrekt wieder. Die Alternanz der V-V-Abstände wird mit den beiden Funktionalen unterschätzt. Ebenfalls wird die Stabilität der M_1 -Phase energetisch überschätzt. Insgesamt wird gefunden, dass das Hybridfunktional sc-PBE0 die elektronischen, energetischen und strukturellen Eigenschaften der VO_2 -Polymorphe am genauesten wiedergibt.

Der Mechanismus des Phasenüberganges ist ein viel diskutiertes Thema. Daher wird der Reaktionspfad des Phasenüberganges mit der DRC-Methode berechnet, wobei keine Energiebarriere gefunden wird. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die R-Phase eine dynamische stabilisierte Phase ist.

Um die katalytischen Eigenschaften der VO_2 -Polymorphe zu untersuchen, werden im nächsten Schritt zunächst Oberflächenmodelle mit sc-PBE0 berechnet. Die (011)-, (001)-, (010)- und (100)-Oberflächen der M_1 -Phase und die symmetrie-äquivalenten (110)-, (100)-, (010)- und (001)-Oberflächen der R-Phase werden untersucht. Die Oberflächenmodelle werden mit der Anzahl der Schichten in Bezug auf die Oberflächenenergie konvergiert. Beide Oberflächen zeigen eine Ungerade-Gerade-Oszillation analog zu TiO_2 . Die (011)-Oberfläche der M_1 -Phase wird als die stabilste Oberfläche gefunden. Die Oberflächen der R-Phase zeigten keine Konvergenz aufgrund einer partiellen Rekonstruktion zur M_1 -Phase. Die Übergangstemperatur kann über den Anteil von dotiertem Molybdän eingestellt werden. Daher werden die Oberflächen mit Molybdän dotiert, um die R-Phase zu stabilisieren. Molybdän wird in drei verschiedenen Positionen in den Oberflächen eingebaut. Die energetisch günstigste Position des Mo-Atoms ist in der obersten Schicht beider Oberflächen. Die Strukturen beider Phasen bleiben durch die Dotierung mit Molybdän erhalten. Die Oberflächenmodelle können mit vier Schichten als konvergiert angesehen werden. Die Bandlücke der M_1 -Oberfläche wird durch die Dotierung reduziert. Zusätzlich wird gefunden, dass Mo in der Oberfläche der M_1 -Phase im Oxidationszustand +VI vorliegt und die umliegenden V-Atome zu einem $\text{V}^{+\text{III}}$ -Oxidationszustand reduziert werden. In der Oberfläche der R-Phase liegen die Mo-Atome im Oxidationszustand +IV vor.

Die VO_2 -Polymorphe sollten unterschiedliche Adsorptionseigenschaften besitzen, damit der Phasenüber-

gang innerhalb einer Katalyse genutzt werden kann. Daher werden nun die dotierten Oberflächenmodelle beider Phasen auf ihre Adsorptionseigenschaften untersucht. Hierfür wird CO auf der (1 1 0)- und (0 1 1)-Oberfläche der R- und M₁-Phase adsorbiert. Die Modelle werden hierbei mit dem Hybridfunktional M06 [66] und der D3-Korrektur [71, 149] berechnet. Ein Verfahren wird entwickelt, um verlässliche Adsorptionsenergien auf offenschaligen Oberflächen zu berechnen. Es wird gefunden, dass die Adsorptionsenergie stark abhängig von dem Spinzustand der Oberfläche ist. Ein Grundzustand mit der Multiplizität von 19 wird für die Oberflächen beider Phasen gefunden, welcher ebenfalls die geringste Spinkontamination zeigte. Die stabilste Adsorptionsposition von CO wird ermittelt. Um den Spinzustand der Oberflächenmodelle mit und ohne Adsorbat konstant zu halten, wird die Entfernung des CO-Moleküls zur Oberfläche schrittweise erhöht. Die berechneten Adsorptionsenergien zeigten nur geringe Unterschiede zwischen den Oberflächen-V- und -Mo-Atom. Das Molekül ist stärker auf der Oberfläche der M₁-Phase adsorbiert als auf der R-Phase. Die Ergebnisse werden von NEVPT2/def2-QZVP-Ergebnissen bestätigt. Die Differenz der Adsorptionsenergien von ≈ 10 kJ/mol könnte in einem katalytischen Prozess als Energiegewinn ausgenutzt werden.

Im letzten Schritt wird die Hydrierung von CO₂ auf den Oberflächen als Beispielreaktion für die Ausnutzung des Phasenübergangs in einer Katalyse betrachtet. Zunächst werden die Adsorptionsenergien der Edukte CO₂ und H₂ sowie die Produkte H₂CO, HCOOH, H₂O und CO berechnet. Die beiden Oberflächen zeigen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften. H₂CO ist zum Beispiel stärker auf der M₁-Oberfläche adsorbiert als auf der R-Oberfläche. HCOOH ist hingegen stärker auf der R-Oberfläche adsorbiert. CO₂ und H₂ sind auch stärker auf der R-Oberfläche adsorbiert als auf der M₁-Oberfläche. Das HOCO beider Oberflächen wird berechnet sowie die pDOS der Adsorptionsmodelle. Aus diesen Berechnungen konnte gefolgert werden, dass die Wechselwirkungen der Moleküle mit den Oberflächen vorherrschend mit den V- und Mo-d-Orbitalen sind. Die Bindungen der Adsorbate sind von π -Bindungen dominiert. Elektrostatische Wechselwirkung und Physisorption sind vorherrschend. Die Adsorption von dissoziiertem Wasserstoff wird betrachtet, um den Angriffsweg von H₂ in der Reaktion ausfindig zu machen. Hierbei wird gefunden, dass die Reaktion über Wasserstoff aus der Gasphase stattfindet, da die Bindung vom Hydrid zu den Übergangsmetallen energetisch ungünstig ist. Die Reaktionsenergien der Hydrierung von CO₂ zu CO und H₂O sowie die weitere Hydrierung zu H₂CO werden betrachtet. Die Hydrierung von CO₂ zu CO ist energetisch ungünstig auf der Oberfläche der R-Phase. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion auf der Oberfläche der M₁-Phase energetisch begünstigt. Daher wird die Reaktion auf der M₁-Oberfläche weiter untersucht. Die Reaktion zu H₂CO ist auf beiden Oberflächen begünstigt. Außerdem wird die Reaktion zu HCOOH berechnet und wird von CO₂ zu HCOOH als mögliche Nebenreaktion gefunden. Reaktionspfade werden mit der NEB-Methode für die Reaktionen CO₂ + H₂ \longrightarrow CO + H₂O und CO + H₂ \longrightarrow H₂CO auf der M₁(0 1 1)-Oberfläche berechnet und mit Gasphasen-Berechnungen verglichen. Katalytische Aktivität von VO₂ wird gefunden, da Reaktionsbarrieren im Vergleich zur Gasphase erheblich reduziert werden. Auf Grund dieser Ergebnisse konnte ein katalytischer Kreislauf vorgeschlagen werden. Die Reaktionen von CO₂ zu H₂CO findet auf der M₁-Phase statt. Danach wird die Temperatur erhöht und die Übergangstemperatur zur R-Phase überschritten. H₂CO desorbiert und die Oberfläche wird gereinigt, da die Adsorptionsenergie von H₂CO niedriger auf der R-Phase ist. Dann wird die Temperatur

wieder erniedrigt und die Reaktion kann auf der M_1 -Phase erneut stattfinden. Zusammenfassend wird in dieser Arbeit gezeigt, dass der Phasenübergang von VO_2 effektiv in einem katalytischen Zyklus ausgenutzt werden könnte.

Jedoch sind weitere Studien notwendig, um die katalytische Aktivität von VO_2 zu optimieren. Die katalytische Aktivität könnte von Oberflächenrekonstruktion beeinflusst werden. Eine Oberflächenrekonstruktion der R-Phase ist bereits bekannt [156]. Diese wird in dieser Arbeit nicht betrachtet. Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften von VO_2 zu beeinflussen, ist der Einsatz von anderen Dotierelementen. Besonders die Dotierung mit Cr, Ni und Co sind von Interesse für die Veränderung der katalytischen Eigenschaften von VO_2 . Ebenfalls sollte der Einfluss von Sauerstofflücken auf die Eigenschaften der Phasen untersucht werden. Die Einführung von Sauerstofflücken können die Katalyse von Reduktionen begünstigen.

Des Weiteren können andere Stoffe auf die Möglichkeit, ihren Phasenübergang in einer katalytischen Reaktion auszunutzen, untersucht werden. Kandidaten für die Ausnutzungen der Phasenübergänge sind weitere Materialien mit Peierls-Übergang. $CuGeO_3$ zeigt einen Peierls-Übergang [157] und wird $CuGeO_3$ in einer Elektrokatalyse aktiv für die Wasserspaltung gefunden [158]. NbO_2 zeigt eine Phasenübergang bei hohen Temperatur von 1000 – 1100 K [159], was es attraktiv für katalytische Reaktion bei höheren Temperaturen machen könnte. In einer Elektrokatalyse wird es aktiv für N_2 -Fixierung gefunden [160]. $TiOCl$, $TiOBr$ und $TiPO_4$ zeigen einen Peierls-Übergang [161–163], aber werden noch nicht auf katalytische Eigenschaften untersucht.

Eine weitere Möglichkeit ist, Phasenübergänge mit anderen temperaturabhängigen Eigenschaften auszunutzen. Vielversprechende Kandidaten für diesen Ansatz sind Ferroelektrika. In diesen Stoffen geht eine strukturelle Veränderung unterhalb einer bestimmten Temperatur mit einer spontanen Polarisierung einher [164]. Der Einfluss der Polarisierung auf die chemische Aktivität kann in katalytischen Reaktionen ausgenutzt werden [165]. Zusammen mit der Reversibilität des Phasenübergangs könnte dies die Kontrolle des Reaktionspfades und somit selektive katalytische Reaktionen ermöglichen.

Literatur

- [1] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman, *Chem. Phys.* **136**, 074103 (2012).
- [2] S. Streltsov and D. I. Khomskii, **60**, 1121 (2017).
- [3] B. D. Patterson, ed., *Ultrafast Phenomena at the Nanoscale: Science opportunities at the SwissFEL X-ray Laser* (Pauf Scherer Institut, SwissFEL Science Case, 2009).
- [4] C. Nikendei, T. J. Bugaj, F. Nikendei, S. J. Köhl, and M. Köhl, *Z. Evidenz Fortbild. Qual. Gesundheitswes.* **156-157**, 59 (2020).
- [5] B. für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWi), *Energieeffizienz in zahlen: Entwicklungen und trends in deutschland 2021* (2022).
- [6] Presse Mitteilung des Statischen Bundesamt vom 09.03.2023, (2023), URL https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2023/03/PD23_090_43312.html.
- [7] U. Bundesamt, treibhausgas-Emissionen in Deutschland, (2023), URL <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland#emissionsentwicklung>.
- [8] K. N. Konsum, infografik zum Kohlenstoffdioxid-Fußabdruck pro Kopf in Deutschland, (2023), URL <https://www.bmuv.de/media/kohlenstoffdioxid-fussabdruck-pro-kopf-in-deutschland>.
- [9] A. Energiewende, *Klimaneutrale industrie: Schlüsseltechnologien und politikoptionen für stahl, chemie und zement* (2019).
- [10] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, and A. J. Vorholt, *Heterogene Katalyse* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016), pp. 147–159.
- [11] R. W. Haid, R. M. Kluge, T. O. Schmidt, and A. S. Bandarenka, *Chem. Catal.* **2**, 657 (2022).
- [12] C. D. Griego, A. M. Maldonado, L. Zhao, B. Zulueta, B. M. Gentry, E. Lipsman, T. H. Choi, and J. A. Keith, *J. Phys. Chem. C* **125**, 6495 (2021).
- [13] A. Bagger, O. Christensen, V. Ivaništšev, and J. Rossmeisl, *ACS Catal.* **12**, 2561 (2022).
- [14] M. D. Porosoff, B. Yan, and J. G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **9**, 62 (2016).
- [15] H. Liu, J. Xia, N. Zhang, H. Cheng, W. Bi, X. Zu, W. S. Chu, H. Wu, C. Wu, and Y. Xie, *Nat. Catal.* **4**, 202 (2021).
- [16] Q.-Y. Fan, J.-J. Sun, F. Wang, and J. Cheng, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 7954 (2020).
- [17] F. Yu, K. Deng, M. Du, W. Wang, F. Liu, and D. Liang, *Carbon Capture Sci. Technol.* **6**, 100081 (2023).

-
- [18] J.-D. Grunwaldt, A. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, and B. Clausen, *J. Catal.* **194**, 452 (2000).
- [19] G. Ertl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 3524 (2008).
- [20] K. F. Kalz, R. Kraehnert, M. Dvoyashkin, R. Dittmeyer, R. Gläser, U. Krewer, K. Reuter, and J.-D. Grunwaldt, *ChemCatChem* **9**, 17 (2017).
- [21] F. F. Tao and P. A. Crozier, *Chem. Rev.* **116**, 3487 (2016).
- [22] J.-J. Sun, Q.-Y. Fan, X. Jin, J.-L. Liu, T.-T. Liu, B. Ren, and J. Cheng, *Chem. Phys.* **156** (2022).
- [23] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, and R. Aris, *J. Chem. Phys.* **93**, 8306 (1990).
- [24] M. A. Newton, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2644 (2008).
- [25] L. Sandoval-Diaz, M. Plodinec, D. Ivanov, S. Poitel, A. Hammud, H. C. Nerl, R. Schlögl, and T. Lunkenbein, *J. Energy Chem.* **50**, 178 (2020), ISSN 2095-4956.
- [26] K. Kim, S. Joo, R. Huang, H. J. Kim, G. Kim, and J. W. Han, *Energy Environ. Sci.* **14**, 873 (2021).
- [27] J. Hou, M. Yang, and J. Zhang, *Nanoscale* **12**, 6900 (2020).
- [28] Y. Mnyukh, *Am. J. Condens. Matter Phys.* **3**, 25 (2013).
- [29] P. Hu, P. Hu, T. D. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, and Y. Long, *Chem. Rev.* **123**, 4353 (2023).
- [30] H. Futaki and M. Aoki, *Japanese J. Appl. Phys.* **8**, 1008 (1969).
- [31] B. Fisher and L. Patlagan, *Mater.* **10** (2017).
- [32] V. A. Klimov, I. O. Timofeeva, S. D. Khanin, E. B. Shadrin, A. V. Ilinskii, and F. Silva-Andrade, *Tech. Phys.* **47**, 1134 (2002).
- [33] A. Moatti, R. Sachan, J. Prater, and J. Narayan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 24298 (2017).
- [34] S. Ha, Y. Zhou, A. Duwel, D. White, and S. Ramanathan, *IEEE Microw. Mag.* **15**, 32 (2014).
- [35] K. Chen, N. Liu, M. Zhang, and D. Wang, *Appl. Catal. A: Env.* **212**, 32 (2017).
- [36] E. V. Kondratenko, O. Ovsitser, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, and U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* **319**, 98 (2007).
- [37] M. C. Casey and D. E. Cliffler, *Anal. Chem.* **87**, 334 (2015).
- [38] I. Kylänpää, J. Balachandran, P. Ganesh, O. Heinonen, P. R. C. Kent, and J. T. Krogel, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 065408 (2017).
- [39] M. S. Laad, L. Craco, and E. Müller-Hartmann, *Phys. Rev. B* **73**, 195120 (2006).

-
- [40] A. Liebsch, H. Ishida, and G. Bihlmayer, *Phys. Rev. B* **71**, 085109 (2005).
- [41] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [42] A. Erba, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 314001 (2017).
- [43] C. Adamo and V. Barone, *Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [44] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
- [45] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, 2007), 2nd ed.
- [46] A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, Inc., 1989), 2nd ed.
- [47] L. Kantorovich, *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction* (Kluwer Academic Publishers, 2004), 1st ed.
- [48] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P. R. Moreira, and J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7860 (1997).
- [49] L. Noodleman and D. A. Case (Academic Press, 1992), vol. 38 of *Advances in Inorg. Chem.*, pp. 423–470.
- [50] P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981).
- [51] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys.* **114**, 10252 (2001).
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [53] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [55] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [56] Y.-C. Wang, Z.-H. Chen, and H. Jiang, *Chem. Phys.* **144**, 144106 (2016).
- [57] J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 045121 (2007).
- [58] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [59] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawar, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [60] Y. Meng, X.-W. Liu, C.-F. Huo, W.-P. Guo, D.-B. Cao, Q. Peng, A. Dearden, X. Gonze, Y. Yang, J. Wang, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 5132 (2016).
- [61] F. Tran, J. Schweifer, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, *Phys. Rev. B* **77**, 085123 (2008).

-
- [62] B. Stahl and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **41**, 258 (2020).
- [63] Y.-C. Wang and H. Jiang, *Chem. Phys.* **150**, 154116 (2019).
- [64] M. Shishkin and H. Sato, *Phys. Rev. B* **93**, 085135 (2016).
- [65] A. D. Becke, *Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [66] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [67] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- [68] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [69] M. Haasler, T. M. Maier, R. Grotjahn, S. Gückel, A. V. Arbuznikov, and M. Kaupp, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 5645 (2020).
- [70] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **29**, 1450 (2008).
- [71] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *Chem. Phys.* **132** (2010).
- [72] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, S. Casassa, et al., *CRYSTAL17 User's Manual*, University of Torino, Torino (2017).
- [73] W. Hujo and S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3866 (2011).
- [74] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, and S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **147**, 034112 (2017).
- [75] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, and S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **150**, 154122 (2019).
- [76] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert, and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 8499 (2020).
- [77] CRYSTAL-Homepage, (28.4.2023), URL https://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=ts&tf=tutorial-ts_crystal.
- [78] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, *Chem. Phys.* **128**, 134106 (2008).
- [79] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, *Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths, in Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, Ed. S. D. Schwartz, 269-300 (Kluwer Academic Publishers, 2000).
- [80] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, *Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions, in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, Ed. B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker, 385 (World Scientific, 1998).
- [81] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).

-
- [82] ASE-Homepage, (28.4.2023), URL <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/ase/neb.html>.
- [83] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, 2013), 15th ed.
- [84] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials* (Wiley-VCH, 2005), 1st ed.
- [85] B. C. R. Dovesi, R. Orlando, and V. R. S. C. Roetti, *Rev. Comp. Chem.* **21**, 1 (2005).
- [86] Prof. Dr. Thomas Bredow *Quantenchemische Modellierung von Festkörpern und Oberflächen*, Lecture Notes, WS 2013/2014.
- [87] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Cassassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1360 (2018).
- [88] Prof. Dr. Thomas Bredow *Crystalline Solids and Surfaces*, Lecture Notes, WS 2017/2018.
- [89] G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Mater. Science* **6**, 15 (1996).
- [90] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [91] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [92] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [93] F. I. Vilesov, B. L. Kurbatov, and A. N. Terenin, *Soviet Phys. Dokl.* **6**, 490 (1961).
- [94] D. W. Turner and M. I. A. Jobory, *Chem. Phys.* **37**, 3007 (1962).
- [95] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **105**, 1676 (1957).
- [96] R. Dronskowski and P. E. Bloechl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
- [97] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **34**, 2557 (2016).
- [98] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **37**, 1030 (2016).
- [99] S. Hunklinger, *Festkörper-Physik* (De Gruyter, 2014), 5th ed.
- [100] Georg Kresse and Martijn Marsman and Jürgen Furthmüller, *The VASP Manual Wiki*, Computational Materials Physics, Faculty of Physics, Universität Wien ,(accessed: Oct. 2018), URL http://cms.mpi.univie.ac.at/wiki/index.php/CRPA_of_SrVO3.
- [101] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*, Computational Mater. Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Wien, Austria (2018).
- [102] H. Liu, J. Xia, N. Zhang, H. Cheng, W. Bi, X. Zu, W. Chu, H. Wu, and C. Wu, *Nat. Catal.* **4**, 202 (2021).

-
- [103] J. Cao, A. Rinaldi, M. Plodinec, X. Huang, E. Kudrenko, A. Hammud, S. Hieke, S. Beeg, L. Gregoratti, C. Colbea, et al., *Nat. Comm.* **11**, 3554 (2020).
- [104] U. Müller, *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry* (Oxford University Press, 2013).
- [105] A. Berti, C. Giorgi, and E. Vuk, *Acta Appl. Math.* **132**, 73 (2014).
- [106] U. Müller and H. Bärnighausen, *Symmetry Relationships Between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*, International Union of Crystal (Oxford University Press, 2017).
- [107] F. Gebhard, *The mott metal-insulator transition : models and methods* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997).
- [108] K. Du, J. Calautit, Z. Wang, Y. Wu, and H. Liu, *Appl. Energy* **220**, 242 (2018).
- [109] C. Lampe-Önnerud and J. O. Thomas, *Eur. j. solid state inorg. chem.* **32**, 293 (1995).
- [110] A. Akroune, J. Claverie, A. Tazairt, G. Villeneuve, and A. Casalot, *Phys. Status Solidi A* **89**, 271 (1985).
- [111] W. Brückner, W. Moldenhauer, H. Wich, E. Wolf, H. Oppermann, U. Gerlach, and W. Reichelt, *Phys. Status Solidi A* **29**, 63 (1975).
- [112] T. Koethe, Z. Hu, M. Haverkort, C. Schüßler Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 116402 (2006).
- [113] S. K. Misra, S. I. Andronenko, and R. Andronenko, *Phys. Rev. B* **57**, 8203 (1998).
- [114] F. Chudnovskii and G. Stefanovich, *J. Solid State Chem.* **98**, 137 (1992).
- [115] F. Pintchovski, W. Glaunsinger, and A. Navrotsky, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 941 (1978).
- [116] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- [117] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan, *J. Appl. Phys.* **110**, 023707 (2011).
- [118] M. Warwick, I. Ridley, and R. Binions, *Open J. Energy Effic.* **2**, 75 (2013).
- [119] H. Zheng and L. K. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 176401 (2015).
- [120] S. Kim, K. Kim, C.-J. Kang, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **87**, 195106 (2013).
- [121] J. D. Budai, J. Hong, M. E. Manley, E. D. Specht, C. W. Li, J. Z. Tischler, D. L. Abernathy, A. H. Said, B. M. Leu, L. A. Boatner, et al., *Nature* **515**, 535 (2014).
- [122] J.-S. Im, G. Anoop, M. K. Sohn, D. J. Kang, S. Y. Jeong, S. Lee, and J. Y. Jo, *Curr. Appl. Phys.* **18**, 652 (2018), URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156717391830083X>.

-
- [123] A. O. Suleiman, S. Mansouri, J. Margot, and M. Chaker, *Appl. Surf. Sci.* **571**, 151267 (2022).
- [124] C. Ji, Z. Wu, L. Lu, X. Wu, J. Wang, X. Liu, H. Zhou, Z. Huang, J. Gou, and Y. Jiang, *J. Mater. Chem. C* **6**, 6502 (2018).
- [125] Y. Dang, D. Wang, X. Zhang, L. Ren, B. Li, and J. Liu, *Inorg. Nano-Met. Chem.* **49**, 120 (2019).
- [126] Y. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, C. Huang, Y. Zhong, and Y. Deng, *Mater. Lett.* **92**, 61 (2013).
- [127] Y. Zhang, W. Li, M. Fan, F. Zhang, J. Zhang, X. Liu, H. Zhang, C. Huang, and H. Li, *J. Alloys Compd.* **544**, 30 (2012).
- [128] R. R. Langeslay, D. M. Kaphan, C. L. Marshall, P. C. Stair, A. P. Sattelberger, and M. Delferro, *Chem. Rev.* **119**, 2128 (2019).
- [129] J. D. Budai, J. Hong, M. E. Manley, E. D. Specht, C. W. Li, J. Z. Tischler, D. L. Abernathy, A. H. Said, B. M. Leu, L. A. Boatner, et al., *Nat.* **515**, 535 (2014).
- [130] S. Kim, K. Kim, C.-J. Kang, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **87**, 195106 (2013).
- [131] Y. Cui, B. Liu, L. Chen, H. Luo, and Y. Gao, *AIP Adv.* **6**, 105301 (2016).
- [132] L. Chen, X. Wang, S. Shi, Y. Cui, H. Luo, and Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **367**, 507 (2016).
- [133] J. Zhang, H. He, Y. Xie, and B. Pan, *Chem. Phys.* **138**, 114705 (2013).
- [134] Y. Cui, S. Shi, L. Chen, H. Luo, and Y. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20998 (2015).
- [135] D. c. v. Plašienka, R. Martoňák, and M. C. Newton, *Phys. Rev. B* **96**, 054111 (2017).
- [136] Y. Cui, K. Yang, B. Wang, J. Feng, B. Liu, G. Yang, and Y. Gao, *Ceram. Int.* **44**, 20814 (2018).
- [137] J. Laun, D. Vilela Oliveira, and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **39**, 1285 (2018).
- [138] E. Ruiz, M. Lluell, and P. Alemany, *J. Solid State Chem.* **176**, 400 (2003).
- [139] E. Heifets, E. A. Kotomin, A. A. Bagaturyants, and J. Maier, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2847 (2015).
- [140] E. Goering, M. Schramme, O. Müller, R. Barth, H. Paulin, M. Klemm, M. L. denBoer, and S. Horn, *Phys. Rev. B* **55**, 4225 (1997).
- [141] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudiksen, and H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 498 (2005).
- [142] T. A. Mellan and R. Grau-Crespo, *Chem. Phys.* **137**, 154706 (2012).
- [143] L. Chen, Y. Cui, S. Shi, H. Luo, and Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **450**, 318 (2018).
- [144] L. Chen, X. Wang, S. Shi, Y. Cui, H. Luo, and Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **367**, 507 (2016).
- [145] A. Haras, M. Witko, D. Salahub, K. Hermann, and R. Tokarz, *Surf. Sci.* **491**, 77 (2001).

-
- [146] K. Hermann, A. Chakrabarti, A. Haras, M. Witko, and B. Tepper, *phys. stat. sol. A* **187**, 137 (2001).
- [147] M. Alfredsson, F. Corá, D. P. Dobson, J. Davy, J. P. Brodholt, S. C. Parker, and G. D. Price, *Surf. Sci.* **601**, 4793 (2007).
- [148] S.-J. Liu, H.-W. Fang, Y.-T. Su, and J.-H. Hsieh, *Japanese J. Appl. Phys.* **53**, 063201 (2014).
- [149] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32** (2011).
- [150] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [151] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327 (2018).
- [152] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [153] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry (8th ed.)* (W. H. Freeman., 2006).
- [154] W. Reschetilowski and W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse* pp. 109–135 (2015).
- [155] A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dulak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 273002 (2017).
- [156] M. Wagner, J. Planer, B. S. J. Heller, J. Langer, A. Limbeck, L. A. Boatner, H.-P. Steinrück, J. Redinger, F. Maier, F. Mittendorfer, et al., *Phys. Rev. Mater.* **5**, 125001 (2021).
- [157] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, and H. Obara, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4059 (1993).
- [158] Y. Xiao, B. Li, L. Qin, H. Lin, Q. Li, M. Nie, Y. Li, and B. Liao, *Catal. Commun.* **144**, 106075 (2020).
- [159] J. L. Andrews, D. A. Santos, M. Meyyappan, R. S. Williams, and S. Banerjee, *Trends Chem.* **1**, 711 (2019).
- [160] L. Huang, J. Wu, P. Han, A. M. Al-Enizi, T. M. Almutairi, L. Zhang, and G. Zheng, *Small Methods* **3**, 1800386 (2019).
- [161] M. Shaz, S. van Smaalen, L. Palatinus, M. Hoinkis, M. Klemm, S. Horn, and R. Claessen, *Phys. Rev. B* **71**, 100405 (2005).
- [162] S. van Smaalen, L. Palatinus, and A. Schönleber, *Phys. Rev. B* **72**, 020105 (2005).
- [163] C. Lee, H.-J. Koo, T. Park, W.-J. Son, J. H. Shim, and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **61**, 3843 (2022).
- [164] R. Gross, A. Marx, D. Einzel, and S. Geprägs, *Festkörperphysik* (De Gruyter, Berlin, Boston, 2018).
- [165] W. Ding, J. Lu, X. Tang, L. Kou, and L. Liu, *ACS Omega* **8**, 6164 (2023).

A Critical Assessment of the DFT+U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties

Berenike Stahl[†] und Thomas Bredow^{*}

Der Artikel wird mit Einverständnis[‡] der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix A wiederveröffentlicht.

Critical Assessment of the DFT + U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties, J. Comput. Chem. 2020, 41, 258–265. DOI: 10.1002/jcc.26096

Copyright 2019 Journal of Computational Chemistry published by Wiley Periodicals, Inc.

„This is the peer reviewed version of the following article: [Stahl, B., Bredow, T.. J. Comput. Chem. 2020, 41, 258–265.], which has been published in final form at [DOI: 10.1002/jcc.26096]. This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Use of Self-Archived Versions. This article may not be enhanced, enriched or otherwise transformed into a derivative work, without express permission from Wiley or by statutory rights under applicable legislation. Copyright notices must not be removed, obscured or modified. The article must be linked to Wiley’s version of record on Wiley Online Library and any embedding, framing or otherwise making available the article or pages thereof by third parties from platforms, services and websites other than Wiley Online Library must be prohibited.“

[†]MPI for chemical energy conversion, Stiftstrasse 34 - 36, Mülheim an der Ruhr, Germany

^{*}Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

[‡]Anfragen zur Genehmigung der Wiederverwendung von Material aus diesem Kapitel sollten an die Wiley-VCH GmbH gerichtet werden.

Critical Assessment of the DFT+U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties

Berenike Stahl*[†] and Thomas Bredow *

May 23, 2023

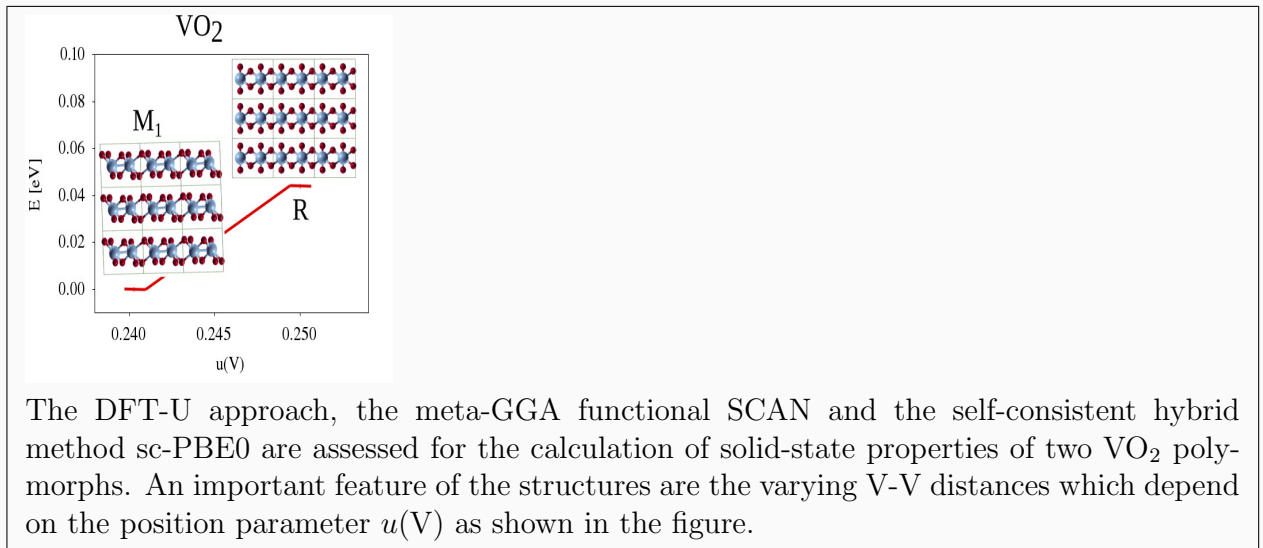
Abstract

In a previous study [B. Stahl, T. Bredow, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, 695, 28–33] we have studied structural, energetic, and electronic properties of two vanadium dioxide VO₂ polymorphs with modified global and range-separated hybrid functionals. Since hybrid methods are computationally demanding, we evaluate the computationally more efficient DFT+U method in the present study. We assessed the widely used Dudarev PBE+U approach with a literature value of the effective Hubbard parameter $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV. We compared the PBE+U results for the two VO₂ polymorphs with our previous results, a self-consistent hybrid functional sc-PBE0, and the *meta*-GGA functional SCAN. It was found that the PBE+U method yields a strongly distorted monoclinic phase, and does not reproduce the metal-to-insulator transition of VO₂ correctly, even with modified values of U_{eff} . On the other hand, sc-PBE0 and SCAN describe the relative stability and the electronic structure of both polymorphs correctly, and also provide reasonable lattice parameters. The functional SCAN yields the optimal balance between computational efficiency and accuracy.

Keywords: Computational Chemistry, Density functional theory, theoretical inorganic chemistry, Vanadium dioxide, Phase transitions, Solid state structures ■

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, Bonn, Germany

[†]MPI for chemical energy conversion, Stiftstrasse 34 - 36, Mülheim an der Ruhr, Germany



The DFT-U approach, the meta-GGA functional SCAN and the self-consistent hybrid method sc-PBE0 are assessed for the calculation of solid-state properties of two VO₂ polymorphs. An important feature of the structures are the varying V-V distances which depend on the position parameter $u(V)$ as shown in the figure.

1 INTRODUCTION

The DFT+U approach is nowadays widely applied to model strongly correlated systems, in particular open-shell transition metals compounds, in order to overcome known shortcomings of standard local and semi-local Kohn-Sham Density-Functional Theory (DFT). The main reason for this failure is the self-interaction error and, consequently, the artificial electron delocalization^{1,2}. In order to diminish these problems, the DFT+U approach has been introduced as a computationally efficient correction of DFT. The DFT+U method is a combination of DFT and the Hubbard model^{3,4}. Intra-atomic Coulomb and exchange integrals are replaced by parameters U and J , respectively. In this paper we focus on the DFT+U implementation by Dudarev et al.⁵. This simplified approach employs an effective parameter $U_{\text{eff}} = U - J$. The energy is calculated as follows:

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_{m1} n_{m1,m2}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m1,m2} n_{m1,m2}^{\sigma} n_{m2,m1}^{\sigma} \right) \right]. \quad (1)$$

This equation is derived from the Hubbard Hamiltonian with occupation numbers n of selected electronic states $m1$ and $m2$ with spin σ . It is known, that the simplified approach may be inaccurate for the description of magnetic states⁶. Another well-known problem of the DFT+U approach is, that in principle individual U_{eff} parameters have to be obtained for every compound and element^{1,2,7,8}. The optimal parameters are usually obtained in an empirical way by adjusting calculated electronic band gaps to experimental reference values. A previous study⁹, that tried to calibrate the U_{eff} parameter for various transition metal oxide reductions including the reduction of V_2O_5 to VO_2 and VO_2 to V_2O_3 , it was found that a U_{eff} parameter optimized to fit the band gap or lattice parameters, does not yield accurate energies. Many approaches have been developed to calculate the effective U parameter non-empirically. One of these is based on linear response theory¹⁰, first developed by Anisimov et al.¹¹. Another approach is based on a local-orbital expansion¹². The constrained random phase approximation has also been used to calculate the effective U parameter^{13,14}. More recently, self-consistent methods to obtain U_{eff} parameters from the local electron density based on the Thomas-Fermi screening Modell¹⁵ or linear response theory¹⁶ have been

introduced.

In the present study the accuracy of the widely used Dudarev DFT+U approach is assessed for the calculation of bulk properties of vanadium dioxide. VO₂ was chosen as an example because it has been extensively studied, both experimentally and theoretically, e.g. with diffusion quantum Monte Carlo (DQMC)¹⁷ and dynamical mean field theory (DMFT)^{18,19}. Therefore accurate reference values are available for structural, energetic, electronic and magnetic properties.

At 340 K VO₂ exhibits a transition from a monoclinic semiconductor (M₁) phase to a metallic phase with rutile structure (R)²⁰. The phase transition is accompanied by a change from an antiferromagnetic to a paramagnetic spin state^{17,21,22}. The heat of transition from R to M₁ was measured as -0.044 eV²³. The relative energy ΔE_{M_1-R} has been calculated as -0.008 eV with DQMC.

The results of the DFT+U method obtained for the two VO₂ polymorphs are compared to those obtained in our previous study²⁴. For comparison we additionally perform self-consistent hybrid and meta-GGA functional calculations in this study. A non-empirical self-consistent hybrid functional based on the static electronic dielectric constant ϵ_∞ (Eqn. 3) is employed here in continuation of our previous work in which we empirically adjusted the amount α (Eqn. 2) of Fock exchange in hybrid functionals²⁴. Adjustment of α is necessary because standard hybrid functionals describe both VO₂ phases as insulators. The meta-GGA functional SCAN²⁵ was considered because it has been shown to yield accurate structure parameters as well as the correct energetic order of the two VO₂ phases¹⁷.

In this study we will analyze the quality of these methods with respect to the phase transition of VO₂ which is relevant for practical applications²⁶.

2 METHODOLOGY

GGA+U and meta-GGA calculations were performed with the plane-wave program VASP (version 5.4.4)²⁷⁻²⁹. The simplified, rotationally invariant Hubbard correction introduced by Dudarev et al.⁵ was applied to the GGA functional PBE³⁰.

After convergence tests, a $9 \times 9 \times 9$ k-point mesh and a cutoff energy $E_{cut} = 900$ eV were

used. The RMM-DIIS algorithm was employed for structure optimizations. The Methfessel-Paxton smearing with $\sigma = 0.05$ eV was used for the optimizations. The band gaps and relative energies were calculated using the tetrahedron method with Blöchl corrections.

In line with our previous work the program `CRYSTAL17` (version 1.0.2)³¹ was used for self-consistent hybrid calculations based on the functional PBE0³². The revised pob-def2-TZVP basis sets³³ were selected for V and O. The amount α of Fock exchange in the exchange functional was calculated iteratively from the inverse of the dielectric constant ϵ_∞ ³⁴.

$$E_x^{\text{hyb}} = \alpha E_x^{\text{Fock}} + (1 - \alpha) E_x^{\text{GGA}} \quad (2)$$

$$\alpha = 1/\epsilon_\infty \quad (3)$$

The dielectric constant is calculated using Coupled-Perturbed Kohn-Sham (CPKS) theory based on the wavefunction obtained with updated α from Eqn. 3. After convergence, $\alpha = 12.7\%$ was obtained for the monoclinic phase. For the metallic rutile VO₂ phase, the converged value of α is close to zero, 0.0032%, which essentially reduces sc-PBE0 to the standard PBE functional. Since we are interested in the relative phase stability, the M₁ phase value of $\alpha = 12.7\%$ was used in all calculations if not noted otherwise. The `CRYSTAL` hybrid DFT calculations employed a $12 \times 12 \times 12$ k-point mesh and strict values of the integral truncation tolerances (10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-16} , 10^{-48}).

For both polymorphs a diamagnetic (dm) and a ferromagnetic (fm) state was considered. Additionally, every possible antiferromagnetic spin distribution in the primitive unit cell was computed in the broken symmetry approximation. In the initial guess, local magnetizations (up, u and down, d) were assigned to the four V atoms of the unit cell. Unless specified otherwise, the calculations were done in the antiferromagnetic udud state to compare the results to our previous investigations, where only this spin state was considered. In Table 1 the four symmetry inequivalent combinations are given.

3 RESULTS

For better comparison, the rutile phase was calculated not only in the original space group ($P4_2/mnm$, No. 136), but also in the space group ($P2_1/c$, No. 14) of the monoclinic phase. The latter approach is important for the consistent calculation of antiferromagnetic spin states in both phases. The lattice transformation was performed using the Bilbao crystallography server³⁵⁻³⁷. The transformation matrix and origin shift the program uses to transform the structure are shown in the Supporting Materials (SM) section. For diamagnetic (dm) and ferromagnetic (fm) states, the crystal structures obtained with both unit cells are essentially the same (see Table S1 in the SM section).

The main difference between the rutile and the monoclinic phases is the V-V distance along the quasi-linear chains (see Figures 1a,1b). In the rutile structure, all V atoms are equidistant, while there is a pronounced bond alternation in the monoclinic phase. These distances are therefore listed in the following section, together with calculated band gaps and relative energies.

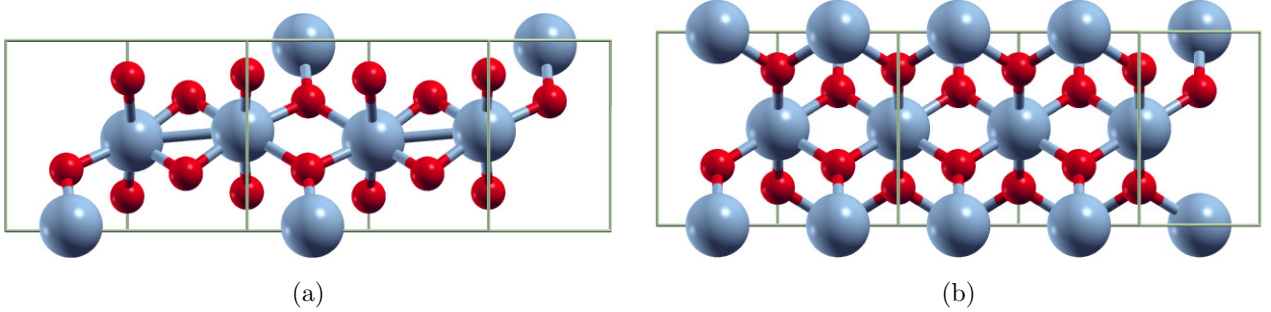


Figure 1: V-V chains with alternating bond distances in monoclinic (1a) and equidistant V-V chains in tetragonal (1b) VO₂. V: light blue, O: red

3.1 PBE+U

The dependence of the calculated band gaps and the relative energy ΔE_{M_1-R} from U_{eff} was investigated. This was done using the experimental structures. The results are shown in Figures 2 and 3.

For both phases a metallic ground state is predicted for $U_{\text{eff}} < 1.5$ eV. The band gap of the R phase is zero up to $U_{\text{eff}} = 2.5$ eV and then increases linearly. In the range $U_{\text{eff}} = 1.5-2.5$ eV,

the monoclinic phase has a small band gap of 0.2 eV. Beyond $U_{\text{eff}} = 2.5$ eV, the band gap increases non-monotonically. The experimental value of 0.6 eV³⁸ is approximately obtained for $U_{\text{eff}} = 3.0 - 3.5$ eV. As a consequence, there is no common value for U_{eff} which yields the correct band gap for both phases.

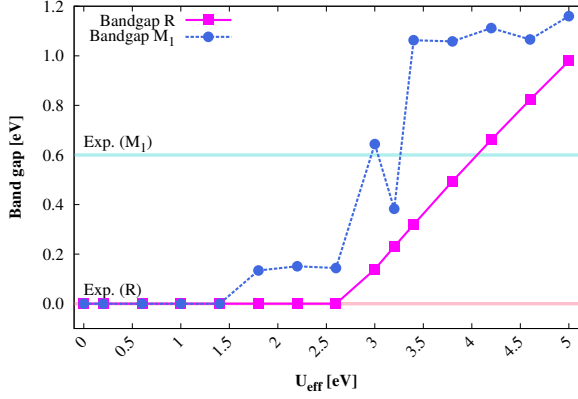


Figure 2: Band gaps [eV] as a function of U_{eff} with both phases in the udud spin state.

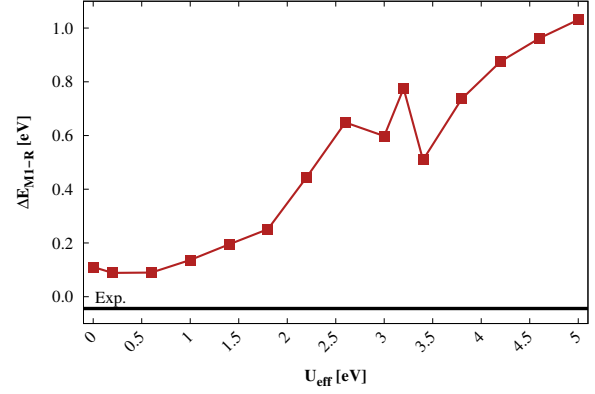


Figure 3: Relative energy ΔE_{M_1-R} [eV] as a function of U_{eff} with both phases in the udud spin state.

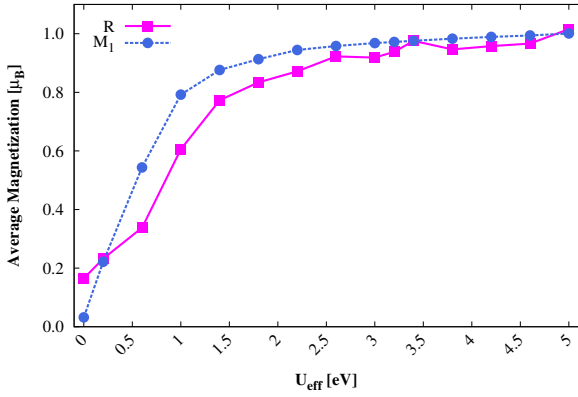


Figure 4: Average magnetic moment [μ_B] of the V-atoms as a function of U_{eff} with both phases in the udud spin state.

ΔE_{M_1-R} is positive in the whole investigated range of U_{eff} (Figure 3). This means it is impossible to calculate the correct phase stability with a single value for the Hubbard parameter. In the region between $U_{\text{eff}} = 2.5 - 3.5$ eV, where the band gap in the monoclinic phase strongly increases, also the relative energy shows fluctuations. This behavior of the band gap and relative energies with the parameter U_{eff} has already been observed in previous

theoretical studies on MnO_2 and MnO ¹. The magnetic moments of the V-atoms were analyzed to find an explanation of the observed band gap dependence from U_{eff} . Our hypothesis was that spin localization on the V atoms steeply increases for $U_{\text{eff}} > 2.5$ eV, and that this is responsible for the band gap increase. However, this behavior was not found. The magnetic moments steadily increase to $0.9 \mu_{\text{B}}$ for $U_{\text{eff}} > 1.5$ eV. This shows the difficulties in choosing the correct U_{eff} value to describe different polymorphs of the same compound, which was also found in previous studies^{2,7}. Application of different U_{eff} values to the two polymorphs would be favorable for the electronic structure, however, this does not allow to calculate relative energies. It would also not be possible to calculate the phase transition between M_1 and R.

In the following, we will discuss results for $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV, a value which is well established in the literature to describe VO_2 ³⁹⁻⁴⁷. The resulting band gaps, relative energy and V-V distances after geometry optimization are shown in Table 1. The magnetization of the V atoms and the relative energies of the spin states are given in Table 2. More details of the calculated structure parameters are given in Table S2 in the SM section.

The closed-shell (dm) calculation correctly reproduces the experimental band gaps, and provides reasonable V-V distances (2.52 and 3.16 Å compared to the experimental values 2.65 and 3.12 Å, respectively) for the monoclinic phase¹⁷. However, the relative energy ΔE_{M_1-R} is qualitatively wrong (+0.38 eV instead of -0.044 eV²³). It has to be noted that the diamagnetic state is not the ground state of both compounds, and was considered mainly for comparison. All methods considered in this paper yielded the ferromagnetic (fm) state to be the ground state of the rutile phase and the antiferromagnetic state with the uudd or uddu spin distribution to be the ground state of the monoclinic phase.

Different from the dm state and at variance with experiment, all fm and afm states have large band gaps for both phases with the PBE+U method. Unexpectedly, the relative energy ΔE_{M_1-R} is strongly dependent from the spin configuration, with variations from -0.81 to $+0.38$ eV. The correct sign of the relative energy is obtained only with the spin distribution udud and the ferromagnetic state. The energy difference between the diamagnetic and the antiferromagnetic state $\Delta E_{\text{dm-afm}}$ is quite large, $1.28 - 1.75$ eV. The most stable antiferromagnetic state was obtained with the uddu spin distribution. The GGA+U lattice

parameters show slightly larger deviations from experiment than the modified hybrid functionals²⁴. During optimization the atom positions of the monoclinic structure become similar to the rutile structure. The optimized atom positions strongly deviate from experiment (see Table S2 and Figure S11). As a consequence, the V-V distances are almost equal for the monoclinic phase in both fm and afm states, contradicting the experiment. In particular for the uudd and uddu spin distributions the results of M_1 structure optimizations are almost indistinguishable from the R phase. The relative energy ΔE_{M_1-R} is correspondingly essentially zero.

Our results support the conclusions by Bell et al.⁹, that U_{eff} parameters, which are optimized for the band gap, do not yield accurate energies. In this study we even found that there is no appropriate value of U_{eff} for obtaining accurate thermodynamic properties for both VO_2 polymorphs.

Table 1: Calculated band gaps, relative phase stability ΔE_{M_1-R} in eV, and V-V distances in Å obtained with PBE+U, $U_{eff} = 3.4$ eV.

| Spin state | (M ₁) | | (R) | | ΔE_{M_1-R} |
|------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------|---|
| | band gap | V-V distances | band gap | V-V distance | |
| dm | 0.65 | 2.52, 3.16 | 0.00 | 2.79 | 0.38 |
| udud | 1.32 | 3.04, 3.04 | 0.87 | 2.92 | -0.20 |
| uudd | 1.17 | 3.02, 3.02 | 1.17 | 3.02 | 0.00 |
| uddu | 1.17 | 3.03, 3.02 | 1.17 | 3.02 | 0.00 |
| fm | 0.96 | 3.04, 3.04 | 0.71 | 2.92 | -0.82 |
| Exp. | 0.60 ^a | 2.65, 3.12 ^d | 0.0 ^a | 2.87 ^d | -0.044 ^b , -0.008 ^c |

^a: Ref. 38, ^b: Ref. 23, ^c: Ref. 17, ^d: Ref. 48

Table 2: Magnetization of the V-atoms in μ_B and relative energies of the spin states (X) ΔE_{DM-X} in eV obtained with PBE+U, $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV.

| Spin state | (M ₁) | | (R) | |
|------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| | Magnetization | ΔE_{DM-X} | Magnetization | ΔE_{DM-X} |
| udud | 1.01 -1.02, 1.01, -1.02 | 1.28 | 1.00, -1.00, 1.00, -1.00 | 2.01 |
| uudd | 1.01, 1.01, -1.01, -1.01 | 1.74 | 1.01, 1.01, -1.01, -1.01 | 1.65 |
| uddu | 1.01, -1.01, -1.01, 1.01 | 1.75 | 1.01, -1.01, -1.01, 1.01 | 1.59 |
| fm | 1.08, 1.08, 1.08, 1.08 | 1.38 | 1.08, 1.08, 1.08, 1.08 | 2.02 |

Optimizations were performed with varying values of U_{eff} to analyze the effect of the on-site correction on the structure. These calculations showed that the distortion of the M₁ phase takes place if U_{eff} is larger than 2.0 eV. The cause of this phenomenon is further analyzed by calculating the projected density of states (pDOS) for various U_{eff} and comparing them to the pDOS calculated with sc-PBE0 and SCAN. These were calculated using the experimental structure with a udud spin distribution. The results for varying U_{eff} and Fock-exchange in sc-PBE0 are shown in Figures S2 and S6 in the SM section. A comparison of the pDOS obtained with $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV and sc-PBE0 with $\alpha = 12.7\%$ for both phases is shown in Figs. 5 and 6. With increasing U_{eff} the conduction bands are shifted towards positive energies, as expected. Additionally, a vanadium-d-orbital separates from the unoccupied states and is shifted close to the Fermi energy. This localization occurs in both phases, leading to a small band gap in the R phase with $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV shown in Figure 5b. Further increase of U_{eff} decreases the contribution of the localized d orbital to the states near the Fermi level, leading to an equal contribution compared to the oxygen states.

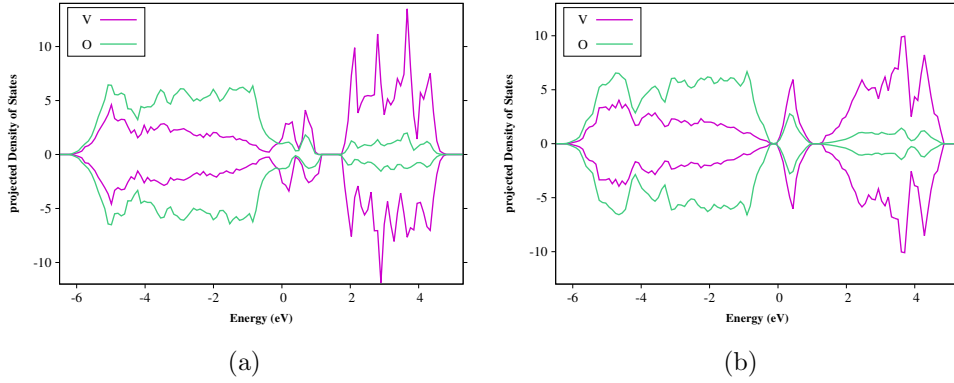


Figure 5: Projected DOS of monoclinic (left) and rutile (right) polymorphs of VO_2 with the effective PBE+U in the udud spin state with $U_{\text{eff}} = 3.4 \text{ eV}$, Energy relative to the Fermi level (eV).

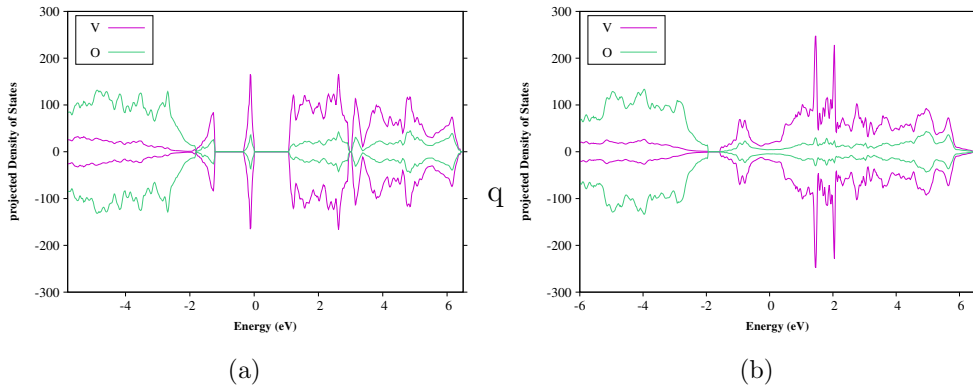


Figure 6: Projected DOS of monoclinic (left) and rutile (right) polymorphs of VO_2 with sc-PBE0 in the udud spin state with $\alpha = 12.7\%$, Energy relative to the Fermi level (eV).

The pDOS calculated with SCAN are shown in Figures S3a and S3b. In the experimental structure, no band gap is predicted for the M_1 phase, different from the results of the optimized structures shown in Table 5.

The pDOS calculated with sc-PBE0 likewise show a strong localization of one occupied vanadium-d-orbital at the Fermi energy in the M_1 phase. Different from PBE+U, this localization is not present in the pDOS of the R phase (Figure S5). Additionally, in the pDOS calculated with the exchange fraction yielded for the monoclinic phase (Figure S6), the localization of the d-orbital is much less pronounced compared to the results of PBE+U (Figure 5a). This shows one of the flaws of the DFT+U method in describing different

materials with the same value of U_{eff} . One reason of the distortion of the monoclinic phase could be the large similarities between the electronic states of the R and M_1 phase.

To further analyze the differences of the methods, crystal orbital Hamilton populations (COHP) were calculated. These are shown in Figures S7-S9 in the SM section. The most significant difference in the COHP obtained with the three methods is the presence of oxygen-oxygen antibonding states near the Fermi energy, which are only found in the COHP calculated with PBE+U. No significant differences in the V-V bonding interaction were found which would explain the observed behavior during structure optimization. It therefore remains the subject of future studies to further explore the reasons for the failure of GGA+U to calculate the structure of M_1 VO_2 .

3.2 Self-consistent hybrid functional sc-PBE0

In the previous section it was demonstrated that the PBE+U approach is not adequate to describe structural, electronic and energetic properties of both VO_2 polymorphs. We therefore re-investigated hybrid methods as an alternative, in continuation of our previous work²⁴. But instead of a semi-empirical approach using the amount of Fock exchange α as an adjustable parameter, we employed a self-consistent hybrid functional using the static electronic dielectric constant ϵ_∞ of the material (Eqn. 3)⁴⁹. The iterative procedure yielded two different α values in the self-consistent functional PBE0 (sc-PBE0)³² for both phases. $\alpha = 0.0032\%$ was obtained for the rutile phase and $\alpha = 12.7\%$ for the M_1 phase. The value for the monoclinic phase is close to the value of 10%, which was found using the semi-empirical approach²⁴.

The results for the band gaps, relative energies and V-V distances are given in Table 3. The spin densities of the V atoms and the relative energies of the spin states are given in Table 4. As expected, sc-PBE0 with $\alpha = 0.0032\%$ gives a delocalization of the spin densities. The spin densities and the relative energies of the spin state with sc-PBE0 with $\alpha = 12.7\%$ are shown in the SI in Table S5. A more detailed analysis of the structure parameters is provided in Table S3 in the SM section.

Table 3: Calculated band gaps in eV, and V-V distances in Å obtained with sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ (M₁), 0.0032% (R); the relative phase stability ΔE_{M_1-R} (eV) is calculated with $\alpha = 12.7\%$ for both phases.

| | (M ₁) | | (R) | | |
|------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------|---|
| Spin state | band gap | V-V distances | band gap | V-V distance | ΔE_{M_1-R} |
| dm | 1.25 | 2.44, 3.23 | 0.00 | 2.78 | -0.25 |
| udud | 1.44 | 2.87, 3.16 | 0.00 | 2.82 | -0.19 |
| uudd | 1.38 | 2.80, 3.15 | 0.00 | 2.83 | -0.20 |
| uddu | 1.44 | 2.78, 3.13 | 0.00 | 2.83 | -0.19 |
| fm | 1.06 | 2.87, 3.15 | 0.00 | 2.84 | -0.11 |
| Exp. | 0.60 ^a | 2.65, 3.12 ^d | 0.0 ^a | 2.87 ^d | -0.044 ^b , -0.008 ^c |

^a: Ref. 38, ^b: Ref. 23, ^c: Ref. 17, ^d: Ref. 48

Table 4: Spin density at the V-atoms obtained via Mulliken population analysis and relative energies of the spin states (X) ΔE_{DM-X} in eV obtained with sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ (M₁), 0.0032% (R).

| | (M ₁) | | (R) | |
|------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| Spin state | Spin density | ΔE_{DM-X} | Spin density | ΔE_{DM-X} |
| udud | 1.06, -1.06, 1.06, -1.06 | 0.56 | 0.61, -0.61, 0.61, -0.61 | -0.01 |
| uudd | 1.04, 1.04, -1.03, -1.03 | 0.65 | 0.52, 0.52, -0.49, -0.49 | 0.00 |
| uddu | 1.03, -1.03, -1.03, 1.03 | 0.63 | 0.52, -0.53, -0.53, 0.52 | 0.00 |
| fm | 1.14, 1.14, 1.14, 1.14 | 0.63 | 1.18, 1.18, 1.18, 1.18 | 0.34 |

The relative energies were calculated with $\alpha = 12.7\%$ for both phases. Interestingly, this large amount of exact exchange did not result in a band gap for the R phase. It is therefore possible to describe both phases with this fraction of exact exchange. In contrast to the PBE+U approach, the sc-PBE0 functional shows alternating V-V distances almost independent from the spin state in the optimized M₁ structure. The bond alternation is overemphasized in the dm state and underemphasized in all afm and fm states. All relative

energies have the correct sign. However, all relative energies are overestimated and stabilize the M_1 phase. The relative energy ΔE_{dm-afm} is considerably smaller than with PBE+U, 0.56 – 0.88 eV, with the most stable antiferromagnetic state corresponding to the uudd spin distribution.

The band gap of the M_1 phase is overestimated (1.06–1.44 eV compared to 0.6 eV³⁸). The deviations of the lattice parameters are in the same range or smaller than with PBE+U for the monoclinic phase but are overall smaller for the rutile phase (Table S3). The deviations of the atom positions are significantly smaller compared to the PBE+U results.

The deviations of the lattice parameters were also compared to the results of our previous work where the spin distribution udud was used. Therefore, this configuration was used for comparison here. The deviations are shown in Figure S10 and S11 in the SM section. The deviations of the lattice parameters of the monoclinic phase are in the same range as the standard and optimized hybrid functionals. For the R phase, the errors of sc-PBE0 are in the same range as with PBE, which is a large improvement compared to the unmodified hybrid functionals. The empirically varied range-separated hybrid functional HSE06 and SCAN show overall the smallest deviations from the experimental lattice parameters. Furthermore, the deviations of the atom positions are in the same range for all modified hybrid functionals. SCAN and PBE+U show the largest deviations of the atomic positions in the M_1 phase.

3.3 meta-GGA functional SCAN

The *meta*-GGA functional SCAN was tested as an example of an accurate but computationally more efficient method, compared to the hybrid methods. It has been found to accurately describe structures and to yield the correct sign of the relative energy for VO₂ polymorphs¹⁷. Our results shown in Tables 5 and S4 in the SM section are in accordance with these studies. The magnetization of the V atoms and the relative energies of the spin states are given in Table 6. The relative phase stability is qualitatively correct but overestimated, resulting in an over-stabilization of the M_1 phase. The relative phase stability obtained with SCAN is slightly larger than with sc-PBE0. Only the fm state – which is not the ground state – shows a small stabilization of the R phase by 0.01 eV. Additionally, a conducting state is yielded for the fm state of the M_1 phase. The band gaps of the afm states of M_1 are slightly smaller

than the experimental value, except for the spin distribution uudd. In the afm states, the alternation of the V-V distances is less pronounced compared to the sc-PBE0 results, and much smaller than in experiment. The dm state on the other hand overestimates the alternation. The relative energy ΔE_{dm-afm} (0.27 – 0.77 eV) is smaller but similar to the results with sc-PBE0. The most stable afm state corresponds to the uudd spin distribution.

The lattice parameters calculated with SCAN show the smallest deviation from experiment of all methods considered here (Table S4). The atom positions of the monoclinic phase show smaller deviations compared to the PBE+U method, but are less accurate than sc-PBE0. Considering the computational efficiency of the functional SCAN compared to the self-consistent hybrid method and its accuracy in terms of lattice parameters and relative phase stability, it is the optimal method to describe VO₂.

Table 5: Calculated band gaps, relative phase stability ΔE_{M_1-R} in eV, and V-V distances in Å obtained with SCAN.

| Spin state | (M ₁) | | (R) | | ΔE_{M_1-R} |
|------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------|---|
| | band gap | V-V distances | band gap | V-V distance | |
| dm | 0.32 | 2.47, 3.16 | 0.00 | 2.77 | -0.21 |
| udud | 0.16 | 2.85, 2.90 | 0.00 | 2.82 | -0.19 |
| uudd | 1.17 | 2.81, 3.06 | 0.00 | 2.83 | -0.26 |
| uddu | 0.35 | 2.80, 3.07 | 0.00 | 2.83 | -0.22 |
| fm | 0.00 | 2.73, 2.94 | 0.00 | 2.83 | 0.01 |
| Exp. | 0.60 ^a | 2.65, 3.12 ^d | 0.0 ^a | 2.87 ^d | -0.044 ^b , -0.008 ^c |

^a: Ref. 38, ^b: Ref. 23, ^c: Ref. 17, ^d: Ref. 48

Table 6: Magnetization of the V-atoms in μ_B and relative energies of the spin states (X) ΔE_{DM-X} in eV obtained with SCAN.

| Spin state | (M ₁) | | (R) | |
|------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| | Magnetization | ΔE_{DM-X} | Magnetization | ΔE_{DM-X} |
| udud | 0.76, -0.66, 0.76, -0.66 | 0.55 | 0.82, -1.07, 0.59, -1.07 | 0.27 |
| uudd | 0.92, 0.92, -0.92, -0.92 | 0.77 | 0.95, 0.95, -0.95, -0.95 | 0.42 |
| uddu | 0.90, -0.90, -0.90, 0.90 | 0.75 | 0.92, -0.92, -0.92, 0.92 | 0.44 |
| fm | 1.10, 1.10, 1.10, 1.10 | 0.92 | 1.11, 1.11, 1.11, 1.11 | 0.85 |

4 CONCLUSIONS

We have analyzed the performance of the PBE+U approach to calculate structural, electronic and energetic properties of the monoclinic and tetragonal polymorphs of vanadium dioxide. We found that the PBE+U method with standard values of the U_{eff} parameter provides a strongly distorted structure of the monoclinic phase. The structure becomes similar to the rutile structure. It was also not possible to obtain the correct electronic ground state for both phases with the same U_{eff} value. The experimentally observed relative phase stability could not be reproduced with PBE+U. We compared the electronic structure obtained with DFT+U method to the self-consistent hybrid method sc-PBE0 and the meta-GGA functional SCAN. We found that the localization of vanadium-d-states obtained with the DFT+U method occurs in both phases, which is not the case in the other methods.

Considering the computational effort of hybrid functionals it is concluded that the functional SCAN represents the best compromise between computational cost and accuracy in terms of lattice parameters and relative phase stability for modeling VO₂.

4.1 ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Paderborn Center for Parallel Computing (pc²) for providing computational resources. B.S. thanks the International Max Planck Research School for Reactive

Structure Analysis for Chemical Reactions for the support.

References

1. Y.-C. Wang, Z.-H. Chen, and H. Jiang, *J. Chem. Phys.* **144**, 144106 (2016).
2. J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 045121 (2007).
3. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
4. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawar, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
5. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
6. D. A. Tompsett, D. S. Middlemiss, and M. S. Islam, *Phys. Rev. B* **86**, 205126 (2012).
7. Y. Meng, X.-W. Liu, C.-F. Huo, W.-P. Guo, D.-B. Cao, Q. Peng, A. Dearden, X. Gonze, Y. Yang, J. Wang, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 5132 (2016).
8. F. Tran, J. Schweifer, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, *Phys. Rev. B* **77**, 085123 (2008).
9. S. Lutfalla, V. Shapovalov, and A. T. Bell, *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 2218 (2011).
10. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
11. V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).
12. W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge, *Phys. Rev. B* **58**, 1201 (1998).
13. F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schönberger, *Phys. Rev. B* **74**, 125106 (2006).
14. L. Vaugier, H. Jiang, and S. Biermann, *Phys. Rev. B* **86**, 165105 (2012).
15. Y.-C. Wang and H. Jiang, *The Journal of Chemical Physics* **150**, 154116 (2019).

-
16. M. Shishkin and H. Sato, *Phys. Rev. B* **93**, 085135 (2016).
 17. I. Kylänpää, J. Balachandran, P. Ganesh, O. Heinonen, P. R. C. Kent, and J. T. Krogel, *Phys. Rev. Materials* **1**, 065408 (2017).
 18. A. Liebsch, H. Ishida, and G. Bihlmayer, *Phys. Rev. B* **71**, 085109 (2005).
 19. M. S. Laad, L. Craco, and E. Müller-Hartmann, *Phys. Rev. B* **73**, 195120 (2006).
 20. W. Brückner, W. Moldenhauer, H. Wich, E. Wolf, H. Oppermann, U. Gerlach, and W. Reichelt, *Phys. Status Solidi A* **29**, 63 (1975).
 21. F. Chudnovskii and G. Stefanovich, *J. Solid State Chem.* **98**, 137 (1992).
 22. S. K. Misra, S. I. Andronenko, and R. Andronenko, *Phys. Rev. B* **57**, 8203 (1998).
 23. F. Pintchovski, W. Glaunsinger, and A. Navrotsky, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 941 (1978).
 24. T. Bredow and B. Stahl, *Chem. Phys. Lett.* **695**, 28 (2018).
 25. J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
 26. R. Shi, N. Shen, J. Wang, W. Wang, A. Amini, N. Wang, and C. Cheng, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 011312 (2019).
 27. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
 28. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
 29. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
 30. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
 31. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1360 (2018).
 32. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).

-
33. D. Vilela Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **9999**, 1 (2019).
34. A. Erba, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 314001 (2017).
35. M. I. Aroyo, J. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. De La Flor, and A. Kirov, *Bulg. Chem. Commun* **43**, 183 (2011).
36. A. M. Ilia, P.-M. J. Manuel, C. Cesar, K. Eli, I. Svetoslav, M. Gotzon, K. Asen, and W. Hans, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **221**, 15 (2009).
37. M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, *Acta Crystallogr. A* **62**, 115 (2006).
38. T. Koethe, Z. Hu, M. Haverkort, C. Schüßler Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 116402 (2006).
39. J. D. Budai, J. Hong, M. E. Manley, E. D. Specht, C. W. Li, J. Z. Tischler, D. L. Abernathy, A. H. Said, B. M. Leu, L. A. Boatner, et al., *Nature* **515**, 535 (2014).
40. S. Kim, K. Kim, C.-J. Kang, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **87**, 195106 (2013).
41. Y. Cui, B. Liu, L. Chen, H. Luo, and Y. Gao, *AIP Adv.* **6**, 105301 (2016).
42. S. Kim, K. Kim, C.-J. Kang, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **87**, 195106 (2013).
43. L. Chen, X. Wang, S. Shi, Y. Cui, H. Luo, and Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **367**, 507 (2016).
44. J. Zhang, H. He, Y. Xie, and B. Pan, *J. Chem. Phys.* **138**, 114705 (2013).
45. Y. Cui, S. Shi, L. Chen, H. Luo, and Y. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20998 (2015).
46. D. c. v. Plašienka, R. Martoňák, and M. C. Newton, *Phys. Rev. B* **96**, 054111 (2017).
47. Y. Cui, K. Yang, B. Wang, J. Feng, B. Liu, G. Yang, and Y. Gao, *Ceram. Int.* **44**, 20814 (2018).

-
48. J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).
 49. J. H. Skone, M. Govoni, and G. Galli, *Phys. Rev. B* **89**, 195112 (2014).
 50. J. M. Longo and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **24**, 420 (1970).
 51. A. Akroune, J. Claverie, A. Tazairt, G. Villeneuve, and A. Casalot, *Phys. Status Solidi A* **89**, 271 (1985).

FIGURE CAPTIONS

Figure S1: Transformation matrix and origin shift to transform the rutile structure to the space group of the monoclinic phase.

Figure S2: Projected DOS of monoclinic (left) and rutile (right) polymorphs of VO_2 with the effective PBE+U in the udud spin state; S2a,S2b: $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV, S2c,S2d: $U_{\text{eff}} = 1.0$ eV, S2e,S2f: $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV, S2g,S2h: $U_{\text{eff}} = 5.0$ eV; Energy relative to the Fermi level (eV).

Figure S3: pDOS of monoclinic (S3a) and rutile (S3b) VO_2 with the *meta*-GGA SCAN in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

Figure S4: pDOS of monoclinic VO_2 with the sc-hybrid functional PBE0 with $\alpha = 12.7\%$ in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

Figure S5: pDOS of rutile VO_2 with the sc-hybrid functional PBE0 with $\alpha = 0.0032\%$ in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

Figure S6: pDOS of rutile VO_2 with the sc-hybrid functional PBE0 with $\alpha = 12.7\%$ in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

Figure S7: Crystal Orbital Hamilton Populations of the M_1 phase with PBE+U, $U_{\text{eff}} = 3.4$ in the udud spin state.

Figure S8: Crystal Orbital Hamilton Populations of the M_1 phase with SCAN in the udud spin state.

Figure S9: Crystal Orbital Hamilton Populations of the M_1 phase with the self-consistent hybrid functional sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ in the udud spin state.

Figure S10: Mean absolute relative deviation (MARD) of the lattice parameters of the M_1 and R phase of VO_2 from experiment with the various methods utilized in our investigation in the udud spin state.

Figure S11: Mean absolute deviation (MAD) of the atom positions of the M_1 and R phase of VO_2 from experiment with the various methods utilized in our investigation in the udud spin state.

5 Supporting Material

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ -2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Figure S1: Transformation matrix and origin shift to transform the rutile structure to the space group of the monoclinic phase.

Table S1: Lattice parameters calculated with PBE+U, $U_{\text{eff}} = 3.4 \text{ eV}$, SCAN, sc-PBE0 with $\alpha = 0.0032\%$ and $\alpha = 12.7\%$ for the VO_2 rutile phase in the space group ($P42/mnm$, No. 136) The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters is given in %

| Method | State | a [\AA] | c [\AA] | u(O) | MRD _{a,c,u} [%] | MARD _{a,c,u} [%] |
|---------------------------------|--------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------------|---------------------------|
| PBE+U | closed shell | 4.617 | 2.858 | 0.3032 | 0.4 | 0.7 |
| | FM | 4.511 | 3.038 | 0.2995 | 1.3 | 3.1 |
| | AFM | 4.508 | 3.041 | 0.2995 | 1.3 | 3.1 |
| sc-PBE0 ($\alpha = 0.0032\%$) | closed shell | 4.601 | 2.777 | 0.2984 | -1.2 | 1.9 |
| | FM | 4.569 | 2.839 | 0.2998 | -0.6 | 0.8 |
| | AFM | 4.591 | 2.793 | 0.2991 | -1.0 | 1.6 |
| sc-PBE0 ($\alpha = 0.0032\%$) | closed shell | 4.584 | 2.736 | 0.2973 | -1.9 | 2.4 |
| | FM | 4.536 | 2.848 | 0.3031 | -0.3 | 0.3 |
| | AFM | 4.539 | 2.849 | 0.3014 | -0.4 | 0.4 |
| SCAN | closed shell | 4.565 | 2.769 | 0.2983 | -1.6 | 1.8 |
| | FM | 4.535 | 2.829 | 0.2994 | -1.0 | 1.0 |
| | AFM | 4.435 | 2.833 | 0.2999 | -0.9 | 0.9 |
| Exp. | | 4.552 | 2.851 | 0.3048 | | |

Table S2: Results for lattice parameters of the M_1 and R phases of VO_2 in Å and ° as obtained with PBE+U, $U_{\text{eff}} = 3.4 \text{ eV}$. The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters are given in %. For the fractional coordinates, mean deviations (MD) and mean absolute deviations (MAD) are given.

| | Spin distribution | | | | | | | | | | Exp. | |
|--------------------|-------------------|--------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|
| | dm | | udud | | uudd | | uddu | | fm | | M_1^d | R^e |
| | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1^d | R^e |
| a | 5.645 | 5.575 | 6.079 | 5.845 | 6.047 | 6.043 | 6.048 | 6.044 | 6.077 | 5.847 | 5.753 | 5.702 |
| b | 4.633 | 4.652 | 4.509 | 4.656 | 4.519 | 4.517 | 4.518 | 4.519 | 4.508 | 4.664 | 4.526 | 4.552 |
| c | 5.460 | 5.431 | 5.437 | 5.406 | 5.440 | 5.442 | 5.439 | 5.439 | 5.441 | 5.401 | 5.383 | 5.371 |
| β | 121.8 | 120.9 | 123.9 | 120.4 | 123.8 | 123.7 | 123.7 | 123.7 | 123.9 | 120.5 | 122.6 | 122.1 |
| u_V | 0.2644 | 0.2500 | 0.2499 | 0.2500 | 0.2499 | 0.2500 | 0.2499 | 0.2500 | 0.2499 | 0.2500 | 0.2403 | 0.2500 |
| v_V | 0.0215 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0180 | 0.0000 |
| w_V | 0.0279 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0318 | 0.0000 |
| u_{O1} | 0.1064 | 0.1019 | 0.1003 | 0.1045 | 0.1004 | 0.0999 | 0.1005 | 0.1005 | 0.0997 | 0.1054 | 0.1060 | 0.0975 |
| v_{O1} | 0.2155 | 0.2059 | 0.2005 | 0.1932 | 0.2018 | 0.2027 | 0.2024 | 0.2022 | 0.2014 | 0.1926 | 0.2100 | 0.1950 |
| w_{O1} | 0.2141 | 0.2038 | 0.2005 | 0.1895 | 0.2011 | 0.2003 | 0.2005 | 0.2007 | 0.1995 | 0.1906 | 0.2030 | 0.1950 |
| u_{O2} | 0.3995 | 0.3981 | 0.3997 | 0.3955 | 0.3996 | 0.4001 | 0.3995 | 0.3995 | 0.4003 | 0.3947 | 0.4160 | 0.4025 |
| v_{O2} | 0.6988 | 0.7058 | 0.7006 | 0.6932 | 0.7014 | 0.7027 | 0.7021 | 0.7022 | 0.7014 | 0.6926 | 0.7350 | 0.6950 |
| w_{O2} | 0.3048 | 0.2961 | 0.2991 | 0.3105 | 0.2985 | 0.2997 | 0.2992 | 0.2993 | 0.3005 | 0.3094 | 0.3160 | 0.3050 |
| MRD $_{abc\beta}$ | 0.3 | 0.0 | 1.8 | 1.0 | 1.7 | 1.9 | 1.7 | 1.9 | 1.8 | 1.1 | | |
| MARD $_{abc\beta}$ | 1.6 | 1.6 | 2.0 | 1.7 | 1.8 | 2.3 | 1.8 | 2.3 | 2.0 | 1.7 | | |
| MD $_{uvw}$ | -0.0026 | 0.0024 | -0.0139 | -0.0004 | -0.0136 | 0.0017 | -0.0135 | 0.0016 | -0.0136 | -0.0005 | | |
| MAD $_{uvw}$ | 0.0125 | 0.0054 | 0.0160 | 0.0032 | 0.0158 | 0.0034 | 0.0156 | 0.0035 | 0.0158 | 0.0033 | | |

d : Ref.⁵⁰, e : Ref.⁵¹

Table S3: Results for lattice parameters of the M_1 and R phases of VO_2 in Å and ° as obtained with sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ (M_1), $\alpha = 0.0032\%$ (R). The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters are given in %. For the fractional coordinates, mean deviations (MD) and mean absolute deviations (MAD) are given.

| | Spin distribution | | | | | | | | | | Exp. | |
|--------------------|-------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | dm | | udud | | uudd | | uddu | | fm | | M_1^d | R^e |
| | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | | |
| a | 5.621 | 5.553 | 6.019 | 5.581 | 5.937 | 5.582 | 5.882 | 5.589 | 6.009 | 5.679 | 5.753 | 5.702 |
| b | 4.509 | 4.601 | 4.458 | 4.594 | 4.481 | 4.589 | 4.549 | 4.589 | 4.464 | 4.569 | 4.526 | 4.552 |
| c | 5.432 | 5.373 | 5.352 | 5.373 | 5.359 | 5.376 | 5.303 | 5.380 | 5.346 | 5.379 | 5.383 | 5.371 |
| β | 122.3 | 121.1 | 124.0 | 124.0 | 123.5 | 121.3 | 123.0 | 121.3 | 123.9 | 121.9 | 122.6 | 122.1 |
| u_V | 0.2678 | 0.2500 | 0.2523 | 0.2500 | 0.2543 | 0.2500 | 0.2542 | 0.2500 | 0.2525 | 0.2500 | 0.2403 | 0.2500 |
| v_V | 0.0269 | 0.0000 | 0.0162 | 0.0000 | 0.0175 | 0.0000 | 0.0197 | 0.0000 | 0.0161 | 0.0000 | 0.0180 | 0.0000 |
| w_V | 0.0343 | 0.0000 | 0.0191 | 0.0000 | 0.0211 | 0.0000 | 0.0215 | 0.0000 | 0.0185 | 0.0000 | 0.0318 | 0.0000 |
| u_{O1} | 0.1071 | 0.1009 | 0.1018 | 0.1006 | 0.1031 | 0.1005 | 0.1048 | 0.1002 | 0.1025 | 0.1002 | 0.1060 | 0.0975 |
| v_{O1} | 0.2215 | 0.2016 | 0.2002 | 0.2008 | 0.2035 | 0.2014 | 0.1998 | 0.2014 | 0.2010 | 0.2000 | 0.2100 | 0.1950 |
| w_{O1} | 0.2088 | 0.2017 | 0.1950 | 0.2012 | 0.1987 | 0.2006 | 0.2024 | 0.2006 | 0.1947 | 0.2004 | 0.2030 | 0.1950 |
| u_{O2} | 0.4027 | 0.3991 | 0.4023 | 0.3994 | 0.4032 | 0.3995 | 0.4010 | 0.3998 | 0.4031 | 0.3998 | 0.4160 | 0.4025 |
| v_{O2} | 0.7059 | 0.7016 | 0.7002 | 0.7009 | 0.7020 | 0.7014 | 0.6985 | 0.7014 | 0.6996 | 0.7000 | 0.7350 | 0.6950 |
| w_{O2} | 0.3044 | 0.2983 | 0.2931 | 0.2987 | 0.2931 | 0.2994 | 0.2899 | 0.2994 | 0.2918 | 0.2996 | 0.3160 | 0.3050 |
| MRD $_{abc\beta}$ | -0.5 | -0.6 | 0.9 | 0.1 | 0.6 | -0.5 | 0.4 | -0.4 | 0.9 | 0.0 | | |
| MARD $_{abc\beta}$ | 0.9 | 1.1 | 1.9 | 1.2 | 1.3 | 0.9 | 1.1 | 0.9 | 1.9 | 0.3 | | |
| MD $_{uvw}$ | 0.0004 | 0.0015 | -0.0107 | 0.0013 | -0.0088 | 0.0014 | -0.0094 | 0.0014 | -0.0107 | 0.0011 | | |
| MAD $_{uvw}$ | 0.0124 | 0.0037 | 0.0133 | 0.0034 | 0.0120 | 0.0033 | 0.0128 | 0.0033 | 0.0134 | 0.0029 | | |

d : Ref.⁵⁰, e : Ref.⁵¹

Table S4: Results for lattice parameters of the M_1 and R phases of VO_2 in Å and ° as obtained with SCAN. The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters are given in %. For the fractional coordinates, mean deviations (MD) and mean absolute deviations (MAD) are given.

| | Spin distribution | | | | | | | | | | Exp. | |
|--------------------|-------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | dm | | udud | | uudd | | uddu | | fm | | M_1^d | R^e |
| | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1^d | R^e |
| a | 5.587 | 5.536 | 5.737 | 5.662 | 5.861 | 5.661 | 5.862 | 5.661 | 5.670 | 5.661 | 5.753 | 5.702 |
| b | 4.552 | 4.564 | 4.523 | 4.534 | 4.491 | 4.533 | 4.491 | 4.533 | 4.536 | 4.533 | 4.526 | 4.552 |
| c | 5.371 | 5.343 | 5.349 | 5.353 | 5.348 | 5.356 | 5.345 | 5.355 | 5.344 | 5.355 | 5.383 | 5.371 |
| β | 121.9 | 121.2 | 122.4 | 121.9 | 123.1 | 121.9 | 123.1 | 121.9 | 122.1 | 121.9 | 122.6 | 122.1 |
| u_V | 0.2335 | 0.2499 | 0.2498 | 0.2499 | 0.2465 | 0.2503 | 0.2459 | 0.2498 | 0.2463 | 0.2499 | 0.2403 | 0.2500 |
| v_V | 0.0238 | 0.0000 | 0.0048 | 0.0000 | 0.0117 | 0.0000 | 0.0121 | 0.0000 | 0.0062 | 0.0000 | 0.0180 | 0.0000 |
| w_V | 0.0289 | 0.0000 | 0.0078 | 0.0000 | 0.0142 | 0.0000 | 0.0147 | 0.0000 | 0.0118 | 0.0000 | 0.0318 | 0.0000 |
| u_{O1} | 0.1109 | 0.1003 | 0.0992 | 0.0991 | 0.1042 | 0.0991 | 0.1054 | 0.0994 | 0.1020 | 0.0993 | 0.1060 | 0.0975 |
| v_{O1} | 0.2171 | 0.2032 | 0.2043 | 0.2014 | 0.2062 | 0.2013 | 0.2069 | 0.2013 | 0.2035 | 0.2014 | 0.2100 | 0.1950 |
| w_{O1} | 0.2143 | 0.2006 | 0.2066 | 0.1988 | 0.2011 | 0.1987 | 0.2017 | 0.1986 | 0.2061 | 0.1985 | 0.2030 | 0.1950 |
| u_{O2} | 0.4009 | 0.3997 | 0.3958 | 0.4005 | 0.4026 | 0.4006 | 0.4014 | 0.4008 | 0.4003 | 0.4008 | 0.4160 | 0.4025 |
| v_{O2} | 0.7007 | 0.7032 | 0.6955 | 0.7013 | 0.7020 | 0.7013 | 0.7014 | 0.7013 | 0.6968 | 0.7014 | 0.7350 | 0.6950 |
| w_{O2} | 0.2858 | 0.2994 | 0.2964 | 0.3013 | 0.2924 | 0.3014 | 0.2933 | 0.3014 | 0.3031 | 0.3015 | 0.3160 | 0.3050 |
| MRD $_{abc\beta}$ | -0.8 | -0.9 | -0.3 | -0.4 | 0.2 | -0.4 | 0.2 | -0.4 | -0.2 | -0.4 | | |
| MARD $_{abc\beta}$ | 1.1 | 1.1 | 0.3 | 0.4 | 0.9 | 0.4 | 0.9 | 0.4 | 0.7 | 0.4 | | |
| MD $_{uvw}$ | -0.006 | 0.0018 | -0.0129 | 0.0014 | -0.0106 | 0.0014 | -0.0104 | 0.0014 | -0.0111 | 0.0014 | | |
| MAD $_{uvw}$ | 0.0132 | 0.0037 | 0.0158 | 0.0027 | 0.0120 | 0.0026 | 0.0116 | 0.0026 | 0.0131 | 0.0026 | | |

d : Ref.⁵⁰, e : Ref.⁵¹

Table S5: Spin density at the V-atoms obtained via Mulliken population analysis and relative energies of the spin states (X) ΔE_{DM-X} in eV obtained with sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ for the R phase.

| | (R) | |
|------------|--------------------------|--------------|
| Spin state | Spin density | Spin density |
| udud | 0.86, -0.86, 0.86, -0.86 | 0.81 |
| uudd | 0.99, 0.99, -0.99, -0.99 | 0.88 |
| uddu | 0.99, -0.99, -0.99, 0.99 | 0.87 |
| fm | 1.23, 1.22, 1.23, 1.22 | 1.18 |

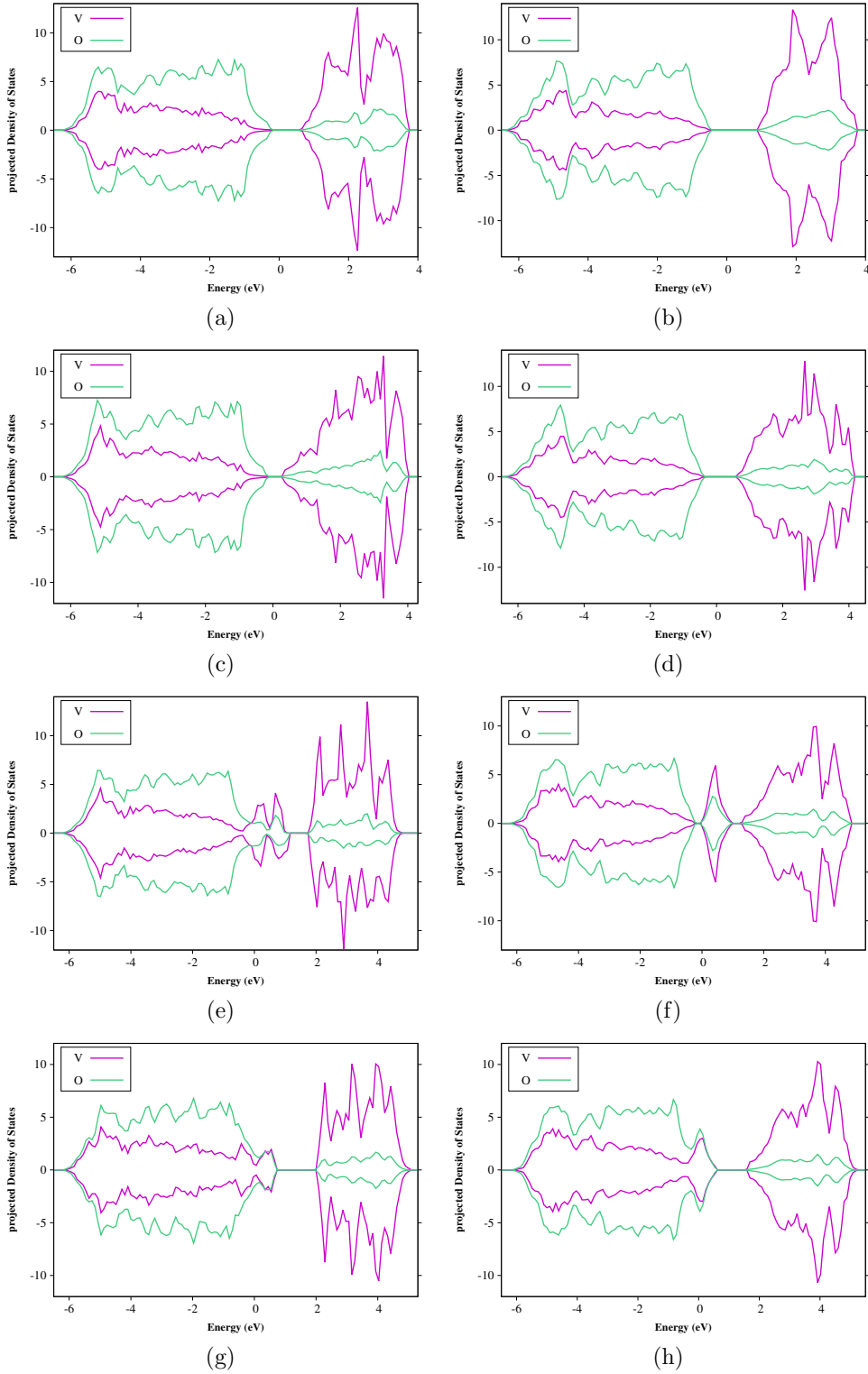


Figure S2: Projected DOS of monoclinic (left) and rutile (right) polymorphs of VO_2 with the effective PBE+U in the *udud* spin state; S2a,S2b: $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV, S2c,S2d: $U_{\text{eff}} = 1.0$ eV, S2e,S2f: $U_{\text{eff}} = 3.4$ eV, S2g,S2h: $U_{\text{eff}} = 5.0$ eV; Energy relative to the Fermi level (eV).

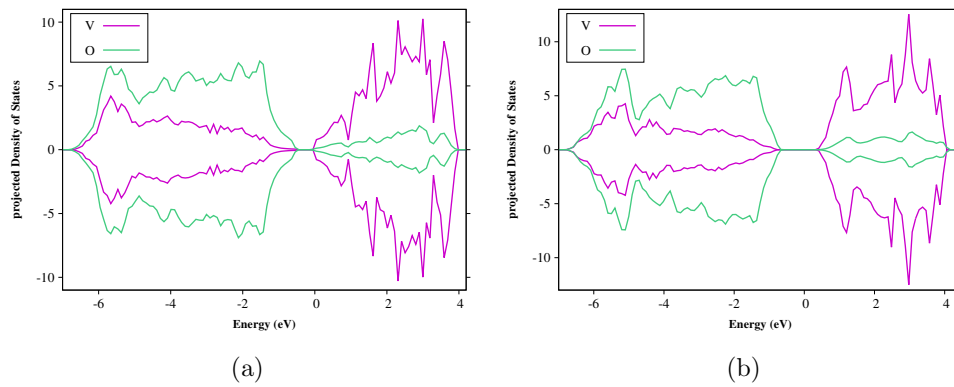


Figure S3: pDOS of monoclinic (S3a) and rutile (S3b) VO_2 with the *meta*-GGA SCAN in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

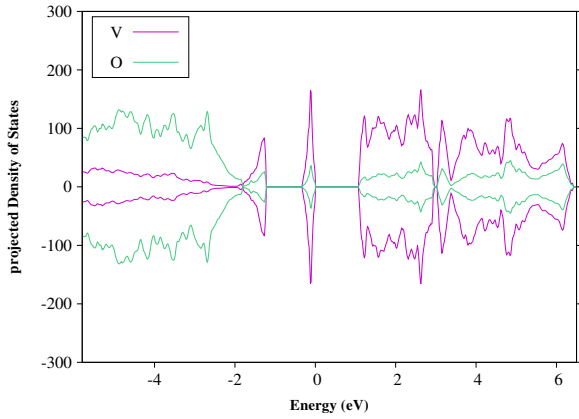


Figure S4: pDOS of monoclinic VO_2 with the sc-hybrid functional PBE0 with $\alpha = 12.7\%$ in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

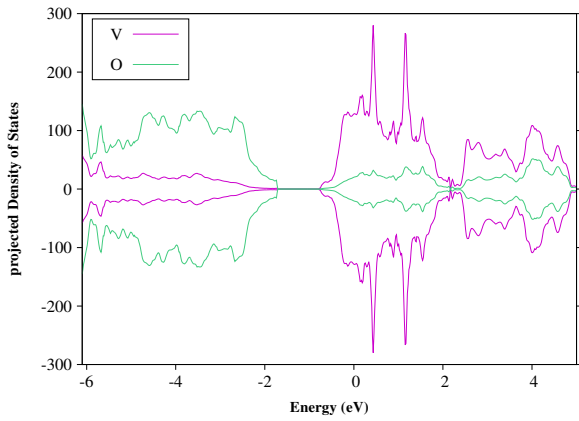


Figure S5: pDOS of rutile VO_2 with the sc-hybrid functional PBE0 with $\alpha = 0.0032\%$ in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

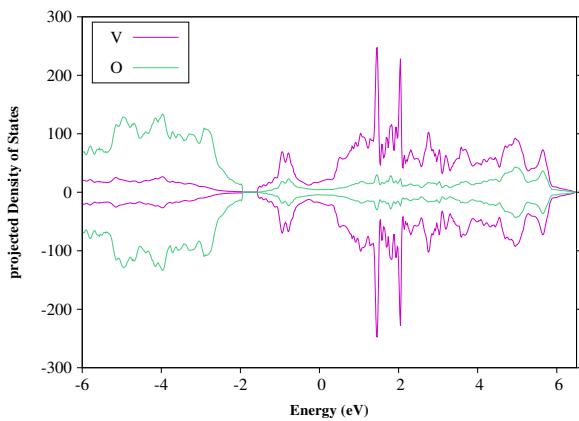


Figure S6: pDOS of rutile VO_2 with the sc-hybrid functional PBE0 with $\alpha = 12.7\%$ in the udud spin state. Energy relative to the Fermi level (eV)

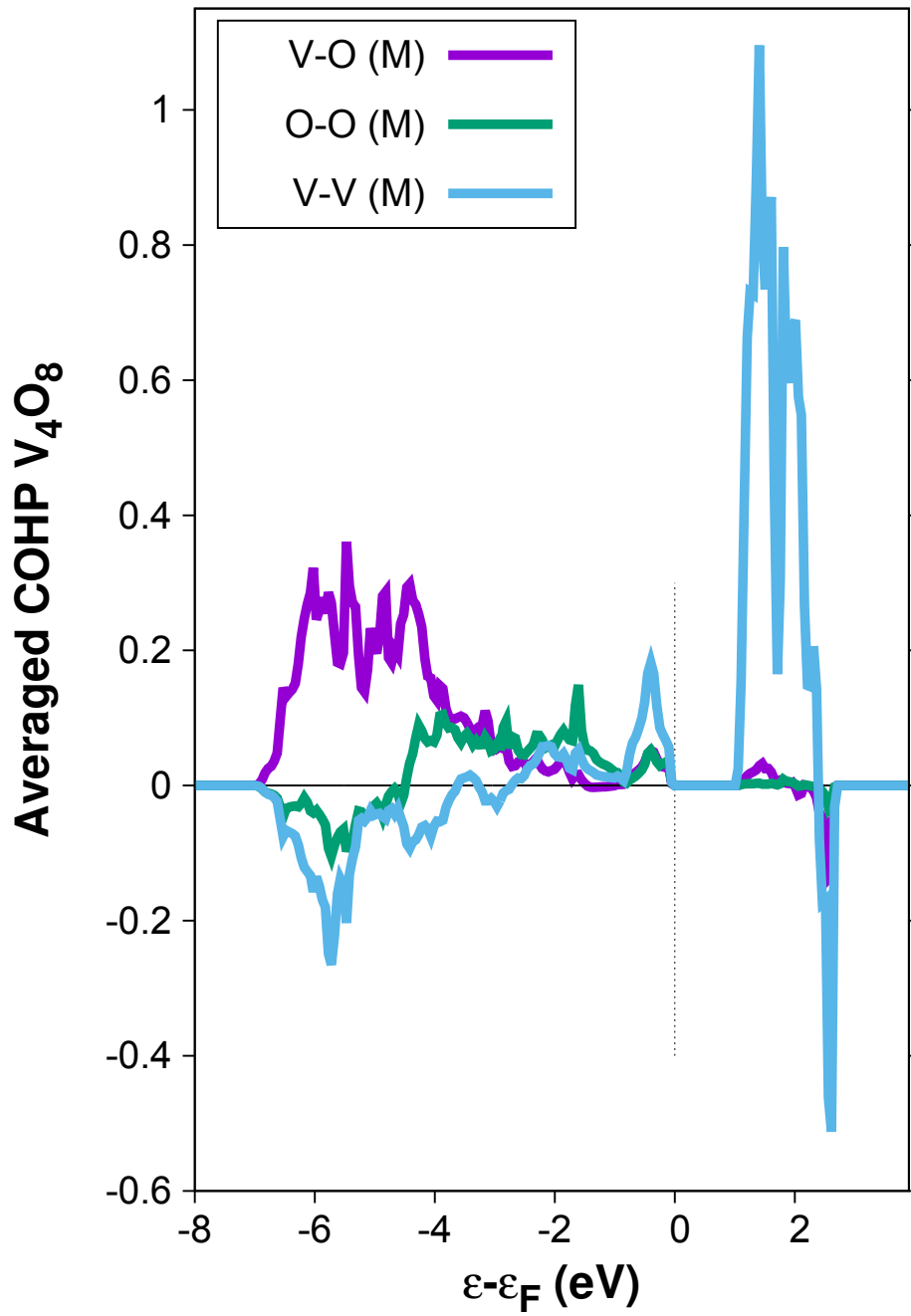


Figure S7: Crystal Orbital Hamilton Populations of the M_1 phase with PBE+U, $U_{\text{eff}} = 3.4$ in the udud spin state.

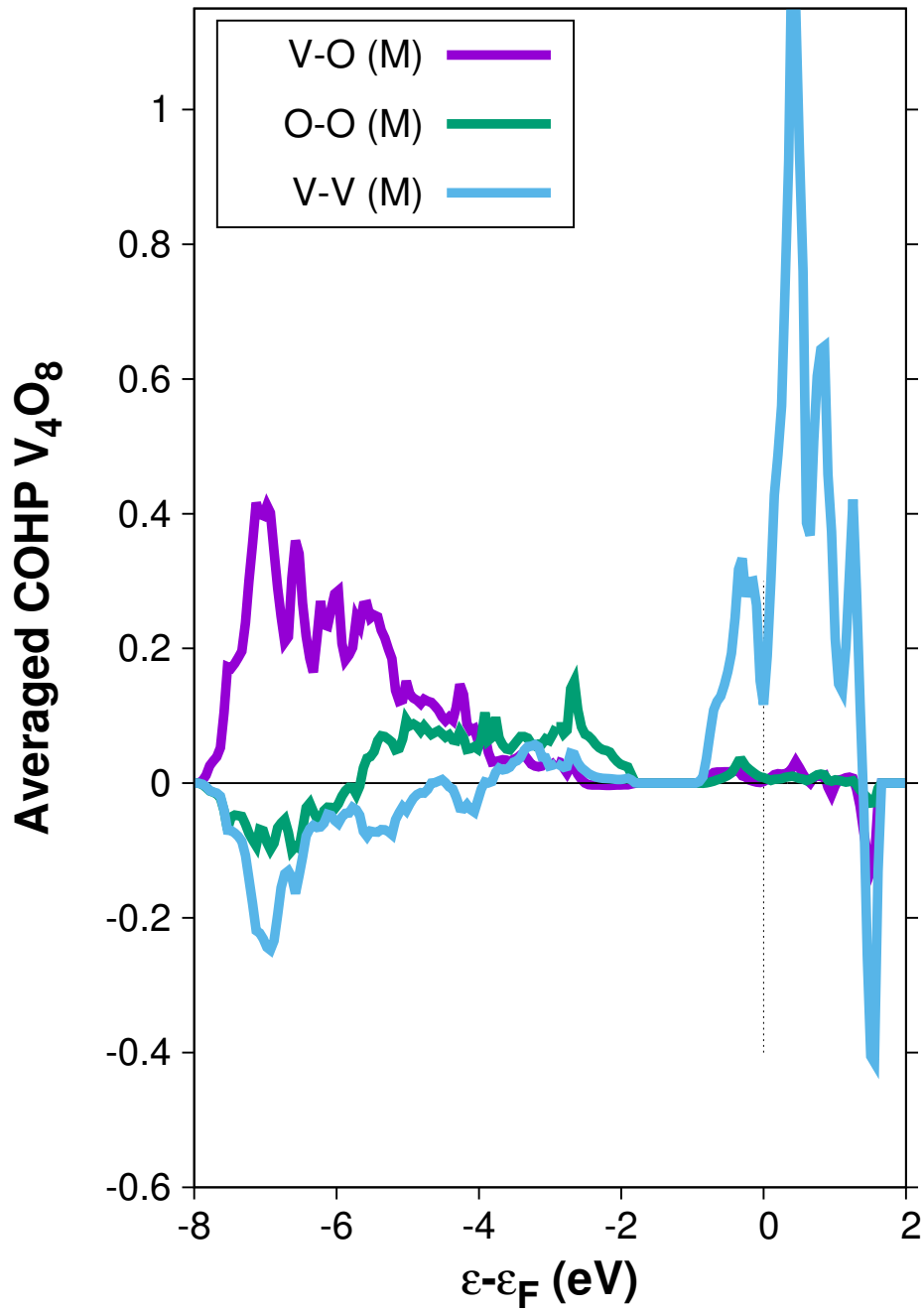


Figure S8: Crystal Orbital Hamilton Populations of the M_1 phase with SCAN in the $udud$ spin state.

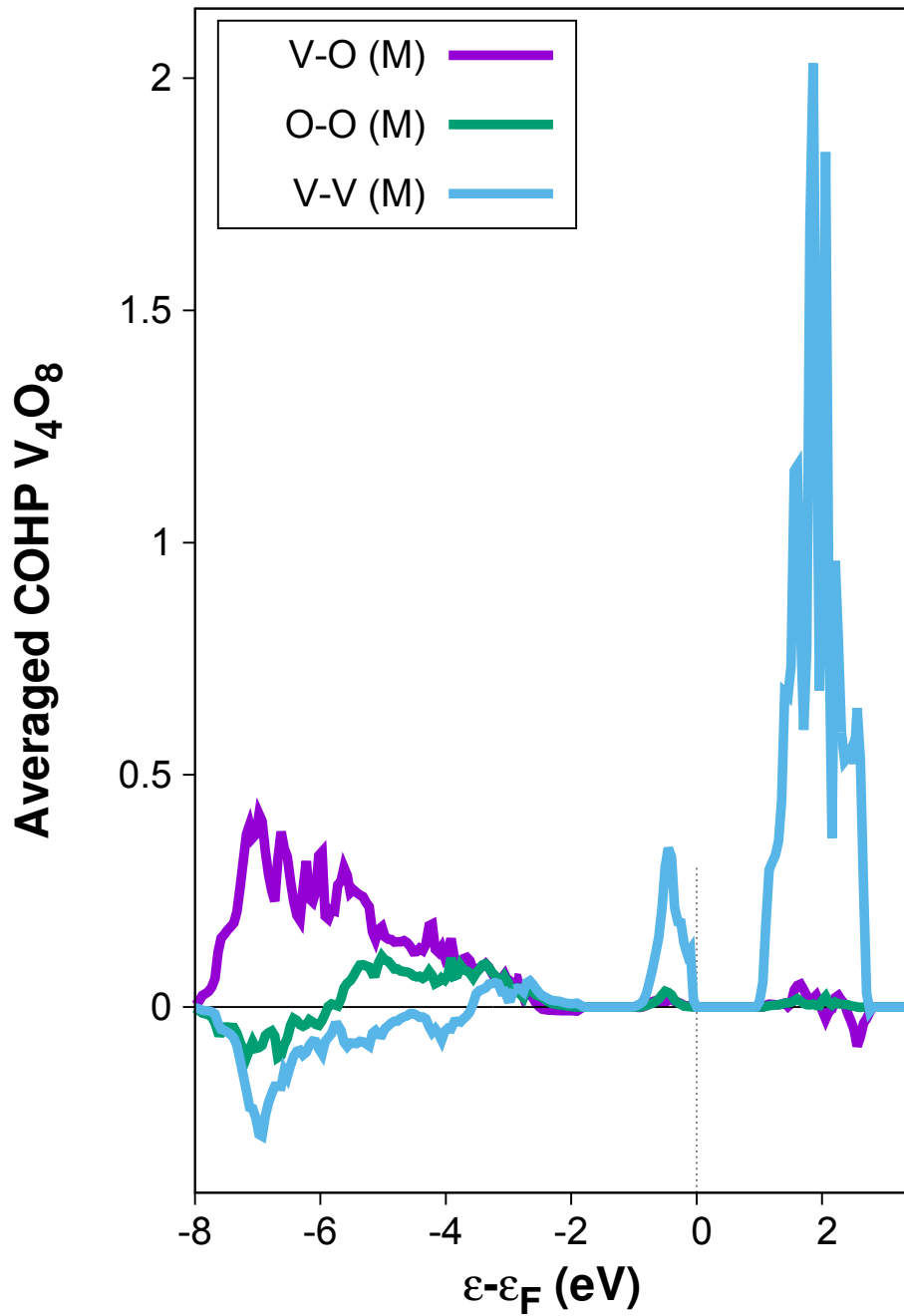


Figure S9: Crystal Orbital Hamilton Populations of the M_1 phase with the self-consistent hybrid functional sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ in the udud spin state.

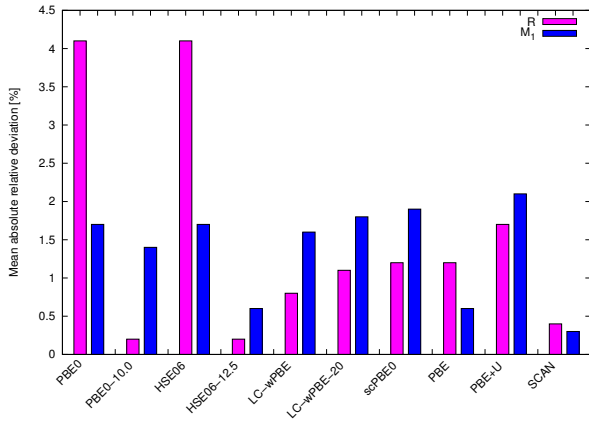


Figure S10: Mean absolute relative deviation (MARD) of the lattice parameters of the M_1 and R phase of VO_2 from experiment with the various methods utilized in our investigation in the udud spin state.

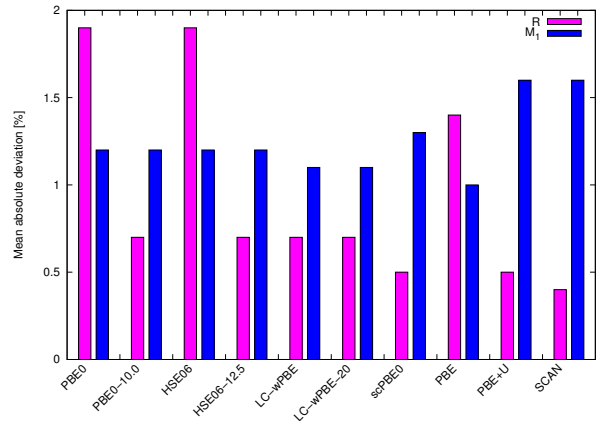


Figure S11: Mean absolute deviation (MAD) of the atom positions of the M_1 and R phase of VO_2 from experiment with the various methods utilized in our investigation in the udud spin state.

B Surfaces of VO₂-Polymorphs: Structure, Stability and the Effect of Doping

Berenike Stahl[†] und Thomas Bredow^{*}

Der Artikel wird mit Einverständnis der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix B wiederveröffentlicht.

Surfaces of VO₂-Polymorphs: Structure, Stability and the Effect of Doping, ChemPhysChem 2021, 22, 1018. DOI: 10.1002/cphc.202000969

Copyright 2021 ChemPhysChem published by Wiley-VCH GmbH.

„This is the peer reviewed version of the following article: [B. Stahl, T. Bredow, ChemPhysChem 2021, 22, 1018.], which has been published in final form at [DOI: 10.1002/cphc.202000969]. This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Use of Self-Archived Versions. This article may not be enhanced, enriched or otherwise transformed into a derivative work, without express permission from Wiley or by statutory rights under applicable legislation. Copyright notices must not be removed, obscured or modified. The article must be linked to Wiley’s version of record on Wiley Online Library and any embedding, framing or otherwise making available the article or pages thereof by third parties from platforms, services and websites other than Wiley Online Library must be prohibited.“

[†]MPI for chemical energy conversion, Stiftstrasse 34 - 36, Mülheim an der Ruhr, Germany

^{*}Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

Surfaces of VO₂-Polymorphs: Structure, Stability and the Effect of Doping

Berenike Stahl*, †and Thomas Bredow*

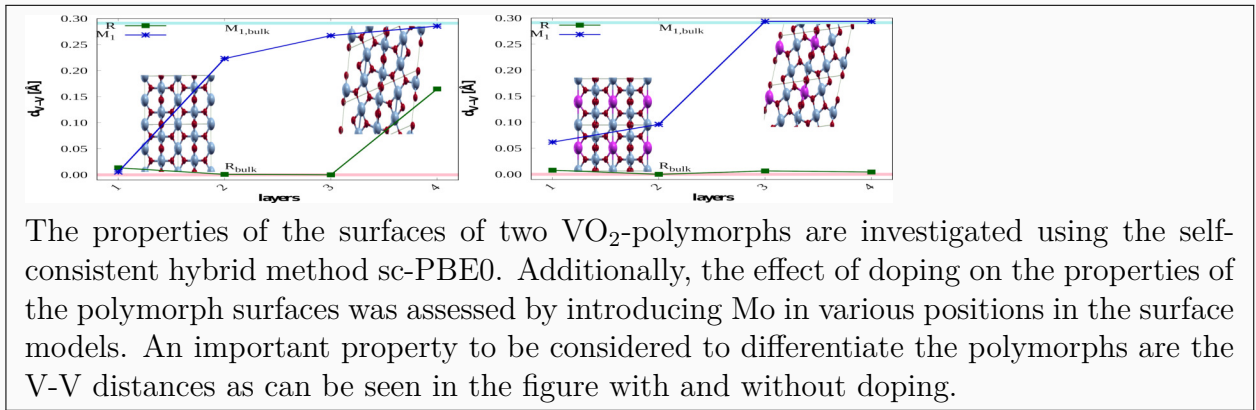
May 23, 2023

Abstract

Vanadium dioxide is an interesting and frequently applied material due to its metal-insulator phase transition. However, there are only few studies of the catalytic activity and surface properties of different VO₂ polymorphs. Therefore, we investigated the properties of the surfaces of the most stable VO₂ phases theoretically at density-functional theory level using a self-consistent hybrid functional which has demonstrated its accuracy for the prediction of structural, electronic and energetic properties in a previous study. We found that the surfaces of the rutile R phase of VO₂ are not stable and show a spontaneous phase transition to the monoclinic M₁ phase. Doping with Mo stabilizes the surfaces with rutile structure even for small dopant concentrations (6.25 %). Both M₁ and R surfaces strongly relax, with and without doping. In particular the metal-metal distances in the uppermost layers change by up to 0.4 Å. Mo segregates in the topmost layer of both R and M₁ phases. The electronic structure is only slightly changed upon doping.

*Prof. Dr. Thomas Bredow, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany, E-mail: bredow@thch.uni-bonn.de

†Berenike Stahl, M.Sc, MPI for chemical energy conversion, Stiftstrasse 34 - 36, Mülheim an der Ruhr, Germany, E-mail: s7bestah@uni-bonn.de



The properties of the surfaces of two VO_2 -polymorphs are investigated using the self-consistent hybrid method sc -PBE0. Additionally, the effect of doping on the properties of the polymorph surfaces was assessed by introducing Mo in various positions in the surface models. An important property to be considered to differentiate the polymorphs are the V-V distances as can be seen in the figure with and without doping.

1 Introduction

Heterogeneous catalysis faces many challenges in optimizing processes for the overall higher energy demand and need for more sustainable resources. One approach to optimize these processes is to exploit fluctuating reaction conditions [1]. The present study will form the basis of a theoretical study of a particular example, the temperature-controlled phase change in vanadium dioxide. Vanadium dioxide, VO_2 , is a widely studied compound because of its low temperature metal-insulator transition which can be exploited in applications such as smart windows [2], field-effect transistors or memory devices [3]. At 340 K VO_2 is transformed from a monoclinic semiconductor (M_1 phase) to a metallic phase with rutile structure (R phase) [4]. The heat of transition from R to M_1 is -0.044 eV [5]. Simultaneously to the structural and electronic changes during the transition the magnetic state changes [6]. The magnetic ground state of M_1 phase has been controversial for a long time [7]. Experimentally temperature independent behavior was found [6]. The ground state of the phase was also proposed to be paramagnetic [8]. EPR studies and other experimental results indicated electronic correlation to be present in the phase [9, 10]. Diffusion quantum Monte Carlo found the M_1 phase to have an antiferromagnetic ground state [11]. The rutile phase has a paramagnetic spin state [6, 10, 11].

Heterovalent dopants such as Fe, Co, Ni, Mo and W [12, 13] or oxygen vacancies [14] stabilize the rutile phase and decrease the M_1 -R phase transition temperature. Isovalent dopants such as Ge and Ti have the opposite effect. According to the literature, W is the most effective dopant atom. It can reduce the transition temperature by up to 27 K per atomic percent [13]. Mo is likewise a promising dopant since it is able to reduce the transition temperature by 5 K/at.%.

Different from W, doping with Mo does not lead to significant changes of the M_1 lattice structure [15, 16, 17]. Additionally, doping with Mo has been found to assist the synthesis of VO_2 [16]. We therefore decided to use Mo as a dopant in the present study.

Due to their interesting redox chemistry, many vanadium compounds have been investigated as catalyst materials [18]. Among them, also VO_2 has been found to be catalytically active, e.g. for the desulfurization of dibenzothiophene [19], the oxidative dehydrogenation of propane [20] or the electrochemical reduction of trinitrotoluene [21]. The effect of

the $M_1 \rightarrow R$ phase transition in the catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene has been investigated experimentally [19]. This study gives an indication that the phase transition can be exploited to optimize catalytic processes.

The stable surfaces of the M_1 phase are $(0\ 1\ 1)$, $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 1\ 0)$ and $(1\ 0\ 0)$. The symmetry-equivalent surfaces of the R phase are $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$ and $(0\ 0\ 1)$, respectively. These surfaces have been studied experimentally [22, 23] and theoretically [24, 25, 26, 27, 28]. The surface structures are shown in Figs. 1.1 and 1.2. In most of the previous theoretical work, the focus was only on one of the phases [24, 25, 27]. Here we want to study the properties of all low-index surfaces of both phases at the same theoretical level. In addition the effect of Mo doping on the relative stability of the two phases and their surfaces is investigated.

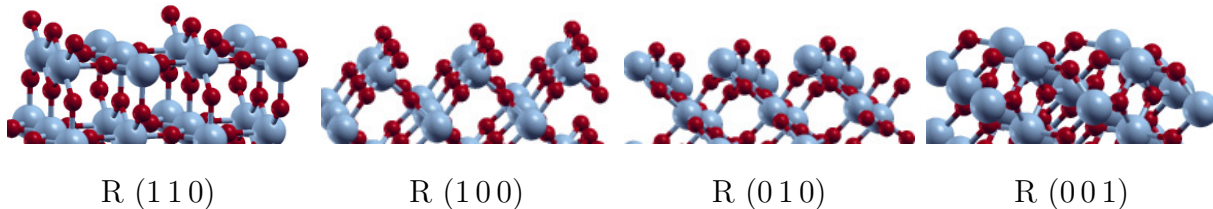


Figure 1.1: Low-index surfaces of the rutile phase.

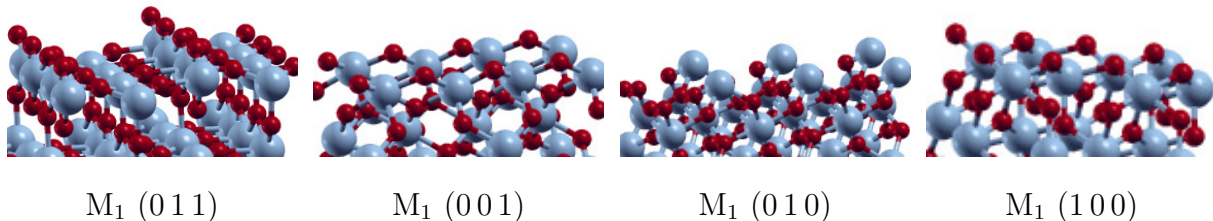


Figure 1.2: Low-index surfaces of the monoclinic phase.

2 Computational Details

In a previous study [29] we found that a self-consistent hybrid functional (sc-PBE0) with 12.7% Fock-exchange provides accurate structural, energetic and electronic properties for both VO_2 phases in the bulk. Therefore, the sc-PBE0 functional, as implemented in the program CRYSTAL17 v1.0.2 [30], is used in this study to calculate surface properties. Comparatively small basis sets with respect to the standard pob-TZVP basis sets [31], which were applied in our previous studies on VO_2 [7, 29], are used to reduce the computational

effort. For Vanadium a modified 86-411d31G basis set by Harrison et al. [32] is chosen and a 8-411G(d11) basis set by Heifets et al. [33] is used for oxygen. For the dopant Mo-atoms a pob-TZVP basis set is applied [31]. The integral truncation tolerances are set to the recommended values for hybrid methods (10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14} , 10^{-42}). A Monkhorst-Pack net with $4 \times 4 \times 1$ k-points is applied. The models are calculated in a ferromagnetic state in order to increase the symmetry and reduce the computational effort while still taking into account the open-shell character of VO₂. Instead of the experimental lattice parameters $a = 5.743 \text{ \AA}$, $b = 4.517 \text{ \AA}$, $c = 5.375 \text{ \AA}$ and $\beta = 122.6^\circ$ for the M₁ phase [34] and $a = b = 4.552 \text{ \AA}$ and $c = 2.851 \text{ \AA}$ for the R phase [35], the optimized bulk lattice constants were applied for the construction of surface models. These are $a = 5.967 \text{ \AA}$, $b = 4.590 \text{ \AA}$, $c = 5.310 \text{ \AA}$ and $\beta = 123.4^\circ$ for the M₁ phase and $a = b = 4.559 \text{ \AA}$ and $c = 2.839 \text{ \AA}$ for the R phase. Most of the calculated lattice parameters are in good agreement with experiment. The larger deviations compared to our previous study are due to the smaller basis sets.

The surface energy E_s is calculated as

$$E_s(n) = \frac{E_{\text{slab}}(n) - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (2.1)$$

with n being the number of stoichiometric layers and E_{slab} the total energy of the slab model, E_{bulk} the total energy of the bulk and A the area of the unit cell. In order to calculate the effect of doping on the surface stability, segregation energies E_{seg} are calculated as defined by Alfredsson et al. [36].

$$E_{\text{seg}}(m) = (mE_{\text{bulk, doped}} + E_{\text{slab}}) - (mE_{\text{bulk}} + E_{\text{slab, doped}}) \quad (2.2)$$

with m being the number of dopant atoms in a slab model. The segregation energy E_{seg} is added to E_{slab} to calculate the surface energy of the doped surface.

For the reference energies $2 \times 2 \times 2$ bulk supercells were calculated, which yielded the lattice parameters $a = c = 4.553 \text{ \AA}$ and $c = 2.876 \text{ \AA}$ for the R phase and $a = 5.752 \text{ \AA}$, $b = 4.553 \text{ \AA}$, $c = 5.386$ and $\beta = 122.3^\circ$ for the M₁ phase.

3 Results

3.1 Undoped VO₂

The surface energies E_s are calculated for all low-index surfaces of the two VO₂ phases [23] and compared to experimental results. For this purpose, E_s needs to be converged with the number of stoichiometric layers (n). The results are shown in Figs. 3.1 and 3.2.

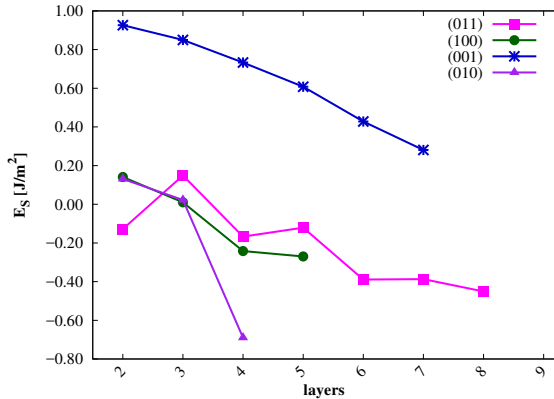


Figure 3.1: Surface energies of low-index R surfaces in J/m²; sc-PBE0 results.

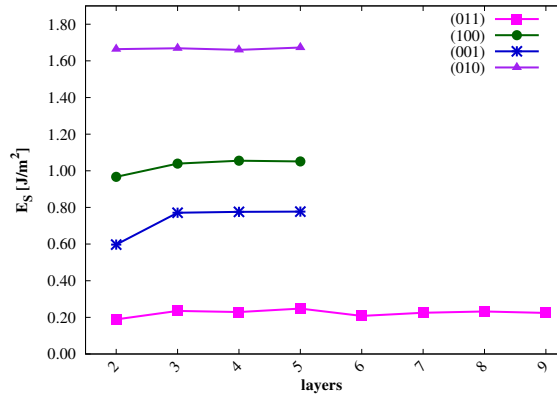
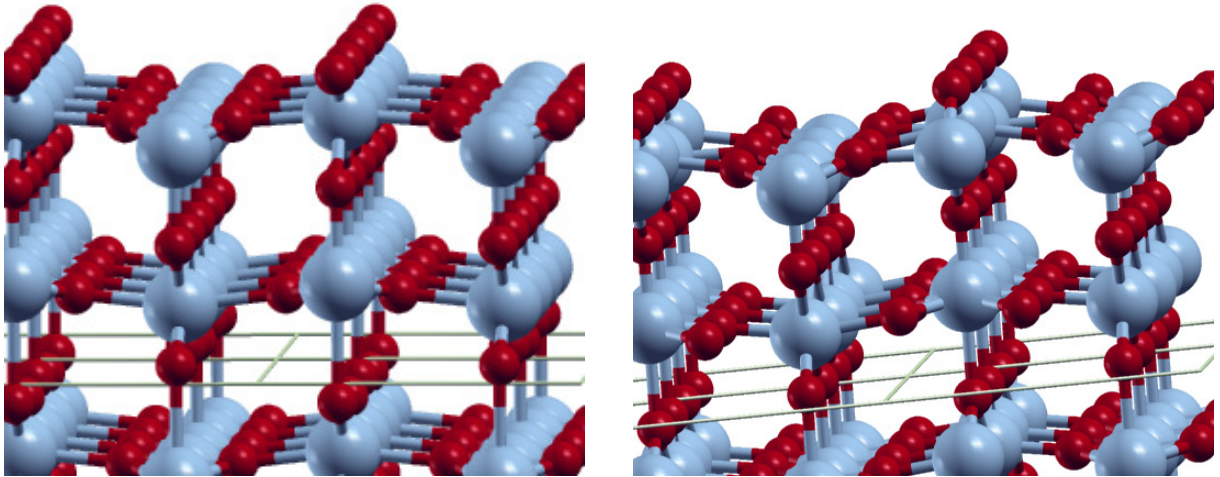


Figure 3.2: Surface energies of low-index M₁ surfaces in J/m²; sc-PBE0 results.

The surface energies of the monoclinic phase are converged already for $n = 4$. The calculated E_s of the M (0 1 1) (and also the R (1 1 0)) surfaces show an odd-even oscillation as observed for rutile TiO₂ [37]. The order of stability of the M₁ surfaces is (0 1 1) > (0 0 1) > (1 0 0) > (0 1 0). This is in agreement with the experimental results [22, 23] and with previous theoretical studies [24].

The surface energies calculated for the R phase surfaces do not converge. Furthermore, negative surface energies are obtained or can be expected for larger number of layers. These results indicate that the R surfaces reconstruct and at least partially transform to the M₁ structure. Since the primitive surface cells do not allow for a V-V bond length alternation, we increased the size of the unit cells in order to analyze the phase transition. For the R (1 1 0) and R (0 0 1) surfaces a (2 × 1) supercell is used, while the (0 1 0) and (1 0 0) surfaces required a (2 × 2) supercell. In Fig. 3.3 it can be seen that the relaxed structures e.g. of the R (1 1 0) and M₁ (0 1 1) surfaces are similar.



R (110)

M₁ (011)

Figure 3.3: Relaxed structures of the R (110) and M₁ (011) surfaces.

Since the main difference between the M₁ and R bulk structures is the V-V bond alternation in the quasi-linear V-V chains, the difference of the V-V distances (d_{V-V}) within the V-V chains is calculated for 8-layer R (110) and M₁ (011) slab models. The results are shown in Fig. 3.4 and compared to d_{V-V} in $2 \times 2 \times 2$ R and M₁ bulk supercells. The M₁ (011) surface shows small alternation of the V-V distances in the top layer, but d_{V-V} converges to the bulk value in the fourth layer. In the topmost layer of the R (110) slab d_{V-V} is larger than for the M₁ (011) slab model. The structure of the second and third layer is similar to the R bulk, but the fourth layer shows large d_{V-V} values, similar to the M₁ bulk. We therefore conclude that the R (110) surface is not stable with respect to phase change toward the M₁ phase. Also the M₁ (011) surface reconstructs, but only in the outer layers.

Similar trends were found for the other R and M₁ surfaces. In Table 3.1 the optimized V-V bond lengths of the R surfaces and surface supercells with the largest alternation are shown. The V-V distances in the R surfaces change by up to 0.1 Å compared to the bulk and show alternations similar to the M₁ structure.

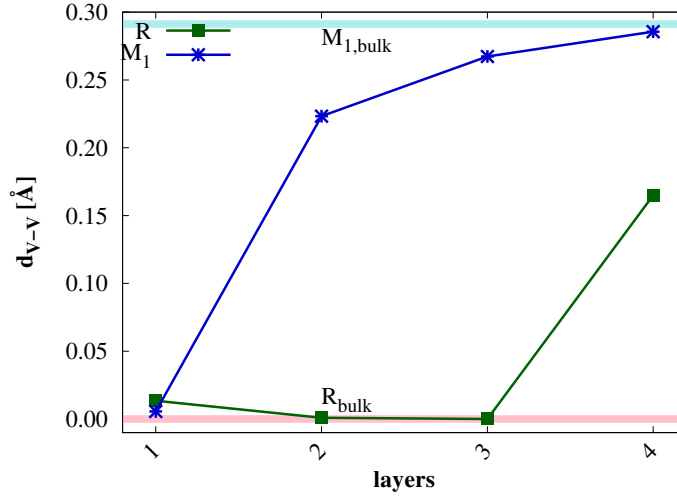


Figure 3.4: Difference of V-V-distances d_{V-V} of the 8 layer R (110) and M₁ (011) surfaces with the number of layers compared to a $2 \times 2 \times 2$ bulk R (pink) and M₁ (light blue) supercell.

Table 3.1: Optimized V-V distances with the largest alternation of low-index R and M₁ surfaces in Å; sc-PBE0 results.

| Surface | R | M ₁ |
|-------------|--------------|----------------|
| (110)/(011) | 2.736, 2.942 | 2.911, 3.056 |
| (010)/(010) | 2.812, 2.842 | 2.819, 2.917 |
| (100)/(001) | 2.723, 2.861 | 2.860, 3.166 |
| (001)/(100) | 2.769, 2.901 | 2.852, 3.126 |
| Exp. (bulk) | 2.839, 2.839 | 2.853, 3.134 |

The V-V bond length alternation is most pronounced in the R (110) surface. This effect is present but less pronounced in all other surfaces. The reconstruction of the surfaces is possible due to symmetry lowering compared to the bulk. The transformation is not complete because the surface cell parameters are not optimized in the calculations. Therefore, the surface energies and V-V distances are not the same for the corresponding R and M₁ surfaces.

3.2 Mo-doped VO₂

Since it is known that doping stabilizes the rutile bulk phase of VO₂, we investigated this effect for the most stable (1 1 0)/(0 1 1) surfaces. In preliminary calculations, the difference ΔE_{M_1-R} was calculated for bulk unit cells MV₃O₈ where M=Fe, Co, Ni, Mo and W. These calculations were performed with the SCAN functional [38] and the plane-wave program VASP [39], for details see Supporting Material Section (S1,S2). In agreement with the literature it was found that all transition metals stabilize the R phase. The long-range term of this study is to exploit the M₁-R phase transition for catalytic reactions. For this purpose, the two phases should have similar stabilities and the activation barrier should be small. For energetic reasons W doping would therefore be most appropriate. However, W doping leads to pronounced structural changes in the bulk. This can be seen in the V-W distances, which show almost no alternation. We therefore decided to use Mo as dopant element in this study since it showed the second least impact on the relative stability of the phases. This dopant even reverts the sign of ΔE_{M_1-R} , but changes the bulk structure to a lesser extent. The V-Mo distances show similar alteration to the V-V distances in the bulk. Therefore, the M₁ structure is not significantly changed with Mo as dopant.

We used the same slab models as discussed in the previous section and replaced two symmetry-equivalent V atoms by Mo. The dopant atoms are placed at three different positions, denoted as *top*, *2nd layer* and *center*, which are shown in Fig. 3.5. The dopant concentration is decreased with increasing number of layers. In this way the effect of dopant concentration on the relative phase stability could be investigated.

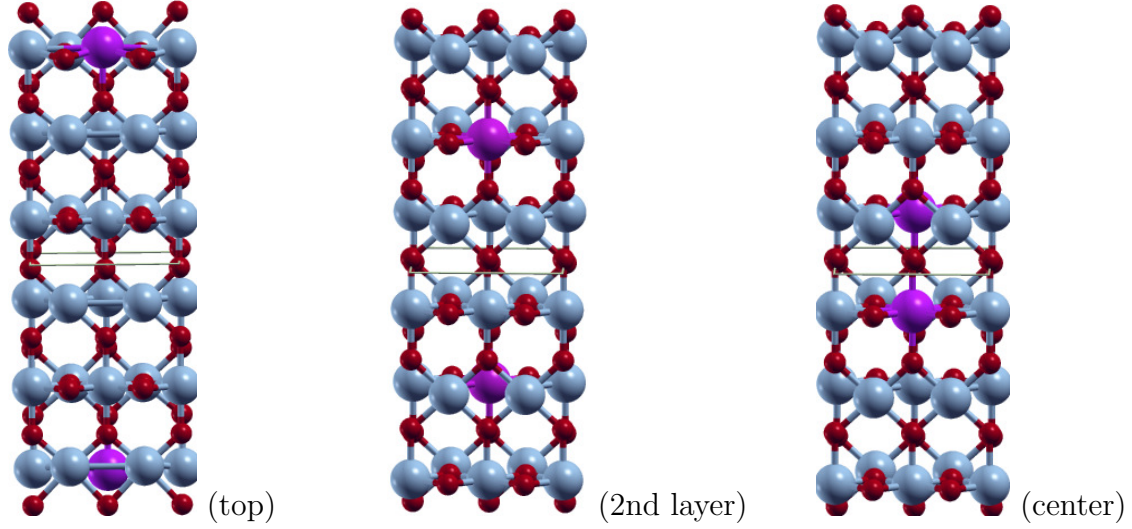


Figure 3.5: Mo-dopant (violet) positions shown in the unrelaxed rutile (110) surface with 6 layers.

The convergence of the surface energies $E_s(n)$ with the number of layers n is shown in Fig. 3.6. The bulk reference in Eqn. 2.1 is calculated with $\text{Mo}_2\text{V}_{14}\text{O}_{32}$ supercells for both polymorphs. In these supercells the two Mo atoms were placed at maximum distance. In previous theoretical studies it was found that the Mo-Mo distance has only a small effect on the energy [40], therefore we did not vary the dopant configurations.

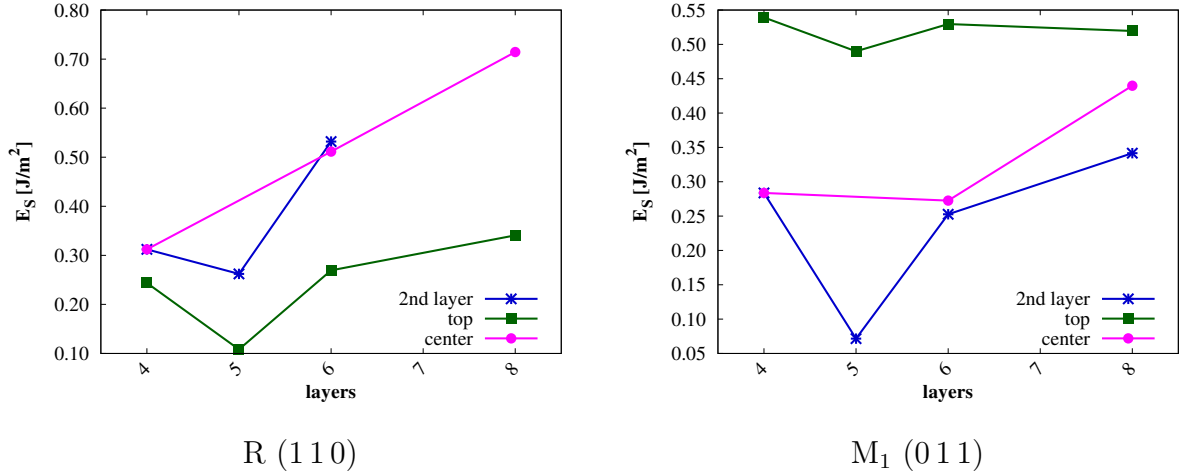


Figure 3.6: E_s in J/m^2 of the Mo-doped R (110) and M_1 (011) surfaces with different V/Mo substitution sites (top, center, 2nd layer) as function of the number of layers n ; sc-PBE0 results.

In most cases except the *top* doped surfaces E_s does not converge up to $n = 8$. Larger slab models could not be calculated due to limited computer resources. If Mo is placed

at *center* or *2nd layer* positions, E_s increases with the number of layers for both phases. It is expected that only the *top* position is stable for larger models. The relative energy ΔE_{M_1-R} is calculated for the three Mo positions (Fig. 3.7).

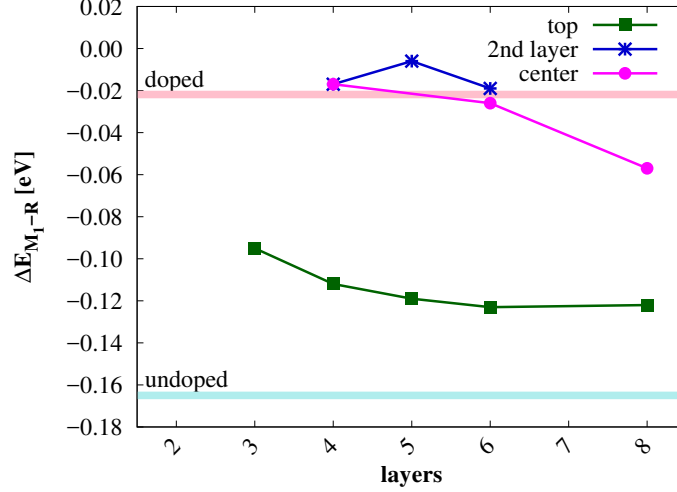


Figure 3.7: Relative energy of the Mo-doped R (110) and M_1 (011) surfaces in eV calculated with sc-PBE0. As reference ΔE_{M_1-R} of the undoped bulk phases (light blue) and the $\text{Mo}_2\text{V}_{14}\text{O}_{32}$ supercell (pink) are also shown.

All Mo-doped surfaces show a stabilization of the R phase in comparison to the undoped bulk. If Mo is placed at the *center* and *2nd layer* position, ΔE_{M_1-R} is similar to the doped bulk, but convergence is rather slow. For the *top* layer substituted surface $\Delta E_{M_1-R} = -0.12\text{eV}$, in between VO_2 and $\text{Mo}_2\text{V}_{14}\text{O}_{32}$.

For further analysis the segregation energies E_{seg} are calculated according to Eqn. 2.2, Fig. 3.8. $E_{\text{bulk, doped}}$ and E_{bulk} are calculated with $\text{MoV}_{15}\text{O}_{16}$ and $\text{V}_{16}\text{O}_{32}$ supercells of both bulk phases, respectively.

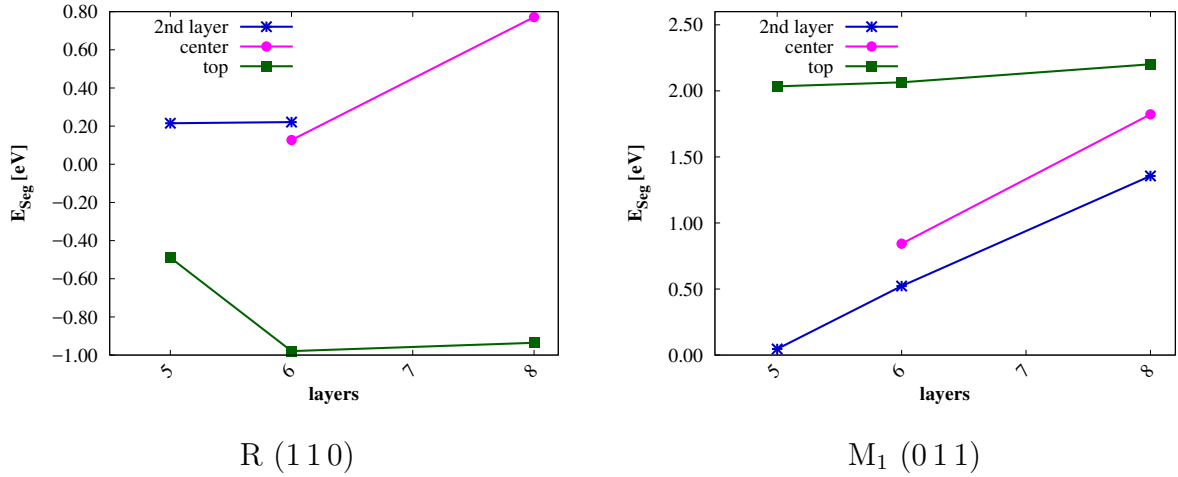


Figure 3.8: Segregation energy E_{seg} in eV of the R (110) and M_1 (011) surfaces with different dopant positions in relation to the number of layers n ; sc-PBE0 results.

For M_1 surfaces E_{seg} is positive for every Mo position. This means that Mo substitution of the VO_2 M_1 (011) surface is energetically unfavorable. E_{seg} increases with the number of layers, only for the *top* position it converges to ≈ 2.2 eV. At variance, R (110) surfaces with Mo in the *top* position have a negative $E_{\text{seg}} \approx -1$ eV. The other doping positions are energetically unfavorable. For that reason, the top dopant position will exclusively be considered in further research.

The V-M bond alternation d_{V-M} is calculated for the 8-layer top doped R (110) and M_1 (011) slab models similar as for the undoped surfaces. The results are shown in Fig. 3.9 in comparison to the undoped $2 \times 2 \times 2$ R and M_1 bulk supercells. In the top doped R (110) slab no significant alternation of the V-V and V-Mo distances is observed. The top doped M_1 (011) slab shows small bond alternation in the first and second layer. However, the alternation of the V-V distances is larger in the top layer than in the undoped M_1 surface (Fig. 3.4). The third and fourth layer already show the same V-V bond alternation as the bulk phase. This shows that both the M_1 and R surface structures are stabilized due to Mo doping.

The V-V and V-Mo distances for all dopant positions in the inner layers of the Mo-doped surfaces are shown in Tables 3.2 and 3.3.

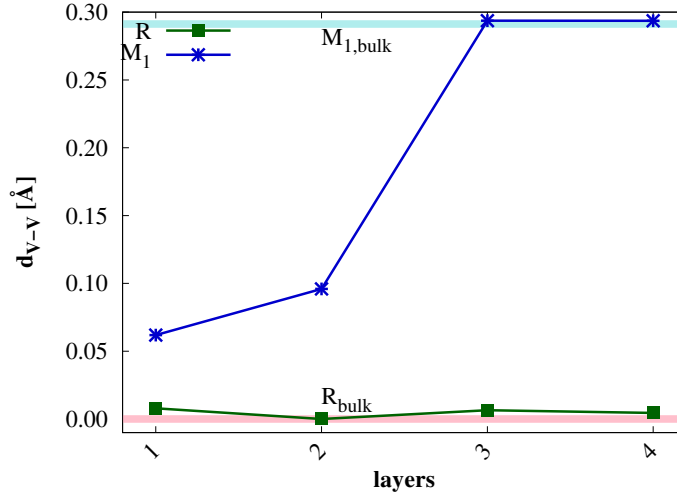


Figure 3.9: Difference of V-V and V-Mo distances d_{V-M} of the top doped 8 layer R (110) and M₁ (011) surfaces with the number of layers compared to an undoped $2 \times 2 \times 2$ bulk R (pink) and M₁ (light blue) supercell.

Table 3.2: V-V and V-Mo distances [Å] in the inner layers of the Mo-doped n -layer R (110) slabs for the three Mo configurations.

| n | top | | 2nd layer | | center | |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | V-V | V-Mo | V-V | V-Mo | V-V | V-Mo |
| 3 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | | | | |
| 4 | 2.843, 2.843 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | | |
| 5 | 2.863, 2.863 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | | |
| 6 | 2.846, 2.842 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | 2.839, 2.839 | 2.861, 2.839 | 2.841, 2.841 |
| 8 | | | | | 2.839, 2.840 | 2.839, 2.839 |
| bulk | | | 2.839, 2.839 | | | |

Table 3.3: V-V and V-Mo distances [\AA] in the topmost layer of the Mo-doped n -layer M_1 (011) slabs for the three Mo configurations.

| n | top | | 2nd layer | | center | |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | V-V | V-Mo | V-V | V-Mo | V-V | V-Mo |
| 3 | 2.939, 3.101 | 2.804, 3.193 | | | | |
| 4 | 2.965, 3.004 | 2.963, 3.044 | 2.994, 2.998 | 2.988, 2.987 | | |
| 5 | 2.981, 2.979 | 2.825, 3.174 | 2.907, 3.059 | 2.984, 2.987 | | |
| 6 | 2.944, 3.025 | 2.961, 3.045 | 2.934, 3.033 | 2.951, 3.019 | 2.903, 3.078 | 2.986, 2.990 |
| 8 | 2.837, 3.130 | 2.973, 3.035 | 2.872, 3.095 | 2.987, 2.986 | 2.976, 3.003 | 2.888, 3.106 |
| bulk | | | 2.853, 3.134 | | | |

In Tables 3.2 and 3.3 the V-M bond alternation is analyzed for those layers which showed significant changes in the undoped models. Different from undoped VO_2 , the V-V distances in the inner layers of Mo-doped R (110) slabs do not show significant alternation, even with small concentrations of the dopant, 8.3 – 6.3% in the 6- and 8- layer models (V-Mo and V-V distances are similar). Therefore, Mo-doping stabilizes the structure of the rutile surface.

Additionally, the effect of the Mo-dopant on the local atomic structure in the M_1 (011) and R (110) phases is investigated. The unrelaxed and relaxed top doped 8-layer slab models are shown in Fig. 3.10-3.11. In both phases, the MO_6 octahedral structure is distorted due to the Mo-dopant. The octahedra in the layer with the Mo-dopant are compressed, while the octahedra in the next layer are expanded. Furthermore, the Mo-O distances are shortened and the octahedra are tilted. These effects are more pronounced in the M_1 phase.

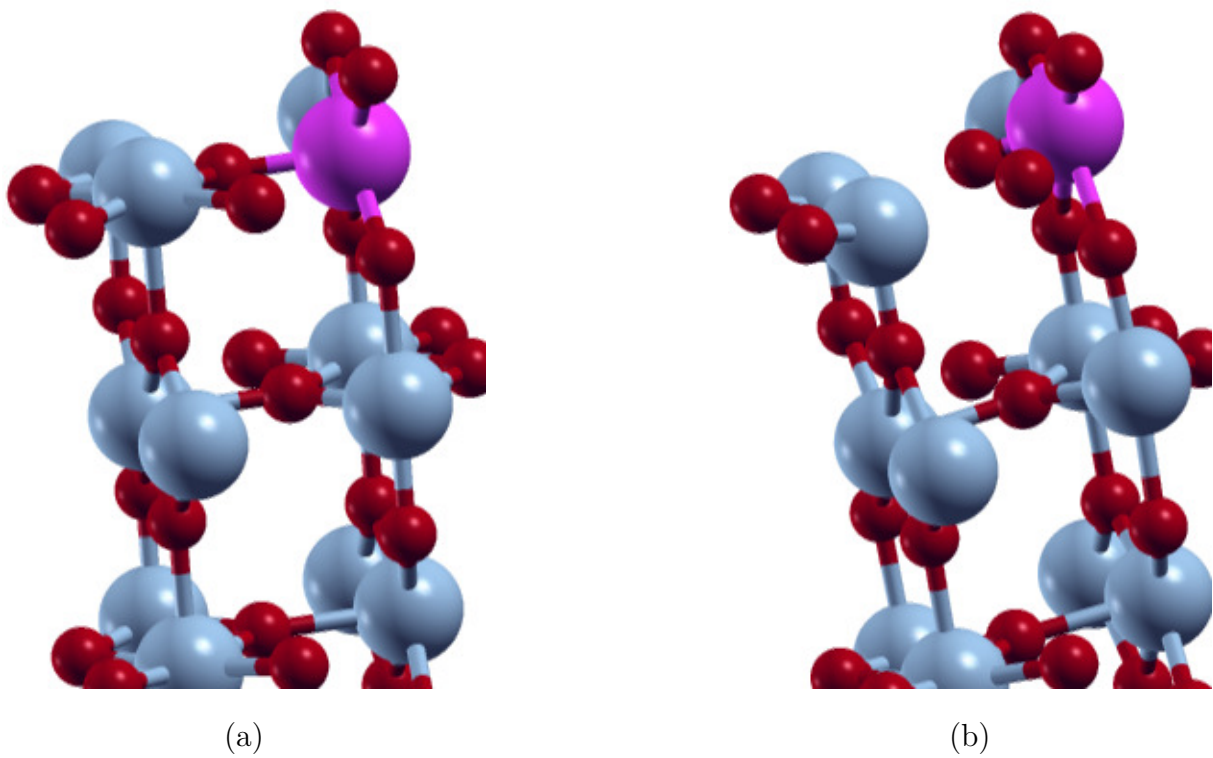


Figure 3.10: Structure of the relaxed (b) and unrelaxed (a) 8-layer top doped M_1 (011) surfaces; sc-PBE0 results.

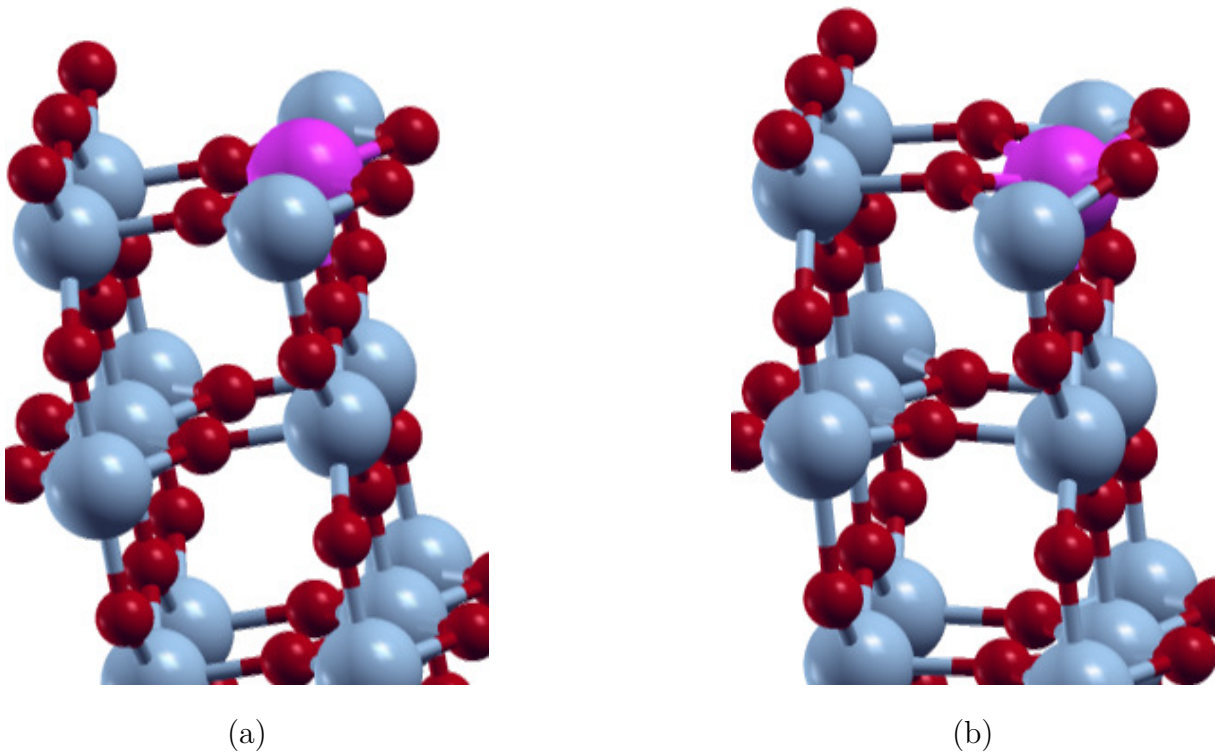


Figure 3.11: Structure of the relaxed (b) and unrelaxed (a) 8-layer top doped R (110) surfaces; sc-PBE0 results.

The topmost layer of the M_1 (0 1 1) slab shows significant V-V bond alternation, in particular for higher Mo contents (3-6 layers) and top doping. On the other hand, the alternation of the V-Mo distances decreases with the number of layers, except for the *center* Mo position.

In all cases both the Mo-doped R and M_1 surfaces are stable and keep the characteristics of the respective bulk structures.

The electronic band gaps and energies of the highest occupied (HOCO) and lowest unoccupied (LUCO) crystalline orbitals, respectively the Fermi energy for metallic cases, of undoped and doped R (1 1 0)/ M_1 (0 1 1) surfaces are shown in Tables S4, S5 and S6 in the Supplementary Material Section. The R (1 1 0) surface is metallic for almost all doped surface models. The structural transition induces a band gap in the undoped R (1 1 0) surface models. The doped M_1 (0 1 1) surface has a band gap of around 0.4 – 0.5 eV. For the undoped M_1 (0 1 1) surface an odd-even oscillation of the band gap is observed. In average values are \approx 0.4 eV larger than for the Mo-doped surfaces.

The absolute values of the HOCO and LUCO, and Fermi energies should be taken with care since we did not add ghost layers above the surfaces which have been shown to significantly affect the convergence behavior and absolute band positions [41]. As a general trend we observe an upshift of the HOCOs, a downshift of the LUCOs and subsequently a decrease of the band gap due to Mo substitution in M_1 (0 1 1) surfaces, and an upshift of the Fermi energy for R (1 1 0) (Mo in top position).

Another important property to consider is the effect of doping on the spin population at the V-atoms and Mo-atoms as well as their oxidation state. In Table 3.4 the Mulliken spin populations of the V and Mo atoms of the doped 6-layer models are shown. In the M_1 surface with Mo in *top* position and the R surfaces with Mo in *center* and *2nd layer* position, the Mo spin density is close to zero and the V atoms have spin populations larger than 1.0. In the R surface (Mo in *top* position) as well as the M_1 surface with the dopant in *2nd layer* position the V and Mo spin density is close to 1. The oxidation states of Mo and V are estimated based on the spin population. In the *top* doped R surface as well as the *center* and *2nd layer* doped M_1 surfaces we conclude that Mo is in the oxidation state +5. In these M_1 surfaces V atoms close to Mo are partially reduced to V^{3+} . The *top* doped R surface and the *center* doped M_1 surface further show one V-atom in a 5+

state. The surrounding V-atoms are partially reduced. In the *center* and *2nd layer* doped R surfaces as well as the *top* doped M_1 surface Mo is close to 6+. The surrounding V atoms are reduced. Mo^{6+} -atoms were also experimentally found to be present in doped VO_2 thin films [15], in particular in the top layers [42].

Table 3.4: Mulliken spin population of the V and Mo atoms of the 6-layer R (110) and M_1 (011) surfaces; sc-PBE0 results.

| | 1st layer | | | | 2nd layer | | | | 3rd layer | | | | |
|-----------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|---|
| top | V | Mo | V | V | V | V | V | V | V | V | V | V | V |
| R | 1.21 | 1.04 | 1.20 | 1.20 | 1.13 | 1.18 | 1.51 | 1.51 | 1.20 | 0.49 | 1.40 | 1.40 | |
| M_1 | 1.24 | 0.13 | 1.85 | 1.18 | 1.25 | 1.74 | 1.19 | 1.25 | 1.15 | 1.13 | 1.11 | 1.13 | |
| center | V | V | V | V | V | V | V | V | V | Mo | V | V | |
| R | 1.13 | 1.21 | 0.69 | 0.69 | 1.12 | 1.18 | 1.50 | 1.50 | 1.74 | 0.51 | 1.50 | 1.50 | |
| M_1 | 1.16 | 0.23 | 1.21 | 1.15 | 1.17 | 1.26 | 1.19 | 1.72 | 1.27 | 1.12 | 1.28 | 1.69 | |
| 2nd layer | V | V | V | V | V | Mo | V | V | V | V | V | V | V |
| R | 1.26 | 1.15 | 1.21 | 1.21 | 1.63 | 0.55 | 1.48 | 1.48 | 1.08 | 1.11 | 1.26 | 1.26 | |
| M_1 | 1.22 | 1.09 | 1.09 | 1.21 | 1.20 | 0.97 | 1.88 | 1.20 | 1.14 | 1.11 | 1.10 | 1.14 | |

The projected densities of states (pDOS) have been calculated to further examine the influence of the dopant on the electronic structure. For this purpose, the pDOS of the undoped 6-layer R (110)/ M_1 (011) surfaces are compared to the pDOS of the surfaces doped in top position (Figures 3.12 and 3.13). Only the spin-up electrons are shown in the pDOS. As discussed above an upwards shift of the valence band maximum is observed for the Mo-substituted surfaces, although the Mo orbitals have only small contributions in the VB. This is consistent with the low spin density at Mo (Table 3.4). The Mo contributions are slightly larger in the conduction bands. The characteristic localized V d-states at the Fermi level [43] are diminished in the doped surfaces.

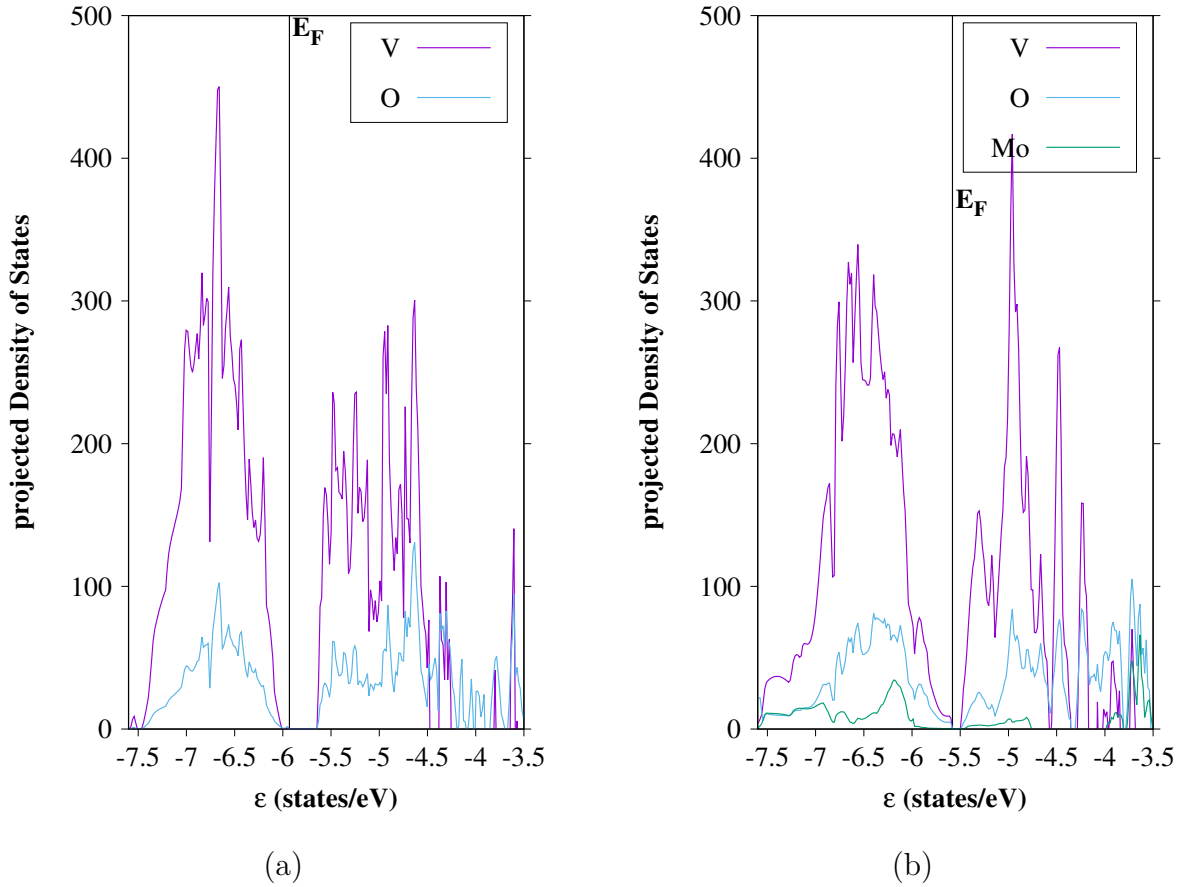


Figure 3.12: Projected Density of States (pDOS) of the 6-layer R (110) surface without (a) and with Mo in top position (b); orbital energies with respect to vacuum level, sc-PBE0 results

To investigate the influence of the Mo-dopant atoms on the bonding of the phases the Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) [44] is calculated for the 6-layer *top* doped R (110)/M₁ (011) surfaces.

Only the V-Mo, Mo-O and V-O interactions are analyzed (Figure 3.14). Both phases show almost no V-Mo interactions. The COHPs do not show significant differences in the V-Mo or Mo-O bonding. The M₁ (011) surface shows more V-O antibonding states compared to the R (110) surface. Therefore, these states are likely the reason for the destabilization of the M₁ (110) surface in comparison to the R (110) surface.

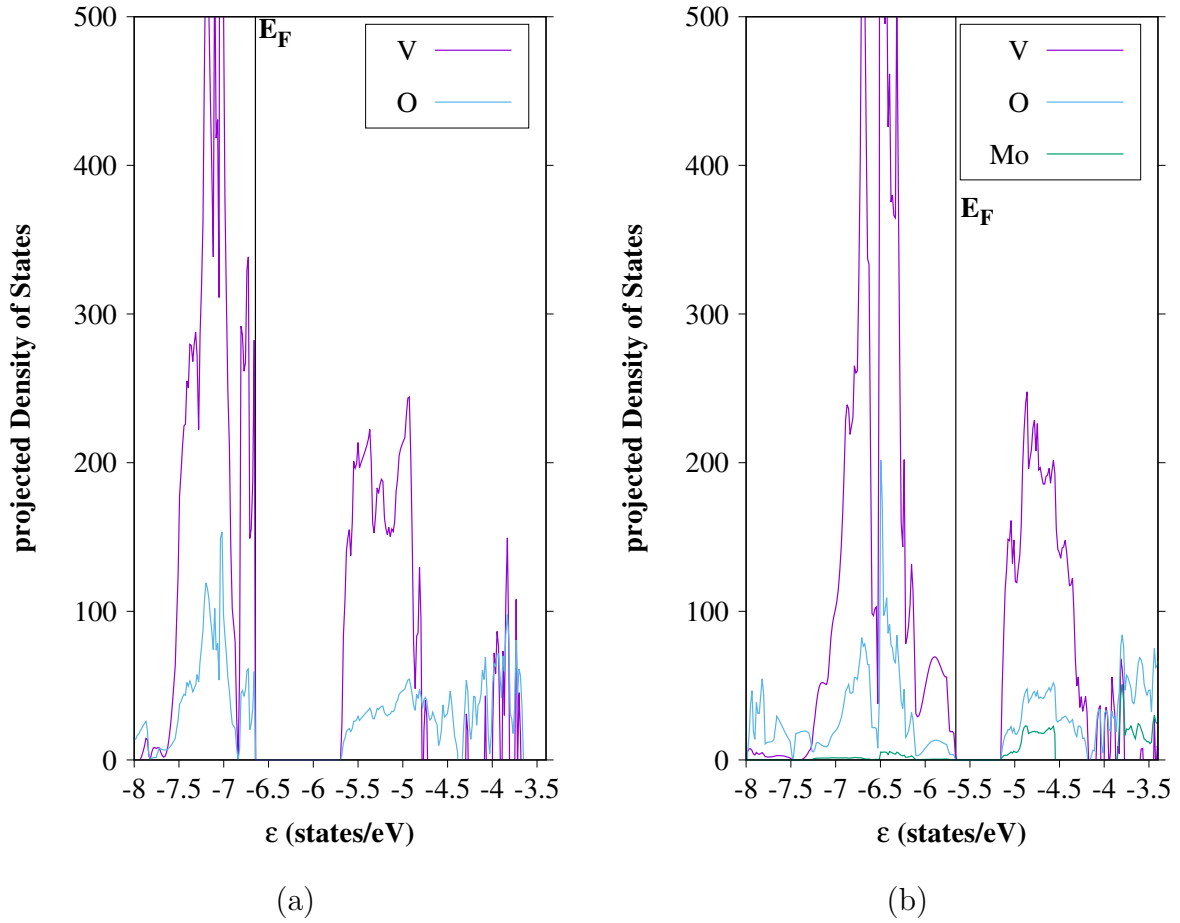


Figure 3.13: Projected Density of States (pDOS) of the 6-layer M_1 (011) surface without (a) and with doping in top position (b); sc-PBE0 results.

4 Discussion & Outlook

Structural, energetic and electronic properties of the low-index VO_2 R and M_1 phase surfaces are calculated with the self-consistent hybrid functional sc-PBE0. In agreement with previous theoretical studies it was found that the R (110) and M_1 (011) surfaces are most stable. However, negative surface energies indicate that the R surfaces reconstruct. In the optimized structures the V-V distances of inner layers alternate similar as in the M_1 phase. On the other hand, in the topmost layers of M_1 (011) surface models the V atoms are equidistant as in the R phase. This would mean that surfaces of R and M_1 VO_2 have similar structures, which prevents them from being used as phase-change catalysts. Upon V/Mo substitution VO_2 the R (110) surface is stabilized and no significant V-V and V-Mo bond alternation is observed. Also the V-V distances in the M_1 phases surfaces are more bulk-like than in the undoped slabs so that the surface structures of the two phases

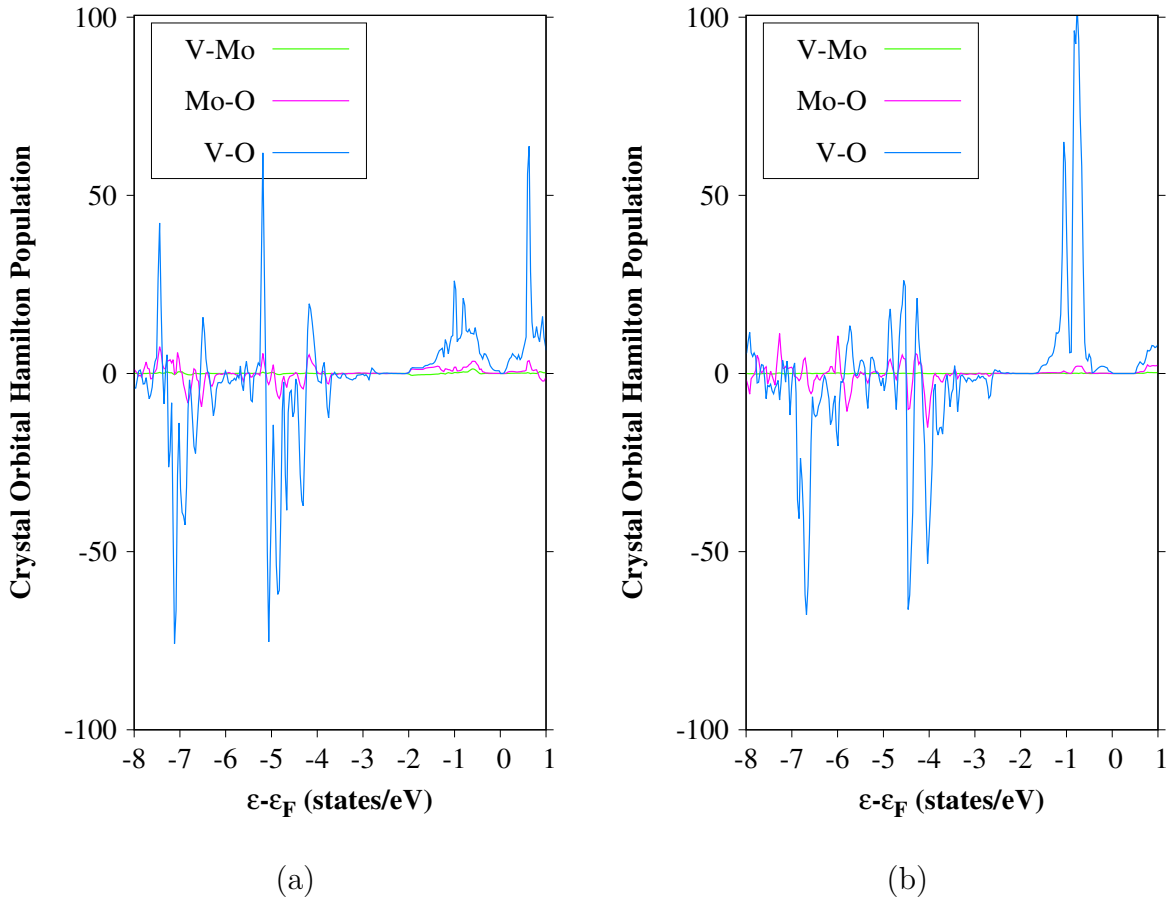


Figure 3.14: Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) of the 6-layer R (110) (a) and M_1 (011) (b) surfaces with doping in top position; orbital energies are given relative to the Fermi level (eV); sc-PBE0 results.

are clearly distinct. The energy difference between R (110) and M₁ (011) is decreased which should facilitate a temperature-controlled phase transfer. The segregation energy shows that doping is energetically unfavorable except if Mo is in top layers of the R (110) surface. V/Mo substitution lowers the band gap and upshifts the valence band maximum of M₁ (011) respectively the Fermi level of R (110). By an analysis of the spin populations we conclude that the Mo atoms are mostly Mo^V and Mo^{VI}. Neighboring V atoms are partially reduced to V^{III}.

In forthcoming studies the catalytic properties of the R and M₁ surfaces will be investigated.

4.1 Acknowledgements

The authors thank the Paderborn Center for Parallel Computing (pc²) for providing computational resources. The authors thank the High Performance Computing and Analytics Lab of the university of Bonn for computational resources on the bonna cluster. B.S. thanks the International Max Planck Research School for Reactive Structure Analysis for Chemical Reactions for the support.

References

- [1] K. F. Kalz, R. Kraehnert, M. Dvoyashkin, R. Dittmeyer, R. Gläser, U. Krewer, K. Reuter, and J.-D. Grunwaldt, *ChemCatChem* **9**, 17 (2017).
- [2] M. Warwick, I. Ridley, and R. Binions, *Open J. Energy Effic.* **2**, 75 (2013).
- [3] R. Shi, N. Shen, J. Wang, W. Wang, A. Amini, N. Wang, and C. Cheng, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 011312 (2019).
- [4] W. Brückner, W. Moldenhauer, H. Wich, E. Wolf, H. Oppermann, U. Gerlach, and W. Reichelt, *Phys. Status Solidi A* **29**, 63 (1975).
- [5] F. Pintchovski, W. Glaunsinger, and A. Navrotsky, *J Phys Chem Solids* **39**, 941 (1978).
- [6] F. Chudnovskii and G. Stefanovich, *J. Solid State Chem.* **98**, 137 (1992).
- [7] T. Bredow and B. Stahl, *Chem. Phys. Lett.* **695**, 28 (2018).

-
- [8] K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 551 (1967).
- [9] J. Pouget and H. Launois, *J. Phys. Colloq.* **37**, C4 (1976).
- [10] S. K. Misra, S. I. Andronenko, and R. Andronenko, *Phys. Rev. B* **57**, 8203 (1998).
- [11] I. Kylänpää, J. Balachandran, P. Ganesh, O. Heinonen, P. R. C. Kent, and J. T. Krogel, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 065408 (2017).
- [12] H. Futaki and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 1008 (1969).
- [13] C. Ji, Z. Wu, L. Lu, X. Wu, J. Wang, X. Liu, H. Zhou, Z. Huang, J. Gou, and Y. Jiang, *J. Mater. Chem. C* **6**, 6502 (2018).
- [14] J.-S. Im, G. Anoop, M. K. Sohn, D. J. Kang, S. Y. Jeong, S. Lee, and J. Y. Jo, *Curr Appl Phys* **18**, 652 (2018).
- [15] Y. Dang, D. Wang, X. Zhang, L. Ren, B. Li, and J. Liu, *Inorg. Nano-Met. Chem.* **49**, 120 (2019).
- [16] Y. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, C. Huang, Y. Zhong, and Y. Deng, *Mater. Lett.* **92**, 61 (2013).
- [17] Y. Zhang, W. Li, M. Fan, F. Zhang, J. Zhang, X. Liu, H. Zhang, C. Huang, and H. Li, *J. Alloys Compd.* **544**, 30 (2012).
- [18] R. R. Langeslay, D. M. Kaphan, C. L. Marshall, P. C. Stair, A. P. Sattelberger, and M. Delferro, *Chem. Rev.* **119**, 2128 (2019).
- [19] K. Chen, N. Liu, M. Zhang, and D. Wang, *Appl. Catal. B.* **212**, 32 (2017).
- [20] E. V. Kondratenko, O. Ovsitser, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, and U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* **319**, 98 (2007).
- [21] M. C. Casey and D. E. Cliffler, *Anal. Chem.* **87**, 334 (2015).
- [22] E. Goering, M. Schramme, O. Müller, R. Barth, H. Paulin, M. Klemm, M. L. den-Boer, and S. Horn, *Phys. Rev. B* **55**, 4225 (1997).

-
- [23] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudiksen, and H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 498 (2005).
- [24] T. A. Mellan and R. Grau-Crespo, *J. Chem. Phys.* **137**, 154706 (2012).
- [25] L. Chen, Y. Cui, S. Shi, H. Luo, and Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **450**, 318 (2018).
- [26] L. .Chen, X. Wang, S. Shi, Y. Cui, H. Luo, and Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **367**, 507 (2016).
- [27] A. Haras, M. Witko, D. Salahub, K. Hermann, and R. Tokarz, *Surf. Sci.* **491**, 77 (2001).
- [28] K. Hermann, A. Chakrabarti, A. Haras, M. Witko, and B. Tepper, *Phys. Status Solidi A* **187**, 137 (2001).
- [29] B. Stahl and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **41**, 258 (2020).
- [30] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1360 (2018).
- [31] J. Laun, D. V. Oliveira, and T. Bredow, *J. Comput. Chem* **39**, 1285 (2018).
- [32] E. Ruiz, M. Llunell, and P. Alemany, *J. Solid State Chem.* **176**, 400 (2003).
- [33] E. Heifets, E. A. Kotomin, A. A. Bagaturyants, and J. Maier, *J. Phys. Chem. Letters* **6**, 2847 (2015).
- [34] J. M. Longo and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **24**, 420 (1970).
- [35] A. Akroune, J. Claverie, A. Tazairt, G. Villeneuve, and A. Casalot, *Phys. Status Solidi A* **89**, 271 (1985).
- [36] M. Alfredsson, F. Corá, D. P. Dobson, J. Davy, J. P. Brodholt, S. C. Parker, and G. D. Price, *Surf. Sci.* **601**, 4793 (2007).
- [37] T. R. Esch, I. Gadaczek, and T. Bredow, *Appl. Surf. Sci.* **288**, 275 (2014).
- [38] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* **115**, 036402 (2015).

-
- [39] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [40] M. Nisar, Z. Lin, G. Xu, Y. Liu, and G. Han, J. Appl. Phys. **126**, 195106 (2019).
- [41] M. Hochheim and T. Bredow, Phys. Rev. B **97**, 235447 (2018).
- [42] S.-J. Liu, H.-W. Fang, Y.-T. Su, and J.-H. Hsieh, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 063201 (2014).
- [43] T. Koethe, Z. Hu, M. Haverkort, C. Schüßler Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 116402 (2006).
- [44] R. Dronskowski and P. E. Bloechl, J. Phys. Chem. **97**, 8617 (1993).

5 Supplementary Information

For a quick assessment of the energies and structure the program VASP is used with the meta-GGA functional SCAN. In these calculations a $4 \times 4 \times 4$ k-point-mesh and a cut-off energy of 600 eV are employed.

Table S1: ΔE_{M_1-R} in the bulk after substitution with of a V-atom with X in eV; VASP-SCAN results, $4 \times 4 \times 4$ k-point-mesh, $E_{cut} = 600$ eV.

| X | undoped | Mo | W | Ni | Co | Fe |
|--------------------|---------|------|-------|------|------|------|
| ΔE_{M_1-R} | -0.15 | 0.28 | -0.01 | 1.81 | 1.20 | 1.80 |

Table S2: V-V and V-X distances in the R and M_1 bulk after substitution with of a V-atom with X in Å VASP-SCAN results, $4 \times 4 \times 4$ k-point-mesh, $E_{cut} = 600$ eV.

| | undoped | Mo | W | Ni | Co | Fe |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| R | | | | | | |
| V-V=V-X | 2.830 | 3.058 | 3.045 | 2.887 | 2.877 | 2.878 |
| M_1 | | | | | | |
| V-V | 2.810, 3.060 | 2.789, 3.008 | 2.787, 3.050 | 2.716, 2.803 | 2.710, 2.802 | 2.965, 3.022 |
| V-X | | 2.783, 3.015 | 2.918, 2.927 | 2.681, 2.849 | 2.465, 3.043 | 2.638, 2.897 |

Table S3: Defect formation energies [kJ/mol] of the R and M_1 phases with one Mo-atom in the primitive cell (25%) and their $2 \times 2 \times 2$ supercells with one (6.25%) and two Mo-atoms (12.5%) in the cell; sc-PBE0 results.

| | 25% | 12.5% | 6.25% |
|-------|-------|-------|-------|
| R | 121.4 | 186.6 | 92.9 |
| M_1 | 173.6 | 148.1 | 227.9 |

Table S4: Electronic band gaps [eV] of doped and undoped R (110)/M₁ (011) surfaces with varying Mo positions and number of layers n .

| n | top | | 2nd layer | | center | | undoped | |
|-----|------|----------------|-----------|----------------|--------|----------------|---------|----------------|
| | R | M ₁ | R | M ₁ | R | M ₁ | R | M ₁ |
| 4 | 0.00 | 0.48 | 0.33 | 0.37 | 0.33 | 0.37 | 0.77 | 0.90 |
| 6 | 0.09 | 0.23 | 0.00 | 0.40 | 0.00 | 0.02 | 0.29 | 0.96 |
| 8 | 0.00 | 0.43 | — | 0.55 | 0.00 | — | 0.00 | 0.87 |

Table S5: HOCO and LUCO energies w.r.t. vacuum level [eV] of doped and undoped M₁ (011) surfaces with varying Mo positions and number of layers n .

| n | top | | 2nd layer | | center | | undoped | |
|-----|-------|-------|-----------|-------|--------|-------|---------|-------|
| | HOCO | LUCO | HOCO | LUCO | HOCO | LUCO | HOCO | LUCO |
| 4 | -5.53 | -5.05 | -5.77 | -5.40 | -6.77 | -5.40 | -6.63 | -5.73 |
| 6 | -5.10 | -4.87 | -5.85 | -5.45 | -5.75 | -5.73 | -6.64 | -5.68 |
| 8 | -5.97 | -5.54 | -6.05 | -5.50 | — | — | -6.64 | -5.77 |

Table S6: Fermi energies [eV] of the doped and undoped R (110) surfaces with varying Mo positions and number of layers n .

| n | top | 2nd layer | center | undoped |
|-----|-------|-----------|--------|---------|
| 4 | -5.87 | -5.50 | -5.50 | -6.01 |
| 6 | -5.14 | -7.47 | -8.05 | -5.93 |
| 8 | -5.27 | — | -9.21 | -5.98 |

C Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Adsorption of CO on doped VO₂-Polymorphs

Berenike Stahl* und Thomas Bredow*

Der Artikel wird mit Einverständnis der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix C wiederveröffentlicht.

Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Adsorption of CO on doped VO₂-Polymorphs, ChemPhysChem ChemPhysChem 2022, 23, e202200131. DOI: 10.1002/cphc.202200131

Copyright 2022 ChemPhysChem published by Wiley-VCH GmbH.

„This is the peer reviewed version of the following article: [B. Stahl, T. Bredow, ChemPhysChem 2022, 23, e202200131.], which has been published in final form at [DOI: 10.1002/cphc.202200131]. This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Use of Self-Archived Versions. This article may not be enhanced, enriched or otherwise transformed into a derivative work, without express permission from Wiley or by statutory rights under applicable legislation. Copyright notices must not be removed, obscured or modified. The article must be linked to Wiley's version of record on Wiley Online Library and any embedding, framing or otherwise making available the article or pages thereof by third parties from platforms, services and websites other than Wiley Online Library must be prohibited.“

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Adsorption of CO on doped VO₂-Polymorphs

Berenike Stahl* and Thomas Bredow[†]

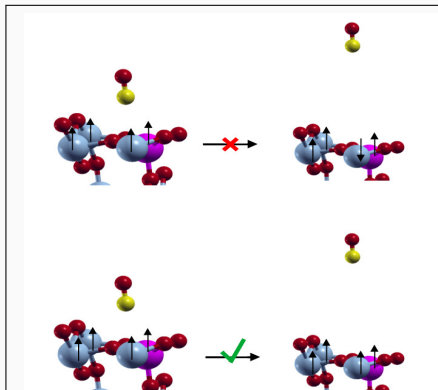
May 23, 2023

Abstract

VO₂ is well known for its low-temperature metal-insulator transition between two phases with tetragonal rutile and monoclinic structure. The adsorption of CO on the two polymorphs of Mo-doped VO₂ is calculated to investigate the effect of a substrate phase change on the adsorption energy. The system is investigated theoretically at density-functional theory level using a hybrid functional with London dispersion correction. We establish a computational protocol applicable for the study of physisorption on open-shell transition metal oxides. The main task is to control the spin state of open-shell slab models used to model adsorption of closed-shell molecules in order to obtain numerically stable adsorption energies and to reduce spin contamination within the broken-symmetry unrestricted Kohn-Sham approximation. Applying this procedure, it is possible to identify the most stable adsorption positions of CO on both phases of VO₂. CO adsorbs vertically with the C atom on a surface V atom in the monoclinic phase with an adsorption energy of -56 kJ/mol. The same adsorption position has an adsorption energy of only -46 kJ/mol on the rutile phase. Similar differences were obtained with multireference methods using an embedded cluster model. This effect may inspire experimental strategies exploiting the rutile \leftrightarrow monoclinic VO₂ phase transition in catalytic processes where CO is formed as product or as an intermediate.

*Berenike Stahl, M.Sc, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany, E-mail: s7bestah@uni-bonn.de

[†]Prof. Dr. Thomas Bredow, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany, E-mail: bredow@thch.uni-bonn.de



The adsorption properties of CO on the surfaces of two VO₂-polymorphs are investigated using the M06 functional with D3-correction. The spin state of the VO₂-surfaces has been found to have a large influence on the adsorption properties. Therefore, a procedure to control the spin state of open-shell slab models has been found in this study.

1 Introduction

To meet the challenges of overall higher energy demand and the need for more sustainable resources faced by heterogeneous catalysis, many approaches to optimize industrial processes have been explored [1, 2]. For example, fluctuating reaction conditions in catalytic process are investigated to improve reaction conditions [2]. In this way desorption of the product is facilitated, which would otherwise block the catalytically active sites. The present study investigates a phase transition of the substrate as an example of fluctuating reaction conditions. In order to improve the efficiency of a catalyst, the adsorption properties on the different phases of the catalyst should vary significantly. Then it would be possible to remove a product formed on the surface of one catalyst phase after transition to another phase which is less attractive.

In the present study we chose vanadium dioxide VO_2 as substrate. Vanadium oxides have been investigated as catalyst materials because of their rich redox chemistry [3]. VO_2 in particular is catalytically active for the desulfurization of dibenzothiophene [4], the oxidative dehydrogenation of propane [5] or the electrochemical reduction of trinitrotoluene [6]. VO_2 shows a metal-insulator transition at 340 K between the tetragonal rutile and a monoclinic phase [7, 8]. The effect of this phase transition has been investigated for the catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene [4]. In the present study, we chose the adsorption of CO as a simple model system. CO is a product or an intermediate in many catalytic processes [9, 10]. The adsorption of CO on the most stable surfaces of both VO_2 polymorphs is calculated in order to identify differences in the interaction strength which could be exploited in fluctuating reaction conditions for easier removal of the molecule.

Suitable density-functional theory (DFT) methods for modeling the energetic, electronic and structural properties of the insulating monoclinic (M_1) and the metallic rutile (R) phase of VO_2 were identified in previous studies [11, 12]. A self-consistent hybrid functional (sc-PBE0) was found to provide the most accurate results for relative phase stability and electronic structure. Subsequently the surface properties of both VO_2 polymorphs were investigated [13]. A reconstruction of the R phase surfaces was found which has also been found experimentally [14]. Doping with Mo stabilizes the R phase and preserves the

structure of both phases also at the surface. The most stable surface models with the Mo dopant in the outer layers of the surface models were used in the present study.

The adsorption of molecules on surfaces containing open-shell transition metals has to be calculated with spin-polarized Kohn-Sham DFT [15]. This applies to the present system, since the VO₂ M₁ phase has an antiferromagnetic ground state according to Quantum-Monte Carlo calculations [16], and the R phase is paramagnetic [16, 17, 18]. However, the mechanism of the metal-insulator transition and the electronic structures of the phases are not fully understood by theory and experiment, as shown in a review article by Pogue [7]. Electron-electron interactions were found to play a decisive role in the transition mechanism. This underlines the importance of spin polarization in the theoretical treatment of this system. In this study, we show the importance of controlling the spin state for a numerically stable calculation of adsorption properties. Additionally, the effect of spin contamination due to the broken-symmetry approximation is considered, which was discussed in previous studies [19].

2 Computational Details

All calculations were performed with the crystal-orbital program CRYSTAL17 (version 1.0.2) [20]. The hybrid functional M06 with D3 dispersion correction [21, 22] was applied instead of the previously established sc-PBE0 method [12, 13]. This was advantageous since M06 showed higher numerical stability in the adsorption calculations. Additionally, optimized D3 parameters are available for M06 which is not the case for sc-PBE0. Inclusion of London dispersion was expected to be crucial for the calculation of adsorption energies. Results for the bulk phases of VO₂ obtained with M06-D3 and sc-PBE0 are compared in the supplementary material Tab. S1 and S2. M06-D3 is only slightly less accurate than sc-PBE0 for the calculation of lattice parameters, relative stability, and electronic structure.

Pob-TZVP-rev2 basis sets [23] were used for V, O and C, and a pob-TZVP basis set [24] for Mo. The present basis sets are larger than those of our previous study [13]. This proved to be necessary to ensure stable spin states and to reduce the basis set superposition error in the adsorption calculations. The integral truncation tolerances were set to the standard values of (10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-12}) to reduce computational effort. A Monkhorst-Pack

net with $12 \times 12 \times 1$ k-points was applied for the surface unit cells which was considered as converged. The optimized bulk lattice constants in Tab. S2 were used for the construction of surface models. To reduce computational cost only four-layer slab models of Mo-doped VO_2 were used. The most stable surfaces R(110) and M_1 (011) were investigated with one Mo atom each in the outermost layers of the slab. The R(110) surface is calculated with a 2×1 supercell which has the same size as the M_1 (011) primitive unit cell. Both surface unit cells contain four metal and eight oxygen atoms per layer. The optimized bulk lattice constants were applied for the construction of surface models. Surface models were relaxed by optimization of all atomic positions under symmetry constraints with fixed lattice vectors, applying the quasi-Newton algorithm implemented in CRYSTAL17 [20] unless indicated otherwise.

Ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FI) and antiferromagnetic (AFM) spin states were investigated for the surface models. Several methods were tested to set up the initial spin configuration of a system prior to the self-consistent cycle. The keyword SPINLOCK constrains the number of electrons with up and down spin ($n_\alpha - n_\beta$) until a predefined SCF convergence criterion (in the present calculations 10^{-5} a.u.) is reached. The spin states obtained in this way will be denoted as *fixed spin*(x) with $x = n_\alpha - n_\beta$. An AFM state corresponds to $x = 0$. The keyword FDOCCUPY allows to define individual initial occupation numbers for the d orbitals of V and Mo. For VO_2 , it was found that an initial occupation of the $d_{x^2-y^2}$ orbital leads to the most stable spin states. These calculations were denoted as *FDO*.

A counterpoise correction was applied to the calculated adsorption energies E_{ads} by replacing either the molecule or the slab atoms by ghost functions in single-point energy calculations of the optimized geometry. The correction is in most cases relatively small, ≈ 10 kJ/mol, due to the use of BSSE-corrected pob-TZVP-rev2 basis sets.

FI and AFM states can only be set up using the broken-symmetry approximation due to the use of single-determinant wavefunctions in DFT. Since this is a crude approximation of the exact wavefunction, we additionally performed complete active space SCF calculations for comparison. CASSCF and NEVPT2 calculations were performed for finite embedded clusters shown in Fig. 2.1 with ORCA version 4.2.1 [25, 26]. Only the adsorption on V was considered in the comparison. The cluster calculations used def2-TZVPP as well

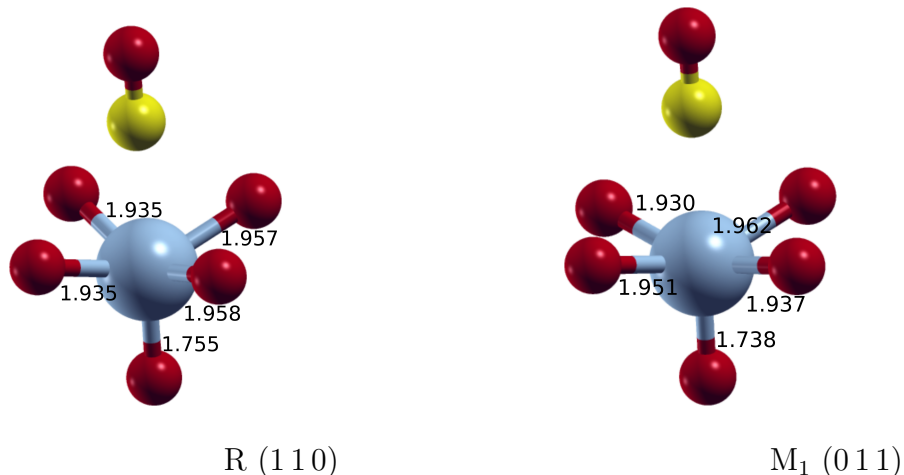
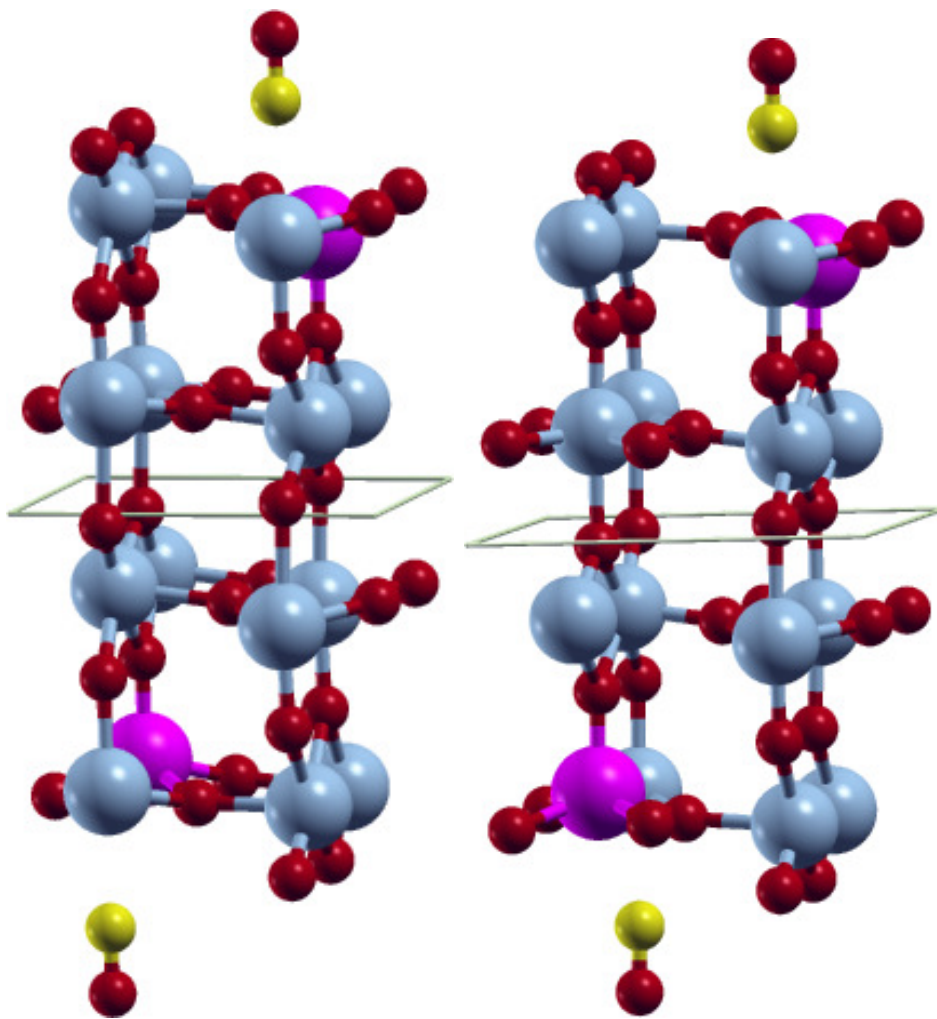


Figure 2.1: Structures of the clusters of the R (110) and M₁ (011) surfaces; V: light blue, O: red, C: yellow

as def2-QZVP [27] basis sets and the auxiliary basis def2/JK [28]. The clusters were embedded in a field of V-atom ECPs [29] and point charges. The point charge values were adjusted to the Mulliken charge of the central V atom, resulting in values +1.8 and -0.9. In the CASSCF calculations the five d-orbitals of the V-atom with one unpaired electron in the +IV oxidation state were considered to be in the active space. Only the lowest active CAS-orbitals were considered in the NEVPT2 calculation.

3 Results and Discussion

During preliminary calculations we found that the spin states of the slabs with and without adsorbate differed in an unpredictable way. Consequently, the calculated CO adsorption energies scattered significantly. Since the interaction of CO with V or Mo is weak to moderate, these changes in the spin state of the substrate are considered as artifacts of the self-consistent field procedure. Additionally, adsorption energies obtained from closed-shell calculations were found to vary significantly, even after small changes of the adsorbate structure (see Tab. S3). Therefore, we used various methods to control the spin configuration of the surface models and its effect on the adsorption energy (see below). The aim was to converge the slab to the same spin configuration with and without adsorbate, which should correspond to the magnetic ground state in both cases. The adsorption energies E_{ads} are calculated for CO adsorbed C-down on a metal atom (see Fig. 3.1). The resulting E_{ads} and the relative energy $\Delta E = E^{\text{spin}} - E^{\text{groundstate}}$ to the spin state closest to the ground state are calculated and shown in Tab. 3.1.



CO on R (110)

CO on M_1 (011)

Figure 3.1: Optimized adsorption geometry of CO on the R (110) and M_1 (011) surfaces.
V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

Table 3.1: Calculated adsorption energy E_{ads} (kJ/mol) obtained for various spin configurations and their relative energy ΔE (kJ/mol) with respect to the most stable spin configuration for the surface with and without adsorbed CO; *FDO* denotes spin setting on the V and Mo atoms via the keyword FDOCCUPY; M06-D3 results.

| Spin setting | | | | | FDO w/o | FDO | FDO |
|------------------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|------------|----------------|-----------------|
| | fixed spin(0) | fixed spin(8) | fixed spin(16) | fixed spin(18) | fixed spin | +fixed spin(0) | +fixed spin(18) |
| R | | | | | | | |
| E_{ads} | 88 | -93 | -19 | -30 | 14 | -52 | -23 |
| ΔE^{Surf} | 75 | 310 | 160 | 22 | 29 | 132 | 0 |
| $\Delta E^{\text{Surf}+\text{CO}}$ | 281 | 116 | 171 | 16 | 134 | 93 | 0 |
| M ₁ | | | | | | | |
| E_{ads} | -32 | -65 | -75 | -27 | -107 | -70 | -49 |
| ΔE^{Surf} | 169 | 244 | 239 | 0 | 265 | 56 | 0 |
| $\Delta E^{\text{Surf}+\text{CO}}$ | 190 | 175 | 177 | 34 | 165 | 27 | 0 |

We used various magnetic configurations of the $\text{Mo}_2\text{V}_{14}\text{O}_{32}$ slabs (see Tab. 3.1) with a fixed geometry (see Fig. 3.1). In the formal +IV oxidation state, each V atom has a d^1 configuration and Mo has a d^2 configuration. Therefore the highest sensible number of unpaired electrons is 18. We also defined an AFM spin configuration where the symmetry equivalent V and Mo atoms had opposite spin (fixed spin(0)). FI configurations with $x = 8$ and $x = 16$ were considered for comparison. The $x = 16$ state is the most stable spin state for undoped VO_2 surfaces. Some surface models were found to converge to a $x = 8$ spin state where the three V-atoms and the Mo-atom in the topmost layers showed an antiferromagnetic configuration while the inner layers showed ferromagnetic ordering. Therefore, the $x = 8$ state was also chosen. Manual spin setting for individual metal d orbitals (using the CRYSTAL keyword FDOCCUPY, denoted as FDO) was tested without spin locking, and with fixed spin(0) and fixed spin(18). The FM fixed spin(18) wavefunction with FDO was found to be the most stable spin configuration in both phases with and without the adsorbate. All other attempts resulted in SCF solutions that were up to 310 kJ/mol higher in energy. The stability of the spin states has a large influence on the adsorption energy. An unstable spin state in the surface without adsorbate leads to a large E_{ads} . This can be seen in the rutile phase for the fixed spin(8) state. The

surface is 310 kJ/mol less stable than the fixed spin(18) state with FDO, while the model with adsorbate was 116 kJ/mol less stable. After counterpoise correction this leads to a strongly negative E_{ads} of -93 kJ/mol. This can also be observed in the M_1 phase model calculated with FDO without fixed spin. The surface in this state is 265 kJ/mol less stable than the fixed spin(18) state with FDO. This leads to E_{ads} of -107 kJ/mol. On the other hand, an unstable spin state of the surface with adsorbate leads to a small or positive adsorption energy. This can be observed in the AFM fixed spin(0) and FDO (w/o fixed spin) state of the R phase. These states yield E_{ads} of $+88$ and $+14$ kJ/mol, respectively. These results show the importance of finding the most stable spin state when calculating adsorption energies of open shell systems.

A previous study of Biz et al. [15] showed the importance of spin-polarization in calculations of surface adsorption due to exchange interaction. Our results show, that furthermore the magnetic states of the substrate and the substrate-adsorbate system must be carefully controlled in order to obtain physically meaningful results.

Table 3.2: Spin contamination of the 4-layer M_1 (0 1 1) and R (1 1 0) slab without (*Surf*) and with adsorbed CO (*Surf+CO*); M06-D3 results.

| Spin setting | fixed spin(0) | fixed spin(8) | fixed spin(16) | fixed spin(18) | FDO w/o fixed spin | FDO +fixed spin(0) | FDO +fixed spin(18) |
|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| R | | | | | | | |
| Surf | 9.39 | 6.62 | 2.18 | 0.94 | 0.85 | 8.21 | 0.60 |
| Surf + CO | 8.57 | 5.71 | 1.85 | 0.93 | 2.66 | 8.21 | 0.43 |
| M_1 | | | | | | | |
| Surf | 9.12 | 4.31 | 1.56 | 0.50 | 0.56 | 8.25 | 0.50 |
| Surf + CO | 8.95 | 5.61 | 1.76 | 0.49 | 2.47 | 8.26 | 0.48 |

Due to the use of the broken-symmetry approximation, most wavefunctions suffer from spin contamination. They are not eigenfunctions of the total spin operator, but contain contributions from other spin states. An energy correction with respect to spin contamination, as discussed by Tada et al. [19], is not available in the CRYSTAL17 program. However, the spin contamination can be calculated as the difference of the actual S^2 -value yielded by the calculation and the ideal S^2 -value of the system. The results are shown in

Tab. 3.2. The spin contamination decreases with increased ferromagnetic ordering of the spins. The AFM states show large spin contamination of about 8.5 – 9 in both phases. This is a result of the single-determinant ansatz to model multiconfiguration electronic states. Nevertheless, the addition of the keyword FDOCCUPY results in a decrease of the spin contamination to about 8.2. The spin contamination of the FDO (w/o fixed spin) results depend on the spin state the calculation converges to. The ferromagnetic state with increased electron number in combination with FDO yields a reduced spin contamination of ≈ 0.5 in all models.

The wavefunction obtained with FDO+fixed spin(18) is in all cases the most stable state and has the smallest spin contamination. Therefore, this approach was used to investigate various positions of the adsorbate CO to find the most stable adsorption state. The initial positions on the surface V- and Mo-atom are shown in Figure 3.2-3.5. They are equivalent on both polymorph surfaces. Similar to a previous study of CO and CO₂ adsorption on doped TiO₂ rutile [30], we tested vertical adsorption C-down on V and Mo, side-on adsorption (*side*), a tilted structure (*tilted*) and a rotated structure (*rotated*). The resulting adsorption energies as well as the optimized distance between the adsorbate and the surface d_{ads} are shown in Tab. 3.3. In Figs. 3.2,3.3,3.4,3.5 the initial adsorption structures are shown for *side*, *tilted* and *rotated* positions. As in our previous study [13], the slabs are symmetric in order to avoid artificial dipole moments. Therefore two CO molecules are adsorbed on the top and bottom layers.

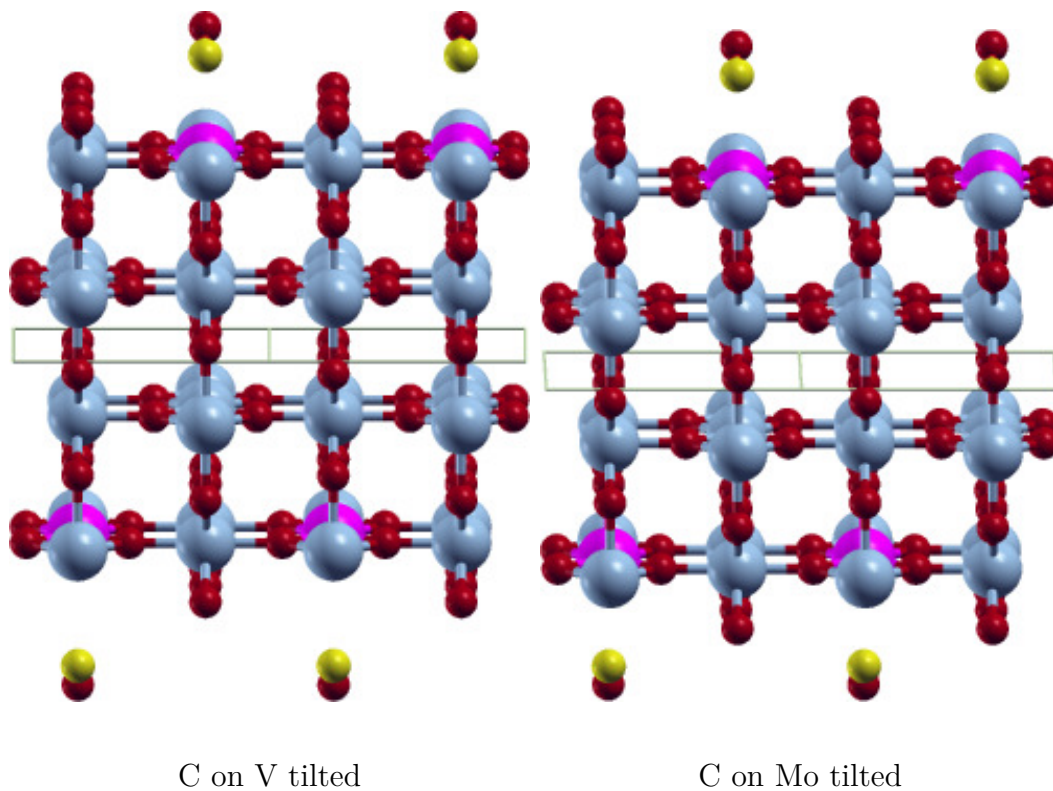
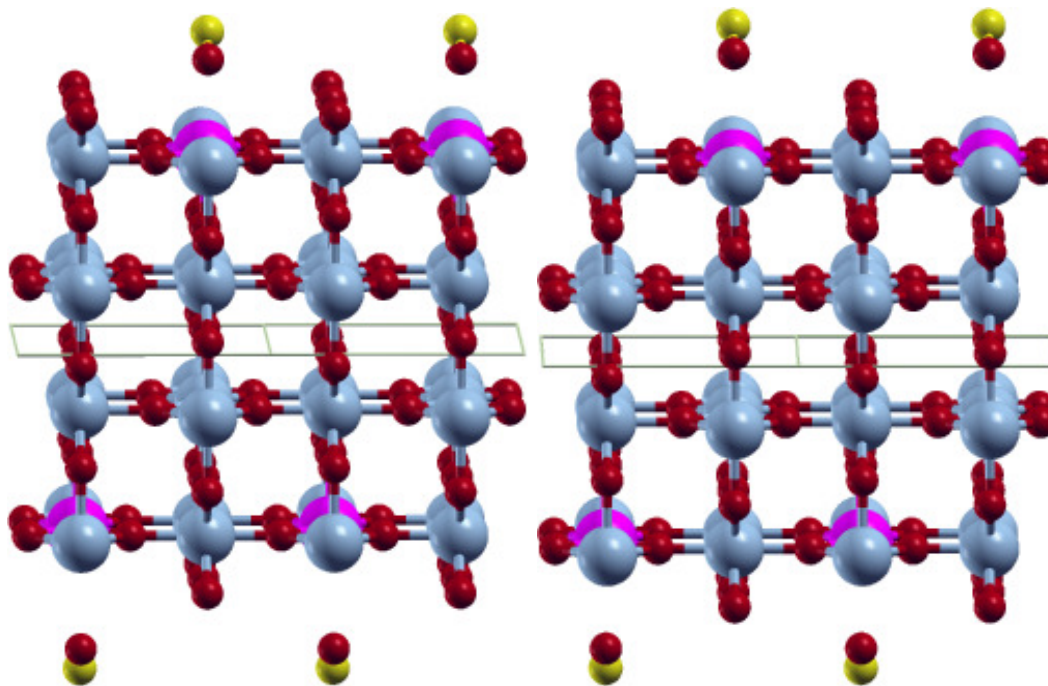


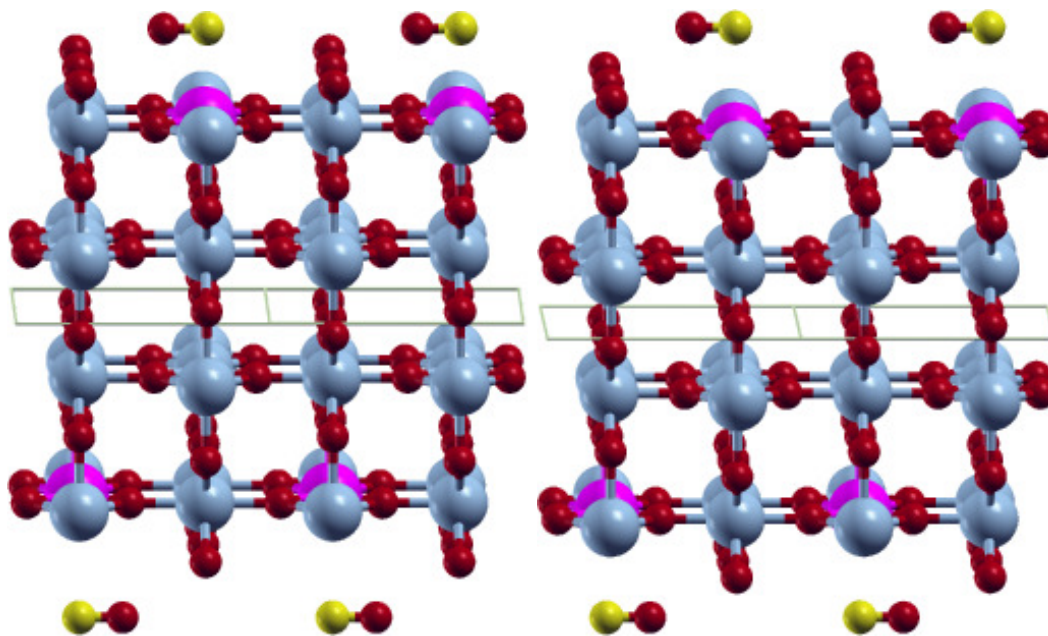
Figure 3.2: Initial *tilted* adsorption structure with CO C-down and oriented along [10].
V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow



O on V tilted

O on Mo tilted

Figure 3.3: Initial *tilted* adsorption structure with CO O-down and oriented along [10]. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow



rotated on V

rotated on V

Figure 3.4: Initial *rotated* adsorption structure with CO oriented along [01]. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

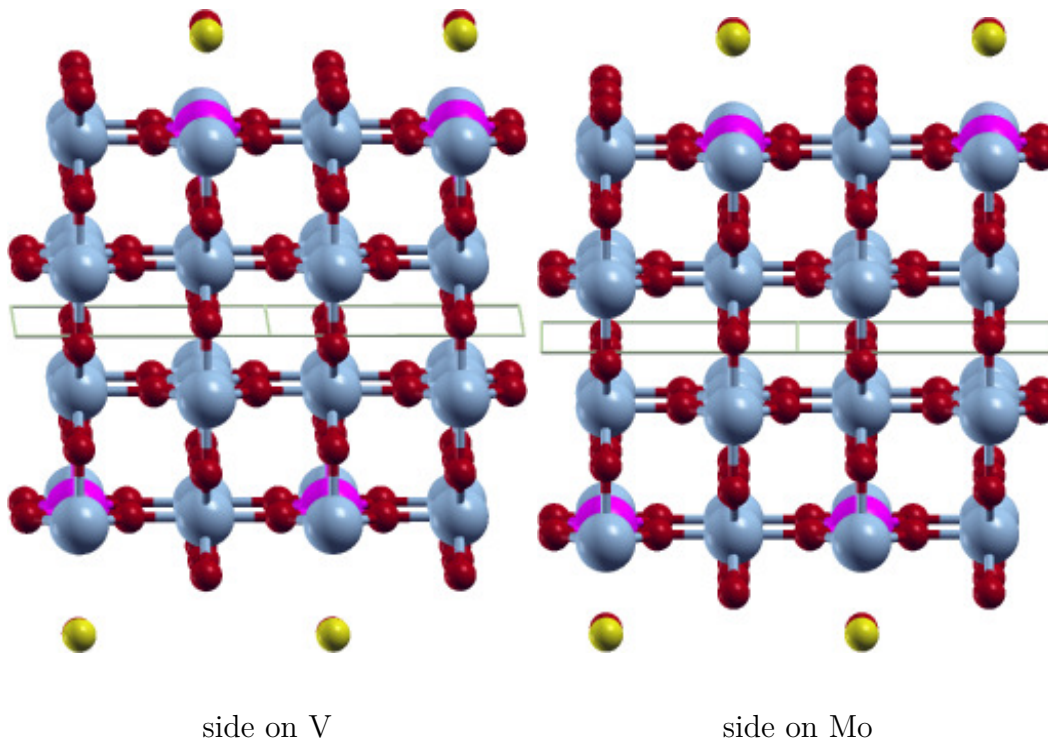


Figure 3.5: Initial *side-on* adsorption structure with CO O-down and oriented along [10]. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

All initial CO positions C on V/Mo *tilted*, *side* and *rotated* converged to the same, essentially vertical, adsorption structure shown in Fig. 3.6. The O atom of CO only weakly interacts with the metal atoms of the surfaces, Tab. 3.3. Generally, the C-M distance d_{ads} is larger on Mo than on V. d_{ads} is about 2.3-2.5 Å on V and about 2.6-2.7 Å on Mo. On the R surface, the adsorption on Mo is the most stable adsorption position with $E_{ads} = -60$ kJ/mol. The adsorption on V and Mo on the M_1 surface yield similar adsorption energies of -49 and -43 kJ/mol, respectively. Projected densities of states (pDOS) were calculated for all of the calculated adsorption structures (see Fig. S1-S10 in the supplementary material). Only the α (spin-up) frontier orbitals are shown which are occupied by the unpaired electrons of V and Mo. The calculated pDOS of the surfaces are similar to the pDOS obtained with sc-PBE0 in a previous study [13]. The fundamental band gap calculated with M06-D3 is larger compared to the sc-PBE0 results, due to the higher amount of Fock-exchange (27 % compared to 12.7 %). CO adsorption leads to small changes of the surface pDOS, as expected for physisorption. The Fermi energy is slightly shifted to higher values. Small contributions of the C-orbitals are found in the frontier orbitals. The R phase shows a slight localization of the V-d-orbitals near the

Fermi level for adsorption of CO on the V-atom. This is not observed in the M_1 phase, where the V-d-orbitals near the Fermi level are already localized. The increase of the band width of the metal d-orbitals due to CO adsorption is more pronounced when the surface is calculated using fixed spin(18) w/o FDO (see Fig. S3). This effect is probably responsible for the observed scattering of the calculated adsorption energies.

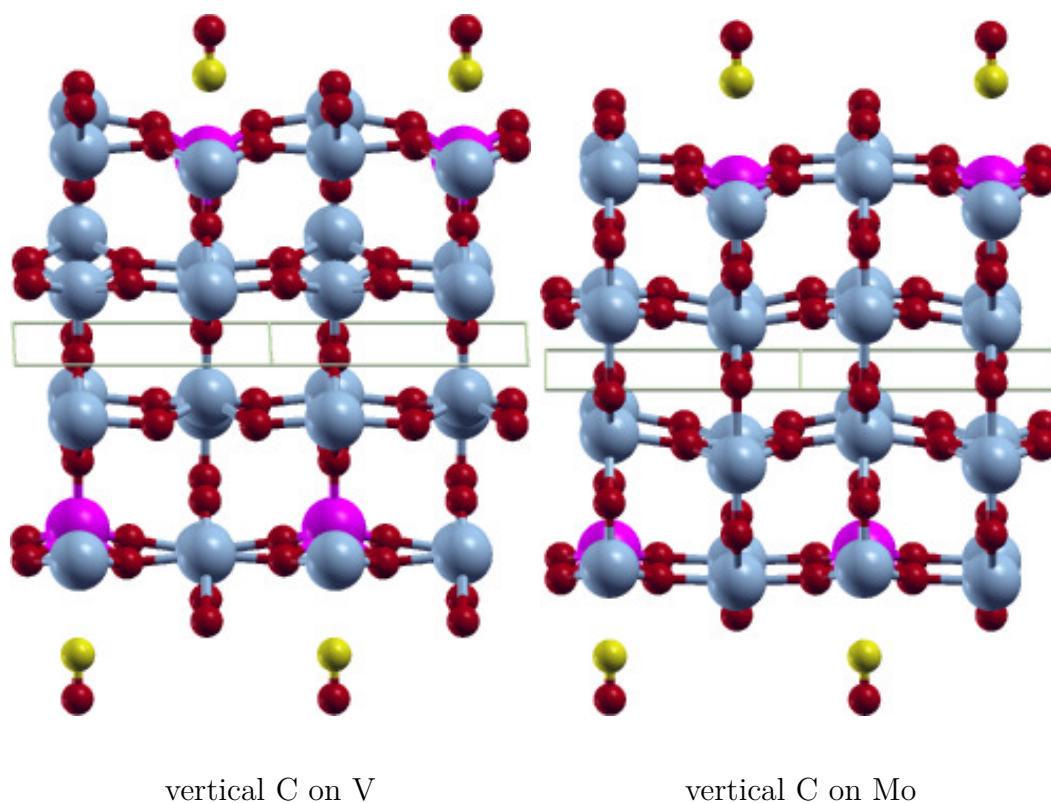


Figure 3.6: Optimized CO adsorption geometries on the R (110) surface. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

Table 3.3: Adsorption energies E_{ads} of various CO adsorption positions (kJ/mol), and distance d_{ads} (Å) between the surface and adsorbate; M06-D3 results with counterpoise correction.

| Adsorbate position | R | | M ₁ | |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | E_{ads} | d_{ads} | E_{ads} | d_{ads} |
| vertical C on V | -23 | 2.44 | -49 | 2.34 |
| vertical C on Mo | -60 | 2.70 | -43 | 2.59 |
| vertical O on V | -8 | 2.64 | -25 | 2.49 |
| vertical O on Mo | 0 | 2.81 | -9 | 2.75 |

Up to this point, the adsorption energies were calculated in the usual way by subtracting the energies of the separated systems from the energy of the adsorbate system (Eq. 3.1).

$$E_{\text{ads}} = E(\text{slab:CO}) - E(\text{slab}) - E(\text{CO}) \quad (3.1)$$

The most stable C-down vertical adsorption position was calculated with a different spin control ansatz to obtain more accurate adsorption energies, because the atomic spin densities still differ between the bare and CO-covered slab, especially in the R phase (see Table 3.5). We started from the minimum adsorbate structure shown in Fig. 3.6 and gradually increased the C-M distance, keeping the vertical CO orientation fixed. For every point the C-O distance was relaxed, but the atoms of the slab were fixed at the initial minimum positions. Test calculations showed that relaxation of the surface atoms led to changes in the spin configuration, in particular for the R phase. Applying these constraints it was possible to stabilize the atomic spin distribution over the full distance range between the minimum structure and the separated systems with C-M = 7 Å. The adsorption energies in this second ansatz are defined as difference between the energy plateau at C-M = 7 Å, and the minimum energy. This is much more consistent in terms of spin configuration conservation than the usual reference of separated slab and CO according to Eq. 3.1. The resulting potential curves (not corrected for BSSE) are shown in Fig. 3.7. The counterpoise correction was calculated only for the minimum structures of the potential energy

curves (see Tab. 3.4). It can be safely assumed that the separated systems have no BSSE. For comparison, the previous adsorption energies of Tab. 3.3 (now denoted as $E_{\text{ads}}^{\text{prev}}$) are also shown.

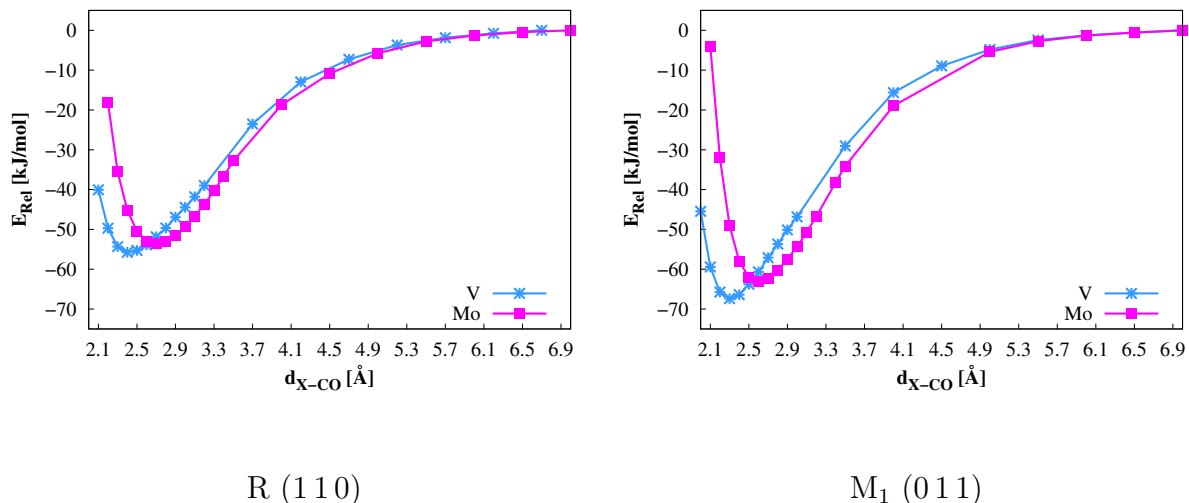


Figure 3.7: Potential energy curves for vertical C-down CO adsorption on the V- and Mo-atom on the R (110) and M₁ (011) surfaces; M06-D3 results without counterpoise correction.

Table 3.4: Adsorption energies E_{ads} of CO on V and Mo atoms of the R (110) and M₁ (011) surfaces in kJ/mol obtained as difference between minimum and plateau energies in Fig. 3.7 and after counterpoise correction of the minimum structures; M06-D3 results.

| Phase | E_{ads} | | $E_{\text{ads}}^{\text{prev}}$ | |
|----------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|
| | on V | on Mo | on V | on Mo |
| M ₁ | -56 | -52 | -49 | -43 |
| R | -46 | -43 | -23 | -60 |

The CO adsorption energies obtained from the potential curves of the M₁ surface are similar to the previous results. After counterpoise correction similar adsorption energies of -56 and -52 kJ/mol are obtained above V and Mo, respectively. The adsorption energies are slightly lower than the previous results of -49 kJ/mol on V and -43 kJ/mol on Mo. For the R phase, an adsorption energy of -46 kJ/mol is calculated for the adsorption on the V-atom. This result is significantly lower than the -23 kJ/mol yielded previously.

The adsorption energy on the Mo-atom changed from -60 kJ/mol to -43 kJ/mol. These differences can be explained by the spin distribution changes in the bare and CO-covered slab when using Eq. 3.1. The much higher consistency of the spin configurations obtained with the second ansatz is seen in Tab. 3.6 and 3.7. Changes of the atomic magnetizations between minimum distance and quasi-separated systems are negligible.

Table 3.5: Mulliken spin population of the V and Mo atoms of the 4-layer R (1 1 0) and M_1 (0 1 1) slab without (*Surf*) and with adsorbed CO (*Surf+CO*); M06-D3 results obtained with FDO+fixed spin(18). The atom, on which CO is adsorbed, has been highlighted.

| Rut | 1st layer | | | | 2nd layer | | | |
|---------|-------------|------|------|------|-----------|------|------|------|
| | V | Mo | V | V | V | V | V | V |
| Surf | 1.38 | 1.01 | 1.23 | 1.50 | 1.43 | 1.33 | 2.11 | 1.43 |
| Surf+CO | 2.16 | 0.99 | 0.24 | 1.27 | 1.34 | 1.36 | 1.68 | 1.96 |
| M_1 | 1st layer | | | | 2nd layer | | | |
| | V | Mo | V | V | V | V | V | V |
| Surf | 2.16 | 1.31 | 1.26 | 0.99 | 1.38 | 1.36 | 1.37 | 1.40 |
| Surf+CO | 2.22 | 1.30 | 1.26 | 0.97 | 1.37 | 1.35 | 1.36 | 1.40 |

Table 3.6: Mulliken spin population of the V and Mo atoms of the 4-layer R (110) slab with adsorbed CO at various distances; M06-D3 results obtained with the second ansatz. The atom on which CO is adsorbed has been highlighted.

| on V | 1st layer | | | | 2nd layer | | | |
|-------|-------------|-------------|------|------|-----------|------|------|------|
| | V | Mo | V | V | V | V | V | V |
| 2.4 Å | 2.16 | 0.99 | 0.24 | 1.27 | 1.34 | 1.36 | 1.68 | 1.96 |
| 3.5 Å | 2.15 | 0.99 | 0.23 | 1.26 | 1.34 | 1.36 | 1.68 | 1.95 |
| 7.0 Å | 2.15 | 0.99 | 0.23 | 1.26 | 1.34 | 1.36 | 1.68 | 1.95 |
| on Mo | 1st layer | | | | 2nd layer | | | |
| | V | Mo | V | V | V | V | V | V |
| 2.7 Å | 1.39 | 0.99 | 1.28 | 1.37 | 1.34 | 1.41 | 1.40 | 2.13 |
| 3.5 Å | 1.39 | 0.99 | 1.28 | 1.38 | 1.34 | 1.41 | 1.40 | 2.13 |
| 7.0 Å | 1.39 | 0.99 | 1.28 | 1.38 | 1.34 | 1.41 | 1.40 | 2.13 |

Table 3.7: Mulliken spin population of the V and Mo atoms of the 4-layer M_1 (011) slab with adsorbed CO at various distances; M06-D3 results. The atom on which CO is adsorbed has been highlighted.

| on V | 1st layer | | | | 2nd layer | | | |
|-------|-------------|------|------|------|-----------|------|------|------|
| | V | V | V | Mo | V | V | V | V |
| 2.3 Å | 2.22 | 1.30 | 1.26 | 0.97 | 1.37 | 1.34 | 1.35 | 1.40 |
| 3.5 Å | 2.21 | 1.30 | 1.26 | 0.98 | 1.37 | 1.34 | 1.35 | 1.40 |
| 7.0 Å | 2.21 | 1.30 | 1.26 | 0.98 | 1.37 | 1.34 | 1.35 | 1.40 |

| on Mo | 1st layer | | | | 2nd layer | | | |
|-------|-----------|------|------|-------------|-----------|------|------|------|
| | V | V | V | Mo | V | V | V | V |
| 2.6 Å | 2.14 | 0.21 | 2.13 | 1.00 | 1.41 | 1.37 | 1.35 | 1.37 |
| 3.5 Å | 2.14 | 0.20 | 2.13 | 1.00 | 1.41 | 1.37 | 1.35 | 1.37 |
| 7.0 Å | 2.14 | 0.20 | 2.13 | 1.00 | 1.41 | 1.37 | 1.35 | 1.37 |

With the second ansatz, we found a difference of ≈ 10 kJ/mol between the adsorption energies on the R and M_1 phases (see Tab. 3.4). The equilibrium CO partial pressure on the surfaces was estimated to investigate the possibility of exploiting the phase transition for CO removal. This was done using the equation based on the Gibbs-Helmholtz equation [31]

$$p/p_0 = e^{E_{\text{ads}}/RT}$$

where G_{ads} was approximated by E_{ads} . The CO partial pressure p was calculated at various temperatures for the adsorption on V. In real systems the influence of the dopant Mo, which is present only in small amounts, is assumed to be negligible. The estimated partial pressures in bar are shown in Tab. 3.8. At 273.15 K, the partial pressure needed to desorb CO from the R surface is two orders of magnitude higher than on the M_1 surface. One order of magnitude difference between the phases is still present at 473.15 K. This is an indication that CO removal after $M_1 \rightarrow R$ phase transition is possible. A reaction with

CO as the product may take place on the M_1 surface. Afterwards, the temperature can be raised so that the phase transition to the R phase takes place, where CO could more easily desorb. It has to be noted, that these properties could change with increased CO coverage. Further research on this issue is required.

Table 3.8: Estimated CO partial pressure in bar on M_1 and R surfaces at a given temperature T in K. Adsorption structures with CO C-down on V were considered.

| Phase | T | | |
|-------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| T | 273.15 | 373.15 | 473.15 |
| M_1 | 1.95×10^{-11} | 1.45×10^{-8} | 6.57×10^{-7} |
| R | 1.59×10^{-9} | 3.64×10^{-7} | 8.35×10^{-6} |

As mentioned above, the accuracy of slab calculations is limited due to the use of a single-determinant wavefunction. With the proposed approach of applying restrictions to the slab geometry and spin configuration with FDO and SPINLOCK in sequential calculations of a potential curve, the corresponding errors cancel out to a large extent. But still the reliability of this approach needs to be assessed by comparison with higher-quality methods. Therefore, the CO adsorption was calculated with embedded cluster models at NEVPT2 level. The resulting adsorption energies, again obtained from potential curve scans, are shown in Tab. 3.9.

Table 3.9: Comparison of adsorption energies E_{ads} (kJ/mol) calculated with NEVPT2/def2-TZVPP, NEVPT2/def2-QZVP and M06-D3.

| | R | M_1 |
|-------------------|------------------|-------|
| | E_{ads} | |
| def2-TZVPP | -53 | -37 |
| def2-QZVP | -76 | -89 |
| M06-D3 (ansatz 2) | -46 | -56 |

The NEVPT2 results show a strong dependence on the basis set quality. This is mainly due to the basis set incompleteness, the NEVPT2 results therefore include a BSSE, which

could not be corrected. The results with the larger def2-QZVP basis set where BSSE is usually small, are more considered as more reliable. The relative stability of CO on R and M₁ obtained with NEVPT2/def2-QZVP and M06-D3 is similar, although the absolute values are larger by ≈ 30 kJ/mol with the former.

The NEVPT2 results give insight into the orbitals that participate in the V-CO interaction. The Mulliken population analysis showed that mainly the V $d_{x^2-y^2}$ orbital is occupied in both phases. This is in accordance with the results of the surface models with M06-D3. Overall, the comparison with NEVPT2/def2-QZVP results confirms the validity of our second ansatz.

4 Discussion

We investigated the adsorption of CO on the most stable surfaces of the R and M₁ phases of VO₂. It was found that controlling the atomic magnetizations in order to identify the most stable spin configuration is crucial to obtain numerically stable and therefore reliable adsorption energies, within the limitations of DFT. For both surfaces a ferromagnetic state was found to be the most stable spin state, which also has the smallest spin contamination within the single-determinant approximation. Control of the initial d orbital occupation was found to further reduce spin contamination. Restricted-geometry CO-surface potential curves were calculated for the most stable spin state. By fixing the slab geometry, its spin state could be stabilized which led to numerically stable adsorption energies, that were semi-quantitatively reproduced with a multireference approach. We suggest this procedure for the study of physisorption on open-shell systems, which is particularly suited for atom-centered basis sets. The most stable CO adsorption position on both phases was vertical C-down on the transition metals. An adsorption energy of -46 kJ/mol on the R phase and -56 kJ/mol on the M₁ phase were obtained on V. A similar difference is calculated with NEVPT2 and quadruple-zeta basis sets. Thus it may be possible to exploit the R \leftrightarrow M₁ phase transition in a catalytic reaction where CO is a product or an intermediate of a reaction on M₁ and desorbs from R after moderate heating.

References

- [1] J. Gong and R. Luque, Chem. Soc. Rev. **43**, 7466 (2014).

-
- [2] K. F. Kalz, R. Kraehnert, M. Dvoyashkin, R. Dittmeyer, R. Gläser, U. Krewer, K. Reuter, and J.-D. Grunwaldt, *ChemCatChem* **9**, 17 (2017).
- [3] R. R. Langeslay, D. M. Kaphan, C. L. Marshall, P. C. Stair, A. P. Sattelberger, and M. Delferro, *Chemical Reviews* **119**, 2128 (2019).
- [4] K. Chen, N. Liu, M. Zhang, and D. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* **212**, 32 (2017).
- [5] E. V. Kondratenko, O. Ovsitser, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, and U. Dingerdissen, *Applied Catalysis A: General* **319**, 98 (2007).
- [6] M. C. Casey and D. E. Cliffl, *Analytical Chemistry* **87**, 334 (2015).
- [7] J.-P. POUGET, *Comptes Rendus. Physique* **22**, 37 (2021).
- [8] W. Brückner, W. Moldenhauer, H. Wich, E. Wolf, H. Oppermann, U. Gerlach, and W. Reichelt, *Physica Status Solidi (a)* **29**, 63 (1975).
- [9] S. Dey and G. C. Dhal, *Materials Science for Energy Technologies* **2**, 575 (2019).
- [10] Z. Chen, J. J. Concepcion, M. K. Brennaman, P. Kang, M. R. Norris, P. G. Hoertz, and T. J. Meyer, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 15606 (2012).
- [11] T. Bredow and B. Stahl, *Chemical Physics Letters* **695**, 28 (2018).
- [12] B. Stahl and T. Bredow, *Journal of Computational Chemistry* **41**, 258 (2020).
- [13] B. Stahl and T. Bredow, *ChemPhysChem* **22**, 1018 (2021).
- [14] M. Wagner, J. Planer, B. S. J. Heller, J. Langer, A. Limbeck, L. A. Boatner, H.-P. Steinrück, J. Redinger, F. Maier, F. Mittendorfer, et al., *Phys. Rev. Materials* **5**, 125001 (2021).
- [15] C. Biz, M. Fianchini, and J. Gracia, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 506 (2020).
- [16] I. Kylänpää, J. Balachandran, P. Ganesh, O. Heinonen, P. R. C. Kent, and J. T. Krogel, *Phys. Rev. Materials* **1**, 065408 (2017).
- [17] F. Chudnovskii and G. Stefanovich, *Journal of Solid State Chemistry* **98**, 137 (1992).

-
- [18] S. K. Misra, S. I. Andronenko, and R. Andronenko, *Physical Review B* **57**, 8203 (1998).
- [19] K. Tada, T. Maruyama, H. Koga, M. Okumura, and S. Tanaka, *Molecules* **24** (2019).
- [20] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **8**, e1360 (2018).
- [21] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- [22] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **32** (2011).
- [23] D. Vilela Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, and T. Bredow, *Journal of Computational Chemistry* **40**, 2364 (2019).
- [24] J. Laun, D. Vilela Oliveira, and T. Bredow, *Journal of Computational Chemistry* **39**, 1285 (2018).
- [25] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2**, 73 (2012).
- [26] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **8**, e1327 (2018).
- [27] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [28] F. Weigend, *Journal of Computational Chemistry* **29**, 167 (2008).
- [29] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *The Journal of Chemical Physics* **86**, 866 (1987).
- [30] A. Abbasi and J. J. Sardroodi, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* **16**, 1750005 (2017).
- [31] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry (8th ed.)* (W. H. Freeman., 2006).

-
- [32] T. Koethe, Z. Hu, M. Haverkort, C. Schüßler Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, et al., *Physical Review Letters* **97**, 116402 (2006).
- [33] F. Pintchovski, W. Glaunsinger, and A. Navrotsky, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **39**, 941 (1978).
- [34] J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 490 (1971).
- [35] J. M. Longo and P. Kierkegaard, *Acta Chemica Scandinavica* **24**, 420 (1970).
- [36] A. Akroune, J. Claverie, A. Tazairt, G. Villeneuve, and A. Casalot, *Physica Status Solidi (a)* **89**, 271 (1985).

5 Supplementary Information

Table S1: Calculated band gaps in eV, and V-V distances in Å obtained with sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ (M₁), 0.0032% (R); and M06-D3 in a ferromagnetic state; the relative phase stability ΔE_{M_1-R} (eV) is calculated with $\alpha = 12.7\%$ for both phases.

| | (M ₁) | | (R) | | |
|----------------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------|---|
| Spin state | band gap | V-V distances | band gap | V-V distance | ΔE_{M_1-R} |
| M06-D3 | 1.80 | 2.88, 3.14 | 0.01 | 2.86 | -0.17 |
| sc-PBE0 ^a | 1.06 | 2.87, 3.15 | 0.00 | 2.84 | -0.11 |
| Exp. | 0.60 ^b | 2.65, 3.12 ^c | 0.0 ^b | 2.87 ^e | -0.044 ^c , -0.008 ^d |

^a: Ref.[12] ^b: Ref. [32], ^c: Ref. [33], ^d: Ref. [16], ^e: Ref. [34]

Table S2: Results for lattice parameters of the M_1 and R phases of VO_2 in Å and ° as obtained with sc-PBE0, $\alpha = 12.7\%$ (M_1), $\alpha = 0.0032\%$ (R) and M06-D3 in an ferromagnetic state. The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters are given in %. For the fractional coordinates, mean deviations (MD) and mean absolute deviations (MAD) are given.

| | M06-D3 | | sc-PBE0 ^a | | Exp. | |
|---------------------------------------|---------|--------|----------------------|--------|---------|----------------|
| | M_1 | R | M_1 | R | M_1^b | R ^c |
| a | 6.011 | 5.716 | 6.009 | 5.679 | 5.753 | 5.702 |
| b | 4.447 | 4.527 | 4.464 | 4.569 | 4.526 | 4.552 |
| c | 5.345 | 5.353 | 5.346 | 5.379 | 5.383 | 5.371 |
| β | 124.1 | 122.3 | 123.9 | 121.9 | 122.6 | 122.1 |
| u_V | 0.2465 | 0.2500 | 0.2525 | 0.2500 | 0.2403 | 0.2500 |
| v_V | 0.0140 | 0.0000 | 0.0161 | 0.0000 | 0.0180 | 0.0000 |
| w_V | 0.0151 | 0.0000 | 0.0185 | 0.0000 | 0.0318 | 0.0000 |
| u_{O1} | 0.1029 | 0.0992 | 0.1025 | 0.1002 | 0.1060 | 0.0975 |
| v_{O1} | 0.2003 | 0.1983 | 0.2010 | 0.2000 | 0.2100 | 0.1950 |
| w_{O1} | 0.1972 | 0.1984 | 0.1947 | 0.2004 | 0.2030 | 0.1950 |
| u_{O2} | 0.4021 | 0.4008 | 0.4031 | 0.3998 | 0.4160 | 0.4025 |
| v_{O2} | 0.7019 | 0.6983 | 0.6996 | 0.7000 | 0.7350 | 0.6950 |
| w_{O2} | 0.2923 | 0.3016 | 0.2918 | 0.2996 | 0.3160 | 0.3050 |
| MRD _{abcβ} | 0.8 | -0.1 | 0.9 | 0.0 | | |
| MARD _{abcβ} | 2.0 | 0.3 | 1.9 | 0.3 | | |
| MD _{uvw} | -0.0146 | 0.0007 | -0.0107 | 0.0011 | | |
| MAD _{uvw} | 0.0160 | 0.0017 | 0.0134 | 0.0029 | | |

^a: Ref.[12] ^b: Ref.[35], ^c: Ref.[36]

Table S3: Adsorption energies E_{ads} of various CO adsorption positions (kJ/mol), and distance d_{ads} (Å) between the surface and adsorbate; closed shell M06-D3 results with counterpoise correction.

| Adsorbate position | R | | M_1 | |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | E_{ads} | d_{ads} | E_{ads} | d_{ads} |
| vertical C on V | -51 | 2.53 | -33 | 2.34 |
| vertical C on Mo | -46 | 2.67 | -11 | 2.59 |
| tilted C on V | -39 | 2.44 | -44 | 2.34 |
| tilted C on Mo | -47 | 2.69 | -41 | 2.58 |

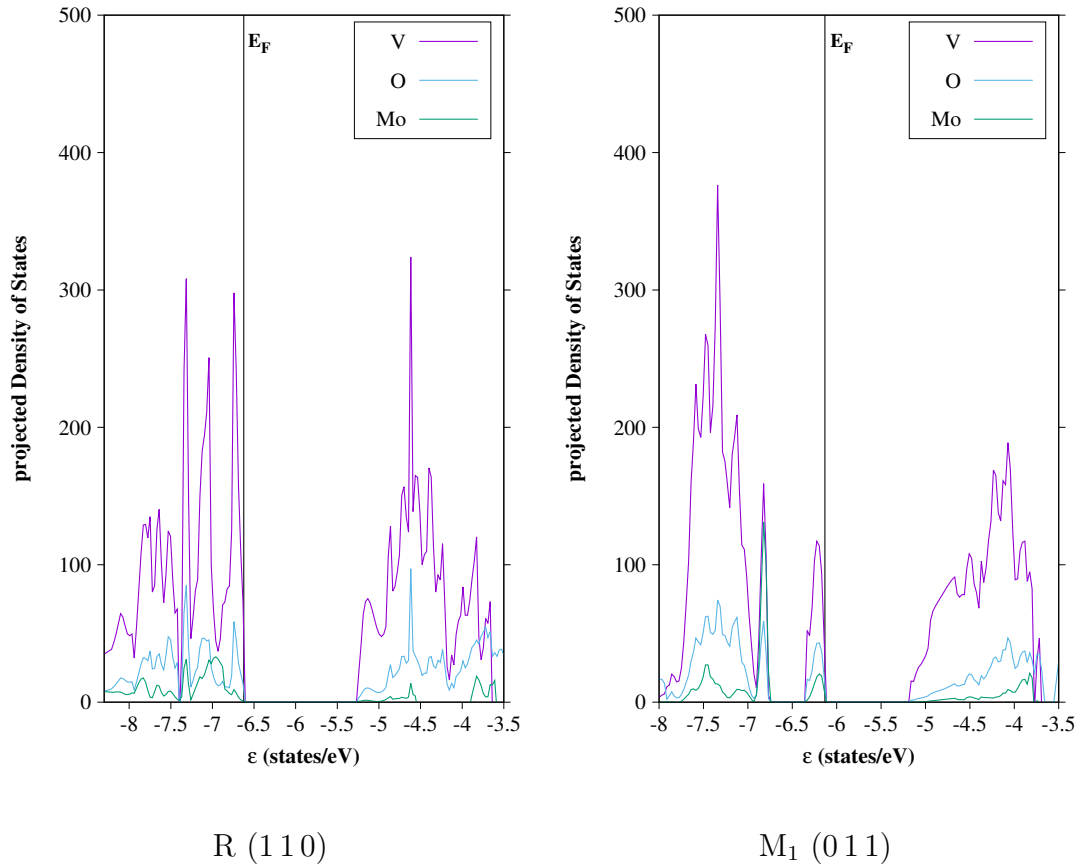
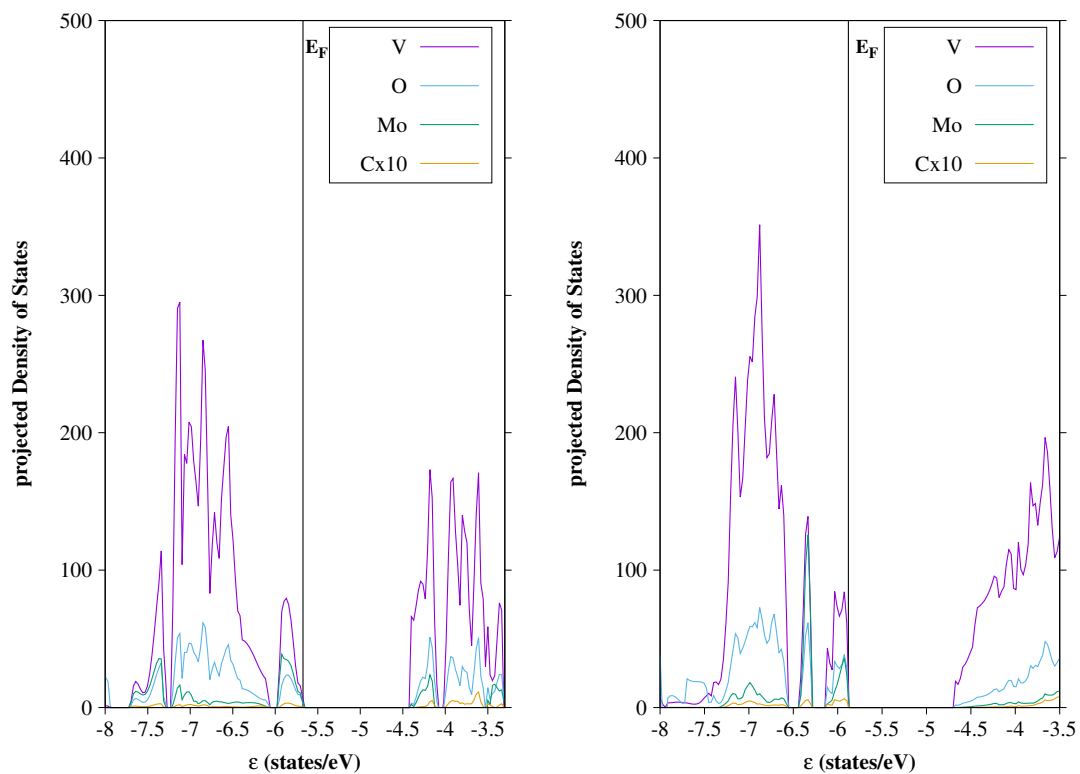


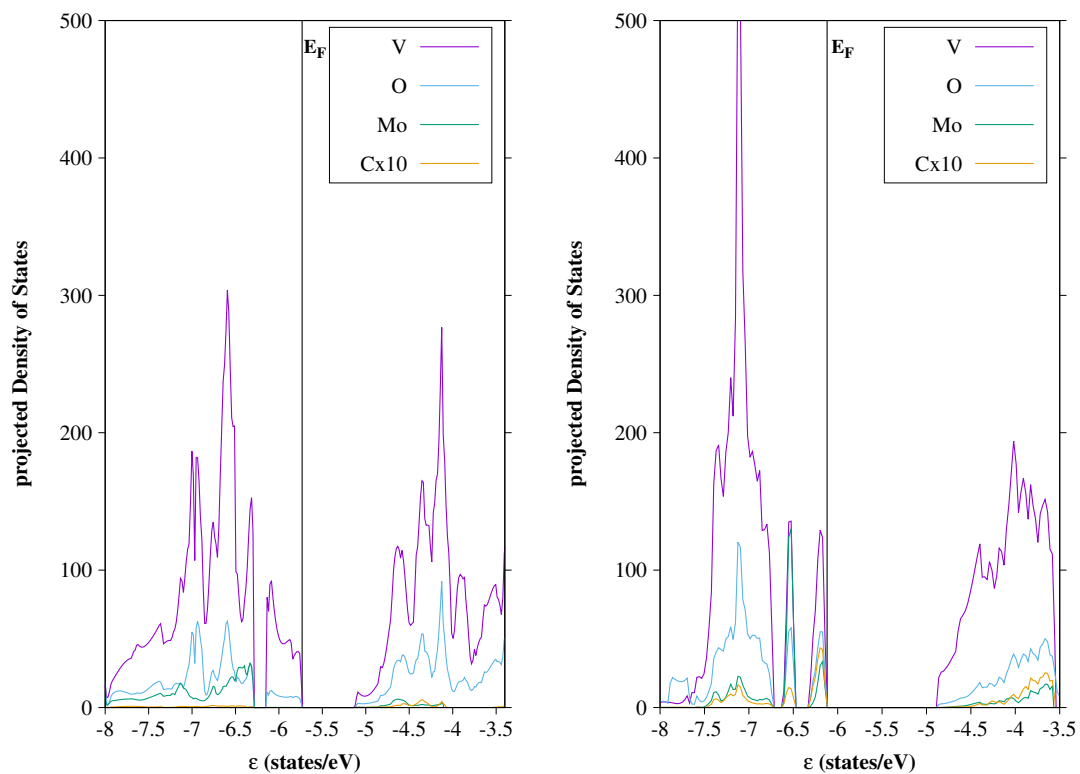
Figure S1: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R(110) and M_1 (011) surfaces without adsorbed CO; V: violet, O: blue, Mo:green.



R (110)

M₁ (011)

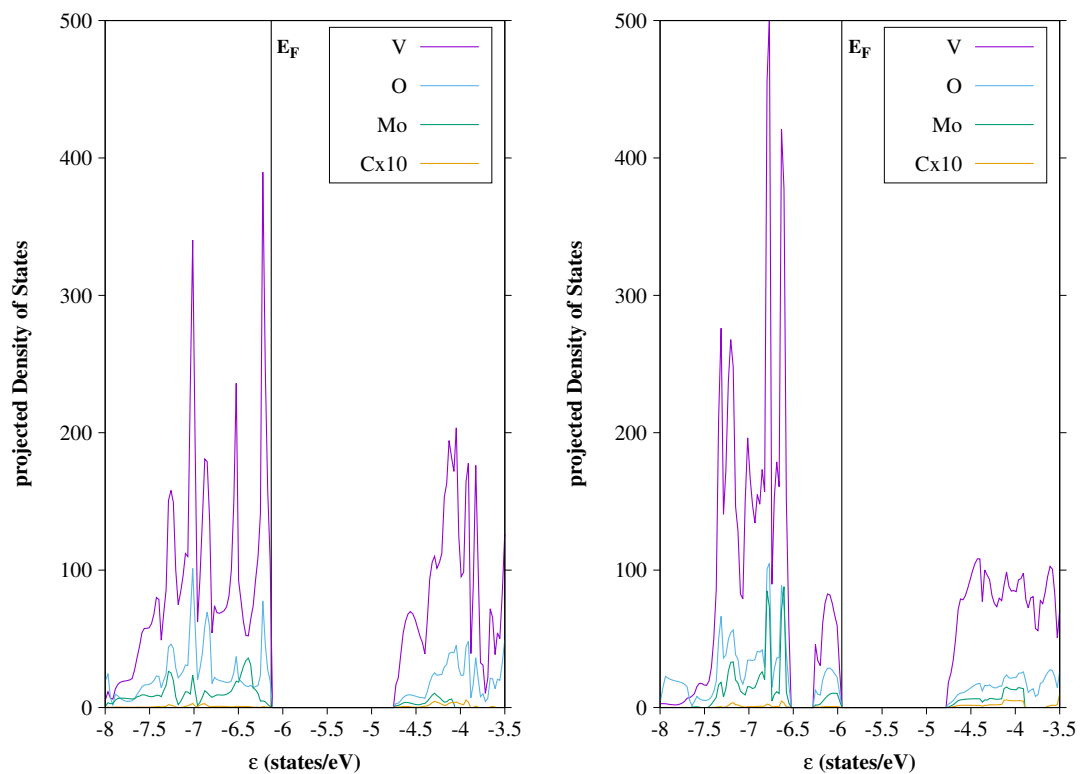
Figure S2: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with adsorbed CO on the V-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (011)

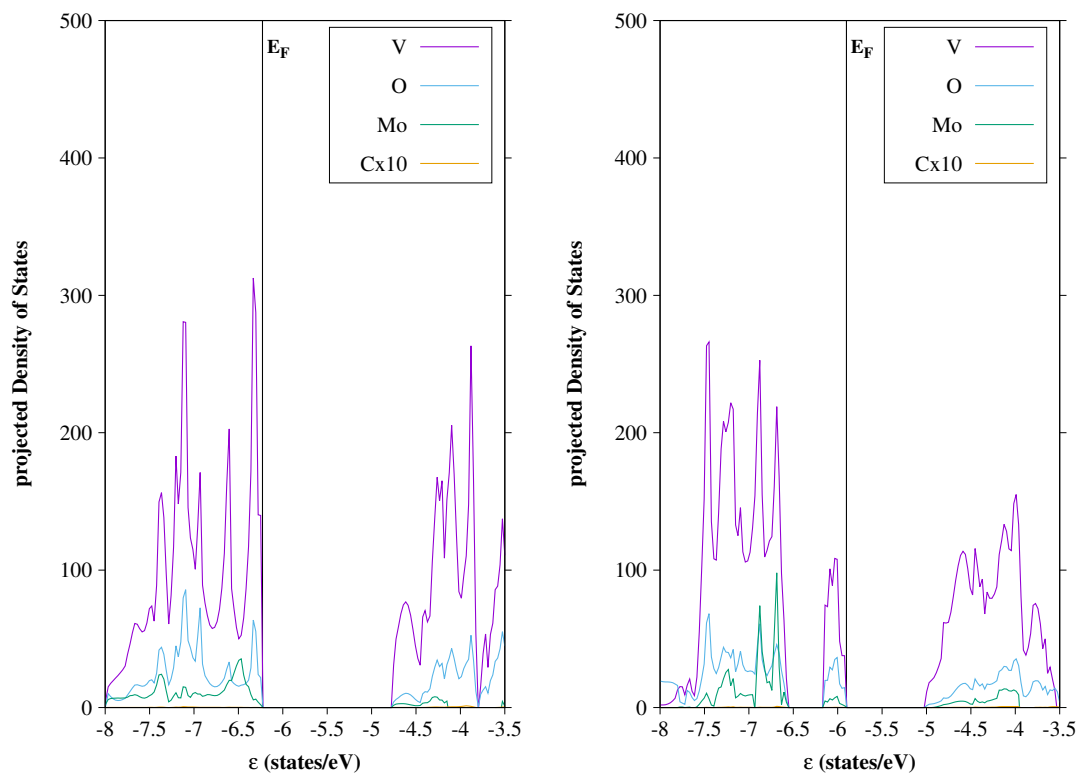
Figure S3: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with adsorbed CO on the V-Atom with fixed spin(18); V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (011)

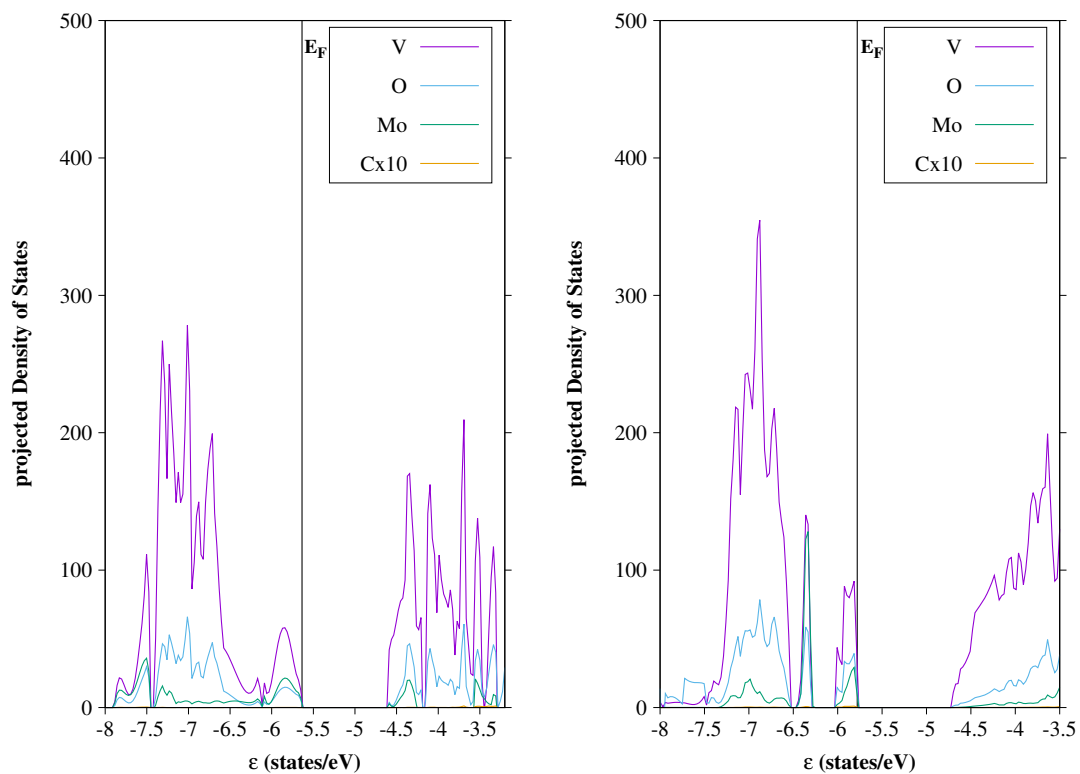
Figure S4: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with adsorbed CO on Mo-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (0 1 1)

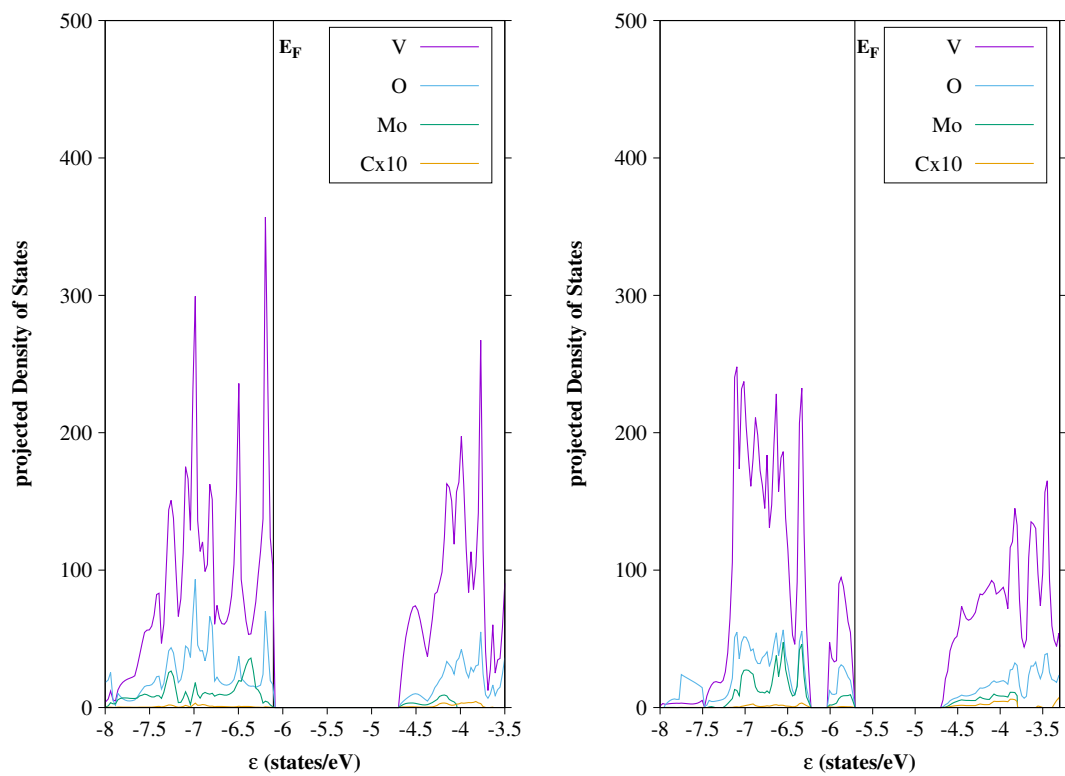
Figure S5: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with the oxygen of CO adsorbed on the Mo-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (011)

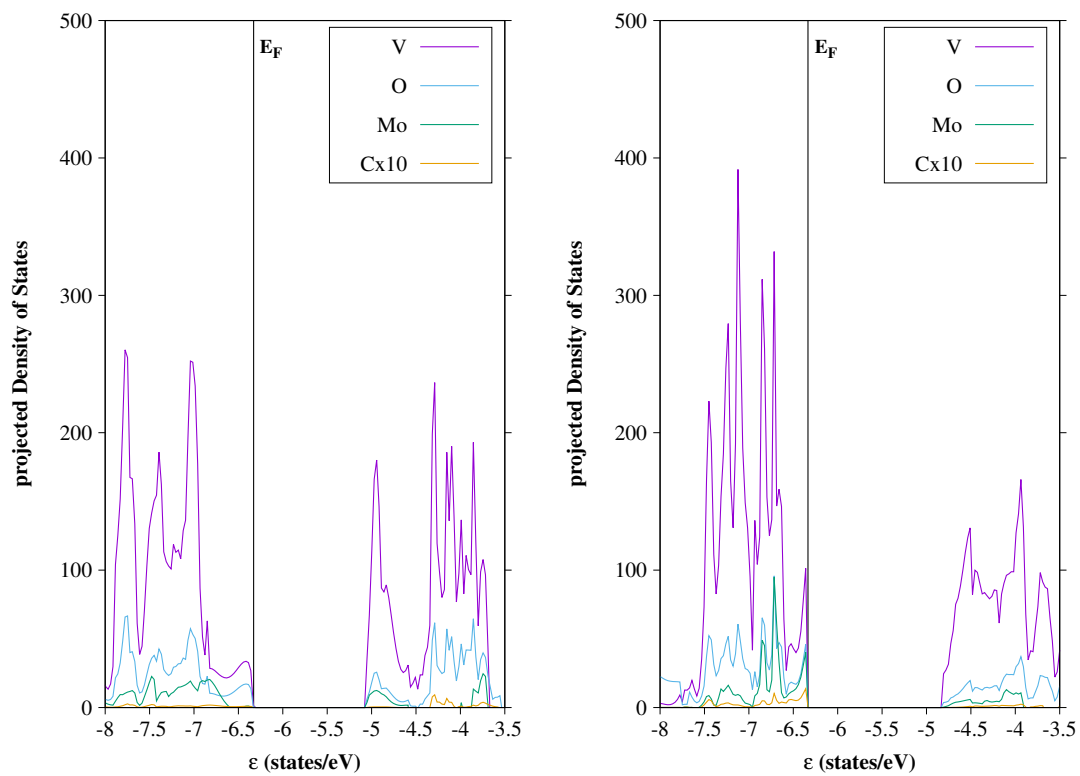
Figure S6: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with the oxygen of CO adsorbed on the V-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (011)

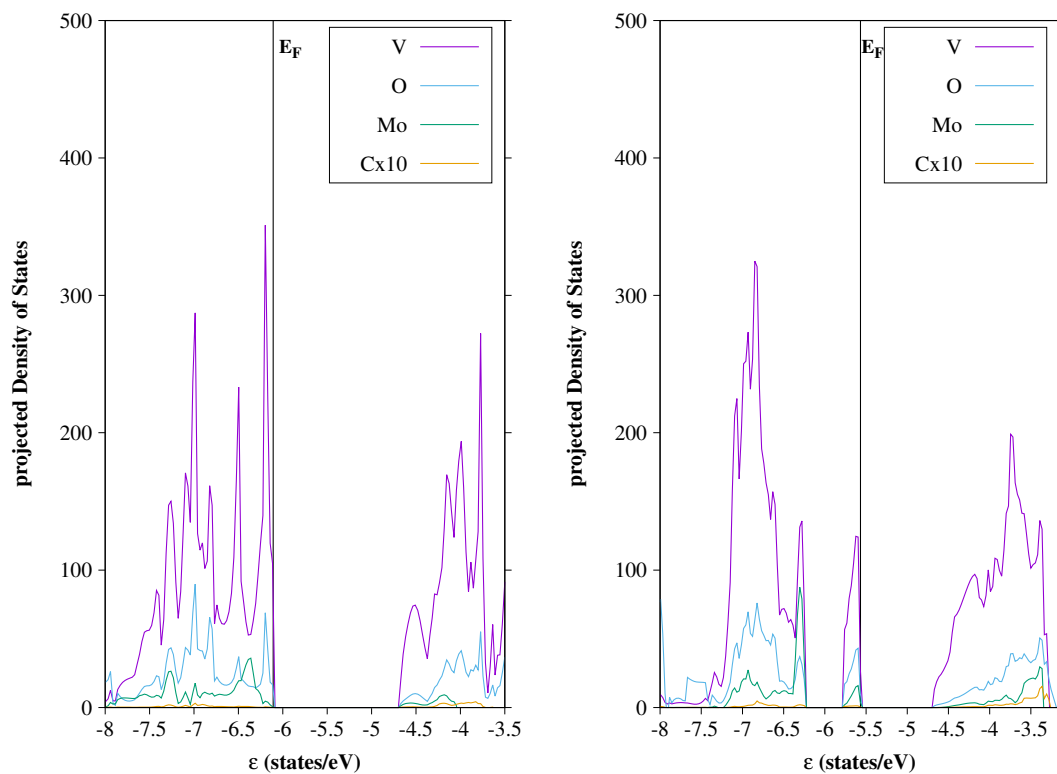
Figure S7: Projected Density of alpha frontier orbitals of States of the R (110) and M₁ (011) surfaces with CO adsorbed rotated on the Mo-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow.



R (110)

M₁ (011)

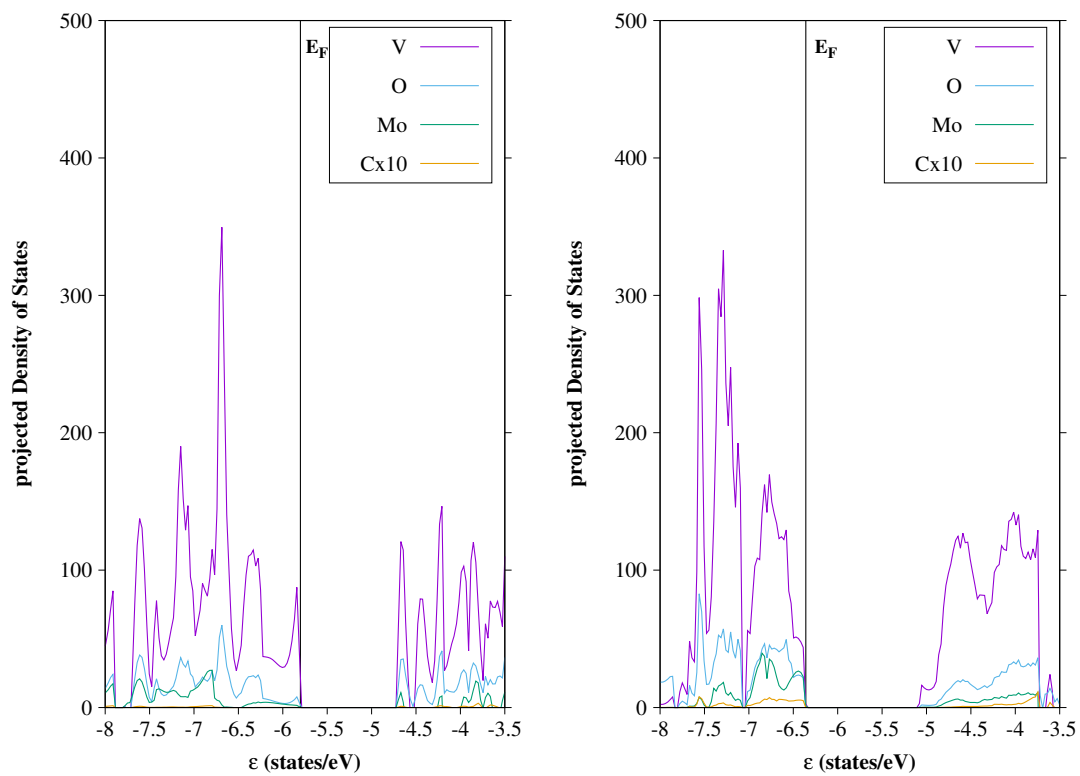
Figure S8: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with CO adsorbed rotated on the V-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (011)

Figure S9: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with CO side adsorbed on the V-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.



R (110)

M₁ (011)

Figure S10: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (011) surfaces with CO side adsorbed on the V-Atom; V: violet, O: blue, Mo:green, C: yellow. The intensity of the states of the C-atom have been increased by a factor of 10.

D Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Reaction of CO₂ and H₂ on doped VO₂-Polymorphs

Berenike Stahl* und Thomas Bredow *

Der Artikel wird mit Einverständnis der Autoren Berenike Stahl und Thomas Bredow im Appendix D wiederveröffentlicht. Der Artikel wurde zur Veröffentlichung akzeptiert.

Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Reaction of CO₂ and H₂ on doped VO₂-Polymorphs, J. Phys: Condens. Matter 2023. akzeptiert zur Publikation. DOI: 10.1088/1361-648X/ad199d

Copyright 2023 Journal of Physics: Condensed Matter published by IOP Publishing.

„This is the version of the article before peer review or editing, as submitted by an author to Journal of Physics: Condensed Matter. IOP Publishing Ltd is not responsible for any errors or omissions in this version of the manuscript or any version derived from it. The Version of Record is available online at [DOI: 10.1088/1361-648X/ad199d]“

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany

Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Reaction of CO₂ and H₂ on doped VO₂-Polymorphs

Berenike Stahl* and Thomas Bredow†

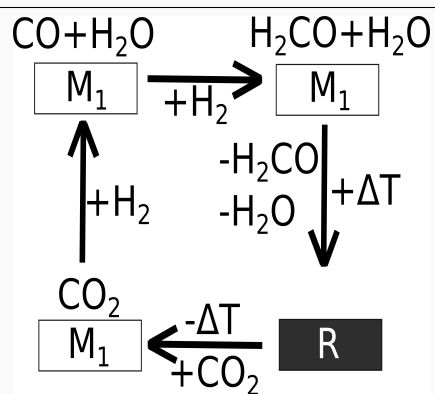
July 24, 2023

Abstract

VO₂ is well known for its reversible transition between two phases with tetragonal rutile and monoclinic structure. In a previous theoretical study [B.Stahl, T. Bredow, ChemPhysChem 2022, 23, e202200131] we showed that the adsorption energy of CO is different on surfaces of the two Mo-stabilized polymorphs. This can be exploited to promote catalytic reactions by removing CO from the catalyst surface. As proof-of-principle, we investigated the hydrogenation reaction of CO₂. For this purpose, the adsorption energies of CO₂ and possible intermediates and products H₂O, HCOOH, H₂CO and CO were calculated. Significant differences were found for the reaction energies of the hydrogenation of CO₂ to formic acid and formaldehyde on the two polymorphs. This shows that it is in principle possible to alter the reaction thermodynamics by applying reaction conditions which stabilize a particular polymorph. In order to investigate the influence of the polymorph on kinetic properties, the reactions barriers of a step-wise reaction of CO₂ + 2 H₂ → H₂CO + H₂O was calculated using the nudged elastic band method. VO₂ was found to reduce the reaction barriers compared to the gas phase. Additionally, the minimum energy path of the bulk phase transition of undoped VO₂ was calculated using the DRC method. A catalytic cycle exploiting the phase transition is proposed based on the theoretical results.

*Berenike Stahl, M.Sc, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany, E-mail: s7bestah@uni-bonn.de

†Prof. Dr. Thomas Bredow, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Clausius-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany, E-mail: bredow@thch.uni-bonn.de



The reaction of CO₂ with H₂ is investigated on the surfaces of two doped VO₂-polymorphs using the M06 functional with D3-correction. Differences in the adsorption properties and catalytic activity are found. Based on these results a catalytic cycle is proposed.

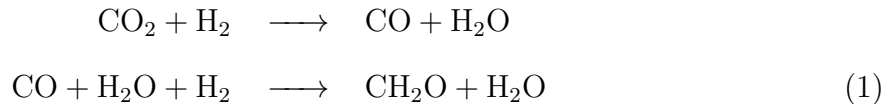
1 Introduction

Many approaches to optimize industrial processes in heterogeneous catalysis have been explored [1, 2]. It has been found that the reaction conditions have an influence on the catalyst structure and can induce surface reconstruction, which has an influence on the activity [3]. Therefore, the efficiency can be improved by employing fluctuating reaction conditions in the catalytic process [2]. One example is that this can be used to facilitate desorption of the product, which would otherwise block the catalytically active sites. In the present study, a new approach in the use of fluctuating reaction conditions is investigated. The temperature in the reactor could be changed and the phase transition of a catalyst could be exploited in order to optimize the catalytic cycle. In this case not only a surface phase transition or reconstruction is explored but a structural transition of the bulk. For this process to improve the efficiency of a catalyst, the adsorption properties on the different phases of the catalyst should vary significantly. A product could be formed on one of the catalyst phases and then removed after transition to another less attractive phase. We chose vanadium dioxide VO_2 , a well-known phase change material [4, 5, 6, 7], as substrate as in our previous theoretical study on CO adsorption [8]. Vanadium oxides are of interest as materials for catalysts due to their rich redox chemistry [9]. VO_2 specifically has been found to be catalytically active in desulfurization [10], the oxidative dehydrogenation [11] and electrochemical reduction [12] reactions. In addition, a VO_2/MoS_2 phase has been found by phase-engineering, which can be used as a catalyst in the water splitting reaction [13]. VO_2 shows a reversible metal-insulator transition at 340 K between the tetragonal rutile (R) and a monoclinic phase (M_1) [14, 15]. The phase transition of VO_2 has been exploited in many applications such as smart windows [13, 16] and optical as well as electrical switches [13]. The heat of transition has been experimentally found to be ≈ 4 kJ/mol [17].

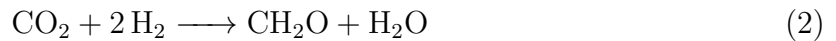
For the catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene, the effect of the M_1 -R phase transition has been investigated previously [10]. The VO_2 M_1 phase has an anti-ferromagnetic ground state according to Quantum-Monte Carlo calculations [18], and the R phase is paramagnetic [18, 19, 20]. Doping with Mo reduces the transition temperature [21, 22] and was found to stabilize the R phase [23]. Additionally, it was found that doping with Mo preserves the structure of both phases also at the surface [23, 24, 25, 26]. Experimentally, the (1 1 0) surface of the R phase has been found to undergo reconstruc-

tion at elevated temperatures [27]. As shown in a previous study [8], low oxygen pressure suppresses reconstruction.

Density-functional theory (DFT) methods that are suitable for modeling the energetic, electronic and structural properties of the insulating monoclinic (M_1) and the metallic rutile (R) phase of VO_2 were found in previous studies [8, 28, 29]. The same computational approach as in our previous study [8] (M06-D3) is applied in this study. The calculated adsorption energy was found to be heavily dependent on the spin state. Therefore surface models for R (1 1 0) and M_1 (0 1 1) were constrained to the energetic groundstate with multiplicity 19. This method was described in the previous study and used here to calculate reliable adsorption energies. The most stable surfaces with a Mo dopant in the outer layers of the surface models were used to calculate the hydrogenation of CO_2 to H_2CO and $HCOOH$, respectively. Two reaction pathways were considered: (a) the formation of formaldehyde via CO



(b) the direct formation of formaldehyde



and (c) the direct formation of formic acid



In order to calculate the respective surface reaction energies, adsorption energies of CO_2 , the intermediates CO and H_2O and the products H_2CO , H_2O and $HCOOH$ were calculated for the surfaces of both polymorphs. The reactant H_2 was assumed to approach from the gas phase. According to our calculations, the interaction of molecular H_2 with the VO_2 surface is weak. Adsorption of atomic hydrogen on surface O-atoms is exothermic, but dissociation is connected with a high activation barrier (1.6 eV in previous studies on VO_2 [30]), and further reactions with CO or CO_2 are unlikely due to positive reaction energies.

This study was considered a proof of concept, that the phase transition of VO_2 can be exploited in a catalytic reaction. Hence, the above reactions are simplifications of the rather complex hydrogenation of CO_2 . Experimentally, e.g. the exothermic hydrogenation of H_2CO to CH_3OH has to be considered[31]. Computational studies on the mechanism of the hydrogenation of CO_2 to CH_3OH predict a more complicated pathway [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Additionally, simplified reaction pathways are chosen to reduce computational cost.

2 Computational Details

The crystal-orbital program `CRYSTAL17` (version 1.0.2) [39] was employed for all calculations. The hybrid functional M06 with D3 dispersion correction [40, 41] was applied, as in our previous study of CO adsorption on VO_2 [8]. Pob-TZVP-rev2 basis sets [42] were used for V, O, C, and H, and a pob-TZVP basis set [43] for Mo. The integral truncation tolerances were set to the standard values of $(10^{-6}, 10^{-6}, 10^{-6}, 10^{-6}, 10^{-12})$ to reduce computational effort. A Monkhorst-Pack net with $14 \times 14 \times 1$ k-points was applied for the surface unit cells which was considered as converged. Symmetric four-layer slab models of VO_2 with one Mo atom each in the outermost layers were used which do not have dipole moments along the surface normal in order to avoid artifacts. The surface models have been converged with respect to their surface energy in a previous study [23]. Only the most stable surfaces R(110) and $M_1(011)$, as identified earlier [23], were investigated in this study. The R(110) surface is modeled with a 2×1 supercell which has the same size as the $M_1(011)$ primitive unit cell. Both surface unit cells contain four metal and eight oxygen atoms per layer. The surface models were constructed with the previously optimized bulk lattice constants listed in Table S1, and fully relaxed under symmetry constraints with fixed lattice vectors. Due to the use of atom-centered basis functions in `CRYSTAL`, surface models are truly two-dimensional.

Ferromagnetic (FM) spin states were considered for all of the surface models as described in our previous study [8]. In this study, various spin states were investigated and it was found that the calculated adsorption energy is heavily dependent on the spin state. A ferromagnetic spin state with multiplicity 19 was found to be the groundstate of the free surface and the surface with an adsorbed molecule, as well as yielding the least spin contamination in the models. The spin was constrained to this state to yield numerically stable and reliable results.

A counterpoise correction was applied to the calculated adsorption energies E_{ads} by replacing either the molecule or the slab atoms by ghost functions in single-point energy calculations of the optimized geometry. The correction is in most cases small, ≈ 10 kJ/mol, due to the use of BSSE-corrected pob-TZVP-rev2 basis sets. Reaction energies and other relative energies are not corrected, because the BSSEs of the various structures are similar and therefore cancel each other.

To calculate the minimum energy path of selected surface reactions, nudged elastic band (NEB) calculations were conducted with the Atomic Simulation Environment (ASE) [44, 45] using CRYSTAL17 as an external calculator for the energies and forces. The ASE code was modified to preserve the symmetry of the surface models. The dynamical NEB method was employed to reduce computation time. The climbing image method was employed as well. Optimizations of the surface models were performed with the Precon-LBFGS algorithm [46]. In the NEB calculations, the BFGS optimization algorithm was employed.

In order to test the applicability of the present computational approach to the complex vanadium dioxide system, we optimized the lattice constants of both phases and calculated the minimum energy path of the metal-insulator VO₂ phase transition of the undoped bulk using the distinguished reaction coordinate (DRC) method implemented in CRYSTAL17. The optimized lattice parameters of the M₁ and R phase and the potential curves for the phase transition are given in the supporting information in Table S3. These calculations were done using the hybrid functional M06 as well as a self-consistent hybrid functional sc-PBE0 with 12.7% Fock-exchange for comparison. The latter functional was found to be more accurate than M06 for the bulk models of VO₂ [8, 29], but numerically less stable for surface calculations. With both methods the R phase is obtained as a transition structure between two M₁ structures with switched short and long V-V bond lengths. One of the V-V distances in the M₁ phase is decreased. The V-V distance in the next cell is inversely increased. The R phase emerges at V-V distance of 2.86 Å, where the V-V bonds are equidistant. The resulting potential energy curve is shown in the supporting information in Figure S26. The absence of an activation barrier between the two phases is in line with the experimentally observed reversible low-temperature phase transition.

3 Results and Discussion

In the first step, the most stable adsorption position of the educts CO₂ and H₂, and the products and intermediates CO, H₂O, H₂CO, and HCOOH on both phases was determined. The resulting adsorption energies are shown in Table 1. No significant influence of the adsorbed molecules on the surface structure was observed in the structural optimization. Top and side views of the structures are shown only for one of the phases and on one of the surface Mo- or V-atoms, if the optimized structures were similar, in the supplementary material.

Table 1: Adsorption Energies E_{ads} in kJ/mol of various molecules on the M₁ (0 1 1) and the R (1 1 0) surface as well as the distance from the surface d in Å calculated with M06-D3.

| Adsorbate | | M ₁ | | R | |
|-------------------|------------------|-----------------------|--|------------------|-----------------------|
| on V | E_{ads} | d | | E_{ads} | d |
| CO ₂ | -43 | 2.594 (V), 3.200 (Mo) | | -56 | 2.805 (Mo), 3.081 (V) |
| H ₂ CO | -84 | 2.229 (V) | | -71 | 2.432 (V) |
| H ₂ O | -74 | 2.162 (V) | | -81 | 2.340 (V) |
| H ₂ | -12 | 2.343 (V) | | -41 | 2.859 (V) |
| HCOOH | -74 | 2.238 (V) | | -95 | 2.611 (V) |
| on Mo | | | | | |
| CO ₂ | -40 | 2.816 (Mo), 2.918 (V) | | -58 | 2.787 (Mo), 3.388 (V) |
| H ₂ CO | -86 | 2.396 (Mo) | | -60 | 2.455 (Mo) |
| H ₂ O | -79 | 2.313 (Mo) | | -68 | 2.398 (Mo) |
| H ₂ | -23 | 2.616 (Mo) | | -46 | 2.664 (Mo) |
| HCOOH | -72 | 2.377 (Mo) | | -111 | 2.708 (Mo) |

In order to find the most stable adsorption configurations, the CO₂ molecule was placed in various initial adsorption positions on the surface. The molecule was placed on the surface side-on between, vertically and angled on-top of the V- and Mo-atoms, as well as on-top of the bridging O-atoms. On the R (1 1 0) surface, all models converge to the CO₂ adsorption position shown in the supplementary material (Figure S1), where the oxygen

is more closely adsorbed on the Mo-atom.

Other adsorption positions were found to be shallow potential energy minima, which transform to the most stable position after minimal change of the structure. The most stable adsorption position has an adsorption energy of $E_{\text{ads}} = -57$ kJ/mol. On the M_1 (0 1 1) surface, two stable adsorption positions with $E_{\text{ads}} \approx -40$ kJ/mol were found. One oxygen is more closely adsorbed on the surface V- or Mo-atom (Figure S2). CO_2 is stronger adsorbed on the R phase, $E_{\text{ads}} = -56(-58)$ kJ/mol on V (Mo), compared to M_1 , $E_{\text{ads}} = -43(-40)$ kJ/mol on V (Mo). Hydrogen H_2 is only weakly adsorbed on the M_1 surface with E_{ads} of about -10 to -20 kJ/mol (Figure S3). On the R surface, H_2 has a larger (more negative) adsorption energy, ≈ -40 kJ/mol. The adsorption energy of CO on the surfaces was calculated in a previous study [8] to be -55 kJ/mol on the M_1 (0 1 1) surface and -45 kJ/mol on the R phase. The most stable adsorption position was found to be vertical C-down on the transition metals on both phases. The most stable adsorption structures of H_2O and H_2CO are similar on both surfaces (Figures S4, S5). The O atom of the water molecule is adsorbed either on the surface Mo- or V-atom and the H-atoms are facing the bridging oxygen atoms of the surface. The adsorption energy is -74 (-79) kJ/mol on the V (Mo) atom of the M_1 phase surface, respectively. The adsorption is similarly stable on the V-atom on the R phase surface with $E_{\text{ads}} = -81$ kJ/mol. On the Mo-atom, H_2O is less strongly adsorbed with $E_{\text{ads}} = -68$ kJ/mol. The H_2CO molecule is adsorbed parallel to the surface. The O-atom is adsorbed on the surface Mo- or V-atom, while the H-atoms are facing the other surface metal atom. Similarly to the adsorption of CO_2 and H_2O , the adsorption of H_2CO on the M_1 phase is similarly stable on the surface Mo- and V-atom with $E_{\text{ads}} \approx -85$ kJ/mol. On the R phase, the adsorption is more stable on the V-atom with $E_{\text{ads}} = -71$ kJ/mol compared to the Mo-atom with $E_{\text{ads}} = -60$ kJ/mol.

Formic acid HCOOH adsorbs on the M_1 (0 1 1) surface via the carbonyl group (Figure S7). On the R (1 1 0) surface the hydroxy and carbonyl-group are adsorbed on the surface V- and Mo-atoms, respectively (Figure S6). Formic acid is more strongly adsorbed on the R surface. In the minimum structure on the R polymorph, the carbonyl-group faces the Mo-atom ($E_{\text{ads}} = -111$ kJ/mol). The other structure with the carbonyl-group facing the V-atom is less stable ($E_{\text{ads}} = -95$ kJ/mol). On the M_1 surface both adsorption positions have similar E_{ads} of ≈ -70 kJ/mol. Generally, the O atoms of H_2O and H_2CO are

more closely adsorbed on the surface than those of CO_2 . Additionally, the molecules are adsorbed at a closer distance on the M_1 phase than on R phase. The adsorption distance is generally smaller on the V atom than on the Mo atom. This trend was also observed in a previous study on the adsorption of CO on the surfaces [8].

For an analysis of the adsorbate-surface interactions, the highest occupied crystal orbitals (HOCO) of the phases (presented in Figure 1) are discussed.

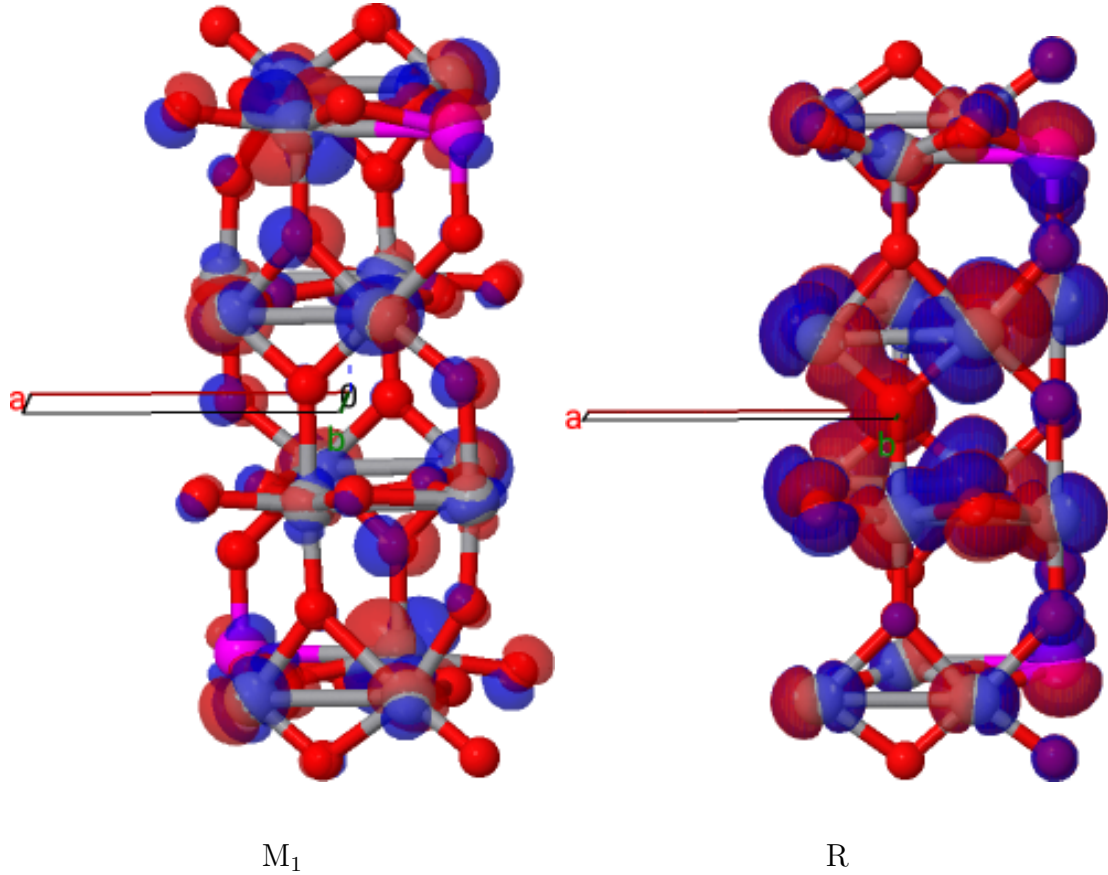


Figure 1: Highest occupied crystal orbitals (HOCO) of the Rutile (110) (isodensity value 0.01 a.u.^{-3}) and M_1 (011) surfaces (isodensity value 0.05 a.u.^{-3}); V: grey, Mo: pink, O: red

Both phases show surface orbitals dominated by d orbitals. In particular, d_{xy} , d_{xz} or d_{yz} orbitals of V- and Mo-atoms dominate the HOCO of the free surface. This indicates that bonding of adsorbates is dominated by π bonds which are expected to be weak. Therefore, the interaction of the molecules with the surface is mainly electrostatic and physisorption is prevalent. On the M_1 surface the V orbitals have a larger contribution to the HOCO while on the R surface the Mo orbitals dominate. This would indicate that bonding of adsorbates is stronger on the V-atom on the M_1 surface and stronger on the Mo-atom of R surface. However, the adsorption energies are too similar on both atoms on the both

surfaces to support this simple orbital picture. Overall, the HOCO on the M_1 surface shows a larger localization on the surface atoms, which explains the smaller bond lengths compared to the R phase.

For a more detailed analysis of the electronic structure, the projected densities of states (pDOS) have been calculated for all of the adsorbed molecules (see Fig. S16-S20 in the supplementary material). The α (spin-up) frontier orbitals are shown which are occupied by the unpaired electrons of V and Mo. Overall, the calculated pDOS are similar to those obtained previously for the adsorption of CO and the surfaces calculated with sc-PBE0 [8, 23]. Especially, the pDOS of the surfaces with adsorbed CO_2 and H_2 are similar to the pDOS with adsorbed CO. Only small contributions of the O-, C- and the H-orbitals of the adsorbates are found in the frontier orbitals. These results are typical for physisorption. The Fermi-level is shifted to lower energies for the surfaces with adsorbed H_2O , H_2CO and HCOOH . With adsorbed H_2CO and HCOOH the Fermi-energy is shifted to below 5 eV. Again, only small contributions of the adsorbates C-, O- and H-orbitals are found in the frontier orbitals. The contributions are dominated by the O-orbitals for the interaction of HCOOH with both surfaces and for the interaction of H_2CO with the R surface. The V-d-orbitals show a localization near the Fermi-level in the R phase. In the M_1 phase, the V-d-orbitals show a delocalization and the Mo-d-orbitals a localization near the Fermi-level when the molecule is adsorbed on Mo. These results indicate that the molecule-surface interaction has also some contributions from π -bonding with the transition metal d-orbitals.

In order to take into account the possibility of dissociative adsorption, the adsorption energy of hydrogen atoms on the bridging oxygen and metal atoms on both surfaces was calculated (Figure 2 and 3).

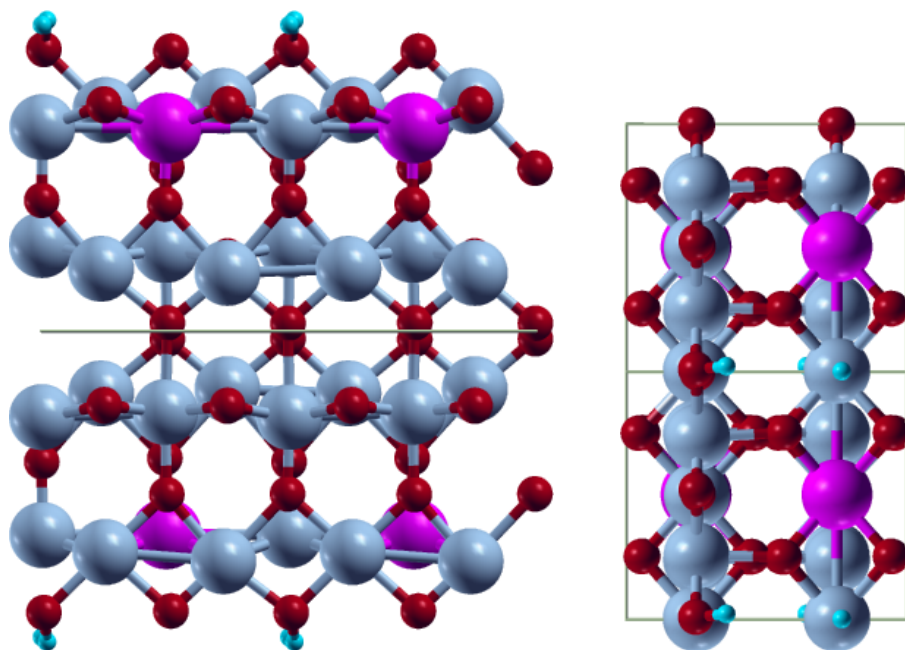


Figure 2: Optimized adsorption geometry of hydride H_2 on V on the $R(110)$ surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

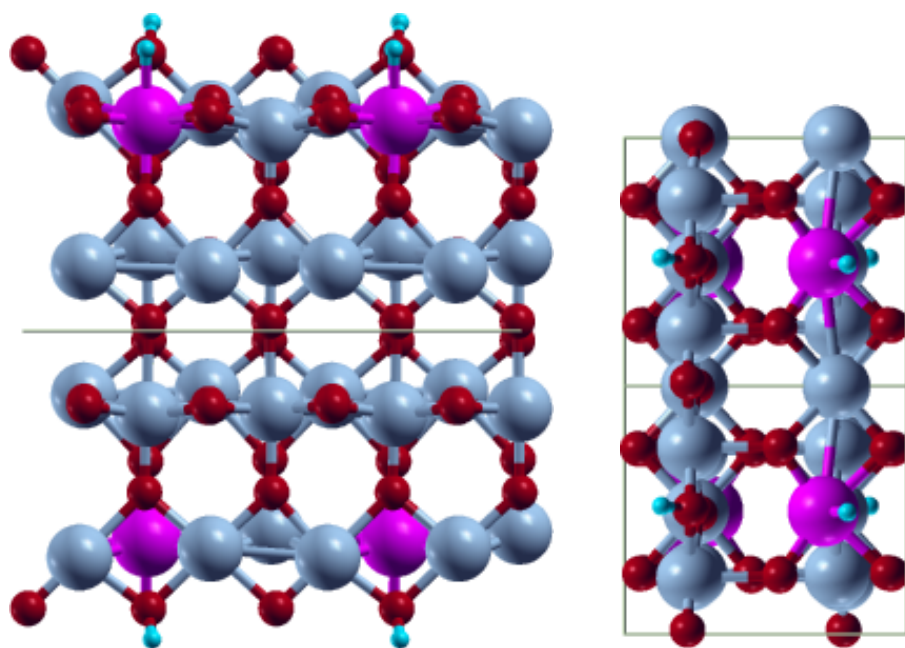


Figure 3: Optimized adsorption geometry of hydride H_2 on Mo on the $R(110)$ surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

Hydride activation and migration has been found on TiO_2 surface to take place via heterolytic cleavage and formation of a hydride on the transition metal atom and cation on

the bridging O-atom [47]. The results are shown in Table 2.

Table 2: Adsorption energy E_{ads} in kJ/mol of dissociated H_2 on the bridging O-atoms as well as the transition metal atoms on the M_1 (0 1 1) and the R (1 1 0) surface without BSSE-correction as well as relative energy E_{rel} for the reaction equilibrium $2\text{H}(\text{ads}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{H}_2(\text{gas}) + \text{CO}_2(\text{ads})$ calculated with M06-D3.

| Position of H | M_1 | | R | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | E_{ads} | E_{rel} | E_{ads} | E_{rel} |
| on O | -168 | -118 | -187 | -127 |
| on V | 30 | | 107 | |
| on Mo | -10 | | 56 | |

While the adsorption of H-atoms on the bridging O-atoms is highly exothermic on both M_1 and R surfaces with $E_{\text{ads}} = -168$ kJ/mol and $E_{\text{ads}} = -187$ kJ/mol, respectively, hydride adsorption on the transition metals is unfavorable ($E_{\text{ads}} = +107$ kJ/mol (V) and $E_{\text{ads}} = +56$ kJ/mol (Mo)). Adsorption of H-atoms on the transition metals is also not found experimentally [48, 49]. A reaction pathway via hydride activation is only plausible for Mo-H of the M_1 surface with an adsorption energy of -10 kJ/mol. However, due to the relatively low adsorption energy compared to the other molecules, the formation of hydride on the surfaces is very unlikely. In addition, the stability of the O-H bond of the bridging O-atoms means that the reaction of hydride atoms with the adsorbed molecules is unlikely. The pDOS of the surfaces with dissociated H-atoms was calculated (see Fig. S18-S20). It shows a larger contribution of the H-orbitals to the pDOS than observed for molecular adsorption. The H-orbitals show contributions near the O-orbital states around the Fermi level. Additionally, the V-d-orbitals are delocalized in the M_1 phase for hydride atoms adsorbed on the surface transition metal atoms. The H-atoms adsorbed on the bridging O-atoms have a small effect on the V-d-orbitals.

The adsorption of both hydrogen atoms on two bridging O-atoms is also very stable compared to CO_2 adsorption with $E_{\text{rel}} = -118$ kJ/mol on the M_1 and $E_{\text{rel}} = -127$ kJ/mol on the R surface. This indicates that an attack of the H-atoms on pre-adsorbed CO_2 is also unlikely.

To summarize for the reaction investigated in this paper, the reaction is most likely to

happen via H_2 approaching from the gas phase. The activation of H_2 for heterolytic dissociation to hydrides is unlikely. The reaction of homolytically dissociated H-atoms is also improbable because the strong adsorption on the bridging O-atoms means they are too inert to react further. These results are supported by the results of a previous theoretical study, which found a barrier of 1.6 eV for the dissociation of H_2 on the M_1 surface [30]. In the next step, the adsorption of combined CO and H_2O as intermediates and H_2CO and H_2O as products of the reactions was studied. The adsorption energies were used to calculate reaction energies according to Eqns. 1, 2 and 3.

As a reference the enthalpy ΔH_{rec} of the reactions was calculated from the formation enthalpies ΔH_f (taken from NIST [50]) of the gas-phase molecules shown in the supplementary material Table S2. The reaction enthalpy of the reduction of CO_2 to CO is 41.2 kJ/mol. Further hydrogenation of CO to H_2CO has a reaction enthalpy of 39.8 kJ/mol. The calculated reaction energies $E_{(1)}$ to the intermediates CO and H_2O from CO_2 and gas phase H_2 are shown in Table 3.

Table 3: Reaction Energy of reaction (1) ($E_{rec(1)}$) in kJ/mol and adsorption energy of CO and H_2O on the M_1 (0 1 1) and the R (1 1 0) surface, calculated with M06-D3.

| Position of CO | M_1 | | R | |
|----------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| | E_{ads} | $E_{(1)}$ | E_{ads} | $E_{(1)}$ |
| on V | -150 | -36 | -120 | 6 |
| on Mo | -136 | -21 | -125 | 0 |

The adsorption structures are similar on both surfaces (Figure 4).

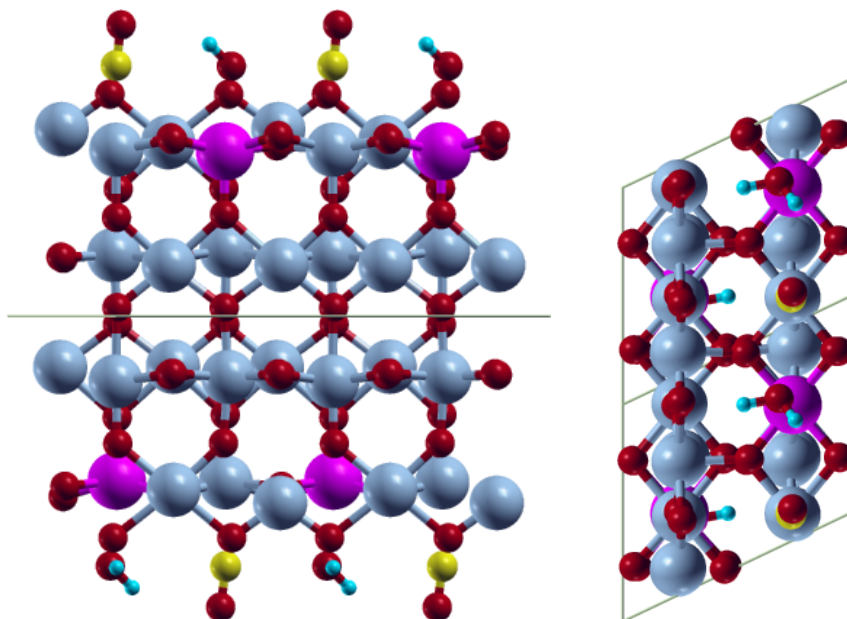


Figure 4: Optimized adsorption geometry of CO on V and H₂O on Mo on the M₁ (011) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

Reaction 1 is exothermic on the M₁ surface with $E_{(1)} = -36$ kJ/mol on the V-atom and -21 kJ/mol on the Mo-atom. This indicates that the intermediates are stabilized on the M₁ surface compared to the educts. Meanwhile on the R phase, $E_{(1)}$ is zero (Mo) or positive, $+6$ kJ/mol (V). Thus the reaction is less favorable on the R phase compared to M₁. Therefore, the reaction is assumed to take place on the M₁ surface in the following. Additionally, this shows that a catalytic cycle exploiting the M₁ \rightarrow R phase transition is possible. H₂CO can be formed on the M₁ surface at lower temperature. Then temperature can be increased to remove the product molecules. This is less energy demanding on the R surface which is formed after heating due to the smaller adsorption energies. In the next reaction step, CO is hydrogenated to formaldehyde H₂CO. The calculated reaction energies as well as the adsorption energy of H₂CO and H₂O are shown in 4.

Table 4: Adsorption Energies E_{ads} and reaction energy $E_{(2)}$ in kJ/mol of H_2CO and H_2O on the M_1 (0 1 1) and the R (1 1 0) surface, as well as the reaction energy $E_{(1)}$, calculated with M06-D3.

| Position of H_2CO | E_{ads} | M_1 | | R | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | $E_{(1)}$ | $E_{(2)}$ | E_{ads} | $E_{(1)}$ | $E_{(2)}$ |
| on V | -158 | -51 | -88 | -141 | -92 | -86 |
| on Mo | -199 | -103 | -126 | -150 | -56 | -56 |

The adsorption positions are shown in Figure 5, 6 and 7.

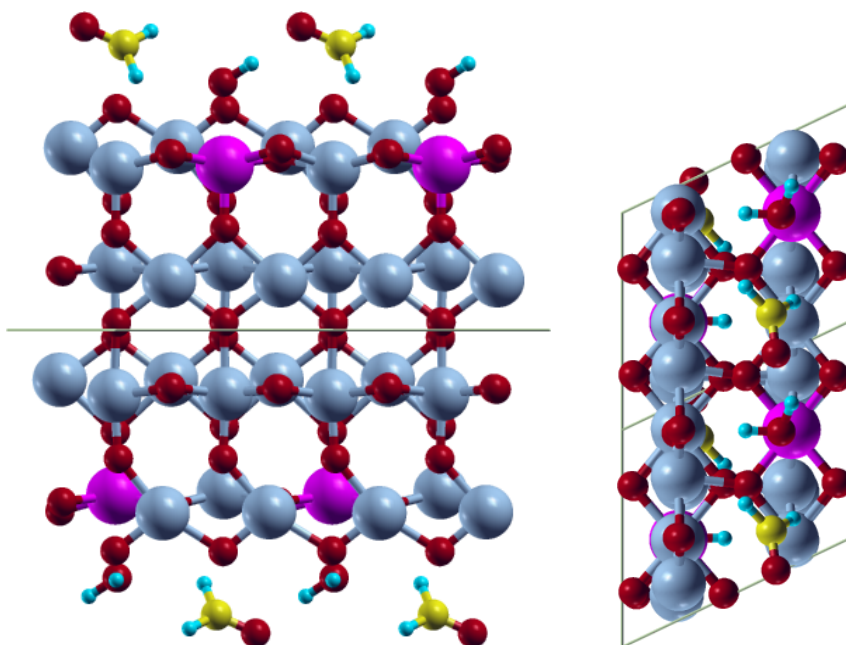


Figure 5: Optimized adsorption geometries of H_2CO on V and H_2O on Mo on the M_1 (0 1 1) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

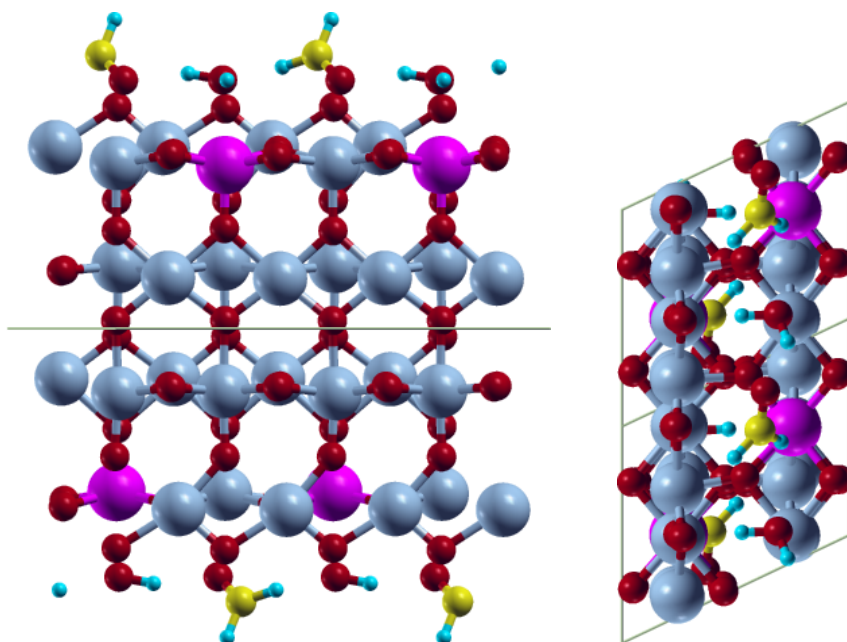


Figure 6: Optimized adsorption geometry of H_2CO on Mo and H_2O on V on the M_1 (011) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

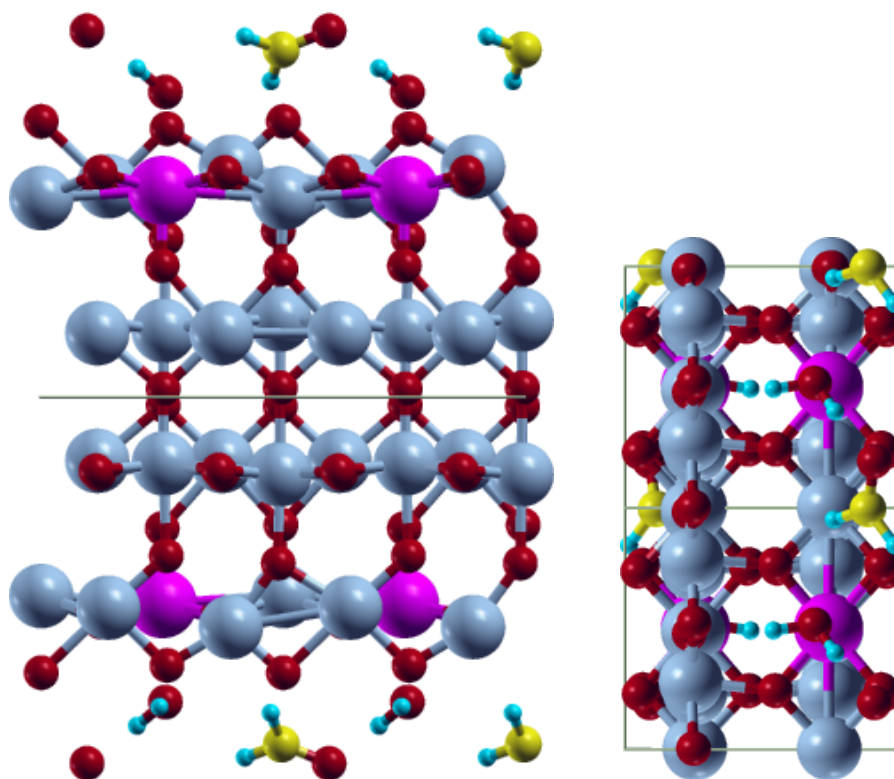


Figure 7: Optimized adsorption geometry of H_2CO on V and H_2O on Mo on the R (110) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

Reaction energies are calculated for the overall reaction of CO_2 to H_2CO 2 and the reaction from CO to H_2CO 1. On both VO_2 phases, the reaction energies are negative. While the direct reaction to H_2CO shows a lower reaction energy compared to the reaction from CO to H_2CO , the reaction energies of the direct reaction to H_2CO are higher on the R phase. Therefore, the reduction of CO_2 to CO is unfavorable on the R phase, but favorable on the M_1 phase. Overall, the reaction energy is similar on the V-atom of the M_1 and R phase with $E_{(1)} \approx -87$ kJ/mol. The highest adsorption and reaction energy is obtained on the Mo-atom of the M_1 phase with $E_{\text{ads}} = -199$ kJ/mol and $E_{(1)} = -126$ kJ/mol, respectively. The lowest reaction energy is calculated for the Mo-atom of the R phase (-56 kJ/mol). These results suggest that VO_2 shows catalytic activity for the hydrogenation of CO_2 to H_2CO . The reaction energies of the hydrogenation of CO_2 to HCOOH are shown in Table 5.

Table 5: Adsorption Energies E_{ads} and reaction energy $E_{(3)}$ in kJ/mol of HCOOH and relative energy E_{com} to CO and H_2O on the M_1 (0 1 1) and the R (1 1 0) surface, calculated with M06-D3.

| Position | M_1 | | | R | | |
|----------|------------------|-----------|------------------|------------------|-----------|------------------|
| | E_{ads} | $E_{(3)}$ | E_{com} | E_{ads} | $E_{(3)}$ | E_{com} |
| on V | -74 | -27 | -4 | -94 | -15 | 14 |
| on Mo | -72 | -18 | 19 | -111 | -39 | -10 |

Again the reaction energies are negative on both surfaces. The reaction is most favorable on the Mo-atom of the R phase with $E_{(4)} = -39$ kJ/mol. On the V-atom of the R phase and the Mo-atom of the M_1 phase the reaction is least favorable with $E_{(3)} \approx -15$ kJ/mol. The relative energies compared to hydrogenation of CO_2 to CO and H_2O show a similar trend. The hydrogenation to CO is more favorable on the V-atom of the R phase and the Mo-atom of the M_1 phase with $E_{\text{com}} = 14$ kJ/mol and 19 kJ/mol, respectively. The hydrogenation to HCOOH is more favorable on the Mo-atom of the R phase and the V-atom of the M_1 phase with $E_{\text{com}} = -10$ and -4 kJ/mol, respectively.

Overall, the highest reaction energies with $E_2 \approx -90$ kJ/mol are calculated for the hydrogenation of CO_2 to H_2CO . However, the results suggest that the hydrogenation of CO_2 to HCOOH is a viable side reaction. This has to be considered in proposing the catalytic

cycle since formic acid shows larger adsorption energies on the R phase. This could be a hindrance while cleaning the surface in this process.

In the last step, we calculated the reaction barrier of the hydrogenation of CO₂ to CO, H₂CO and HCOOH applying the nudged elastic band method as implemented in ASE [?]. In order to reduce computational effort and to accelerate convergence, we only employed one image. This simplified approach was used to investigate the catalytic activity of VO₂. While the hydrogenation of CO is likely to take place in one reaction step [51], the real reaction mechanism of the hydrogenation of CO₂ is more complicated as described in previous studies [51, 52]. In this study, we have chosen to focus on the reaction step that is likely to have the highest energy barrier. Additionally, the reaction CO₂ + H₂ → CO + H₂O was chosen because it has been identified as rate-determining step of the overall reaction in previous computational studies with Fe(1 1 0) [53] or TiO₂(1 0 1)@Cu₄ [54] as catalysts. As a reasonable starting guess the gas-phase transition state was pre-optimized on the surface and used as the central image. The NEB method with the climb algorithm was then applied to the images. The climb algorithm in combination with a single image calculation ensures that a transition state is reached. For these reasons, the calculated energy barriers can be assumed to represent the barriers or the highest barriers of the overall reactions. Further details on the procedure can be found in the supplementary material. The hydrogen molecule is assumed to attack from the gas phase above the surface. For comparison with reaction barriers on the surface, the corresponding gas phase reactions were calculated with ASE-CRYSTAL using the same methods as the surface models with the functional M06-D3 and the pob-TZVP-rev2 basis sets. The resulting reaction paths are shown in the supplementary material (Figures S21 and S22). In the gas phase, the products of the reaction 1 are less stable than the educts and the reaction has a large energy barrier of 5.3 eV. The reaction barriers of the reaction 2 and 3 are of similar size with 3.25 and 3.14 eV, respectively. The transition state of the reaction 2 was similar as found in a previous study with CCSD/pVQZ [55]. The reaction of CO₂ to HCOOH was numerically unstable in the ASE-CRYSTAL calculations. Therefore, only the reaction barriers of the reactions 1 and 2 were calculated on the M₁ (0 1 1) surface. The resulting reaction paths are shown in the supplementary material (Figures S23, S24 and S25).

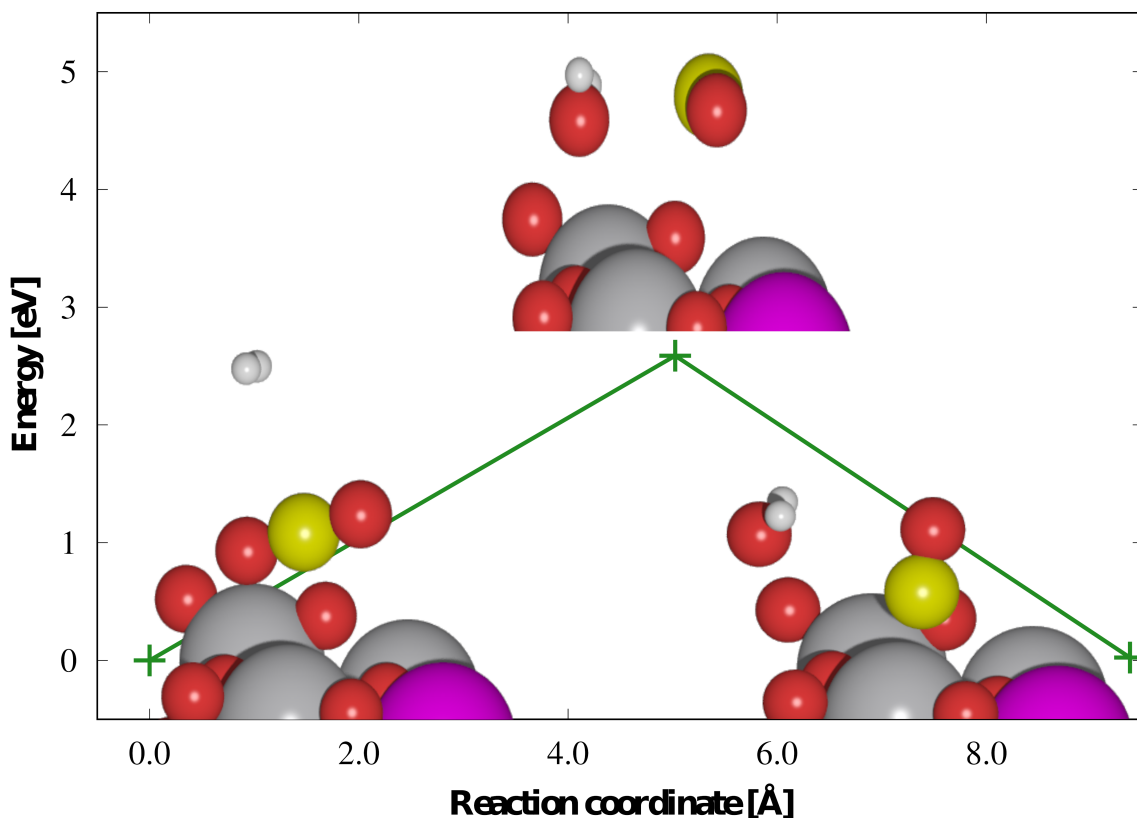


Figure 8: Minimum energy path for $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ on the V-atom of the M_1 (0 1 1) surface with M06 using ASE-DyNEB with shared calculator CRYSTAL.

The resulting reaction path with the corresponding structures of the hydrogenation of CO_2 to CO is shown in Figure 8. The calculated transition state is similar to the transition state calculated in the gas phase, but the activation barrier is significantly reduced to 2.58 eV compared to 5.3 eV in the gas phase. The further hydrogenation of CO to H_2CO has an activation barrier of 1.83 eV on the V-atom. On the Mo-atom, an energy barrier of 1.54 eV is obtained. Reaction barriers are lower for Mo- than for V-adsorbed species. This is in line with the higher reaction energy on the Mo-atom for the reaction 2. For the reaction 3, the reaction energy is higher on the Mo-atom.

Overall, the reaction barriers are reduced on both VO_2 surfaces compared to the gas phase, indicating catalytic activity. However, without further optimization of the material, the barriers are still too large for representing an efficient catalytic process. The calculated reaction barriers are larger than the energy needed to induce the phase transition in the material. On the other hand, as a proof of concept, the catalytic properties of the VO_2 R and M_1 phases and different adsorption properties of the phases are demonstrated. The catalytic reaction is assumed to be decoupled from the phase transition. The phase

transition is fast and takes place at a low temperature, therefore the structures of the intermediates on the surface do not change. The surface is switched to the polymorph surface, where the reaction of the intermediates has a lower energy barrier. In this case, reduction of CO_2 to CO is unfavorable on the R phase. In a proposed catalytic cycle, the reduction of CO_2 to H_2CO would hence preferentially take place on the M_1 phase. CO_2 and H_2 are adsorbed with a higher adsorption energy on the R phase. Reaction intermediates might be formed in this step. The surface is then easily switched to the M_1 surface at lower temperature. The reduction of CO_2 to CO takes place with a lower activation barrier on the M_1 surface. Therefore, the reaction is pushed in this direction. Afterwards, the system can be heated above the $\text{M}_1 \longrightarrow \text{R}$ transition temperature. The products H_2CO on the V-atom and H_2O on the Mo-atom show a reduced adsorption energy on the R phase by about 10 kJ/mol. This is a potential gain in energy in the cleaning process of the catalyst. The proposed catalytic cycle is shown in Figure 9. Nevertheless, further research is needed into the catalytic activity of VO_2 as well as other phase-change catalysts. A reaction that is more energetically favourable on the R phase with products, that have a lower adsorption energies on the M_1 surface, would be of high interest in further research. Since the metal-insulator-transition can be induced by an electrical field [56, 57], the phase transition could be exploited in a similar approach in electrocatalysis. Additionally, the catalytic activity of VO_2 could be altered by surface reconstruction which was not taken into account in the present study.

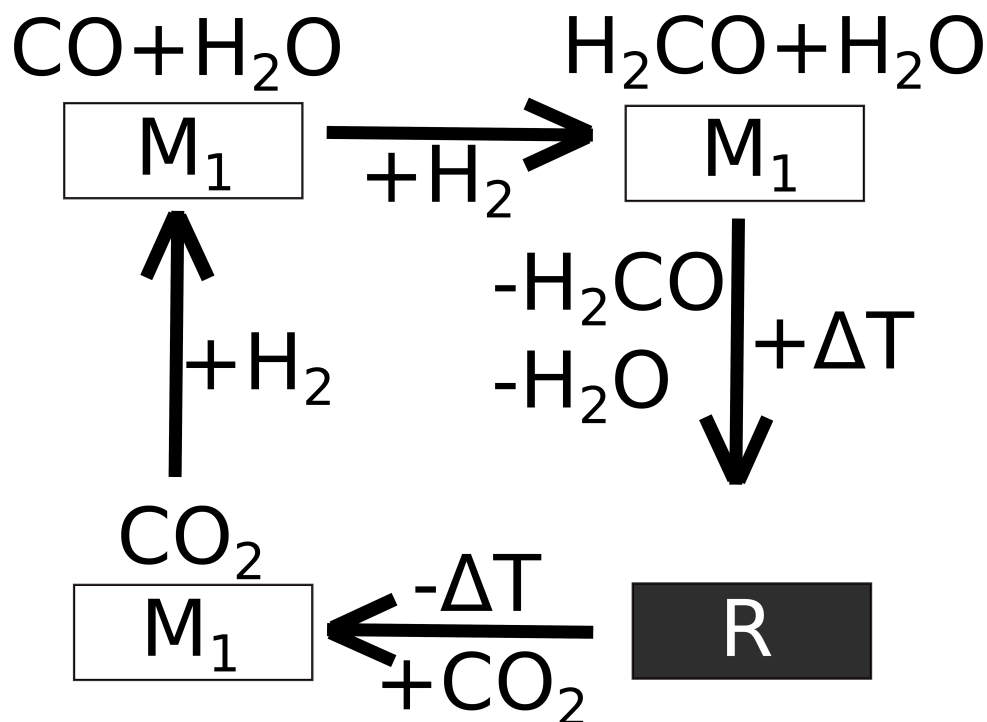


Figure 9: Schematic of a proposed catalytic cycle on VO_2 .

3.1 Conclusion

The hydrogenation reactions of CO_2 to H_2CO and HCOOH were investigated on the surfaces of two VO_2 polymorphs, R and M_1 . The minimum energy path of the metal-insulator phase transition has been calculated. The phase transition does not have an activation barrier. The results indicate that the R phase is a dynamically stabilized state. The adsorption energies of the molecules on the surfaces were calculated at M06-D3 level. Molecule-surface binding is dominated by π -bonding and electrostatic interaction. In addition, the adsorption of dissociated H_2 and hydride activation were investigated. Hydride activation was only found on the Mo-atom of the M_1 (0 1 1) surface, but shows an exothermic reaction energy of only -10 kJ/mol . Surface hydroxyls formed with undercoordinated O atoms are too stable to act as reservoirs for CO_2 hydrogenation. We therefore only considered H_2 approaching CO_2 from the gas phase. The reaction energies and adsorption energies of the reaction intermediates were calculated. It was found that the reaction of CO_2 with H_2 to CO and H_2O is energetically favorable only on the M_1 surface. The hydrogenation of CO_2 to HCOOH was found to be a viable side reaction. However, this reaction pathway is energetically less favorable than the reaction to CO . The hydrogenation of CO_2 to formaldehyde was found to be the most exothermic reaction. The reaction barrier of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ was calculated, because this

reaction has been identified as rate-determining step in previous studies. The activation barrier was reduced from 5.3 eV in the gas phase to 2.6 eV on the surface. This shows that VO₂ has some catalytic activity for CO₂ hydrogenation.

In this investigation, the R and M₁ VO₂ polymorphs were shown to have different adsorption and catalytic properties for CO₂ hydrogenation. Thus it is in principle possible to exploit the phase transition to improve the reaction conditions. As a proof of concept a catalytic cycle exploiting this phase transition was proposed. More research is needed to find a viable catalytic reaction and/or another substrate to fully test this concept.

3.2 Acknowledgements

Special thanks have to be given to B. Grimm for providing the modified ASE code, which is available at <https://gitlab.com/waldlaubsaengernest/ase.git/>. The authors thank the Paderborn Center for Parallel Computing (pc²) for providing computational resources. B.S. thanks the International Max Planck Research School for Reactive Structure Analysis for Chemical Reactions for the support.

References

- [1] Gong, J.; Luque, R. Catalysis for production of renewable energy. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7466–7468.
- [2] Kalz, K. F.; Kraehnert, R.; Dvoyashkin, M.; Dittmeyer, R.; Gläser, R.; Krewer, U.; Reuter, K.; Grunwaldt, J.-D. Future Challenges in Heterogeneous Catalysis: Understanding Catalysts under Dynamic Reaction Conditions. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 17–29.
- [3] Krischer, K.; Eiswirth, M.; Ertl, G. Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 9161–9172.
- [4] John, J.; Slassi, A.; Sun, J.; Sun, Y.; Bachelet, R.; PÄ©nuelas, J.; Saint-Girons, G.; Orobtcouk, R.; Ramanathan, S.; Calzolari, A.; Cuff, S. Tunable optical anisotropy in epitaxial phase-change VO₂ thin films. *Nanophotonics* **2022**, *11*, 3913–3922.
- [5] Guo, P.; Biegler, Z.; Back, T.; Sarangan, A. Vanadium dioxide phase change thin films produced by thermal oxidation of metallic vanadium. *Thin Solid Films* **2020**, *707*, 138117.
- [6] Cheng, T.; Wang, N.; Wang, H.; Sun, R.; Wong, C.-P. A newly designed paraffin@VO₂ phase change material with the combination of high latent heat and large thermal conductivity. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *559*, 226–235.
- [7] Muramoto, K.; Takahashi, Y.; Terakado, N.; Yamazaki, Y.; Suzuki, S.; Fujiwara, T. VO₂-dispersed glass: A new class of phase change material. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 2275.
- [8] Stahl, B.; Bredow, T. Exploiting Phase Transitions in Catalysis: Adsorption of CO on doped VO₂-Polymorphs. *ChemPhysChem* **2022**, e202200131.
- [9] Langeslay, R. R.; Kaphan, D. M.; Marshall, C. L.; Stair, P. C.; Sattelberger, A. P.; Delferro, M. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 2128–2191.

-
- [10] Chen, K.; Liu, N.; Zhang, M.; Wang, D. Oxidative desulfurization of dibenzothio-
phene over monoclinic VO₂ phase-transition catalysts. *Applied Catalysis B: Environ-
mental* **2017**, *212*, 32 – 40.
- [11] Kondratenko, E. V.; Ovsitser, O.; Radnik, J.; Schneider, M.; Kraehnert, R.;
Dingerdissen, U. Influence of reaction conditions on catalyst composition and
selective/non-selective reaction pathways of the ODP reaction over V₂O₃, VO₂ and
V₂O₅ with O₂ and N₂O. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *319*, 98 – 110.
- [12] Casey, M. C.; Cliffel, D. E. Surface Adsorption and Electrochemical Reduction of
2,4,6-Trinitrotoluene on Vanadium Dioxide. *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 334–337.
- [13] Hu, P.; Hu, P.; Vu, T. D.; Li, M.; Wang, S.; Ke, Y.; Zeng, X.; Mai, L.; Long, Y.
Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications. *Chemical
Reviews* **2023**, *123*, 4353–4415.
- [14] POUGET, J.-P. Basic aspects of the metal-insulator transition in vanadium dioxide
VO₂ : a critical review. *Comptes Rendus. Physique* **2021**, *22*, 37–87.
- [15] Brückner, W.; Moldenhauer, W.; Wich, H.; Wolf, E.; Oppermann, H.; Gerlach, U.;
Reichelt, W. The range of homogeneity of VO₂ and the influence of the composition
on the physical properties. II. The change of the physical properties in the range of
homogeneity. *Physica Status Solidi (a)* **1975**, *29*, 63–70.
- [16] Binions, R.; Hyett, G.; Piccirillo, C.; Parkin, I. Doped and un-doped vanadium diox-
ide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from
vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crys-
tallographic orientation on thermochromic properties. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*,
4652–4660.
- [17] Pintchovski, F.; Glaunsinger, W.; A.Navrotsky Experimental study of the electronic
and lattice contributions to the VO₂ transition. *Journal of Physics and Chemistry
of Solids* **1978**, *39*, 941–94.
- [18] Kylänpää, I.; Balachandran, J.; Ganesh, P.; Heinonen, O.; Kent, P. R. C.; Kro-
gel, J. T. Accuracy of ab initio electron correlation and electron densities in vanadium
dioxide. *Phys. Rev. Materials* **2017**, *1*, 065408.

-
- [19] Chudnovskii, F.; Stefanovich, G. Metal-insulator transition in disordered VO₂. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *98*, 137–143.
- [20] Misra, S. K.; Andronenko, S. I.; Andronenko, R. Variable-temperature EPR study of Fe³⁺ in VO₂ single crystals. *Physical Review B* **1998**, *57*, 8203–8210.
- [21] Futaki, H.; Aoki, M. Effects of Various Doping Elements on the Transition Temperature of Vanadium Oxide Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics* **1969**, *8*, 1008.
- [22] Ji, C.; Wu, Z.; Lu, L.; Wu, X.; Wang, J.; Liu, X.; Zhou, H.; Huang, Z.; Gou, J.; Jiang, Y. High thermochromic performance of Fe/Mg co-doped VO₂ thin films for smart window applications. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 6502–6509.
- [23] Stahl, B.; Bredow, T. Surfaces of VO₂-Polymorphs: Structure, Stability and the Effect of Doping. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 1018–1026.
- [24] Dang, Y.; Wang, D.; Zhang, X.; Ren, L.; Li, B.; Liu, J. Structure and thermochromic properties of Mo-doped VO₂ thin films deposited by sol-gel method. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **2019**, *49*, 120–125.
- [25] Zhang, Y.; Zhang, J.; Zhang, X.; Huang, C.; Zhong, Y.; Deng, Y. The additives W, Mo, Sn and Fe for promoting the formation of VO₂(M) and its optical switching properties. *Materials Letters* **2013**, *92*, 61 – 64.
- [26] Zhang, Y.; Li, W.; Fan, M.; Zhang, F.; Zhang, J.; Liu, X.; Zhang, H.; Huang, C.; Li, H. Preparation of W- and Mo-doped VO₂(M) by ethanol reduction of peroxovanadium complexes and their phase transition and optical switching properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *544*, 30 – 36.
- [27] Wagner, M.; Planer, J.; Heller, B. S. J.; Langer, J.; Limbeck, A.; Boatner, L. A.; Steinrück, H.-P.; Redinger, J.; Maier, F.; Mittendorfer, F.; Schmid, M.; Diebold, U. Oxygen-rich tetrahedral surface phase on high-temperature rutile VO₂(110)_T single crystals. *Phys. Rev. Materials* **2021**, *5*, 125001.
- [28] Bredow, T.; Stahl, B. Systematic variation of Fock exchange in hybrid functionals: Effect on the structural, electronic and energetic properties of VO₂. *Chemical Physics Letters* **2018**, *695*, 28 – 33.

-
- [29] Stahl, B.; Bredow, T. Critical Assessment of the DFT+U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties. *Journal of Computational Chemistry* **2020**, *41*, 258–265.
- [30] Warnick, K. H.; Wang, B.; Pantelides, S. T. Hydrogen dynamics and metallic phase stabilization in VO₂. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 101913.
- [31] Chan, F. L.; Altinkaya, G.; Fung, N.; Tanksale, A. Low temperature hydrogenation of carbon dioxide into formaldehyde in liquid media. *Catalysis Today* **2018**, *309*, 242–247.
- [32] Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 365–384.
- [33] Zhang, M.; Wu, Y.; Dou, M.; Yu, Y. A DFT Study of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on the Pd(111) Surface. *Catalysis Letters* **2018**, *148*, 2935–2944.
- [34] Yang, X. Mechanistic Insights into Ruthenium-Catalyzed Production of H₂ and CO₂ from Methanol and Water: A DFT Study. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 1129–1133.
- [35] Ye, J.; jun Liu, C.; Mei, D.; Ge, Q. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: A combined DFT and kinetic study. *Journal of Catalysis* **2014**, *317*, 44–53.
- [36] Liu, J.-Y.; Gong, X.-Q.; Alexandrova, A. N. Mechanism of CO₂ Photocatalytic Reduction to Methane and Methanol on Defected Anatase TiO₂ (101): A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 3505–3511.
- [37] Kumari, N.; Sinha, N.; Haider, M.; Basu, S. CO₂ Reduction to Methanol on CeO₂ (110) Surface: a Density Functional Theory Study. *Electrochimica Acta* **2015**, *177*, 21–29.
- [38] Ou, Z.; Ran, J.; Niu, J.; Qin, C.; He, W.; Yang, L. A density functional theory study of CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/TiO₂ catalyst: The role of interfacial site. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 6328–6340.

-
- [39] Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S.; Kirtman, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1360.
- [40] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [41] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*.
- [42] Vilela Oliveira, D.; Laun, J.; Peintinger, M. F.; Bredow, T. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2019**, *40*, 2364–2376.
- [43] Laun, J.; Vilela Oliveira, D.; Bredow, T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2018**, *39*, 1285–1290.
- [44] Larsen, A. H. et al. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29*, 273002.
- [45] Bahn, S. R.; Jacobsen, K. W. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. **2002**, *4*, 56–66.
- [46] Liu, D. C.; Nocedal, J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Mathematical Programming* **1989**, *45*, 503–528.
- [47] Hu, G.; Wu, Z.; Jiang, D.-e. First Principles Insight into H₂ Activation and Hydride Species on TiO₂ Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 20323–20328.
- [48] Wu, C.; Feng, F.; Feng, J.; Dai, J.; Peng, L.; Zhao, J.; Yang, J.; Si, C.; Wu, Z.; Xie, Y. Hydrogen-Incorporation Stabilization of Metallic VO₂(R) Phase to Room Temperature, Displaying Promising Low-Temperature Thermoelectric Effect. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 13798–13801.

-
- [49] Yoon, H.; Choi, M.; Lim, T.-W.; Kwon, H.; Ihm, K.; Kim, J. K.; Choi, S.-Y.; Son, J. Reversible phase modulation and hydrogen storage in multivalent VO₂ epitaxial thin films. *Nature Materials* **2016**, *15*, 1113–1119.
- [50] Linstrom, P.; W.G. Mallard, E. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. (retrieved October 22, 2022).
- [51] Häfner, M.; Bredow, T. Hydrogenation of CO and CO₂ Catalyzed by Potassium Chloride F Centers. *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 9713–9723.
- [52] Zhang, W.; Ma, X.-L.; Xiao, H.; Lei, M.; Li, J. Mechanistic Investigations on Thermal Hydrogenation of CO₂ to Methanol by Nanostructured CeO₂(100): The Crystal-Plane Effect on Catalytic Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 11763–11771.
- [53] Liu, S.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. Reactions of CO, H₂O, CO₂, and H₂ on the Clean and Precovered Fe(110) Surfaces – A DFT Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 28377–28388.
- [54] Singh, D.; Gupta, S. K.; Seriani, N.; Lukacević, I.; Sonvane, Y.; Gajjar, P. N.; Ahuja, R. Mechanism of formaldehyde and formic acid formation on (101)-TiO₂@Cu₄ systems through CO₂ hydrogenation. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, *5*, 564–574.
- [55] Vichiatti, R. M.; Spada, R. F. K.; da Silva, A. B. F.; Machado, F. B. C.; Haiduke, R. L. A. THE H₂ + CO → H₂CO REACTION: RATE CONSTANTS AND RELEVANCE TO HOT AND DENSE ASTROPHYSICAL MEDIA. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **2016**, *225*, 2.
- [56] Qazilbash, M. M.; Li, Z. Q.; Podzorov, V.; Brehm, M.; Keilmann, F.; Chae, B. G.; Kim, H. T.; Basov, D. N. Electrostatic modification of infrared response in gated structures based on VO₂. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 241906.
- [57] Rajeswaran, B.; Umarji, A. M. Effect of W addition on the electrical switching of VO₂ thin films. *AIP Advances* **2016**, *6*, 035215.
- [58] Longo, J. M.; Kierkegaard, P. A Refinement of the Structure of VO₂. *Acta Chemica Scandinavica* **1970**, *24*, 420–426.

-
- [59] Akroune, A.; Claverie, J.; Tazairt, A.; Villeneuve, G.; Casalot, A. Propriétés structurales, magnétiques et électriques des oxyfluorures $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$). *Physica Status Solidi (a)* **1985**, *89*, 271–282.

4 Supplementary Information

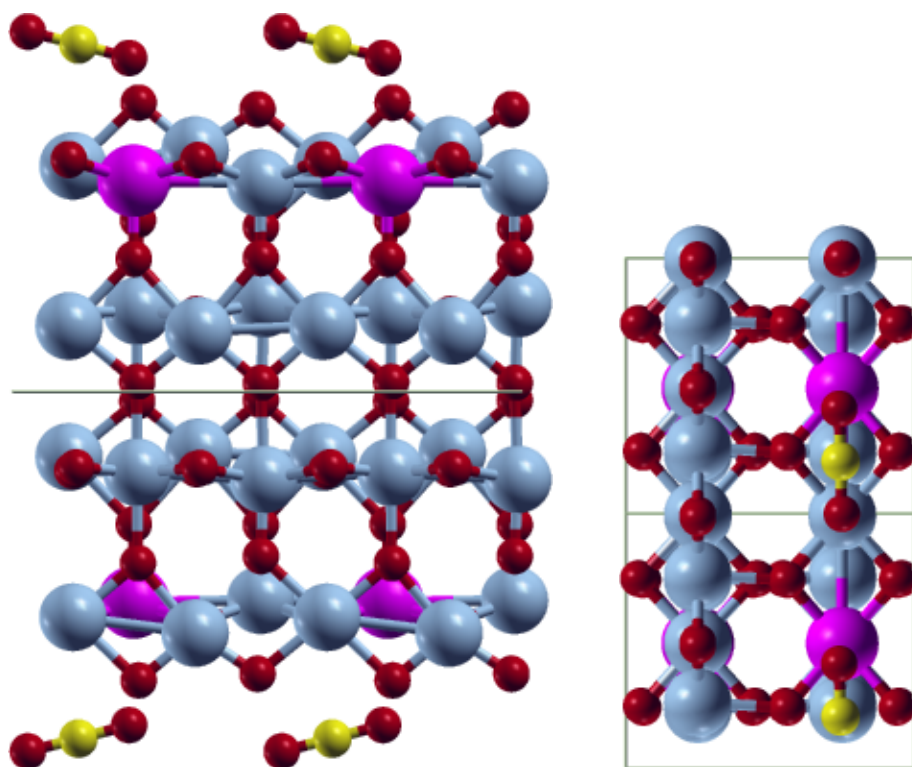


Figure S1: Optimized adsorption geometry of CO₂ on Mo on the R(1 1 0) surface in side and top view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

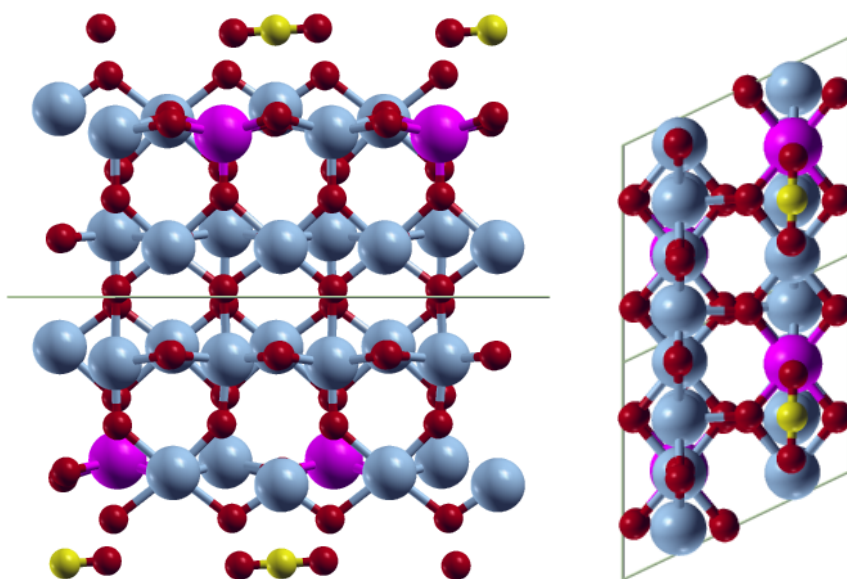


Figure S2: Optimized adsorption geometry of CO₂ on Mo on the M₁ (0 1 1) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

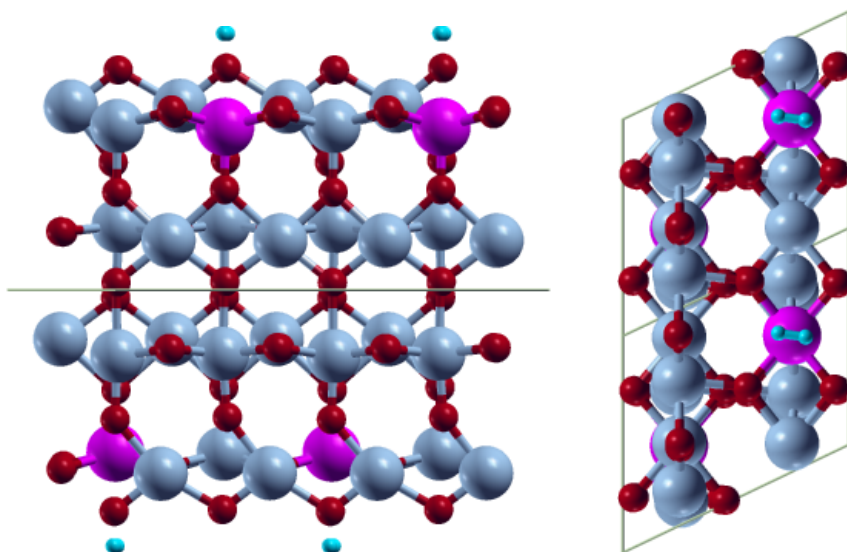


Figure S3: Optimized adsorption geometry of H₂ on Mo on the M₁ (0 1 1) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

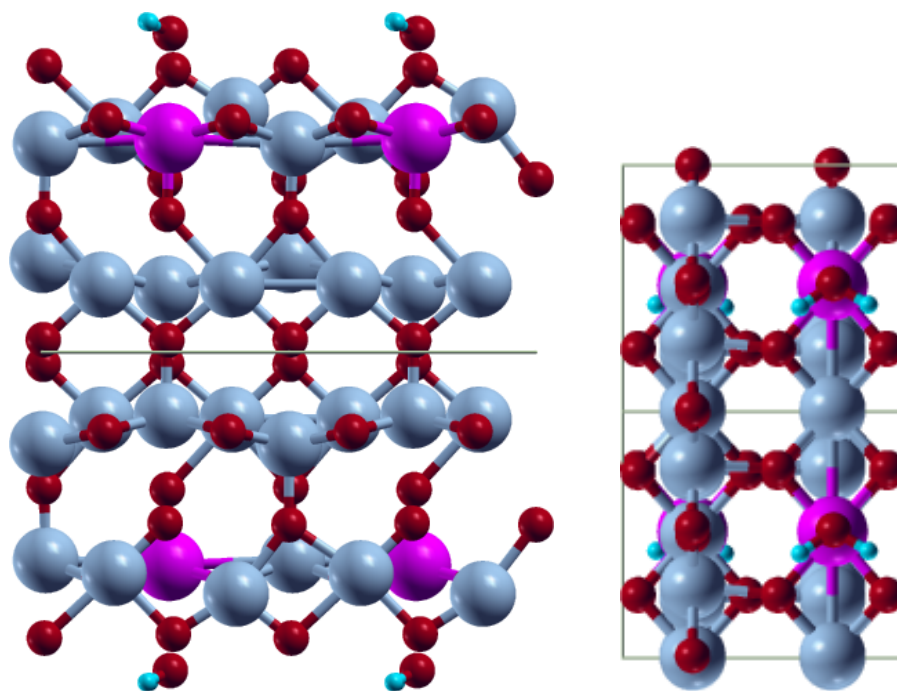


Figure S4: Optimized adsorption geometry of H₂O on Mo on the R(110) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

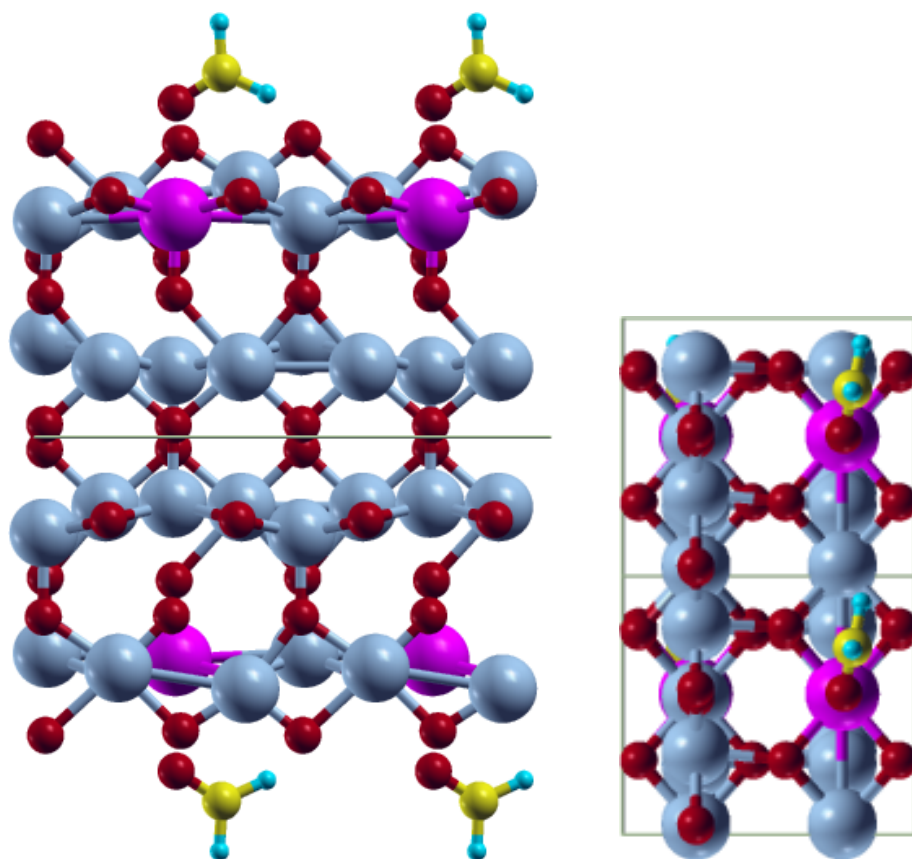


Figure S5: Optimized adsorption geometry of H₂CO on Mo on the R (1 1 0) surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

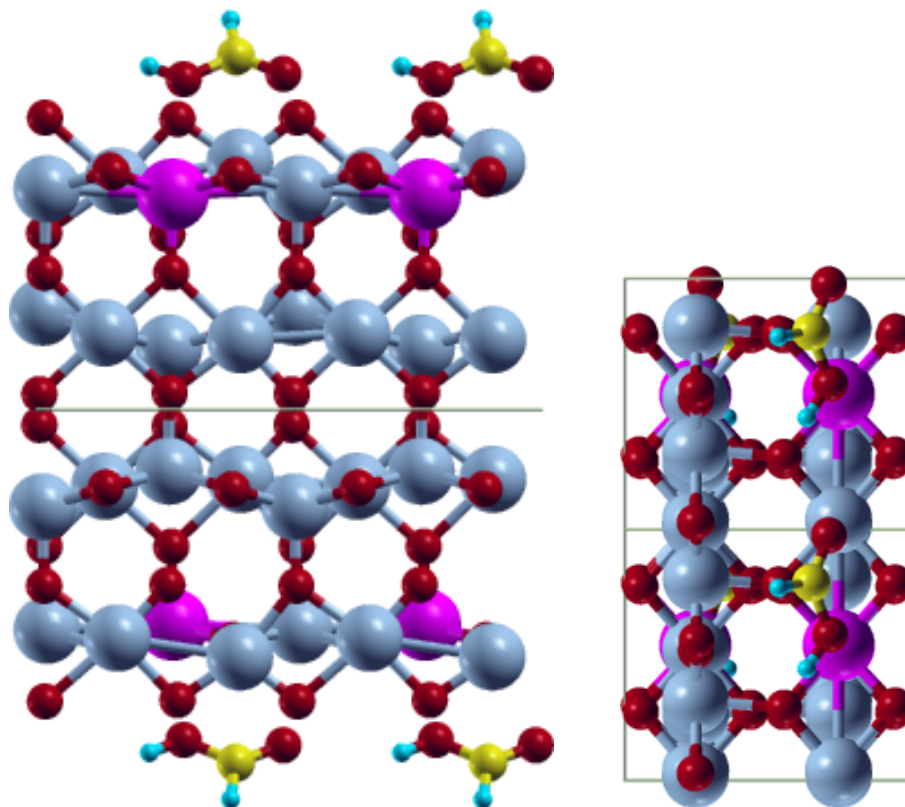


Figure S6: Optimized adsorption geometry of HCOOH on V on the $R(1\ 1\ 0)$ surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

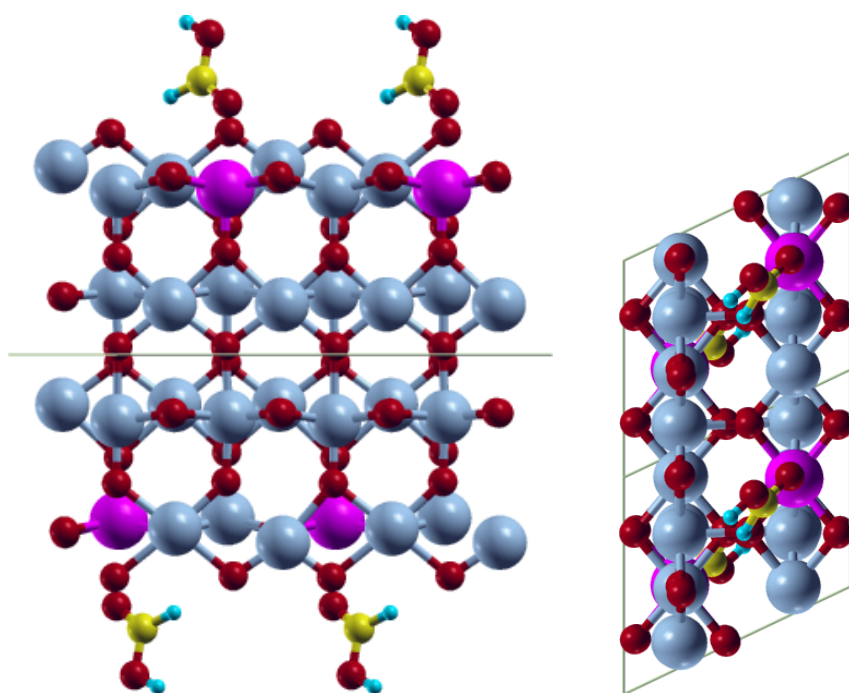


Figure S7: Optimized adsorption geometry of HCOOH on V on the $M_1(011)$ surface in top and side view. V: light blue, Mo: pink, O: red, C: yellow

Table S1: Results for lattice parameters of the M_1 and R phases of VO_2 in \AA and $^\circ$ as obtained with M06-D3 in an ferromagnetic state. The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters are given in %. For the fractional coordinates, mean deviations (MD) and mean absolute deviations (MAD) are given.

| | M06-D3 | | Exp. | |
|-------------------|---------|--------|---------|--------|
| | M_1 | R | M_1^b | R^c |
| a | 6.011 | 5.716 | 5.753 | 5.702 |
| b | 4.447 | 4.527 | 4.526 | 4.552 |
| c | 5.345 | 5.353 | 5.383 | 5.371 |
| β | 124.1 | 122.3 | 122.6 | 122.1 |
| u_V | 0.2465 | 0.2500 | 0.2403 | 0.2500 |
| v_V | 0.0140 | 0.0000 | 0.0180 | 0.0000 |
| w_V | 0.0151 | 0.0000 | 0.0318 | 0.0000 |
| u_{O1} | 0.1029 | 0.0992 | 0.1060 | 0.0975 |
| v_{O1} | 0.2003 | 0.1983 | 0.2100 | 0.1950 |
| w_{O1} | 0.1972 | 0.1984 | 0.2030 | 0.1950 |
| u_{O2} | 0.4021 | 0.4008 | 0.4160 | 0.4025 |
| v_{O2} | 0.7019 | 0.6983 | 0.7350 | 0.6950 |
| w_{O2} | 0.2923 | 0.3016 | 0.3160 | 0.3050 |
| $MRD_{abc\beta}$ | 0.8 | -0.1 | | |
| $MARD_{abc\beta}$ | 2.0 | 0.3 | | |
| MD_{uvw} | -0.0146 | 0.0007 | | |
| MAD_{uvw} | 0.0160 | 0.0017 | | |

^a: Ref.[29] ^b: Ref.[58], ^c: Ref.[59]

Table S2: Enthalpy of formation of the molecules in the reaction in kJ/mol (taken from NIST [50])

| Molecule | CO ₂ | H ₂ | CO | H ₂ O | H ₂ CO |
|--------------|-----------------|----------------|---------|------------------|-------------------|
| ΔH_f | -393.51 | 0.00 | -110.53 | -241.83 | -115.90 |

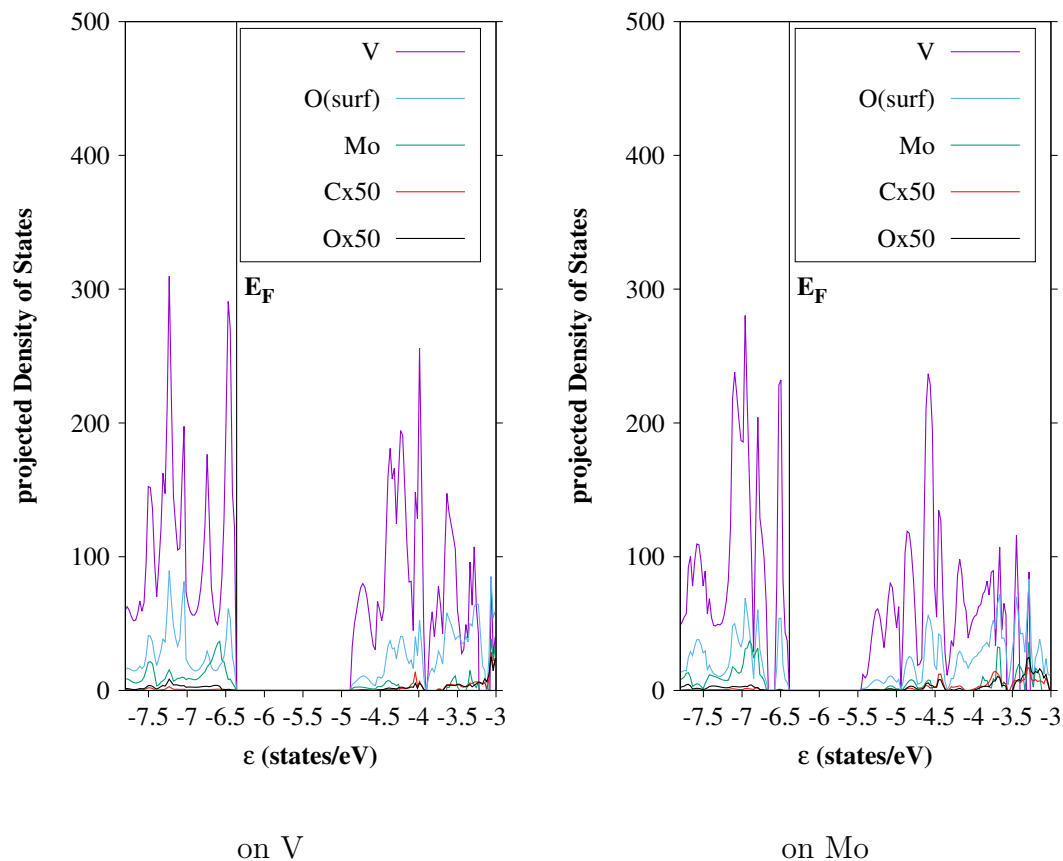


Figure S8: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (1 1 0) surfaces with adsorbed CO₂ on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, C: red, O: black. The intensity of the states of the C- and O-atoms of the adsorbed CO₂ have been increased by a factor of 50.

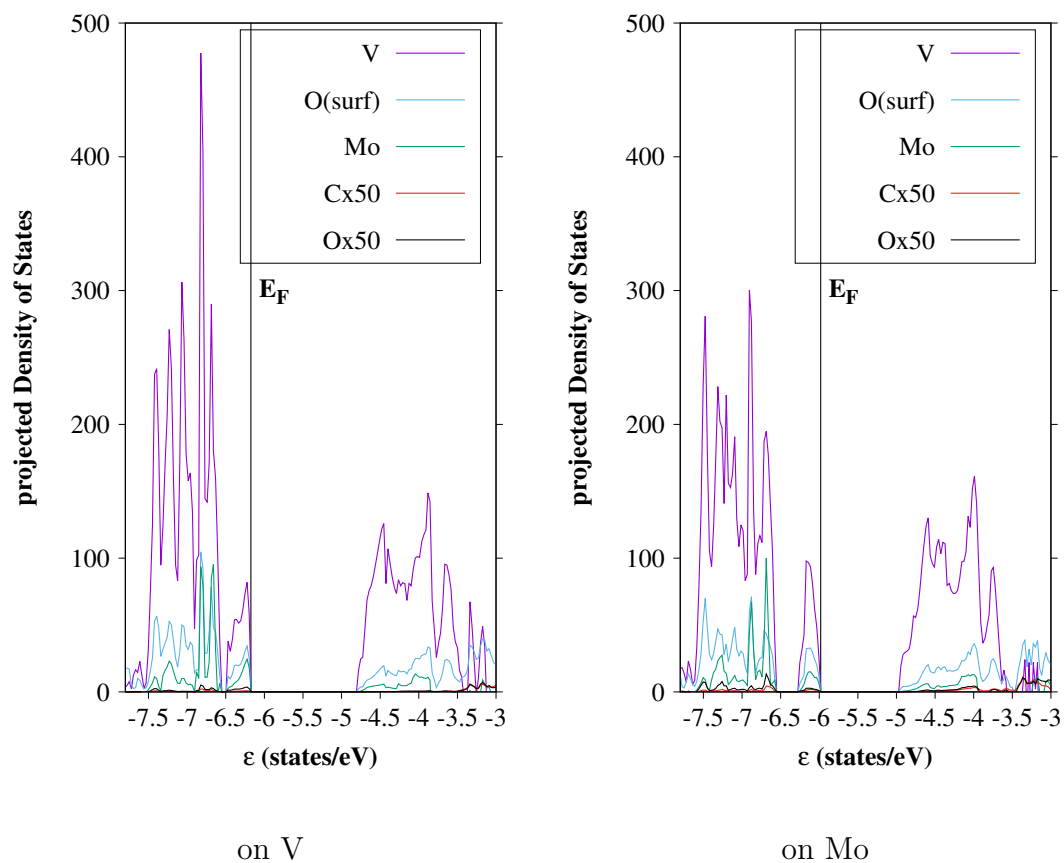


Figure S9: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the M_1 (0 1 1) surfaces with adsorbed CO_2 on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, C: red, O: black. The intensity of the states of the C- and O-atoms of the adsorbed CO_2 have been increased by a factor of 50.

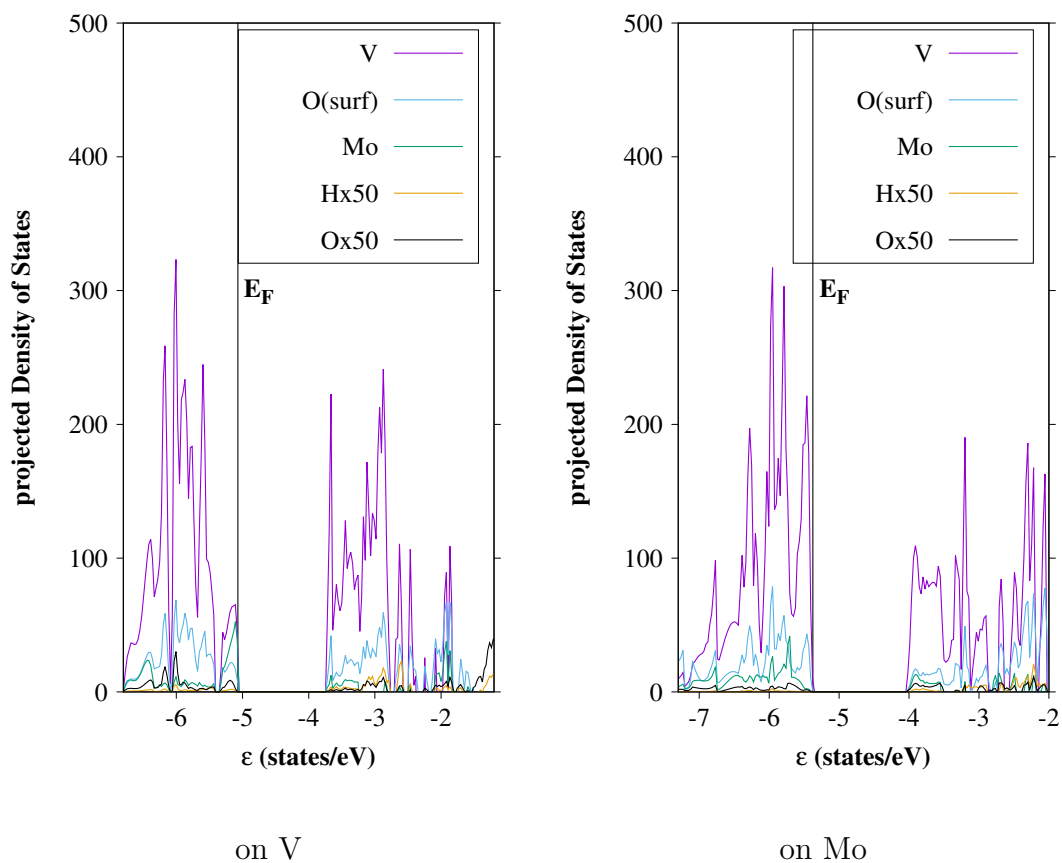


Figure S10: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (1 1 0) surfaces with adsorbed H₂O on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow, O: black. The intensity of the states of the C- and O-atoms of the adsorbed H₂O have been increased by a factor of 50.

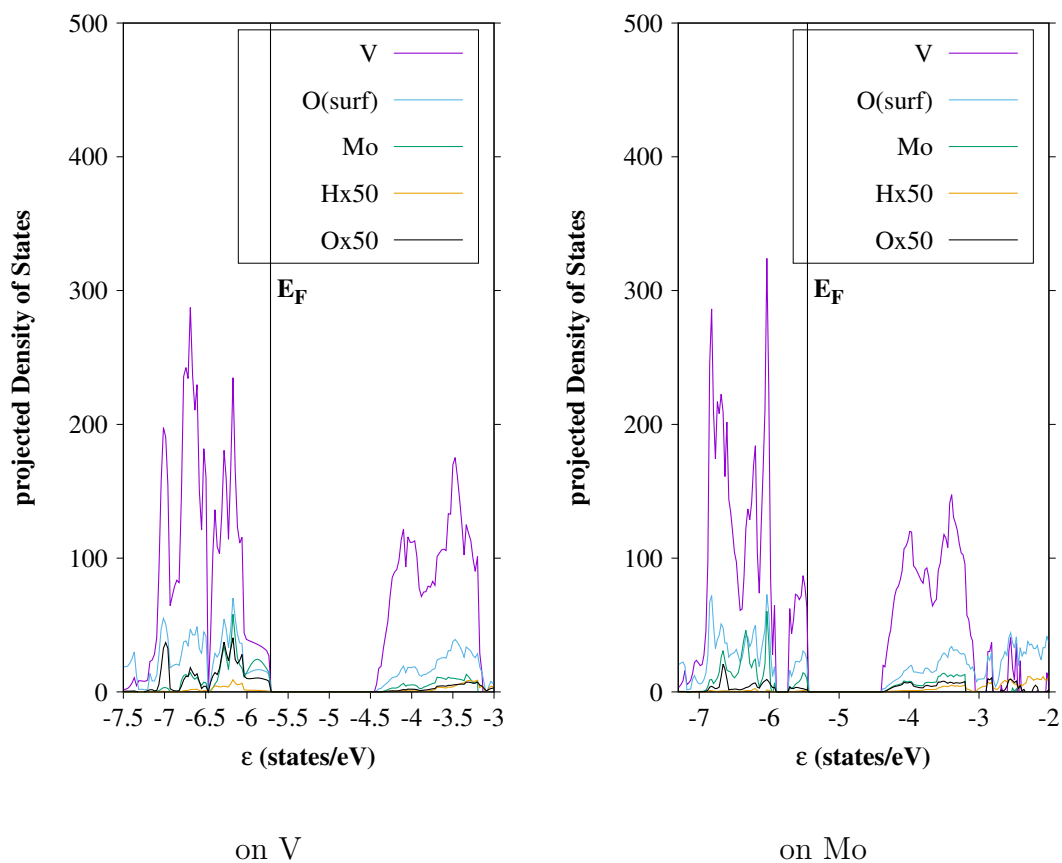


Figure S11: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the M_1 (0 1 1) surfaces with adsorbed H_2O on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow, O: black. The intensity of the states of the C- and O-atoms of the adsorbed H_2O have been increased by a factor of 50.

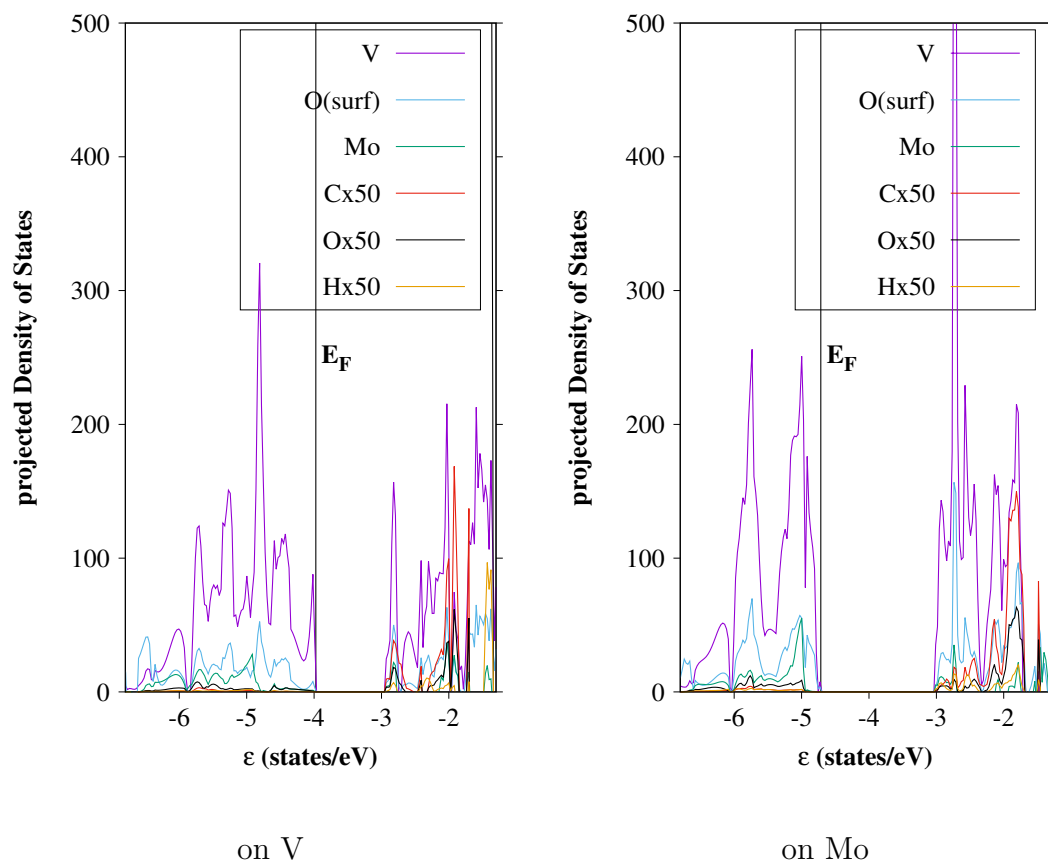


Figure S12: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (1 1 0) surfaces with adsorbed H_2CO on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow, C: red, O: black. The intensity of the states of the H-, C- and O-atoms of the adsorbed H_2CO have been increased by a factor of 50.

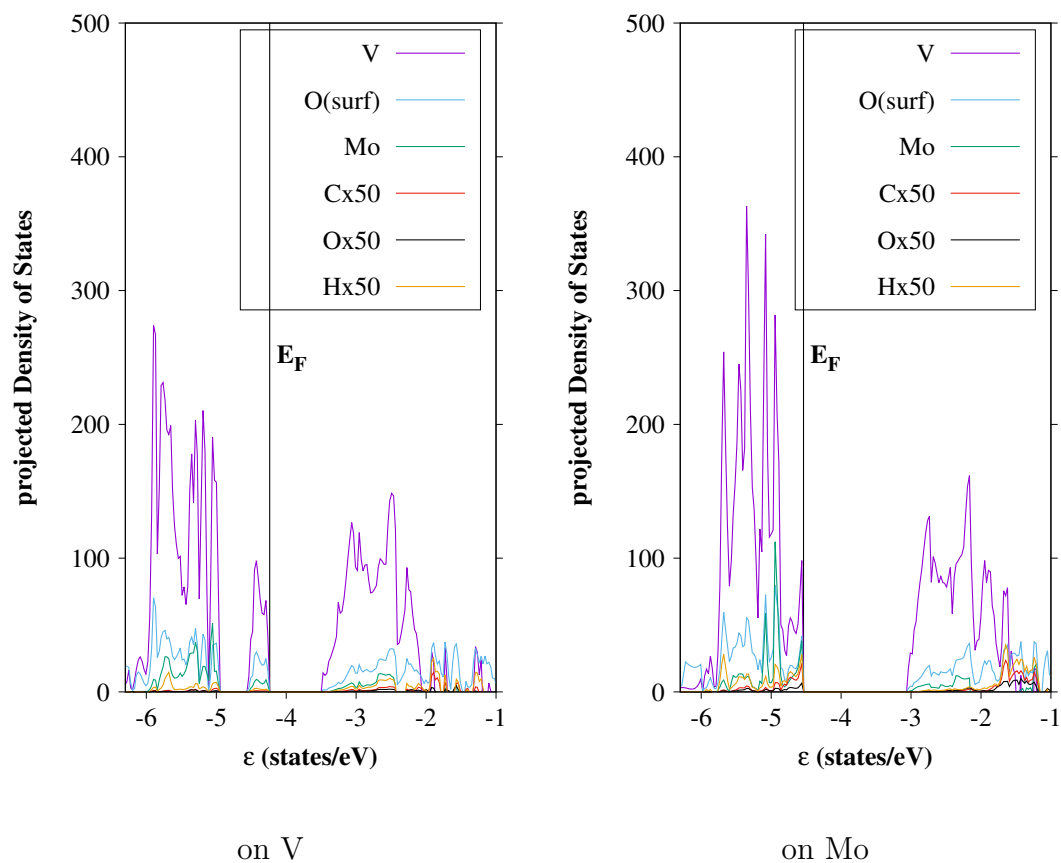


Figure S13: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the M_1 (0 1 1) surfaces with adsorbed H_2CO on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow, C: red, O: black. The intensity of the states of the H-, C- and O-atoms of the adsorbed H_2CO have been increased by a factor of 50.

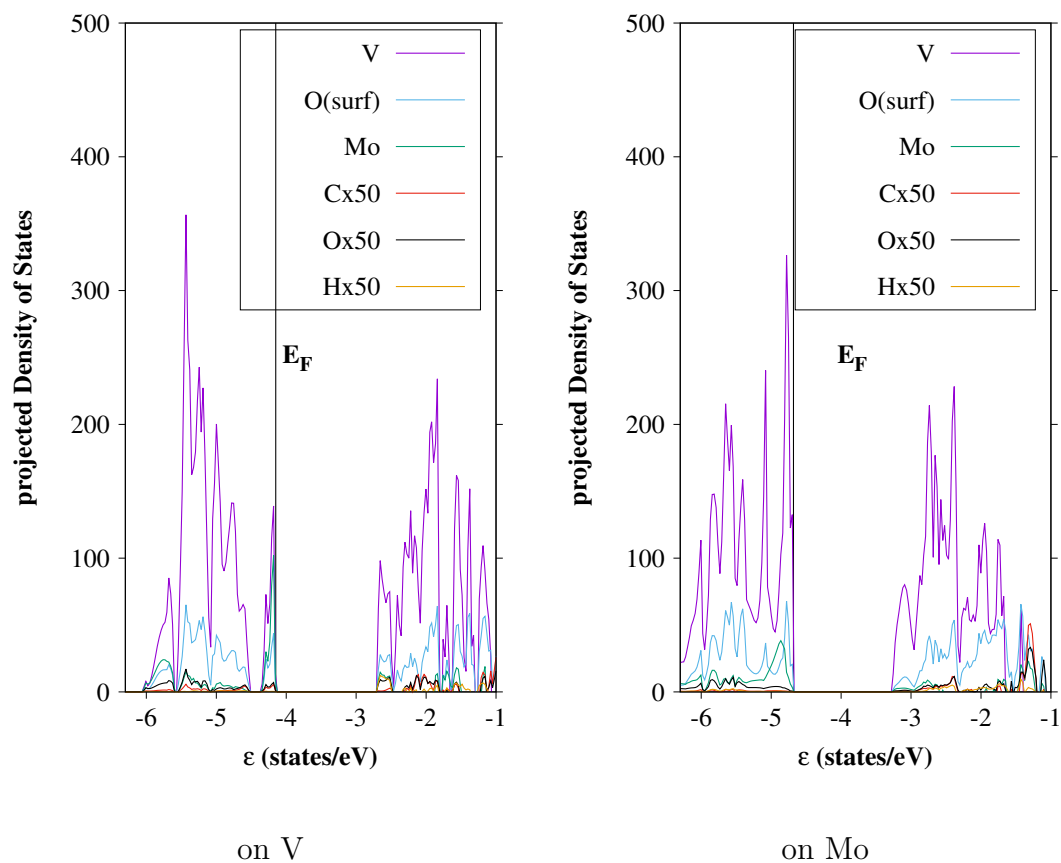


Figure S14: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (1 1 0) surfaces with adsorbed HCOOH on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H:yellow, C: red, O: black. The intensity of the states of the H-, C- and O-atoms of the adsorbed HCOOH have been increased by a factor of 50.

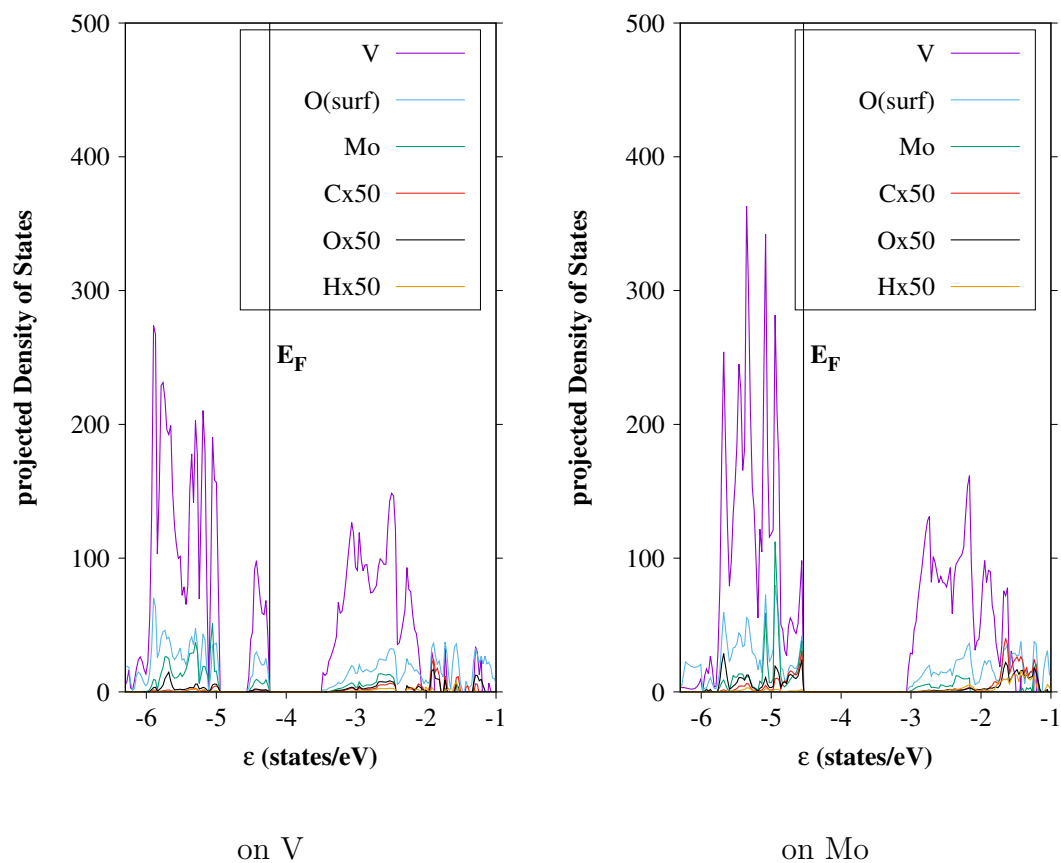


Figure S15: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the M_1 (0 1 1) surfaces with adsorbed HCOOH on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo:green, H:yellow, C: red, O:black. The intensity of the states of the H-, C- and O-atoms of the adsorbed CO_2 have been increased by a factor of 50.

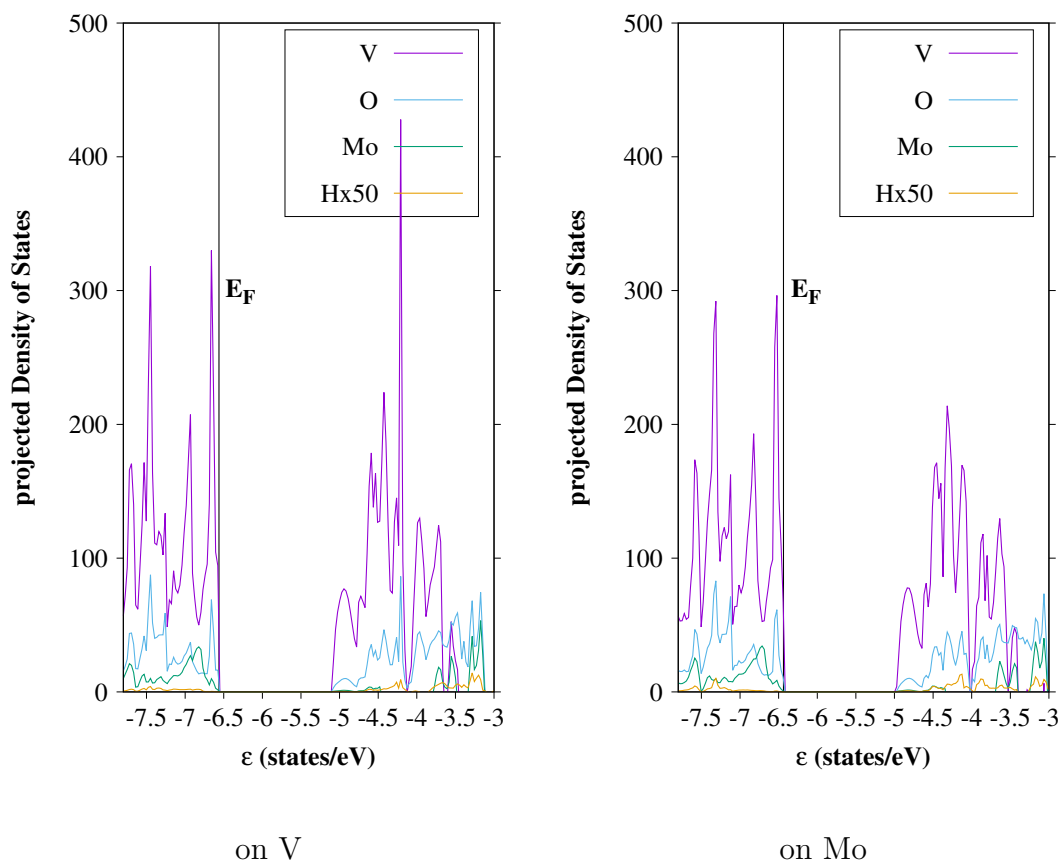


Figure S16: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (1 1 0) surfaces with adsorbed H₂ on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow. The intensity of the states of the H-atom of the adsorbed H₂ have been increased by a factor of 50.

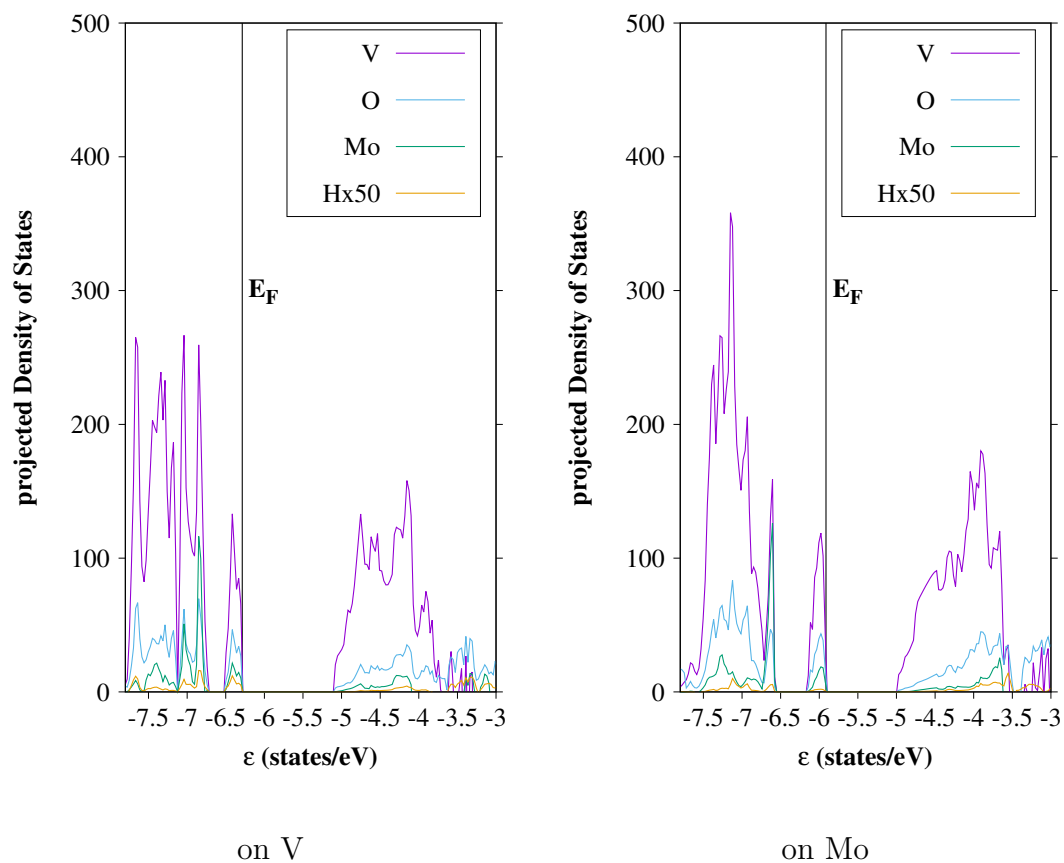


Figure S17: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the M_1 (0 1 1) surfaces with adsorbed H_2 on the V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow. The intensity of the states of the H-atom of the adsorbed H_2 have been increased by a factor of 50.

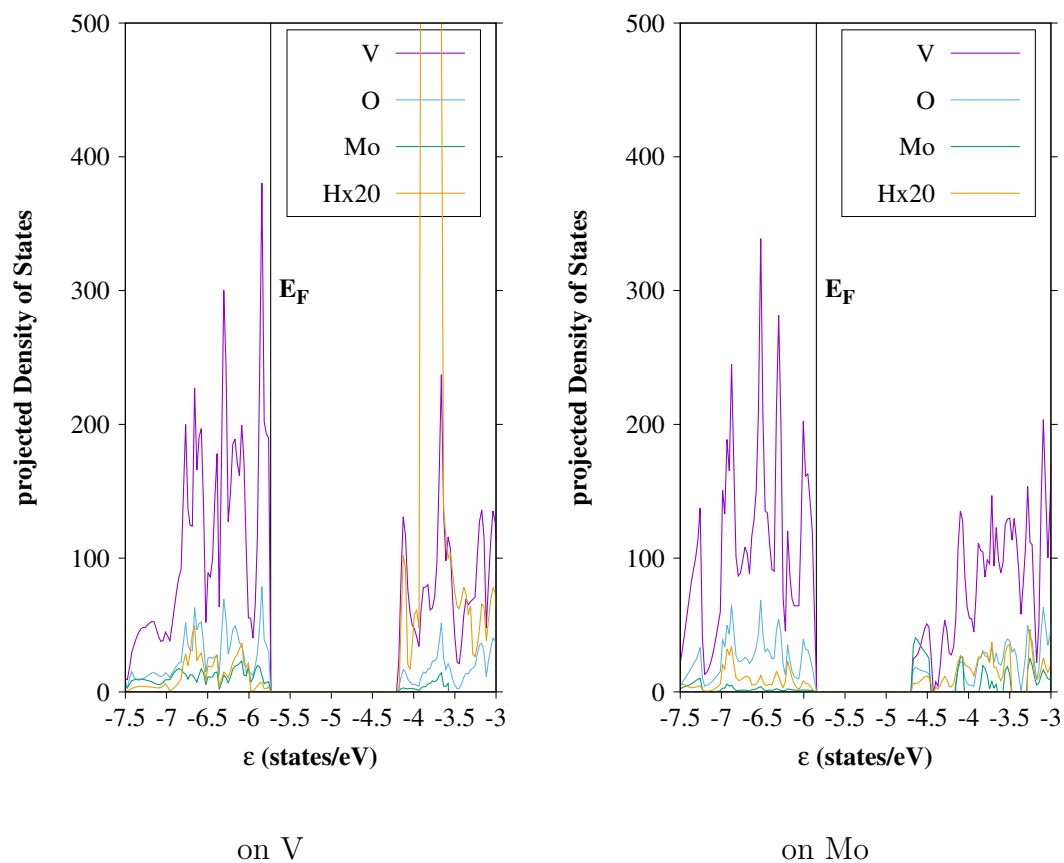


Figure S18: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (1 1 0) surfaces with dissociated H_2 on a bridging O-atom and on a V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow. The intensity of the states of the H-atom of the adsorbed H_2 have been increased by a factor of 20.

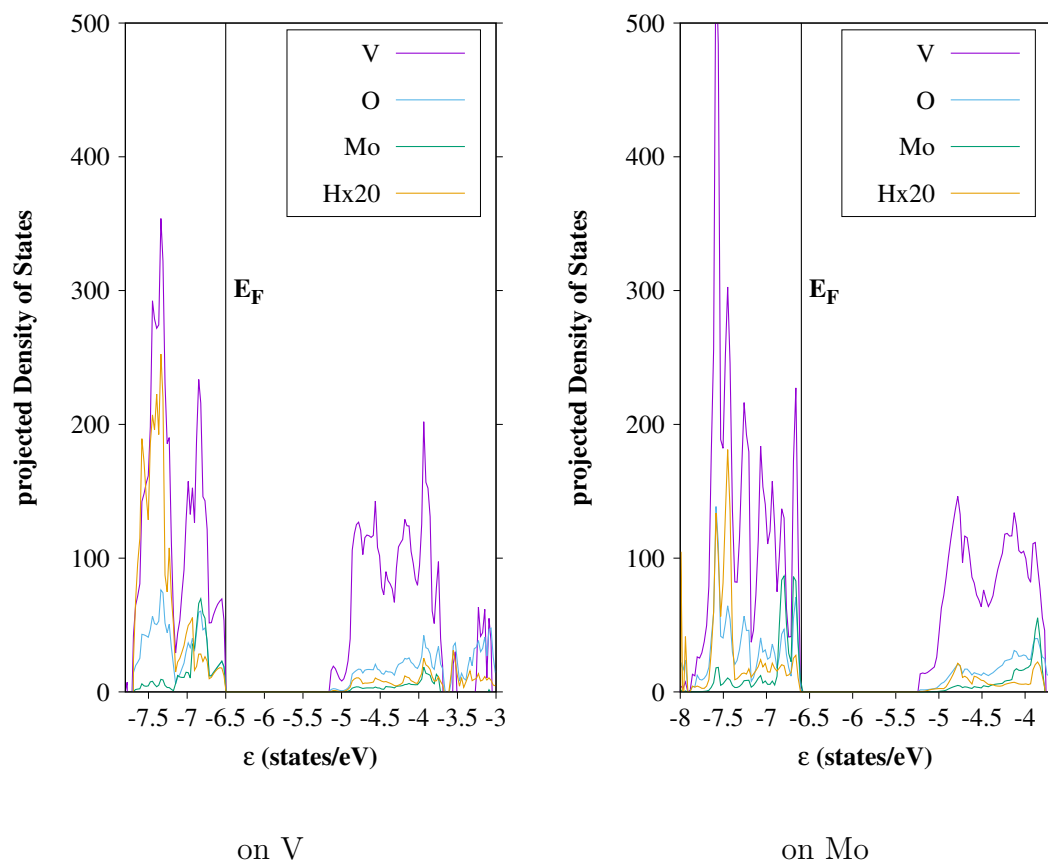


Figure S19: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the M_1 (0 1 1) surfaces with dissociated H_2 on a bridging O-atom and on a V- or Mo-Atom; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow. The intensity of the states of the H-atom have been increased by a factor of 20.

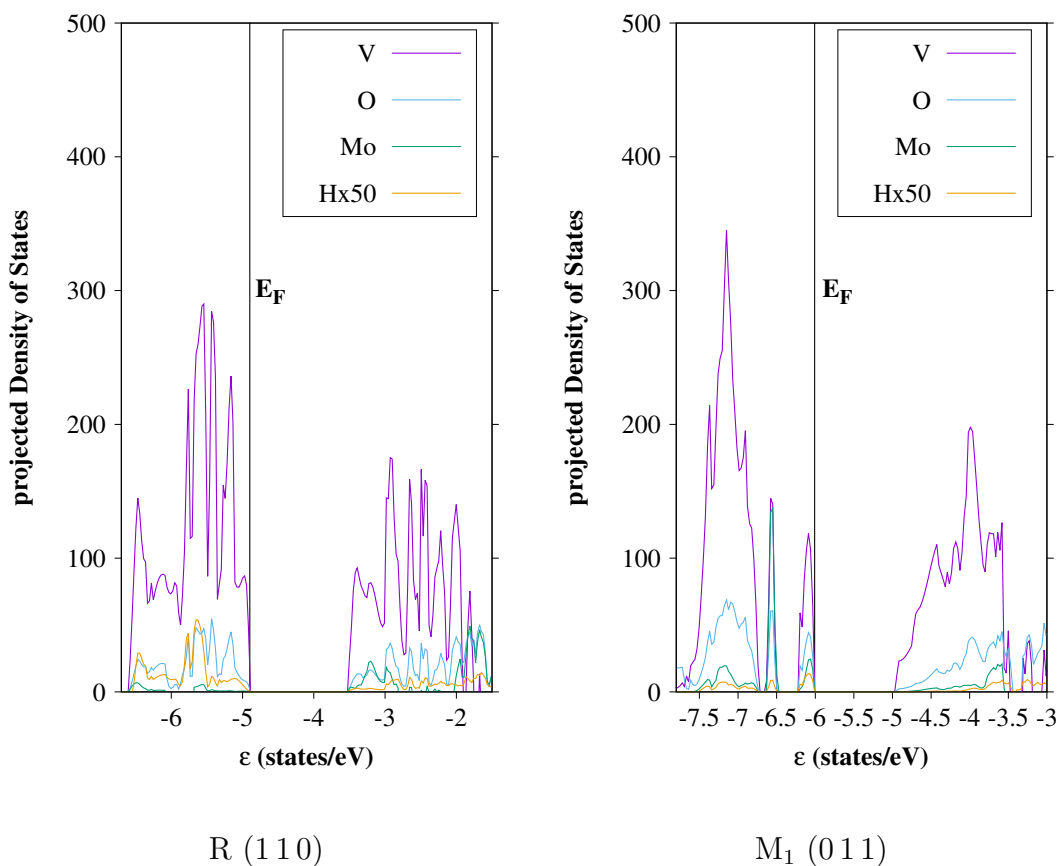


Figure S20: Projected Density of States of alpha frontier orbitals of the R (110) and M₁ (0 1 1) surfaces with dissociated H₂ on bridging O-atoms; V: violet, O of the surface: blue, Mo: green, H: yellow. The intensity of the states of the H-atom have been increased by a factor of 20.

Potential energy curves of the Hydrogenation of CO₂

In addition to the ASE calculations, the reaction path of gas phase reactions were calculated with the NEB method implemented in the program Orca. In these calculations, the functional M06 was used with the basis set def2-TZVP. The results gained from the ASE and Orca program are very similar. With the program Orca, the reactions 1, 2 and 3 were calculated to have the energy barriers 5.39, 3.27 and 3.22 eV, respectively. For comparison, the reaction barriers are yielded to be 5.30, 3.25 and 3.14 eV with the program ASE. This indicates the reliability and reproducibility of our results. The NEB calculation with ASE were found to have problems when calculating the breaking of a H₂-bond. For this reason, a plausible transition state of the reaction was set up using chemical intuition and the results of the NEB calculations with the orca program. The transition state was then used as an intermediate image in the calculation. Afterwards, NEB calculations were carried out with an intermediate image between the initial and

final state. Additionally, the climb algorithm was used in the calculation to ensure that the calculation converges to the correct transition state.

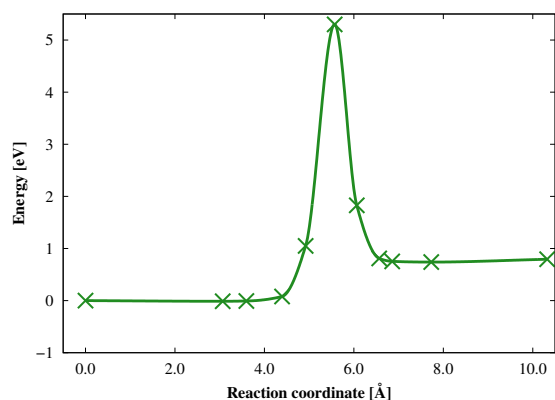


Figure S21: Diffusion barrier of the gas phase NEB reaction path of CO_2 and H_2 to CO and H_2O with the M06 functional using the climb algorithm of program ASE with shared calculator CRYSTAL, yielding an energy barrier of 5.30 eV.

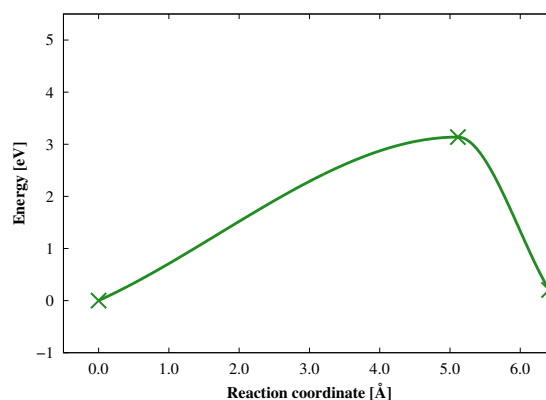


Figure S22: Diffusion barrier of the gas phase NEB reaction path of CO and H_2 to H_2CO with the M06 functional using the climb algorithm of program ASE with shared calculator CRYSTAL, yielding an energy barrier of 3.25 eV.

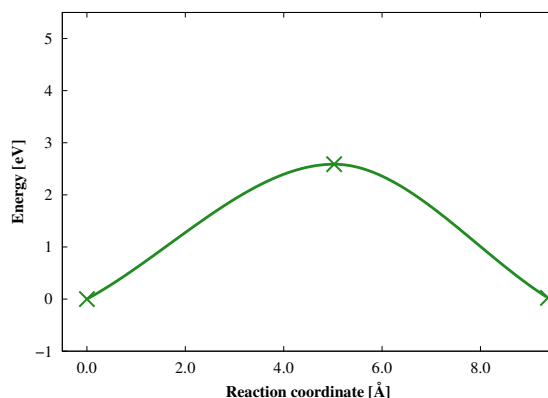


Figure S23: Diffusion barrier of the gas phase DyNEB reaction path of CO_2 and H_2 to CO and H_2O on the V-atom of the M_1 (0 1 1) surface with the M06 functional using the program ASE with shared calculator CRYSTAL, yielding an energy barrier of 2.59 eV.

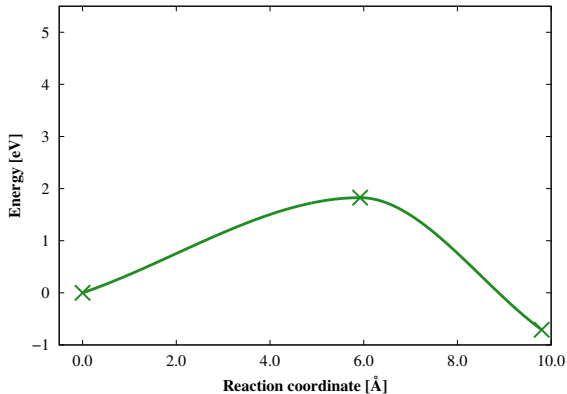


Figure S24: Diffusion barrier of the gas phase DyNEB reaction path of CO and H₂ to H₂CO on the V-atom of the M₁ (011) surface with the M06 functional using the program ASE with shared calculator CRYSTAL, yielding an energy barrier of 1.83 eV.

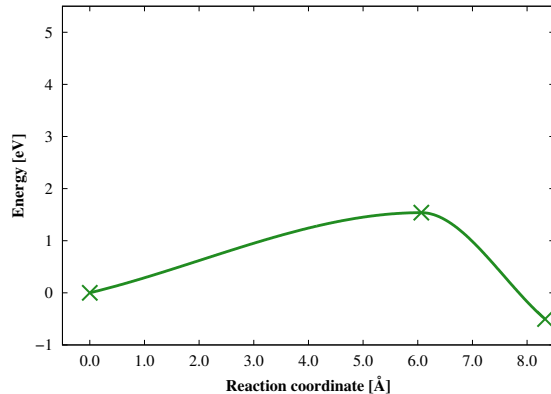


Figure S25: Diffusion barrier of the gas phase DyNEB reaction path of CO and H₂ to H₂CO on the Mo-atom of the M₁ (011) surface with the M06 functional using the program ASE with shared calculator CRYSTAL, yielding an energy barrier of 1.54 eV.

Potential curve of the M₁-R phase transition

In order to clarify if the R phase is a metastable intermediate or only dynamically stable at higher temperatures, the M₁-R VO₂ phase transition was calculated using the DRC method implemented in CRYSTAL. This method optimizes a starting structure along an internal reaction coordinate, in this case two V-V distances. In the R phase the V atoms are equidistant, while there is a pronounced bond length alternation in the M₁ phase. This was done for both FM and AFM states, since the two phases have different magnetic ground states. The resulting minimum energy paths are shown in Figure S26. The M06 and sc-PBE0 results in the ferromagnetic state are similar. The calculated relative energy of the two phases, 12.5 kJ/mol, is in the same range as the measured heat of transition of ≈ 4 kJ/mol [17]. Our results suggest that the R phase corresponds to a transition state between two M₁ structures where formally the short and long V-V distances were interchanged. It is thus only dynamically stabilized via lattice phonons.

Table S3: Results for lattice parameters of the M_1 and R phases of VO_2 in Å and ° as obtained with sc-PBE0 ($\alpha = 12.7\%$) in an antiferromagnetic (afm) and ferromagnetic (fm) state as well as M06 in an ferromagnetic (fm) state. The mean relative deviation (MRD) and the mean absolute relative deviation (MARD) to the experimental parameters are given in %. For the fractional coordinates, mean deviations (MD) and mean absolute deviations (MAD) are given.

| | M06(fm) | | sc-PBE0(fm) | | sc-PBE0(afm) | | Exp. | |
|-------------------|---------|--------|-------------|--------|--------------|--------|---------|--------|
| | M_1 | R | M_1 | R | M_1 | R | M_1^b | R^c |
| a | 6.011 | 5.739 | 6.010 | 5.740 | 6.011 | 5.739 | 5.753 | 5.702 |
| b | 4.454 | 4.491 | 4.470 | 4.514 | 4.468 | 4.518 | 4.526 | 4.552 |
| c | 5.353 | 5.330 | 5.365 | 5.347 | 5.374 | 5.352 | 5.383 | 5.371 |
| β | 124.0 | 122.6 | 123.8 | 122.4 | 123.8 | 122.4 | 122.6 | 122.1 |
| u_V | 0.2465 | 0.2500 | 0.2479 | 0.2500 | 0.2470 | 0.2502 | 0.2403 | 0.2500 |
| v_V | 0.0140 | 0.0012 | 0.0143 | 0.0017 | 0.0125 | 0.0009 | 0.0180 | 0.0000 |
| w_V | 0.0152 | 0.0015 | 0.0157 | 0.0016 | 0.0161 | 0.0012 | 0.0318 | 0.0000 |
| u_{O1} | 0.1026 | 0.1014 | 0.1017 | 0.1011 | 0.1024 | 0.1019 | 0.1060 | 0.0975 |
| v_{O1} | 0.2003 | 0.2030 | 0.2015 | 0.2025 | 0.2034 | 0.2044 | 0.2100 | 0.1950 |
| w_{O1} | 0.1968 | 0.2036 | 0.1956 | 0.2034 | 0.1982 | 0.2049 | 0.2030 | 0.1950 |
| u_{O2} | 0.4018 | 0.3983 | 0.4026 | 0.3984 | 0.4023 | 0.3976 | 0.4160 | 0.4025 |
| v_{O2} | 0.7020 | 0.7030 | 0.7013 | 0.7027 | 0.7028 | 0.7043 | 0.7350 | 0.6950 |
| w_{O2} | 0.2918 | 0.2977 | 0.2933 | 0.2982 | 0.2935 | 0.2953 | 0.3160 | 0.3050 |
| $MRD_{abc\beta}$ | 0.9 | -0.3 | 0.9 | -0.1 | 1.0 | 0.0 | | |
| $MARD_{abc\beta}$ | 1.9 | 0.8 | 1.7 | 0.5 | 1.7 | 0.5 | | |
| MD_{uvw} | -1.2 | 0.2 | -1.1 | 0.2 | -1.1 | 0.2 | | |
| MAD_{uvw} | 1.3 | 0.5 | 1.3 | 0.5 | 1.2 | 0.6 | | |

^b: Ref.[58], ^c: Ref.[59]

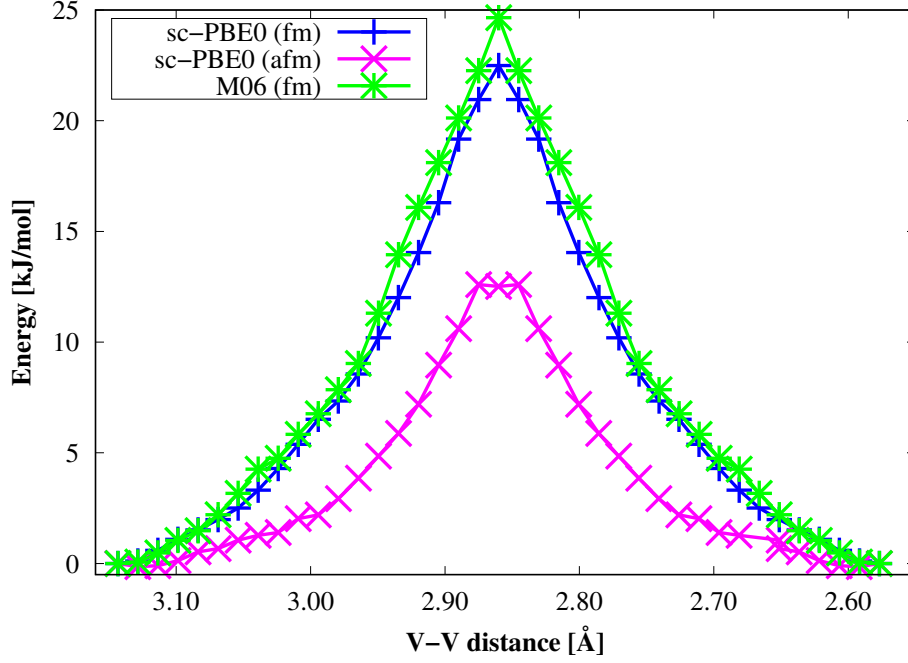


Figure S26: Minimum energy path for the $M_1 \longrightarrow R \longrightarrow M'_1$ transition of VO_2 with sc-PBE0 ($\alpha = 12.7\%$) in a ferromagnetic (fm) and antiferromagnetic (afm) state and M06 in a ferromagnetic (fm) state using the DRC method of CRYSTAL. The R phase is found at a V-V distance of 2.86 \AA , where the V-V distances in the crystal structure are equidistant.