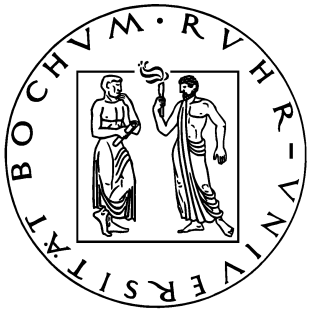
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum



Masterarbeit

Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von kleinen Molekülen auf der Rutil-(110)-TiO_2-Oberfläche

von
Dorothee Stodt

Mai 2009

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Christof Hättig von der Ruhr-Universität Bochum für die Überlassung der interessanten Themenstellung, die mich schon seit meiner Spezialisierungsarbeit begleitet. Darüberhinaus möchte ich ihm für die fachliche Unterstützung und kompetente Betreuung während meiner Arbeit danken.
Prof. em. Dr. Volker Staemmler von der Ruhr-Universität Bochum hat mein Interesse an der theoretischen Chemie durch eine Vielzahl von interessanten Diskussionen und Fragestellungen geweckt.
Mein Dank gilt des Weiteren meinen Arbeitskollegen vom Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, die mir in vielen organisatorischen und EDV technischen Problemen zur Seite standen. Insbesondere möchte ich meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Hättig für ihre Unterstützung und viele fachlichen Diskussionen danken. Weiterhin möchte ich Dr. Piotr Kowalski für die Überlassung der Startgeometrie für einen Teil meiner Untersuchungen danken.
Auch möchte ich meinen Eltern Heidemarie und Volker Stodt für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt, die mich schon mein ganzes Lebenlang begleiten haben, danken.

Mai 2009, Bochum

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Methoden **4**

2.1 Dichtefunktionaltheorie 4

2.2 Møller-Plesset Störungstheorie (MP) 6

2.3 Counterpoise Korrektur 8

2.4 Dispersionswechselwirkungen 9

2.5 Periodic electrostatic embedded Cluster-Modell 10

3 Rechentechnische Details **12**

4 Modelluntersuchungen **13**

4.1 Variation der Ladungen von ECPs und Punktladungen 13

4.2 Relaxationsuntersuchungen 22

4.3 Auswirkungen von Korrelations- und Basissatzeffekten 27

5 Untersuchung der Adsorption von Wasserstoffperoxid **32**

5.1 Untersuchungen auf Hartree-Fock-Niveau 32

5.1.1 Defektfreie Oberfläche 34

5.1.2 Defekt behaftete Oberfläche 46

5.2 Untersuchungen auf DFT-Niveau 50

5.3 Die Ergebnisse im Kontext früherer Forschungsergebnisse 54

6 Zusammenfassung und Ausblick **57**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Einheitszelle der Rutilform des Titandioxids 2
1.2 Ideale Rutil-Modifikation des Titandioxids 2
2.1 Einbettung in ein periodisches Punktladungsfeld am Beispiel des Ti_5O_{10}-Clusters 11
4.1 Cluster für die Modelluntersuchungen 14
4.2 Verhalten der Bindungsenergie bei einer Variation der Ladungszuordnung . . 15
4.3 Adsorptionskurven für den Ti_9O_{18}-Cluster bei unterschiedlichen Ladungszuordnungen 17
4.4 Aufbaumöglichkeiten für einen Ti_9O_{18}-Cluster 18
4.5 Abbildung des Ti_9O_{18}-Clusters mit invertierter Geometrie 19
4.6 Verhalten des Bindungsabstand bei einer Variation der Ladungszuordnung . 21
4.7 Relaxierte Rutil-Modifikation des Titandioxids 24
4.8 Clustermodelle für die Relaxationsuntersuchungen 25
4.9 Adsorptionskurven des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters für HF, DFT und MP2 29
5.1 Nomenklatur zur Beschreibung der Effekte der Geometrieoptimierung beim $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster 32
5.2 Nomenklatur zur Beschreibung der Effekte der Geometrieoptimierung beim $Ti_{40}O_{80}$-Cluster 33
5.3 Startstrukturen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von H_2O_2 . . . 35
5.4 Startstrukturen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von H_2O_2 . . . 36
5.5 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf Hartree-Fock-Niveau mit dem $Ti_{90}O_{14}^{8+}$-Cluster 37
5.6 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf Hartree-Fock-Niveau mit dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster 40
5.7 Defektstruktur und Ausgangsstruktur zur Bildung von D1 47
5.8 Aufbaumöglichkeiten der D1-Struktur je nach Ladung 49
5.9 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau mit dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster 52

Tabellenverzeichnis

4.1 Vergleich der interpolierten Adsorptionsenergien und -abstände des N_2 für unterschiedliche Methoden und Basissätze 31
5.1 Ergebnisse der Geometrieoptimierung zur Bestimmung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 auf dem $ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster 39
5.2 Ergebnisse der Geometrieoptimierung zur Bestimmung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster 44
5.3 Ergebnisse der Geometrieoptimierung von D1-Derivaten 50
5.4 Ergebnisse der Geometrieoptimierung zur Bestimmung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster mit DFT 53

1 Einleitung

Die Oberflächen-Chemie der Metalloxide ist ein intensiv beforschtes Gebiet [1]. Titandioxid ist hierbei das meist untersuchte Einkristall-System [1]. Allein 2008 wurden über 2000 Artikel veröffentlicht, welche sich mit TiO_2 in der Oberflächen-Chemie beschäftigen. Die unterschiedlichen Oberflächen dieses Metalloxids sind mit vielen experimentellen Techniken gut untersuchbar.
Oft ist es sinnvoll chemische Reaktionen oder Prozesse an Kristalloberflächen erst an einer defektfreien Oberfläche zu untersuchen, bevor sich schwierigeren Systemen zugewandt wird. Deshalb ist es eine wichtige Voraussetzung, dass beim Titandioxid Einkristalle mit einer guten Oberflächenqualtität und damit einer geringen Anzahl an Defekten einfach zu erhalten sind. Titandioxid ist nach Diebold ein Halbleiter [1] und besitzt somit eine Bandlücke. Bei der Verwendung von Oberflächen als Katalysatoren kann es zu einer Übertragung von Elektronen auf die Oberfläche kommen. Bei ständig wiederholten Untersuchungen von oberflächenkatalysierten Reaktionen kann es zu einem Aufladen der Bandlücke kommen. Die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen wäre so nicht gewährleistet. Deshalb ist es eine wichtige Voraussetzung, dass die TiO_2-Kristalle problemlos zu reduzieren sind.
Desweiteren werden neue Fragestellungen der Oberflächenchemie zunächst immer an gut erprobten Systemen getestet. Die technischen Voraussetzungen ebneten deshalb den Weg für das Titandioxid, so dass es sich über die Jahre zu einer Art „Selbstläufer“ entwickelt hat. TiO_2 wurde zum Modellsystem für die Oberflächenchemie [1].
Gleichzeitig besitzt Titandioxid auch ein weites Anwendungsspektrum im Alltag [2]: Es wird u.a. als Basis für Solarzellen, selbstreinigende Oberflächen und Anti-Nebelbeschichtungen verwendet. Es findet Anwendung in anti-bakteriellen Überzügen auf z.B. Getränkedosen und Tastenfeldern von Bankautomaten sowie als Pigment in Farben. Auch spielt es als Katalysator bei Oxidationsreaktionen kleiner Moleküle eine wichtige Rolle. Ein Beispiel dafür ist die Oxidation von Alkoholen, wie z.B. Methanol [3], mit Wasserstoffperoxid.
Ziel dieser Arbeit war es, ein Modell aus vorangegangenen Untersuchungen [4] unter Verwendung der Hartree-Fock-Methode zu prüfen und auf die Adsorption von Wasserstoffperoxid anzuwenden. Den dazu getätigten und hier vorliegenden Untersuchungen werden die Ergebnisse aus Referenz [4] zu Grunde gelegt, welche auf den mit Hartree-Fock erlangten Ergebnissen von Rittner *et al.* aus dem Jahre 1998 [5] basieren. Diese Untersuchungen wurden an der Rutilstruktur durchgeführt. Sie ist eine der zwei am weitesten verbreiteten Kristallstrukturen des Titandioxids. Die andere häufig vorkommende Struktur wird als Anatas bezeichnet [6].
In der Rutilstruktur des Titandioxids besitzt jedes Titanatom eine oktaedrische Koordina-

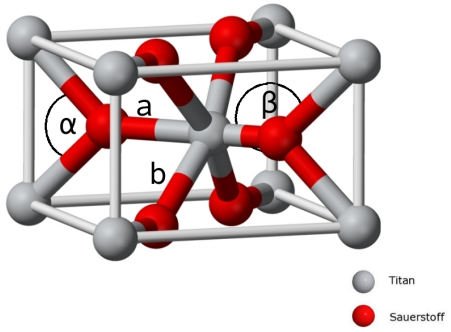


Abbildung 1.1: **Einheitszelle der Rutilform des Titandioxids**: Die Abstände a und b betragen 1.981 Å und 1.948 Å, die Winkel α und β nehmen Werte von 98.88° und 130.56° an [5].

tionsumgebung in Bezug auf Sauerstoff. Die Geometrie der Einheitszelle ist in Abbildung 1.1 gezeigt. Der Aufbau der idealen Cluster, die in dieser Arbeit untersucht werden, wurde nach dem Modell dieser Abbildung (Abb. 1.1) und den Vorgaben von Rittner *et al.* [5] erstellt. Für die längere Bindung zwischen Titan und O wird somit ein Wert von 1.981 Å und für die kürzere einer von 1.948 Å angenommen. Ausschnittsweise ist der Aufbau eines Titandioxidkristalls in Abbildung 1.2 dargestellt.
Die Überlegungen in dieser Arbeit beschränken sich auf die (110)-Oberfläche des Rutils. Sie

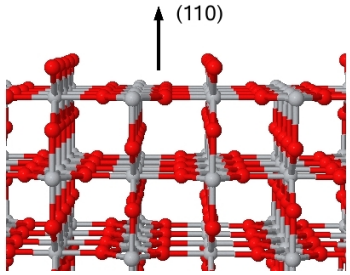


Abbildung 1.2: **Ideale Rutil-Modifikation des Titandioxids:** Bei der Aufsicht auf den Cluster ist die zu untersuchende (110) Oberfläche zu erkennen. Die Sauerstoffatome sind durch die Farbe rot gekennzeichnet, während die Titanatome grau sind.

ist die stabilste Oberfläche dieser Kristallstruktur [1]. In Abbildung 1.2 liegt sie oben.
Unter formalen Gesichtspunkten ist eine Oberfläche nichts anderes als ein Querschnitt durch einen Kristall. Bei so einem „Schnitt“ kommt es zum Bruch von Bindungen. Fehlende Bindungspartner führen zu Strukturänderungen in der Oberfläche. Die der Oberfläche am nächsten liegenden Atomlagen relaxieren. Es ist dabei möglich, dass es zu Rekonstruktion und Rekombination von Atomen kommt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Bindungs-

abstände und -winkel den neuen Gegebenheiten angepasst werden. Diese Änderungen betreffen meist nur ein oder zwei Kristallebenen. Um diese Effekte in das Modell miteinzuschließen, werden in dieser Arbeit nicht nur ideale sondern auch relaxierte Oberflächen untersucht. Hierzu wurden Geometrieoptimierungen an zwei Clustern unterschiedlichen Aufbaus (Ti_9O_{18} und $Ti_{40}O_{80}$) ausgehend von dem Modell von Meyer und Kowalski [7] durchgeführt.
Um die Güte des verwendeten Modells festzustellen, werden drei verschiedene Cluster unterschiedlicher Größe untersucht: Ti_5O_{10}, Ti_9O_{18} und $Ti_{40}O_{80}$. Formale Ladungen von -2 für den Sauerstoff und $+4$ für das Titan überschätzen den ionischen Charakter im Kristall. Deshalb wird die Ladung der einbettenden Punktladungen und *Effective Core Potentials*[1] in acht Schritten zwischen $+4$ und $+2$ für Ti variiert, um den wesentlichen kovalenten Anteil der Titan-Sauerstoff-Bindung zu berücksichtigen. Die Ladungen der O-Atome im Punktladungsfeld betragen jeweils die Hälfte der Ladung des Titans.
Im Weiteren werden als Anwendungsbeispiel für Oxidationsreaktionen günstige Adsorptionsmöglichkeiten für Wasserstoffperoxid auf der (110)-TiO_2-Oberfläche untersucht. Das heißt, es wird nach Anlagerungsstrukturen gesucht, welche andere Moleküle mit einer Peroxogruppe oxidieren können. Als Ausgang für die Untersuchung möglicher Anlagerungsstrukturen dienen die Arbeiten über die Adsorption von Wasser [8–13] auf der (110)-Rutiloberfläche und über die Anlagerungsgeometrie von Sauerstoff auf einer hydroxylierten Oberfläche [40]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Anlagerungsstrukturen handelt es sich um schwach wechselwirkende Systeme. Bei der Beschreibung der Bindungsenergie schwach gebundener Systeme spielen Korrelationseffekte eine wichtige Rolle. Deshalb werden Untersuchungen mit Dichtefunktionaltheorie und Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) durchgeführt, um den Einfluss der Korrelation auf die Ergebnisse zu bestimmen.

[1] siehe Kapitel 2.4

2 Methoden

Die Hartree-Fock(HF)-Theorie geht davon aus, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit Hilfe eines gemittelten Feldes bestimmt werden kann, da die Elekronenkorrelation ein vernachlässigbar kleiner Beitrag ist. Sie beschreibt so 99% der Gesamtenergie eines Systems [14]. Daher ist diese Methode eine gute erste Näherung zur Beschreibung von Adsorptionsenergien.
Um den Einfluss der verbleibenden 1%, der Korrelationsenergie ebenfalls zu beschreiben gibt es verschiedene Ansätze. In dieser Arbeit werden hierzu die Dichtefunktional-Theorie und die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung verwendet.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine Methode zur Bestimmung der Elektronenstruktur, die die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ zur Hilfe nimmt.
Ihre Basis sind die Theoreme von Hohenberg und Kohn [14–16]. Der erste Teil des Hohenberg-Kohn-Theorems besagt, dass die Erwartungswerte aller Observablen für den Grundzustand eines Systems mit Hilfe der Elektronenverteilung bestimmt werden können.
Mit dem zweiten Teil des Hohenberg-Kohn-Theorems wird eine Vorschrift zu Bestimmung der Grundzustandsdichte geliefert. Diese besagt, dass es keine (zulässige) Elektronendichte gibt, welche mit dem exaktem Energiefunktional eine tiefere Energie liefert als die exakte Grundzustandsdichte.
Eine Weiterentwicklung dieser Theorie beschreibt der Ansatz nach Kohn und Sham [17]: Im Kohn-Sham-Ansatz wird zur Bestimmung des Potentials des zu untersuchenden Systems das Potential eines Referenzsystems verwendet. Bei diesem Referenzsystem handelt es sich um ein System mit nicht-wechselwirkenden Teilchen, das freie Elektronengas. Gleichzeitig wird die Elektronendichteverteilung

$$\rho(\vec{\mathrm{r}}) = \sum_{\mathrm{i}} \psi_{\mathrm{i}}^{*}(\vec{\mathrm{r}})\psi_{\mathrm{i}}(\vec{\mathrm{r}}) \tag{2.1}$$

als Funktion der Orbitale ψ_{i} eingeführt. Die Grundzustandsenergie des realen Systems

$$E_o = min_{\rho}\left\{F[\rho(\vec{\mathrm{r}})] + \int \rho(\vec{\mathrm{r}})\mathrm{V_{Ne}}\mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}\right\} \tag{2.2}$$

mit

$$F[\rho(\vec{\mathrm{r}})] = \mathrm{T_s}[\rho(\vec{\mathrm{r}})] + \mathrm{J}[\rho(\vec{\mathrm{r}})] + \mathrm{E_{xc}}[\rho(\vec{\mathrm{r}})] \tag{2.3}$$

wird unter Anwendung des Variationsprinzipes bestimmt. Sie beruht auf den folgenden Annahmen:
Die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Referenzsystems

$$\mathrm{T_s}\left[\rho(\vec{\mathrm{r}})\right] = -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}}^{\mathrm{N}} \langle\psi_{\mathrm{i}}|\nabla_i^2|\psi_{\mathrm{i}}\rangle \tag{2.4}$$

bestimmt einen Großteil der kinetischen Energie der Elektronen des wechselwirkenden Systems. Der unbekannte Rest der kinetischen Energie des wechselwirkenden Systems wird mit anderen unbekannten Beiträgen zur Gesamtenergie, dem nicht-klassischen Teil der Coulombenergie entstehend aus Korrelation, Austausch und Selbstwechselwirkung, zusammengefasst. Dieser Teil der Energie wird Austausch-Korrelationsenergie $\mathrm{E_{xc}}\left[\rho(\vec{\mathrm{r}})\right]$ genannt. Der Term $\mathrm{J}\left[\rho(\vec{\mathrm{r}})\right]$ in Gleichung 2.3 steht für den klassischen Teil der Coulomb-Wechselwirkung.
Als Ergebnis der Kohn-Sham-Theorie wird die Kohn-Sham-Gleichung [14]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathrm{i}}^2 + \mathrm{V_{eff}}(\vec{\mathrm{r}})\right]\psi_{\mathrm{i}}(\vec{\mathrm{r}}) = \varepsilon_{\mathrm{i}}\psi_{\mathrm{i}}(\vec{\mathrm{r}}) \tag{2.5}$$

mit

$$\begin{aligned} \mathrm{V_{eff}} \equiv \mathrm{V_s} &= \mathrm{V_{ext}}(\vec{\mathrm{r}}) + \int \frac{\rho(\vec{\mathrm{r}}')}{|\vec{\mathrm{r}} - \vec{\mathrm{r}}'|}\mathrm{d}\vec{\mathrm{r}} + \mathrm{V_{xc}}(\vec{\mathrm{r}}) && (2.6)\\ &= \mathrm{V_{Ne}}(\vec{\mathrm{r}}) + \mathrm{J}(\vec{\mathrm{r}}) + \mathrm{V_{xc}}(\vec{\mathrm{r}}) && (2.7) \end{aligned}$$

erhalten. Die Kohn-Sham-Gleichung ist eine Einteilchen-Schrödingergleichung, bei welcher der das effektive Potential $\mathrm{V_{eff}}$ von der Dichteverteilung abhängt. $\mathrm{V_{ext}}$ ist in Gleichung 2.6 das externe Potential und $\mathrm{V_{xc}}$ die partielle Ableitung der Austausch-Korrelationsenergie der Elektronen $\mathrm{E_{xc}}\left[\rho(\vec{\mathrm{r}})\right]$ nach der Dichte, das Austausch-Korrelationspotential:

$$\mathrm{V_{xc}}[\rho(\vec{\mathrm{r}})] = \frac{\delta \mathrm{E_{xc}}[\rho(\tilde{\mathrm{r}})]}{\delta\rho(\vec{\mathrm{r}})} \tag{2.8}$$

Der mittlere Term aus Gleichung 2.6 ist das elektrostatische Potential der Elektronendichte. Ein Vorteil der DFT-Methode ist, dass das Vielteilchenproblem der Elektronen auf ein drei-

dimensionales Problem (x,y,z) für die Dichte $\rho(\vec{r})$ abgebildet und so der Rechenaufwand verringert wird. Ein Nachteil der Dichtefunktionaltheorie ist, dass $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ unbekannt ist und durch Näherungen ersetzt werden muss, für die es (derzeit) keinen systematisch verbesserbaren Zugang gibt. Es wurden verschiedene Funktionale entwickelt um die Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ und damit auch das Austauschkorrelationspotential zu beschreiben. Beispiele für Typen von Funktionalen sind die LDA-, GGA- und Hybrid-Funktionale. Die Abkürzungen LDA und GGA stehen für die englischen Begriffe *Local Density Approximation* und *General Gradient Approximation*. LDA-Funktionale beschreiben die Austauschkorrelationsenergie in Anlehnung an das freie Elektronengas als:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d(\vec{r}) \tag{2.9}$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ wird mit Hilfe der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ und der Austauschkorrelation pro Teilchen $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ und Volumenelement des freien Elektronengases bestimmt. Die Familie der GGA-Funktionale nutzt zur Bestimmung der Austauschkorrelationsenergie nicht nur Funktionen der Dichte selbst, sondern auch solche, die deren reduzierten Gradienten

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \tag{2.10}$$

beinhalten. Der reduzierte Gradient s ist dimensionslos. Bei Hybrid-Funktionalen wird die Austauschenergie teilweise wie der „exakte Austausch“ aus der HF-Theorie bestimmt. Die Verbesserung der Beschreibung der Austauschkorrelationsenergie bedeutet gleichzeitig ein Anwachsen des Rechenaufwands. Folglich verlangt ein LDA-Funktional den geringsten und ein Hybrid-Funktional den größten Rechenaufwand. Weitere Informationen zu den einzelnen Funktionalen sind in Referenz [18] zu finden.

2.2 Møller-Plesset Störungstheorie (MP)

Die Møller-Plesset-Störungstheorie beruht auf der Annahme, dass die Elektronenkorrelation ein Effekt ist, welcher störungstheoretisch behandelt werden kann. Sie ist eine Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie für die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen.
Hierbei wird von einem ungestörten Hamiltonoperator

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{F} + V_{nuc} \tag{2.11}$$

ausgegangen, welcher durch

$$\hat{\mathrm{H}}^{(0)}\psi^{(0)} = \mathrm{E}^{(0)}\psi^{(0)} \tag{2.12}$$

die ungestörten Wellenfunktionen $\psi^{(0)}$ zum Energieeigenwert $\mathrm{E}^{(0)}$ liefert. Energie und Wellenfunktion können verbessert werden, indem der ungestörte Hamiltonoperator mit

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(0)} + \hat{\mathrm{H}}' \tag{2.13}$$

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(0)} + \lambda\hat{\mathrm{U}} \tag{2.14}$$

unter Verwendung von

$$\hat{\mathrm{U}} = \hat{\mathrm{H}} - \hat{\mathrm{F}} - \mathrm{V}_{\mathrm{nuc}} \tag{2.15}$$

durch einen gestörten Anteil ($\hat{\mathrm{H}}'$) erweitert wird. λ wird hierbei als Störparameter und $\hat{\mathrm{U}}$ als Fluktuations-Potential bezeichnet. $\hat{\mathrm{F}}$ steht für den Fock-Operator und V_{nuc} für das Potential der Kerne.
Als nächstes werden Eigenwert

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_0 + \sum_{\mathrm{k}=1}^{\infty} \lambda^{\mathrm{k}}\mathrm{E}_{\mathrm{k}} \tag{2.16}$$

und Wellenfunktion

$$\psi = \psi^{(0)} + \sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{k}=\infty} \lambda^{\mathrm{k}}\psi^{(\mathrm{k})}$$

$$\tag{2.18}$$

in eine Taylor-Reihe entwickelt. E_k und $\psi^{(\mathrm{k})}$ sind hierbei die jeweils k-ten Ableitungen von Energieeigenwert und Wellenfunktion nach der Störung. E_0 und $\psi^{(0)}$ bezeichnen den ungestörten Energieeigenwert und die ungestörte Wellenfunktion. Sie werden auch Energieeigenwert und Wellenfunktion nullter Ordnung genannt. Die Wellenfunktion nullter Ordnung entspricht der HF-Determinante und ist eine Eigenfunktion des ungestörten Hamiltonoperators.

Allgemein werden ψ_n und E_n Korrekturen n-ter Ordnung genannt. Die Korrekturterme n-ter Ordnung zur Gesamtenergie E(MPn) können durch einen Koeffizientenvergleich erhalten werden. Für die Gesamtenergien MPn bis zur zweiten Ordnung Störungstheorie ergibt sich folgendes Bild:

$$\begin{aligned} \mathrm{MP0} &= \mathrm{E(MP0)} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i && (2.19) \\ \mathrm{MP1} &= \mathrm{MP0} + \mathrm{E(MP1)} = \mathrm{E(HF)} && (2.20) \\ \mathrm{MP2} &= \mathrm{MP1} + \mathrm{E(MP2)} = \mathrm{E(HF)} + \mathrm{E(MP2)} && (2.21) \end{aligned}$$

Die Gleichungen 2.19 bis 2.21 zeigen, dass eine störungstheoretische Betrachtung erst ab zweiter Ordnung sinnvoll ist. Der Energieterm nullter Ordnung entspricht der Energie, welche durch Anwendung des Fock-Operators erhalten wird. MP1 beschreibt die Energie, welche durch Lösen der HF-Gleichungen erhalten wird. Korrekturen der SCF-Energie treten folglich erst ab einer Betrachtung der zweiten Ordnung Störungstheorie auf. Der Korrekturterm E(MP2)

$$\mathrm{E(MP2)} = \sum_{\mathrm{i<j}}^{\mathrm{occ}} \sum_{\mathrm{a<b}}^{\mathrm{vir}} \frac{[\langle \psi_\mathrm{i}\psi_\mathrm{j}|\psi_\mathrm{a}\psi_\mathrm{b}\rangle - \langle \psi_\mathrm{i}\psi_\mathrm{j}|\psi_\mathrm{b}\psi_\mathrm{a}\rangle]^2}{\varepsilon_\mathrm{i} + \varepsilon_\mathrm{j} - \varepsilon_\mathrm{a} - \varepsilon_\mathrm{b}} \qquad (2.22)$$

bestimmt die Korrelationsenergie auf circa 80 bis 90% genau. Das heißt, die Gesamtenergie MP2 ist in diesem Fall auf ungefähr 99.8 - 99.9% genau bestimmt.

2.3 Counterpoise Korrektur

Da die Verwendung vollständiger Basissätze nicht möglich ist, werden für molekulare Rechnungen kompakte, an den Kernen fixierte, Basisfunktionen verwendet. Diese sind nicht über den ganzen Raum verteilt. Aus diesem Grund kommt es bei einer Annäherung zweier Teilchen aus dem Unendlichen zu einem systematischen Fehler: Beide Teilchen können ab einem gewissen Abstand die Basis des jeweils anderen zur Minimierung ihrer eigenen Energie mitbenutzen. Der aus diesem Grund auftretende Fehler wird Basissatzsuperpositionsfehler oder auch Basisüberlagerungsfehler [14, 19–21] (BSSE) genannt.
Der BSSE kann mit der Counterpoise(CP)-Korrektur [14, 19–21] vermindert werden. Dazu wird von zwei Strukturen A und B ausgegangen, welche die am Kern zentrierten Basissätze

a und b besitzen. Es wird die Energie der Monomere A und B sowohl in ihrer jeweils eigenen Basis, als auch in der Basis des Dimers berechnet. D.h. zwei Rechnungen für jedes Molekül, insgesamt vier Rechnungen, werden benötigt, um die Counterpoise-Korrektur $\Delta \triangle E_{CP}^{bind}$ zur Bindungsenergie $\triangle E^{bind}$ für ein aus A und B gebildetes Dimer zu bestimmen. Die CP-korrigierten Bindungsenergien

$$\triangle E_{CP}^{bind} = \triangle E^{bind} + \Delta \triangle E^{bind} \tag{2.23}$$

mit

$$\Delta \triangle E_{CP} = E(A)_{ab} + E(B)_{ab} - E(A)_{a} - E(B)_{b} \tag{2.24}$$

bestimmt.

2.4 Dispersionswechselwirkungen

Dispersions- oder auch Londonkräfte sind attraktive langreichweitige Kräfte. In schwach wechselwirkenden Systemen spielen sie eine wichtige Rolle für den Zusammenhalt. Die einzelnen Moleküle solcher Systeme besitzen häufig keine Ladung oder permanentes Dipolmoment. Bei einer Annäherung zweier solcher Systeme beeinflusst die Bewegung der Elektronen des einen Systems die der Elektronen im anderen System, selbst, wenn die Elektronendichten beider nicht überlappen. Die Korrelation der Elektronenbewegung induziert kurzzeitig ein Dipolmoment, welches die Elektronendichte des anderen Systems polarisiert. Es kommt zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den induzierten Dipolmomenten, welche Dispersionswechselwirkungen genannt werden. HF geht von einem gemittelten Feld für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aus und berücksichtigt so die Korrelation nicht. Da Wechselwirkungen durch Induktion Abweichungen vom Mittel voraussetzten und somit ein rein korrelationsbedingter Effekt sind, werden Dispersionswechselwirkungen mit HF nicht beschrieben. DFT ist ebenfalls nicht gut geeignet um Dispersionskräfte zu beschreiben. Zwar würde das exakte Funktional Dispersionswechselwirkungen beschreiben können, aber die derzeitigen Standard-Funktionale vom LDA-, GGA- oder Hybridtyp berücksichtigen nur lokale Korrelationseffekte. Dagegen ist die Dispersionswechselwirkung ein nicht-lokaler Effekt. Korrelierte Wellenfunktionsmethoden wie z.B. CI oder CC oder auch die hier verwendete MP-Störungstheorie berücksichtigen Dispersionswechselwirkungen als Teil der Korrelationsenergie.

2.5 Periodic electrostatic embedded Cluster-Modell

Um die Situation in einem „realen“ Kristall darzustellen, werden die untersuchten Cluster in ein unendlich ausgedehntes periodisches Punktladungsfeld eingebettet. Diese Methode wird *periodic electrostatic embedded Cluster*-Methode [22–25] (PEECM) genannt, da das Punktladungsfeld aus einer sich periodisch wiederhohlenden Elementarzelle aufgebaut ist. Durch ein Punktladungsfeld wird versucht, Randeffekte mit Hilfe von angrenzenden Ladungen zu kompensieren. Wechselwirkungen zu „fehlenden“ , dem Cluster benachbarten Atomen, werden durch Coulomb-Wechselwirkungen mit den Punktladungen beschrieben. Der Term

$$\mathrm{J} = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathrm{k}}^{\mathrm{N}\in\mathrm{UC}} \sum_{\vec{\mathrm{L}}\in O}^{\infty} \mathrm{D}_{\mu\nu}\mathrm{q}_{\mathrm{k}} \int \frac{\mu(\vec{\mathrm{r}})\nu(\vec{\mathrm{r}})}{|\vec{\mathrm{r}} - \vec{\mathrm{R}_{\mathrm{k}}} - \vec{\mathrm{L}}|} \tag{2.25}$$

beschreibt die entsprechende Coulomb-Energie. UC steht in Gleichung 2.25 für die Einheitszelle der Punktladungen und μ sowie ν für die Basisfunktionen. $\mathrm{D}_{\mu\nu}$ steht für die Elemente der Dichtematrix. Die Ladungen und Positionen der Punktladungen sind durch q_{k} und $\vec{\mathrm{R}_{\mathrm{k}}}$ angegeben. $\vec{\mathrm{L}}$ bezeichnet Gittervektoren für alle Zellen, die nicht im quantenmechanisch behandelten Ausschnitt des Kristalls liegen. Das Prinzip für die Berechnungen der Coulomb-Energie ist die *periodic fast multipol* Methode (PFMM). Diese ermöglicht es, diese Wechselwirkungen bei minimalen Rechenkosten zu bestimmen. Genauere Erläuterungen zu dieser Methode sind in Referenz [20, 23] zu finden.

Im Falle der positiven Punktladungen ist diese Wechselwirkung mit dem quantenmechanisch berechneten Cluster jedoch zu stark, wenn der Abstand zu den Elektronen zu klein wird. Ihnen fehlt die Abschirmung der in der Realität vorhandenen Elektronen. In der unmittelbaren Umgebung des quantenmechanisch berechneten Clusters werden Kationen deshalb durch *Effective-Core-Potentials* (ECPs) angenähert, um eine unphysikalisch starke Anziehung der Elektronen zu vermeiden. Die ECPs verhindern so, dass die Elektronen ins Punktladungsfeld abdriften. Der Zusammenschluss von Quantencluster und ECPs wird im Folgendem als Quantensystem bezeichnet.

Abbildung 2.1 zeigt am Beispiel des $\mathrm{Ti_5O_{10}}$-Clusters, wie ein eingebettetes System aufgebaut ist: Abbildungteil 2.1 A zeigt den Quantencluster, welcher in ein periodisches Punktladungsfeld mit dem Aufbau aus Abbildungsteil 2.1 B eingebettet werden soll. 2.1 C zeigt das um die ECPs erweiterte Quantensystem. In 2.1 D ist der Zusammenschluss der Abbildungsteile 2.1 B und 2.1 C gezeigt.

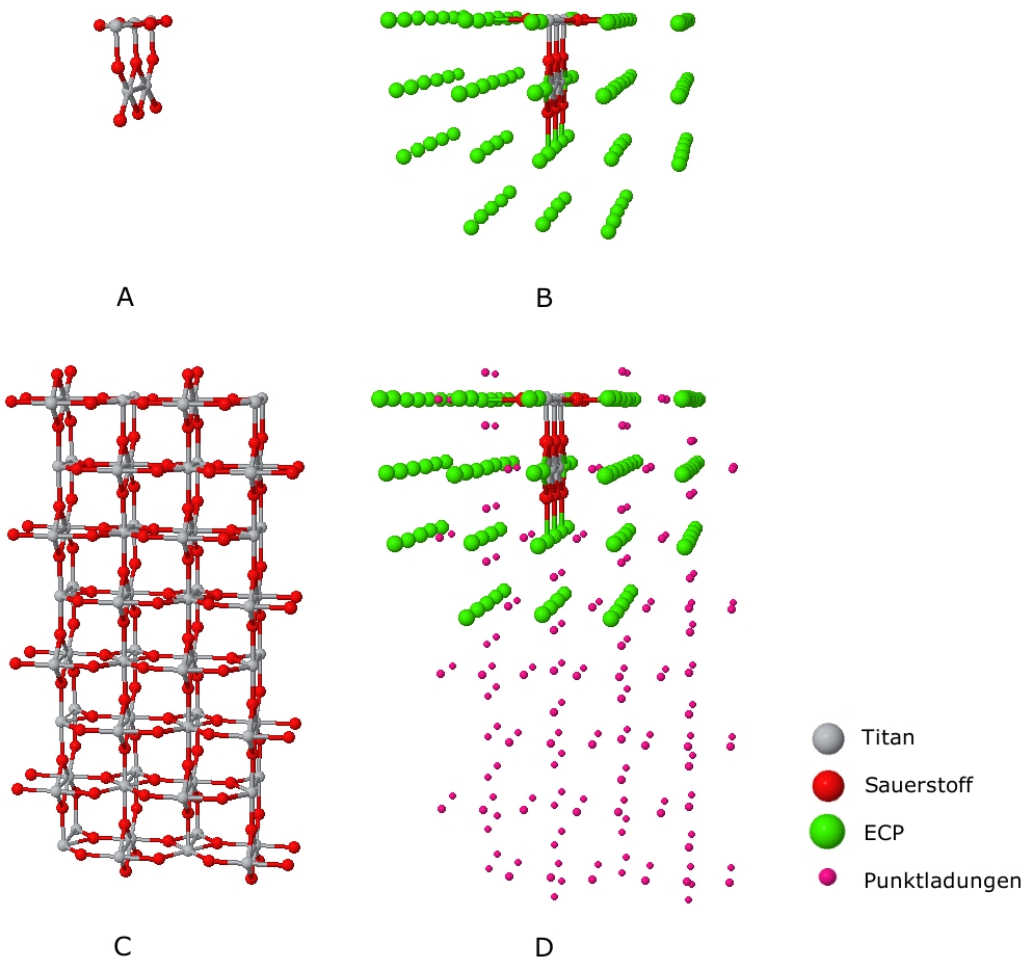


Abbildung 2.1: **Einbettung in ein periodisches Punktladungsfeld am Beispiel des Ti_5O_{10}-Clusters:** Abbildungteil A zeigt den Quantencluster, welcher in ein periodisches Punktladungsfeld mit dem Aufbau aus Abbildungsteil C eingebettet werden soll. Da eine Oberfläche untersucht wird, ist das Punktladungsfeld nur parallel zu dieser unendlich ausgedehnt. Die Einheitszelle aus Abbildungsteil C wird somit auch nur in diese Richtungen periodisch wiederhohlt. Abbildungsteil B zeigt das um die ECPs erweiterte Quantensystem. In Abbildungsteil D ist ist der Zusammenschluss der Abbildungsteile B und C gezeigt. Die Punktladungen der Einheitzelle der periodischen Einbettung sind in dieser Abbildung rosa gefärbt.

3 Rechentechnische Details

Die Rechnungen mit der Hartree-Fock Methode werden unter Verwendung der def-SV(P)-Basis [27–29] durchgeführt. Für die ECPs wird das ecp-18-sdf-Potential [26] für Calcium gewählt. Die Größe der Ca-Ionen entspricht eher der Größe der im Kristall vorkommenden Titanatome.
In den Rechnungen zur Methodenuntersuchung wird zusätzlich die TZVPP-Basis [29–31] für die Atome in der Nähe des Adsorptionszentrums verwendet. Das gleiche gilt für die störungstheoretischen Rechnungen mit MP2. Um die Ergebnisse der MP2-Methode zu verbessern, wird daneben die SCS-MP2-Methode [32] verwendet. SCS-MP2 ist eine empirische Verbesserung der Beschreibung der Grundzustandsenergie für MP2. Dazu wird die Korrelationsenergie E_{corr}^{SCS} aus einer skalierten Summe von parallelen und anti-parallelen Spinbeiträgen bestimmt.

$$E_{corr}^{SCS} = c^{p}E^{p} + c^{ap}E^{ap} \tag{3.1}$$

c^{i} steht für die empirischen Skalierungsfaktoren für parallelen p und antiparallelen Spin ap. Zusätzlich werden alle Orbitale, deren Energien geringer als -5 a.u. ist, eingefroren. Für die DFT-Rechnungen wurde das PBE-Funktional (nach Perdew, Burke und Ernzerhoff) [33] verwendet. Es gehört zur Familie der GGA-Funktionale.

4 Modelluntersuchungen

4.1 Variation der Ladungen von ECPs und Punktladungen

In früheren Rechnungen [4] wurden den Positionen im Punktladungsfeld formale Ladungen von +4.0 und −2.0 zugeordnet. Formale Ladungen von +4.0 für Titan und −2.0 für Sauerstoff überschätzen jedoch die Stärke der Bindungen im Titandioxid. Diese Ladungen entsprechen einer rein ionischen Verbindung. Die Titan-Sauerstoff-Bindungen im Titandioxid besitzen im Gegensatz dazu einen teilweise kovalenten Charakter. Daher ist es notwendig, die Auswirkung der Ladungen der einbettenden Punktladungen und ECPs und damit ihren Einfluss auf den kovalenten Charakter der Bindungungen im TiO_2 zu untersuchen. Diese Untersuchungen finden an drei unterschiedlich großen Clustern statt: dem Ti_5O_{10}-, dem Ti_9O_{18}- und dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster. Sie sind in Abbildung 4.1 gezeigt.
Um die Auswirkungen der Ladung auf Bindungsenergien abschätzen und somit die Konvergenz mit der Clustergröße beschleunigen zu können, werden die Ladungen für die Titan symbolisierenden Punktladungen und ECPs zwischen den Werten +4.0 und +2.0 variiert. Die Werte für die Sauerstoff repräsentierenden Punktladungen werden entsprechend zwischen −2.0 und −1.0 abgeändert.
Eine Voraussetzung für die Variation der Ladung ist die Neutralität aller Cluster. Die Ladung der zu untersuchenden Cluster muss, um ein neutrales Gesamtsystem zu erhalten, den Gegebenheiten des Punktladungsfeldes angepasst werden. Bei gebrochenzahligen Werten für die Ladungen der unterschiedlichen Atome wären die Cluster ebenfalls nicht ganzzahlig geladen. Dies würde zu einem Quantensystem mit einer gebrochenen Anzahl an Elektronen führen, was in dem verwendeten Formalismus nicht möglich ist.

Als Testsystem für die Untersuchungen an den Clustern dient, wie schon in einer vorherigen Arbeit [4], die Adsorption von Stickstoff auf der (110)-Oberfläche des Titandioxids. Dazu wird für jeden der drei Cluster für jeweils acht Ladungswerte (Ti = +4.0 u. O = −2.0, Ti = +3.75 u. O = −1.725,... , Ti = −2.0 u. O = −1.0) je eine Adsorptionskurve berechnet. Demnach werden insgesamt 24 Adsorptionskurven erstellt.
Jede dieser Adsorptionskurven wird aus den CP-korrigierten Energien des jeweiligen Systems mit unterschiedlichen Abständen zwischen Stickstoff und Oberfläche berechnet. Als mögliche Punkte zur Berechnung der Adsorptionskurven werden Abstände, die ein ganzzahliges Vielfaches von 0.5 Å sind, gewählt. Anschließend werden die Potentialkurven im Bereich des Minimums mit einer Parabel durch die tiefsten drei Punkte angenähert.

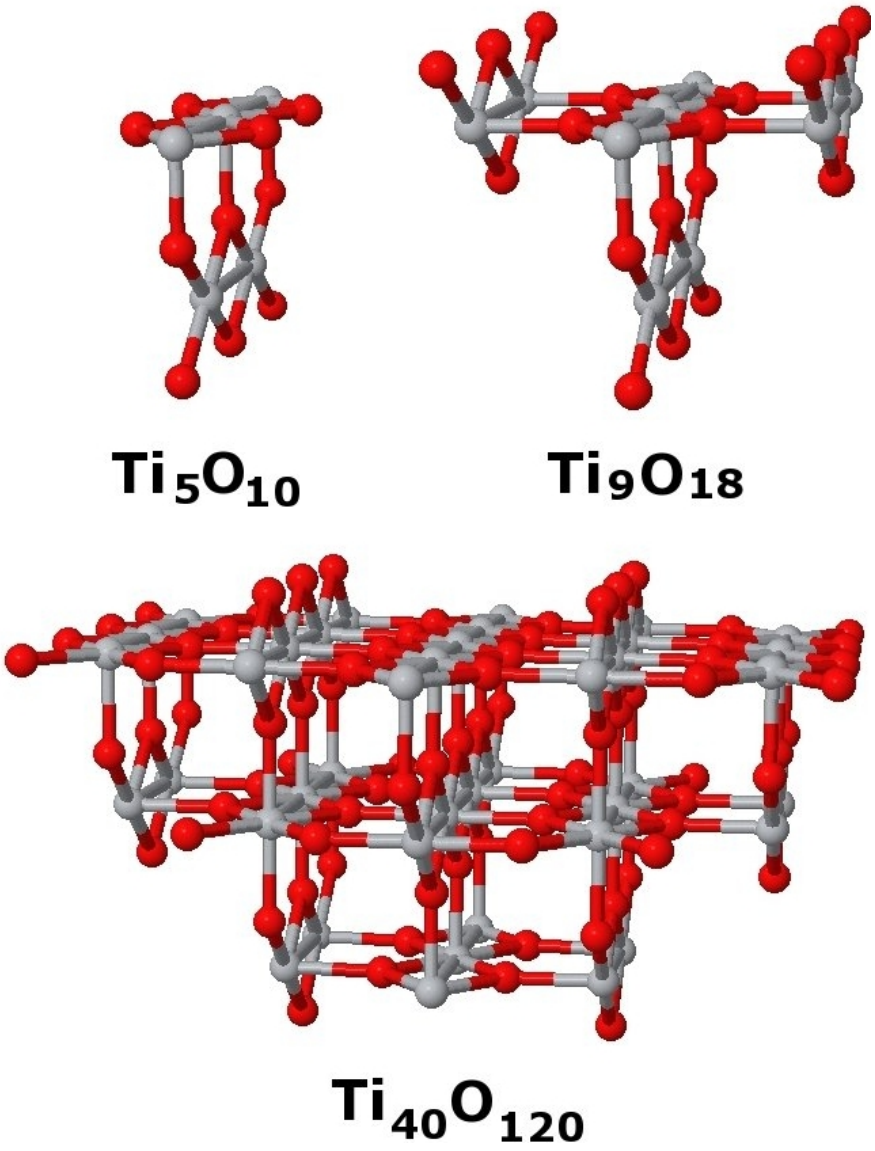


Abbildung 4.1: **Cluster für die Modelluntersuchungen:** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

Im nächsten Schritt werden die interpolierten Bindungsenergien für jede Ladungszuordnung gegen die Clustergröße aufgetragen. So ist der Verlauf der Bindungsenergie mit steigender Clustergröße erkennbar. Die Kurven aller Ladungszuordnungen sind in Abbildung 4.2 zusammen gefasst. Auf dieselbe Weise werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Bindungsabstand erhalten. Sie sind Abbildung 4.6 entnehmbar.

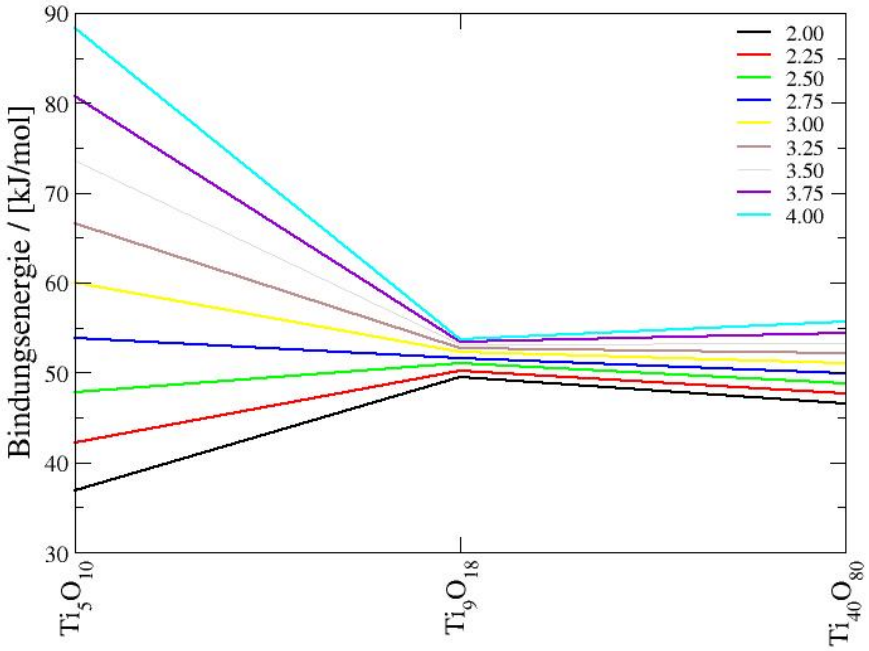


Abbildung 4.2: **Verhalten der Bindungsenergie auf HF-Niveau bei einer Variation der Ladungszuordnung:** Die Ladung der Titanatome entspricht jeweils der Zuordnung der Geraden. Der Sauerstoff ist entsprechend halb so groß und negativ geladen.

Abbildung 4.2 zeigt das Verhalten der Bindungsenergie von Stickstoff auf der Oberfläche der unterschiedlichen Cluster bei einer Variation der Ladung der einbettenden Punktladungen und ECPs. Ihr ist entnehmbar, dass ein Erreichen von Konvergenz in Bezug auf die Clustergröße schwierig ist. Nach starken Abweichungen beim Übergang vom Ti_5O_{10}- zum Ti_9O_{18}-Cluster kommt es zu einer Annäherung der Energie des Ti_9O_{18}-Cluster an die des nächstgrößeren. Die Bindungsenergien bei einer Ladung von +2.75, +3.0 und +3.25 für das Titan liegen im Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster mit einem Unterschied von circa 1 kJ/mol nahe

beieinander.
Die Varianz von bis zu 50 kJ/mol zwischen den unterschiedlichen Ladungszuordnungen ist beim Ti_5O_{10}-Cluster durch seine Größe bedingt. In einem kleinen System ist die Auswirkung der einbettenden Ladungen auf die Bindungsenergie sehr stark, da die auf die Atome des Clusters wirkenden Coulombkräfte des Punktladungsfeldes stärker auf das Adsorptionszentrum wirken können als in einem größeren Cluster.
Auch die im Ti_5O_{10}-Cluster fehlenden, verbrückenden Sauerstoffe haben einen starken Einfluss auf die Bindungsenergie. Sie bilden zusammen mit den mit ihnen verknüpften Titanatomen Einheiten mit relativen großen Quadrupolmomenten, die das elektrostatische Feld an der Oberfläche stark verändern. Die Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster besitzen jeweils nur eine Schale an verbrückenden Sauerstoffatomen. Das elektrostatische Feld an der Oberfläche der beiden Cluster ist folglich ähnlich und die Unterschiede in der Bindungsenergie, wie Abbildung 4.2 zeigt, gering.
Abbildung 4.2 ist ein weiteres Phänomen entnehmbar: Für eine Ladungszuordnung zwischen $+2.75$ und $+3.25$ für Titan und zwischen -1.375 und -1.625 für Sauerstoff liegen die Adsorptionskurven bei allen Clustergrößen in der Mitte der Kurven für die übrigen Ladungswerte. In ihrem jeweiligen Gesamtverlauf weichen die einzelnen Punkte jeder dieser drei Kurven am wenigsten voneinander ab. Bei diesen Ladungsaufteilungen konvergiert die Energie bei Untersuchungen am schnellsten. Zusammenfassend lässt sich für alle Clustergrößen ein Trend in der Bindungsenergie in Bezug auf die Ladungen für die Einbettung feststellen: Je größer die Werte der einzelnen Punktladungen sind, desto größer ist die Bindungsenergie. Grund dafür sind die Coulombwechselwirkungen. Sie liefern einen großen Beitrag zur Bindungsenergie.

1997 untersuchten Rittner *et al.* [5] ebenfalls das Verhalten der Bindungsenergie bei einer Variation der Ladungen der einbettenden Titan- und Sauerstoffionen. Während in dieser Arbeit ein Anstieg in der Bindungsenergie mit zunehmender Ladung für die Einbettung erkennbar ist und die „energetisch günstigste Zuordnung“ für formale Ladungen von $+4.0$ (Ti) und -2.0 (O) erhalten werden, ergaben die Untersuchungen von 1997 einen entgegengesetzen Trend für einen Ti_7O_{14}- und einen Ti_9O_{18}-Cluster. Die „energetisch günstigste Zuordnung“ wurde damals für eine Ladungsverteilung mit $+2.0$ für Titan und -1.0 für Sauerstoff gefunden. Im Gegensatz zur Vorgehensweise in dieser Arbeit wurden die Untersuchungen von 1997 bei einem festen Abstand von 2.45 Å durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt am Beispiel der interpolierten Adsorptionskurven für den Ti_9O_{18}-Cluster aus der aktuellen Studie, dass sich die Adsorptionskurven mit zunehmenden ionischen Charakter der Punktladungen nicht

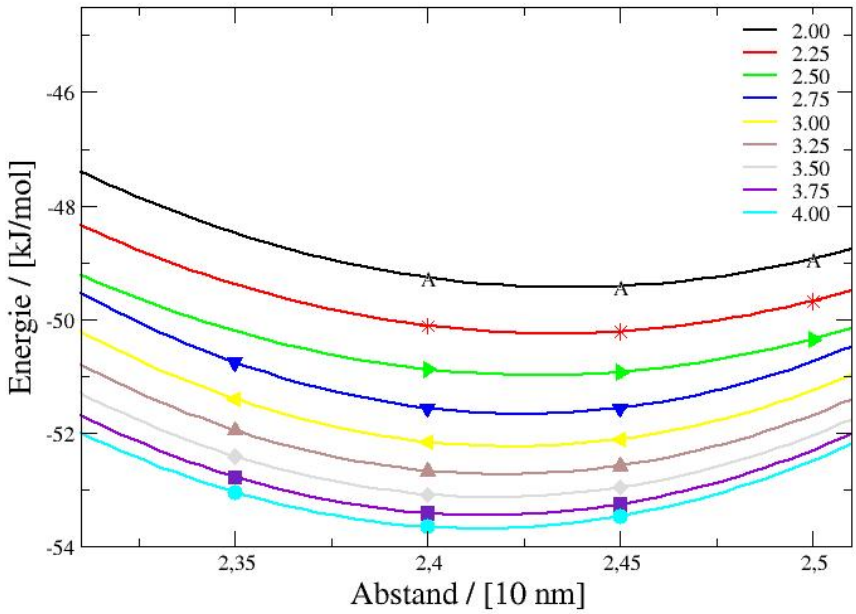


Abbildung 4.3: **Adsorptionskurven auf HF-Niveau für den Ti_9O_{18}-Cluster bei unterschiedlichen Ladungszuordnungen:** Die Zuordnung der Geraden entspricht der Ladung des Titan. Der Sauerstoff ist entsprechend halb so groß und negativ geladen.

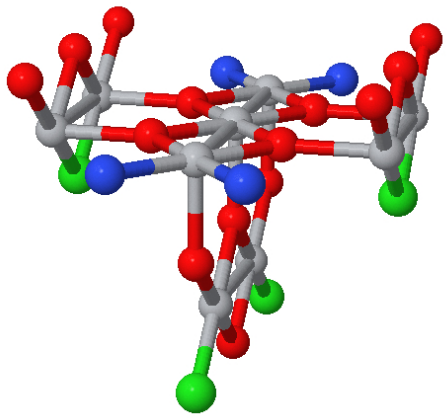


Abbildung 4.4: **Aufbaumöglichkeiten für einen Ti_9O_{18}-Cluster ausgehend von einem Ti_9O_{14}-Grundgerüst:** Mit grau und rot werden Titan- und Sauerstoffatome des Ti_9O_{14}-Grundgerüstes bezeichnet. Blau steht für die zusätzlichen vier Sauerstoffe nach Rittner *et al.* [5] und grün stellt die Sauerstoffatome, des in der aktuellen Arbeit untersuchten Ti_9O_{18}-Clusters da.

überschneiden. Deshalb sind die Auswirkungen eines sich mit der Größe der Punktladungen ändernden Bindungsabstandes vernachlässigbar, wenn es darum geht, einen Trend zu bestimmen. Der Grund für die Diskrepanz im Verhalten der Trends muss demnach der unterschiedliche Aufbau der Ti_9O_{18}-Cluster in beiden Arbeiten sein.
In Abbildung 4.4 ist das Grundgerüst beider Ti_9O_{18}Cluster, bestehend aus neun Titan- und 14 Sauerstoffatomen, mit der unterschiedliche Positionierung für die restlichen vier Sauerstoffe nach dem Aufbau aus dieser Studie und nach dem aus Referenz [5] gezeigt. Im Ti_9O_{18}-Cluster der aktuellen Arbeit sind diese vier Sauerstoffe alle senkrecht zur Oberfläche angeordnet. Sie nehmen somit verbrückende Positionen ein. In der Arbeit von Rittner *et al.* [5] nehmen die restlichen vier Sauerstoffe ebenfalls verbrückende Positionen ein. Im Gegensatz zur Positionierung in der aktuellen Arbeit wurden sie für die Untersuchungen von 1997 in die Oberfläche integriert. Des Weiteren variierten Rittner *et al.* ihren Ti_9O_{14}-Cluster so, dass die verbrückenden Sauerstoffe oberhalb der Oberfläche eine Lage nach unten versetzt wurden. Der Aufbau des Clusters mit dieser sogenannten invertierten Clustergeometrie [5] ist

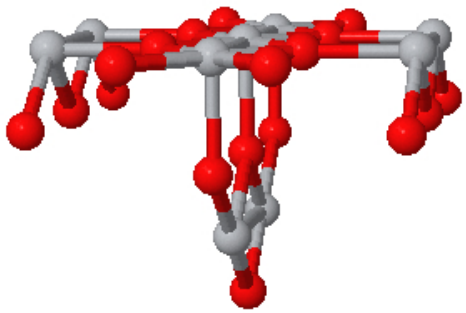


Abbildung 4.5: **Abbildung des Ti_9O_{18}-Clusters mit invertierter Geometrie nach Rittner *et al.* [5]:** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

Abbildung 4.5 zu entnehmen. Die Untersuchungen mit dem Cluster mit einer invertierten Geometrie lieferten einen Verlauf, welcher dem in dieser Arbeit gefundenen ähnelt. Einzig der Energieunterschied zwischen den einzelnen Ladungszuordnungen ist größer.
Die Tendenz der Bindungsenergie mit steigender Ladung der Einbettung zu fallen oder zu steigen, hängt demnach mit dem Aufbau des jeweiligen Cluster zusammen. Vor allem wirken die verbrückenden Sauerstoffe auf den Trend der Bindungsenergie bei einer Ladungsvariation der Einbettung. Wenn sie, wie beim invertierten Ti_9O_{18}-Cluster, nur unterhalb der ersten Lage an Titanatomen berücksichtigt werden, sind die Abweichungen bei einer Ladungsvariation für diesen Cluster sehr groß. Für den Fall, dass beim Aufbau der Cluster nur die oberhalb der ersten Titanlage verbrückenden Sauerstoffe berücksichtigt werden, kehrt dies den Trend im Verhalten der Bindungsenergie bei einer Variation der Ladungszuordnung um. Sobald eine erste „vollständige Schale“ an verbrückenden Sauerstoffen verwendet wird, d.h. verbrückende Sauerstoffatome sind sowohl ober- als auch unterhalb der Oberfläche vorhanden, wird der zu erwartende Trend erhalten: Mit zunehmender Größe der Ladungszuordnung steigt die Bindungsenergie.

Das Verhalten des Bindungsabstandes für die unterschiedlichen Ladungen der Einbettung ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Mit zunehmender Clustergröße nähert sich der Bindungsabstand für die unterschiedlichen Ladungszuordnungen an. Auch innerhalb einer Clustergröße verringern sich die Unterschiede im Bindungsabstand bei einer Variation der Ladungswerte. Der Bindungsabstand konvergiert. Ab einer Clustergröße von mindestens neun Titanatomen sind kaum Auswirkungen auf den interpolierten Bindungsabstand seitens der Ladungszuordnung zu erkennen. Vom Ti_9O_{18}- zum $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ändert sich der Bindungsabstand um weniger als 0.1 Å.
Bei Strukturen mit derselben Clustergröße, jedoch anderer Ladungszuordnung, liegen die Unterschiede in der Regel unter 0.1 Å. Die größeren Abweichungen bis zu 0.2 Å im Ti_5O_{10}-Cluster sind durch die Größe des Clusters bedingt. Je kleiner ein Cluster ist, desto größer sind die Auswirkungen der einbettenden Ladungen auf die elektronischen Eigenschaften im Mittelpunkt des Clusters.
Die Unterschiede im Bindungsabstand beim Übergang vom Ti_5O_{10}- zum Ti_9O_{18}-Cluster liegen ebenfalls in der Größe des Clusters begründet. Das vorherrschende elektrostatische Feld ist zu schlecht, um die Bindungssituation genau zu beschreiben.
Der Verlauf für Ladungen um +3.0 für die Titanatome (+2.75, +3.0, +3.25) verläuft geradliniger als bei den anderen Ladungszuordnungen. Er konvergiert schneller als die anderen.

Der experimentelle Wert für die Adsorption von Stickstoff auf der Rutil (110)-Oberfläche des Titandioxids beträgt circa 30 kJ/mol [34]. Von diesem Wert weichen die berechneten Energien für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster um 17–26 kJ/mol ab. Die Bindungsenergie ist dem Experiment umso näher, je kleiner die den Punktladungen zugeordnete Ladung ist. Dies ist ein Artefakt, der vom Verhalten der Bindungsenergie bei Variation der Ladung für die Einbettung abhängt. Je stärker ein System geladen ist, desto besser kann es andere Moleküle binden. Im Rückschluss ist die Bindungsenergie um so schwächer, je geringer die den einzelnen Teilchen zugeordnete Ladung ist.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wird eine Ladung von +3.0 für die Titanatome gewählt. Die Sauerstoffe erhalten folglich ein Ladung von -1.5. Diese Ladungen spiegeln bei der Betrachtung der Verläufe von Bindungsenergie und -abstand den zum Teil kovalenten Charakter der Titan-Sauerstoff-Bindung am besten wieder. Sie liefern so die beste und damit schnellste Konvergenz. Desweiteren liegen die Kurven für diese Ladungen immer in

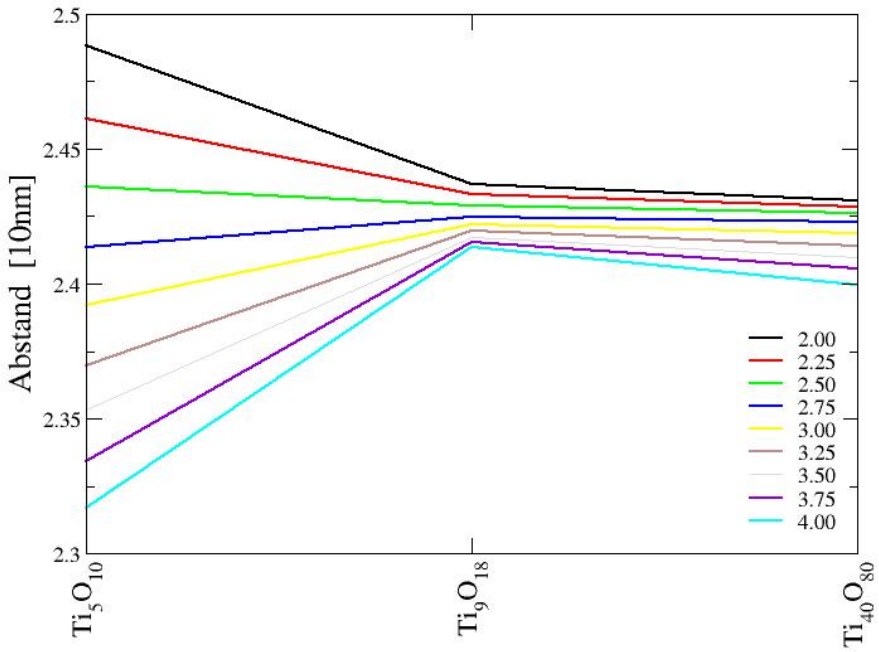


Abbildung 4.6: **Verhalten des Bindungsabstand auf HF-Niveau bei einer Variation der Ladungszuordnung**: Die Zuordnung der Geraden entspricht der Ladung des Titans. Der Sauerstoff ist entsprechend halb so groß und negativ geladen.

der Mitte der Kurven für die anderen untersuchten Ladungen. Die Kurven schwanken für die kleineren Cluster um das Mittel dieser Kurve. Obwohl die Ladungen von +2.75 und +3.25 für das Titan einen ähnlichen Verlauf in Energie- und Abstandskonvergenz aufweisen, konvergiert bei einer Ladung von +3.0 für das Titan die Kurve etwas schneller.

4.2 Relaxationsuntersuchungen

Ausgangspunkt für die Untersuchung der Auswirkungen einer Oberflächenrelaxation auf die Bindungsenergie ist die von Kowalski und Meyer mit periodischen-DFT-Rechnungen relaxierte Oberflächenstruktur [7]. Sie beruht auf der ebenfalls von Kowalski und Meyer berechneten Kristallstruktur für Rutil. In der berechneten Kristallstruktur haben die Titan-Sauerstoff-Abstände Werte von 2.006 Å und 1.960 Å und weichen damit etwa 0.02 Å von den Werten der experimentellen Kristallstruktur aus Abbildung 1.1 ab. Im Weiteren werden die Bindungen analog zur experimentellen Struktur aus Abbildung 1.1 als Typ a (2.006Å) und Typ b (1.960Å) bezeichnet. Die Winkel α (98.4°) und β (130.8°) der von Kowalski und Meyer optimierten Kristallstruktur nehmen fast die selben Werte wie in der experimentellen Kristallstruktur an. Maximal 0.5° weichen die Winkel in den beiden Strukturen voneinander ab. Kowalski und Meyer verwendeten die Ergebnisse für die relaxierte Kristallstruktur um die Struktur der Oberfläche zu berechnen. Hierbei gingen sie davon aus, dass Geometrieänderungen, welche aufgrund der Bindungsbrüche beim Erstellen der Oberfläche entstehen, nur die obersten beiden Lagen der Rutilstruktur betreffen. Es wurden deshalb auch nur die Atome in diesen beiden Lagen optimiert. Die Atome in der dritten und vierten Lage wurden festgehalten. Ihre geometrische Anordnung entspricht der eines optimierten Kristalls. Im Weiteren werden die festgehaltenen Atome als Bulk-Atome bezeichnet. Die vierte Lage des Systems wurde mit Wasserstoffatomen abgesättigt, um freie Bindungsstellen, welche das elektrostatische Potential stark verändern können, zu vermeiden.
Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse der Oberflächenoptimierung nach Kowalski und Meyer. Im Vergleich zur Bulk-Struktur des von Kowalski und Meyer optimierten Clusters sind die fünffach koordinierten Titanatome Ti5f (für die Bezeichnungen siehe Abb. 4.7) in der obersten Lagen der ebenfalls von Kowalski und Meyer optimierten Oberfläche um circa 0.3 Å abgesunken. Die Titanatome uTi5f, eine Lage unterhalb der fünffach-koordinierten Titanatome Ti5f, spüren dieses Absenken. Sie werden daher auch um ungefähr 0.1 Å abgesenkt. In der zweiten Lage der relaxierten Geometrie sind die Titanatome uTi6f, die unterhalb der sechsfach koordinierten Titanatome der ersten Lage liegen, um circa 0.1 Å angehoben.

Dies führt zu Stauchungen bzw. Streckungen der Titan-Sauerstoff-Abstände im Vergleich zur Bulk-Geometrie.
Die Typ a-Bindungen der fünffach koordinierten Titanatome Ti5f der ersten Lage an Titanatomen werden um circa 0.2 Å kürzer, während die Bindungen des Typs b sich nicht nennenswert, um weniger als 0.01 Å, ändern. Die Längen der Typ a-Bindungen der sechsfach koordinierten Titanatome Ti6f der ersten Lage werden ebenfalls nicht nennenswert geändert. Sie nehmen einen Wert von ungefähr 2.0 Å an. Für die Bindungen des Typs b ergibt sich folgendes Bild: Oberhalb der ersten Lage an Titanatomen sind sie mit ungefähr 1.8 Å circa 0.2 Å kürzer als im Bulk, unterhalb dieser Lage, d.h. zwischen der zweiten und dritten Lage an Titanatomen, mit circa 2.1 Å sogar länger als die Typ a-Bindungen. Die Bindungen der Sauerstoffe unterhalb der ersten Titanlage zu den Titanatomen in der zweiten Lage sind ebenfalls stark verzerrt: Bindungen des Typs a sind „nur“ etwa 1.9 Å und die des Typs b 2.0 Å lang. Das Verhältnis der Bindungen des Typs a und b senkrecht zu den Atomen der zweiten Lage an Titanatomen ist gegensätzlich zu dem im Bulk. In der zweiten Lage nehmen sowohl die Bindungen des Typs a als auch die des Typs b einen Wert von circa 2.0 Å an. Unterhalb der zweiten Lage sind die Bindungsabstände annähernd genau so lang wie im Bulk. Die Bindungen des Typs a betragen ungefähr 2.0 Å und die des Typs b etwa 1.9 Å. Mit Beginn der dritten Lage an Titanatomen entspricht die Anordnung der Atome in Abbildung 4.7 aufgrund der verwendeten Randbedingungen der relaxierten Bulkgeometrie.

Für die Untersuchung der Geometrierelaxation in den embedded-Cluster-Rechnungen werden alle Atome, die nicht ein ECP als nächsten Nachbarn besitzen, zusätzlich nocheinmal optimiert. Auf diese Weise wird eine Gleichgewichtsstruktur erhalten, die konsistent mit der Einbettung ist.
Aufgrund der Voraussetzung, dass nur Atome, welche keinen Kontakt zu ECPs bzw. diese nicht als nächste Nachtbar besitzen, relaxiert werden können, sind diese Rechnungen erst ab einer Clustergröße von neun Titanatomen sinnvoll. Des Weiteren ist bei einer Geometrieoptimierung der Rechnenaufwand um ein Vielfaches höher als bei einer Einzelpunktrechnung. Deshalb wurde der $Ti_{96}O_{192}$-Cluster vorerst nicht optimiert. Es stehen demnach nur der Ti_9O_{18}- und der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster für Untersuchungen der Auswirkungen der Relaxation zu Verfügung. Sie sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Anordnung ihrer Atome entspricht hierbei dem Clusteraufbau aus Abbildung 4.1. Da nicht das Modell einer idealen, dem Experiment entsprechenden Oberfläche gewählt wurde, sind die Atome in Abbildung 4.8 im Vergleich zu den Clustern mit experimenteller Kristallstruktur aus Abbildung 4.1 leicht umpositioniert.

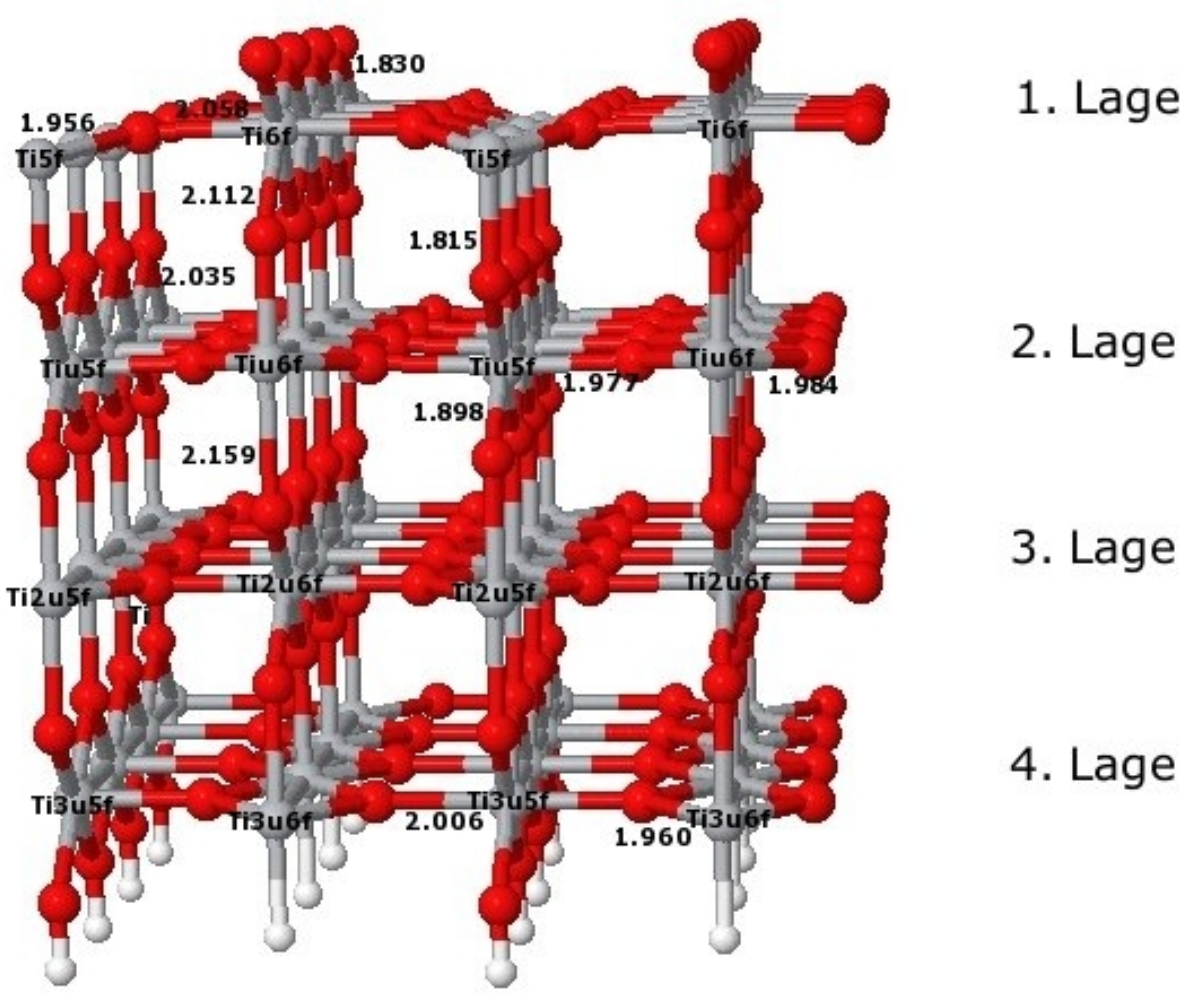


Abbildung 4.7: **Relaxierte Rutil-Modifikation des Titandioxids nach Kowalski *et al.* [7]:** Bei der Aufsicht auf den Cluster ist die (110) Oberfläche zu erkennen. Die Abstände zwischen Titan und Sauerstoff betragen im Bulk 2.006Å bzw. 1.960Å. Der Titan-Titan-Abstand ist 2.966 Å groß. Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

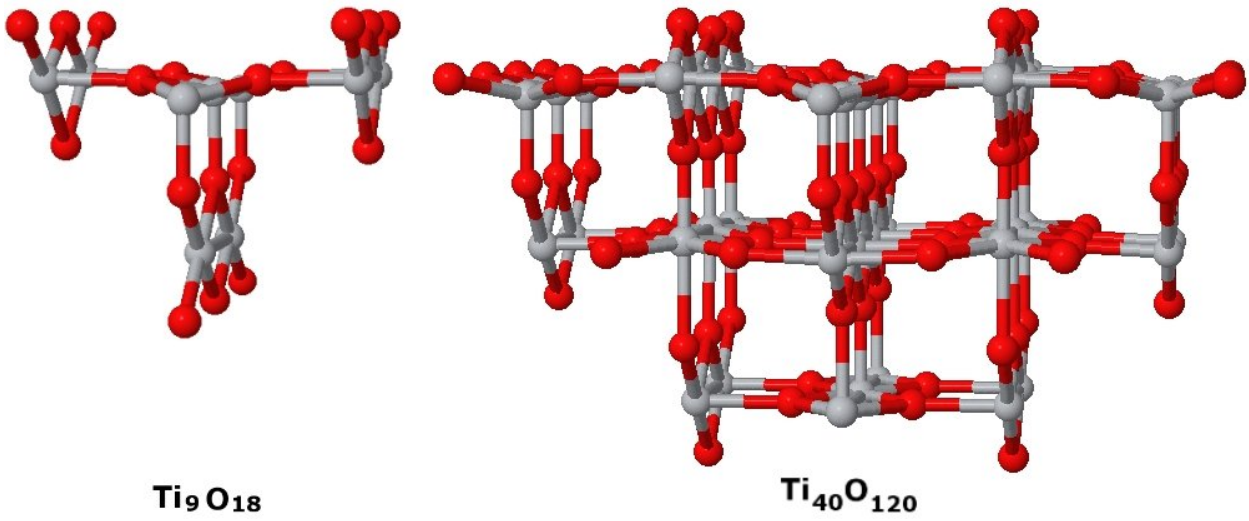


Abbildung 4.8: **Clustermodelle für die Relaxationsuntersuchungen:** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

Im Ti_9O_{18}-Cluster ändern sich beim „Nachrelaxieren“ des Systems die Bindungsabstände im Vergleich zu der von Kowalski und Meyer berechneten Struktur kaum. Das zentrale Titanatom Ti2 und das Sauerstoffatom O5 sind im Ti_9O_{18}-Cluster die einzigen Atome, die relaxieren können. Im Vergleich zu seiner Ausgangsstruktur ist das zentrale Titanatom Ti2 lediglich um circa 0.03 Å angehoben. Der Unterschied zur Ebene der Sauerstoffatome bleibt somit für das zentrale Titanatom bei ungefähr 0.3 Å. Das Sauerstoffatom O5 unter dem zentralen Titan Ti2 behält seine Position weitestgehend bei. Die Bindung des zentralen Titanatoms Ti2 zu seinem durch Typ a gebundenen Sauerstoff O5 beträgt 1.9 Å im adsorbatfreien und 2.0 Å im Cluster mit adsorbierten Stickstoff. Sie ist damit ungefähr 0.1 Å bzw. 0.2 Å länger als in der von Kowalski und Meyer berechneten Kristallgeometrie.
Bei der Geometrieoptimierung des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters sind die Effekte am zentralen Titanatom Ti3 sowie den optimierten Nachbar-Titanatomen Ti2 und Ti4 entgegengesetzt zur Geometrieänderung im Ti_9O_{18}-Cluster. Das zentrale Titanatom Ti3 und seine Nachbarn Ti2 und Ti4 werden mit ungefähr 0.01 Å für den Cluster mit adsorbiertem Stickstoff und 0.02 Å für das adsorbatfreie System im Vergleich zu den festgehaltenen Titanatomen leicht abgesenkt, Ti2 bis Ti4 liegen damit um 0.2 Å (mit N_2) bzw. 0.3 Å (adsorbatfrei) tiefer als die durch die Sauerstoffatome aufgespannte Ebene.
Im Unterschied zum Ti_9O_{18}-Cluster liegen im $Ti_{40}O_{80}$ die optimierten Sauerstoffatome O7

bis O9 circa 0.1 Å tiefer als die restlichen Sauerstoffe dieser Art. Das zentrale Sauerstoffatom O8 über der dritten Lage an Titanatomen des Clusters ist sogar um fast 0.2 Å abgesenkt. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen, welche die Titanatome unterhalb der fünffach-koordinierten Titanatome der ersten Lage sowohl ober- als auch unterhalb der zweiten Lage verbrücken, liegen alle bei ungefähr 2.5 Å.
Die Effekte bei den Sauerstoff- und zuvor starr gehaltenen Titanatomen unterhalb der sechsfach koordinierten Titanatome der ersten Lage sind recht stark. Die mittleren der verbrückenden Sauerstoffatome sind um ungefähr 0.1 Å zur Mitte des Clusters geklappt. Die Sauerstoffe direkt unter ihnen werden im Gegensatz dazu durch dieses Verhalten nur schwach beeinflusst. Sie werden um weniger als 0.1 Å angehoben. Die Titanatome unterhalb der sechsfach-koordinierten Titanatome der ersten Lage sinken um etwa 0.1 Å ab. Ihr Abstand zur durch die Sauerstoffatome aufgespannten Ebene ist ebenfalls 0.1 Å groß.
Der optimierte Stickstoff-Stickstoff-Abstand beträgt bei beiden Clustern circa 1.1 Å. Er ist damit identisch zu dem mit HF/def-SV(P) optimierten Gasphasenwert und entspricht dem experimentellen Gasphasenwert von 1.098 Å [6]. Der Bindungsabstand des Distickstoffs zum zentralen Titan Ti3 beträgt 2.5 Å für beide Cluster. Sie betragen 2.2 Å (Ti_9O_{18}) und 2.4 Å ($Ti_{40}O_{80}$) im Vergleich zur Oberfläche.
Zusammenfassend steht fest, dass die geometrischen Unterschiede zwischen den optimierten Gleichgewichtsstrukturen der eingebetteten Cluster und der von Kowalski und Meyer berechneten Oberflächenstruktur gering sind und sich bei Wechselwirkung mit N_2 sehr wenig verändern.

Für die Adsorptionsenergie ergibt sich folgendes Bild: Sie beträgt 47.6 kJ/mol für den Ti_9O_{18}-Cluster. Für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster nimmt die Adsorptionsenergie einen Wert von 46.2 kJ/mol an. Das entspricht einem Energieunterschied von 1.5 kJ/mol. In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass die Differenz zwischen dem nicht optimierten Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster 1 kJ/mol beträgt. Wenn der Betrag für die Differenz zwischen den nicht optimierten Clustern vom Wert des energetischen Unterschieds von dem optimierten Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster subtrahiert wird, ergibt sich eine Differenz von 0.5 Å, die nur durch die Relaxation zusätzlicher Atome hervorgerufen wird. Die Auswirkung der Relaxation zusätzlicher Atome auf die gesamte Bindungsenergie der optimierten Cluster ist gering. Bei Verwendung einer relaxierten Geometrie fällt die Bindungsenergie beim $Ti_{40}O_{80}$-Cluster von 51.1 kJ/mol auf 46.2 kJ/mol ab. Die Relaxation hat somit einen starken Einfluss auf die Bindungsenergie. Da der Energieunterschied zwischen den beiden Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Clustern in beiden Modellen gering

ist, ist es wichtig den Energieunterschied aufgrund der Relaxation der Oberfläche (relativ zur Bulk-Geometrie) bei der Bestimmung der Bindungsenergie zu berücksichtigen, selbst wenn auf Grund der Größe des Clusters keine Geometrieoptimierung möglich ist.
Im Vergleich zu den nichtrelaxierten Modellen geben die relaxierten Cluster die experimentellen Gegebenheiten besser wieder. Mit einer Energie von 46.2 kJ/mol für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster weicht für die relaxierte Struktur die Bindungsenergie circa 16 kJ/mol von der experimentell bestimmten Bindungsenergie ab.

4.3 Auswirkungen von Korrelations- und Basissatzeffekten

Korrelations- und Basissatzeffekte spielen bei der Berechnung der Bindungsenergie eine große Rolle. Vor allem in schwach wechselwirkenden Systemen ist der Einfluss der Korrelationsenergie[1] stark. Die Limitierung auf den def-SV(P)-Basissatz kann bei der Berechnung der Bindungsenergie ebenfalls starke Auswirkungen haben. Da der def-SV(P)-Basissatz vergleichsweise klein ist, kann die Situation im Molekül nicht gut beschrieben werden. Nur ein vollständiger Basissatz würde das Verhalten der Elektronen richtig beschreiben. Aus rechentechnischen Gründen ist die Verwendung eines vollständigen Basissatz jedoch unmöglich. Daher wird der so entstehende Fehler in der Regel durch die schrittweise Vergrößerung des Basissatzes abgeschätzt.
Die Auswirkung der Korrelationsenergie werden am Beispiel der Stickstoff-Adsorption an der idealen Oberfläche des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters mit der experimentellen Kristallgeometrie untersucht. Die Ladungen für Titan und Sauerstoff betragen $+3.0$ und -1.5. Es werden Rechnungen mit MP2 und DFT durchgeführt. Wie im Kapitel 4.1 werden Bindungsenergie und Bindungsabstand durch Interpolation der punktweise berechneten Potentialkurve mit einer Parabel bestimmt.
Für die MP2-Rechnungen wird die Basis am Stickstoff, dem Adsorptionszentrum und seinen nächsten Nachbarn auf den TZVPP Basissatz vergrößert. Da bei den MP2-Rechnungen ebenfalls die HF-Energie für diese Basissatzvergrößerung geliefert wird, kann zusätzlich die Auswirkung der Basisatzlimitierung auf die HF-Bindungsenergie untersucht werden. Die DFT-Rechnungen werden mit dem PBE-Funktional durchgeführt.

Für die HF-Rechnungen fällt die Bindungsenergie von 51.1 kJ/mol auf 49.7 kJ/mol bei einer Basissatzvergrößerung leicht ab. Dieser Unterschied ist mit 1.4 kJ/mol akzeptabel und die Verwendung eines SVP Basissatz ist demnach eine gute erste Näherung, um Bindungsener-

[1] siehe Kapitel 2.4

gien mit HF für dieses System beschreiben zu können.
Die mit DFT berechnete Bindungsenergie liegt mit 47.6 kJ/mol ungefähr 3.5 kJ/mol niedriger als die entsprechende HF-Energie. Bei Verwendung des PBE-Funktionals verschwindet die Bandlücke jedoch fast vollständig. Für den defektfreien $Ti_{40}O_{80}$-Cluster beträgt sie nur circa 2 kJ/mol und liegt somit an der Grenze zum Leiter. Leiter sind Stoffe, die keine Bandlücke besitzen. Bei Nichtleitern ist die energetische Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband größer als 290 kJ/mol. Für Halbleiter liegt sie zwischen 0 und etwa 290 kJ/mol [35].
Experimentelle Untersuchung ergaben in Gegensatz zu den aktuellen DFT-Rechnungen, dass die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband zwischen 290 und 320 kJ/mol je nach Vorgehensweise der Experimentatoren liegt. Eine Zusammenstellung der Daten ist in Referenz [36] zu finden. Mit einer experimentellen Größe von ungefähr 300 kJ/mol als Bandlücke liegt Titandioxid gerade an der Grenze der Definitionbereiche von Halb- und Nichtleitern. Die Klassifizierung der Substanz nach Halbleiter oder Isolator hängt somit vom Autor ab.
Eine experimentelle Bandlücke von etwa 300 kJ/mol entspricht mehr als dem 200-fachen der in dieser Arbeit mit DFT bestimmten Bandlücke. Folglich sind die Ergebnisse mit DFT unter diesen Voraussetzungen nicht aussagekräftig. Die falsche Einschätzung der DFT-Rechnungen mit PBE liegt einerseits an der Wahl des Funktionals und der Methode sowie andererseits an dem Cluster selbst. PBE ist ein Funktional, welches häufig Bandlücken stark unterschätzt [37]. Unter DFT wird auf Grund der Definition der virtuellen Orbitale die Bandlücke ebenfalls als zu gering eingestuft. Bei einer stark unterschätzen Bandlücke, wie es in dem untersuchen System der Fall ist, kann es bei der Zuordnung der Orbitalenergien und Berechnung der Bindungsenergie zu Artefakten kommen. Weiterhin sorgen gebrochene Bindungen, *dangeling bonds*, am Rand des Cluster für ein Absinken der Bandlücke.
MP2 für das nichtrelaxierte System liefert die größte Bindungsenergie aller untersuchter Methoden. Die Bindungsenergie liegt mit 73.3 kJ/mol über 20 kJ/mol günstiger als die mit demselben Basissatz bestimmten Energie für die HF-Rechnungen. Die mit einer solchen Energie beschriebene Bindung beschreibt nicht die Situation in einem schwach wechselwirkendem System. Sie entspricht vielmehr einer starken Bindung.
Bei Betrachtung der Adsorptionskurven fallen weitere Absonderheiten auf. Während, wie Abbildung 4.9 entnehmbar ist, der Verlauf der mit HF und DFT bestimmten Kurven für den nichtrelaxierten Cluster im Minimumsbereich recht flach ist, zeigt die Adsorptionskurve für MP2 einen steileren Verlauf, der ebenfalls nicht der Adsorptionskurve eines schwach

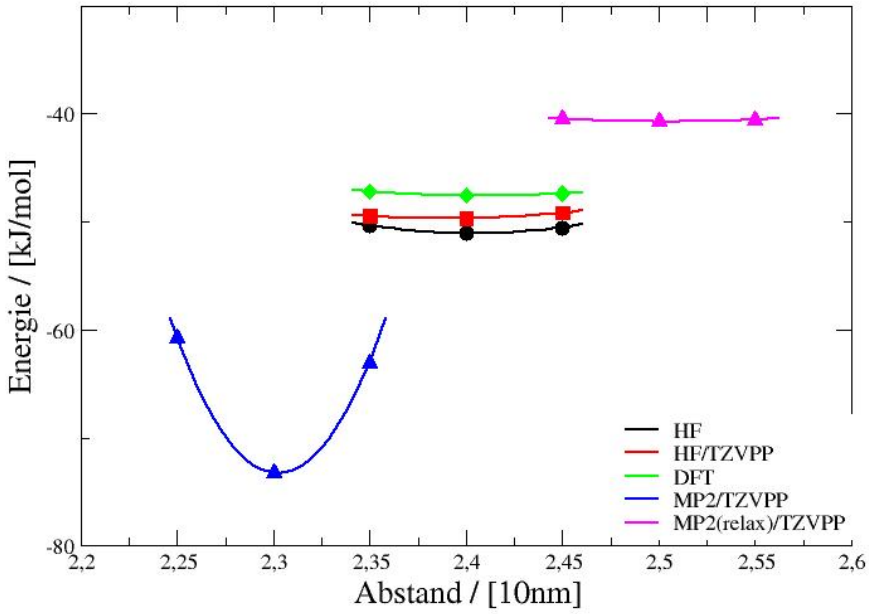


Abbildung 4.9: **Adsorptionskurven des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters für HF, DFT und MP2:** Die Benennung der Kurven erfolgt nach der verwendeten Methode. Die mit TZVPP bezeichneten Kurven beziehen sich auf den mit dieser Basis am Adsorptionszentrum und seinen nächsten Nachbarn erweiterten Basissatz. Der Term (relax) soll verdeutlichen, dass diese Kurve im Gegensatz zu den anderen die Werte für ein relaxiertes System wiederspiegelt.

wechselwirkenden Systems entspricht. Es liegt die Vermutung nahe, dass MP2 bei der Berechnung von nicht optimierten TiO_2-Clustern Probleme mit „ungesättigten“ Valenzen an den Clustergrenzen oder der nicht-relaxierten Oberfläche hat.
Die störungstheoretischen Untersuchungen der Bindungsenergie von CO mit MP2 auf einem analog aufgebauten, aber geometrieoptimierten $Ti_{40}O_{80}$-Cluster von Kunat *et al.* [38] ergaben, dass diese einen Wert ähnlich der zu Untersuchung mit DFT annimmt. Da das in Referenz [38] verwendete Modell ebenfalls das eines embedded-Cluster ist, unterstützen die Resultate von Anfang 2009 die Vermutung, dass MP2 Probleme mit der nichtrelaxierten Oberfläche hat.
Deshalb wird zusätzlich eine Adsorptionskurve auf MP2-Niveau für den aus Kapitel 4.2 „nachrelaxierten“ $Ti_{40}O_{80}$-Cluster bestimmt. Sie ist ebenfalls in Abbildung 4.9 gezeigt. Ihr Verlauf ist im Vergleich zu der Kurve des nichtrelaxierten Clusters sehr flach und entspricht dem Profil eines schwach wechselwirkenden Systems. Die Minimumsbestimmung ergibt eine Bindungsenergie von 40.7 kJ/mol für das N_2 auf der relaxierten TiO_2 (110)-Oberfläche. Der Energieunterschied zwischen dem relaxierten und nichtrelaxierten Cluster fällt somit auf MP2-Niveau mit mehr als 30 kJ/mol deutlich größer aus als unter HF[1].
Der experimentelle Wert für die Bindungsenergie von Stickstoff auf der (110) Titandioxidoberfläche beträgt circa 30 kJ/mol. Die mit HF berechnete Bindungsenergie weicht für den untersuchten $Ti_{40}O_{80}$-Cluster unter Verwendung des def-SV(P)-Basissatzes mit einer Bindungsenergie von 51.1 kJ/mol stark vom experimentellen Wert ab. Unter der Verwendung der mit dem TZVPP-Basissatzes erweiterten Basis kommt es zwar zu einer Annäherung beider Werte, da die Bindungsenergie um etwa 1.5 kJ/mol auf 49.7 kJ/mol abfällt. Trotzdem weicht die mit HF berechnete Bindungsenergie immer noch um circa 20 kJ/mol von dem reellen Wert ab. Dies entspricht einer Differenz von ungefähr 70%. Da die Vergrößerung des Basissatzes nur am Adsorptionszentrum und den benachbarten Atomen vorgenommen wurde, kann sich bei Untersuchungen mit einer Basisatzvergrößerung an vom Adsorptionszentrum weiter entfernten Atomen die Bindungsenergie im Vergleich zu dem System mit einem reinem SVP Basissatz stärker verändern.
Die mit DFT berechnete Bindungsenergie ist der experimentellen Bindungsenergie etwas ähnlicher. Mit 47.6 kJ/mol weicht sie ungefähr 18 kJ/mol vom experimentellen Wert ab. Auf Grund der fehlenden Bandlücke ist dieses Ergebnis jedoch kritisch zu betrachten.
Auf MP2-Niveau beträgt die Bindungsenergie für das nichtrelaxierte System 73.3 kJ/mol. Sie ist mehr als doppelt so groß wie die experimentell bestimmte Bindungsenergie. Da die

[1] siehe Kapitel 4.1

Bindungsenergie für den „nachrelaxierten“ mit 40.7 kJ/mol viel näher am experimentellen Wert liegt, steht fest, dass in einem nichtrelaxierten TiO_2-Cluster die Korrelationseffekte an der Oberfläche so groß sind, dass sie mit einem störungstheoretischen Ansatz nicht richtig beschrieben werden.
Die Auflistung der interpolierten Bindungsabstände ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Da DFT/PBE

Methode	Basis	Bindungsenergie/ [kJ/mol]	Bindungsabstand/ [Å]
HF	def-SV(P)	51.1	2.40
HF	def-SV(P);TZVPP	49.7	2.39
DFT	def-SV(P);PBE	47.6	2.41
MP2	def-SV(P);TZVPP	73.3	2.30
MP2(relax.)	def-SV(P);TZVPP	40.7	2.50
Exp.	–	28−30	–

Tabelle 4.1: **Vergleich der interpolierten Adsorptionsenergien und -abstände des N_2 für HF, DFT und MP2**: Die TZVPP-Basis wurde nur bei den dem Adsorptionszentrum benachbarten Atomen angewendet. Mit Ausnahme von MP2(relax.) sind alle Untersuchungen an der idealen nichtrelaxierten (110)-Oberfläche des TiO_2 durchgeführt worden.
Der experimentelle Wert (Exp.) stammt aus aus Referenz [5] stammt.

und MP2 für den nichtrelaxierten Cluster Probleme mit der Beschreibung der Bindungssituation haben und auf HF-Niveau nur eine Adsorptionskurve für den nichtrelaxierten Cluster bestimmt wurde, ist kein genauerer Vergleich möglich. Trotzdem liegen die Bindungsabstände für alle Methoden in der gleichen Größenordnung.
Zusammenfassend steht fest, dass MP2 die Bindungsenergie mit einem Unterschied von etwa 11 kJ/mol recht gut beschreibt. Das gilt aber nur für der relaxierten Cluster. Beim nichtrelaxierten System kommt es zu einer Überschätzung der experimentellen Bindungsenergie von mehr als 100%. In einem nichtrelaxierten Cluster sind die Korrelationseffekte so, groß, dass sie mit einer störungstheoretischen Methode nicht richtig beschrieben werden. HF und DFT haben diese Probleme nicht. Ihre Bindungsenergien weichen mit 49.7 kJ/mol (TZVPP) und 47.6 kJ/mol für den nichtrelaxierten Cluster um einiges weniger von dem experimentellen Ergebnis ab. DFT/PBE unterschätzt im TiO_2 die Bandlücke jedoch so stark, dass die mit ihr erhaltenen Ergebnisse kritisch hinterfragt werden müssen.

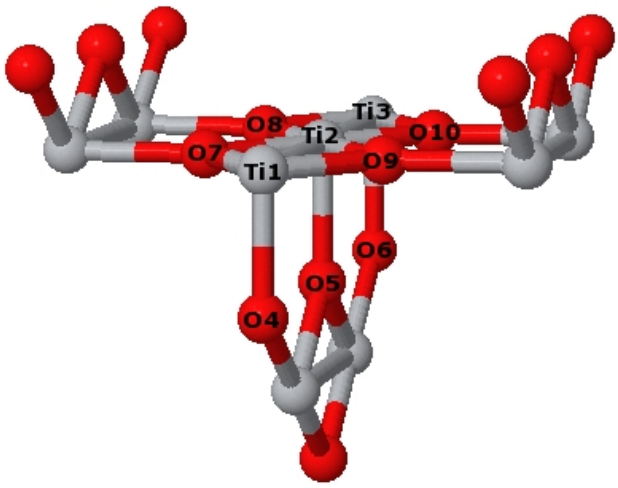


Abbildung 5.1: **Nomenklatur zur Beschreibung der Effekte der Geometrieoptimierung beim $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster:** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

5 Untersuchung der Adsorption von Wasserstoffperoxid

Insgesamt werden in dieser Arbeit 14 mögliche Anlagerungsstrukturen für das Wasserstoffperoxid an der defektfreien Oberfläche und eine Struktur, dessen Ausgangsstruktur einen Defekt aufweisen kann, untersucht. Dieser Defekt wird durch das Entfernen eines verbrückenden Sauerstoffes gebildet. Er ist der stabilste Defekt an der (110)-Oberfläche der Rutilstruktur des TiO_2 [39].

5.1 Untersuchungen auf Hartree-Fock-Niveau

Die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von H_2O_2 auf der (110)-Oberfläche mit HF wurden unter Verwendung des def-SV(P)-Basissatzes durchgeführt.
Um die Geometrieunterschiede besser beschreiben zu können, wird die in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 gezeigte Nomenklatur eingeführt. Da diese Abbildung nur die Atome des adsorbatfreien Clusters benennt, werden im Weiteren die Atome des Adsorbats wie folgend benannt: Die Sauerstoffe des H_2O_2 erhalten die Indizes I und II und die Wasserstoffe werden als HIII und HIV bezeichnet. Der kleinere Index steht bei den Sauerstoffen für das an die Oberfläche bindende Atom. In dem Fall, dass beide Sauerstoffe an die Oberfläche binden, wird der in der jeweiligen Abbildung weiter unten liegende Sauerstoff mit OI bezeichnet. Die Wasserstoffe sind nach ihrer Nähe zu OI benannt.

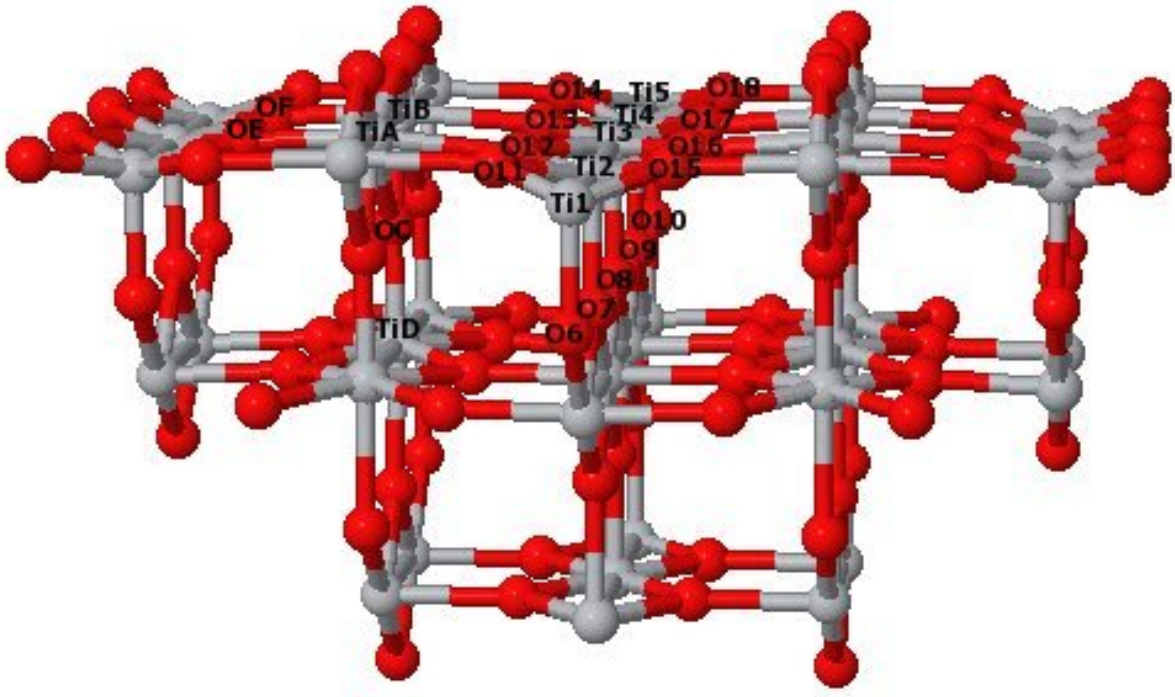


Abbildung 5.2: **Nomenklatur zur Beschreibung der Effekte der Geometrieoptimierung beim $Ti_{40}O_{80}$-Cluster:** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

5.1.1 Defektfreie Oberfläche

Ausgangspunkt für die ersten Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von Wasserstoffperoxid an der defektfreien Oberfläche sind die Anlagerungsstrukturen von Wasser [3,8,9,11–13] auf der Rutil (110)-Oberfläche. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen als Startstrukturen für den ersten Teil der Geometrieoptimierungen (siehe Abb. 5.3).
In diesen Startstrukturen entspricht die Geometrie des H_2O_2 der mit Hartree-Fock optimierten Gasphasenstruktur. Das bedeutet, dass die Wasserstoff-Sauerstoff Abstände 0.95 Å lang sind. Der Sauerstoff-Sauerstoff Abstand beträgt 1.38 Å. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Sauerstoff Winkel liegen bei 103°, der Diederwinkel beträgt 117°.
Es werden außerdem Anlagerungsgeometrien untersucht, bei welchen die Geometrie des Wasserstoffperoxids in der Gasphase nicht beachtet werden. Das heißt, es werden Startstrukturen verwendet, bei denen Bindungen zwischen den einzelnen Atomen des Wasserstoffperoxids gebrochen sind oder deren Winkel und Bindungslängen stark abgeändert sind. Alle Strukturen mit verzerrter Startgeometrie für das Adsorbat sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Einige von diesen Strukturen (N2, N3 und N5 bis N7) wurden entsprechend den Anlagerungsgeometrien aus der Arbeit von Tilocca *et al.* [40] angefertigt.

Untersuchungen am $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster

Als Voruntersuchung des Adsorptionsverhalten von H_2O_2 auf der Rutil (110)-Oberfläche des Titandioxid werden zunächst Strukturen auf dem vergleichsweise kleinen, nicht relaxierten $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster aus Referenz [4] untersucht. Die Ergebnisse dienen später als Startstrukturen für die Untersuchungen an dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster.
Der $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster (siehe Abb. 5.1) ist achtfach positiv geladen. Da aufgrund des verwendeten Formalismus nur eine ganzzahlige Anzahl von Elektronen beschrieben werden kann, wird als Ladung für die Einbettung +4.0 (Ti) und −2.0 (O) verwendet. Aufgrund der Größe des Cluster war es schnell möglich, erste Ergebnisse zu erhalten. In den Untersuchungen an diesem Cluster wird das zentrale Titanatom Ti2 und der darunter liegende Sauerstoff O5 relaxiert. Die gefundenen stabilen Strukturen sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Struktur F1 entsteht bei den Optimierungern der Strukturen 1, 3, 4 und N1. Ihre Bindungsenergie beträgt 337.3 kJ/mol. Der Bindungsabstand für die beiden Sauerstoffe der Peroxogruppe zu dem jeweils nächsten Titanatom, Ti1 bzw. Ti2, beträgt 2.4 Å für das Sauerstoffatom (OII) mit Wasserstoff und 1.9 Å für OI, das Sauerstoffatom ohne direkte Bindung zu einem Wasserstoff. Das verbleibende Wasserstoffatom (HIV) hat einen Abstand

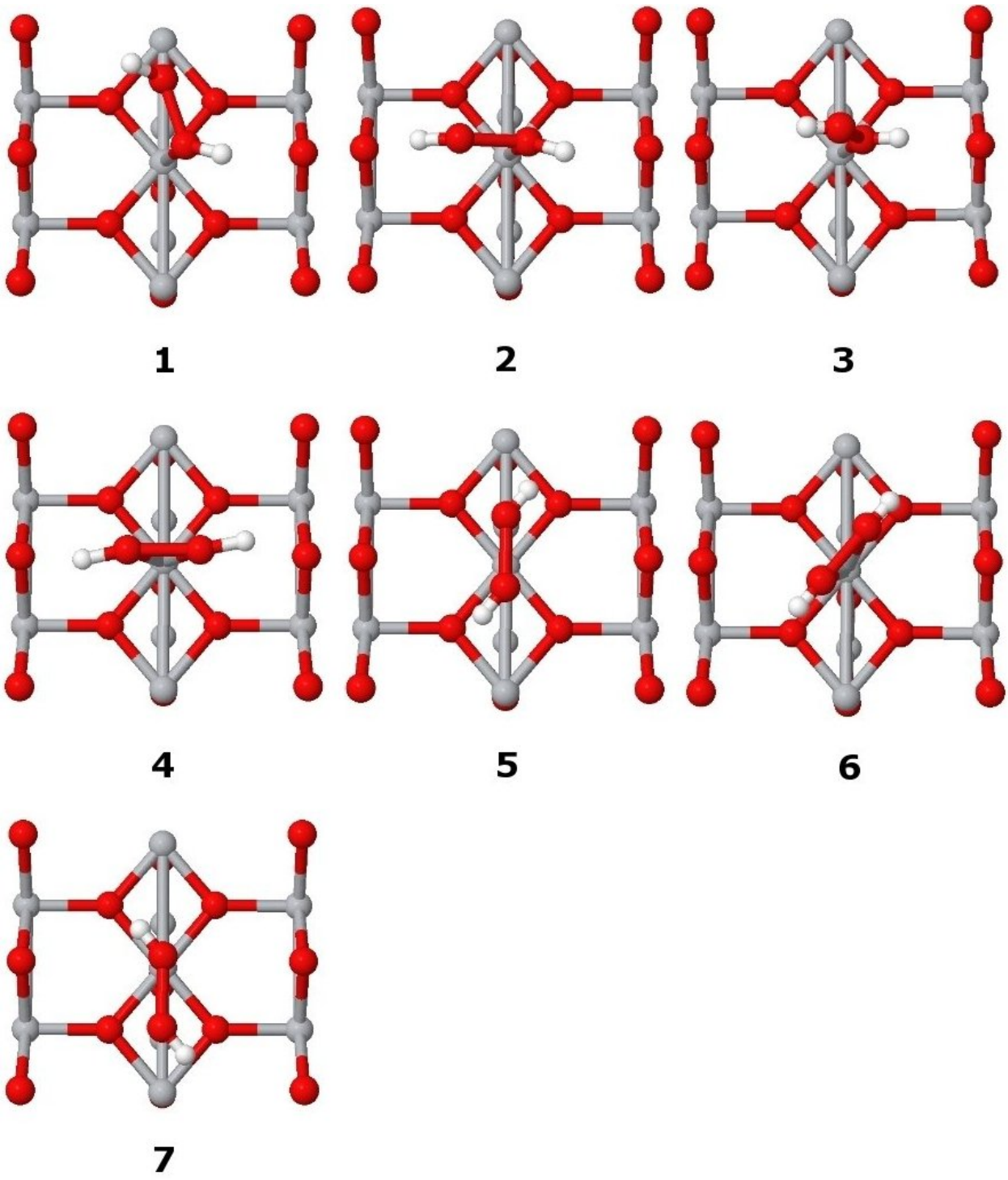


Abbildung 5.3: **Startstrukturen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von H_2O_2:** Die Geometrie des H_2O_2 entspricht der Gasphasenstruktur. Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot. Mit weiß sind die Wasserstoffe gekennzeichnet.

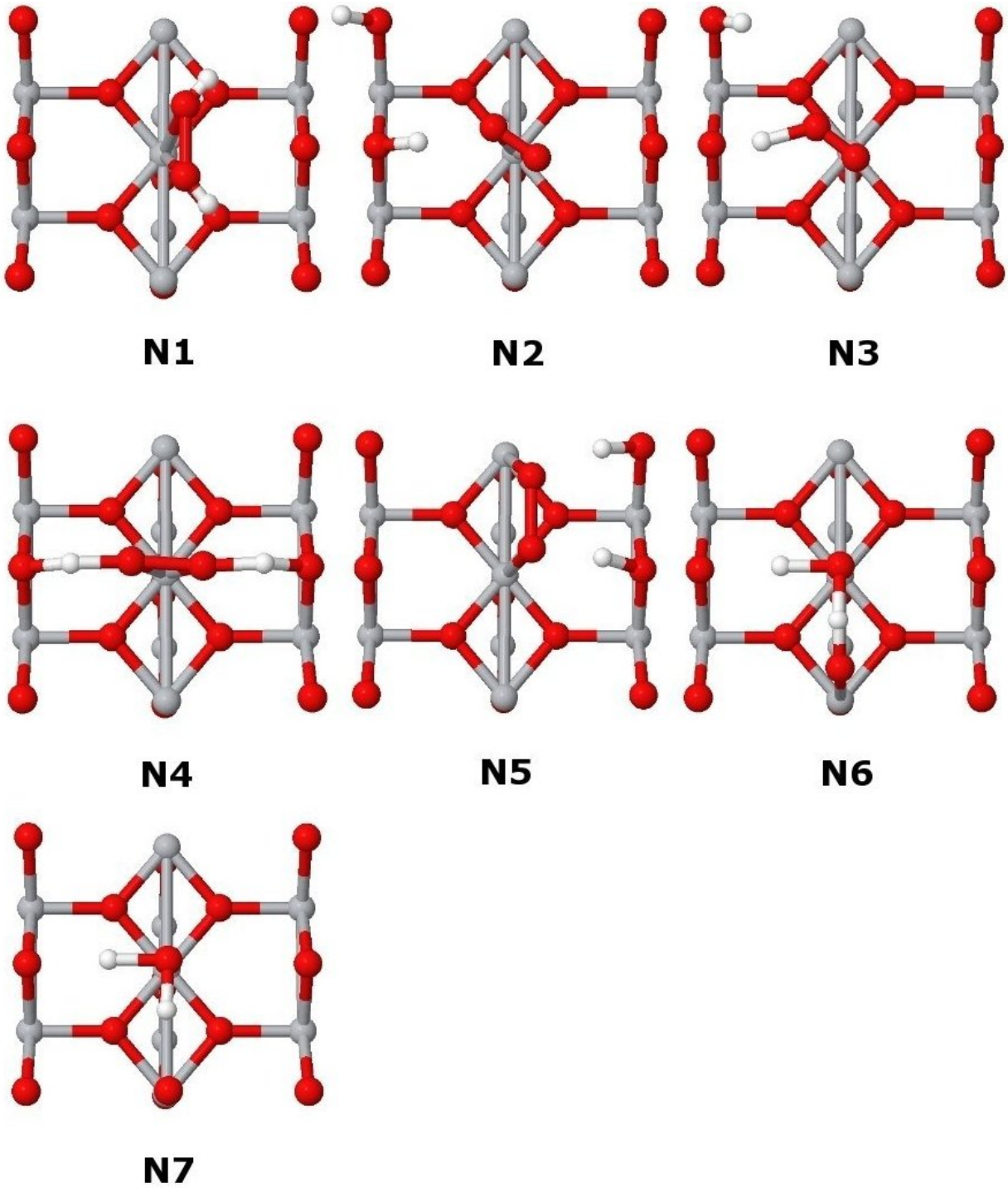


Abbildung 5.4: **Startstrukturen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von H_2O_2:** Die Geometrie des H_2O_2 ist verzerrt und die Bindungen sind teilweise gebrochen. Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot. Mit weiß sind die Wasserstoffe gekennzeichnet.

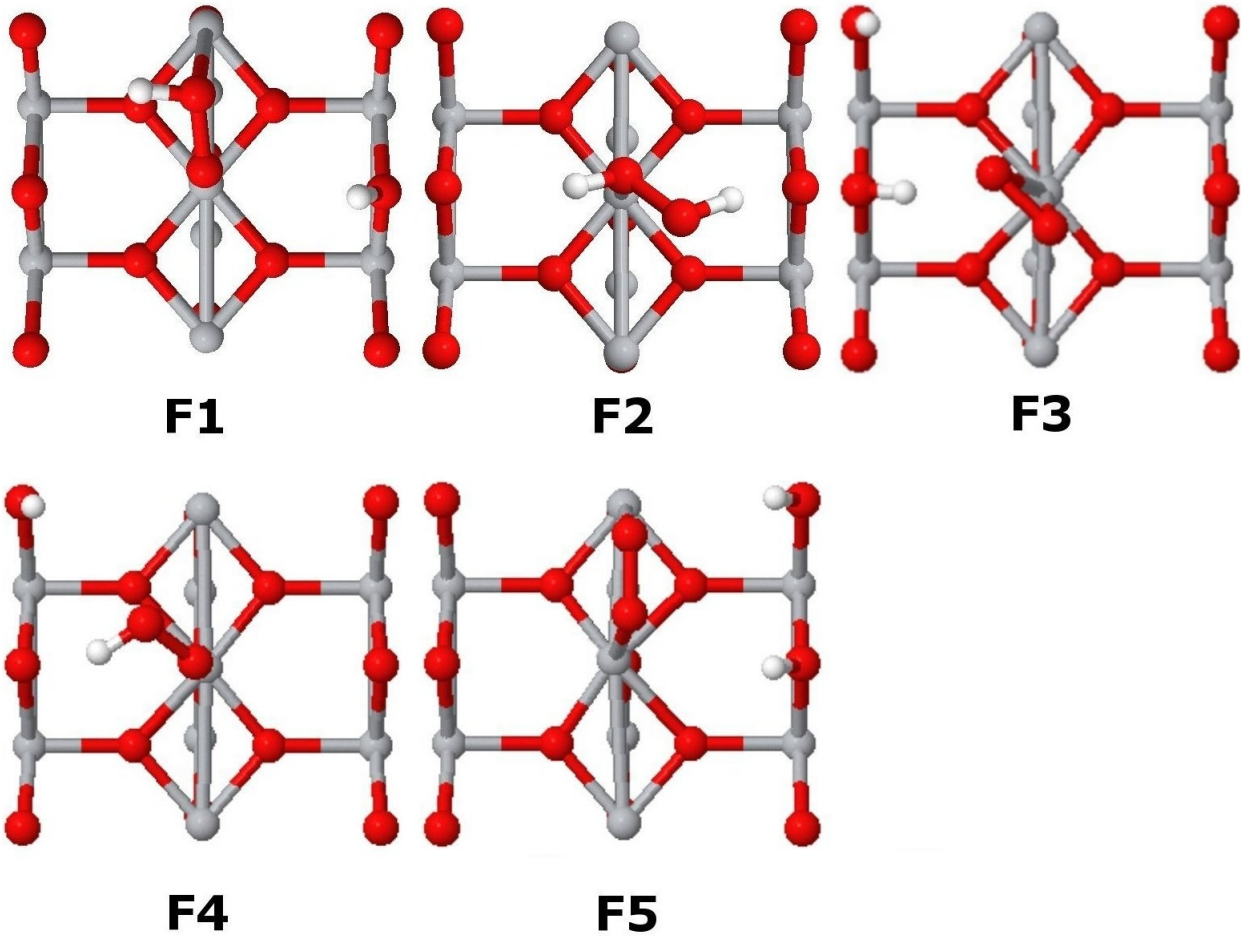


Abbildung 5.5: **Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf Hartree-Fock-Niveau mit dem $Ti_{90}O_{14}^{8+}$-Cluster und einer Punktladungseinbettung von +3.0 (Ti) und −1.5 (O):** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot. Mit weiß sind die Wasserstoffe gekennzeichnet.

von 1.0 Å zu seinem Bindungspartner.

Struktur F2 und deren symmetrie-äquivalente Strukturen entstehen aus Struktur 2, 5 und 6. Bei der Bildung dieser Struktur werden circa 223.6 kJ/mol frei. In Struktur F2 ist das H_2O_2 in einem Abstand von 2.1 Å mit OI an das zentrale Titanatom Ti2 gebunden. Das zentrale Titan Ti2 sowie der Sauerstoff O5 direkt unter dem zentralen Titan sind um 0.1 Å im Vergleich zur nichtrelaxierten Oberfläche abgesenkt.

Struktur F3 entsteht bei der Geometrieoptimierung von Struktur N2, wobei sich die Geometrie von Struktur N2 nur geringfügig verändert. Das zentrale Titanatom, wird um 0.4 Å angehoben, während O5 um 0.2 Å abgesenkt wird. Die Wasserstoffe sind von dem jeweiligen verbrückenden Sauerstoff 1.0 Å entfernt. Das zu den Wasserstoffen zeigende Sauerstoffatom der Peroxogruppe OII ist 1.9 Å von dem zentralen Titanatom entfernt und OI 1.8 Å. Die Bindungsenergie von Struktur F3 beträgt 171.8 kJ/mol.

Struktur F4 wird aus der Geometrieoptimierung von Struktur N3 erhalten. Der Bindungsabstand zum zentralen Titan Ti2 beträgt 1.8 Å. Ti3 ist um 0.1 Å im Vergleich zur nichtrelaxierten Oberfläche abgesenkt. Ti2 und O5 sind jeweils um 0.1 Å im Vergleich zur nicht relaxierten Oberfläche abgesenkt. Das zweite Wasserstoffatom HIV ist 1.0 Å von dem verbrückenden Sauerstoffatom, an welches es bindet, entfernt. Die Bindungsenergie für diese Struktur beträgt 291.6 kJ/mol.

Struktur F5 wird aus der Startgeometrie N5 gebildet. Sie besitzt eine Bindungsenergie von 242.1 kJ/mol. Der Abstand der Sauerstoffe OI und OII zu dem jeweiligen Titanatom beträgt 1.9 Å. Das zentrale Titanatom Ti2, an welches OI bindet, ist um 0.2 Å abgesenkt. Die Abstände von OI und OII zu ihren Bindungspartnern betragen 2.1 Å (OI-Ti2) und 2.0 Å (OII-Ti3). O5 ist um 0.2 Å abgesenkt. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungslängen betragen etwa 1.0 Å.
Tabelle 5.1 fasst zusammen, zu welchen Strukturen die einzelnen Geometrien konvergieren. Es zeigt sich, dass die Untersuchungen am Cluster mit neun Titanatomen sechs stabile Anlagerungsgeometrien für H_2O_2 liefern: F1, F2, F3, F4 und F5. Bei den Strukturen 7, N3, N5, N6 und N7 wandert das Wasserstoffperoxid ins Punktladungsfeld.
In diesem Vergleich ist Struktur F1 mit einer Energie von 337.3 kJ/mol die stabilste. Struktur F3 ist mit 171.8 kJ/mol die energetische ungünstigste Anlagerungsstruktur für den $Ti_9O_{14}^{8+}$-

Adsorptions-struktur	Startgeo-metrie	Bindungsenergie/ [kJ/mol]
F1	1,3,4	337.3
F2	2,5,6	223.6
F3	N1	171.8
F4	N2	291.6
F5	N4	242.1

Tabelle 5.1: **Ergebnisse der Geometrieoptimierung auf HF-Niveau zur Bestimmung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 auf dem $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster:** Sie basieren auf den Ladungen +4.0 (Ti) und −2.0 (O) für die Einbettung

Cluster. Für Struktur F5 ergibt die Geometrieoptimierung, dass sie mit 242.1 kJ/mol nach Struktur F4 mit 291.6 kJ/mol die dritt stabilste Anlagerungsstruktur ist. Mit 223.6 kJ/mol ist F2 die zweit ungünstigste Struktur. Trotzdem liegt sie im Mittel des durch alle Strukturen aufgespannten Energiebereichs.

Untersuchungen am $Ti_{40}O_{80}$-Cluster

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Berechnung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 mit einem realistischeren Modell. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist der aus 120 Atomen bestehenden $Ti_{40}O_{80}$-Cluster eine gute Wahl für eine solche Untersuchung. Als Basis wird das in Abbildung 5.2 gezeigte relaxierte $Ti_{40}O_{80}$-Clustermodell mit einer Ladung von +3.0 (Ti) und −1.5 (O) für die Einbettung gewählt. Die in Kapitel 4.2 relaxierten Atome der von Kowalski und Meyer optimierten Struktur, d.h. alle Atome, die nicht ein ECP als nächsten Nachbarn besitzen, werden zusammen mit den Atomen der Peroxogruppe im Rahmen dieser Untersuchung erneut optimiert. Die im vorherigen Abschnitt gefundenen Strukturen werden hierzu auf den relaxierten $Ti_{40}O_{80}$-Cluster aufgebracht. Bei den Strukturen 7, N3, N5, N6 und N7 wandert das Wasserstoffperoxid auf dem $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster ins Punktladungsfeld. Diese Anlagerungsgeometrien werden nun direkt auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster untersucht. Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen.

Für die Struktur F1 ergibt sich eine Bindungsenergie von 206.4 kJ/mol. Dies ist ein Unterschied von mehr als 100 kJ/mol zum $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster.
Der Bindungsabstand von OI zu Ti2 beträgt 1.8 Å, von OII zu Ti3 2.5 Å. Das ist ein Unterschied von −0.1 Å und +0.6 Å im Vergleich zum $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster. Der Abstand der

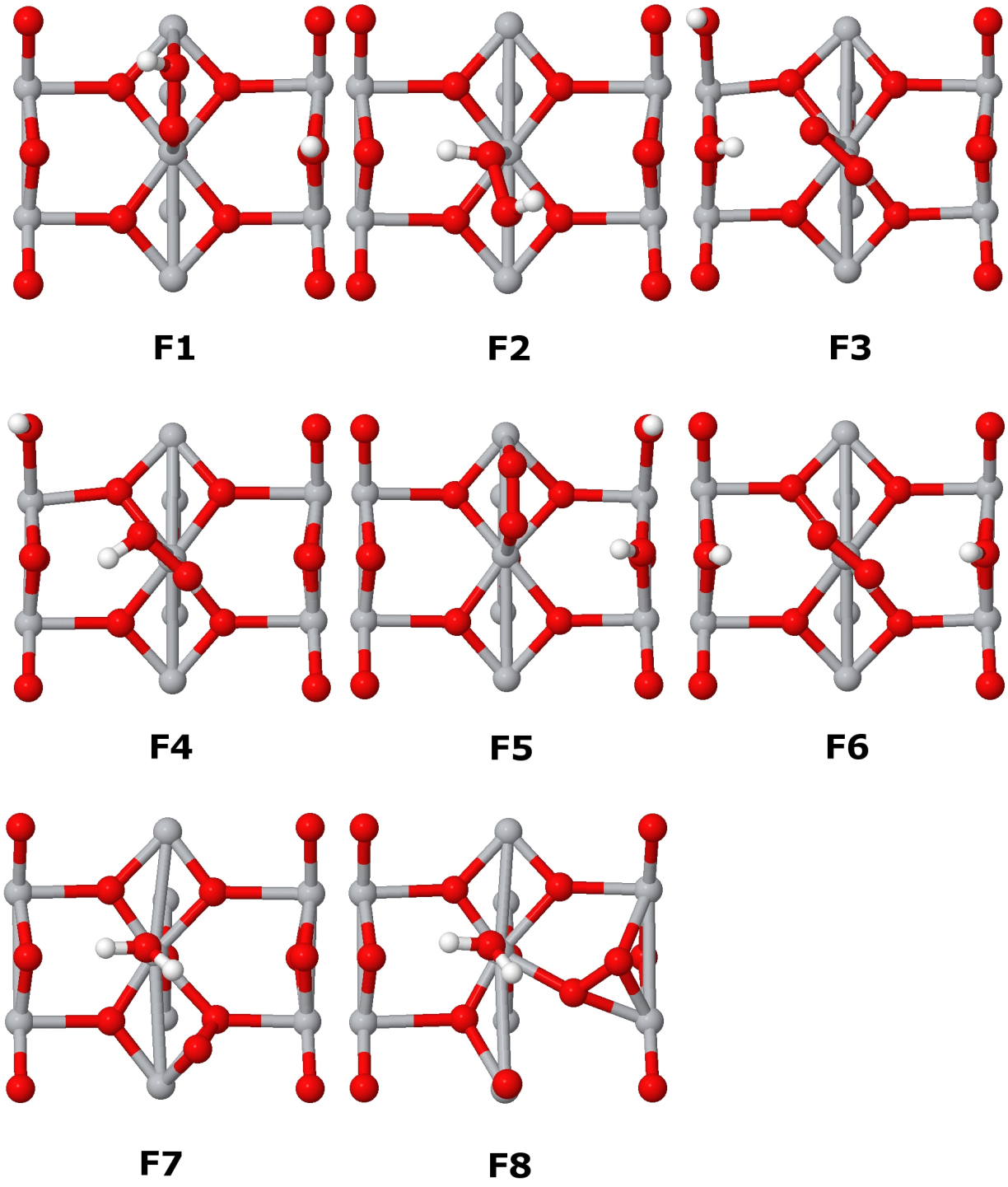


Abbildung 5.6: **Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf Hartree-Fock-Niveau mit dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster und einer Punktladungseinbettung von +3.0 (Ti) und −1.5 (O):** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot. Mit weiß sind die Wasserstoffe gekennzeichnet.

Peroxo-Sauerstoffe entspricht dem Abstand des H_2O_2 in der Gasphase. HIII ist in einem Abstand von 1.0 Å an OII gebunden. Der Winkel von HIV zu OI beträgt 105°. Mit dem verbrückenden Sauerstoff spannen HIII und OII einen Winkel von 131° auf. Der zweite Wasserstoff HIV ist ebenfalls 1.0 Å von seinem Bindungspartner entfernt. Mit diesem spannt HIV einen Winkel von 126° zu OI auf. Das zentrale Titanatom Ti3 ist um 0.3 Å im Vergleich zu seinen Analogen abgesenkt.

Die Struktur F2 besitzt im Gegensatz zu den Untersuchungen am Cluster mit neun Titanatomen eine Bindungsenergie von 170.6 kJ/mol. Das ist ein Unterschied von mehr als 50 kJ/mol.
Struktur F2 wird aus der für den $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster optimierten F2-Geometrie und der Struktur 7 erhalten. Im Vergleich zum kleinen Cluster hat sich die Geometrie von Struktur F2 nur geringfügig geändert. Die Abstände und Winkel für das H_2O_2-Molekül entsprechen fast alle denen eines Moleküls in der Gasphase. Einzig der Diederwinkel ist etwas größer. Er beträgt etwa 110°.
Der Bindungsabstand zwischen Adsorbat und zentralen Titanatom beträgt 2.2 Å und ist damit nur 0.1 Å länger als im $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster. OI steht nicht direkt senkrecht über dem zentralen Titan, sondern ist um 0.3 Å in Richtung des verbrückenden Sauerstoffs verkippt. Die Lage der „beweglichen“ fünffach koordinierten Titanatome entspricht der Position der „festgehaltenen“. Der zweite Sauerstoff der Peroxogruppe OII ist um 1.3 Å aus der Ebene der Titan-Titan-Bindungen (Ti1-Ti2-Ti3) gedreht.

Die Geometrie von Struktur F3 ändert sich im Vergleich zu den Ergebnissen für den $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster bei der Geometrieoptimierung auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster nur wenig. Mit 126.1 kJ/mol ist die Bindungsenergie von F3 circa 50 kJ/mol geringer als im $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster.
Die Wasserstoffatome sind jeweils 1.0 Å von dem Sauerstoff, an das sie gebunden sind, entfernt. Das Wasserstoffatom HIII, das näher an der Peroxogruppe liegt, ist um circa 41° auf sie zu gekippt. Der Abstand der Peroxo-Sauerstoffatome zum zentralen Titanatom Ti3 beträgt 1.8 Å und die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung ist 1.4 Å lang. Wie auch auf dem kleinen Cluster ist das zentrale Titanatom Ti3 im Vergleich zu seinen Nachbar Titanatomen stark angehoben. Ti3 liegt 0.8 Å höher als die festgehaltenen Atome der Oberfläche. O8 ist ebenfalls angehoben, jedoch nur um 0.1 Å.

Für Struktur F4 wird eine Bindungsenergie erhalten, welche etwa halb so groß wie für den

$Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster ist. Sie beträgt 153.2 kJ/mol. Wie bei Struktur F3, ist auch in F4 das zentrale Titanatom Ti3 stark angehoben. In diesem Fall um 0.6 Å. Sein Abstand zum darunter liegenden Sauerstoff O8 beträgt 2.7 Å. Dieses darunter liegende Sauerstoffatom O8 ist um 0.1 Å abgesenkt.
Die Abstände zwischen dem zentralen Titanatom Ti3 und der Sauerstoffatome der Peroxogruppe betragen, wie im $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster, 1.8 Å (OI) und 2.2 Å (OII). In der Peroxogruppe entsprechen die Bindungslängen und Winkel denen in der Gasphase. Sie liegt, wie die Peroxogruppe der Struktur F3, im annähernd 45° Winkel zur Achse der Titanatome. Der Wasserstoff HIII der Peroxogruppe spannt mit dem nächstliegenden verbrückenden Sauerstoff einen 108° Winkel auf. Das zweite Wasserstoffatom HIV ist 1.0 Å von dem verbrückenden Sauerstoffatom, an das es bindet, entfernt. Im Gegensatz zu seiner Geometrie auf dem Cluster mit neun Titanatomen ist HIV minimal von der Peroxogruppe, um etwa 10°, weg gekippt.

Bei Struktur F5 beeinflusst das Verkippen der mittleren verbrückenden Sauerstoffe die Adsorptionsgeometrie. Nur das Wasserstoffatom HIII auf dem mittleren verbrückenden Sauerstoff ist zur Peroxogruppe zusätzlich zu dem Winkel von 8° des mittleren verbrückenden Sauerstoff um 32° zur Peroxogruppe geneigt. HIV steht senkrecht zur Reihe der verbrückenden Sauerstoffe. Trotzdem haben beide Wasserstoffatome einen Abstand von etwa 1.0 Å zu ihren Bindungspartnern. Die Atome der Peroxogruppe liegen parallel über der Reihe der Titanatome, so dass beide Sauerstoffatome einen Abstand von 1.9 Å zum jeweils nächsten Titan haben. Die Titanatome Ti3 und Ti4, an welche die Peroxogruppe bindet, nähern sich um circa 0.1 Å an, so dass der Winkel zu den direkt unter ihnen liegenden Atomen O8 und O9 um 3°-5° verzerrt wird. Sie sind beide im Vergleich zu ihren Analogen um 0.3 Å angehoben.
Die Bindungsenergie von Struktur F5 beträgt 134.2 kJ/mol. Sie ist damit 100 kJ/mol geringer als in dem Cluster mit nur neun Titanatomen.

Struktur F6 ist eine der Strukturen, die bei den Untersuchungen am $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster nicht gefunden wurde. Sie wird aus Struktur N4 gebildet. Die Bindungsenergie von Struktur F6 liegt bei 186.1 kJ/mol.
Struktur F6 ist fast symmetrisch. Wie in allen Strukturen, bei denen beide Sauerstoffatome der Peroxogruppe an das zentrale Titanatom Ti3 gebunden sind, wird Ti3 in Struktur F6 angehoben. Es liegt 0.7 Å höher als die ihm benachbarten Titanatome. O8 ist um 0.1 Å abgesenkt. Die Bindungsabstände der Peroxo-Sauerstoffatome zum zentralen Titanatom Ti3

betragen 1.8 Å. Die Wasserstoffatome HIII und HIV haben einen Abstand von 1.0 Å zu ihren Bindungspartner. Sie liegen fast auf einer Höhe mit den Sauerstoffen der Peroxogruppe, zu welchen sie 42° (HIII) bzw. 44° (HIV) hingeneigt sind. Die verbrückenden Sauerstoffe sind um 5° weniger als in der adsorbatfreien Struktur geneigt. Sie sind damit um 3° zur Ebene der restlichen verbrückenden Sauerstoffe verkippt.

Eine Besonderheit von Struktur F7 ist, dass sie aus der Startgeometrie ohne Peroxogruppe (N6) gebildet wird. Struktur F7 besitzt einerseits eine auf dem zentralen Titanatom Ti3 adsorbierte Wassereinheit und andererseits ein Sauerstoffatom OII, welches zusammen mit einem Sauerstoffatom aus der Oberfläche (O16) eine Peroxogruppe bildet. Die Wassereinheit hat eine Anordnung, die dem Aufbau der Atome in der Gasphasengeometrie entspricht, und ist 2.1 Å von dem zentralen Titanatom entfernt. Das dem verbrückenden Sauerstoff zugewandte Wasserstoffatom HIV bildet zusammen mit diesem und dem zentralen Titanatome Ti3 eine Ebene, die senkrecht zu der durch die regulären Titan-Titan-Bindungen aufgespannten Ebene (Ti1-Ti2-Ti3) ist. Aufgrund der benachbarten Peroxogruppe ist das zentrale Titanatom Ti3 um 0.3 Å aus dieser Ebene hinaus in Richtung auf das verbrückende Sauerstoffatom und von der Peroxogruppe weg verschoben. Das Sauerstoffatom der Peroxogruppe O16 aus der Oberfläche behält seine Position weitestgehend bei. Der Abstand zum zweiten Sauerstoff OI der Peroxogruppe beträgt 1.4 Å. Die Atome der Peroxogruppe spannen mit dem Titanatom Ti2, an welches sie gebunden sind, einen Winkel von 43° auf. Ti2 liegt dabei in der Mitte. Der Abstand des Typ b-Abstand[2] dieses Titans zu OI beträgt 2.0 Å. Die Bindungsenergie von Struktur F7 beträgt 119.1 kJ/mol.

Struktur F8 ist ähnlich zu Struktur F7 aufgebaut. Sie besitzt ebenfalls eine freie Wassergruppe, deren Anlagerungsgeometrie und -abstand zu der aus F7 praktisch identisch ist. Die Peroxogruppe wird jedoch komplett aus den Sauerstoffen der Ebene gebildet, da das zweite an die Oberfläche angelagerte Sauerstoffatom OI aufgerichtet bleibt. OI ist lediglich um 10° zur Peroxogruppe geneigt. Das Titanatom, an welches OI mit einem Abstand von 1.6 Å bindet, ist dadurch um 1.0 Å angehoben. Der Typ a-Abstand[3] zu dem Sauerstoff O7 unterhalb von Ti2 wird auf 2.9 Å gestreckt. Aufgrund des Anhebens des Titans Ti2 wird die Bindung zwischen Ti2 und O16 gespalten. O16 wird auf das mittlere verbrückende Sauerstoffatom hingezogen. Auf diese Weise entsteht die Peroxogruppe. Der Abstand des Oberflächen-Sauerstoffs O16 zum zentralen Titanatom Ti3 bleibt mit 2.0 Å nahezu konstant,

[2]siehe Abb. 1.1
[3]siehe Abb. 1.1

während der Bindungsabstand zu seinem anderen, ursprünglichen, über Bindungstyp b gebundenen Bindungspartner Ti2 mit 2.7 Å stark ansteigt. Der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffen der Peroxogruppe beträgt 1.4 Å. In dieser Geometrie ist das verbrückende Sauerstoffatom um 0.8 Å zur Mitte des Cluster und zusätzlich noch einmal 0.1 Å auf das zweite Sauerstoffatom der Peroxogruppe hin geneigt.
Die Bildung von Struktur F8 ist mit einer Bindungsenergie von −42.4 kJ/mol endotherm.

Endstruktur	Ausgangsstruktur	Bindungsenergie/ [kJ/mol]
F1	F1	206.4
F2	F2,N10	170.6
F3	F3	126.1
F4	F4	154.2
F5	F5	134.2
F6	N4	186.1
F7	N6	119.1
F8	N7	−42.4

Tabelle 5.2: **Ergebnisse der Geometrieoptimierung auf HF-Niveau zur Bestimmung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster:** Sie basieren auf den Ladungen +3.0 (Ti) und −1.5 (O) für die Einbettung

Insgesamt ist festzustellen, dass die Bindungsenergien aller, schon auf dem $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster untersuchten Strukturen, auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster deutlich abnehmen. Die energetischen Unterschiede betragen bis zu 150 kJ/mol. Ein Beispiel dafür ist die energetisch günstigste Struktur F1. Im Cluster mit neun Titanatomen beträgt die Bindungsenergie 337.3 kJ/mol, während sie sich im $Ti_{40}O_{80}$-Cluster auf 206.4 kJ/mol beläuft. Ein Grund für diese großen Energieunterschiede ist der Aufbau der Cluster:
Erstens sind die Cluster unterschiedlich geladen. Während der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster neutral ist, ist der Ti_9O_{14}-Cluster achtfach positiv geladen. Aufgrund dieser Ladung können bei dem kleineren Cluster nicht wie im $Ti_{40}O_{80}$-Cluster für die Einbettung die Ladungen von +3.0 für Titan und −1.5 für Sauerstoff verwendet werden. Eine solche Ladungszuordnung würde zu gebrochenzahligen Anzahl von Elektronen im Quantensystem führen. Stattdessen werden beim $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster die Ladungen von +4.0 für Titan und −2.0 für Sauerstoff verwendet. Wie in Kaptitel 4.1 beschrieben wurde, hat ein solcher Ladungsunterschied starke Auswirkungen auf die Bindungsenergie.

Zweitens besitzen die beiden Cluster eine unterschiedliche Anzahl an Atomen und sind folglich unterschiedlich groß. In Kapitel 4.1 wurde verdeutlicht, dass bei der Adsorption von N_2 auf der Oberfläche der Größenunterschied zwischen einem Cluster mit neun Titanatomen und einem mit 40 Titanatomen zur Berechnung der Bindungsenergie nur eine geringe Rolle spielt. H_2O_2 ist jedoch ein größeres Molekül als N_2 und somit den Enden des Cluster näher. Außerdem bindet es gleichzeitig an mehrere Atome. Die Größe des Clusters spielt beim H_2O_2 demnach eine wichtigere Rolle für die Berechnungen der Bindungsenergie, als das bei der Adsorption von Stickstoff der Fall ist.
Drittens ist es für die Bestimmung der Bindungsenergie, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, wichtig, dass die Relaxation mit berücksichtigt wird. Von den beiden Clustern ist aber nur der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster relaxiert.

Die strukturellen Änderungen zwischen den Adsorptiongeometrien auf dem $Ti_9O_{14}^{8+}$- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster fallen im Vergleich zu den energetischen Differenzen gering aus. Einzig Struktur F2 weist eine etwas andere Adsorptionsgeometrie für das H_2O_2-Molekül auf dem $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster im Vergleich zu $Ti_{40}O_{80}$-Cluster auf. Das H_2O_2 ist auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster tendenziell stärker zentriert als auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster.
Da es bei einer Vergrößerung der Cluster zu keinen größeren strukturellen Änderungen der Adsorptionsgeometrien kommt, kann ein kleineres System zum Finden von Anlagerungsstrukturen als eine gute erste Näherung verwendet werden. Um die Gesamtheit aller möglichen Strukturen zu erfassen, müssen zusätzlich Untersuchungen an dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster durchgeführt werden.
Im energetischen Vergleich liegt Struktur F1 mit 206.4 kJ/mol um etwa 20 kJ/mol höher als Struktur F6, welche mit einer Bindungsenergie von 186.1 kJ/mol die zweitgünstigste Struktur ist. Struktur F2 nimmt mit 170.6 kJ/mol Platz drei unter den energetisch günstigsten Strukturen ein. Die Strukturen F3 bis F5 liegen mit 126.1 kJ/mol, 154.2 kJ/mol und 134.2 kJ/mol als Bindungsenergie im Mittel aller gefunden Strukturen. Struktur F7 ist mit 119.1kJ/mol auch noch eine recht stabile Struktur. Ganz im Gegensatz zu Struktur F8, deren Bildung mit einer Bindungsenergie von -42.4 kJ/molendotherm ist. Der Unterschied zwischen den gefundenen Geometrien beträgt somit fast 250 kJ/mol. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse zu den Optimierungen am $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ist in Tabelle 5.2 dargelegt.

5.1.2 Defekt behaftete Oberfläche

Zusätzlich zu den anderen Strukturen aus Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 wird eine weitere mögliche Anlagerungsstruktur untersucht. Sie wird im Weiteren als Struktur D1 bezeichnet. Im Unterschied zu den anderen Strukturen ist hier die Peroxogruppe an einer verbrückenden Einheit platziert. Zusätzlich fehlen ihr die Wasserstoffe des Wasserstoffperoxids. Außerdem kann sie je nachdem ob ein Sauerstoffatom oder ein zweifach negativ geladenes Sauerstoffanion aus der Oberfläche entfernt wurde, zweifach negativ geladen oder neutral vorkommen, und sich so in der Geometrie unterscheiden.
Desweiteren kann die Adsorption an einer geladenen oder ungeladenen Fehlstelle in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffe an der Oberfläche gebildet werden. Folglich gibt es mehrere Bildungsmöglichkeiten für diese Struktur. Diese Fehlstelle ist die einzige in dieser Arbeit untersuchte Defektstelle. Die Benutzung der Begriffe Fehl- und Defektstelle wird im Weiteren daher gleichbedeutend verwendet.
Eine Auswahl von Möglichkeiten die Struktur an einer Defektstelle unter Adsorption von H_2O_2 zu bilden, ist gegeben durch die Reaktionswege

a) $\mathbf{Defekt^{+2} + H_2O_2 + 2\ H_2O_2 \leftrightarrows D1 + 2\ H_3O^+}$

und

b) $\mathbf{Defekt + H_2O_2 + 2\ cfH2O2 \leftrightarrows D1^{-2} + 2\ H_3O^+}$

Für beide Ladungen weist die Defektstruktur, welche in Abbildung 5.7 gezeigt ist, wenig Abweichungen zur idealen Oberfläche auf. Einzig die Atome in der nächsten Umgebung des Sauerstoffdefekts sind strukturell anders positioniert. Da die Adsorptionsstelle bei dieser Struktur nicht zentral auf dem Cluster, sondern etwas abseits vom Mittelpunkt liegt, würden bei einem System mit nur neun Titanatomen die Randeffekte zu stark ausgeprägt sein und das Ergebnis verfälschen. Deshalb wird diese Struktur nur am $Ti_{40}O_{80}$-Cluster untersucht. Zur Beschreibung der Geometrieänderungen des Defektes, aufgrund seiner Ladung im Vergleich zum defektfreien Cluster, wird die in Abbildung 5.2 eingeführte Nomenklatur verwendet. Diese Nomenklatur wird ebenfalls für die Adsorptionsgeometrien verwendet. Zusätzlich werden die Indizes I und II für die Sauerstoffe der Peroxogruppe eingeführt. OI liegt hierbei immer näher an der Unterkante der Abbildung.
Bei einer Ladung von +2 wird der Abstand zwischen TiA und TiB von 3.0 Å um 0.3 Å

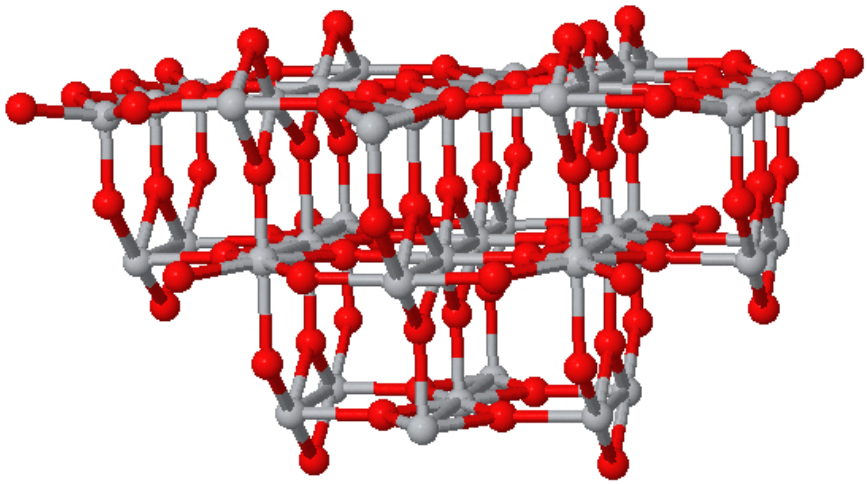


Abbildung 5.7: **Defektstruktur und Ausgangsstruktur zur Bildung von D1:** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot.

gestreckt, während er im neutralen Cluster um 0.1 Å gestaucht wird. Dies wird durch den zu Teil ionischen Charakter von Titan und Sauerstoff im Titandioxid verursacht. Die Titanatome sind positiv geladen. Bei einer Entfernung eines Sauerstoffes als zweifach negatives Anion „wandern“ sie in Richtung der anderen verbrückenden Sauerstoffe, welche negativ geladen sind, da dort die Elektronendichte höher ist. Wenn die Elektronen, wie im neutralen Cluster, zurück gelassen werden, ist die „Anziehung“ der Elektronendichte zwischen TiA und TiB höher, da kein Kern vorhanden ist, der die Elektronen abschirmt. TiA und TiB nähern sich an.
Während TiA und TiB im neutralen Cluster senkrecht zur Oberfläche nicht von den Ausgangspositionen abweichen, sinken sie im geladenen Cluster um 0.2 Å im Vergleich zu seinen festgehaltenen Analogen zusätzlich ab und liegen um 0.2 Å tiefer als die festgehaltenen Sauerstoffe der Oberfläche.
Auch in den Lagen unterhalb der Oberfläche kommt es bei der zweifach positiv geladenen Defektstruktur zu Geometrieänderungen unterhalb der Fehlstelle: Das Sauerstoffatom OC unter der Defektstelle wird um 0.3 Å angehoben, wodurch der Abstand zwischen ihm und TiA bzw. TiB circa 0.2 Å kürzer wird. Der Abstand von OC zu TiD ändert sich im Vergleich zur defektfreien Struktur nur geringfügig. Im geladenen Cluster sinkt TiD um etwa 0.1 Å ab. Der Abstand zwischen TiD und OC beträgt damit ungefähr 2.2 Å für das geladene System. Im neutralen Cluster beträgt er 1.8 Å und ist damit annähernd so groß wie in der defektfreien Struktur.
Die Lage der Sauerstoff- und Titanatome in der Oberfläche (Ti1 – O18) ist bei dem neutralen sowie dem geladenen Defekt nahezu identisch zu der Positionierung im Ausgangscluster. Zum Beispiel liegt der Abstand zwischen Ti4 und O7 bei 2.1 Å für die zweifach positiv geladene Struktur und bei 2.2 Å für die neutrale. Im Ausgangscluster beträgt er 2.0 Å.
Bei Betrachtung der optimierten Adsorptionsgeometrien (siehe Abb. 5.8) in der neutralen und der zweifach negativ geladenen Form werden deutliche Unterschiede im Aufbau der Adsorptionsgeometrien sichtbar. Während die neutrale Struktur D1 im Grunde die Defektstruktur mit einer eingefügten Peroxogruppe ist, entspricht Struktur $D1^{-2}$ einer defektfreien Struktur, an der ein Sauerstoffanion adsorbiert wurde. Die Unterschiede zum mittleren verbrückenden Sauerstoff der defektfreien Struktur sind in Struktur $D1^{-2}$ gering. Es kommt lediglich zu einer Verschiebung von OI im Vergleich zu den verbrückenden Sauerstoffen in einer defektfreien Struktur um 0.1 Å innerhalb der Titan-Titan-Achse von OII. Die Verkippung auf das gegenüberliegende Sauerstoffatom ist identisch zu defektfreien Cluster. OI und OII haben einen Abstand von 1.36 Å zueinander. Dies entspricht dem Sauerstoff-Sauerstoff-

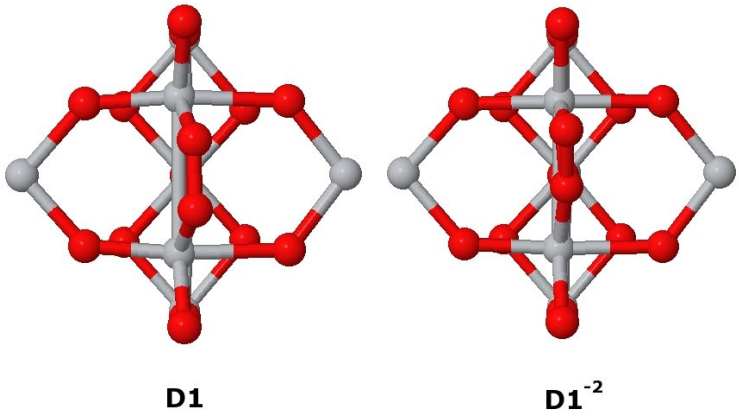


Abbildung 5.8: **Aufbaumöglichkeiten der D1-Struktur je nach Ladung**

Abstand im freien Wasserstoffperoxid auf HF/SV(P)-Niveau. OII spannt zusammen mit den beiden Titanatomen an der Defektstelle einen Winkel von 70° auf, wobei OII den Scheitel bildet. Der Abstand der Titanatome von der Defektstelle entspricht mit 3.0 Å dem Abstand in einer defektfreien Struktur. Das Sauerstoffatom unterhalb der ehemaligen Defektstelle weicht von seiner ursprünglichen Position ebenfalls nur minimal ab.
In der neutralen Anlagerungsstruktur ist der Abstand zwischen den beiden adsorbierten Sauerstoffen mit etwa 1.3 Å etwas geringer als im geladenen Cluster. Der Abstand zu den Titanatomen der ehemaligen Defektstelle beträgt 1.8 Å. Er ist damit genau so groß wie im defektfreien Cluster. Die Atome der Peroxogruppe sind wie im defektfreien Cluster um 0.1 Å zur Mitte des Clusters verkippt. Der Abstand zwischen TiA und TiB beträgt 3.1 Å und ist damit um 0.1 Å gestreckt. Die Positionierung der restlichen Atome bleibt weitestgehend erhalten.
Zusätzlich zu der Bindung an einer Fehlstelle gibt es Möglichkeiten Struktur D1 an der defektfreien Oberfläche zu bilden. Eine Möglichkeit die neutrale Form zu bilden wird durch den Reaktionsweg

c) $\mathbf{Rutil + H_2O_2 \leftrightarrows D1 + H_2O}$

beschrieben.
Desweiteren kann Struktur D1 durch Reaktion der Fehlstelle mit anderen Molekülen als H_2O_2 erhalten werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Reaktionswege, die kein Wasserstoffperoxid als Edukt enthalten nicht weiter verfolgt. Als ein Beispiel soll hier anschaulichkeitshalber Reaktionsweg

d) $\mathbf{Defekt + O_2 \leftrightarrows D1}$

genannt werden. Diese Inserstion von Sauerstoff in die Fehlstelle entspricht der Bindung von O_2 an der Defektstelle.

Die energetische Betrachtung der exemplarischen Reaktionspfade a bis d aus Tabelle 5.3

Bildungs-weg	Reaktionsenergie/ [kJ/mol]
D1(a)	−374.7
D1(b)	330.2
D1(c)	217.7
D1(d)	−74.8

Tabelle 5.3: **Ergebnisse der Geometrieoptimierung von D1-Derivaten:** Eine Auflistung der Reaktionsenergien für die unterschiedlichen Reaktionswege mit HF für eine Einbettung mit den Ladungen +3.0 (Ti) und −1.5 (O)

zeigt, dass nur die Reaktionswege a und d mit −374.7 kJ/mol und −74.8 kJ/mol ohne Energiezufuhr ablaufen. Da bei den Reaktionswegen b und c die Reaktionsenergie positiv ist, laufen diese Reaktionen endotherm ab und sind im Vergleich zu den anderen beiden Reaktionswegen unwahrscheinlicher. Die Reaktionsenergie beträgt für Reaktionspfad c 330.2 kJ/mol. Im Falle des Reaktionswegs d liegt die Reaktionsenergie bei 217.7 kJ/mol.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ladung der Defektstruktur vermutlich kaum Auswirkungen auf den Ablauf einer Reaktion haben, da die neutrale und die geladene Form ähnlich aufgebaut sind. Für die Reaktionsenergie ist vielmehr ausschlaggebend, ob ein bestehender Defekt aufgefüllt wird oder nur ein Austausch (c) stattfindet, und ob im Verlauf der Reaktion Ladungen getrennt werden (d). Es muss jedoch beachtet werden, dass geladene Defekte nur in größerer Anzahl vorkommen können, wenn ihre Ladung durch andere Defekte ausgeglichen wird.

5.2 Untersuchungen auf DFT-Niveau

Die Adsorption von Wasserstoffperoxid auf der (110)-Oberfläche wird trotz der schon in Kapitel 4.3 auftretenden Probleme mit DFT untersucht. DFT ist in der Literatur die zur Untersuchung von Oxidoberflächen am häufigsten verwendete Methode. Als Startgeometrien werden die Strukturen aus Abbildungen 5.3 und 5.4 sowie teilweise die Resultate der Untersuchung mit HF verwendet. Sie werden am $Ti_{40}O_{80}$-Cluster untersucht.

Während die Bandlücke bei der Untersuchung des Adsorptionsverhalten von Stickstoff mit

DFT[4] bereits sehr klein war, verschwindet sie bei den Untersuchungen für möglich Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 ganz. Dies führt nicht nur zu fraglichen Ergebnissen, sondern auch zu Problemen bei den Geometrieoptimierungen. Für einige der untersuchten Strukturen ist es nötig SCF-Zyklen von 100 oder mehr Schritten zu verwenden, um eine Konvergenz zu erhalten. Bei anderen ist es selbst unter Verwendung der HF-Geometrien als Startstruktur nicht möglich die Rechnung zur Konvergenz zu bringen.

Das Modell für die DFT/PBE Untersuchungen ist das gleiche, wie für die Untersuchungen auf Hartree-Fock-Niveau. Als Ausgangstruktur wird die „nachrelaxierte“ Version des von Kowalski und Meyer [7] optimierten $Ti_{40}O_{80}$-Clusters mit einer Ladung von $+3.0$ und -1.5 für Titan und Sauerstoff gewählt. Es werden alle Atome, die nicht ein ECP oder Ion des Punktladungsfeld als nächsten Nachbarn haben, relaxiert.
Für $Ti_{40}O_{80}$-Cluster werden fünf stabile Strukturen gefunden: F2, F4 und drei zuvor noch nicht erhaltene Strukturen (siehe Abbildung 5.9). Sie werden im Weiteren mit DF1, DF2 und DF3 bezeichnet werden. Struktur DF1 ergibt sich aus der Optimierung der Strukturen 1 und 6. Struktur DF2 liefert die Optimierung von Struktur N6. Die dritte Struktur, DF3, wird aus Struktur N7 gebildet. Struktur F2 und F4 werden aus den optimierten HF-Strukturen der selben Clustergröße erhalten.

In Struktur DF1 ist der Abstand zwischen OI und OII 1.5 Å groß. Der Diederwinkel in der Adsorptionsgruppe beträgt 126°. Die O-O-H-Winkel und H-O-Abstände im H_2O_2 entsprechen der Gasphasengeometrie auf DFT-Niveau.
OI und OII binden mit 2.6 Å bzw. 2.2 Å an Ti2 und Ti3. Ti2 und Ti3 sind im Vergleich zu Ti1 um 0.1 Å angehoben. Die Bindungsenergie für H_2O_2 liegt bei 184.9 kJ/mol.

Struktur DF2 ist eine Struktur ohne Peroxogruppe. Das Wasserstoffperoxid ist in zwei Hydroxygruppen gespalten. OI ist mit 1.3 Å an Ti2 gebunden und OII bindet mit 1.4 Å an Ti3. Zusätzlich ist Ti2 mit 0.3 Å 0.1 Å tiefer als Ti3 im Vergleich zu den festgehaltenen Titantomen abgesenkt.
Die Wasserstoffe sind mit jeweils 1.0 Å an den jeweiligen Sauerstoff der ehemaligen Peroxogruppe gebunden. DFT gibt für Struktur DF2 eine Bindungsenergie von 158.2 kJ/mol an.

Bei Struktur DF3 bleibt die Geometrie von Struktur N7 weitestgehend erhalten. Das nicht

[4] siehe Kapitel 4.3

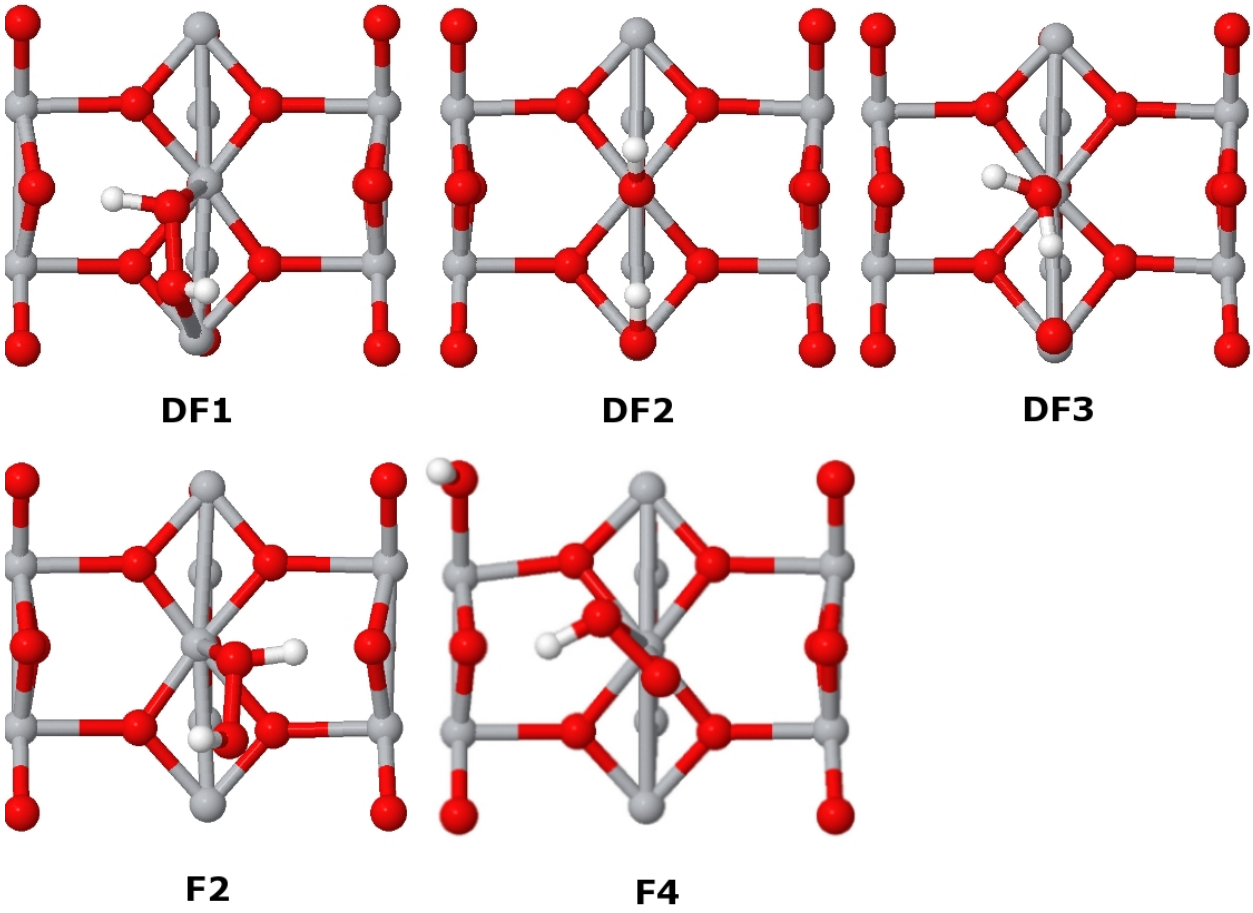


Abbildung 5.9: **Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau mit dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster mit einer Punktladungseinbettung von +3. (Ti) und −1.5 (O):** Die Titanatome sind durch die Farbe grau gekennzeichnet und die Sauerstoffe durch die Farbe rot. Mit weiß sind die Wasserstoffe gekennzeichnet.

verbrückende Sauerstoffatom OI hat einen Bindungsabstand von 1.7 Å zu Ti2, welches um 0.7 Å im Vergleich zu den festgehaltenen fünffach koordinierten Titanatomen angehoben ist. Der Abstand von Ti3 zu dem Sauerstoff OII der Wasseruntereinheit beträgt 2.1 Å. OII ist 1.9 Å von den festgehaltenen Sauersoffatomen der Oberfläche entfernt. Die Wasserstoffe sind beide 1.0 Å von OII entfernt und liegen mit diesem in einem 107° Winkel. HIII spannt mit OII und OI, zu dem es einen Abstand von 1.7 Å hat, einen Winkel von 150° auf. Die Bindungsenergie von DF3 liegt bei 140.1 kJ/mol.

Struktur F2 entspricht zu einem Großteil der Geometrie auf Hartree-Fock-Niveau. Der einzige größere Unterschied für die Struktur bei der Anwendung beider Methoden ist die stärke Entfernung des Adsorbates von der Ti1-T5-Achse auf DFT-Niveau. Die Bindunsenergie von Struktur F2 beträgt auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster 185.0 kJ/mol. Sie ist damit 15 kJ/mol günstiger als die mit HF auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster bestimmte Bindungsenergie.

Die mit DFT optimimierte Struktur F4 besitzt bis auf geringfügige Unterschiede den selben Aufbau wie auf HF-Niveau. Mit 186.0 kJ/mol ist die Bindungsenergie für F4 etwa 30 kJ/mol günstiger als die mit HF bestimmte.

Tabelle 5.4 zeigt die Ergebnisse für die Bindungsenergie. Im Vergleich zu den Untersuchungen mit HF (siehe Tab. 5.2) liegen die Bindungsenergien für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster aller, mit DFT bestimmter Strukturen, in der gleichen Größenordnung. Es zeigt sich, dass zwei der auf

Struktur	Bindungsenergie/ [kJ/mol]
DF1	184.9
DF2	158.2
DF3	140.1
F2	185.0
F4	186.0

Tabelle 5.4: **Ergebnisse der Geometrieoptimierung zur Bestimmung von Anlagerungsstrukturen des H_2O_2 auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster mit DFT**

Hartree-Fock-Niveau gefundenen Strukturen auch mit DFT erhalten werden: F2 und F4. Die Unterschiede zwischen beiden Methoden (HF und DFT) für die Bindungsenergie der beiden Strukturen sind akzeptabel. Sie betragen maximal 31 kJ/mol. Die Strukturen DF1 bis DF3

werden mit HF nicht erhalten. Untersuchungen mit ihnen als Ausgangsstruktur für Hartree-Fock lieferten die folgenden Ergebnisse: Wenn Struktur DF1 als Ausgangsstruktur für eine HF-Rechnung auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster verwendet wird, ergibt sich Struktur F2. Struktur DF3 konvergiert mit HF zu Struktur F8. Als Gegenprobe lieferte Struktur F8 bis zum jetzigen Zeitpunkt mit DFT noch kein konvergiertes Ergebnis. Dies führt zu der Vermutung, dass die Strukturen DF1 bis DF3 kein Artefakt einer schlecht gewählten Ausgangsstruktur sind, sondern dass ihr Auftreten von der Wahl der Methode abhängt.
Dem widersprechen jedoch die Untersuchungen von Qu *et al.* [41] zur Koadsorption von Wasser und einem Triplettsauerstoffatom auf der (110)-Oberfläche des Rutils. Qu *et al.* erhielten mit Struktur (bw) ein zu der mit HF beobachteten Struktur F7 ähnliches Resultat. Da Qu *et al.* ihre Untersuchungen mit periodischer DFT unter Verwendung des RPBE-Funktional durchführten, kann das Auffinden von unterschiedlichen Strukturen je nach Wahl der theoretischen Methode (HF oder DFT) auf eine stark unterschiedlich gestaltete Potentialhyperfläche zurückzuführen sein. Da die Untersuchungen der Struktur F7 auf DFT-Niveau in der aktuellen Studie (bisher) keine Konvergenz lieferten, kann noch eine konkrete Aussage über die Ursachen für die unterschiedlichen Strukturen bei beiden Methoden gemacht werden.

5.3 Die Ergebnisse im Kontext früherer Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse der Arbeit von Tilocca *et al.* [40] wurden verwendet, um Anlagerungsgeometrien für das Wasserstoffperoxid zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.1 und 5.2 beschrieben. In diesem Kapitel werden die, in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen, mit ihren Vorbildern sowie den Resultaten von Bates *et al.* [3] und von Qu *et al.* [41] verglichen.
Das Ziel von Tilocca *et al.* war es Anlagerungsstrukturen für Sauerstoff auf einer hydroxylierten Oberfläche zu finden. Dazu benutzen sie einen auf periodischer DFT basierenden CPMD-Code. Tilocca *et al.* verwendeten zudem das PBE-Funktional. Mit einer gewählten Überstruktur von p(2x2) ist die Oberfläche zu 44% bedeckt, so dass die Adsorbate der einzelnen Einheitszellen miteinander wechselwirken können.
Einige der Geometrien von Tilocca *et al.* wurden in dieser Arbeit direkt als Startstrukturen verwendet. Hierbei handelte es sich um die Geometrien N2, N3 und N5 - N7 (siehe Abb. 5.4). Bei Tilocca *et al.* werden diese Strukturen als HO2-Ti5c, O2-Ti5c, 2O-Ti5c, 2OHt-Ti5c und H2O+O-Ti5c bezeichnet. Struktur 2 (siehe Abb. 5.3) ähnelt zusätzlich Struktur H2O2-Ti5c. Kaum eine der mit HF auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster bestimmten Geometrien entspricht jedoch diesen Startgeometrien. Es kommt zu Verzerrungen der Strukturen oder sogar zu Umlagerungen von Atomen. Dies führt zu einer anderen energetischen Reihenfolge der Strukturen.

Während N2 und N3 bei Tilocca *et al.* als zwei der stabilsten Strukturen gefunden wurden, liegen ihre optimierten Strukturen F3 und F4 in dieser Arbeit eher im energetischen Mittel der anderen Strukturen. Sogar Struktur N5, welche in der Arbeit von Tilocca *et al.* als die energetisch ungünstigste Struktur gefunden wurde, konvergiert zu einer Struktur (F5), dessen Bindungsenergie größer ist als die von den Strukturen F3 und F4. Dabei sind die Strukturen N2 und N3 zusammen mit Struktur N5 die einzigen Ausgangsgeometrien, die ihren geometrieoptimierten Endstrukturen (F3, F3, F5) und den Resultaten von Tilocca *et al.* bis auf geringe Unterschiede entsprechen.
Die Struktur HO2-Ti5c ist eine weitere Geometrie, welche mit DFT zu finden ist. Die mit DFT bestimmten Bindungsabstände für die Sauerstoffe entsprechen denen aus Referenz [40]. Sie betragen in beiden Fällen 2.1 Å und 1.9 Å. Bei Verwendung der HF-Methode ist diese Struktur nicht auffindbar.
Bei der Geometrieoptimierung von Struktur N6 mit DFT bleibt die Geometrie der Ausgangsstruktur N6 nicht wirklich erhalten. Im Gegensatz zu den Resultaten aus Referenz [40] ergeben die Untersuchungen dieser Arbeit, dass beide Hydroxygruppen in eine Richtung zeigen. Trotzdem ist eine gewisse Analogie von DF2 zu 2OHt-Ti5c von Tilocca *et al.* zu erkennen. Bei den Untersuchungen auf HF-Niveau kommt es zu sehr starken Verzerrungen der Struktur.
Während sich bei der Geometrieoptimierung mit HF der Aufbau von Struktur N7 stark verändert und zu der Geometrie F7 konvergiert, führt diese Ausgangsstruktur bei Anwendung der DFT-Methode auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster zu Struktur DF3. Diese ist eine zu Struktur H2O+O-Ti5c ähnliche Struktur, deren Aufbau fast identisch zu der Startgeometrie N7 ist.
O2-Ti5c ist eine Struktur, die in der aktuellen Arbeit Cluster nur mit HF erhalten wurde. Die Unterschied zwischen den Strukturen O2-Ti5c und F3 sind nur geringfügig..
Die Ähnlichkeit der mit DFT berechneten Adsorptionsgeometrien der aktuellen Arbeit mit den Ergebnissen von Tilocca *et al.* liegt an der Verwendung ähnlicher Methoden und Basissätze. Wie bei Tilocca *et al.* wurde in der aktuellen Arbeit die DFT-Methode mit dem PBE-Funktional verwendet.

Die Resultate von Bates *et al.* [3] stammen ebenfalls aus periodischen DFT-Rechnungen. Als Austauschkorrelationspotential benutzten sie das sogenannte GGA-II-Funktional [42]. Im Gegensatz zu Tilocca *et al.* bestimmten Bates *et al.* Adsorptionsgeometrien von H_2O_2 für halbe oder ganze Monolagen an Wasserstoffperoxid. Bei einer solchen Bedeckung wechselwirken die einzelnen Adsorbatmoleküle stark miteinander und beeinflussen so ihre Anlagerungsgeo-

metrie. Der Vergleich mit den in dieser Arbeit gefunden Strukturen ist somit schwierig. Trotzdem weist Struktur F1 Ähnlichkeiten zu der mit periodischer DFT für eine Monolage von Bates *et al.* erhaltenen Strukturen UD1 und UD2. Die Strukturen besitzen trotz einiger Unterschiede ein ähnliches Grundgerüst: Vom ursprünglichen Wasserstoffperoxid ist ein Wasserstoffatom abgespalten und bindet an ein verdrückendes Sauerstoffatom. Für eine genaue Beschreibung der Strukturen siehe Referenz [3].

Eine dritte Arbeit, deren Resultate den in der aktuellen Studie erhaltenen Ergebnissen ähneln, ist die Studie von Qu *et al.* [41]. Qu *et al.* bestimmten unter Anwendung von periodischer DFT Adsorptionsgeometrien von Wasser und Triplettsauerstoff, jeweils alleine oder in Kombination miteinander, auf der (110)-Oberfläche des TiO_2. Dazu benutzten sie ebenfalls ein PBE-Funktional. Ihre Oberflächenzelle besitzt eine 2x1 Überstruktur. Die Atome unterschiedlicher Einheitzellen können folglich miteinander wechselwirken.
Trotzdem weist die mit HF bestimmte Adsorptionsgeometrie F7 der aktuellen Studie Analogien zu der Struktur (bw) von Qu *et al.* [41] auf. Auch Struktur (bw) enthält wie Struktur F7 eine Peroxogruppe, welche unter Einbindung eines Oberflächensauerstoffs entstanden ist. Im Vergleich zu der Struktur von Qu *et al.* ist in Struktur F7 die Wassereinheit mit 2.1 Å 0.2 Å weniger von der Oberfläche entfernt. Ein anderes Beispiel für die Ähnlichkeit beider Strukturen ist der Abstand zwischen den Sauerstoffen der Peroxogruppe. Er unterscheidet sich in beiden Arbeiten um weniger als 0.1 Å.
Die auf DFT-Niveau erhaltene Struktur DF3 ist ebenfalls einer von Qu *et al.* gefundenen Struktur ähnlich: Struktur (aw). Die geometrischen Unterschiede sind im gleichen Größenbereich, wie die zwischen den Strukturen F7 und (bw).

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten kleiner Moleküle auf der (110)-Oberfläche unterschiedlich großer Titandioxid-Cluster bei einer periodischen Punktladungseinbettung untersucht. Am Beispiel der Adsorption eines Distickstoffmoleküls wurde zu Beginn der Arbeit mit HF/def-SV(P) versucht, das Ausgangsmodell aus Referenz [4] zu verbessern. Dazu wurden im ersten Schritt Konvergenzuntersuchungen mit verschiedenen Werten für die Punktladungseinbettung durchgeführt, da formale Ladungen von +4.0 und −2.0 für Titan und Sauerstoff den zum Teil kovalenten Charakter der Bindungen im Titandioxid nicht wiederspiegeln. Es zeigte sich, dass mit einer Ladungszuordnung von +3.0 und −1.5 für Titan und Sauerstoff, die Bindungssituation am besten wiedergegeben werden konnte, weil für diese Werte die interpolierten Adsorptionsenergien am wenigsten voneinander abweichen. Ladungsvariation und Clustergröße beeinflussen die Bindungsenergie in etwa gleicher Weise. Die energetischen Differenzen, welche auf Grund unterschiedlicher Ladung entstehen, liegen in einer Größenordnung von 7 kJ/mol für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster. Da der Unterschied in der Energie zwischen Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster maximal 3 kJ/mol beträgt, scheint die Bindungsenergie konvergiert zu sein. Für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ergab sich mit einer Ladungszuordnung von +3.0 für Titan und −1.5 für Sauerstoff eine Bindungsenergie von 51.1 kJ/mol. Die Relaxation der Oberfläche hat große Auswirkungen auf die Bindungsenergie. Hierbei macht es kaum einen Unterschied, für welche Clustergröße der Energieunterschied durch die Relaxation berechnet wird, da der Unterschied zwischen den nicht relaxierten Clustern und den relaxierten Clustern für die untersuchten Clustergrößen ähnlich ausfällt. Für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ergibt sich mit 46.2 kJ/mol eine Differenz von −5.1 kJ/mol zur Bindungsenergie des nicht relaxierten Clusters. Die vergleichsweise großen Geometrieänderungen beim $Ti_{40}O_{80}$- im Vergleich zum Ti_9O_{18}-Cluster lassen jedoch drauf schließen, dass die Konvergenz mit der Clustergröße nicht erreicht ist. Das leichte Abkippen der verbrückenden Sauerstoffe im $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ist ein weiteres Indiz für ein unzureichend genau beschriebenen elektrostatischen Feld an der Oberfläche des Clusters.

Die Variation von Basissatz und Methode hat gezeigt, dass bei der Beschreibung der Bindungssituation von N_2 auf der (110)-TiO_2-Oberfläche viele Probleme entstehen können. Bei der Verwendung des TZVPP-Basissatzes für die Atome nahe am Adsorptionzentrum zeigte sich, dass die Vergrößerung des Basissatzes an nur wenigen Atomen eine Änderung von 1.4 kJ/mol in der Adsorptionsenergie bewirken kann. Die sukzessive Miteinbeziehung der Korrelationsenergie ergab, dass zur Beschreibung der Bindungsenergie von N_2 auf der TiO_2 (110)-Oberfläche diese eine große Rolle spielt. Als die besten Ergebnisse für die Bindungsener-

gie des N_2 auf dem nichtrelaxierten $Ti_{40}O_{80}$-Cluster auf HF-Niveau unter Verwendung des vergrößerten Basissatzes und für DFT wurden die Werte von 49.7 kJ/mol und 47.6 kJ/mol erhalten. Auf MP2-Niveau beträgt die Bindungsenergie 73.3 kJ/mol. Die Untersuchungen in Kapitel 4.3 ergaben, dass MP2 bei Untersuchungen der nichtrelaxierten Bulk-Struktur des TiO_2 zu einer starken Überschätzung der Bindungsenergie um mehr als das doppelte führt. Die in einem nichtrelaxierten Cluster an der Oberfläche vorherrschenden Korrelationseffekte bewirken, dass die Bindungsenergie durch die Verwendung von einem störungstheoretischen Ansatz nicht richtig beschrieben werden. Für das relaxierte System ergab sich eine Bindungsenergie von 40.7 kJ/mol. Weiterhin ist zu beachten, dass bei den Untersuchungen auf DFT-Niveau die Bandlücke fast komplett verschwindet und die so erhaltenen Ergebnisse daher kritisch zu betrachten sind.
Diese Ergebnisse beinhalten außerdem weder die Nullpunktschwingungsenergie noch die Ergebnisse der Modelluntersuchungen aus Kapitel 4. Aus der Arbeit von Kunat *et.al.* [38] ist bekannt, dass für CO auf der Rutil-(110)-Oberfläche des Titandioxids diese einen Wert von -5 kJ/mol mit DFT/PBE annimmt. Unter der Annahme, dass die Nullpunktschwingungsenergien für CO und N_2 ähnlich groß ausfallen, ergibt sich unter Einbeziehung aller Untersuchungen eine geschätzte Bindungsenergie von 40 kJ/mol, 36 kJ/mol und 31 kJ/mol für HF, DFT und MP2. Der experimentelle Wert für die Bindungsenergie von N_2 auf der TiO_2-(110)-Rutiloberfläche beträgt nach Referenz [34] zwischen 28 kJ/mol und 30 kJ/mol. Die geschätzten Bindungsenergien aller Methoden, vor allem MP2, spiegeln den experimentellen Wert gut bis sehr gut wieder.
Die bisher erhaltenen Erkenntnisse wurden auf zwei unterschiedlich große Clustermodelle zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Wasserstoffperoxid auf der (110)-Oberfläche der Rutilform von Titandioxid angewandt. Bei diesen Clustern handelt es sich um den nicht relaxierten $Ti_9O_{14}^{8+}$- und den optimierten $Ti_{40}O_{80}$-Cluster aus Referenz [4]. Auch die Ladungszuordnung für die beiden Cluster war unterschiedlich. Für den $Ti_9O_{14}^{8+}$-Cluster wurde eine Ladungsverteilung von $+4.0$ und -2.0 für Titan und Sauerstoff vorgenommen, während im Modell des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters den Atomtypen die Ladungen $+3.0$ (Ti) und -1.5 (O) zugewiesen wurden. Obwohl die mit HF bestimmten Energiedifferenzen teilweise bis zu 150 kJ/mol betrugen, kam es zu nur geringen Unterschieden im Aufbau der Anlagerungsstrukturen. Insgesamt wurden neun unterschiedliche Adsorptionsgeometrien für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster auf HF-Niveau gefunden. Eine von diesen Strukturen ist die an einer Fehlstelle des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters gebildete Adsorptionsstruktur D1. Da sie kein Wasserstoffatom besitzt, kann Struktur D1 auf unterschiedliche Weise an einer geladenen oder ungeladenen Defektstelle sowie

an der defektfreien Oberfläche gebildet werden. Desweitern gibt es Unterschiede in ihrem Aufbau je nach Ladung (siehe Abb. 5.7). Für die Reaktionsenergie für die Bindung von D1 ist wichtig, ob es sich bei der ablaufenden Reaktion um das Auffüllen einer Defektstelle oder eine Austauschreaktion handelt. Auch eine Trennung von Ladungen im Laufe der Reaktion führt, wie Reaktionsweg b[5] gezeigt hat, zu einer Erniedrigung der Reaktionsenergie. Andere mögliche Adsorptionsstrukturen für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster auf Hartree-Fock-Niveau sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Ihre Bindungsenergien betragen zwischen 206.4 kJ/mol und −42.4 kJ/mol. Hierbei ist zu beachten, dass mit Ausnahme der Struktur F8 alle mit HF untersuchten Strukturen eine positive Bindungsenergie besitzen. Ihr Energiespektrum reicht somit von 206.4 kJ/mol bis 119.1 kJ/mol. Bis auf Struktur F2 handelt es sich bei den gefundenen Adsorptionsgeometrien um Strukturen, bei welchen die Bindungen im Wasserstoffperoxid auf die eine oder andere Weise gespalten wurden. Zusätzlich liegt in Struktur F7 und F8 ein Bruch der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung der ursprüngliche Peroxogruppe vor. Stattdessen wurde eine Peroxogruppe unter Einbeziehung von Atomen aus der Oberfläche gebildet.

Ähnliche Energien für die Anlagerungsstrukturen F2 und F3 auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ergaben die Untersuchungen mit DFT. Die Bindungsenergien für den kleineren Cluster lagen im Gegensatz zu den Untersuchungen mit HF näher an den Befunden für den $Ti_{40}O_{80}$-Cluster. Bei der Verwendung von DFT/PBE verschwindet jedoch die experimentell vorhandene Bandlücke vollständig. Es ist somit fraglich, ob die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse vertrauenswürdig sind. Zusätzlich, zu den mit HF bestimmten Strukturen, wurden drei andere Strukturen erhalten: DF1, DF2 und DF3. Sie sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Es zeigt sich, dass zwei von ihnen keine Peroxogruppe besitzen. Trotzdem können sie in Oxidationsreaktionen die Rolle des Elektronendonators übernehmen. DF2 besitzt zwei nah bei einander liegende Hydroxygruppen. Bei einer Oxidation kann der Wasserstoff der einen Hydroxygruppe auf die andere übertragen werden. DF3 weist hingegen einen nur einfach gebundenen Sauerstoff auf, welcher für die zu reduzierenden Systeme gut zugänglich ist. Die Bindungsenergieen der DF-Strukturen liegen zwischen 184.9 kJ/mol und 140.1 kJ/mol.

Im Vergleich mit den Ergebnissen unter HF entsprechen die mit DFT erhaltenen Resultate eher den Befunden von Tilocca *et al.* [40]. Der geometrische Aufbau der in dieser Arbeit gefundenen Strukturen ist nahezu identisch zu den Resultaten von Referenz [40]. Die Gemeinsamkeiten der mit HF ermittelten Strukturen und den Ergebnissen von Tilocca *et.al.* fallen geringer als die mit DFT aus.

[5] siehe Kapitel 5

Um die Unterschiede zwischen DFT und HF genauer untersuchen zu können, muss zunächst der Cluster vergrößert werden. Hierbei sollte das Verhalten der Bindungsenergie in Abhängigkeit der verbrückenden Sauerstoffe und der damit verbundenen Auswirkung auf das elektrostatische Potential Gegenstand weiterer Forschung sein. Im gleichen Zug sollte der Basissatz an weiteren Atomen vergrößert werden, um einen Fehler durch seine Limitierung auszuschließen.
Die Erkenntnisse über das Verhalten der Bandlücke bei Untersuchungen mit DFT unter Verwendung des PBE-Funktionals führen dazu, dass in Zukunft andere Funktionale getestet werden müssen. Mit den Resultaten aus diesen Untersuchungen sollten die Rechnungen für die Adsorptionsgeometrien auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster wiederholt werden, um die Bindungsenergie genau beschreiben zu können und den Grund für die teilweise vorliegenden Unterschiede im Aufbau der Strukturen je nach verwendeter Methode klären zu können. Auch muss die Geometrie der gefundenen Strukturen auf einem größeren Cluster bestätigt werden, um Effekte durch die Ähnlichkeit des durch die verbrückenden Sauerstoffe erzeugten elektrostatischen Potentials auf dem $Ti_9O_{14}^{8+}$- und dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster auszuschließen. Zusätzlich zu den bisher gefundenen Strukturen sollte ausgehend von den D1-Strukturen und den Ergebnissen von Qu *et al.* nach weiteren Anlagerungsgeometrie gesucht werden.

Literatur

[1] Diebold, U.: 2003;*The surface science of titanium dioxide*; Surf. Sc. Rep.; **48**; 53

[2] Klüner, T.: 2008, *Surface Photochemistry from First Principles*, Lecture Notes: Workshop on Theoretical Chemistry in Mariapfarr, Heterogeneous Catalysis

[3] Bates, S.P.; Kresse, G.; Gillan, M.J.: 1998; *The adsorption and dissociation of ROH molecules on* TiO_2*(110)*; Surf. Sc.; **409**, 336

[4] Stodt, D.: 2008, *Protokoll zum Spezialisierungspraktikum*, unveröffentlicht

[5] Rittner, F.; Fink, R.; Boddenberg, B.; Staemmler, V.: 1998, *Adsorption of nitrogen on rutile 110: Ab initio cluster calculations*, Physical Review B, **57**, 4160

[6] Holleman, A.; Wiberg, E.; Wieber, N.: 1995; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Auflage; Walter de Gruyter, Berlin New York

[7] Kowalski, P. M.; Meyer, B.; Marx, D.: 2009; *Composition, structure, and stability of the rutile* TiO_2 *surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption*; Phys. Rev. B; **79**; 115410; 1

[8] Perron, H.; Vandenborre, J.; Domain, C.; Drot, R.; Roques, J.; Simoni, E.; Ehrhardt, J.-J.; Catalette, H.: 2006; *Combined investigation of water adsorption on* TiO_2 *rutile(110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT*; Surf. Sc.; **601**, 518

[9] Bandura, A. V.; Sykes, D. G.; Shapovalov, V; Troung, T. N.; Kubicki, J. D.; Evarestov, R. A.: 2004; *Adsorption of Water on the* TiO_2 *(Rutile) (110) Surface: A Comparison of Periodic and Embedded Cluster Calculation*; J. Phys. Chem. B; **108**, 7844

[10] Goniakowski, J.; Gillan, M. J.: 1996; *The adsorption of* H_2O *on* TiO_2 *and* SnO_2 *(110) studied by first-principles calculations*; Surf. Sc., **350**, 145

[11] Bredow, T.; Jug, K.: 1995; *Theoretical investigation of water adsorption at rutile and anatase surfaces*; Surf. Sc.; **327**; 398

[12] Harris, L. A.; Quong, A. A.: 2004; *Molecular Chemisorption as the Theoretically Pathway for Water Adsorption on Ideal* TiO_2*(110)*; Phys. Rev. Let.; **93**, 8; 1

[13] Fahmi, A.; Minot, C.: 1993; *A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces*; Surf. Sc.; **304**; 343

[14] Cramer, Ch. J.: 2002, *Essentials of Computational Chemistry - Theories und Models*; John Wiley and Sons; Ltd

[15] Hohneberg, P.; Kohn, W.: 1964; *Inhomogeneous Electron Gas*; Phys. Rev.; **136**; B864

[16] Kutzelnigg, W.: 2002; *Einführung in die Theoretische Chemie* ; Wiley-VCH

[17] Kohn, W.; Sham, L.J.: 1965; *Self Conitent Equations Including Exchange and Correlation Effects*; Phsy. Rev.; **140**; A1133

[18] Koch, W.; Holthausen M. C.: 2007; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2. Auflage; Wiley-VCH

[19] Boys, S. F.; Bernardi, F.: 1970; *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedure with reduced errors*; Mol. Phys.; **19**; 4; 553

[20] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J.: 2002; *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Willey

[21] Jensen, F.: 2003; *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley and Sons; Ltd; 3. Auflage

[22] Sierka, M.; Burow, A.; Döbler, J.; Sauer, J: 2009; *Point defects in CeO_2 and CaF_2 investigated using periodic electrostatic embedded cluster method*; J. Chem. Phys., im Druck

[23] Kudin, K. N.; Scuseria, G. E.: 1998; *A fast multipole method for periodic systems with arbitrary unit cell geometries*; Chem. Phys. Lett.; **283**; 61

[24] Ewald, P.: 1921; *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*; Ann. Phys.; **64**; 253

[25] Groß, A.: 2003, *Theoretical Surface Science - A Mircroscopic Perspective*; Springer

[26] Weigend, F.; Ahlrichs, R.: 2005; *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design an assessment of accuracy*; Phys. Chem. Chem. Phys.; **7**; 3297

[27] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R.: 1992; *Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr.*; J. Chem. Phys.; **97**; 2571

[28] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, A.: 1995; *Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials*; Chem. Phys. Let.; **242**; 652

[29] Wiegend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R.: 1998; *RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency*; Chem. Phys. Letters; **294**; 143

[30] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R.: 1994; *Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr.*; J. Chem. Phys.; **100**; 5829

[31] Eichkorn, K.; Wiegend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R.: 1997; *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb Potentials*; Chem. Phy. Letters; **242**; 652

[32] Grimme, S.: 2003; *Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies*; J. Chem. Phys.; **118**; 20; 9095

[33] Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M.: 1996; *Genaralized Gradient Approximation Made Simple*; Phys. Rev. Lett.; **77**; 3865; Erratum: Phys. Rev. Lett.; **105**; 1396(1997)

[34] Furlong, D. N.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.: 1979; *Differential Energies of Adsorption of Argon and Nitrogen on Rutile and Silica*; J.C.S. Faraday I; **76**; 774

[35] Kittel, Ch.: 2002, *Einführung in die Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag München Wien; 13. Auflage

[36] Daude, N.; Gout, C.; Jouanin, C.: 1977; *Electronic band structure of titanium dioxide*; Phys. Rev. B; **15**; 6; 3229

[37] Labat, F.; Baranek, P.; Adamo, C.: 2008; *Structural and Electronic Properites of Selected Rutile and Anastas* TiO_2 *Surfaces: An ab Initio Investigation*; J. Chem. Therory Comput.; **4**; 341

[38] Kunat, M.; Traeger, F.; Silber, D.; Qiu, H.; Wang, Y.; van Veen, A. C.; Wöll, C.; Kowalski, P. M.; Meyer, B.; Hättig, C.; Marx, D.: 2009; *Formation on weakly bound, ordered adlayers of CO on rutile* TiO_2*(110): A combined experimental and theoretical study*; J. Chem. Phys.; 130; 144703

[39] Göpel W., Rocker G., Feierabend, R.: 1983; *Intrinsic defects of* TiO_2*(110): Interaction with chemisorbed* O_2*,* H_2*, CO, and* CO_2; Phys. Rev. B; **28**; 6; 3427

[40] Tilocca, A.; Di Valentin, C.; Selloni, A.: 2005; *O_2 Interaction and Reactivity on a Model Hydroxylated Rutile(110) Surface*; J. Phs.Chem., **109**, 20963

[41] Qu, Z.; Kros, G.: 2006; *Theoretical Study of Adsorption of $O(^3P)$ and H_2O on the Rutile* TiO_2*(110) Surface*; J. Phys. Chem. B; **110**, 23306

[42] Perdew, J. P.; Chevary; J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C.: 1992; *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*; Phys. Rev. B; **46**; 11; 46