CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

Institut für Chemie

Quantenchemische und quantendynamische Untersuchungen zur Photochemie von Wasser auf einer Titandioxidoberfläche

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Herrn
Jan Mitschker
geboren am 29.05.1986 in Delmenhorst

Oldenburg 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2011 bis Februar 2015 am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thorsten Klüner angefertigt.

Gutachter:	Herr Prof. Dr. Thorsten Klüner
Zweitgutachter:	Herr Prof. Dr. Martin Holthaus

Tag der Disputation: 29. April 2015

In Erinnerung an Hendrik,
dessen Rat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat,

und zum Dank an meine Familie,
die mich über all die Jahre unterstützt hat.

Kurzfassung

In dieser Dissertation wird die Photochemie von Wasser auf Rutil untersucht. Die Oberflächenphotochemie von Wasser ist für eine Reihe von Anwendungen wichtig und könnte einen neuen Zugang zu Wasserstoff darstellen. Ein in ein Punktladungsfeld eingebetteter Cluster dient als Modell für die Oberfläche. Systematische Untersuchungen stellten sicher, dass Parameter wie Clustergröße, Basissatz und Methode eine hinreichend gute Beschreibung des Systems liefern.

Es konnte gezeigt werden, dass ein $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster, wie er kürzlich für die CO-Photodesorption entwickelt worden ist, auch für die Wasseradsorption und -dissoziation genutzt werden kann. Auf diesem Cluster konnte sowohl eine molekulare als auch eine dissoziative Adsorption ausgemacht werden, wobei erstere die stabilere ist. Durch Analyse ihrer Geometrien konnten fünf räumliche Freiheitsgrade als für die Potentialflächen wichtig identifiziert werden. Die Konstruktion dieser Flächen wurde durch den Multireferenzcharakter der Wellenfunktion, der im Verlauf der Dissoziation auftritt, enorm erschwert. Daher wurden mehrere CASSCF-Ansätze mit unterschiedlichen aktiven Räumen untersucht bis schließlich durch das Einfrieren inaktiver Orbitale eine Lösungsstrategie entwickelt wurde.

Die Topologie der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes ist sehr komplex, was durch die unterschiedlichen Minima und die Kopplung aller Freiheitsgrade hervorgerufen wird. Aus mehr als 240 000 Datenpunkten konnte die Fläche konstruiert und mit einem künstlichen Neuronalen Netzwerk gefittet werden. Dieser Ansatz war sehr erfolgreich und führte nur zu kleinen Fehlern.

Der elektronisch angeregte Zustand wurde durch Entfernen eines Elektrons aus dem Wassermolekül realisiert. Dieser Ansatz steht im Einklang mit der experimentellen Beobachtung von Löchern, die das Adsorbat angreifen. Der Zustand wird bei molekularer Adsorption von stark repulsiven Kräften zwischen Adsorbat und Oberfläche dominiert. Die dissoziative Adsorption hingegen wird weiter begünstigt.

Die Potentialflächen wurden für quantendynamische Simulationen eingesetzt, bei denen das Adsorbat als Wellenpaket beschrieben wird. Die Photodesorption von Wasser wurde im Rahmen des *jumping wave packet*-Ansatzes studiert. Es zeigte sich, dass diese Reaktion ein Beispiel für den MGR-Mechanismus darstellt und zu schnell desorbierenden Molekülen führt. Als zweite Reaktion wurde die Photodissoziation von Wasser untersucht. Dabei wurde die OH-Gruppe fixiert und nur die Bewegung eines Wasserstoffatoms simuliert. Die Dynamik wird durch eine kleine Energiebarriere in der Nähe des Franck-Condon-Punktes bestimmt. Diese verringert die Dissoziationswahrscheinlichkeit und führt zu ausgeprägten Isotopeneffekten.

Abstract

In this thesis, the photochemistry of water on rutile is studied from first principles. Surface photochemistry of water is important for a variety of applications and may lead to new routes for hydrogen production. A cluster embedded in a finite point charge field is used as a model surface. Systematic investigations ensured that parameters like cluster size, basis set and methods are sufficient for a good description of the water/rutile interaction.

It could be shown that a $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$cluster, recently used for CO photodesorption, is large enough for water adsorption and dissociation, too. On this cluster, a molecular and a dissociative adsorption form was found, the former being the most stable one. Analyzing their geometries, five spatial degrees of freedom were identified as important for potential energy surfaces. Construction of these surfaces is complicated due to the multi-reference character of the wave function in the course of the dissociation process. Therefore, within the CASSCF approach a variety of active spaces was investigated. Finally, a two-step solution freezing the inactive orbitals paved the way for the potential energy surface.

The potential energy surface of the electronic ground state is very complicated because of different minima and a strong coupling between all degrees of freedom. The surface was constructed from more than 240 000 data points and fitted by means of an artificial neural network. This approach proved to be very reliable giving only small errors and a good interpolation.

For the electronically excited state, one electron was removed from the water molecule. This is justified by the experimental observation of a hole attacking the adsorbate. This state is dominated by strong repulsive interactions between the adsorbate and the surface, as far as the molecular adsorption form is concerned. However, the dissociative form becomes even more favourite.

The potential energy surfaces were used for quantum dynamical simulations describing the adsorbate as a wave packet. The photodesorption of water in three dimensions was calculated within the jumping wave packet approach. The reaction was found to be a prototype of the MGR mechanism with very fast desorbing molecules. The second reaction studied in this thesis is the photodissociation of water. Here, a simple system with a fixed OH group was used to study the motion of hydrogen. The dynamics is controlled by a small energy barrier near the Franck–Condon point. This decreases the dissociation probability and leads to pronounced isotope effects.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung **v**

Abstract **vi**

1 Einleitung **1**

2 Bisherige experimentelle und theoretische Ergebnisse **7**

2.1 Struktur und Eigenschaften von Titandioxid 8

2.2 Oberflächenrelaxation 11

2.3 Titandioxid als Photokatalysator 14

2.3.1 Superhydrophilie 18

2.3.2 CO- und O_2-Photodesorption 20

2.3.3 Defekte in der Rutil(110)-Oberfläche 22

2.3.4 Dotierungen 24

2.4 Bisherige Arbeiten zur Wasseradsorption auf Titandioxid . . . 27

2.5 Mechanistische Vorstellungen zur Wasserspaltung an Titandioxid 35

3 Quantenchemische Ergebnisse **43**

3.1 Methoden 44

3.1.1 Das Modell des eingebetteten Clusters 44

3.1.2 Oberflächenrelaxation in Cluster und Punktladungsfeld 46

3.1.3 Basissatz 48

3.1.4 Koordinatensystem 51

3.1.5 Neuronale Netzwerke 55

3.2 Dissoziation und elektronische Anregung von Wasser in der Gasphase 65

3.2.1 Elektronische Struktur von Wasser 65

3.2.2 Dissoziation im elektronischen Grundzustand 68

3.2.3 Der $\tilde{A}^1B_1$-Zustand 71

3.3 Adsorptionsformen von Wasser auf Rutil 75
3.4 Einfluss des Basissatzsuperpositionsfehlers 79
3.5 Konvergenz der Adsorptionsenergie 84
3.6 Erzeugung des aktiven Raumes für den Grundzustand des H_2O/TiO_2-Systems 88
3.7 Konstruktion der Potentialhyperfläche 94
3.8 Fitten der Potentialfläche 97
3.9 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes 100
3.10 Elektronisch angeregte Zustände 109
3.11 Potentialflächen mit starrer OH-Gruppe 117
3.12 Einfluss der wässrigen Umgebung auf die Anregungsenergie . . 121

4 Quantendynamische Ergebnisse 127
4.1 Methoden 128
4.1.1 Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung . 133
4.1.2 Gitterdarstellungen 133
4.1.3 Gitterwechsel 135
4.1.4 Propagatoren 137
4.1.5 Propagation in imaginärer Zeit 139
4.1.6 Photodesorption 139
4.1.7 Simulation der Photodesorption 141
4.2 Untersuchung der Photodesorption 144
4.2.1 Bestimmung der Eigenzustände 145
4.2.2 Propagation im elektronisch angeregten Zustand 146
4.2.3 Desorptionsdynamik 152
4.2.4 Translations- und Rotationsdynamik 156
4.3 Photodissoziation 162
4.3.1 Dynamik des ersten rovibronisch angeregten Zustandes . 166
4.3.2 Isotopeneffekte 170

5 Zusammenfassung 175

A Molekülgeometrie und Orbitalklassifizierung 181

B Parameter der quantendynamischen Simulationen 183
B.1 Photodesorption 183
B.2 Photodissoziation 186

Literaturverzeichnis 187

Abkürzungsverzeichnis 197

Danksagung 199

Lebenslauf 201

Erklärung 203

Koordinatensystem zum Ausklappen 204

Abbildungsverzeichnis

1.1 Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu Titandioxid und Photokatalyse. 2
1.2 Schematisches Vorgehen in quantendynamischen Studien. 5

2.1 Tetragonale Elementarzelle des Rutils 8
2.2 Ausschnitt aus der Rutil(110)-Oberfläche. 9
2.3 Lage der (110)-Oberfläche in der Elementarzelle. 10
2.4 Schematische Darstellung der an photokatalytischen Prozessen beteiligten Elementarschritte. 14
2.5 Zeitskalen der Photokatalyse an TiO_2. 16
2.6 Bandlücken einiger Halbleiter im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode. 17
2.7 Von Lindan *et al.* berechnete gemischte Adsorption von Wasser auf Rutil(110). 30
2.8 Redoxprozesse während der photokatalytischen Wasserspaltung. . 36
2.9 Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle zur Wasserspaltung an Titandioxid. 37

3.1 Aufbau des $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Clusters. 46
3.2 Größenverhältnisse zwischen Cluster und einbettendem Punktladungsfeld. 47
3.3 Ausschnitt aus dem relaxierten Punktladungsfeld. 48
3.4 Definition der Jacobi-Koordinaten eines dreiatomigen Moleküls. . 52
3.5 Jacobi-Koordinaten für Wasser auf Rutil(110). 54
3.6 Aufbau eines Neurons und Auswahl an Aktivierungsfunktionen . 57
3.7 Struktur eines einfachen Neuronalen Netzwerkes mit zwei verborgenen Lagen. 58
3.8 Early stopping für einen Beispieldatensatz aus dem Programmpaket *Matlab*. 64

3.9 Energie als Funktion der O−H-Bindungslänge für den elektronischen Grundzustand und den angeregten Zustand $\tilde{A}^1B_1$. 66
3.10 Orbitale, deren Energie und deren Bezeichnung beim Wassermolekül. 67
3.11 Mit verschiedenen Methoden berechnete Energie als Funktion der O−H-Bindungslänge für den elektronischen Grundzustand. . . . 68
3.12 Adsorptionsformen von Wasser auf Rutil. 75
3.13 Problematik der BSSE-Korrektur bei Dissoziation. 81
3.14 BSSE-korrigierte und -unkorrigierte Adsorptionsenergie in Abhängigkeit von Z und θ auf HF-Niveau. 83
3.15 Bindendes und anti-bindendes Orbital im aktiven Raum. 92
3.16 Vergleich der Näherung mit der HF- und der CASSCF(10,6)-Lösung. 93
3.17 Verteilung der Datenpunkte der Potentialhyperfläche. 96
3.18 Struktur des Neuronalen Netzwerkes zum Fitten der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes. 99
3.19 Vergleich von *ab initio* und gefitteten Daten für zwei unterschiedliche eindimensionale Potentialkurven. 99
3.20 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und Z für $\gamma = 50.0°$ und $Y = -0.3\,\text{Å}$. 101
3.21 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und Z für $\gamma = 50.0°$, $\theta = 88.0°$ und $Y = 1.0\,\text{Å}$. 102
3.22 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und Y für optimierte Werte von γ, θ und Z. 103
3.23 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und θ für $\gamma = 65.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $Z = 2.2\,\text{Å}$. 104
3.24 Potentialkurve des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R für $\gamma = 65.0°$, $\theta = 90.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $Z = 2.2\,\text{Å}$. 104
3.25 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von γ und Z für $\theta = 58.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$. 105
3.26 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von θ und Y für $\gamma = 65.0\,\text{Å}$, $Z = 2.2\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$. 106
3.27 Asymmetrie des Koordinatensystems im Winkel θ. 106
3.28 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von Z und Y bzw. θ für $\gamma = 65°$ und $R = 0.98\,\text{Å}$. 107
3.29 Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von R und Z für $\gamma = 50.0°$ und $Y = -0.3\,\text{Å}$. 112

3.30 Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von R und Y für optimierte Werte von γ, θ und Z. 113
3.31 Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von γ und Z für $\theta = 58.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$. 114
3.32 Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von θ und Y für $\gamma = 65.0\,\text{Å}$, $Z = 2.2\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$. 115
3.33 Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von Z und Y bzw. θ für $\gamma = 65°$ und $R = 0.98\,\text{Å}$. 116
3.34 Koordinatensystem zur Berechnung einer Potentialfläche mit starrer OH-Gruppe. 118
3.35 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes für eine fixierte OH-Gruppe. 119
3.36 Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes für eine fixierte OH-Gruppe. 119
3.37 Ausschnitt aus der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes in der Nähe des Franck-Condon-Punktes. 120
3.38 Potentialflächen des Grundzustandes, des $\tilde{A}^1B_1$-Zustandes und des ionisierten Zustandes. 123
3.39 Potentialflächen nach elektronischer Anregung. 124
3.40 Potentialflächen nach Ionisierung des Wassermoleküls. 124

4.1 Schematische Darstellung unterschiedlicher Mechanismen zur Photodesorption 140
4.2 Startwellenpaket der Photodesorption als Funktion der Koordinaten θ, Y und Z. 146
4.3 Abhängigkeit der Norm und der Erwartungswerte $\langle Z \rangle, \langle Y \rangle$ und $\langle \theta \rangle$ von der Residenzlebensdauer. 147
4.4 Die Bewegung des Wassermoleküls basierend auf den Ortserwartungswerten für vier unterschiedliche Residenzlebensdauern. . . . 148
4.5 Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand als Funktion von θ und Y. 149
4.6 Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand als Funktion von θ und Z. 150
4.7 Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand als Funktion von Z und Y. 151

4.8 Erwartungswerte der einzelnen Beiträge zur kinetischen Energie während der Propagation im angeregten Zustand. 152
4.9 Gadzuk-gemittelte Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Anzahl der Quantentrajektorien. 153
4.10 Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Resonanzlebensdauer. 154
4.11 Desorptionswahrscheinlichkeit am Ende der Propgation im angeregten Zustand und am Ende der anschließenden Propagation im elektronischen Grundzustand. 155
4.12 Besetzung der Rotationsniveaus am Ende der Propagation 156
4.13 Geschwindigkeitsverteilung für eine Resonanzlebensdauer von 24 fs. 158
4.14 Geschwindigkeitsverteilung für eine Resonanzlebensdauer von 48 fs. 159
4.15 Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle gemittelt über alle Rotationsniveaus für unterschiedliche Resonanzlebensdauern. 161
4.16 Startwellenpaket der Photodissoziation für ein Wasserstoffatom. . 163
4.17 Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand. . 164
4.18 Erwartungswerte $\langle Y \rangle$ und $\langle Z \rangle$ als Funktion der Propagationsdauer. 165
4.19 Dissoziationswahrscheinlichkeit als Funktion der Propagationsdauer ausgehend vom rovibronischen Grundzustand ($n = 0$) und dem ersten angeregten Zustand ($n = 1$). 167
4.20 Startwellenpaket der Photodissoziation für ein Wasserstoffatom im ersten rovibronisch angeregten Zustand. 168
4.21 Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets des ersten rovibronisch angeregten Zustandes im elektronisch angeregten Zustand. 169
4.22 Dissoziationswahrscheinlichkeit als Funktion der Propagationsdauer für die drei Wasserstoffisotope. 170
4.23 Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets für Deuterium im elektronisch angeregten Zustand. 172
4.24 Zeitliche Änderung des Ortserwartungswerte $\langle Y \rangle$ für die drei Wasserstoffisotope. 173

Tabellenverzeichnis

2.1 Bindungslängen und -winkel im Rutil 8
2.2 Auswahl einiger gemessener Relaxationswerte für die Rutil(110)-Oberfläche. 13

3.1 Von Meyer *et al.* berechnete Oberflächenrelaxation für unterschiedliche Rutil(110)-Oberflächen. 49
3.2 Relaxationswerte für das Punktladungsfeld. 49
3.3 Darstellung des verwendeten Basissatzes 51
3.4 Zusammensetzung der Basissätze I bis VI am Wasser. 70
3.5 Mit unterschiedlichen Basissätzen (I bis VI) und aktiven Räumen auf CASPT2-Niveau berechnete Dissoziationsenergie von Wasser. 70
3.6 Mit unterschiedlichen Basissätzen und aktiven Räumen auf CASPT2-Niveau berechnete Anregungsenergie von Wasser in den $\tilde{A}^1B_1$-Zustand. 72
3.7 Jacobi-Koordinaten der optimierten Adsorptionsgeometrien. . . . 75
3.8 Berechnete Adsorptionsenergien (auf HF-Niveau) für verschiedene BSSE-Korrekturen. 82
3.9 Berechnete Adsorptionsenergien (auf MP2-Niveau) verschiedener Clustermodelle. 85
3.10 Vergleich der mit verschiedenen Methoden berechneten Adsorptionsenergien am $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster. 87
3.11 Werte der Variablen zur Konstruktion der Potentialfläche. 95
3.12 Vergleich der Anregungs- und Ionisierungsenergien in Gasphase und Flüssigkeit. 125

4.1 Zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte $\langle\Omega\rangle$ und des Maximums der Dichte $\overline{\Omega}$. 149
4.2 Besetzung des ersten rovibronisch angeregten Zustandes im Vergleich zum Grundzustand. 168

A.1 Charaktertafel der Punktgruppe C_s 181
A.2 Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} 181

Hinweise für den Leser

Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen soll an dieser Stelle bereits auf einige Konventionen verwiesen werden.

Das zugrunde liegende Koordinatensystem wird ausführlich in Abschnitt 3.1.4 beschrieben und ist in Abbildung 3.5 auf Seite 54 dargestellt. *Zusätzlich ist eine ausklappbare Abbildung der Arbeit angehängt.*

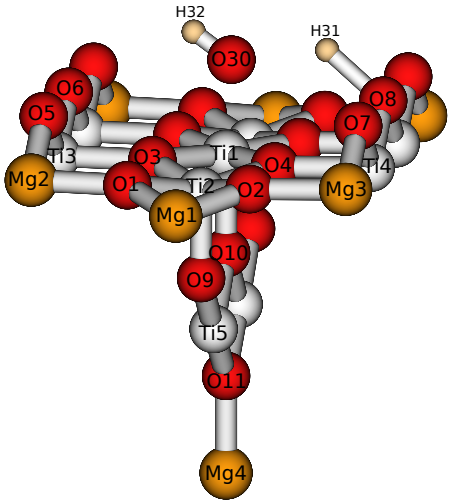
In den Abbildungen und Reaktionsgleichungen werden Elektronen und Löcher als e^- bzw. h^+ bezeichnet unabhängig davon, ob diese frei oder lokalisiert sind.

Die Abstände zwischen Wassermolekül und der Oberfläche beziehen sich – sofern nicht abweichend angegeben – auf den Abstand zwischen dem Massenschwerpunkt des Wassermoleküls und der xy-Ebene.

Die Atome des Clusters sind wie nachfolgend gezeigt nummeriert. Titanatome sind grau, Sauerstoffatome rot, Magnesiumatome orange und Wasserstoffatome beige gefärbt. Dabei sind nur solche Atome bezeichnet, die nicht durch die Symmetrieebene erzeugt werden können.

In Bezug auf die Symmetrie und die Klassifizierung der Zustände und Orbitale im Wasser gilt das im Anhang A auf Seite 181 Gesagte.

Die Adsorptionsenergie ist gemäß den Gleichungen in Abschnitt 3.4 auf Seite 79 definiert. Sie ist damit für attraktive Kräfte negativ.



1 Einleitung

> *Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir.*
>
> — **Jules Verne**
> L'Île mystérieuse, 1875

Schon Jules Verne entwickelte in seinem Roman „Die geheimnisvolle Insel" die Idee von Wasserstoff als Energieträger der Zukunft und er erkannte damit, welche Energiemenge aus der Reaktion mit Sauerstoff gewonnen werden kann. Die Brennstoffzelle stellt mittlerweile ein sehr weit entwickeltes Verfahren dar, diese Energie gezielt in Elektrizität umzuwandeln und sie damit weiteren Anwendungen zuzuführen. Allerdings fehlt es zur Zeit noch an Möglichkeiten, Wasserstoff ökologisch verantwortungsvoll zu gewinnen. Etwa 96 % des Wasserstoffs werden durch thermochemische Verfahren aus Kohle, Erdöl oder Erdgas gewonnen, wobei letzteres davon allein die Hälfte ausmacht. Der verbleibende kleine Teil von etwa 4 % entstammt der Elektrolyse von Wasser und ist damit indirekt auch von nicht-regenerativen Energieträgern abhängig. Es ist daher erstrebenswert, neue und umweltschonende Verfahren zu entwickeln und zu etablieren. Dazu zählen beispielsweise solarthermische, biologische oder photochemische Methoden. Letztere nutzen dabei die Energie von Licht, um Wasser zu spalten. Besondere Attraktivität gewinnt dieser Ansatz, wenn als

Übersetzung: *Ja, meine Freunde, ich glaube, dass Wasser eines Tages als Brennstoff eingesetzt werden wird, dass Wasserstoff und Sauerstoff, aus denen es zusammengesetzt ist, einzeln oder zusammen verwendet eine unerschöpfliche Quelle von Wärme und Licht bilden werden mit einer Intensität, die Kohle nicht haben kann.*

Energiequelle Sonnenlicht genutzt wird. Dies ist allerdings ohne geeignete Katalysatoren nicht möglich.

Im Jahre 1972 entdeckten Fujishima und Honda [1], dass Titandioxid ein geeigneter Katalysator zur Wasserspaltung sein kann. Diese Entdeckung hat die Erforschung der Photokatalyse an Oberflächen enorm beflügelt. In Abbildung 1.1 ist die Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Themengebiet Titandioxid in Verbindung mit Photokatalyse für die vergangenen Jahre aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, wie dieses Feld immer stärker wächst. Theoretische Arbeiten haben daran zu einem erheblichen Teil beigetragen.

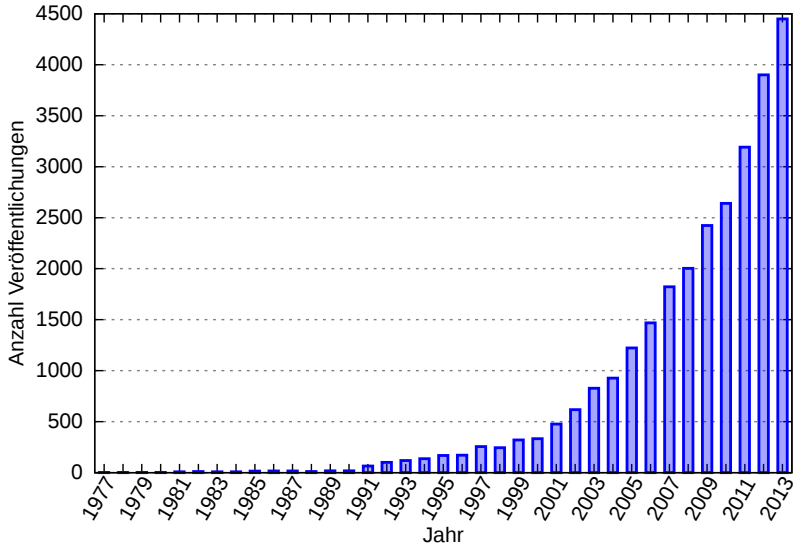


Abbildung 1.1 – Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu Titandioxid und Photokatalyse. Ermittelt mit dem *web of science* anhand des Suchmusters (TiO2 + Photocataly*) am 10.12.2014.

Die Untersuchungen haben einige äußerst nützliche Eigenschaften von Titandioxid offenbart, die mittlerweile auch große Anwendung gefunden haben. Auf diese soll genauer in Kapitel 2.1 dieser Arbeit eingegangen werden. Nicht gelungen ist es hingegen, die Wasserspaltung vom Labormaßstab zu einer großtechnischen Umsetzung weiterzuentwickeln. Dies ist zum Teil eine Folge der äußerst komplexen Prozesse, die für photochemische Reaktionen an Oberflächen charakteristisch sind. Welche Prozesse dies im Einzelnen sind, wie sie zusammenwirken und welche Anforderungen an einen Photokatalysator für die Wasserspaltung gestellt werden, dazu soll Kapitel 2.3 einen Überblick geben. Die Verknappung fossiler Brennstoffe macht ein vollständiges Verständnis dieser

Elementarprozesse immer dringlicher. Ziel dabei ist es schließlich, durch gezielte Modifikationen das Energiespektrum der einfallenden Sonnenstrahlung maximal auszunutzen. Dies bedeutet nicht nur, die Absorption in den relevanten spektralen Bereich zu verschieben, sondern auch, eine möglichst hohe Ausbeute der einfallenden Lichtquanten zu erzielen.

Die Mittel der theoretischen Chemie vermögen – dank fortwährend steigender Computerleistungen – immer komplexere Problemstellungen zu beantworten. Der Fortschritt vollzieht sich dabei auf zwei Ebenen: Zum einen ist es möglich, immer größere Systeme zu behandeln; zum anderen kann die Qualität der Berechnungen für Systeme, die bisher nur ungenau durchgeführt worden sind, gesteigert werden. Damit einher geht ein großer Bedeutungsgewinn für die theoretische Chemie. Nun wird sie nicht mehr bloß als Begleiter des Experiments aufgefasst und sie muss sich nicht an diesem validieren. Vielmehr hat sich gezeigt, dass mit ihrer Hilfe experimentelle Widersprüche aufgelöst werden können oder dass sogar vollkommen neue Vorhersagen möglich sind.

Die Mächtigkeit der theoretischen Chemie wird offenbar, wenn quantenchemische und quantendynamische Ansätze kombiniert werden. Diese Arbeiten sind hoch anspruchsvoll und werden nur von wenigen Arbeitsgruppen weltweit durchgeführt. Dies hängt damit zusammen, dass hierfür der Einsatz von Standardprogrammpaketen nicht-trivial wird und eigene Umsetzungen erarbeitet werden müssen. Im Gegensatz dazu steht die Anwendung, wie sie zum Beispiel in präparativ ausgerichteten Arbeitsgruppen vorherrscht: Hier hat sich das Programm „gaussian“ mittlerweile zu einem Blackbox-Werkzeug entwickelt, das im Wesentlichen nur die Definition des Moleküls erfordert und dann eine Vielzahl von Eigenschaften berechnen kann. Dazu gehören optimierte Geometrien, thermodynamische Daten oder Spektren.

Während einfach quantenchemische Probleme also standardmäßig durchgeführt werden können, sind Aussagen zur Reaktionsdynamik wesentlich schwieriger zugänglich. Es ist hierbei zu unterscheiden zwischen einer einfachen Simulation, in der Atome der Newton’schen Mechanik folgen, und einer echten Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Nur diese vermag den quantenmechanischen Charakter der Atom und Moleküle zu erfassen. Letzterer zeichnet sich zum Beispiel durch die Fähigkeit aus, durch Potentialbarrieren zu tunneln.

Wie diese komplexen Berechnungen durchgeführt werden, soll in Kapitel 4.1 dargelegt werden.

Anders als im Experiment sind theoretischen Studien zur Dynamik in Richtung kleinerer Zeitskalen keine Grenzen gesetzt. Im Gegenteil: Der Simulationsaufwand wächst erheblich mit der Dauer der Simulation. Bindungsentstehung und Bindungsbrechung sind äußerst schnelle Prozesse, die auf einer Femtosekunden-Zeitskala ablaufen. Für deren experimentelle Beobachtung stehen nur hochgradig komplexe Versuchsaufbauten zur Verfügung. Hinzu kommt, dass im Experiment oftmals nicht ein einzelnes Molekül, sondern nur ein Ensemble von Molekülen verfolgt werden kann. Diese Beschränkung verdeckt zum Teil den Blick auf die subatomaren Vorgänge. Insbesondere ist es nicht möglich, das Wellenpaket, welches ein Molekül beschreibt, *vollständig* zu vermessen, da der Messprozess selbst die Wellenfunktion beeinflusst.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass es bis heute an einem fundamentalen Verständnis vieler Oberflächenprozesse mangelt. Trotz der immensen Bedeutung ist die Wasserspaltung bisher im Wesentlichen nur auf einer makroskopischen Ebene untersucht worden. Wie an späterer Stelle in dieser Arbeit zusammengefasst werden wird (Kapitel 2.4 und 2.5), existieren in der Literatur bisher hauptsächlich quantenchemische Studien zur Adsorption von Wasser auf Titandioxid. Welche Prozesse nach Einstrahlung von Licht folgen, ist bisher weitestgehend verborgen geblieben.

Die Bindungsentstehung und -brechung gehören zur Klasse der nicht-adiabatischen Oberflächenprozesse. Deren einfachster Vertreter ist die Photodesorption. Hierbei regt ein kurzer Laserpuls das System elektronisch an, was schließlich zur Desorption des Adsorbats führt. Diese Photodesorption ist für Systeme mit kleinen, zweiatomigen Molekülen wie Kohlenstoff- und Stickstoffmonoxid in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe Klüner eingehend theoretisch untersucht worden und konnte so neue, spannende Einblicke liefern. Als Oberflächen wurden Cr_2O_3 (0001), NiO (100) und TiO_2 (110) gewählt. Einen umfassenden Überblick über die Photodesorption an Chrom- und Nickeloxid ist in Literaturstelle [2] gegeben. Auf die Arbeiten am Titandioxid [3–7] wird im Verlauf dieser Arbeit noch mehrmals eingegangen werden. Die Untersuchungen wurden durch Fortschritte in der experimentellen Oberflächenchemie (insbesondere an

Oxiden) motiviert [8], aber erst die gestiegene Rechnerleistung hat auch die theoretische Behandlung ermöglicht. Dennoch gelang der umfassende Einblick bisher nur für zweiatomige Moleküle. Dreiatomige Moleküle hingegen entzogen sich aufgrund der größeren Anzahl an Freiheitsgraden den Studien. Dabei ist gerade Wasser als ein solches Molekül von herausragendem Interesse. In der vorliegenden Arbeit soll nun der Schritt zu diesen größeren Systemen vollzogen werden.

Neben den bereits genannten Inhalten dieser Arbeit sollen im Hauptteil dieser Dissertation die Ergebnisse zum Wasser/Rutil-System vorgestellt werden. Ziel der Arbeit ist es, den Bindungsbruch einer OH-Bindung explizit zu beschreiben. Die Gliederung orientiert sich an folgendem Schaubild, welches exemplarisch das Vorgehen auf dem Weg zu quantendynamischen Simulationen darlegt.

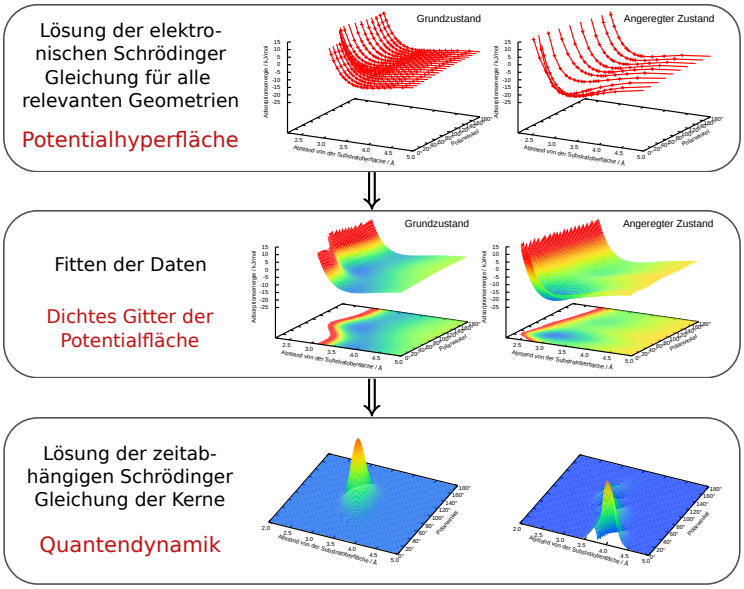


Abbildung 1.2 – Schematisches Vorgehen in quantendynamischen Studien: Grundlage bilden quantenchemische Rechnungen, deren Ergebnisse durch eine Fitprozedur in die Dynamik eingehen.

Zunächst werden Potentialflächen für den elektronischen Grund- und einen angeregten Zustand konstruiert. Bereits für den elektronischen Grundzustand liegt dabei teilweise ein offenschaliges System vor. Das Vorgehen und die Ergebnisse zu diesen quantenchemischen Berechnungen werden ausführlich in Kapitel 3 vorgestellt werden.

Die Potentialflächen bilden die Grundlage für quantendynamische Simulationen, die die Kernbewegung beschreiben und den quantenmechanischen Charakter berücksichtigen können. Auch hier werden die Methoden und die Ergebnisse in Kapitel 4 aufgearbeitet. Da die berechneten Datenpunkte für die Simulation allein nicht ausreichend sind, sondern ein wesentlich dichteres Gitter an Punkten erforderlich ist, wird in einem vorhergehenden Kapitel 3.1.5 eingehend auf das Fitten der Daten einzugehen sein. Schema 1.2 zeigt, wie aus einer geringen Anzahl von Datenpunkten eine vollständige Fläche gewonnen werden kann. Die quantenmechanischen Eigenschaften, d. h. die Beschreibung der Kerne als Wellenpaket, ist im unteren Teil der Abbildung angedeutet.

2 Bisherige experimentelle und theoretische Ergebnisse

> *On pourrait même . . . juger du degré de perfection auquel une science est parvenue par la facilité plus ou moins grande avec laquelle elle se laisse aborder par le calcul.*
>
> — **Adolphe Quetelet**
> Instructions Populaires sur le Calcul des Probabilités, 1828

Zu Beginn dieser Arbeit soll das System aus Wasser und Titandioxid anhand vorliegender Ergebnisse und einiger einfacher Rechnungen genauer beschrieben werden. Zunächst wird auf die Struktur von Rutil und dessen (110)-Oberfläche eingegangen werden. Gerade die Photochemie macht Titandioxid zu einem für die Forschung und die Anwendung besonders reizvollen Material. Um zu verstehen, warum diese Prozesse in keiner Weise trivial sind, wird ebenfalls ein kurzer Überblick über die zugrunde liegenden Elementarprozesse gegeben.

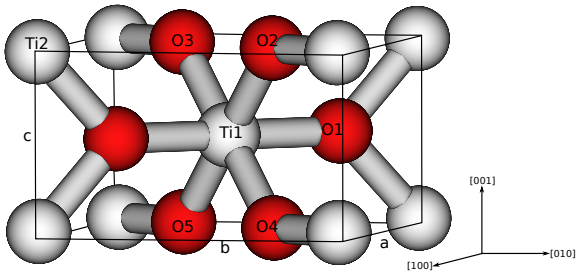
Anschließend sollen die vielfältigen – insbesondere katalytischen – Eigenschaften von Titandioxid beschrieben werden. Diese gezielt zu beeinflussen, ist eines der Ziele beim Einbringen von Defekten und Dotierungen in den Kristall. Diese sind zwar nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, zeigen aber eindrucksvoll, in welche Richtung sich die Forschung an Titandioxid derzeit entwickelt und wie sich einfache Modellsysteme von realen Systemen unterscheiden.

Zur Wasseradsorption im elektronischen Grundzustand liegen eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Studien vor. Ein kurzer (sicherlich nicht umfassender) Überblick soll am Ende dieses Kapitels gegeben werden.

Übersetzung: *Man kann den Grad an Perfektion, den eine Wissenschaft erreicht hat, anhand der Fähigkeit, durch Berechnungen mehr oder weniger gut behandelt zu werden, beurteilen.*

2.1 Struktur und Eigenschaften von Titandioxid

Drei Modifikationen von kristallinem Titandioxid sind bekannt: Rutil, Anatas und Brookit. Dabei beschränken sich Forschung und Anwendung im Wesentlichen auf die beiden Erstgenannten. Diese haben eine tetragonale Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Rutil) bzw. $I4_1/amd$ (Anatas) an. Die Elementarzelle sowie die Gitterkonstanten von Rutil sind in Abbildung 2.1 wiedergegeben.



Gitterkonstante /Å	
a = b	4.594
c	2.958

Abbildung 2.1 – Tetragonale Elementarzelle des Rutils.

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel	
Ti1–O1	1.983	O1–Ti1–O2	90.0°
Ti1–O2	1.946	O2–Ti1–O3	81.1°
Ti1–Ti2	3.569	O2–Ti1–O4	98.9°

Tabelle 2.1 – Bindungslängen und -winkel im Rutil. Werte nach [9]

Die Elementarzelle besteht formal aus zwei TiO_2-Einheiten. Jedes Titanatom ist hierbei von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Nur schwer zu erkennen ist, dass diese TiO_6-Oktaeder leicht verzerrt sind. Zwei Bindungslängen weichen von den vier übrigen ab und auch betragen nicht alle Winkel 90°. Innerhalb dieser rechteckigen Grundfläche (aufgespannt durch die Atome O2 bis O5) sind die Ti−O-Bindungen etwas kürzer als zu den beiden übrigen Sauerstoffatomen. Die genauen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 angegeben.

Wie aus Abbildung 2.1 ebenfalls ersichtlich ist, ist jedes Sauerstoffatom trigonal planar von drei Titanatomen umgeben. Durch Verknüpfung der Oktaeder an zwei gegenüberliegenden Kanten entstehen Ketten, die über gemeinsame Oktaederecken schließlich einen dreidimensionalen Kristall bilden. In Abbildung 2.2

ist ein größerer Ausschnitt gezeigt, aus dem zu erkennen ist, dass jeweils zwei benachbarte Ketten von TiO_6-Oktaedern gegeneinander um 90° gedreht sind. Daraus resultiert eine Schichtstruktur in [110]- bzw. $[1\bar{1}0]$-Richtung, die in der Abbildung nur für die [110]-Richtung besonders gekennzeichnet ist.

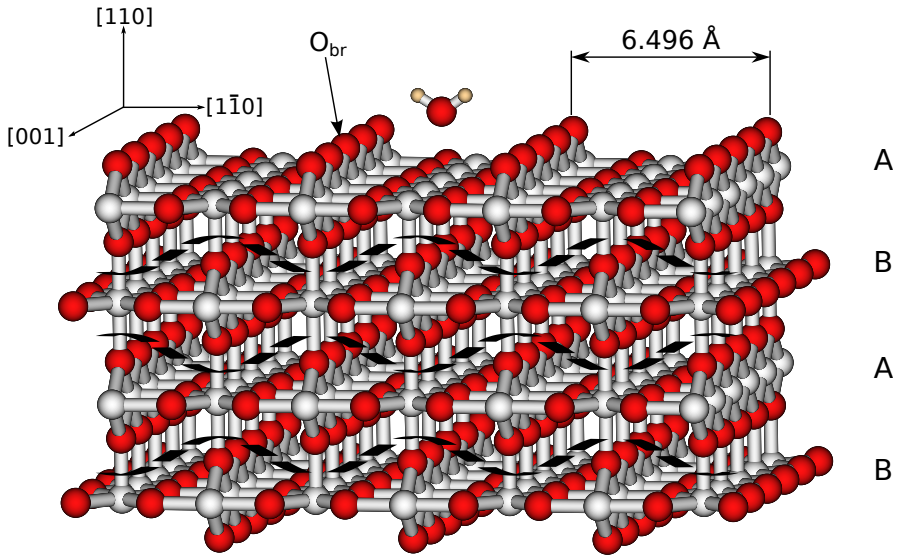


Abbildung 2.2 – Ausschnitt aus der Rutil(110)-Oberfläche. Zusätzlich gezeigt ist ein darauf adsorbiertes Wassermolekül sowie die Schichtstruktur in [110]-Richtung.

Senkrecht zur [110]-Richtung liegt die (110)-Ebene (vgl. Abbildung 2.3), die die stabilste und mit 60 % bis 80 % [10, 11] daher auch die häufigste Oberfläche ist. In der vorangegangen Abbildung tritt sie jeweils oben und unten hervor.

Ihr besonderes Merkmal ist die Reihe von Brückensauerstoffatomen (O_{br}), die entlang der [001]-Richtung verlaufen. Diese Atome ragen aus der Ebene der übrigen heraus und sind auch nur zweifach koordiniert. Sie verbinden dabei darunterliegende sechsfach koordinierte Titanatome. Mit ihren freien Elektronenpaaren bilden sie lewisbasische Zentren an der Oberfläche. Im Gegensatz dazu stehen die Titanatome der Oberfläche, die nur fünffach koordiniert sind und damit über freie Koordinationsstellen verfügen. Diese Eigenschaft – zusammen mit den unbesetzten *d*-Orbitalen – gibt diesem Adsorptionsplatz lewissauren Charakter. Auch diese Atome sind in Reihen entlang der [001]-Richtung angeordnet.

Des Weiteren wird die Oberfläche noch von dreifach koordinierten Sauerstoffatomen gebildet. Diese verbinden die fünffach koordinierten Titanatomen mit den Titanatome unter den Brückensauerstoffatomen.

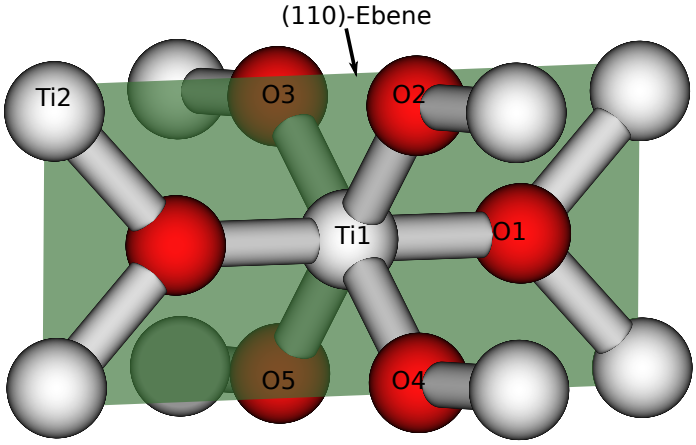


Abbildung 2.3 – Lage der (110)-Oberfläche in der Elementarzelle.

In den meisten Metalloxiden nimmt Sauerstoff die Oxidationsstufe -2 ein. Gemäß der Summenformel würde dann für Titan eine Oxidationsstufe von $+4$ erwartet werden. Tatsächlich werden jedoch für Rutil abweichende Werte gefunden, die Ladungen von -1 bzw. $+2$ für die Anionen bzw. Kationen nahelegen.[12] Durch die Übertragung von Elektronendichte vom Sauerstoff zum Titan resultiert ein kovalenter Bindungsanteil. Diese Eigenschaft erschwert – wie an späterer Stelle geläutert werden wird – die Konstruktion eines Clustermodells für theoretische Berechnungen.

Neben den drei genannten Kristallstrukturen von Titandioxid gibt es noch weitere Modifikationen, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt werden können. Darüber hinaus existieren Suboxide der Form Ti_nO_{2n-1} $(4 < n < 10)$ als sogenannte Magnéli-Phasen, die halbmetallische Eigenschaften besitzen.[13]

Titandioxid wird jährlich in einem Maßstab von mehreren Millionen Tonnen hergestellt. Während in den letzten Jahren ein durch die Wirtschaftskrise bedingter leichter Rückgang zu verzeichnen war, ist die Produktion nun wieder gestiegen und es wird von einem Volumen von 6.7 Millionen Tonnen für das Jahr 2017 gerechnet.[14] Der größte Anteil davon wird in der Farbherstellung genutzt. Weitere Anwendungen sind Oberflächenvergütung und Füllstoffe z. B. auch bei Lebensmitteln und Medikamenten. Auf die Anwendung in der Photokatalyse

wird in Kapitel 2.3 noch genauer eingegangen werden. Die Verwendung als Weißpigment geht auf den hohen Brechungsindex im Bereich des sichtbaren Spektrums zurück. Er beträgt etwa 2.61 bis 2.90 und ist damit größer als der von Siliziumdioxid (1.54 bis 1.56) und Diamant (2.42). [15]

2.2 Oberflächenrelaxation

Viele Festkörperoberflächen zeigen eine im Vergleich zum eigentlichen Festkörper veränderte Geometrie. Ursache dieses Phänomens ist das Fehlen benachbarter Atome, so dass sich die Oberflächenatome durch Verschiebungen dieser veränderten Umgebung anpassen und so die Freie Energie verringern können. Der Grad der Verschiebung ist je nach Kristall unterschiedlich. Sie kann von einer leichten Änderung der Oberflächenatompositionen bis zur Ausbildung von Strukturen anderer Symmetrie als der des Festkörpers reichen. Letzterer Vorgang wird als Oberflächenrekonstruktion, ersterer als Oberflächenrelaxation bezeichnet. Die (110)-Oberfläche des Rutils zeigte eine ausgeprägte Oberflächenrelaxation. Eine Rekonstruktion, wie sie z. B. bei der zweiten wichtigen Titandioxidmodifikation Anatas auftritt [16], unterbleibt.

Die Messung der Relaxationswerte hat bisher sehr unterschiedliche Werte für die einzelnen Oberflächenatome ergeben. Dabei treten nicht nur quantitative Abweichungen in der Größe dieser Werte, sondern auch qualitative Unterschiede in der Richtung der Verschiebungen auf. Tabelle 2.2 listet einige gemessene Relaxationswerte für die (110)-Oberfläche auf. Besonders signifikant sind Unterschiede für die Brückensauerstoffatome (O5–O8): In älteren Arbeiten von Charlton *et al.* [17] wird von einer Relaxation in Richtung des Kristalls ausgegangen. Dieser Befund wurde zumindest qualitativ von mehreren theoretischen Studien im Rahmen periodischer Rechnungen gestützt [11, 18–20]. Gleichzeitig konnte aber auch nachgewiesen werden, dass Oberflächeneigenschaften eine Abhängigkeit von der Anzahl der in den Simulationen einbezogenen Atomlagen haben, so dass die verwendeten Modelle an sich bereits problematisch sein können.

Die Berechnung der Oberflächenrelaxation erfolgt im Allgemeinen im Rahmen periodischer Modelle. Neben dem Basissatz und der Schichtdicke spielt hierbei die verwendete quantenchemische Methode eine besondere Rolle. Für periodische Modelle stehen leider nicht alle modernen, hoch genauen Verfahren zur Verfügung, so dass sich die Studien auf Hartree-Fock- und DFT-Berechnungen beschränken. Bei letzteren zeigt sich eine Abhängigkeit der Ergebnisse vom eingesetzten Funktional. Für einen in ein Punktladungsfeld eingebetteten $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster ist gezeigt worden, dass Cluster-Modelle zur Berechnung der Oberflächenrelaxation ungeeignet sind, da sie die Tendenz zeigen, möglichst kompakte Anordnungen einzugehen.[21] Zugleich besteht eine Schwierigkeit darin, dass die Positionen der Punktladungen iterativ angepasst werden müssen und Randeffekte im Cluster dazu führen, dass aufgrund der Translationssymmetrie identische Atome im Cluster nicht mehr äquivalent sind.

In den letzten Jahren sind nun mehrere Studien veröffentlicht worden [22–25], die eine entgegengesetzte Relaxation der Brückensauerstoffatome vorhersagen. Auch diese Ergebnisse werden durch einige theoretische Arbeiten untermauert [26–28], jedoch werden hierbei teilweise [27] sehr große Relaxationswerte gefunden (0.23 Å für Brückensauerstoffatome und 0.43 Å für die darunterliegenden Titanatome).

Es zeigt sich also, dass – im Gegensatz zu Metall- und einigen Halbleiteroberflächen – zwischen Theorie und Experiment starke Unterschiede auftreten können. Dieser Befund gilt mit Einschränkungen auch für andere Oxidoberflächen [29].

Neben der Oberflächenrelaxation, die sich auch an reinen Oberflächen zeigt, kann eine weitere Relaxation auftreten, die durch das Adsorbat induziert wird. Sie ist auf die Atome in der Nähe der Adsorptionsstelle beschränkt. Durch das Adsorbat wird die Koordinationssphäre von Oberflächenatomen wieder aufgefüllt, was der ursprünglichen Relaxation entgegenwirken kann. Diese Relaxation ist natürlich von der Art des Adsorbates, der Bindungssituation und dem Bedeckungsgrad abhängig. Für Berechnung dieser Oberflächenrelaxation gilt das zu den reinen Oberflächen bereits Gesagte.

Tabelle 2.2 – Auswahl einiger gemessener Relaxationswerte für die Rutil(110)-Oberfläche. Angegeben sind nur die Verschiebungen senkrecht zur Oberfläche. Negative Werte zeigen eine Relaxation in Richtung der Volumenphase an.

	Auslenkung Å			
Atom[a]	Charlton [17]	Lindsay [22]	Cabailh [23]	Kröger [25]
Ti1	−0.16 ± 0.05	−0.19 ± 0.03	−0.11 ± 0.01	−0.26 ± 0.08
Ti3	0.12 ± 0.05	0.25 ± 0.03	0.25 ± 0.01	0.19 ± 0.13
O5	−0.27 ± 0.08	0.10 ± 0.05	0.10 ± 0.04	0.17 ± 0.15
O3 (z)	0.05 ± 0.05	0.27 ± 0.08	0.17 ± 0.03	0.00 (-0.40/+0.15)
O3 (x)	−0.16 ± 0.08	−0.17 ± 0.15	0.01 ± 0.05	−0.05 ± 0.15

[a] Die Nummerierung kann Seite xvii entnommen werden.

Da die Berechnung der Relaxation im Rahmen des hier verwendeten Modells nicht möglich ist, wurde auf andere Arbeiten [30] zurückgegriffen. Aufgrund der Bedeutung dieser Studie für die vorliegende Arbeit, soll die dort angewandte Methode hier genauer beschrieben werden. Die Arbeitsgruppe Meyer [30, 31] nutzte ein periodisches Modell und setzte das gradienten-korrigierte PBE-Funktional im Rahmen ihrer DFT-Studien ein. Die Pseudopotentiale stammen von Vanderbilt [32]. Des Weiteren wurde eine Cutoff-Energie der ebenen Wellen von 25 Ry angewandt. Mit diesem System konnten die experimentellen Gitterkonstanten reproduziert werden. Für die Studien an der (110)-Oberfläche wurde nun ein Slab-Modell genutzt. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die korrekte Anzahl an Schichten in diesem Modell gelegt, denn es tritt eine ausgeprägte gerade-ungerade Oszillation mit der Anzahl der Schichten auf. Es ist nun gezeigt worden, dass dieses Verhalten stark gedämpft wird, wenn nicht alle Atome relaxieren, sondern die untersten an den Positionen des reinen Kristalls fixiert bleiben. In diesem Fall reichen für eine korrekte Beschreibung der Oberfläche bereits vier Lagen aus, von denen die zwei untersten nicht relaxieren. Das Modell wurde weiterhin dadurch verbessert, dass die unteren Atome zusätzlich mit Pseudoatomen der Kernladung $\frac{4}{3}$ und $\frac{2}{3}$ abgesättigt wurden. Die Elementarzelle wurde mit (4×2) so groß gewählt, dass auch geringere Bedeckungen realisiert werden können. Die einzelnen Schichten wurden um 13 Å separiert. Mit diesem Modell wurde nun das Verhalten von Kohlenmonoxid, Wasser und Wasserstoff sowie die Bildung von Sauerstofffehlstellen eingehend untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit

eingesetzten Relaxationswerte sind dieser Studien entnommen und an späterer Stelle (Abschnitt 3.1.2) aufgeführt.

2.3 Titandioxid als Photokatalysator

Die photochemischen Eigenschaften von Titandioxid beruhen auf einer Anregung von Elektronen im Valenzband (VB) in das Leitungsband (CB) des Halbleiters. Die Anregungsenergie muss dabei mindestens den Wert der Bandlücke übersteigen. Für reines Rutil beträgt sie etwa 3.0 eV [33], kann aber durch Dotierungen verschoben werden. Der Prozess ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

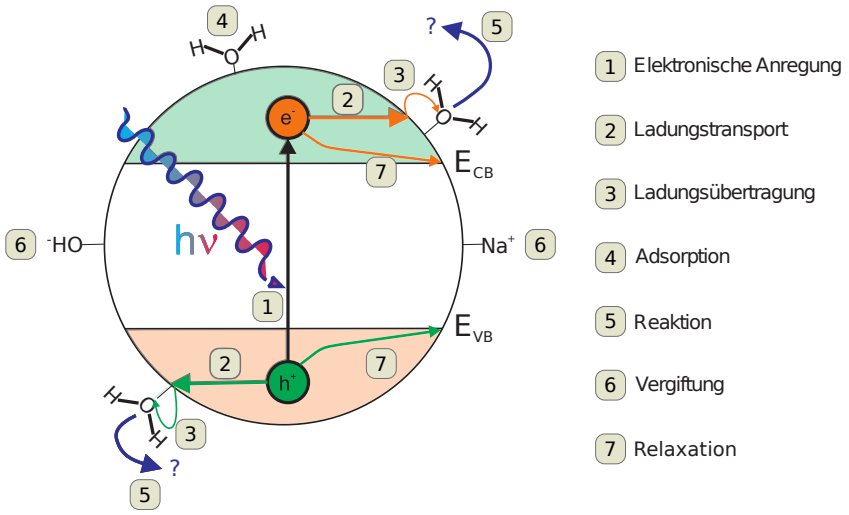


Abbildung 2.4 – Schematische Darstellung der an photokatalytischen Prozessen beteiligten Elementarschritte.

Die Anregung findet aufgrund der begrenzten Penetrationstiefe der UV-Strahlung etwa in den obersten 20 nm des Substrats statt.[34] Das dabei entstehende Exziton wird aus einem Elektron-Loch-Paar gebildet. Dieser Ladungsseparation kann sich ein getrennter Transport von Elektron und Loch anschließen. An der Oberfläche besteht die Möglichkeit, dass das Elektron ein adsorbiertes Substrat reduziert und das Loch zur Oxidation eingesetzt wird. Aus Gründen der Ladungsneutralität sind beide Prozesse notwendigerweise gekoppelt. Nicht

jede Anregung führt jedoch zu einem solchen produktiven Prozess, da Rekombinationsprozesse sowohl im Substrat als auch an der Oberfläche möglich sind. Da derartige Rekombinationen weitere Prozesse verhindern, ist es erstrebenswert, sie zu verhindern und so eine Quantenausbeute nahe 1 zu erhalten. Die Quantenausbeute Φ ist definiert als $\Phi = \frac{k_{\mathrm{CT}}}{k_{\mathrm{CT}}+k_{\mathrm{R}}}$. Dabei sind k_{CT} und k_{R} die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers bzw. der Rekombination.

Modifikationen des Kristalls wie Dotierung, Metalladsorption oder die Kombination mit weiteren Halbleitern können das Verhältnis von Ladungsseparation und -rekombination verschieben. Eine Übersicht dieser Verfahren ist bei Linsebigler *et al.* [35] gegeben. Auch Defekte können durch lokalisierte Zustände die Lebensdauer der Ladungsträger verkürzen. [36] Von Seiten des Halbleiters sind also drei Prozesse von entscheidender Bedeutung: die Lichtabsorption (d. h. der Absorptionsquerschnitt und die Bandlücke), die Ladungstrennung und -rekombination sowie die eigentlichen Oxidations- und Reduktionsschritte an der Oberfläche.

Die Rekombinationsraten in Titandioxid sind in mehreren Arbeiten untersucht worden. Eine kurze Übersicht liefern Leytner und Hupp [37]. Sie ermittelten experimentell, dass innerhalb von etwa 30 ns nahezu 60 % der Elektronen rekombinieren, die übrigen 40 % jedoch frühestens nach 1 µs. Die Elektronen sind dabei an Ti^{4+}-Zentren eingefangen, da dieser Vorgang bereits innerhalb von 500 fs abgeschlossen ist. Andere Studien [38, 39] geben jedoch für geringe Bestrahlungsintensitäten Lebenszeiten von Milli- bis Mikrosekunden an. Hierbei wurde die Intensität so gering gehalten, dass in einem Nanopartikel nur etwa ein Elektron-Loch-Paar entstand, welches auch nicht zwischen den Partikeln ausgetauscht wird. Sie konnten dabei genaue Zeitskalen für die einzelnen Prozesse angeben. Demnach werden die Elektronen innerhalb von 170 fs eingefangen, die Löcher innerhalb von 220 fs. Während die Löcher dann an der Oberfläche zu finden sind, bewegen sich die Elektronen auf einer Pikosekunden-Skala zu Zentren innerhalb des Festkörpers. Diese räumliche Trennung verhindert nun eine Rekombination. Dass in anderen Studien wesentlich höhere Rekombinationsraten gemessen wurden, wurde auf die veränderte Strahlungsintensität zurückgeführt: Eine zu hohe Intensität führe zu einer Sättigung der Trapping-Zustände. Wang *et al.* [40] konnten diese Ergebnisse bestätigen und genauere Einblicke in die Relaxationsmechanismen erhalten. Eine wesentliche

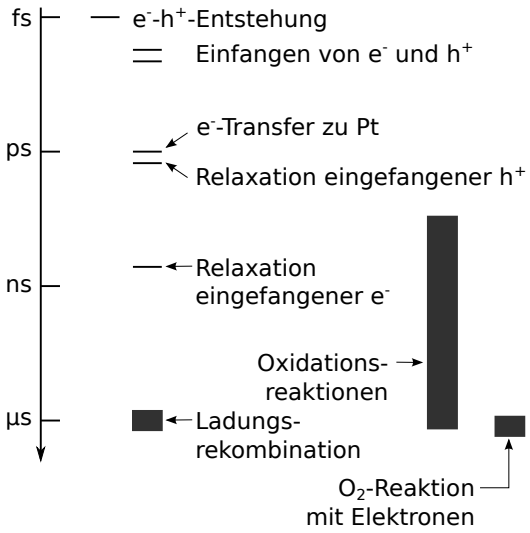


Abbildung 2.5 – Zeitskalen der Photokatalyse an TiO_2. Nach Ref. [41].

Erkenntnis war, dass Elektronen, die eingefangen wurden, vermutlich nicht für photokatalytische Reaktionen zur Verfügung stehen. Zur besseren Übersicht sind die typischen Zeitskalen der hier beschriebenen Effekte in Abbildung 2.5 grob zueinander in Relation gesetzt.

Neben dieser Dynamik der Ladungsträger im Katalysator hängen Oberflächenreaktionen auch vom Verhalten der Adsorbate auf der Oberfläche ab. An erster Stelle steht dabei die Adsorption auf der Oberfläche und die eigentliche Reaktion. Diese kann unterschieden werden in Ladungstransferprozesse vom Katalysator auf das Adsorbat auf der einen Seite und chemische Reaktionen zwischen mehreren Adsorbatmolekülen auf der anderen Seite. Dazu ist es notwendig, eine Umgebung zu schaffen, in der sich die Reaktionspartner hinreichend nahe kommen. Starke Adsorption von unbeteiligten Adsorbaten oder von Reaktionsprodukten kann die Adsorption der Reaktanden begrenzen oder behindern und so die Reaktion unterdrücken.

Abbildung 2.6 zeigt die Größe und Lage der Bandlücken einiger Halbleiter im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode. Es geht daraus hervor, dass Titandioxid im Hinblick auf die Lage durchaus günstig ist, um Protonen zu reduzieren und Oxidionen zu oxidieren. Nur die Bandlücke ist etwas zu groß. Dafür ist die Lebenszeit angeregter Elektronen hoch und der Widerstand gegen

Photokorrosion gegeben. [42] Andere Materialien sind auch wegen Eigenschaften wie Toxizität oder Stabilität wenig erfolgversprechend.

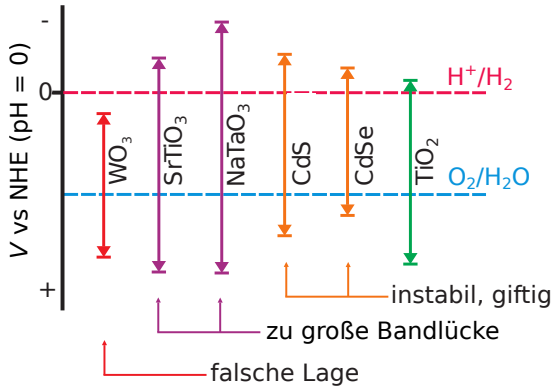


Abbildung 2.6 – Bandlücken einiger Halbleiter im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode.

Da es sich bei den hier betrachteten Reaktionen um Oberflächenreaktionen handelt, ist eine große Oberfläche im Sinne einer hohen katalytischen Aktivität sinnvoll. Hier können aus Titandioxid sowohl gesinterte Materialien als auch Suspensionen von Nanopartikeln und sogar Nanoröhren hergestellt werden.[43] In geordneten Nanostrukturen können Ladungstransferprozesse durchaus von denen in kleinen Partikeln verschieden sein. Einen Überblick über dieses spannende Feld liefern Schmuki *et al.* [42].

Besonders die Fähigkeit zur Photooxidation von organischen Molekülen hat viele Anwendungsmöglichkeiten für Titandioxid geschaffen. Unter Photooxidation ist dabei eine Kaskade von Reaktionen zu verstehen, deren Ziel die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser ist. Diese Reaktion kann z. B. bei selbstreinigenden Oberflächen, zur Wasser- oder zur Luftverbesserung eingesetzt werden. Eindrucksvolle Beispiele werden in einem umfassenden Übersichtsartikel von Fujishima [41] visualisiert.

Die in dieser Arbeit beschriebene photokatalytische Wasserspaltung basiert auf einem einfachen Photokatalysator. Für eine effiziente Umsetzung zu Wasserstoff werden Ausbeuten von 10 % bezogen auf die eingestrahlten Photonen angestrebt.[44] Durch die Verwendung von Farbstoffen, die das Licht absorbieren, kann eine weitere Stufe an Komplexität in das System eingebracht werden. Allerdings wird die Effizienz dadurch bisher auch nicht in den angestrebten

Bereich gesteigert, aber mit den Kosten für die Farbstoffe und deren begrenzten Haltbarkeit werden weitere Nachteile in Kauf genommen. [44]

Neben der hier beschriebenen Methode der direkten Spaltung von Wasser als Quelle von Wasserstoff sind noch andere photochemische Verfahren denkbar. Dazu gehört beispielsweise die Photochloralkalireaktion. [44] Ein anderer Ansatz besteht darin, zwei bekannte Verfahren – die Stromerzeugung aus Sonnenlicht und die Elektrolyse – zu kombinieren. Hier würde zunächst photovoltaisch Strom erzeugt, der dann zur Elektrolyse eingesetzt wird. Vorteilhaft ist dabei, dass beide Systeme sehr gut erforscht sind und schon lange in der Anwendung optimiert wurden. So beträgt die Effizienz von kommerziellen Solarzellen etwa 20 % und die von Elektrolyseuren etwa 60 %. Die Kombination aus beiden überschreitet damit die angestrebte Effizienz von 10 %. [44] Überdies sind beide Anlagen wartungsarm und über längere Zeiträume einsetzbar. Dennoch konnte sich dieses System aufgrund der hohen Kosten im Vergleich zu aus fossilen Brennstoffen hergestelltem Wasserstoff nicht durchsetzten und es bleibt die Frage, inwiefern der photovoltaisch erzeugte Strom nicht direkt als Energieträger eingesetzt werden sollte.

2.3.1 Superhydrophilie

Die Superhydrophilie von Titandioxidoberflächen ist eine besondere Eigenschaft, die vielfältig Anwendung gefunden hat und eng mit dem Adsorptions- und Reaktionsverhalten von Wasser verknüpft ist. Der Effekte wurde zum ersten Mal von Wang *et al.* [45] beschrieben: Die Bestrahlung einer wasserbenetzten Oberfläche mit UV-Licht führt zu einer Verringerung des Kontaktwinkels des Tröpfchens und damit zu einer gleichmäßigeren Benetzung der Oberfläche. Diese Eigenschaft konnte sowohl für Rutil als auch für Anatas beobachtet werden.

Für diesen Effekt wurden unterschiedliche Erklärungsmodelle vorgeschlagen: Zunächst wurde davon ausgegangen, dass durch die UV-Strahlung Sauerstofflücken an der Oberfläche generiert werden und das Wasser nun auf dieser Oberfläche dissoziiert, was schließlich zur Bildung hydrophiler OH-Gruppen führt und eine vollständige Bedeckung begünstigt.

Die Theorie der Sauerstofffehlstellen wurde jedoch in einer Arbeit von White *et al.* [46] widerlegt. Hier wurde die thermische Desorption von Wasser untersucht. Dazu wurden zum einen Oberflächen ohne derartige Defekte und zum anderen solche, die durch Annealing bei 850 K etwa 14 % Defekte enthalten, verglichen. Es zeigte sich, dass sich die Bindungsenergie und damit der Kontaktwinkel von Wasser nicht ändert. Dies lässt den Schluss zu, dass der Kontaktwinkel durch Sauerstofffehlstellen nicht signifikant beeinflusst wird. Zugleich bedeutet das identische Verhalten auf beiden Oberflächen, dass OH-Gruppen ebenfalls nicht für die Superhydrophilie verantwortlich sein können, da auf einer defektfreien Oberfläche keine Dissoziation auftritt. Wie außerdem von White *et al.* [46] gezeigt wurde, findet an diesen Defekten zwar eine Wasserdissoziation statt, die Hydroxidbedeckung ändert jedoch nicht die Wechselwirkung mit weiteren Wassermolekülen. Die Autoren betonen nachdrücklich, dass weder Sauerstofffehlstellen noch eine Wasserdissoziation oder Ti^{3+}-Zentren für den Effekt verantwortlich gemacht werden können. Das „normale“ hydrophobe Verhalten der Oberfläche konnte hingegen erzielt werden, indem geringe Mengen von Trimethylacetat in das System eingebracht wurden. Durch UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff konnte jedoch die hydrophile Umgebung wieder hergestellt werden. Obwohl der genaue Mechanismus nicht geklärt wurde, ist dies ein Indiz dafür, dass Spuren von organischen Molekülen entscheidend sind.

Spätere Studien [47] zeigten auch, dass sich im IR-Spektrum des adsorbierten Wassers keine signifikanten Änderungen feststellen lassen. Ebenfalls konnten STM-Studien an einer TiO_2-Oberfläche keine Bildung von Defekten während der UV-Bestrahlung nachweisen. Dieser Befund wurde von theoretischen Arbeiten [48] bestätigt, die eine Energie von 4.5 eV bis 7 eV für deren Bildung für notwendig halten.

Genauere Messungen [47] haben gezeigt, dass die Superhydrophilie ein nach einiger Zeit der Bestrahlung plötzlich einsetzender Effekt ist.[1] Als wichtiger Parameter wurde die Konzentration von Kohlenwasserstoffen (hier *n*-Hexan) identifiziert. Diese waren bisher immer unkontrolliert präsent. Es zeigte sich, dass die Zeit bis zum Ausbilden des geschlossenen Wasserfilms proportional zur

[1] In den früheren Experimenten wurde die Bestrahlung während der Messung des Kontaktwinkels unterbrochen. Auch erfolgten die Messungen nicht in einer wohl-definierten Atmosphäre.

Hexan-Konzentration in der Atmosphäre ist. Daraus wurde geschlossen, dass die Adsorption von Kohlenwasserstoffen zunächst zur Tröpfchenbildung führt und erst deren Abbau durch Photooxidation den Kontaktwinkel verringern kann. Es wird dabei angenommen, dass die Kohlenwasserstoffe in der Gasphase mit adsorbierten Molekülen im Gleichgewicht stehen. Durch die Photooxidation der adsorbierten Moleküle wird dieses Gleichgewicht gestört und es kommt zu einer geringeren Bedeckung, bis sich schließen der Wassertropfen über die gesamte Oberfläche ausdehnen kann. Gemäß diesem Modell ist also die Fähigkeit zur Photooxidation von Kohlenwasserstoffen und nicht die Bildung von Fehlstellen und anschließender Wasseroxidation für die Superhydrophilie entscheidend.

Die wissenschaftliche Diskussion um den Mechanismus der Superhydrophilie hat der technologischen Anwendung jedoch keinen Abbruch getan und so werden titandioxidbeschichtete Oberflächen vielfältig eingesetzt. Dazu gehören beispielsweise Spiegel (insbesondere im Straßenverkehr) und Brillengläser. Durch die Beschichtung wird erreicht, dass beim Beschlagen des Glases dieses durch die Bildung des homogenen Feuchtigkeitsfilmes seine Transparenz behält.

2.3.2 CO- und O_2-Photodesorption

Die Photodesorption von CO von einer Rutil(110)-Oberfläche wurde kürzlich von Mehring [3–5] und Spieker [7] im Rahmen kombinierter quantenchemischer und quantendynamischer Studien eingehend untersucht. Bei der Photodesorption handelt es sich um eine der einfachsten Oberflächenreaktionen, die daher als Prototyp einer ganzen Reihe von Oberflächenprozessen aufgefasst werden kann. Neben der in der vorliegenden Dissertation zusätzlich untersuchten Photodissoziation zählen dazu auch komplizierte Systeme wie molekulare Schalter oder Rotoren. [49] Wie der Name bereits andeutet, kommt es bei der Photodesorption zu einer Desorption in Folge einer Anregung durch ein Photon, d. h. durch eine elektronische Anregung des Systems. Dies ist zu unterscheiden von einer einfachen thermischen Anregung. Für ein eindimensionales System wurden zwei unterschiedliche mechanistische Vorstellungen entwickelt, deren abweichende Dynamik Folge der Topologie der Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustandes ist. Dies ist zum einen der nach den Entdeckern Menzel, Gomer und Redhead benannte MGR-Mechanismus [50, 51] und zum anderen der Antoniewicz-Mechanismus [52].

Die im Rahmen dieser [3–5, 7] Studien entwickelten Ansätze zur theoretischen Modellierung der TiO_2-Oberfläche waren Ausgangspunkt für die in der vorliegenden Arbeit genutzten Methoden, die im Detail an späterer Stelle (Kapitel 3.1) dargelegt werden. An dieser Stelle soll es genügen, nur einige Aspekte zu erwähnen: Die Oberfläche wurde durch einen $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster realisiert, über dessen zentralem Titanatom genau ein CO-Molekül adsorbiert wurde. Beim Einfrieren der Oberfläche verfügt dieses System über sechs Freiheitsgrade. Mehring hat davon die zwei wichtigsten, das sind die Desorptionskoordinate Z und der Polarwinkel θ, untersucht. Diese Arbeiten wurden später von Spieker um den Azimutwinkel ϕ zu einer dreidimensionalen Studie ausgebaut. Der elektronische Grundzustand wurde im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie mit anschließender Berücksichtigung der Elektronenkorrelation im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie berechnet. Als elektronisch angeregter Zustand wurde der $^3\Pi$-Zustand des CO-Moleküls, der Folge einer intramolekularen $5\sigma \rightarrow 2\pi^\star$-Anregung ist, gewählt. Wie diese Anregung im Detail erfolgt, wurde nicht untersucht, sondern es wurde von einer instantanen Anregung am Franck-Condon-Punkt ausgegangen. Durch moderne quantendynamische Methoden (für Details sei erneut auf Kapitel 3 verwiesen) konnten Einblicke in die Desorptionsdynamik auf einer Femtosekunden-Zeitskala erhalten werden, insbesondere waren Geschwindigkeitsverteilungen desorbierender Moleküle zugänglich. Auf diese Weise konnte ein neuartiger Desorptionsmechanismus gefunden werden.

Leider liegen bisher keine experimentellen Ergebnisse zur photoinduzierten Desorption von CO vor. Im Gegensatz dazu konnte die O_2-Photodesorption bereits experimentell untersucht werden, wenngleich quantenzustandsaufgelöste Studien auch hier noch nicht vorliegen. Die Aussagekraft neuerer Arbeiten [53, 54] übertrifft aufgrund der klar definierten experimentellen Bedingungen diejenige älterer Studien: Die Oberfläche war frei von weiteren Adsorbaten und ihre Struktur, insbesondere die Defektdichte, war bekannt. Des Weiteren war eine genauere Kontrolle der Photonenenergie und der Intensität möglich.

Bereits die Untersuchung der Desorptionsrate als Funktion der eingestrahlten Photonenenergie liefert wertvolle Hinweise auf die zugrunde liegenden Anregungsprozesse [53, 54]: So zeigt sich, dass eine Photodesorption erst bei einer Anregungsenergie von mehr als 3 eV einsetzt. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass der erste Schritt die Bildung eines Elektron-Loch-Paares im Kris-

tall ist, denn die eingebrachte Energie entspricht der Bandlücke von TiO_2. Das Sauerstoffmolekül ist zunächst als negativ geladenes O_2^--Ion auf der Oberfläche gebunden [55–60]. Das zusätzliche Elektron kann vorher an Ti^{3+}-Zentren lokalisiert gewesen sein, wenn die Probe durch Sauerstofffehlstellen reduziert ist, oder es kann nach Anregung mit UV-Strahlung aus dem Leitungsband auf das Adsorbat übertragen werden. Die Desorption wird nun durch Reaktionen mit Löchern initiiert. Unter Berücksichtigung verschiedener Konkurrenzreaktionen und unter der Annahme einer Steady-State-Kinetik konnte ein Ausdruck für die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Strahlungsintensität abgeleitet werden. Demnach ist die Desorptionsrate proportional zur Wurzel des Photonenflusses. Die experimentelle Bestätigung der Abhängigkeit untermauerte den vorgeschlagenen Mechanismus. Tatsächlich wird die Desorptionsrate von O_2 als Funktion des Photonenflusses durch zwei Geraden beschrieben, die bei einem kritischen Fluss zusammentreffen. Dies wurde dahingehend interpretiert, dass Trapping-States zunächst photogenerierte Löcher binden und erst eine höhere Konzentration zur Sättigung dieser Zustände benötigt wird, bevor eine Übertragung auf das Adsorbat effizient möglich ist. Außerdem werden zwei unterschiedliche Desorptionskanäle gefunden, die als α und β bezeichnet werden. Es wurde diskutiert [61], dass es sich hierbei um eine Superoxidspezies O_2^- und eine Peroxospezies O_2^{2-} handeln könnte. Hierbei scheint eine Korrelation zur Fähigkeit zur CO-Photooxidation zu bestehen. Des Weiteren zeigte die Untersuchung von $^{18}O_2$ auf $Ti^{16}O_2$, dass es zu keiner Austauschreaktion zwischen Adsorbat und Oberfläche kommt.

Theoretische Berechnungen zur O_2-Desorption führten Lara-Castells *et al.* [59, 60, 62] durch. Die Berechnungen zeigten, dass eine direkte Absorption durch den Adsorbat-Substrat-Komplex bei einer Photonenenergie von 3.7 eV maximal wird. Allerdings zeigte sich eine im Vergleich zum Experiment andere Verteilung der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der eingestrahlten Energie, was nach Meinung der Autoren auf weitere Desorptionsmechanismen hindeutet.

2.3.3 Defekte in der Rutil(110)-Oberfläche

Die Reaktivität – und besonders die Photoaktivität – von Titandioxidoberflächen hängt stark von Oberflächendefekten und Dotierungen ab. Zu den häufigsten Defekten zählt das Fehlen von Brückensauerstoffatomen. Diese

Fehlstellen können zum Beispiel durch Annealing, Ionen-Sputtering oder Elektronenbeschuss erzeugt werden. Die beiden erst genannten Verfahren erzeugen dabei auch Defekte unterhalb der Oberfläche. [63] Ihr Quantifizierung ist mit einer Vielzahl an Verfahren möglich. Dazu gehört beispielsweise die thermische Desorption von CO_2, welches bevorzugt an diese Adsorptionsplätze bindet und dessen Desorptionsspektrum Aufschluss über die Anzahl an Defekten liefern kann. [64] Auch abbildende Verfahren wie die Rastertunnelmikroskopie (STM, *Scanning tunneling microscope*) können zur Charakterisierung herangezogen werden. Hier zeigt sich die Defektstelle im Vergleich zu den übrigen Brückensauerstoffatomen als hellerer Bildpunkt. Eine Verwechselung mit Hydroxylgruppen, die durch die Dissoziation von Wasser an Defekten entstehen, ist jedoch möglich. Wie Thornton *et al.* [65] zeigen konnten, können diese Hydroxylgruppen gespalten werden, wenn durch das STM ein Elektronenpuls angelegt wird. Das zurückbleibende Sauerstoffatom heilt dann die Fehlstelle. Dieses Verfahren eröffnet auch eine Möglichkeit, Fehlstellen und Hydroxylgruppen eindeutig zu unterscheiden.

Für die Wirkungsweise von Oberflächendefekten sind verschiedene Mechanismen denkbar. Zum einen kann sich die elektronische Anregung verschieben, zum anderen können Elektron-Loch-Rekombinationsprozesse unterdrückt werden. Schließlich kann auch der Transport der Ladungsträger und deren Übertragung auf Adsorbate beeinflusst werden.

Durch Annealing erzeugte Defekte sind im Wesentlichen fehlende Brückensauerstoffatome. Ihr Fehlen verändert die elektronische Struktur stark und der reduzierte Kristall zeichnet sich durch eine bläuliche Färbung aus. Die Ti^{3+}-Zentren bilden nun die bevorzugten Adsorptionsplätze und lassen weitere Reaktionen zu. [33] Beispielsweise fanden Lu *et al.* [66] in ihren Experimenten die Reduktion von D_2O zu D_2, von CH_2O zu C_2H_4 und von NO zu N_2O. Grundsätzlich ist die Erzeugung derartiger Fehlstellen reversibel und kann durch ein Aufheizen im Sauerstoffstrom umgekehrt werden, wenngleich mit der Zeit irreversible Veränderungen besonders in der Volumenphase auftreten. Durch Elektronenbeschuss generierte Fehlstellen an der Oberfläche können durch die dissoziative Adsorption von Sauerstoff [63] oder Wasser [67] ebenfalls geheilt werden.

Bedeutend sind die Sauerstofffehlstellen für die Adsorption von molekularem Sauerstoff, der wiederum wichtig für Oxidationsprozesse ist. Durch Elektronenübertragung von den Ti^{3+}-Zentren der defektbehafteten Oberfläche entsteht eine reaktive Superoxidspezies O_2^-. Eine weitere Quelle dieser Spezies sind photoinduzierte Elektron-Loch-Paare. Gerade letztere sind entscheidend für die *katalytische* Photooxidation. Indem das Elektron durch das O_2-Adsorbat eingefangen wird, verringert sich die Rekombinationsrate und das Loch kann zur Oxidation auf andere Adsorbate übertragen werden.

2.3.4 Dotierungen

Die günstigen chemischen Eigenschaften sprechen zwar für den Einsatz von Titandioxid als Photokatalysator, allerdings verhindert die große Bandlücke eine effektive Nutzung. Zur Zeit kann nur etwa 4 % der Sonnenenergie auf der Erdoberfläche zur Photokatalyse eingesetzt werden [68], da die Bandlücke mit etwa 3.0 eV [33] im UV-Bereich liegt. Daher gibt es eine Vielzahl an Bestrebungen, diese Lücke zu verringern. Eine intensiv erprobte Möglichkeit besteht in der Dotierung des Materials, wozu Metalle oder Nichtmetalle eingesetzt werden können. So existieren beispielsweise Studien mit Cr[69], V[70], Fe[71, 72], Mn[73], Pb[74] oder Cu[75]. Einen Überblick über Dotierungen liefert der Übersichtsartikel von Schmuki *et al.* [42].

Shao *et al.* [76] nutzen die DFT+U-Methode um den Einfluss von 4*d*-Übergangsmetallen (außer Zr) auf die elektronische Struktur von Rutil theoretisch zu untersuchen. Sie fanden bei einer Dotierung von 1/16 der Titanatome drei unterschiedliche Prinzipien: Teilweise wurden p-artige Eigenschaften, teilweise n-artige Eigenschaften erzeugt. In beiden Fällen wurde die Bandlücke oftmals drastisch reduziert. Die dritte Gruppe an Dotierungen erzeugt weitere Bänder zwischen dem Valenz- und Leitungsband des reinen TiO_2. Diese könnten für Zweiphotonenanregungen genutzt werden, erhöhen aber zugleich die Rekombinationswahrscheinlichkeit.

Neben Metallen sind auch Nichtmetalle, insbesondere Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, zur Dotierung eingesetzt worden. Die Dotierungen mit Stickstoff hat sich als besonders zielführend herausgestellt.[77] Sie zeigen zum einen nicht die Tendenz, durch lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke die

Rekombination zu fördern, zum anderen verschieben sie das Minimum des Leitungsbandes nicht, das somit weiterhin oberhalb des Potentials für die Wasserstoffreduktion liegt (vgl. Abbildung 2.6 auf Seite 17). [78] Ein weiterer Vorteil von Stickstoff ist, dass die Präparation in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre leicht möglich ist. Wegen der höheren katalytischen Aktivität wurden die meisten Studien mit Anatas oder einem Gemisch aus Anatas und Rutil durchgeführt. Jedoch existieren auch Studien an Rutil-Einkristallen. [79, 80] Systematische Studien an nanokristallinem Titandioxid haben Lo Presti *et al.* [81] durchgeführt.

Durch Sputtern mit einem N_2^+/Ar^+-Strahl und anschließendes Erhitzen auf 900 K konnten N^{2-}-Ionen in das Rutilsubstrat eingebaut werden, wo sie O^{2-}-Ionen ersetzten. [79] Diese Substitution erstreckt sich bis etwa 200 Å (sic!) unter der Oberfläche und ersetzt ungefähr 1 % der Anionen. Hierbei wurde das N(1s)-Signal im XPS-Spektrum zur Zuordnung genutzt. Die Sauerstoffphotodesorption wurde nun als indirekte Messmethode der Bandlücke eingesetzt. Es zeigte sich zum einen, dass die Dotierung die Desorptionsrate etwa auf ein Zehntel reduziert, und zum anderen, dass die Bandlücke um ≈0.2 eV vergrößert wird. Die Ursache dieser zunächst unerwarteten Bandlückenveränderung wurde eingehend analysiert. Sowohl eine Umwandlung in die Anatasmodifikation als auch Spannungen im Material konnten ausgeschlossen werden. Stattdessen scheint ein teilweises Auffüllen des Leitungsbandes höhere Anregungsenergien notwendig zu machen.

In einem weiteren Experiment brachten die gleichen Autoren Stickstoff durch Erhitzen der Probe auf 870 K in einer NH_3-haltigen Atmosphäre ein. [80] Diesmal diente die photochemische Abscheidung von Silber aus einer Silbernitratlösung als Indikator für die photokatalytische Aktivität. Sowohl das Absorptionsspektrum als auch die Silberabscheidung zeigen eine eindeutige Verringerung der Bandlücke um 0.6 eV an. Wie in der vorherigen Studie auch wurde das N(1s)-Signal im XPS-Spektrum untersucht. Neben dem bekannten Signal einer Nitrid-Spezies wurde ein weiteres nachgewiesen, welches sich auf NH_x zurückführen lässt. Diese nicht genauer definierte N···H-Form ist vermutlich in Zwischenräumen eingelagert.

Frühere Studien [77] gingen davon aus, dass die Stickstoffdotierung generell die Bandlücke zu verringern vermag. Dass genau der gegenteilige Effekt für die Sauerstoffsubstitution auftrat, konnten theoretische Arbeiten von Di Valentin *et al.* [82, 83] aufklären. In diesen Arbeiten wurden periodische Studien mit dem PBE-Funktional durchgeführt. Durch Ersetzen von Sauerstoffatomen durch Stickstoff wurden Dotierungen $TiO_{2-x}N_x$ erzielt, wobei $0.031 < x < 0.094$ und $0.042 < x < 0.084$ für Anatas bzw. Rutil ist. Für Anatas kommt es – unabhängig vom Grad der Dotierung – zu keiner Verschiebung von Valenz- und Leitungsband. Allerdings treten lokalisierte Zustände am Stickstoff oberhalb des Valenzbandes, das durch Sauerstoff 2*p*-Orbitale gebildet wird, auf. Dies führt zu einer Verringerung der Bandlücke um etwa 0.2 eV.

Bei Rutil hingegen ist ein anderes Verhalten zu finden. Zum einen kommt es zu leichten Änderungen in der Struktur des Festkörpers, zum anderen wird ein wesentlich ausgeprägteres Verhalten in der Bandstruktur gefunden: Das Sauerstoff 2*p*-Band wird durch die Dotierung kontrahiert und das obere Ende um 0.43 eV abgesenkt. Die lokalisierten Zustände am Stickstoff treten nun 0.38 eV oberhalb dieses verschobenen Bandes auf und liegen damit tiefer als die ehemalige Grenze des Valenzbandes. Gleichzeitig wird auch das Leitungsband um 0.03 eV angehoben.

Als Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Titandioxidmodifikationen konnte die höhere Dichte von Rutil ausgemacht werden. Diese bedingt eine höhere Pauli-Abstoßung der Sauerstoff 2*p*-Elektronen, was ein breiteres Band zur Folge hat, das dann stärker kontrahiert werden kann.

Des Weiteren wurde gefunden, dass durch die Stickstoffsubstitution die Bildung von benachbarten Sauerstofffehlstellen erleichtert wird. Die durch das Entfernen von Sauerstoff zurückbleibenden zwei negativen Ladungen füllen nun das Stickstoff 2*p*-Band und paaren sich mit den einsamen Elektronen.

In einer kürzlich veröffentlichten theoretischen Arbeit widmeten sich Di Valentin und Paccioni [84] der Dotierung mit Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor. Bis auf Fluor erzeugen alle drei Dotierungen bei Substitution Energieniveaus in der Bandlücke, wobei mit steigender Kernladung deren Energie dichter an das Valenzband rückt. Beim Fluor liegt das Niveau im Valenzband und es entsteht außerdem ein besetzter Ti^{3+}-Zustand in der Bandlücke.

Eine andere Situation ergibt sich bei Einbau als Zwischengitteratom: Hierbei geben Bor und Kohlenstoff drei bzw. zwei Elektronen an das Gitter ab und bilden dementsprechend formale Ti^{3+}-Zentren. Im Falle von Stickstoff ergibt sich ein anderes Bild, denn dieser formt eine NO-Spezies, welches nun über π-Elektronen an die Titanatome gebunden ist.

2.4 Bisherige Arbeiten zur Wasseradsorption auf Titandioxid

Die Bindung von Wasser auf einer Rutil(110)-Oberfläche ist trotz vielfältiger Untersuchungen immer noch ein stark diskutiertes Thema.[41, 85–88] Es herrscht keine Einigkeit darüber, in welchem Umfang das Wassermolekül auf einer *perfekten* Oberfläche dissoziiert, wenngleich es als gesichert gilt, dass auf defektbehafteten Oberflächen die Dissoziation bevorzugt an Sauerstofffehlstellen auftritt. Im Experiment besteht ein besonderes Problem darin, eine perfekte Oberfläche zu erstellen.[29, 88] Oberflächendefekte beeinflussen die Adsorption signifikant und können so zu widersprüchlichen Ergebnissen führen. Aus diesem Grunde sind theoretische Studien besonders wertvoll.

In einer der ersten experimentellen Arbeiten berichten Henrich *et al.* [89], dass Dissoziation nur bei sehr geringen Bedeckungsgraden auftritt und bei höheren Partialdrücken die molekulare Adsorption überwiegt. Kurtz *et al.* [90] fanden, dass die Unterscheidung zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption von der Temperatur abhängt. Hingegen findet nach Hugenschmidt *et al.* [91] nur eine molekulare Adsorption statt, wobei die Adsorptionsenergie $-71\,\mathrm{kJ/mol}$ beträgt. Ähnliche Ergebnisse konnte Henderson [92] erlangen. Dass dissoziative Adsorption nur an defektbehafteten Oberflächen auftritt, wurde durch weitere [93–95] experimentelle Arbeiten bestätigt. Dieses Verhalten wurde damit erklärt, dass auf der defektfreien Oberfläche die Adsorption an den zentralen ungesättigten Titanatomen stattfindet, im Falle der Sauerstofffehlstellen die Adsorption an diesen bevorzugt abläuft. Dies hat zur Konsequenz, dass der Abstand zwischen einem Wasserstoffatom und den Brückensauerstoffatomen sinkt und so eine Wechselwirkung auftreten kann.[96] Differenzen in der Interpretation der Ver-

suchsergebnisse treten auch bei der Untersuchung der Desorptionsprodukte auf. Die meisten Arbeiten lassen auf eine reversible Desorption von Wasser schließen, wohingegen wenige Studien [66, 93] eine Desorption von Wasserstoff unter gleichzeitiger Heilung der Oberfläche messen.

Wie in den experimentellen Arbeiten auch konnte in den theoretischen Studien keine Klarheit über die Adsorptionsgeometrie und -energie gewonnen werden. Die Ergebnisse sind dabei stark von der verwendeten Methode abhängig, jedoch ist die Dissoziation meist bevorzugt.

Erste Rechnungen [97–99] nutzen noch semi-empirische Methoden und kamen zum Ergebnis, dass die Dissoziation energetisch begünstigt sei. Anhand von *ab initio*-Rechnungen mit Ti_2O_4-Polymerketten, die die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche nur eingeschränkt wiedergeben, untersuchten Fahmi und Minot [100] die Wasseradsorption unter anderem auch auf der (110)-Oberfläche. Zusätzlich wurden die eindimensionalen Ketten auch zu zweidimensionalen Oberflächen ausgebaut. Dabei fanden die Autoren Adsorptionsenergien von -4.57 und $-6.95\,\mathrm{eV}$ (sic!) für die molekulare bzw. dissoziative Bindung. Wegen der unzulänglichen Beschreibung der Oberfläche und der kleinen Basissätze mit Pseudopotentialen sogar für Sauerstoff sind die Ergebnisse wenig aussagekräftig.

Goniakowski und Gillan [101] nutzen das BP88-Funktional, um in periodischen Systemen die Wasseradsorption auf der (110)-Oberfläche von TiO_2 und SnO_2 zu berechnen. Die dissoziative Adsorption mit einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 1$ war mit $-1.08\,\mathrm{eV}$ um $0.26\,\mathrm{eV}$ gegenüber der molekularen bevorzugt. Die durch die Adsorption induzierte Geometrieänderung der Oberfläche war im Falle der dissoziativen Bindung wesentlich ausgeprägter und führte zu einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden entstehenden OH-Gruppen. Die Länge der OH-Bindung im Adsorbat änderte sich im Gegensatz zum Winkel, der um $10\,\%$ stieg, nicht. Da für SnO_2 und TiO_2 ähnliche Ergebnisse erhalten wurden, vermuteten die Autoren, dass aufgrund der gleichen Oberfläche geometrische Effekte wesentlich entscheidender seien als die elektronische Struktur. Darüber hinaus wurde eine Energiebarriere für den Übergang von der molekularen zur dissoziativen Adsorption berechnet. Interessanterweise wurde dabei keine Barriere gefunden, so dass von einer sofortigen Dissoziation auszugehen ist.

Nicht auf die Berechnung von Adsorptionsenergien beschränkt, sondern diese um MD-Simulationen erweitert, haben Lindan *et al.* [102] die Adsorption untersucht. Auch hier wurde das BP88-Funktional im Rahmen periodischer DFT-Berechnungen mit einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0.5$ eingesetzt. Das Bild, welches sie aus den Car-Parrinello-Simulationen gewinnen konnten, ist, dass bei einer Annäherung des Adsorbates an die Oberfläche – unabhängig von der Startgeometrie – eine starke Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und den Brückensauerstoffatomen auftritt und so die Bindung gebrochen wird. Die verbleibende OH-Gruppe adsorbiert dann über ein fünffach koordiniertes Titanatom. Während ihre Orientierung relativ frei ist, kommt es zu einer bevorzugten Ausrichtung des dissoziierten Protons in Richtung der verbliebenen OH-Gruppe unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Bindungslänge zwischen dem ehemals fünffach koordinierten Ti-Zentrum und der OH-Gruppe ist dabei ähnlich den Ti−O-Längen im Festkörper. Die Dissoziation ist nach 0.4 ps abgeschlossen. Dabei wird ein Energie von −1.35 eV frei, ohne das ein Zustand molekularer Adsorption oder eine Energiebarriere gefunden wird. Die im Vergleich zum Experiment zu starke Wechselwirkung und das fehlende Minimum für eine molekulare Adsorption wurde auf die vernachlässigten Wechselwirkungen mit anderen Wassermolekülen zurückgeführt. Diese Wechselwirkungen zu berücksichtigen versuchte die gleiche Gruppe [103] später, indem an jedem fünffach koordinierten Titanatom Wasser molekular adsorbiert wurde. Dieser gemischte Zustand war energetisch günstiger als eine rein molekulare oder dissoziative Adsorption (vgl. Abbildung 2.7). Des Weiteren wurde gezeigt, dass im Falle der rein dissoziativen Adsorption keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Adsorbaten vorliegt. Bei halber Bedeckung ist die Dissoziation nur 0.04 eV günstiger und die Adsorptionsenergie beträgt −0.91 eV, während sie für den gemischten Zustand −1.10 eV beträgt.

In einer späteren Arbeiten untersuchten Lindan und Zhang [104] die Adsorption ausführlicher. Im Rahmen von periodischen DFT-Studien fanden sie, dass die dissoziative Adsorption bei allen Bedeckungsgraden exotherm und gegenüber der molekularen bevorzugt ist. Dieser Trend stieg mit geringerem Bedeckungsgrad sogar an. Für 0.5 ML wurden −0.48 und −0.50 eV für die molekulare bzw. dissoziative Adsorption gefunden; bei 0.25 ML betrug die Energie −0.49 bzw. −0.68 eV. Bei einer Bedeckung, die direkte Nachbarmoleküle zulässt, wurde eine gemischte Adsorption gefunden, bei der jedes zweite Molekül dissoziiert

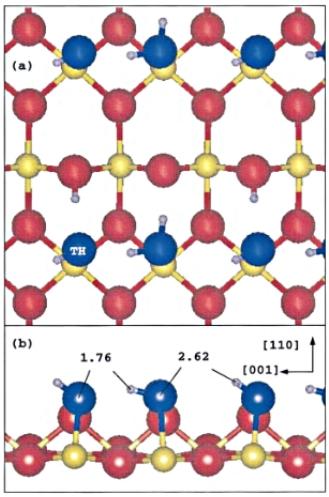


Abbildung 2.7 – Von Lindan *et al.* berechnete gemischte Adsorption von Wasser auf Rutil(110). Rot und gelb sind die Sauerstoff- bzw. Titanatome des Clusters. Blau und grau sind Sauerstoff- und Wasserstoffatome des Adsorbats. Entnommen aus Ref. [103]

ist. Wesentlich zur Stabilität tragen dabei Wasserstoffbrückenbindungen bei. Diese korrekt zu beschreiben, ist stark vom Funktional abhängig, woraus nach Meinung der Autoren die Diskrepanzen zwischen einigen theoretischen Arbeiten herrühren. Neben den Adsorptionsenergien wurde auch die Aktivierungsbarriere untersucht. Diese wurde zu etwa 0.4 eV bestimmt, jedoch könne von einem noch größeren Wert ausgegangen werden, da die genutzte DFT-GGA Methode die Höhe generell unterschätze. Auch die Dissoziationsbarriere sinkt, wenn eine Wechselwirkung mit benachbarten Adsorbatmolekülen auftreten kann. Zusammen mit der geringeren Adsorptionsenergie erklärt dies, warum gerade bei niedrigen Bedeckungen und niedrigen Temperaturen keine Dissoziation auftritt. Eine signifikante Beweglichkeit der Adsorbate auf der Oberfläche wurde experimentell erst ab 160 K beobachtet. [95] Diese Beweglichkeit ist notwendig, um entweder auf andere Wassermoleküle oder Oberflächendefekte zu treffen.

In der Arbeit von Casarin *et al.* [105] wurde erstmals auch ein Cluster-Modell zur Beschreibung der Wasseradsorption auf Rutil(110) eingesetzt. Der Ti_7O_9-Cluster wurde mit Pseudowasserstoffatomen abgesättigt, die gebrochene Ladungen tragen. Eine Einbettung in ein Punktladungsfeld war damit nicht notwendig. Mit diesem System konnten sie die vertikale Relaxation der Oberflä-

chenatome sowie die Adsorption kleiner Moleküle beschreiben. Sie berechneten eine Adsorptionsenergie von −0.84 eV für die molekulare Adsorption. In Folge der Adsorption auftretende Geometrieänderungen waren sowohl im Adsorbat als auch im Cluster nur gering ausgeprägt. Die Dissoziation konnte aufgrund des kleinen Clusters nicht behandelt werden.

Mit unterschiedlichen Methoden wie HF, MP2 und DFT (B3LYP-Funktional)[2] haben sich Stefanovich und Truong [106] der Wasseradsorption im Rahmen eines Clustermodells genähert. Zur korrekten Beschreibung auch der langreichweitigen Wechselwirkungen wurde das System aus drei Teilen zusammengesetzt. Ein stöchiometrischer Ti_7O_{14}-Cluster wurde zunächst mit weiteren Titanatomen, die nur durch Pseudopotentiale beschrieben wurden, an den äußeren Sauerstoffatomen abgesättigt. Dieser explizit quantenchemisch behandelte Cluster wurde in ein Feld aus Punktladungen eingebettet, dessen Ladungen $q_{Ti} = +4$ und $q_O = -2$ betrug. Schließlich wurde der Cluster von weiteren Punktladungen, die auf einer Kugeloberfläche angeordnet waren, umgeben, um so das Madelungpotential an der Oberfläche korrekt wiederzugeben. Für die Relaxation der Oberfläche wurden experimentelle Werte genommen, außer für das zentrale Titanatom, welches explizit berechnet worden ist. Es wurde auf MP2-Niveau eine Adsorptionsenergie von −1.5 eV für die molekulare Adsorption berechnet, die damit um etwa 0.7 eV günstiger als die Dissoziation ist. Letztere führte zu einer signifikanten Änderung der Relaxation des zentralen Titanatoms um 0.4 Å. Im Gegensatz zur Arbeit von Lindan *et al.* [102] wurde keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den dissoziierten Atomen gefunden. Dies könnte nach Meinung der Autoren eine Ursache sein, weshalb in ihren Studien die molekulare Adsorption energetisch bevorzugt ist.

In einer folgenden Arbeit [107] wurde auch die elektronische Anregung des Clusters untersucht, in dem der erste Triplett-Zustand des Systems berechnet wurde. Die Methoden waren dabei identisch mit den der vorherigen Studie. Im elektronisch angeregten Zustand wurde eine stärkere molekulare Adsorption mit −1.46 eV und eine dissoziative mit −0.69 eV berechnet. In Folge der Anregung wurde eine erhöhte Elektronendichte an den Titanatomen unter der Oberfläche gefunden und ein entsprechender Mangel am Sauerstoffatom unter

[2] HF = Hartree-Fock, MP2 = Störungstheorie zweiter Ordnung nach Møller und Plesset, DFT = Dichtefunktionaltheorie, B3LYP = Dichtefunktional von Becke, Lee, Yang und Parr

der Adsorptionsstelle. Bei der dissoziativen Adsorption wurde nach Analyse der Elektronendichte auf einen stark radikalischen Charakter des Adsorbats geschlossen.

Den Einfluss von Sauerstofffehlstellen haben Menetrey *et al.* [108] im Rahmen periodischer DFT-Berechnungen genauer untersucht. Sie entfernten dazu neutrale Brückensauerstoffatome, so dass es zu einer Reduktion der benachbarten Titanzentren kam. Dies führte zunächst zu einer signifikanten Relaxation der benachbarten Atome auch in der (110)-Fläche. Auf dieser Oberfläche ist molekulare Adsorption über allen Titanatomen energetisch ungünstiger als im Falle der perfekten Oberfläche. Die Dissoziation wird durch die Fehlstelle allerdings bevorzugt. Auch die Adsorptionsstelle verändert sich durch den Oberflächendefekt: Die Adsorption tritt nicht mehr am zentralen fünffach koordinierten Titanatom auf, sondern in der Sauerstofflücke. Auf diese Weise wird die Lücke wieder aufgefüllt, und es resultiert eine Struktur, in der formal zwei benachbarte Brückensauerstoffatome hydriert worden sind.

Die Gegensätze zwischen den periodischen Rechnungen, die eine Bevorzugung der Dissoziation vorhersagen, und den Cluster-Modellen, die gerade eine gegenteilige Tendenz zeigen, versuchten Bandura *et al.* [86] durch vergleichende Studien zu klären. Für die periodischen Rechnungen wurde sowohl eine Basis aus ebenen Wellen als auch aus atomzentrierten Basisfunktionen genutzt. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten wurde die molekuare Adsorption bei einer Monolage als günstiger angesehen, jedoch dies nicht erklärt und auch die gemischte Adsorption nicht weitergehend untersucht. Die Adsorptionsenergie bei den Clustermodellen ergab immer eine eindeutige Bevorzugung der molekularen Geometrie. Auch bei geringeren Bedeckungen von $\Theta = 1/3$ wurde von Kamisaka *et al.* [109] eine molekulare Adsorption gefunden. Für Untersuchungen im Rahmen der DFT ist es daher die Meinung vorherrschend, dass die Adsorptionsgeometrie im Wesentlichen von der Wahl der Funktionale abhängig ist. [104, 110, 111] Von entscheidendem Einfluss ist dabei, wie gut Wasserstoffbrücken beschrieben werden.

Durch Car-Parrinello-Simulationen versuchte Langel [112] die Unsicherheiten in Bezug auf die Adsorptionsform weiter aufzuklären. Dazu wurde bei einem periodischen Modell sowohl auf der idealen als auch auf einer durch Fehlen

eines Brückensauerstoffatoms reduzierten Oberfläche die Dynamik von Wasser untersucht. Deutlich wurde dabei, dass Wasser bei Adsorption an der Fehlstelle der (100)-Oberfläche eine spontane Dissoziation eingeht. An der idealen Oberfläche fand keine Dissoziation statt. Im Gegenteil – Simulationen, die von einer dissoziierten Form ausgingen, bildeten in kurzer Zeit wieder die molekulare Form aus.

In einer neueren Arbeit untersuchten Sanchez *et al.* [113] die zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption liegende Energiebarriere mit Car-Parrinello-Methoden und konnten so auch Aussagen über die Freie Reaktionsenthalpie und -entropie bei Raumtemperatur treffen. Der Übergangszustand hat dabei eine Enthalpie von 0.12 eV gegenüber der energetisch am günstigsten molekularen Adsorption. Die geringen Energiedifferenzen lassen ein gleichzeitiges Auftreten beider Adsorptionsformen möglich erscheinen.

Ähnliche Ergebnisse lieferten die ausführlichen Studien mit periodischen Rechnungen von Kowalski *et al.* [30]. In einem sehr sorgfälltig etablierten Slab-Modell wurde dabei auch die Wasseradsorption bei unterschiedlichen Bedeckungen berechnet. Die dissoziative Form war hierbei geringfügig, d. h. um 0.11 eV gegenüber der molekularen begünstigt.

Gegensätzliche Ergebnisse erhielten Erdogan *et al.* [114]. Sie nutzen einen Ti_5O_6-Cluster, der quantenchemisch behandelt wird und selbst in ein Kraftfeld der Stöchiometrie $Ti_{20}O_{31}$ eingebettet ist. Eine sehr große Aktivierungsbarriere für die Dissoziation von 1.0 eV wurde gefunden, die sogar höher als die Adsorptionsenergie ist. Die von Lindan *et al.* [104] stark abweichenden Werte können eventuell mit der Wahl der Reaktionskoordinate erklärt werden.

Explizit den Einfluss der UV-Strahlung auf die Photodissoziation haben Tan *et al.* [115] am STM untersucht. Demnach wird Wasser auch an fünffach koordinierten Titanatomen gespalten, wenn die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts unter 400 nm unter damit oberhalb der Bandlücke liegt. Dabei entsteht eine OH-Gruppe an einem Brückensauerstoffatom, während der Rest entweder auf der Oberfläche adsorbiert bleibt oder desorbiert. Ein Auszählen der STM-Bilder ergab eine Dissoziationswahrscheinlichkeit von 1 % und 2 % für eine bzw. zwei Stunden Bestrahlung mit einer Intensität von 5.1 mW/cm^2. Dieser Wert konnte durch höhere Intensitäten nicht gesteigert werden.

Bereits zuvor konnten Wendt *et al.* [116] in STM-Aufnahmen eine interessante Beobachtung machen: Sie stellten fest, dass nach der Dissoziation die beiden OH-Gruppen (eines als HO_{br}, das andere über dem fünffach koordinierten Titanatom) ein Paar bilden, dass nicht über die Oberfläche diffundieren kann. Diese Paarung kann erst durch ein zufällig molekular adsorbiertes Wassermolekül aufgehoben werden. DFT-Berechnungen konnten diesen experimentellen Befund erklären. Die Energiebarrieren für die Diffusion waren mit 1.17 eV und 1.5 eV sehr hoch, während der Wechsel zu molekularer Adsorption nur eine Aktivierungsenergie von 0.4 eV benötigt, so dass vermutlich dieses Paar auf einer schnelleren Zeitskala ständig das Proton austauscht. Durch molekular adsorbiertes Wasser, das ebenfalls dissoziiert, kann nun ein Proton aufgenommen werden, so dass die scheinbare Aufspaltung des Paares in Wirklichkeit eine Austauschreaktion ist.

Die besondere Bedeutung von Stufen auf der Oberfläche konnten Martinez *et al.* [117] durch quantenchemische Studien untermauern. Im Rahmen periodischer Rechnungen untersuchten sie eine Vielzahl möglicher Geometrien von Stufen an Rutil(110). Sie konnten dabei zeigen, dass an der stabilsten Anordnung die Bildung von Sauerstofffehlstellen energetisch begünstigt wird und an dieser Fehlstelle nun eine Dissoziation von Wasser und Methanol stattfindet. Diese Erkenntnisse konnten wenig später von Kristoffersen *et al.* [118] experimentell bestätigt werden. DFT-Rechnungen zeigten zusätzlich, dass Wasserstoff nach der Dissoziation über die Oberfläche diffundieren kann.

In den letzten Jahren sind zunehmend Zweifel aufgekommen, ob eine Dissoziation auf der stöchiometrischen Oberfläche wirklich ausgeschlossen ist. Walle *et al.* [119–121] (unterstützt durch Arbeiten von Duncan *et al.* [122]) nutzen insbesondere die Photoelektronenspektroskopie, um anhand des Sauerstoff-1s-Signals verschiedene Spezies auf der Oberfläche zu identifizieren. Sie betonen dabei, dass ihre Ergebnisse eindeutig eine partielle Dissoziation nachweisen. Demnach ist die Dissoziation an Fehlstellen kompetitiv und unterdrückt lokal die Reaktion auf den stöchiometrischen Teilen der Probe. Im Rahmen der Studien wurde überdies kein Isotopeneffekt beim Vergleich von H_2O und D_2O gefunden.

2.5 Mechanistische Vorstellungen zur Wasserspaltung an Titandioxid

In der bisherigen Übersicht über die Literatur ist in Bezug auf die Wasserdissoziation meist die Frage erörtert worden, ob Wasser ohne äußere Einflüsse auf der Rutil-Oberfläche in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird. Die Beantwortung dieser Frage ist an das Verständnis der Bindungssituation im elektronischen Grundzustand geknüpft gewesen. Ganz anders hingegen ist die Situation, wenn es sich um einen photochemischen Prozess handelt, denn hierbei sind elektronisch angeregte Zustände entscheidend. Auf die Grundlagen der Oberflächenphotochemie ist bereits in Abschnitt 2.3 eingegangen worden. Im Folgenden soll nun explizit die Situation für eine erfolgreiche Wasserspaltung und die Bildung von O_2 und H_2 diskutiert werden.

In Abbildung 2.6 auf Seite 17 sind die Bandlücken einiger Halbleiter auf einer elektrochemischen Energieskala relativ zum System H^+/H_2 und H_2O/O_2 gezeigt worden. Für eine erfolgreiche Wasserspaltung ist es nun notwendig, dass die untere Kante des Leitungsbandes oberhalb des Potentials für die H^+-Reduktion liegt (0 V per Definition), während das obere Ende des Valenzbandes unterhalb der Sauerstoffoxidation (1.23 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode) angeordnet ist. Durch diese Lage werden Ladungstransferprozesse in Form der Redoxreaktion möglich, wie sie in Abbildung 2.8 (angedeutet auch in Abbildung 2.4 auf Seite 14) gezeigt sind. Diese Betrachtung beruht allerdings allein auf thermodynamischen Gesichtspunkten und lässt die Reaktion aufgrund der energetischen Situation zu. Inwiefern kinetische Hemmnisse auftreten, ist eine wesentlich komplexere Frage, da hier die zu Beginn dieses Abschnitts eingeführten Elementarprozesse eine dominante Rolle spielen. Dies kann zu den aus der Elektrochemie bekannten Überspannungen führen.

Das durch die photonische Anregung erzeugte Elektron bewegt sich an das untere Ende des Leitungsbandes und kann dabei auf ein Proton an der Oberfläche übertragen werden. Das Loch als Quasiteilchen wandert hingegen zur oberen Kante des Valenzbandes und kann nun Sauerstoff oxidieren. Da das Elektron im Leitungsband möglichst zu niedrigen Energien fließt, das Loch

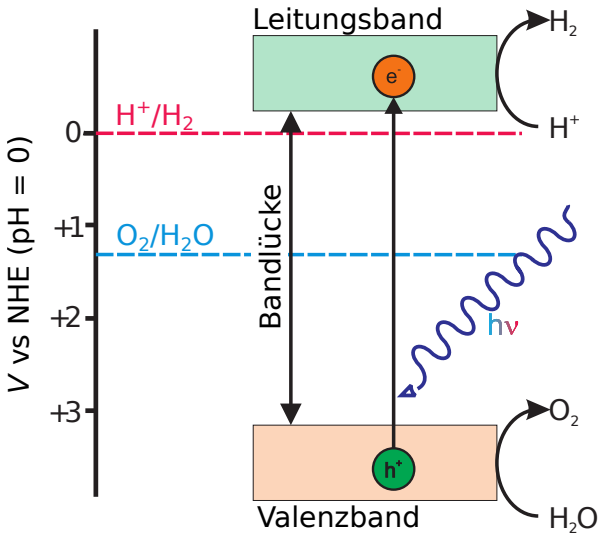


Abbildung 2.8 – Redoxprozesse während der photokatalytischen Wasserspaltung.

hingegen zu hohen Energien, müssen die Potentiale der beteiligten Reaktionen wie in der Abbildung gezeigt liegen.[3]

Neben der Größe der Bandlücke ist also auch dessen Lage auf der elektrochemischen Skala entscheidend. Ein zu starkes Absenken des Leitungsbandes verhindert die Wasserstoffreduktion und eine Anhebung des Valenzbandes die Sauerstoffoxidation. Für die Zersetzung von organischen Molekülen sind überdies OH˙-Radikale entscheidend, deren Redoxsystem etwa bei 2 V positioniert ist.[42]

Die wegweisenden Arbeiten von Fujishima und Honda im Jahre 1971 beruhten auf einer Trennung von Sauerstoffoxidation und Wasserstoffreduktion. Der Aufbau ist in Abbildung 2.9 skizziert. Entscheidend ist dabei, dass nur die Sauerstoffentwicklung an der Titandioxidelektrode abläuft, während die Wasserstoffreduktion an einer elektrisch verbundenen Platinelektrode eintritt. Durch Anlegen einer externen Spannung kann die Ladungstrennung verbessert werden.

[3] Tatsächlich wird die Situation dadurch verkompliziert, dass sich die Bänder an der Oberfläche verbiegen.

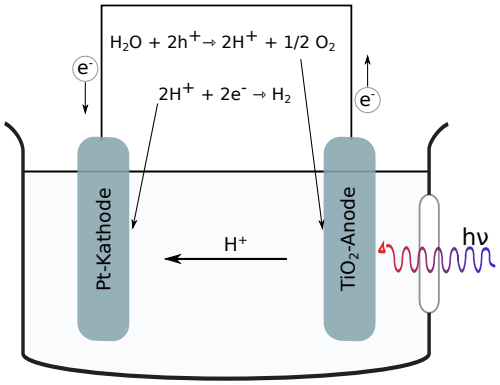


Abbildung 2.9 – Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle zur Wasserspaltung an Titandioxid.

Die beiden Teilreaktionen lauten also vereinfacht notiert:

$$\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{h}^+ \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H}^+ \qquad \text{(an der } \mathrm{TiO_2}\text{-Elektrode)}$$
$$2\,\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{H_2} \qquad \text{(an der Pt-Elektrode)}$$

Der mechanistische Ablauf, d. h. wie die Anregung durch Photonen und die Reaktionen der Elektronen und Löcher schließlich zu Wasserstoff und Sauerstoff führt, ist kompliziert und auch nicht abschließend geklärt. Folgende Reaktionsschritte wurden beispielsweise vorgeschlagen [123]:

$$\begin{aligned}
\mathrm{TiO_2} &\xrightarrow{h\nu} \mathrm{TiO_2}^+ + \mathrm{e}^- \\
\mathrm{TiO_2}^+ + \mathrm{H_2O} &\longrightarrow \mathrm{TiO_2(OH^\bullet)_{ads}} + \mathrm{H}^+ \\
\mathrm{TiO_2(OH^\bullet)_{ads}} &\longrightarrow \mathrm{TiO_3} + \mathrm{H}^+ + \mathrm{e}^- \\
\mathrm{TiO_3} &\rightleftharpoons \mathrm{TiOO_2} \\
\mathrm{TiOO_2} + \mathrm{H_2O} &\longrightarrow \mathrm{TiO_2} + \mathrm{H_2O_2} \\
\mathrm{H_2O_2} &\longrightarrow \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H}^+ + 2\,\mathrm{e}^- \\
2\,\mathrm{H_2O_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{O_2}
\end{aligned}$$

In diesem Schema bezeichnet $\mathrm{TiOO_2}$ ein Ti^{4+}-Peroxid-Spezies. Aus dieser entsteht dann nach Bildung von Wasserstoffperoxid entweder direkt oder durch Disproportionierung Sauerstoff. Insgesamt werden in dieser Reaktionsfolge zwei Wassermoleküle zu Sauerstoff und vier Protonen umgesetzt.

Durch Kombination von Photolumineszenz-, Infrarot-Spektroskopie und Isotopenmarkierung bestätigten Nakamura und Nakato [124] unter Berücksichtigung weiterer Studien die Bildung von Peroxidspezies als erste Zwischenstufen. Demnach ist ein entscheidender Schritt der nukleophile Angriff von Wasser auf Titandioxid an ein sechsfach koordiniertes Titanatom.

Demgegenüber wurde insbesondere von Salvador [125] ein Mechanismus propagiert, der durch die Oxidation von Hydroxylgruppen an der Oberfläche eingeleitet wird. Benachbarte Radikale bilden dann Wasserstoffperoxid, welches durch weitere Löcher zu Sauerstoff oxidiert werden kann. Durch leichte Modifikationen im vorgeschlagenen Mechanismus ist dieser auch mit den experimentellen Ergebnissen von Nakamura *et al.* vereinbar. Dabei ist beispielsweise die Frage entscheidend, ob Loch und Wasser konzertiert die Ti−O-Bindung angreifen oder ob das Loch bereits zuvor an den Brückensauerstoffreihen lokalisiert ist. Auf eine ausführliche Gegenüberstellung soll an dieser Stelle mit Verweis auf die Literatur [124–126] verzichtet werden.

Allen vorgeschlagenen Mechanismen ist allerdings gemein, dass es sich um Reaktionen von Löchern mit Wasser handelt. Diesem Punkt wird im Verlauf der vorliegenden Arbeit entscheidende Bedeutung zukommen. Es wurde angenommen, dass erzeugte Löcher innerhalb von Pikosekunden lokalisiert werden. [39] Demnach findet keine Rekombination statt, da sich die Löcher an der Oberfläche, die Elektronen aber tief im Festkörper sammeln.[4]

Bereits im Jahre 2003 konnten Yamakata *et al.* [127] durch Messung zeitaufgelöster Infrarotspektren (Zeitauflösung ≈50 ns) nachweisen, dass durch die Adsorption von Wasser die Löcher reagieren und damit Elektronen im Katalysator zurückbleiben und diesen reduzieren. Dies zeigte sich auch in der typischen Blaufärbung, hervorgerufen durch Ti^{3+}-Zentren. Eine Reaktion von Wasser zu Wasserstoff durch diese Elektronen war an der Oberfläche nicht möglich. Hingegen wird diese Reaktion durch das Aufbringen von Platin-Partikeln katalysiert. Es zeigte sich daher in den Experimenten, dass nun auch das Signal der angeregten Elektronen beständig abnahm. Interessanterweise ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion von Löchern mit Wasser durch diese Platin-Partikel nicht.

[4] Ein experimenteller Aufbau zur Wasserspaltung, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, versucht das Elektron an eine Gegenelektrode abzuleiten.

Genaueren Einblick in die Bildung von Sauerstoff konnten Tang *et al.* [128] erhalten. Jenseits der bereits aufgeführten Ergebnisse konnte erstmalig gezeigt werden, dass vier Löcher übertragen werden müssen. Dies konnte experimentell realisiert werden, indem Nanopartikel mit einer so geringen Laserintensität und geringen Wiederholungsraten bestrahlt wurden, dass eine definierte Anzahl an Löchern pro Teilchen entstand. Dabei war die Quantenausbeute bei vier Ladungen maximal. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass nicht die Bewegung der Löcher an die Substratoberfläche, sondern die Reaktion mit dem Wassermolekül der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Schließlich wurde die höchste Quantenausbeute bei kleinen Strahlungsintensitäten erhalten, da mit steigender Ladungsträgerdichte auch die Wahrscheinlichkeit von Rekombinationen ansteigt.

Ji *et al.* [129, 130] untersuchten in mehreren Arbeiten den Angriff des Lochs auf das Wassermolekül. Mittels DFT+U-Berechnungen konnten sie nachweisen, dass das Loch an einem Brückensauerstoffatom lokalisiert ist. In einem zweiten Schritt wurde nun ein Wassermolekül über einem solchen Brückensauerstoff adsorbiert. Die Adsorptionsenergie betrug dort $-0.12\,\mathrm{eV}$. Bei weiterer Annäherung konnte durch eine eingeschränkte Geometrieoptimierung eine Dissoziation und Ausbildung einer Ti−OH−O−Ti-Spezies identifiziert werden. Eine genauere Spinanalyse ergab jedoch, dass es sich dabei nicht um das von Nakamura *et al.* postulierte Intermediat handelt.

In einer späteren Arbeit [130] korrigierten sie diese Ergebnisse in Bezug auf die Wasseroxidation zum Teil. Erneut wurde die DFT+U-Methode eingesetzt, jedoch wurde nun als Adsorptionszentrum ein fünffach koordiniertes Titanatom gewählt. Sie konnten zeigen, dass ein über dem zentralen Titanatom adsorbiertes Wasser nicht durch ein lokalisiertes Loch am Brückensauerstoff oxidiert werden kann, da kein Überlapp zwischen den Orbitalen auftritt. Vielmehr sei ein delokalisiertes Loch für die Oxidation verantwortlich. Im vorgeschlagenen Mechanismus wird auch ein zuvor lokalisiertes Loch zunächst wieder delokalisiert und dann auf das Wasser übertragen. Nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob dies konzertiert mit einer Dissoziation oder nach Dissoziation stattfindet. Ursache für diese Unklarheit ist die Tatsache, dass im Rahmen der DFT+U-Methode die Dissoziation stark begünstigt wird. Eine weitere Erkenntnis der Arbeit war, dass benachbarte Ebenensauerstoffatome durch

eine Hybridisierung mit Orbitalen der OH-Gruppe eine wichtige Rolle beim Ladungstransfer spielen. Allerdings scheiden sie als Orte einer anfänglichen Lokalisierung aus.

In einer kürzlich erschienen Arbeit konnten Zhao und Liu [131] die Solvatisierung in die Simulation einbeziehen. Die umgebenden Wassermoleküle wurden zum einen explizit, zum anderen implizit im Rahmen der CM-MPB-Methode (Periodic continuum solvation Model based on Modified-Poisson-Boltzmann) behandelt. Dabei war ein Loch in der Oberfläche vorhanden, das Elektron wurde nicht einbezogen. Es zeigte sich nun, dass eine heterolytische Bindungsbrechung ohne das Loch eintritt. Das Proton wird dabei von einem Wassermolekül der Umgebung aufgenommen und bindet gleichzeitig auch an ein Brückensauerstoffatom. Das Loch ist nach der Reaktion an Ebenensauerstoffatomen der Oberfläche lokalisiert, wird allerdings nicht auf das Wasser übertragen. Die Barriere für die Dissoziation wurde mit 0.22 eV angegeben.

Die Ausbildung reaktiver Sauerstoffspezies aus Wasser haben Lipovsky *et al.* [132] in einer Reihe von EPR-Studien eingehend untersucht. Dabei wurden Titandioxid-Nanopartikel sowohl in der Anatas- als auch in der Rutil-Modifikation eingesetzt. Sie konnten zeigen, dass die Modifikationen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen. Für Rutil und Anatas ließen sich bereits ohne Lichteinfluss Spuren von $HO^{\cdot}$ und $O_2^{\cdot -}$ nachweisen, wobei der Anteil bei Anatas höher ist. Sichtbares Licht führt nun zu einem Anstieg der Signale im EPR-Spektrum. Dieser Effekt ist aber bei Rutil um ein vielfaches stärker ausgeprägt als bei Anatas. Des Weiteren zeigte sich im Rahmen ausgefeilter Experimente, dass die Zunahme im Wesentlichen auf auf die Bildung von $O_2^{\cdot -}$ zurückzuführen ist. Schließlich wurde auch die Anwesenheit von Singulett-Sauerstoff unter Lichteinfluss nachgewiesen – allerdings nicht bei Anatas. Durch die Zugabe geeigneter Radikalfänger konnten sowohl das Superoxid- als auch das Peroxid-Radikal als für die Bildung von Singulett-Sauerstoff notwendig bewiesen werden. Die Zunahme der reaktiven Spezies durch Licht wurde durch Filter auf den blauen Anteil der Weißlichtquelle zurückgeführt und damit eine schwache Anregung in das Valenzband postuliert. Da die Bandlücke für Anatas etwas größer ist, könnte sich daraus die geringere Aktivitätssteigerung von Anatas erklären.

Die kurze Zusammenstellung der bisherigen Erkenntnisse zur Chemie von Wasser auf Titandioxidoberflächen zeigt bereits, dass dieses Feld ein Fokus aktueller Forschung an Oberflächen bildet. Es ist deutlich geworden, mit welchem Aufwand theoretische und experimentelle Studien betrieben werden, um Einblicke – insbesondere auf kleinen Zeitskalen – zu erhalten. Doch nicht nur die Experimente bedürfen viel Geschick und Erfahrung; auch theoretische Arbeiten sind keineswegs trivial und gewinnen seit einigen Jahren zunehmend an Bedeutung.

3 Quantenchemische Ergebnisse

> *Qu'on n'est peut-être pas éloigné de l'époque à laquelle on pourra soumettre au calcul la plupart des phénomènes chimiques.*
>
> — **Joseph Louis Gay-Lussac**
> Memoires de la Société d'Arcueil, 1808

In diesem Kapitel sollen zu Beginn die für die quantenchemischen Berechnungen eingesetzten Methoden ausführlich erläutert werden. Dies umfasst sowohl das Modell eines eingebetteten Clusters als auch weitere wichtige Größen wie den Basissatz oder die Oberflächenrelaxation. Hierbei ist es von besonderer Bedeutung, ein Modellsystem zu etablieren, welches in der Lage ist, die untersuchten Prozesse an der Oberfläche, das sind insbesondere die elektronische Anregung und die Dissoziation, mit großer Genauigkeit zu beschreiben. Derartige Arbeiten sind äußerst aufwendig, da viele Ansätze sich als unzureichend herausstellen. Diese Probleme sollen im Allgemeinen im Folgenden nicht thematisiert werden, es sei denn, hieraus lassen sich richtungsweisende Erkenntnisse ableiten.

Aufbauend auf diese Vorarbeiten werden anschließend die Ergebnisse zur Wasseradsorption auf Titandioxid präsentiert und diskutiert werden. Für spätere quantendynamische Arbeiten ist es notwendig, die *ab initio*-Daten zu fitten. Dazu wurde in der vorliegenden Dissertation ein künstliches Neuronales Netzwerk genutzt. Es erscheint sinnvoll, eine Einführung in dieses neue und äußerst spannende Feld der Dateninterpolation zu geben. Nicht nur die Funktionsweise dieser Neuronalen Netzwerke steht dabei im Vordergrund, sondern auch die historische Entwicklung und die allgemeinen Fähigkeiten dieser Methode.

Übersetzung: *Vielleicht sind wir nicht mehr weit davon entfernt, dem Großteil der chemischen Erscheinungen mit Berechnungen beizukommen.*

3.1 Methoden

3.1.1 Das Modell des eingebetteten Clusters

Die Simulation von Oberflächen ist auch heute noch ein Bereich der Theoretischen Chemie, der äußerst komplex und schwierig in der Umsetzung ist. Dies liegt im Verlust der Periodizität in einer Dimension begründet. Roald Hoffmann stellte dazu äußerst treffend fest: „Half of infinity is much more painful to deal with than all of infinity.“ [133]

In einem Festkörper lässt es die dreidimensionale Periodizität zu, in alle Raumrichtungen ebene Wellen zur Entwicklung heranzuziehen. Eine Oberfläche jedoch bricht in eine Richtung einer Dimension die Periodizität ab. Ein Weg, dieses Problem zu umgehen, besteht nun darin, die Periodizität durch die Hintertür wieder einzuführen. Dazu wird auch in der Gegenrichtung die Periodizität abgebrochen und der Festkörper besteht nur noch aus einer Schicht wählbarer Dicke. Diese Struktur wird nun periodisch mit einem großen Abstand wiederholt. Dabei sind zwei Parameter entscheidend: Der Abstand zwischen den Schichten muss alle Wechselwirkungen verhindern und jede Schicht muss so dick sein, dass sie eine gute Näherung für einen Festkörper darstellt. Dennoch kann der Abbruch der Periodizität zu Artefakten wie z. B. Dipolmomenten führen.

Derartige periodische Modelle sind ein häufig eingesetztes Modell für Oberflächen. Sofern die beschriebenen Schwierigkeiten umgangen sind, bestehen jedoch noch weitere Nachteile: Zum einen steht nur eine begrenzte Zahl an quantenchemischen Methoden zur Verfügung (meist Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie), zum anderen sind große Elementarzellen notwendig, um eine Wechselwirkung von Adsorbaten untereinander auszuschließen. Schließlich sind definierte elektronische Anregungen schwer zu realisieren.

Neben diesen periodischen Modellen hat sich als weitere Variante die Verwendung von eingebetteten Clustern etabliert. Diese Cluster bestehen aus nur wenigen Atomen, die in der Theorie wie ein großes Molekül behandelt werden können. Damit stehen alle modernen post-Hartree-Fock-Methoden, die auch über das Einteilchenbild hinausgehen, grundsätzlich zur Verfügung, wenngleich

natürlich die Computerressourcen weiterhin limitierend sein können. Diese Cluster, die zunächst aufwendig entwickelt werden müssen, bilden einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur und werden nun – um langreichweitige elektrostatische Kräfte zu berücksichtigen – in ein Feld aus Punktladungen eingebettet. Trotz oder gerade wegen dieses einfachen Ansatzes darf nicht unterschätzt werden, welcher Aufwand notwendig ist, ein korrektes Modell zu entwickeln.

Eingebettete Cluster haben jedoch auch Nachteile. Beispielsweise kann die Oberflächenrelaxation aufgrund der wenigen Atome meist nicht berechnet werden. Zum anderen wird die elektronische Struktur noch nicht durch Bänder, sondern weiterhin durch Orbitale beschrieben. Dadurch sind beispielsweise Bandlücken nicht korrekt.

Für Rutil(110) ist von Mehring ein Clustersystem entwickelt worden, das sehr gut für die Photodesorption von Kohlenmonoxid geeignet ist. Dieser Cluster besitzt die Stöchiometrie Ti_9O_{18}. Die geringe Größe dieses Systems kann jedoch zu ausgeprägten Randeffekten führen, wenn durch die Punktladungen Ladungsdichte verschoben und ein artifizielles Dipolmoment induziert wird. Aus diesem Grunde werden weitere Kationen an den Rändern des Clusters ergänzt.[134] Im vorliegenden Fall dienten hierzu Magnesiumatome. Diese besitzen mit einem Ionenradius von 72 pm eine Ausdehnung, die der der Titankationen mit 67 pm für das Ti^{3+} bzw. 86 pm für das Ti^{2+} sehr ähnlich ist [15, 135], besonders vor dem Hintergrund, dass im Rutil die Ladung der Kationen zwischen +2 und +3 liegt. Insgesamt werden sieben Magnesiumatome zur Absättigung benötigt, so dass zugleich eine Gesamtladung von +14 für den Cluster resultiert. In Abbildung 3.1 ist der $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster mit den zusätzlichen Magnesiumatomen gezeigt, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung des umgebenden Punktladungsfeldes verzichtet.

Die Einbettung des Clusters erfolgt durch 4421 Punktladungen, die an den Koordinaten der entsprechenden Atome im Festkörper lokalisiert sind. In Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten der Mullikenanalyse für die Atome des Clusters wurde für diejenigen Ladungen, die Titanatome ersetzen, ein Wert von $q_{Ti} = +2$ gewählt und für die Anionen dementsprechend $q_O = -1$. In früheren Arbeiten ist dieses Modell ausführlich validiert worden.[3–5, 21]

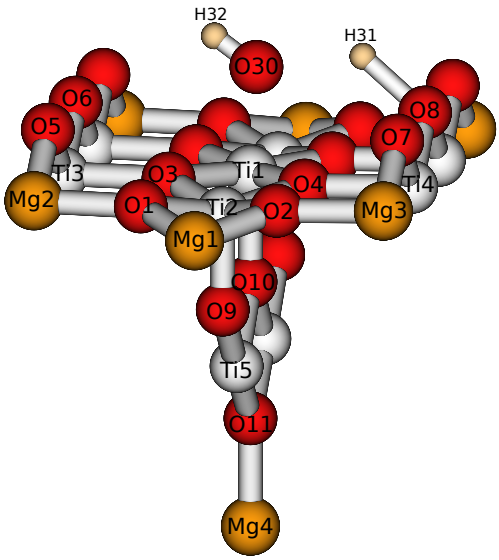


Abbildung 3.1 – Aufbau des $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Clusters. Die Oberflächenrelaxation ist in der Darstellung bereits berücksichtigt. Die Dissoziation soll andeuten, zu welchem Sauerstoffatom eine Bindung aufgebaut wird.

Zusätzlich wurde auf den äußeren xz- und yz-Flächen die Ladung ganzer TiO_2-Einheiten halbiert, um so die Konvergenz der Madelungenergie zu verbessern. [136] Auf den gemeinsamen Kanten resultieren Ladungen von einem Viertel des ursprünglichen Wertes. Es ist gezeigt worden, dass diese Anzahl an Punktladungen für eine Konvergenz der Adsorptionsenergie ausreichend ist. Das Punktladungsfeld trägt insgesamt eine Ladung von -14, so dass das Gesamtsystem aus Cluster und Punktladungsfeld elektrisch neutral ist. Seine Ausdehnung ist im Vergleich zum Cluster in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

Alle Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket MOLCAS in der Version 7.6 durchgeführt. [137]

3.1.2 Oberflächenrelaxation in Cluster und Punktladungsfeld

Für eine vollständige Potentialfläche ist eigentlich zu berücksichtigen, dass formal zu jeder Adsorptionsgeometrie eine eigene Relaxation gehört, mithin also auch die Geometrien des Substrates Dimensionen der Potentialfläche bilden. Die Adsorption von Wasser auf Rutil zeichnet sich, wie bereits dargelegt, durch

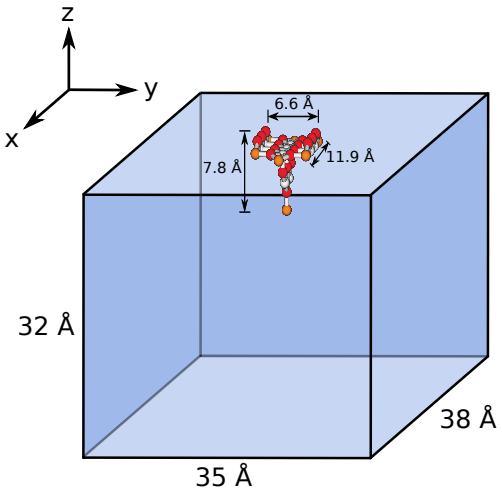


Abbildung 3.2 – Größenverhältnisse zwischen Cluster und einbettendem Punktladungsfeld. Die Punktladungen sind nicht explizit gezeigt.

zwei stabile Adsorptionsgeometrien aus: die molekulare und die dissoziative. Beide führen auch zu unterschiedlichen Oberflächenrelaxationen. In Tabelle 3.1 sind die drei Werte, d. h. für eine unbedeckte sowie die mit molekularem bzw. dissoziiertem Wasser bedeckte Oberfläche, aus der Studie von Meyer *et al.* [30] wiedergegeben. Die Ergebnisse wurden für einen Bedeckungsgrad von $\Theta = 1/8$ erhalten. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen können damit gering gehalten werden, so dass diese Werte für die Verwendung im Rahmen dieser Arbeit geeignet erscheinen.

Der wesentliche Unterschied ist die z-Koordinate des zentralen Titanatoms. Dieses wird bei der reinen Oberfläche in Richtung der Volumenphase bewegt – eine Tendenz, die durch Adsorption von molekularem Wasser fast vollständig nivelliert wird. Im Gegensatz dazu kommt es im Verlauf der Dissoziation zu einer sehr ausgeprägten Relaxation nach außen.

Die übrigen Titanatome in Oberflächennähe zeigen eine weniger ausgeprägte Relaxationsänderung. Lediglich Ti4, welches unter dem entscheidenden Brückensauerstoffatom sitzt, ist ebenfalls betroffen. Hier nimmt die Relaxation durch die Bindung des Wasserstoffatoms an das benachbarte Sauerstoffatom ab. Interessanterweise ist die Relaxation genau dieses Sauerstoffatoms (O8) von der Adsorption nahezu unabhängig. Bei den übrigen Sauerstoffatomen findet eine Relaxation im Wesentlichen nur in der Nähe der zentralen Adsorptions-

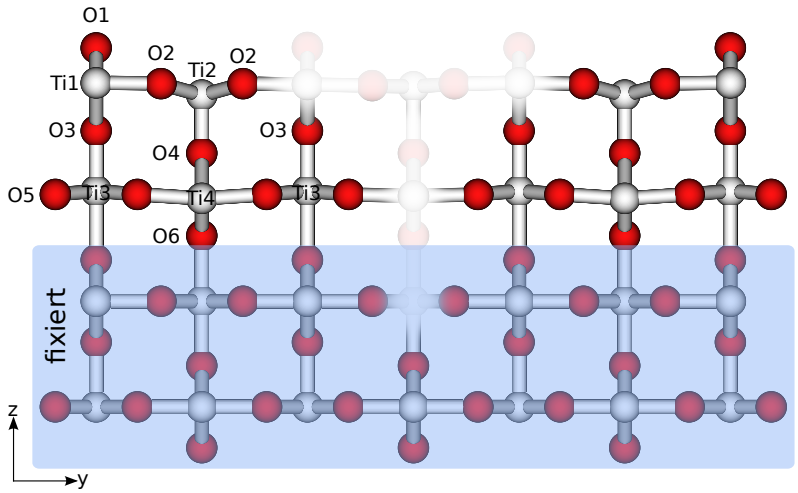


Abbildung 3.3 – Ausschnitt aus dem relaxierten Punktladungsfeld. Hell dargestellt ist der eingebettete Cluster, blau unterlegt sind die Ladungen ohne Relaxation.

stelle statt. Die Brückensauerstoffatome sowie die Atome unter der Oberfläche relaxieren nur im geringen Umfange.

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Atome des Clusters gemittelte Werte verwendet. Diese sind ebenfalls in Tabelle 3.1 abgedruckt. Da das Punktladungsfeld hinreichend weit von der Adsorptionsstelle entfernt ist, spielt hier die durch das Adsorbat induzierte Relaxation keine Rolle und es wurden daher die Werte der unbedeckten Oberfläche verwendet. Ein Ausschnitt des Punktladungsfeldes ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Cluster ist zur Verdeutlichung ebenfalls – allerdings nur schwach – gezeichnet. Wie bereits erläutert, ist das Punktladungsfeld wesentlich größer. In z-Richtung relaxieren nur die obersten Atome. Bereits in den Studien von Meyer wurden tieferliegende Atome auf den Positionen der Festkörperstruktur fixiert. Diese Ladungen sind in der Abbildung blau unterlegt.

3.1.3 Basissatz

Ein wesentliches Element bei der Entwicklung eines geeigneten Modells zur Simulation der Photodissoziation ist neben dem Cluster und der Wahl der Methode die Verwendung eines geeigneten Basissatzes. Grundsätzlich ist dabei eine möglichst große – im Idealfall vollständige – Basis anzustreben. Jedoch wird

Tabelle 3.1 – Von Meyer *et al.* [30] berechnete Oberflächenrelaxation für unterschiedliche Rutil(110)-Oberflächen. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 3.1

	Relaxation Δz / Å			
Atom	Rein	Molekular	Dissoziativ	Mittelwert
Ti1	−0.14	−0.03	0.45	0.09
Ti2	−0.14	−0.19	−0.19	−0.17
Ti3	0.23	0.22	0.21	0.22
Ti4	0.23	0.17	0.09	0.16
Ti5	−0.06	−0.03	0.03	−0.02
O1	0.19	0.16	0.16	0.17
O2	0.19	0.16	0.17	0.17
O3	0.19	0.19	0.17	0.18
O4	0.19	0.04	0.15	0.13
O5	0.03	0.02	0.01	0.02
O6	0.03	0.01	0.01	0.02
O7	0.03	0.00	0.01	0.02
O8	0.03	0.00	0.06	0.03
O9	0.05	0.01	0.01	0.02
O10	0.05	0.05	−0.01	0.03
O11	0.03	0.03	0.01	0.03
Mg1	−0.14	−0.19	−0.20	−0.18
Mg2	0.23	0.22	0.21	0.22
Mg3	0.23	0.21	0.23	0.23
Mg4[a]	0.00	0.00	0.00	0.00

[a] Dieses Atom wurde in den Berechnungen fixiert.

Tabelle 3.2 – Relaxationswerte für das Punktladungsfeld. Die Nummerierung bezieht sich hier auf Abbildung 3.3

Ladung	Relaxation Δz / Å	Ladung	Relaxation Δz / Å
Ti1	0.23	O1	0.03
Ti2	−0.14	O2	0.19
Ti3	0.15	O3	0.01
Ti4	−0.06	O4	0.05

dieses Ziel durch den rapide ansteigenden Rechenaufwand für größere Systeme erschwert oder verhindert. So skaliert beispielsweise das HF-Verfahren etwa mit der vierten Potenz der Basissatzgröße und Verfahren, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, noch schlechter. Dem Ausgleich dieser widerstrebenden Tendenzen kommt daher besondere Bedeutung zu. Mehring hat in seiner Dissertation [3–5] einen Basissatz entwickelt, der für die Studien zur Adsorption und Photodesorption von CO von einer TiO_2-Oberflächen geeignet ist.

In der vorliegenden Arbeit soll auf diese Ergebnisse aufgebaut werden. Für den Cluster wurden im Wesentlichen die gleichen Basisfunktionen verwendet. Lediglich die Beschreibung der mittleren Brückensauerstoffatome im $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster (Atome O6 und O8 in Abbildung 3.1) wurde angepasst: Um bei einer Dissoziation des Wassers zu gewährleisten, dass die Bindung zu diesen Brückensauerstoffatomen mit gleicher Qualität beschrieben werden kann, wurde hier die gleiche Basis wie für das Sauerstoffatom des Wassers verwendet.

Die Basis des Clusters lässt sich damit wie folgt charakterisieren: Aufgrund seiner Bedeutung für die Adsorption wird das zentrale Titanatom durch eine TZ-Basis beschrieben. Grundlage bildet der Basissatz von Wachters [138], der um zwei p-, eine d und drei f-Funktionen erweitert wurde. Diese zusätzlichen Funktionen stammen von Bauschlicher [139]. Zusätzlich wurde von Mehring eine s- und f-Funktion hinzugefügt.[3–5]

Die übrigen Titanatome besitzen nur eine Basis von DZ-Qualität, die von Ahlrichs [140] entwickelt und später [141] um eine p-Funktion ergänzt worden ist.

Auch für die Sauerstoffatome wurden zwei unterschiedliche Sätze genutzt: zum einen eine TZ-Basis von Dunning [142] für die Sauerstoffatome in der Ebene des zentralen Titanatoms. Diese Basis wurde um diffuse p- und d-Funktionen erweitert [143, 144]. Zum anderen kam die gleiche Basis ohne die Erweiterungen für die übrigen Sauerstoffatome des Clusters mit Ausnahme der oben bereits genannten Brückensauerstoffatomen zum Einsatz.

Für die absättigenden Magnesiumkationen wurde auf eine minimale Basis zurückgegriffen, die jedoch von Mehring speziell auf den kationischen Charakter angepasst worden war [3–5].

Der Basissatz für den Cluster und das adsorbierte Wassermolekül ist abschließend in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Insgesamt ergeben sich so 1462 primitive und 679 kontrahierte Basisfunktionen.

Für einige Punkte im stark repulsiven Bereich der Potentialfläche, bei denen weniger die genaue Energie, sondern vielmehr nur der qualitative Verlauf der Potentialfläche entscheidend war, wurde auf einen minimalen Basissatz zurückgegriffen. Hierfür diente die STO-3G-Basis. Auch deren Kontraktionsschemata sind am Ende der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3.3 – Darstellung des verwendeten Basissatzes mit den entsprechenden Erweiterungen und Kontraktionsschemata für jedes Atom.

Atom	Erweiterung	Kontraktion	Lit.
Ti (zentral)	+ s($\zeta = 0.35$) + f($\zeta = 2.30$)	(15s11p6d4f) → ⟨9s6p4d4f⟩	[138, 139]
Ti (peripher)		(14s8p5d) → ⟨5s3p2d⟩	[140]
O (zentral)	+ p($\zeta = 0.059$) + d($\zeta = 0.85$)	(9s6p1d) → ⟨4s3p1d⟩	[142–144]
O (peripher)		(9s5p) → ⟨4s2p⟩	[142, 143]
Mg		(10s6p) → ⟨2s1p⟩[a]	[4]
H_2O	Basis VI in Tabelle 3.4 auf Seite 70		
Ti		(12s9p3d) → ⟨4s3p1d⟩	[145]
O		(6s3p) → ⟨2s1p⟩	[146]
H		(3s) → ⟨1s⟩	[146]

[a] Exponenten und Kontraktionskoeffizienten für Mg^{2+} optimiert.

3.1.4 Koordinatensystem

In einem ortsfesten Koordinatensystem wird jedes Atom durch drei Koordinaten beschrieben. Ein N-atomiges Molekül erfordert damit $3N$ Koordinaten. Eine Wahl stellen die drei kartesischen Koordinaten eines jeden Atoms dar. Diese Beschreibung ist aber oftmals ungünstig, da die Anordnung der Atome untereinander aus den kartesischen Koordinaten nicht unmittelbar hervorgeht. Es ist daher sinnvoller, die Position der Atome relativ zueinander anzugeben und den Schwerpunkt sowie die Orientierung im Raum davon zu separieren. Die internen Koordinaten sollten nach Möglichkeit z. B. als Bindungslängen und -winkel interpretierbar sein.

Für ein dreiatomiges Molekül ist eine Wahl in Abbildung 3.4 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Freiheitsgrade zusätzlich in Teilabbildungen eingezeichnet.

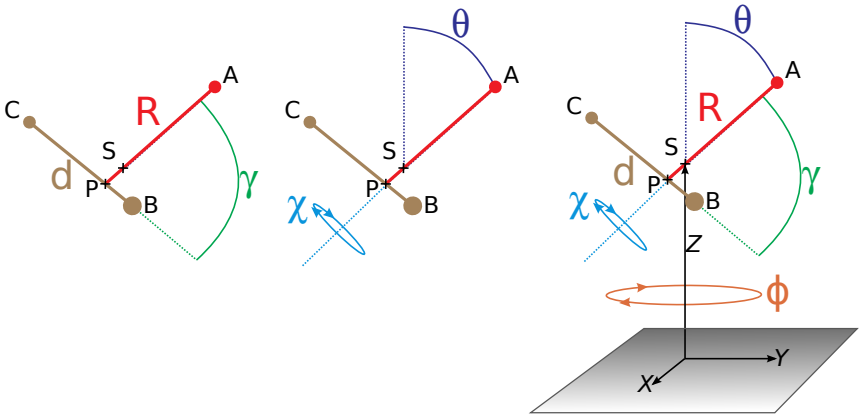


Abbildung 3.4 – Definition der Jacobi-Koordinaten eines dreiatomigen Moleküls.

Die drei Atome sind mit den Buchstaben A bis C bezeichnet. Eine einfache Wahl würden die Bindungen A–B und B–C in Verbindung mit dem eingeschlossenen Winkel darstellen. Jedoch – und dies ist neben der chemischen Bedeutung ein weiteres Kriterium – erschwert der daraus resultierende Hamilton-Operator spätere quantendynamische Rechnungen. Aus diesem Grunde werden die Koordinaten leicht abgewandelt gewählt. [147] Dies sind die Jacobi-Koordinaten für ein dreiatomiges Molekül. Die einzelnen Freiheitsgrade sollen nun erläutert werden. In Abbildung 3.4 bezeichnet S den Schwerpunkt des Gesamtsystems[1] und P den Schwerpunkt, der nur von den Atomen B und C gebildet wird.

1. Die Koordinate d ist die Bindung zwischen den Atomen B und C. Der gemeinsame Schwerpunkt P liegt auf dieser Bindung.

2. Als zweite Koordinate wird nun der Dissoziationsvektor R gewählt. Dieser verbindet den Schwerpunkt P (nicht das Atom B!) mit dem dritten Atom.

3. Der Winkel zwischen diesen Dissoziationsvektor R und Bindungsachse d bildet nun die dritte Koordinate γ, die zwischen 0° und 180° liegen kann.

[1] Mit Gesamtsystem ist hier das Wasser gemeint, da die Oberfläche als unendlich schwer angenommen wird.

Damit ist die relative Anordnung der Atome im Molekül bereits vollständig definiert. Für die hier durchgeführten Studien wird durch die Oberfläche ein festes externes Koordinatensystem vorgegeben und die Anordnung des Moleküls in diesem System muss spezifiziert werden. Dies erfolgt dergestalt, dass die Orientierung des Vektors R relativ zur Oberfläche angegeben wird. Die Koordinaten entsprechen hierbei dem bekannten Fall eines zweiatomigen Moleküls, welches nun jedoch aus dem Atom A und dem Schwerpunkt P gebildet wird. Beide haben den gemeinsamen Schwerpunkt S, der zugleich Schwerpunkt des Gesamtsystems ist.

1. Die Z-Koordinate ist der Abstand des Schwerpunkts S von der Substratoberfläche. Der Ursprung liegt über dem zentralen Titanatom, ist mit diesem aufgrund der Oberflächenrelaxation aber nicht identisch.

2. Die X-Koordinate beschreibt eine Translation parallel zu den Brückensauerstoffatomen bzw. der Reihe aus fünffach koordinierten Titanatomen.

3. Schließlich ist Y die Bewegung parallel zur Oberfläche, aber senkrecht zu den Brückensauerstoffatomen.

Die weitere Orientierung ist nun durch drei Winkel festgelegt, von denen die ersten beiden analog zu den Kugelkoordinaten zweiatomiger Moleküle sind.

1. Der Polarwinkel θ ist der Winkel zwischen dem Dissoziationsvektor R und einer Achse in z-Richtung. Der Definitionsbereich reicht von 0° bis 180°. Für 180° ist das Atom A auf die Oberfläche hin gerichtet.

2. Die Rotation um die z-Achse wird durch den Winkel ϕ beschrieben, der von 0° bis 360° reicht. Gemessen wird dabei der Winkel zwischen der Projektion auf die xy-Ebene und einer Achse in x-Richtung.

3. Die verbleibende Koordinate χ definiert die Rotation der Bindung d um den Dissoziationsvektor R und kann zwischen 0° und 360° liegen.

Die Winkel γ und χ können als Polar- bzw. Azimutwinkel (analog zu θ und ϕ) in Bezug auf den Dissoziationsvektor R statt der z-Achse aufgefasst werden.

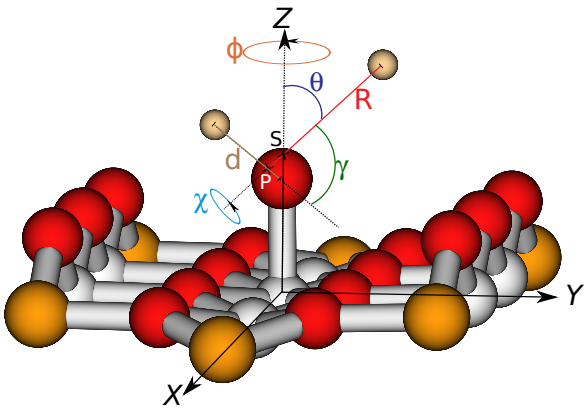


Abbildung 3.5 – Jacobi-Koordinaten für Wasser auf Rutil(110).

Die Umrechnung der Jacobi-Koordinaten in kartesische Koordinaten zur Verarbeitung in den Quantenchemieprogrammen wurde durch ein Fortran-Programm realisiert [148], das zunächst die Koordinaten d, γ, R und χ verarbeitet und dabei den Dissoziationsvektors R entlang der z-Achse festlegt, wobei der Schwerpunkt P im Ursprung liegt. Anschließend wird der Schwerpunkt S in den Ursprung verschoben und alle Atome gemäß den Winkeln θ und ϕ gedreht. Zum Schluss findet die Translation in die drei kartesischen Raumrichtungen statt.

Für das Wassermolekül wird für Atom B das Sauerstoffatom und für A und C je ein Wasserstoffatom gewählt. Die Situation auf der Rutil(110)-Oberfläche ist in Abbildung 3.5 skizziert. Da die Masse eines Sauerstoffatoms größer als die der Wasserstoffatome ist, liegen die beiden Schwerpunkte wesentlich dichter am Sauerstoffatom und der Dissoziationsvektor weicht nur wenig von der entsprechenden O−H-Bindung ab. Es ist für die Interpretation der Potentialflächen hilfreich, sich zu vergegenwärtigen, dass die Lage des Schwerpunktes S bei Veränderung von R erhalten bleibt. Dies hat zur Folge, dass sich sowohl das dissoziierende Wasserstoffatom als auch das OH-Fragment verschieben, wenn R verändert wird. Wegen der unterschiedlichen Massen ist die Bewegung des Fragments aber vergleichsweise gering.

3.1.5 Neuronale Netzwerke

Die Berechnung von Potentialhyperflächen in dieser Arbeit erfolgt im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung punktweise für vorgegebene Kernkoordinaten. Diese Punkte werden im Allgemeinen so gewählt, dass sie die Charakteristika der Potentialfläche, d. h. insbesondere die Lage von Minima und Maxima, korrekt wiedergeben. Es ist jedoch oftmals nicht notwendig, die Gitterpunkte gleichmäßig zu verteilen, da in vielen Bereichen der Potentialfläche die Energie nur wenig variiert. Dies ist zum Beispiel in der Asymptote der Fall.

Für quantendynamische Berechnungen, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt und in Kapitel 4 beschrieben werden, ist jedoch ein wesentlich dichteres Gitter notwendig. Zugleich ist es wegen des Rechenaufwandes unmöglich, für höherdimensionale Studien an größeren Systemen jeden dieser Gitterpunkte in *ab initio*-Rechnungen einzeln zu bestimmen. Daher ist es erforderlich, über ein zuverlässiges Interpolationsverfahren ausgehend von den wenigen *ab initio*-Datenpunkten als Stützstellen dieses wesentlich kleinmaschigere Gitter auszurechnen. Dieses Fitten der Datenpunkte und das Berechnen des vollständigen Gitters ist vom Rechenaufwand her verschwindend gering gegenüber den eingesparten *ab initio*-Rechnungen.

Ein klassischer Weg besteht darin, einen analytischen Ausdruck für die Potentialhyperfläche vorzugeben und nun die darin enthaltenen Parameter so zu variieren, dass die Differenz zwischen den gegebenen und den berechneten Daten minimal wird. Ein bekanntes Beispiel solcher analytischer Funktionen ist das Lennard-Jones-Potential oder das Morse-Potential. Ein großer Vorteil ist es dabei, dass durch die günstige Wahl der Funktionen nur eine geringe Zahl an Parametern notwendig ist. Alternativ können auch beliebige Polynome verwendet werden, allerdings fehlt hier der Bezug zur Art der physikalischen Wechselwirkung, so dass oftmals zwischen den vorgegebenen Datenpunkten keine sinnvollen Werte erhalten werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Funktion nur an die Datenpunkte angepasst wird, dazwischen allerdings vollkommen frei ist.

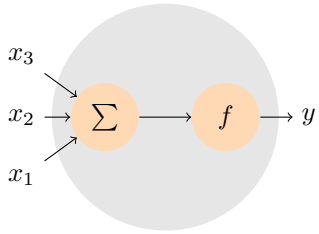
Der große Nachteil des Fittens an einen analytischen Ausdruck ist jedoch, dass dieser zuvor bekannt sein muss. Dies ist ganz besonders für höherdimensionale

Funktionen schwierig bis unmöglich zu erreichen, da sich in jeder Dimension je nach Wahl der übrigen Koordinaten sehr unterschiedliche Verläufe ergeben können.

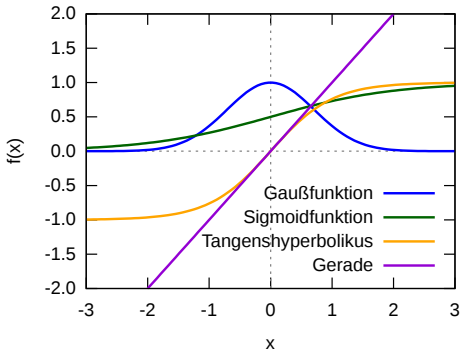
Im vorliegenden Beispiel der Wasserdissoziation beschreibt der Dissoziationsvektor R meist ein morseartiges Energieprofil für die O−H-Bindung. Jedoch ist es möglich, dass die Dissoziation in Richtung eines Brückensauerstoffatoms erfolgt und hier eine weitere attraktive Wechselwirkung auftritt, die jedoch mit weitere steigendem R wegen der dann eintretenden Repulsion wieder abnimmt, bis sich das Wasserstoffatom wieder vom Brückensauerstoff entfernt. Dieses Verhalten ist zugleich stark vom Abstand von der Oberfläche abhängig.

Künstliche Neuronale Netzwerke stellen einen neuen Ansatz zur Lösung des Fit-Problems dar. Sie sind zum ersten Mal von McCulloch und Pitts [149, 150] formuliert worden. Diese verfolgten dabei – wie der Name bereits andeutet – das Ziel, die Funktionsweise des Gehirns zu simulieren und zu verstehen. Es ist auf diesen Ursprung zurückzuführen, dass viele Begriffe der Biologie entnommen sind. Prinzip eines Neuronalen Netzwerkes ist es, durch Verknüpfung einfacher Einheiten eine höhere Komplexitätsstufe zu verwirklichen. Im Falle der Neuronalen Netzwerke bilden die Neuronen diese Prozessionseinheiten. Durch Verbinden der Neuronen über sogenannte Gewichte (engl. *weight*) wird ein Netzwerk definierter Struktur gebildet.

Trotz der frühzeitigen erstmaligen Formulierung von Neuronalen Netzwerken konnten sie in den ersten Jahrzehnten keine praktische Anwendung erfahren, da die Limitierungen in der damaligen Ausgestaltung schnell zu Tage traten. Erst einige im Jahre 1982 von Hopfield [151] eingeführten Veränderungen konnten den Neuronalen Netzwerken als universelles Werkzeug zum Durchbruch verhelfen. In den letzten Jahren haben sich eine Vielzahl von Anwendungen herausgebildet. Neben dem beschriebenen Fitten von Daten gehören dazu beispielsweise Sprach-, Text- oder Fingerabdruckerkennung. Sogar so anspruchsvolle Probleme wie die Wettervorhersage werden mittlerweile mit Neuronalen Netzwerken behandelt [152]. Allgemeine Problemtypen sind dabei das Anpassen an vorgegebene Werte, Vorhersagen oder Klassifizierungen. Wesentlicher Unterschied der letzten Klasse ist, dass hierbei die Ausgabe kein



(a) Funktionsweise eines Neurons



(b) Verschiedene Aktivierungsfunktionen

Abbildung 3.6 – Aufbau eines Neurons und Auswahl an Aktivierungsfunktionen

kontinuierliches Wertespektrum aufweist, sondern im Wesentlichen als binär aufgefasst werden kann.

In der Chemie helfen Neuronale Netze dabei, Struktur-Aktivitätsbeziehungen herauszufinden [153] oder Spektren zu interpretieren [154]. Weitere Beispiele sind in Übersichtsartikeln von Behler [155, 156] aufgeführt. Anhand der Systeme CO/Ni(111) und H_2/Si(100) führten Doren *et al.* [157] Neuronale Netzwerke zum Fitten von Potentialflächen ein. Im Falle der Wasserstoffadsorption wurde dabei eine zwölfdimensionale Potentialfläche (bestehend aus den drei kartesischen Koordinaten von je zwei Wasserstoff- und Siliziumatomen) erzeugt.

Die Funktionsweise eines Neurons, dem Grundbaustein des Netzwerkes, ist in Abbildung 3.6a skizziert. Eine Vielzahl an eingehenden Werten, die von anderen Neuronen stammen, werden im Neuron verarbeitet und führen zu einem einzigen Ausgabewert. In biologischen Systemen muss die Summe dieser Eingangswerte einen bestimmten Grenzwert überschreiten, damit das Neuron aktiviert wird und einen Output erzeugt. Dieses Verhalten ist äquivalent zur Gleichung $y = f(\sum x_i)$, wobei f einer Stufenfunktion entspricht. Die Antwort ist also binär.

Für künstliche Neuronale Netzwerke hat es sich als günstiger erwiesen, statt der Stufenfunktion andere Funktionen mit ähnlicher Charakteristik, aber mit stetigem Verlauf zu wählen. Hierfür werden verschiedene Funktionen eingesetzt, deren Verlauf in Abbildung 3.6b skizziert ist.

Zwei wesentliche Eigenschaften ist den meisten dieser Funktionen gemeinsam: Zum einen verfügen sie nur über einen begrenzten Wertebereich, der zwischen Null und Eins liegt, und es so für große und kleine x einen Sättigungsbereich gibt, in dem das Ergebnis kaum von den eingehenden Werten abhängig ist. Zum anderen kann die Steigung und damit die Sensibilität der Funktion angepasst werden. Die den Neuronen zu Grunde liegenden Funktionen werden oft auch als Basis-, Aktivierungs- oder Transferfunktion bezeichnet.

Die Ausgabe eines jeden Neurons[2] ist zugleich Teil der Eingabe für folgende Neuronen. Dadurch ergibt sich eine Struktur, wie sie in Abbildung 3.7 für ein einfaches Neuronales Netzwerk skizziert ist.

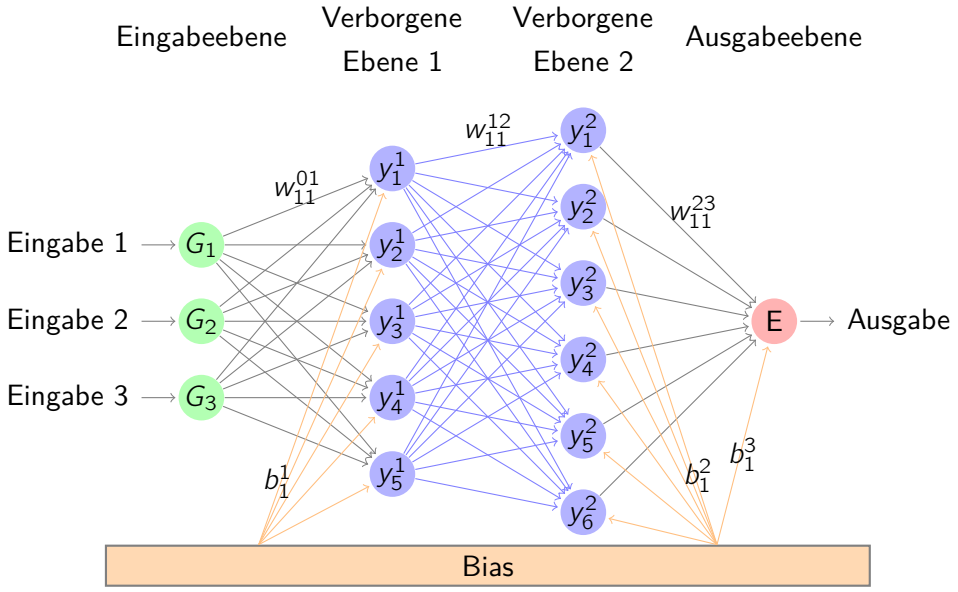


Abbildung 3.7 – Struktur eines einfachen Neuronalen Netzwerkes mit zwei verborgenen Lagen.

Die Berechnung der Ausgabe erfolgt hier von links nach rechts. Die Neuronen sind in mehreren Ebenen oder Lagen (engl. *layer*) angeordnet. Zu jeder Lage gehören ein oder mehrere Neuronen und die Anzahl der Neuronen kann in jeder Lage frei gewählt werden. Das Neuronale Netzwerk beginnt mit einem Eingabelayer, dessen Größe sich nach den Dimensionen des Problems richtet.[3] Da die Aktivierungsfunktionen über Sättigungsbereiche verfügen, werden hier

[2] Einzige Ausnahme ist selbstverständlich das letzte Neuron der Kette.
[3] Bei Potentialflächen entspricht jede Koordinate einer eigenen Dimension, d. h. im Falle einer dreidimensionalen Potentialfläche werden drei Neuronen benötigt.

die Eingaben zugleich auf einen sinnvollen Bereich skaliert und so der Einfluss aller eingehenden Dimensionen angeglichen. In einem Neuron werden alle eingehenden Zahlenwerte addiert, unabhängig davon, welche Einheit sie haben oder welche Messgröße sie repräsentieren. Daraus ergibt sich, dass ohne Skalierung die Wahl der Einheit das Verhältnis dieser Größen zueinander ungünstig verschiebt.

Es folgen eine oder mehrere Lagen, die als verborgene Lage (engl. *hidden layer*) bezeichnet werden, da sie keine echte physikalische Bedeutung haben und wie eine Blackbox die Eingabe prozessieren. Am Ende steht schließlich eine Ausgabelage, die den gewünschten Funktionswert liefert. Werden mehrere Arten von Ausgaben (z. B. mehrere unterschiedliche Eigenschaften) gleichzeitig berechnet, gibt es für jede ein entsprechendes Neuron. Diese Neuronen reskalieren die Ausgabe gleichzeitig auf den ursprünglichen Wertebereich.

Eine Verknüpfung der Neuronen in derselben Lage ist bei dem hier abgebildeten Netzwerk ebensowenig vorhanden wie eine rückwärtsgerichtete Verbindung zwischen Neuronen einer späteren Lage mit einer vorhergehenden. Diese Struktur wird daher als Feed-Forward-Netzwerk bezeichnet.

Wesentliches Element eines künstlichen Neuronalen Netzwerkes ist nun, dass die Verknüpfungen zwischen den Neuronen unterschiedliche stark gewichtet sind. Diese Gewichte (engl. *weight*) bestimmen den Einfluss, den ein Neuron auf ein nachfolgendes hat. Neben diesen Eingaben tritt noch ein sogenannter Bias hinzu. Dieser hat zunächst den Wert Eins, kann aber durch die ebenfalls eingesetzte Gewichtung jeden Wert annehmen.

Die Ausgabe eines beliebigen Neurons y_i^a ist dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$y_i^a = f_i^a \left(b_i^a + \sum_k w_{k,i}^{a-1,a} y_k^{a-1} \right) \tag{3.1}$$

Hierbei kennzeichnet der Index i das i-te Neuron in der Lage a und $w_{j,i}^{b,a}$ das Gewicht zwischen dem Neuron i in a mit j in b. Der Summationsindex k läuft über alle Neuronen der Lage $b = a - 1$. Der Bias ist analog mit b_i^a bezeichnet. Die Aktivierungsfunktion ist hier f_i^a; sie ist jedoch im Allgemeinen für alle Neuronen der verborgenen Lagen identisch.

Da der Funktionswert y_i^a wieder an die nächste Lage übergeben wird, lässt sich sukzessive die Funktionsweise des gesamten Neuronalen Netzwerkes durch eine Gleichung beschreiben. Für das in Abbildung 3.7 gezeigte Beispiel lautet diese Gleichung:

$$E = f_1^3 \left(b_1^3 + \sum_{k=1}^{6} w_{k1}^{23} \underbrace{f_k^2 \left(b_k^2 + \sum_{j=1}^{5} w_{jk}^{12} \underbrace{f_j^1 \left(b_j^1 + \sum_{i=1}^{3} G_i w_{ij}^{01} \right)}_{\text{Ergebnis eines Neurons der 1. Ebene}} \right)}_{\text{Ergebnis eines Neurons der 2. Ebene}} \right) \tag{3.2}$$

Das Neuronale Netzwerk kann abgekürzt als $3-5-6-1$ Netzwerk benannt werden. Die Zahlen geben dabei jeweils die Anzahl der Neuronen in den einzelnen Lagen an.

Die Anzahl der Gewichte ist durch

$$(I+1) \cdot H_1 + \sum_{k=2}^{n} \{(H_{k-1}+1) \cdot H_k\} + (H_n + 1) \cdot O \tag{3.3}$$

gegeben, wobei I, H_k und O die Anzahl an Eingabe-, verborgenen bzw. Ausgabe-Neuronen sind. Im hier gezeigten Netzwerk sind dies 63 Parameter. Es sind diese Gewichte, die nun angepasst werden, um ein Neuronales Netzwerk zu erhalten, das aus einem Satz an Eingaben die konkreten Funktionswerte berechnet.

Bevor auf dieses Anpassen genauer eingegangen werden soll, sei noch auf zwei wichtige Aspekte für das Fitten von Daten hingewiesen: Erstens darf die Aktivierungsfunktion nicht mit den oben genannten analytischen Ausdrücken beim Fitten verwechselt werden. Tatsächlich sind sie vom gegebenen Problem nahezu unabhängig und besitzen deshalb keine physikalische Bedeutung. Der Ausdruck einer „verborgenen Lage“ deutet dies bereits an und zeigt auch, dass das Verfahren zum Teil einer Blackbox gleicht. Dies kann als Nachteil aufgefasst werden, da es sich so einer systematischen Verbesserung durch physikalische Randbedingungen entzieht, bietet andererseits aber den Vorteil, dass ein analytischer Ausdruck oftmals gar nicht gefunden werden muss.

Zweitens ist gezeigt worden, dass Neuronale Netzwerke universelle Approximatoren darstellen [158, 159]. Mit ihnen ist es möglich, jede reelle Funktion mit beliebiger Genauigkeit anzunäheren.

Das Fitten von Potentialflächen hat die Forschung an geeigneten Strukturen von Netzwerken vorangetrieben. Dabei wurden unterschiedlichste Ansätze entwickelt, um die Leistungsfähigkeit zu erhöhen. Durch Einfügen geeigneter Neuronen ist es beispielsweise möglich, eine Symmetrieadaption durchzuführen und so sicherzustellen, dass durch Vertauschen von zwei identischen Atomen die gleiche Energie erhalten wird oder dass periodische Randbedingungen eingehalten werden.[156] Auch wurde an einfachen Beispielen gezeigt [160], dass es durchaus sinnvoll sein kann, zunächst nur einen Fit für hohe Energien zu erstellen und in einem zweiten Schritt diesen als Näherung zu verwenden, um nun die Differenz mit einem zweiten Netzwerk darzustellen. Für die untersuchten Systeme wurden analytische Fits als Datensatz verwendet. Allerdings wurde die Frage aufgeworfen, ob auch für echte *ab initio*-Daten geringe Fehler erhalten werden können. [155]

Training eines Neuronalen Netzwerkes

Das Anpassen eines Neuronalen Netzwerkes dergestalt, dass es für einen gegebenen Satz an Daten in der Lage ist, aus der Eingabe die Ausgabe mit großer Genauigkeit zu berechnen, wird als Training bezeichnet. Es hat als Ziel, den Fehler zwischen berechneten Werten und bekannten Referenzwerten zu minimieren. Dies drückt Gleichung 3.4 aus:

$$\Gamma = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{N} \left(E_{i,NN} - E_{i,\mathrm{ref}}\right)^2 \stackrel{!}{=} \min \tag{3.4}$$

Ein guter Fit zeichnet sich aber nicht nur durch diesen kleinen Fehler aus, sondern auch durch eine gute Generalisierung des Kurvenverlaufs, d. h. eine gute Interpolation.[4] Dieser Aspekt wird an späterer Stelle genauer im Bezug auf Neuronale Netzwerke erläutert werden.

[4] Von einer *Extra*polation mit Neuronalen Netzwerken ist abzuraten, da hier oft beliebige Werte erhalten werden.

Im Folgenden werden zwei Verfahren zum Trainieren von Neuronalen Netzwerken vorgestellt: der Levenberg-Marquardt-Algorithmus und die Bayes'sche Regulation. Letztere kann dabei als Erweiterung aufgefasst werden. Beide Methoden nutzen die Fehlerrückführung (eng. *backpropagation of errors*).

Die besondere Schwierigkeit besteht darin, dass sich die Änderung eines Gewichts in einer frühen Lage auf alle folgenden auswirkt. Daher ist es notwendig, den Fehler durch ständige Anwendung der Kettenregel im Netzwerk zurückzupropagieren. Obwohl die Ausdrücke mit jeder weiteren Lage komplizierter werden, ist die analytische Form für ein beliebig großes Feed-Forward-Netzwerk bekannt.

Für den Levenberg-Marquardt-Algorithmus werden die ersten Ableitungen gebildet, um so das Minimum zu finden. Dies kann für alle Datensätze x und alle Gewichte[5] w als Matrix geschrieben werden:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F(x_1,\omega)}{\partial \omega_1} & \cdots & \frac{\partial F(x_1,\omega)}{\partial \omega_w} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F(x_N,\omega)}{\partial \omega_1} & \cdots & \frac{\partial F(x_N,\omega)}{\partial \omega_w} \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

Gelöst wird nun die Gleichung:

$$\left(\mathbf{J}^t\mathbf{J} + \lambda\mathbf{I}\right)\delta = \mathbf{J}^t\mathbf{E}, \tag{3.6}$$

wobei λ ein Dämpfungsparameter, δ ein Vektor mit den Änderungen der Gewichte, $\mathbf{E}$ ein Vektor der Fehler und $\mathbf{I}$ die Einheitsmatrix sind.

Der Algorithmus besteht nun darin, zunächst den Fehler ausgehend von einem beliebigen Startsatz an Gewichten zu berechnen und dann durch Lösen von Gleichung 3.6 den Vektor δ zu erhalten. Mit diesem können nun die Gewichte angepasst werden und ein neuer Fehler berechnet werden. Sollte dieser nicht abnehmen, wird der Parameter λ erhöht.

Der Algorithmus hat den entscheidenden Nachteil, dass es bei einer steigenden Zahl an frei-wählbaren Parametern w möglich ist, die vorgegebenen Datenpunkte immer genauer anzunähern. Dieses Verhalten ist ähnlich dem Anpassen

[5] Im Folgenden zur Vereinfachung nur als Einindexgröße notiert.

an ein Polynom bei dem n Punkte durch ein Polynom des Grades $n-1$ genau wiedergegeben werden können. Dabei treten zwischen den Punkten oft beliebige „Schleifen“ auf. Dieses unerwünschte Verhalten wird Over-fitting genannt. Da die zum Fitten eingesetzten Funktionen keinem physikalischen Zusammenhang der Daten entspringen, ist ein solches Verhalten bei Neuronalen Netzwerken häufig, wenn das Netzwerk zu groß gewählt wird.

MacKay hat eine Methode entwickelt [161, 162], die dieses Problem zu lösen versucht. Die Idee ist, dass unter vergleichbaren Möglichkeiten diejenige am besten geeignet ist, die am wenigsten Parameter benötigt. Zu diesem Zweck werden unter Zuhilfenahme von zwei sogenannten Bayes'schen Hyperparametern α und β die Gleichung für den Fehler modifiziert:

$$\Gamma = \beta \sum_{i=1}^{N} \left(E_{i,NN} - E_{i,\mathrm{ref}}\right)^2 + \alpha \sum_{i=1}^{w} \omega_i \stackrel{!}{=} \min \tag{3.7}$$

Auf diese Weise wird erreicht, dass die Anzahl der effektiv genutzten Gewichte gering gehalten wird. Zugleich ist es möglich, die effektive Zahl an Gewichten abzuschätzen. Indem möglichst wenige Parameter in die Lösung eingehen, zeichnet sich dieses Verfahren durch eine bessere Verallgemeinerung des Kurvenverlaufs aus.

Eine weitere Möglichkeit, Over-Fitting zu begrenzen, besteht in der Teilung des Datensatzes in den eigentlichen Trainingssatz und einen zusätzlichen Testsatz. Im Allgemeinen wird noch ein zusätzlicher Satz zur Validierung eingesetzt. Die Bedeutung dieser Datenmengen ist nun folgende: Anhand des Trainingssatzes werden die Parameter des Netzwerkes mit dem oben beschriebenen Levenberg-Marquardt-Algorithmus berechnet. Zugleich wird nach jeder Iteration anhand des Validationssatzes ebenfalls ein Fehler berechnet. Dieser Datensatz geht jedoch in das eigentliche Training nicht ein. Da die Verteilung der Datenpunkte auf die einzelnen Mengen zufällig ist, zeigt dieser Fehler nun an, wie das Netzwerk auf unbekannte Daten reagiert. Die Anpassung an den Trainingssatz erfolgt nun nicht mehr solange, bis der mit ihm ermittelte Fehler minimal wird, sondern bis der Fehler des Validationssatzes wieder ansteigt. Es wird davon ausgegangen, dass nun ein Over-Fitting eintritt. Der Abbruch an dieser Stelle der Optimierung wird als *early stopping* bezeichnet.

Der Testsatz dient nun zur Abschätzung des Fehlers am Ende dieses Trainingsprozesses. Da er auch nicht für das Abbruchkriterium herangezogen wird, ist er vollkommen unabhängig und liefert eine Abschätzung für den Fehler des Netzwerkes. Typischerweise werden etwa 70 % zufällig dem Trainingsset zugeordnet und die verbleibenden Daten zu gleichen Teilen dem Validations- und Testset. Abbildung 3.8 zeigt den Verlauf der Fehler, wie sie mit dem MATLAB-Programmpaket für einen dort hinterlegten Beispieldatensatz erhalten worden sind.

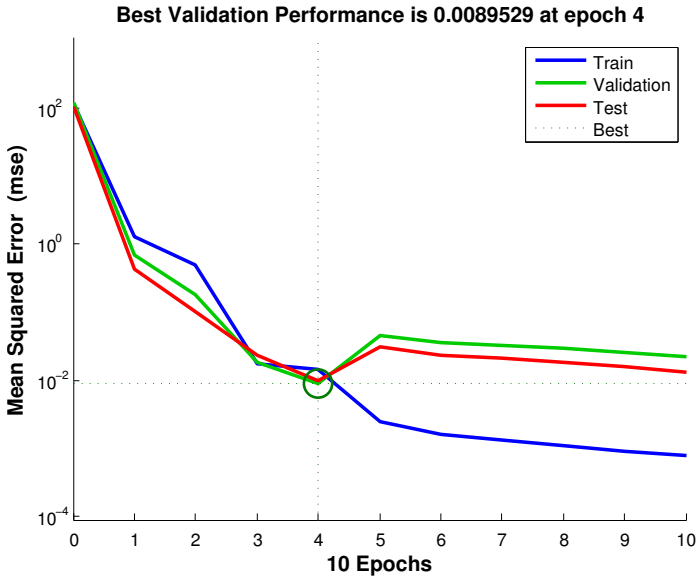


Abbildung 3.8 – Early stopping für einen Beispieldatensatz aus dem Programmpaket *Matlab*. Die vorgegebenen Daten liegen im Bereich von 0 bis 10.

Deutlich zu erkennen ist, wie der Fehler im Validations- und Testsatz wieder langsam anzusteigen beginnt, obwohl im Trainingsset der Fehler weiter minimiert werden kann.

3.2 Dissoziation und elektronische Anregung von Wasser in der Gasphase

Bei der Entwicklung des Basissatzes für das Wasser sind neben der Bestimmung der korrekten Adsorptionsenergie zwei weitere Aspekte von herausragender Wichtigkeit: die Dissoziationsenergie und die Anregungsenergie. Beide reagieren wesentlich sensitiver auf eine Basissatzänderung. Sie können aber gut mit einer Vielzahl an Literaturwerten – sowohl theoretische als auch experimentelle – verglichen werden, sofern die Berechnungen in der Gasphase durchgeführt werden. Für eine Anregung auf der Festkörperoberfläche liegen zur Zeit noch keine Werte vor. An späterer Stelle in dieser Arbeit (Kapitel 3.12) soll kurz gezeigt werden, welche Änderung für diese Vorgänge auftreten, wenn ein einzelnes Wassermolekül in einer wässrigen Umgebung angeregt wird.

Die Wahl der Basis ist bei diesen Prozessen eng verknüpft mit der Wahl einer geeigneten Methode. Im Wesentlichen sollen die Berechnungen in dieser Arbeit auf die CASSCF-Methode (engl. *complete active space self-consistent field*) aufbauen. Hier ist die Wahl eines geeigneten aktiven Raumes ein entscheidender Schritt. Die Wahl des aktiven Raumes setzt zunächst eine *a priori* Kenntnis der Orbitale voraus, deren Besetzung von Null oder Zwei verschieden ist. Nur bei kleinen System ist es möglich, ausgehend von einem sehr großen Raum diesen systematisch wieder zu verkleinern. Um eine gute Kombination aus Basissatz und Methode zu finden, werden im folgenden zunächst Rechnungen zur Dissoziation im elektronischen Grundzustand und anschließend zur elektronischen Anregung präsentiert. Zum besseren Verständnis sei zu Beginn auf die elektronische Struktur des Wassermoleküls in der Gasphase eingegangen.

3.2.1 Elektronische Struktur von Wasser

Die experimentell ermittelte Anregungsenergie von Wasser beträgt am Gleichgewichtsabstand etwa 7.25 eV bis 7.6 eV[163]. Maximale Absorption wird dabei etwa bei 7.5 eV erreicht. Es handelt sich hierbei um den Übergang in den ersten angeregten Zustand $\tilde{A}^1B_1$. Dieser ist stets repulsiv. Die berechnete Potentialkurve für die Reaktion $H_2O \longrightarrow HO^{\cdot} + H^{\cdot}$ ist in Abbildung 3.9 sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für diesen angeregten Zustand gezeigt.

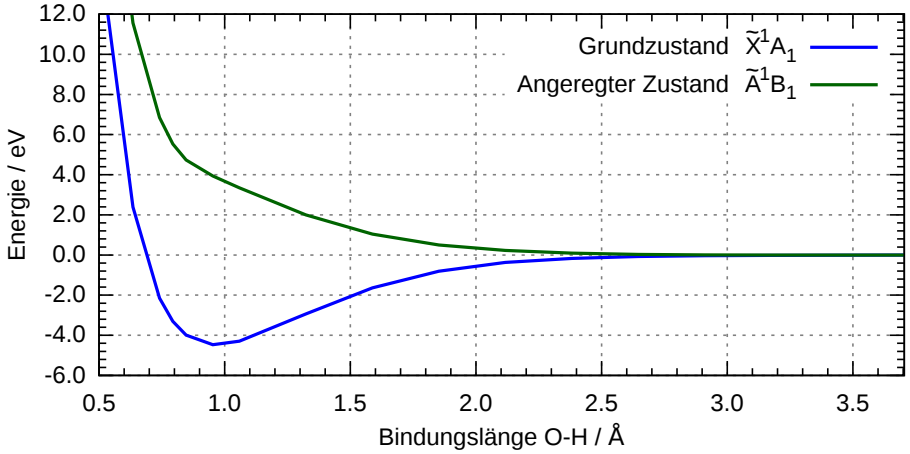


Abbildung 3.9 – Energie als Funktion der O−H-Bindungslänge für den elektronischen Grundzustand und den angeregten Zustand $\tilde{A}^1B_1$.

Der $\tilde{A}^1B_1$-Zustand ist isoliert von allen übrigen elektronischen Zuständen, was dessen Berechnung sehr erleichtert [164, S. 80 f.]. Der Übergang findet dabei vom $1b_1$- in das $4a_1$-Orbital statt.[6] In C_s-Symmetrie entspricht dies den Orbitalen $1a''$ bzw. $5a'$. Die Valenzorbitale sind in der nachfolgenden Abbildung 3.10 für den Gleichgewichtsabstand und für einen O−H-Abstand von 3.18 Å visualisiert.[7]

Das Orbital $1b_1$ ist nicht-bindend und im Wesentlichen ein p_x-Orbital des Sauerstoffatoms [165]. Es steht senkrecht zur Molekülebene. Die Einbeziehung von Orbital $3a_1$ in Abbildung 3.10 ist sinnvoll, um die Entartung der Zustände bei großen Abständen zu verdeutlichen (siehe dazu Abbildung 3.9). Wird nur das OH-Fragment betrachtet, sind die beiden Orbitale $4a'$ und $1a''$ durch eine Drehung um 90° um die OH-Achse in einander überführbar. Daher sind sie bei hinreichend großen Abständen des zweiten Wasserstoffatoms praktisch entartet.

Die beiden Orbitale $4a'$ und $5a'$ können als die beiden Linearkombinationen eines Molekülorbitals am OH-Fragment mit dem $1s$-Orbital des Wasserstoffatoms aufgefasst werden. Aus diesem Grunde wird das $5a'$-Orbital als die anti-bindende Kombination im Verlauf der Dissoziation im Grundzustand ein-

[6] Zur Klassifizierung der Orbitale die Hinweise im Anhang A beachten.
[7] Alle Berechnungen in diesem Kapitel erfolgten – sofern nicht anders angegeben – auf CAS(8,6)-Niveau mit dem cc-pVDZ-Basissatz.

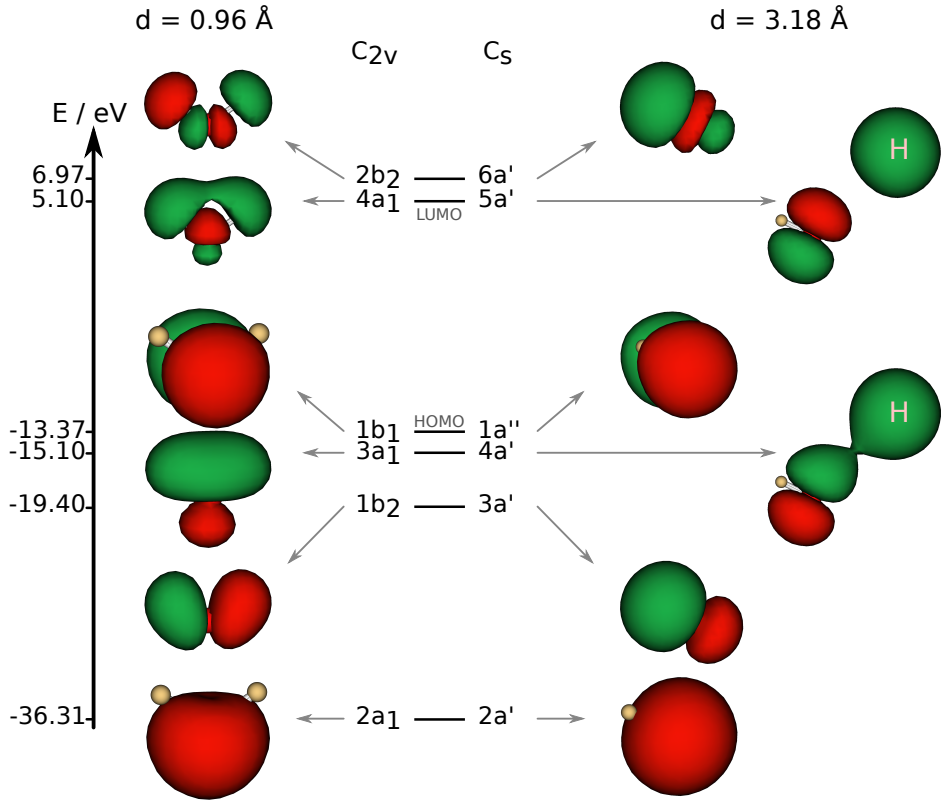


Abbildung 3.10 – Orbitale, deren Energie und deren Bezeichnung beim Wassermolekül. Die Orbitale sind für zwei gleich lange O−H-Bindungen sowie für die Dissoziation abgebildet. Zur besseren Übersicht wurde das zweite H-Atom nicht gezeigt, wenn es nicht am Orbital beteiligt ist. Die Energien beziehen sich auf die HF-Lösung am Gleichgewichtsabstand (links).

fach besetzt. Gleichzeitig nimmt dementsprechend die Besetzung des Orbitals $4a'$ ab, während das Orbital $1a''$ zweifach besetzt bleibt. Ebenfalls besetzt wird $4a_1$ (bzw. $5a'$ in C_s-Symmetrie) auch durch die Anregung in den $\tilde{A}^1B_1$-Zustand, da es in der energetischen Abfolge das LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bildet. Im Gegensatz zur Dissoziation nimmt nun aber die Population des HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) $1b_1$ (bzw. $1a''$) ab, ohne dass sich die Besetzung von $3a_1$ ($4a'$) ändert. Die Potentialkurven für diese beiden Reaktionen sind damit zunächst unterschiedlich; wegen der Symmetriebeziehungen zwischen $4a'$ und $1a''$ tritt mit großem Abstand aber Entartung auf.

3.2.2 Dissoziation im elektronischen Grundzustand

Experimentell wurde eine Dissoziationsenergie im elektronischen Grundzustand von 5.23 eV [163] ermittelt. Dabei findet eine homolytische Bindungsspaltung einer der beiden OH-Bindungen statt und es resultiert ein OH($\tilde{X}^2\Pi$)-Radikal und ein H(^2S)-Atom. Dieser Zustand lässt sich nicht als ein geschlossenschaliges System beschreiben, so dass RHF-Rechnungen (engl. *Restricted Hartree Fock*) hier versagen. Vielmehr führt diese Methode zu einer heterolytischen Bindungsspaltung in ein OH^--Anion und ein Proton. Abbildung 3.11 zeigt exemplarisch, wie das Versagen der Näherung nicht zum energetisch günstigsten Zustand führt, wie er z. B. durch CASSCF- und CASPT2-Berechnungen zugänglich ist.

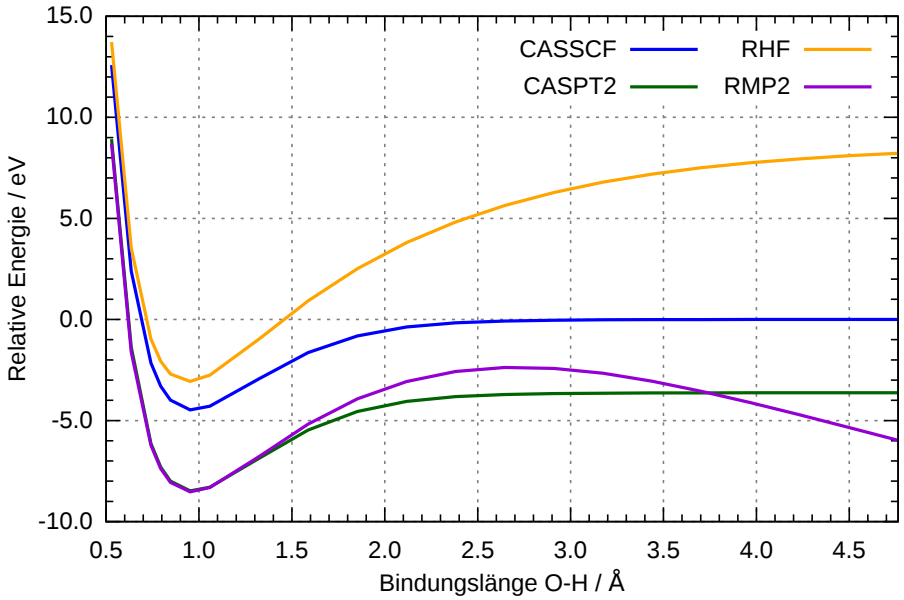


Abbildung 3.11 – Mit verschiedenen Methoden berechnete Energie als Funktion der O−H-Bindungslänge für den elektronischen Grundzustand.

Deutlich wird ebenfalls, dass die RHF-Wellenfunktion auch nicht für eine störungstheoretische Beschreibung geeignet ist. Im Gegensatz zum HF-Verfahren gilt für die MP2-Methode nicht das Variationsprinzip, weshalb hier Energien weit unterhalb der tatsächlichen Energie erhalten werden können.

Wasser als ein Zehn-Elektronen-System verfügt bei RHF-Rechnungen über fünf besetzte Orbitale (vgl. hierzu auch das Molekülorbital-Schema in Abbil-

dung 3.10). Im Rahmen der CASSCF-Rechnungen wurden nun entweder ein oder zwei Orbitale im inaktiven Raum belassen, d. h. für diese Orbitale wurde stets eine Besetzung mit genau zwei Elektronen pro Orbital angenommen. Diese Orbitale sind das $1a_1$- und das $2a_1$-Orbital. Für ersteres ist diese Annahme wegen der großen Energieseparation immer gewährleistet. Allgemeine Anleitungen für CASSCF-Rechnungen [166] geben auch das $2s$-Orbital von Sauerstoff, aus dem sich das $2a_1$-Orbital im Wesentlichen zusammensetzt, als verzichtbar an.

Die verbleibenden acht bzw. sechs Elektronen wurden auf zwei unterschiedliche aktive Räume verteilt: Der größere umfasst den gesamten Valenzraum, d. h. beide anti-bindenden Orbitale der O−H-Bindungen sind im aktiven Raum. Beim kleineren Raum wurde auf das Orbital derjenigen Bindung verzichtet, deren Länge sich im Verlauf der Dissoziation nicht verändert.

Tabelle 3.5 gibt die berechneten Dissoziationsenergien auf CASSCF- und CASPT2-Niveau wieder.[8] Als Basissätze wurden die besonders für Korrelationsrechnungen empfohlenen *correlation consistent*-Basissätze von Dunning [167] eingesetzt. In einigen Rechnungen wurden zusätzliche diffuse Funktionen hinzugenommen, um angeregte Zustände besser beschreiben zu können. Die einzelnen Basissätze können Tabelle 3.4 entnommen werden. Der auf Hunzinaga aufbauende Basissatz am Sauerstoff wurde von Mehring für Studien zur CO-Adsorption auf Rutil(110) entwickelt, wo er sich bewährt hat.

Auffällig ist sofort, dass die mit der cc-pVDZ-Basis berechneten Dissoziationsenergien auf CASPT2-Niveau auch mit dem größten aktiven Raum weit vom experimentellen Wert (5.23 eV) und den übrigen berechneten Werten entfernt liegen. Auf eine Berechnung mit den übrigen aktiven Räumen wurde daher verzichtet.
Alle weiteren berechneten Dissoziationsenergien liegen in einem ähnlichen Bereich dicht um die experimentell ermittelte Energie. Der cc-pVTZ-Basissatz liegt generell etwas niedriger als die übrigen Basissätze mit diffusen Funktionen. Es sollte betont werden, dass sich die Basissätze III bis V nur in der Basis am Sauerstoff unterscheiden und hier die diffusen Funktionen offensichtlich keinen Einfluss auf die Energie haben, wie der Vergleich von Basis III und IV zeigt.

[8] Die Nomenklatur für aktive Räume ist, dass ein CAS(i,a) i Elektronen in a Orbitalen umfasst.

Tabelle 3.4 – Zusammensetzung der Basissätze I bis VI am Wasser.

	Basis H	Basis O	Kontraktion H	Kontraktion O	Anzahl Basisfkt.
I	cc-pVDZ	cc-pVDZ	(4s1p) → ⟨2s1p⟩	(9s4p1d) → ⟨3s2p1d⟩	40→24
II	cc-pVTZ	cc-pVTZ	(5s2p1d) → ⟨3s2p1d⟩	(10s5p2d1f) → ⟨4s3p2d1f⟩	74→58
III	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	(6s3p2d) → ⟨4s3p2d⟩	(11s6p3d2f) → ⟨5s4p3d2f⟩	108→92
IV	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	(6s3p2d) → ⟨4s3p2d⟩	(10s5p2d1f) → ⟨4s3p2d1f⟩	92→76
V	aug-cc-pVTZ	Huzinaga + Erw.[a]	(6s3p2d) → ⟨4s3p2d⟩	(10s6p3d1f) → ⟨7s4p3d1f⟩	100→87
VI	cc-pVTZ + diff. s[b]	Huzinaga + Erw.[a]	(6s2p1d) → ⟨4s2p1d⟩	(10s6p3d1f) → ⟨7s4p3d1f⟩	84→71

Die zusätzlichen Funktionen haben die Exponenten:

[a] $s(\zeta = 0.0738)$, $p(\zeta = 0.0597)$, $3d(\zeta = 1.2, 0.4, 0.15)$, $f(\zeta = 0.4)$

[b] $s(\zeta = 0.02526)$

Tabelle 3.5 – Mit unterschiedlichen Basissätzen (I bis VI) und aktiven Räumen auf CASPT2-Niveau berechnete Dissoziationsenergie von Wasser. Die zugehörigen CASSCF-Werte sind in Klammern gegeben.

	Inaktiv 1		Inaktiv 2	
	CAS(8,6)	CAS(8,5)	CAS(6,5)	CAS(6,4)
I	4.91 (4.51)			
II	5.18 (4.66)	5.19 (4.47)	5.24 (4.66)	5.26 (4.32)
III	5.24 (4.71)	5.30 (4.36)	5.30 (4.70)	5.33 (4.35)
IV	5.25 (4.71)	5.32 (4.36)	5.31 (4.71)	5.39 (4.35)
V	5.23 (4.70)	5.29 (4.36)	5.29 (4.70)	5.31 (4.35)
VI	5.21 (4.70)	5.23 (4.49)	5.28 (4.70)	5.30 (4.35)

Der experimentell ermittelte Wert beträgt 5.23 eV[163].

Größer sind die Auswirkungen der diffusen Funktionen am Wasserstoff (Wechsel von Basis II nach IV). Für alle Basissätze gilt, dass die Dissoziationsenergie mit nur einem Elektronenpaar im inaktiven Raum für den CAS(8,6) genau wiedergegeben wird. Der kleinere aktive Raum (CAS(8,5)) überschätzt die Energie etwas. Dies gilt auch für die Rechnungen mit sechs Elektronen im aktiven Raum, jedoch wird hier die Dissoziationsenergie um etwa 0.06 eV zu groß ermittelt. Dass der größte aktive Raum CAS(8,6) die niedrigste Energie liefert, ist verständlich vor dem Hintergrund, dass durch ihn die dissoziierte Spezies am besten beschrieben werden kann, wohingegen nahe dem energetischen Minimum kein aktiver Raum benötigt wird.

Aus Tabelle 3.5 wird ebenfalls deutlich, dass CASSCF-Werte wesentlich weniger sensitiv auf Veränderungen des Basissatzes reagieren. Entscheidend ist hier, ob das $2a_1$-Orbital Teil des aktiven Raumes ist. Ist dies der Fall, weichen die Dissoziationsenergien etwa 0.5 eV von den CASPT2- Energien bzw. dem experimentell gefundenen Wert ab; mit dem kleineren aktiven Raum beträgt die Abweichung fast 1 eV. Diese starke Abhängigkeit von der Auswahl des Raumes findet sich auf CASPT2-Niveau nicht. Der Befund muss dahin gehend interpretiert werden, dass es einen wesentlichen Beitrag zur statischen Korrelation gibt, der ohne das $2a_1$-Orbital nicht ausreichend erfasst wird. Die störungstheoretische Korrektur vermag nun nicht nur die dynamische Korrelation einzuschließen, sondern auch den fehlenden Anteil der statischen zum Teil zu heilen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die für die Berechnung der Dissoziationsenergie eine TZ-Basis ausreichend ist und das Ergebnis durch die Hinzunahme von diffusen Funktionen noch leicht verbessert werden kann.

3.2.3 Der $\tilde{A}^1B_1$-Zustand

Neben der Dissoziationskurve im elektronischen Grundzustand ist die elektronische Anregung ein weiteres Problem, dem mit einfachen Methoden wie Hartree-Fock-Rechnungen und der Dichtefunktionaltheorie nicht beizukommen ist. Auch hier ist der Multireferenzcharakter der Wellenfunktion von entscheidender Bedeutung. Unterschiedliche aktive Räume und Basissätze wurden daher auch für diesen Prozess untersucht. Wegen der schlechten Leistung für

Tabelle 3.6 – Mit unterschiedlichen Basissätzen und aktiven Räumen auf CASPT2-Niveau berechnete Anregungsenergie von Wasser in den $\tilde{A}^1B_1$-Zustand. Die zugehörigen CASSCF-Werte sind in Klammern gegeben.

	Inaktiv 1		Inaktiv 2
	CAS(8,6)	CAS(8,5)	CAS(6,5)
II	8.16 (8.10)	8.14 (7.81)	8.81 (8.12)
III	7.65 (7.38)	7.64 (7.08)	7.71 (7.36)
IV	7.62 (7.39)	8.32 (6.94)	7.66 (7.45)
V	7.59 (7.43)	7.60 (7.07)	7.65 (7.43)
VI	7.64 (7.40)	7.63 (7.09)	7.71 (7.38)

Der experimentell ermittelte Wert beträgt 7.25 eV bis 7.6 eV[163].

die Dissoziation im Grundzustand wurde hierbei auf den cc-pVDZ-Basissatz verzichtet. Wie bereits erwähnt, liegt der experimentell bestimmte Wert zwischen 7.25 eV bis 7.6 eV und ist daher wesentlich ungenauer als die Dissoziationsenergie. Eine Zusammenstellung experimentell gemessener und theoretisch berechneter Anregungsenergien für diverse Zustände wird von Li und Paldus [168] gegeben.

In Tabelle 3.6 sind die Anregungsenergien für die $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$-Anregung zusammengestellt. Im kleinsten aktiven Raum waren die Werte oftmals nicht zugänglich, da es zu unerwünschten Orbitalrotationen des $2a_1$-Orbitals in den aktiven Raum kam. Ähnliche Probleme traten für den CAS(6,5) auf: Hier war es durch manuelle Vertauschung allerdings möglich, die gewünschten Orbitale im aktiven Raum zu halten. Nichtsdestoweniger zeigen die Probleme, dass ein aktiver Raum ohne das $2a_1$-Orbital für die Berechnungen von Potentialflächen nicht zielführend ist, da ein solches manuelles Vertauschen bei der Zahl an notwendigen Datenpunkten praktisch nicht durchführbar ist. Die Ergebnisse aus dem vorherigen Abschnitt zur Dissoziation bestätigen die Bedeutung des $2a_1$-Orbitals auch vor dem Hintergrund korrekter Dissoziationsenergien. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den oben genannten allgemeinen Empfehlungen [166] und zeigt eindrucksvoll, dass CASSCF-Rechnungen sorgfältig an das jeweilige System angepasst werden müssen.

Für die beiden Räume mit acht Elektronen im aktiven Raum wurden auf CASPT2-Niveau ähnliche Energien erhalten, die CASSCF-Energien hingegen

unterscheiden sich erneut – vermutlich aus den gleichen Gründen wie bei der Dissoziation im Grundzustand.

Deutlich wird sofort, dass ohne diffuse Funktionen, d. h. bei einer cc-pVTZ-Basis, die Anregungsenergie dramatisch überschätzt wird und etwa 1.5 eV über den übrigen Werten liegt. Alle übrigen Basissätze führen zu Ergebnissen, die sehr dicht beieinander liegen und mit etwa 7.62 eV am oberen Ende des experimentellen Spektrums liegen. Die ähnlichen Ergebnisse lassen es ratsam erscheinen, für die Berechnung den kleinsten Basissatz, d. h. die Basis VI, für die Konstruktion der Potentialfläche zu verwenden. Dieses Vorgehen ist nicht nur angebracht, um den Rechenaufwand gering zu halten. Eine kleinere Basis bietet den zusätzlichen Vorteil, dass die Konvergenz der Rechnungen im Allgemeinen besser gewährleistet ist.

Die Bedeutung der diffusen Funktionen für die Beschreibung der elektronisch angeregten Zustände von Wasser haben bereits Winter *et al.* [169] in CI-Studien (engl. *configuration interaction*) aus dem Jahre 1975 betont. Auch in der vorliegenden Studie wird die Bedeutung der diffusen Funktionen deutlich, wenn an der Basis VI die diffuse *s*-Funktion am Wasserstoff entfernt wird. Dadurch ändert sich die Anregungsenergie für den CAS(8,6) auf CASPT2-Niveau auf 8.06 eV (7.91 eV auf CASSCF-Niveau). Die im aug-cc-pVTZ-Basissatz enthaltenen zusätzlichen *p*- und *d*-Funktionen sind hingegen nicht notwendig.

In einer neueren Arbeit analysierten Rubio *et al.* [165] die Anregung genauer und versuchten eine Charakterisierung verschiedener angeregter Zustände als Valenz- bzw. Rydbergzustände. Dazu nutzten sie CASSCF- und CASPT2-Methoden und einen ANO-Basissatz, der um weitere diffuse Funktionen ergänzt wurde. Wesentliches Ergebnis der Arbeiten in Bezug auf den $\tilde{A}^1B_1$-Zustand ist, dass dieser sowohl Valenz- als auch Rydbergcharakter vereint. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit von der Bindungslänge untersucht, indem *beide* O−H-Bindungen symmetrisch gedehnt wurden. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Bindungslänge der Rydbergcharakter abnimmt, was zurückzuführen sei auf die energetische Absenkung des $4a_1$-Orbitals. Gleiches Verhalten sollte nach Einschätzung der Autoren auch für eine einseitige Bindungsdehnung zutreffen.

Einen ähnlichen Basissatz, der insbesondere diffuse s-Funkionen an Wasserstoff und Sauerstoff hinzufügt, setzten Li und Paldus [168] ein. Sie erzielen damit gute Übereinstimmungen zu anderen berechneten und gemessenen Anregungsenergien.

Charakteristisch für den $\tilde{A}^1B_1$-Zustand ist die ultraschnelle Dissoziationsdynamik. Steinkellner *et al.* [170–172] konnten in aufwendigen kurzzeitspektroskopischen Untersuchungen eine obere Grenze von 20 fs für die Lebensdauer des Zustandes ermitteln. Nach längeren Zeiten ist die Dissoziation schon sehr weit fortgeschritten. Eine höhere zeitliche Auflösung war aufgrund der experimentellen Einschränkungen nicht möglich. Theoretische Arbeiten von Meier und Engel [173] geben an, dass sich nach 10 fs die Bindungslänge bereits verdoppelt hat.

3.3 Adsorptionsformen von Wasser auf Rutil

Wie bereits im Abschnitt zu den bisherigen Forschungsergebnissen am vorliegenden System erwähnt, werden für Wasser auf Rutil zwei unterschiedliche Adsorptionsformen gefunden. Diese beiden Formen sind in Abbildung 3.12 gezeigt. Der entscheidende Unterschied ist dabei, dass eine Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung gebrochen wird und der Wasserstoff nun an ein Brückensauerstoffatom bindet. Die OH-Gruppe verbleibt über dem zentralen Titanatom.

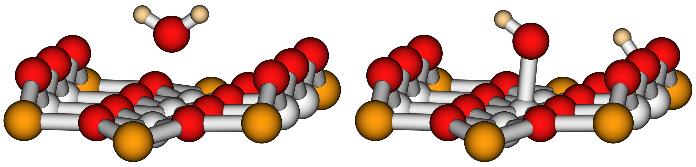


Abbildung 3.12 – Adsorptionsformen von Wasser auf Rutil: molekulare Adsorption (links) und dissoziative Adsorption (rechts).

Für beide Geometrien wurden nun mit dem Programm Gaussian03 Geometrieoptimierungen durchgeführt. Dabei wurde das Wassermolekül in der yz-Ebene fixiert und die Koordinaten der relaxierten Oberflächenatome wurden nicht optimiert. Die resultierenden Jacobi-Koordinaten sind in Tabelle 3.7 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Werte für ein einzelnes Wassermolekül in der Gasphase angegeben.

Tabelle 3.7 – Jacobi-Koordinaten der optimierten Adsorptionsgeometrien.

Koordinate	Molekular	Dissoziativ	Gasphase
X^{a}	0.00 Å	0.00 Å	
Y	0.00 Å	0.32 Å	
Z	2.22 Å	1.82 Å	
R	0.98 Å	2.57 Å	0.98 Å
d	0.96 Å	0.96 Å	0.96 Å
θ	58°	82°	
γ	65°	40°	72°
ϕ^{a}	270°	270°	
χ^{a}	180°	180°	

[a] Konstant wegen der C_s-Symmetrie.

Da die C_s-Symmetrie vorgegeben wurde, sind die Werte für X, ϕ und χ unabänderlich. Ein direkter Vergleich der erhaltenen Parameter ist aufgrund

des gewählten Koordinatensystems nicht trivial. Unmittelbar deutlich wird aber, dass sich die Bindungslänge der zweiten OH-Bindung d weder durch die Adsorption im Allgemeinen, noch durch deren Form im Besonderen ändert. Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und der Oberfläche verkürzt sich bei Dissoziation leicht und beträgt umgerechnet auf den Ti−O-Abstand 1.85 Å im Vergleich zu 2.13 Å bei molekularer Adsorption. Für letztere existiert auch ein durch Photoelektronenbeugung ermittelter Wert [174] von 2.21 Å, welcher damit in hervorragender Übereinstimmung mit dem berechneten Abstand liegt. Der Ti−O-Abstand der dissoziativen Adsorption wiederum ist den typischen Bindungslängen im Festkörper ähnlich (vgl. Tabelle 2.1 auf Seite 8) und stimmt exakt mit dem experimentellen Wert [122] von 1.85 Å überein. Die kürzere Bindung kann vermutlich damit erklärt werden, dass die fehlende Bindung zum Wasserstoffatom nun die Bindung an die Oberfläche stärkt. Dies ist möglich, da es sich hierbei um eine anionische OH^--Spezies handelt und so zusätzliche Elektronendichte in die unbesetzten d-Orbitale des Titanatoms übertragen werden kann. Diese Verstärkung begünstigt allerdings nicht die dissoziative gegenüber der molekularen Adsorption, da sehr viel Energie für das Aufbrechen der O−H-Bindung aufgebracht werden muss. Der Wasserstoff wiederum bindet, wie die Analyse der Orbitalbesetzung und der Mullikenladungen zeigt, als Proton an das Brückensauerstoffatom.

Die starke Änderung der Translationskoordinate Y entspricht nur zum Teil einer Bewegung der OH-Gruppe, sondern ist auch Folge des verschobenen Gesamtschwerpunkts. Die Änderung der beiden Winkel θ und γ ist zwar ausgeprägt, jedoch in Bezug auf die OH-Gruppe nach Umrechnung in deren kartesische Koordinaten nur von geringer Bedeutung. Beide Winkel bewegen sich in entgegengesetzte Richtungen, um das Wasserstoffatom optimal an den Brückensauerstoff zu binden und gleichzeitig die Orientierung der OH-Gruppe konstant zu halten. Dies hängt damit zusammen, dass γ relativ zur Koordinate R bestimmt wird, die wiederum von θ abhängt. Tatsächlich ändert sich der Winkel zwischen OH und Oberfläche nur minimal: bei molekularer Adsorption beträgt er 123° und nach Dissoziation 128°.

Unter Ausnutzung der Symmetrie und der Konstanz von d reduziert sich das Problem der Berechnung einen Potentialfläche somit auf fünf Dimensionen. Auf Details zu deren Berechnung wird an späterer Stelle eingegangen werden.

Eine genauere Analyse der Bindungssituation anhand der Mullikenladungen führt zu folgenden Erkenntnissen: Während sich die Partialladung am zentralen Titanatom durch die Dissoziation nicht signifikant erniedrigt, nimmt die Ladungsdichte am OH-Fragment zu. Gleichzeit nimmt die negative Partialladung am Brückensauerstoffatom ab und auch am entsprechenden Wasserstoff ist weniger Elektronendichte zu finden. Dies ist konsistent mit der Idee, dass ein Proton übertragen worden ist. Das Brückensauerstoffatom fungiert dabei als Lewis-Base. Die Bindung eines Wasserstoffatoms ist energetisch nicht sinnvoll, da hier ein anti-bindendes Orbital besetzt werden müsste. Zur Verdeutlichung kann näherungsweise das MO-Schema vom Wasser in Abbildung 3.10 herangezogen werden. Auch die Brückensauerstoffatome sind zweifach gebunden, so dass die Orbitalabfolge ähnlich ist und alle bindenden Orbitale besetzt sind. Die Einführung eines weiteren Elektrons wäre nur in einem Orbital möglich, welches aus der Kombination des Wasserstoff 1s-Orbitals mit einem anti-bindenden Orbital der Oberfläche resultiert. Aus diesem Grunde verbleibt das Elektron bei der dissoziativen Adsorption am OH^--Anion.

Tatsächlich zeigen CASSCF-Rechnungen, dass identische Ergebnisse zu geschlossenschaligen Hartree-Fock-Rechnungen erhalten werden. Dies bedeutet aber nicht, dass einfach Hartree-Fock-Rechnungen (bzw. entsprechende MP2-Rechnungen) zur Beschreibung des Systems ausreichend sind, denn diese Aussage trifft nur auf die beiden stabilen Geometrien zu. Ob und in welchem Ausmaß offenschalige Systeme im Verlauf des Dissoziationsprozesses auftreten, ist damit nicht gesagt.

Die berechneten Adsorptionsenergien betragen auf HF-Niveau $-2.2\,\mathrm{eV}$ und $-1.0\,\mathrm{eV}$ für die molekulare bzw. dissoziative Adsorption. Damit ist hier eindeutig der Trend bestätigt, dass die molekulare Form die begünstigte Adsorption darstellt. Die Einbeziehung der Elektronenkorrelation durch den MP2-Formalismus verändert die Wechselwirkung leicht auf $-2.1\,\mathrm{eV}$ bzw. $-1.2\,\mathrm{eV}$. Auffällig dabei ist, dass die molekulare Form eine minimale Schwächung der Adsorption aufweist, während im dissoziativen Fall eine leichte Verstärkung eintritt. Dieses Verhalten wurde bereits in einer älteren Studie [106] an einem Ti_7O_{14}-Cluster gefunden (vgl. auch Kapitel 2.4). Die Adsorptionsenergien betrugen dort $-1.5\,\mathrm{eV}$ bzw. $-0.3\,\mathrm{eV}$ auf HF-Niveau sowie $-1.5\,\mathrm{eV}$[9] bzw. $-0.7\,\mathrm{eV}$ auf MP2-Niveau.

[9] Tatsächlich lag die MP2-Energie um 0.1 kcal/mol höher als die HF-Energie.

Dass die in dieser Arbeit berechneten Adsorptionsenergien niedriger liegen, mag auf die zusätzliche Berücksichtigung der Oberflächenrelaxation zurückzuführen sein. Die hier nun vorgelegten Adsorptionsenergien liegen etwa 0.5 eV unter den bisher berechneten Werten. Allerdings lässt die breite Streuung der Literaturwerte keine abschließende Bewertung zu. Clustermodelle scheinen generell eine stärkere Adsorption vorherzusagen, aber die Ergebnisse streuen stark.

3.4 Einfluss des Basissatzsuperpositionsfehlers

Die Unvollständigkeit der atomzentrierten Basisfunktionen ist Ursache eines Fehlers, der als Basissatzsuperposisitionsfehler bekannt ist (BSSE=*basis set superposition error*). Dieser Fehler ist grundsätzlich von der Anordnung und den Abständen der Atome abhängig. Der intramolekulare Fall, wie er z. B. bei Berechnungen an unterschiedlichen Konformeren oder im Verlauf von Geometrieoptimierungen auftritt, wird im Allgemeinen vernachlässigt. Anders hingegen ist es bei Studien, in denen die Wechselwirkung von zwei Einzelsystemen betrachtet wird. Darunter fällt auch die Adsorption, bei der das Adsorbat und die Oberfläche im unendlichen Abstand zwei nicht-wechselwirkende Monomere bilden und der Adsorbat-Substrat-Komplex dann als ein Dimer aufgefasst werden kann.

Die Ursache des BSSE liegt darin begründet, dass sich die Basissätze an den beiden Monomeren mit abnehmenden Abstand gegenseitig verbessern, d. h. die Basisfunktionen eines Monomers A können die Beschreibung am Monomer B erhöhen. Nach dem Variationsprinzip ist also eine Energieabsenkung zu erwarten, ohne dass eine echte physikalische Wechselwirkung zugrunde liegt. Dieser artifizielle Effekt muss daher nach Möglichkeit korrigiert werden. Zwei Eigenschaften der Basis sind hier von besonderer Bedeutung: Zum einen ist der Effekt besonders ausgeprägt, wenn die Basis sehr unvollständig ist. Hier können zusätzliche Funktionen die Energie dramatisch absenken. Umgekehrt gilt, dass eine vollständige Basis dem Fehler nicht unterliegen würde. Dies ist praktisch nur selten der Fall.
Zum anderen müssen sich die Basisfunktionen auf die Atome des anderen Monomers erstrecken. Dies führt zur Abstandsabhängigkeit und ist besonders für diffuse Funktionen mit ihren kleinen Exponenten signifikant.

Für den Fall der Wasseradsorption berechnet sich die unkorrigierte Adsorptionsenergie mit der Gleichung:

$$E^{\dagger}_{\mathrm{Ads}} = E_{\mathrm{H_2O-TiO_2}} - E^{\{\mathrm{H_2O}\}}_{\mathrm{H_2O}} - E^{\{\mathrm{TiO_2}\}}_{\mathrm{TiO_2}} \tag{3.8}$$

Im Superskript ist dabei der jeweils eingesetzte Basissatz bezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass im Dimer $H_2O{-}TiO_2$ die Geometrien von H_2O und TiO_2 von denjenigen in der Gasphase verschieden sein können.

Von Boys und Bernardi [175] ist nun vorgeschlagen worden, für jedes der Einzelsysteme die Änderung der Energie zu berechnen, die nur Folge der Anwesenheit der zusätzlichen Basisfunktionen ist. Dieser Korrekturterm ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E_{\mathrm{BSSE}} = E_{\mathrm{H_2O^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} + E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} - E_{\mathrm{H_2O^\star}}^{\{\mathrm{H_2O}\}} - E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}}^{\{\mathrm{TiO_2}\}} \tag{3.9}$$

In diesem System hat bereits jedes Monomer die Geometrie eingenommen (gekennzeichnet durch einen $\star$), die auch im Dimer vorliegt. An den Positionen der übrigen Atome sind lediglich die Basisfunktionen aufgehängt.

Insgesamt lautet der Ausdruck für die korrigierte Adsorptionsenergie damit:

$$E_{\mathrm{Ads}} = E_{\mathrm{Ads}}^{\dagger} - E_{\mathrm{BSSE}} \tag{3.10}$$

An dieser Stelle können nun verschiedene Näherungen eingeführt werden: Die stärkste Näherung ist die, dass sich die Geometrie von Adsorbat und Substrat durch die Adsorption nicht verändern, was für eine schwache Adsorption meist gegeben ist. Da nun $E_{\mathrm{H_2O^\star}} = E_{\mathrm{H_2O}}$ (analog $E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}} = E_{\mathrm{TiO_2}}$) gilt, folgt:

$$E_{\mathrm{Ads}} = E_{\mathrm{H_2O-TiO_2}} - E_{\mathrm{H_2O^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} - E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} \tag{3.11}$$

Schwächer ist die Näherung, dass sich nur die Geometrie von Substrat (Gl. 3.12a) *oder* Adsorbat (Gl. 3.12b) ändert:

$$E_{\mathrm{Ads}} = E_{\mathrm{H_2O-TiO_2}} - E_{\mathrm{TiO_2}}^{\{\mathrm{TiO_2}\}} - E_{\mathrm{H_2O^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} - E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} + E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}}^{\{\mathrm{TiO_2}\}} \tag{3.12a}$$

$$E_{\mathrm{Ads}} = E_{\mathrm{H_2O-TiO_2}} - E_{\mathrm{H_2O}}^{\{\mathrm{H_2O}\}} - E_{\mathrm{H_2O^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} - E_{\mathrm{TiO_2{}^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} + E_{\mathrm{H_2O^\star}}^{\{\mathrm{H_2O}\}} \tag{3.12b}$$

Die Beschreibung der Wasserdissoziation ist aber ihrem Wesen nach gerade eine Situation, in der sich die Geometrie des Adsorbates vollständig ändert. Dennoch scheint eine Korrektur nach Gleichung 3.12b nicht angebracht, da durch die Adsorption durchaus ein anderer elektronischer Zustand vorliegen kann als in der Gasphase bei dieser Geometrie. Dies sei in Abbildung 3.13 skizziert.

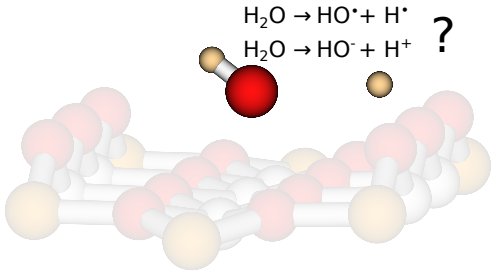


Abbildung 3.13 – Zur Problematik der BSSE-Korrektur bei Dissoziation. Die helle Darstellung des Clusters soll andeuten, dass im Falle der Korrektur nur die Basisfunktionen ohne Atomkerne vorhanden sind.

Angedeutet ist hier eine Oberfläche, auf der Wasser dissoziiert ist. Je nach Anordnung auf der Oberfläche kann dabei der elektronische Zustand des Adsorbates unterschiedlich sein. Zwei Grenzfälle sind denkbar: Eine ionische Dissoziation ($OH^- + H^+$) oder eine homolytische Spaltung ($OH^\bullet + H^\bullet$). Im hier gezeigten Falle wäre, sofern nur das Wassermolekül existiert, eine homolytische Spaltung zu vermuten. Bei Adsorption wird aber eine kovalente Bindung zu den Brückensauerstoffatomen ausgebildet, in der formal ein Proton und eine Hydroxylgruppe vorliegen. Folglich ist die elektronische Struktur in den beiden Rechnungen nicht identisch. Dass die Korrektur für beide Grenzfälle unterschiedlich sein muss, zeigt bereits die Überlegung, dass ein Proton (H^+ der ionischen Dissoziation) mangels Elektronen von weiteren Basisfunktionen nicht profitiert.

Dennoch kann mit Rückgriff auf die Voraussetzungen des Basissatzsuperpositionsfehlers, dass nämlich die Basis unvollständig ist, eine Lösung gefunden werden. Sofern die Basis am Wasser hinreichend groß ist, kann die Energiekorrektur für dieses Monomer durch die Basisfunktionen des Clusters vernachlässigt werden, d. h. $E_{H_2O^\star}^{\{H_2O\}} \approx E_{H_2O^\star}^{\{H_2O-TiO_2\}}$. Für die Korrektur des Clusterbeitrags ist die Frage nach der elektronischen Struktur des Wassers unerheblich, da

Tabelle 3.8 – Berechnete Adsorptionsenergien (auf HF-Niveau) für verschiedene BSSE-Korrekturen.

Keine Korrektur	Korrektur nach Gl. 3.13	Korrektur nach Gl. 3.11
−2.23 eV	−2.00 eV	−1.99 eV

es nur um die Position der zusätzlichen Basisfunktionen geht. Es wird dann folgender Ausdruck für die BSSE-Korrektur erhalten:

$$E_{\mathrm{Ads}} = E_{\mathrm{H_2O-TiO_2}} - E_{\mathrm{H_2O}}^{\{\mathrm{H_2O}\}} - E_{\mathrm{TiO_2^\star}}^{\{\mathrm{H_2O-TiO_2}\}} \tag{3.13}$$

Im folgenden soll nun der Fehler für die Adsorption von Wasser auf Rutil abgeschätzt werden. Das Wasser adsorbiert dabei molekular auf dem Cluster, so dass eine BSSE-Korrektur nach Gleichung 3.13 problemlos möglich ist.

In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse zur BSSE-Korrektur für die in Tabelle 3.7 gegebene molekulare Adsorption aufgeführt. Die Ergebnisse entstammen den Hartree-Fock-Rechnungen. Aus den Daten lässt sich ableiten, dass die BSSE-Korrektur die Adsorptionsenergie um etwa 0.2 eV oder 10 % abschwächt. Der Vergleich von Spalte 2 und 3 zeigt überdies, dass die Differenz im Wesentlichen eine Folge der unvollständigen Basis an den Clusteratomen ist. Für das Wassermolekül wird keine signifikante Energieerniedrigung durch die zusätzlichen Basisfunktionen erzielt. Damit können korrigierte Potentialflächen auch gemäß Gleichung 3.13 berechnet werden. Der Vorteil dieses Korrekturverfahrens liegt auch darin, dass es nicht nur eine Korrektur für alle Punkte der Potentialhyperfläche ermöglicht, sondern auch darin, dass nur noch eine weitere Rechnung für jeden Punkt benötigt wird. Der zusätzliche Rechenaufwand wird daher dramatisch reduziert.

Abschließend sei nun auch eine zweidimensionale Potentialfläche für die molekulare Adsorption gezeigt. Die Berechnung der Adsorptionsenergie in Abhängigkeit vom Abstand Z und vom Winkel θ, der die Drehung des gesamten Wassermoleküls in der Spielebene beschreibt, wurde auf HF-Niveau durchgeführt. Dazu waren wie bereits zuvor dargelegt pro Punkt zwei weitere Rechnungen notwendig.

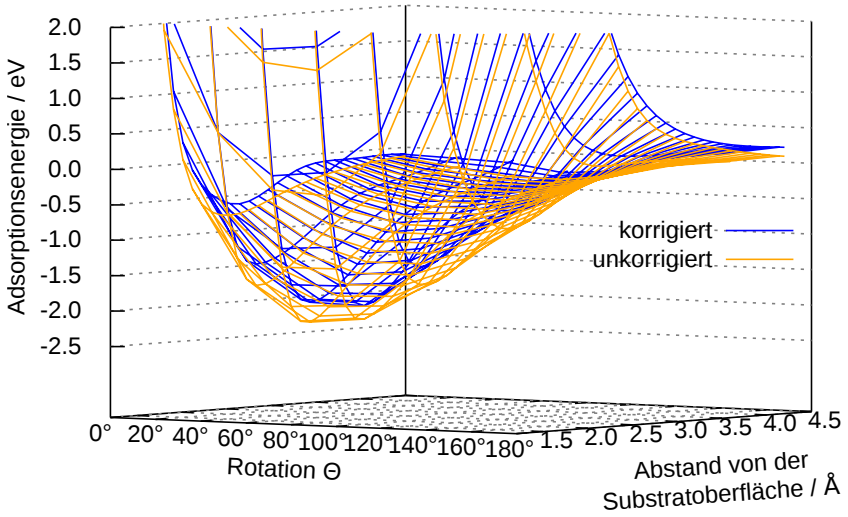


Abbildung 3.14 – BSSE-korrigierte und -unkorrigierte Adsorptionsenergie in Abhängigkeit von Z und θ auf HF-Niveau.

In Abbildung 3.14 sind die zugehörigen Potentialflächen gezeigt.[10] Deutlich zu erkennen ist, dass der Fehler auch für die übrigen Punkte der Potentialfläche nicht signifikant ansteigt.

Aus den hier gewonnenen Erkenntnissen zum Basissatzsuperpositionsfehler kann geschlossen werden, dass die Wechselwirkung zwar überschätzt wird, jedoch der Fehler geringer als in anderen Arbeiten [3] zur Adsorption auf Titandioxid ist, in denen die Adsorptionsenergie durch die Korrektur fast halbiert wurde. Auch wenn mit Gleichung 3.13 eine Möglichkeit zur Korrektur zur Verfügung steht, soll der Rest dieser Arbeit auf den unkorrigierten Werten aufbauen, da dies nicht nur Rechenzeit einspart, sondern auch eine BSSE-Korrektur im Rahmen von CASSCF-Rechnungen wegen der Definition der aktiven Räume besonders schwierig ist. Die Genauigkeit der Ergebnisse mag so zwar geringfügig sinken, jedoch sind keine signifikanten Änderungen – insbesondere in der generellen Topologie der Potentialflächen – zu erwarten.

[10] Die Daten wurden mit einem Neuronalen Netzwerk (Struktur 2–14–1) gefittet (s. Abschnitt 3.1.5).

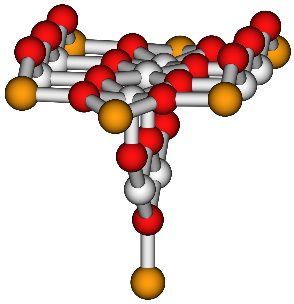
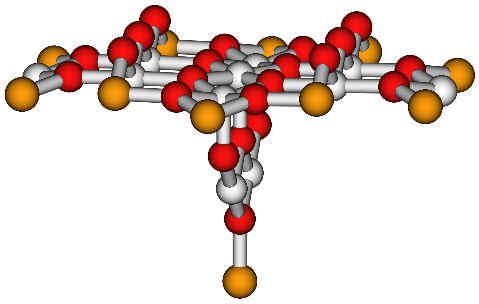
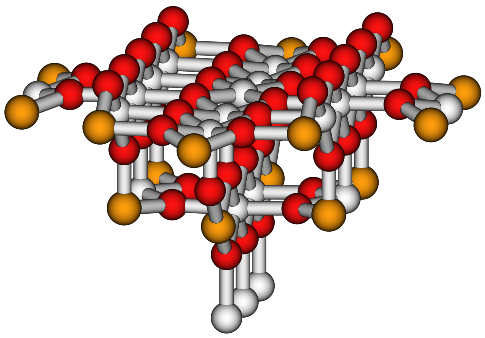
3.5 Konvergenz der Adsorptionsenergie

Von Mehring ist die Adsorption und die Photodesorption von Kohlenstoffmonoxid von einer Rutiloberfläche anhand eines $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Clusters untersucht worden. Dieser Cluster ist des Weiteren zu Studien zur Adsorption von Stickstoffmonoxid [6] und Sauerstoff [176] eingesetzt worden. Dass ein solcher $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster hinreichend groß ist, um konvergierte Adsorptionsenergien zu erhalten, ist dabei nachgewiesen worden. Ebenso ist bereits früher gezeigt worden [21], dass ein Punktladungsfeld aus 4421 Punktladungen zur Einbettung ausreichend ist. Diese Befunde lassen den $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster zunächst auch als für die Studien mit Wasser geeignet erscheinen. Allerdings ist im Falle der Wasseradsorption nicht mehr gegeben, dass die Adsorption ausschließlich über dem zentralen Titanatom stattfindet. Vielmehr bindet bei Dissoziation ein Wasserstoffatom an ein Brückensauerstoffatom, welches am Rande des Clusters liegt. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass hier Randeffekte auftreten. Diesen Brückensauerstoffatomen fehlen einerseits in eine Y-Richtung Nachbaratome, andererseits ist auch die Beschreibung des Substrats unter diesen Atomen schlecht.

Um abzusichern, dass der $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster auch für das hier untersuchte System hinreichend groß ist, wurden weitere Konvergenzstudien durchgeführt. Im Folgenden soll anhand der berechneten Adsorptionsenergien für einige größere Cluster gezeigt werden, dass dies der Fall ist. Dabei wurde aus Gründen des gesteigerten Rechenaufwands auf eine Geometrieoptimierung verzichtet und die am $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster ermittelten Koordinaten eingesetzt (vgl. Tabelle 3.7 auf Seite 75). Es wurde neben dem $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$- auch ein $Ti_{11}O_{22}Mg_{11}^{22+}$- und ein $Ti_{22}O_{44}Mg_{16}^{32+}$-Cluster untersucht. Allen diesen Modellen ist gemeinsam, dass sie stöchiometrisch aus TiO_2-Einheiten zusammengesetzt sind. Diese Bedingung ist von Mehring für sinnvolle Clustermodelle aufgestellt worden. Die umgebenden Punktladungsfelder wurden selbstverständlich um die zusätzlichen Atome verkleinert. Die Cluster sind zusammen mit den berechneten Adsorptionsenergien in der nachfolgenden Aufstellung gezeigt. Die Berechnungen erfolgten auf MP2-Niveau ohne BSSE-Korrektur.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass für die molekulare Adsorption der $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster bereits hinreichend groß ist. Die Adsorptionsenergie

Tabelle 3.9 – Berechnete Adsorptionsenergien (auf MP2-Niveau) verschiedener Clustermodelle.

Cluster	E_{Ads} / eV (molekular)	E_{Ads} / eV (dissoziativ)
 $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$	−2.11	−1.22
 $Ti_{11}O_{22}Mg_{11}^{22+}$	−2.08	−1.34
 $Ti_{22}O_{44}Mg_{16}^{32+}$	−2.03	−0.96

steigt um weniger als 0.1 eV bei einer weiteren Vergrößerung des Modells. Wie bereits vermutet, sind Randeffekte bei der dissoziativen Adsorptionsform wesentlich ausgeprägter. Allerdings lässt sich hier keine eindeutige Tendenz feststellen. Eine Vergrößerung verstärkt zunächst die Adsorption, der $Ti_{22}O_{44}Mg_{16}{}^{32+}$-Cluster allerdings lässt eine schwächere Wechselwirkung vermuten. Es bleibt anzumerken, dass die Adsorptionsenergien der beiden größeren Cluster generell etwas zu schwach sind, da keine Geometrieoptimierung vorgenommen worden ist, so dass die Adsorptionen eventuell nicht im energetischen Minimum erfolgen. Dieser Fehler ist bei der molekularen Adsorption vermutlich geringer, da hier die Randeffekte kleiner sind. Dies würde also die positiven Aussagen zum $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster noch weiter verstärken. Auch die Abweichungen zwischen dem $Ti_{22}O_{44}Mg_{16}{}^{32+}$- und dem $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster würden so kleiner werden. Insgesamt zeigt sich also, dass das von Mehring etablierte Clustermodell zur Untersuchung der Adsorption von Wasser auf Rutil geeignet ist. Im Bezug auf die dissoziative Adsorption lassen sich zwar weiterhin Unterschiede zu den größeren Clustern feststellen, allerdings sind bei der Auswahl eines Modells auch die notwendigen Computerressourcen zu berücksichtigen. Dieses Kriterium gibt dem $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster den Vorzug.

Abschließend sollen die Adsorptionsenergien auch noch mit weiteren quantenchemischen Methoden untersucht werden. Eine häufig eingesetzte Methode stellt die Dichtefunktionaltheorie dar, die behauptet, mit geringem Rechenaufwand auch die Elektronenkorrelation einschließen zu können. Unter der Vielzahl an existierenden Funktionalen wurden beispielhaft das B3LYP-[177] und das PBE0-Funktional [178] eingesetzt. Tabelle 3.10 stellt die einzelnen Adsorptionsenergien für den $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster gegenüber. Die Adsorptionsenergien auf Grundlage des B3LYP-Funktionals betrugen dabei -1.65 eV und -0.56 eV für molekulare bzw. dissoziative Adsorption. Ähnliche Ergebnisse werden mit dem PBE0-Funktional erhalten. Diese Werte sind damit bereits deutlich höher als die Hartree-Fock-Werte. Auf MP2-Niveau steigt die Abweichung für letztere Form auf 0.6 eV und damit auf die Hälfte des Energiewertes. Insbesondere, dass die Adsorptionsenergie mit dem B3LYP-Funktional weit oberhalb des HF-Wertes liegt, mag ein Hinweis auf die Problematik der Dichtefunktionaltheorie sein. Neben den Problemen mit Multireferenz-Systemen ist dies ein Grund, warum die Dichtefunktionaltheorie für die folgenden Berechnungen nicht eingesetzt worden ist.

Tabelle 3.10 – Vergleich der mit verschiedenen Methoden berechneten Adsorptionsenergien am $Ti_9O_{18}Mg_7^{14+}$-Cluster.

Methode	E_{Ads} / eV (molekular)	E_{Ads} / eV (dissoziativ)
HF	−2.2	−1.0
MP2	−2.1	−1.2
B3LYP	−1.7	−0.6
PBE0	−1.8	−0.7
CASSCF[†]	−2.2	−0.9
CASPT2[†]	−2.0	−1.2

[†] Die Details der Berechnung sind in Abschnitt 3.6 beschrieben.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird auf die CASSCF-Methode zurückgegriffen werden, zu der die dynamische Korrelation im Rahmen des CASPT2-Formalismus hinzugefügt werden kann. Die Durchführung dieser Rechnungen war nicht trivial und die Details sind erst im folgenden Kapitel beschrieben. Die erhaltenen Adsorptionsenergien seien aber schon an dieser Stelle für eine bessere Vergleichbarkeit aufgeführt. Sie zeigen, dass der Unterschied zu den HF- bzw. MP2-Ergebnissen für die beiden Adsorptionsformen minimal ist. Dies bedeutet aber keinesfall, dass diese Aussage auch für alle übrigen Anordnungen gilt.

Es wäre wünschenswert, die Adsorptionsenergien mit noch genaueren Methoden wie Coupled-Cluster abzusichern. Leider konnten derartige Berechnungen wegen der Größe des untersuchten Systems nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

3.6 Erzeugung des aktiven Raumes für den Grundzustand des H_2O/TiO_2-Systems

In diesem Kapitel der Arbeit soll beschrieben werden, wie die Potentialhyperfläche des Systems trotz erheblicher Schwierigkeiten generiert werden konnte. Anschließend sollen einige ausgewählte zweidimensionale Schnitte dieser hochdimensionalen Fläche gezeigt werden. Diese sollen charakteristische Merkmale visualisieren und zugleich einen Einblick in die äußerst komplexe Struktur einer hochdimensionalen Potentialfläche geben.

In Kapitel 3.2 ist bereits auf die Bindungssituation im Wasser und insbesondere auf den Bindungsbruch eingegangen worden. Es ist dabei gezeigt worden, dass ein CAS(8,5) notwendig ist, um dem Multireferenzcharakter der Wellenfunktion adäquat Rechnung zu tragen. Für die Gasphase sind derartige Berechnungen im Allgemeinen einfach durchzuführen, da der aktive Raum von Orbitalen gebildet wird, die an der HOMO-LUMO-Grenze liegen. Die Optimierungen der CASSCF-Prozedur finden hierbei meist problemlos den Grundzustand, und auch höhere angeregte Zustände sind oft zugänglich. Im Falle der Adsorption auf einem Substrat wird die Situation aber ungleich komplexer, denn hier liegen die relevanten Orbitale meist nicht an der HOMO-LUMO-Grenze, d. h. auf die besetzten Orbitale des Wassers folgen weitere besetzte Orbitale des Substrats und vor den virtuellen Orbitalen liegen virtuelle Orbitale des Substrats. Insbesondere *d*-Orbitale der Titanatome sind hierfür verantwortlich. Die Anzahl der störenden Orbitale im besetzten Raum steigt mit der Anzahl der Atome, die Anzahl im virtuellen Raum zusätzlich mit der Größe der Basis. Eine minimale Basis ist daher zwar vorteilhaft, allerdings sind die berechneten Eigenschaften dann meist nicht genau.

Als weiteres Problem tritt hinzu, dass es bei Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat mitunter schwerfällt, die Orbitale, welche in der kanonischen Lösung Linearkombinationen aus Adsorbat- und Substratbasisfunktionen sind, zu identifizieren. Dies ist aber notwendig, um einen geeigneten Start für die Orbitale des aktiven Raumes zu generieren. Zwar stehen hierfür verschiedene Methoden der Lokalisierung zur Verfügung, allerdings versagen sie besonders bei der Lokalisierung der virtuellen Orbitale häufig. Das Problem, ob die

ausgewählten Orbitale im Verlauf der CASSCF-Prozedur im aktiven Raum verbleiben, besteht auch dann weiterhin.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten an Rutil liegt den hier angestrebten Untersuchungen bereits im Grundzustand ein offenschaliges Singulett zugrunde, dessen aktiver Raum sich über Adsorbat und Cluster erstreckt. Beispielsweise wurde für CO auf Rutil auch für den angeregten Zustand nur eine intramolekulare Anregung ohne Beteiligung des Clusters angenommen. Für Wasser mit seiner Möglichkeit der dissoziativen Adsorption kann eine solche Trennung leider nicht ausgenutzt werden, denn die Bindung zwischen Wasserstoff und den Brückensauerstoffatomen wird neu ausgebildet bzw. aufgebrochen. Damit auch hier bindende und anti-bindenden Orbitale partiell besetzt werden können, muss das Substrat in den aktiven Raum einbezogen werden.

Im Folgenden soll nun dargelegt werden, wie der aktive Raum aus besetzten Orbitalen erzeugt wurde, anschließend, wie zusätzlich virtuelle Orbitale zugefügt werden konnten. Für CASSCF-Rechnungen muss der aktive Raum an der HOMO-LUMO-Grenze definiert werden. Es ist also notwendig, durch Vertauschungen die relevanten Orbitale entsprechend zu verschieben. Im nichtwechselwirkenden Abstand ist durch die räumliche Separation eine Identifizierung und Vertauschung meist möglich. Aus diesem Grunde wurde zunächst in einem Abstand von 25 Å eine HF-Rechnung durchgeführt. Tatsächlich sind dann die besetzten Orbitale des Wassers sofort eindeutig erkennbar. Jedoch finden sich die Orbitale des Brückensauerstoffs in einer ganzen Reihe von Linearkombinationen mit dem restlichen Substrat wieder. Es war nicht zielführend, alle diese Orbitale in den aktiven Raum zu integrieren und auf eine bessere Unterscheidbarkeit im Verlauf der Optimierung zu hoffen. Auch Lokalisierungsverfahren konnten diesem Problem nicht beikommen. Daher wurden nun auch beide zentralen Brückensauerstoffatome (O6 und O8 in Abbildung 3.1 auf Seite 46) aus dem Cluster in einen nicht-wechselwirkenden Abstand positioniert und an ein Wasserstoffatom gebunden. Das Sauerstoffatom des Wassers verblieb damit allein im großen Abstand über dem zentralen Titanatom. Nun wurde der aktive Raum aus Wasser- und Brückensauerstoffatomen definiert und für den Triplett-Zustand eine CASSCF-Rechnung durchgeführt. Anschließend wurde in kleinen Schritten der Abstand der Brückensauerstoffatome verringert, bis die Ausgangsposition eingenommen wurde. Zum Schluss wur-

de nun die Geometrie, die zur dissoziativen Adsorption gehört, gewählt und der Singulett-Grundzustand berechnet. Besetzte Orbitale, die Bindungen zwischen Brückensauerstoff- und Titanatomen beschreiben, wurden dabei aus dem Raum entfernt. Leider traten hierbei unerwünschte Orbitalrotationen auf, die erst verhindert werden konnten, als auch O6 aus dem aktiven Raum entfernt wurde.

Während dieser Raum zwar für die dissoziative Adsorption stabil ist, war es nicht möglich in kleinen Schritten zur molekularen Form überzugehen. Stattdessen traten unerwartete Orbitalrotationen auf – zum Teil war dann auch das Sauerstoff-1s-Orbital involviert. Eine Vielzahl an Anstrengungen wurde unternommen, diese Instabilität des aktiven Raumes zu überwinden. Beispielsweise wurden statt CASSCF- RASSCF-Rechnungen (engl. *Restricted active space self-consistent field*) durchgeführt, die eine noch genauere Einschränkung der Anregungen ermöglichen. Auch diese Versuche blieben ohne Erfolg. Ähnliches gilt für das Einbeziehen höherer Zustände im Rahmen einer state-averaged CASSCF-Prozedur. Ein weiterer Ansatz bestand in der Durchführung von Valenz-CI-Rechnungen: Hierzu wurde eine CASSCF-Rechnung im Abstand von 25 Å gestartet. In diesem Abstand war der aktive Raum oft stabiler und anschließend wurde der so gewonnene Orbitalsatz nach Renormierung für eine Valenz-CI-Rechnung bei kleinerem Abstand eingesetzt. Dadurch wurden die Orbitale nicht mehr verändert. Jedoch mussten hierbei zwei Probleme beobachtet werden: Zum einen konnten auch bei großem Abstand unerwünschte Rotationen auftreten, zum anderen wurde die Wechselwirkungsenergie massiv unterschätzt. Im Vergleich zur HF-Rechnung betrug die Adsorptionsenergie für die molekulare Form nur $-0.5\,\mathrm{eV}$, was etwa einem Viertel des HF-Wertes entspricht. Zur Verbesserung des Ansatzes wurde der aktive Raum durch Hinzufügen weiterer Orbitale – insbesondere der d-Orbitale des zentralen Titanatoms ausgedehnt. Der große Raum verlängerte aber nicht nur die Rechenzeit der CASSCF-Rechnungen, er führte auch zu keiner ausreichenden Verbesserung der Adsorptionsenergie. Aus diesem Grunde wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Die CI-Rechnungen lassen den Schluss zu, dass eine Orbitaloptimierung notwendig ist; andererseits treten im Verlauf dieser Optimierungen unerwünschte Orbitalrotationen auf, von denen die Beteiligung des Sauerstoff-1s-Orbitals

unerklärlich ist, während Rotationen mit *d*-Orbitalen des Titans wie folgt erklärt werden können: Selbst wenn ein möglichst kleiner Raum gewählt wird, der nur ein anti-bindendes Orbital umfasst, so wird dieser Raum bei kleinen O−H-Abständen instabil. Unter dieser Bedingung tritt nämlich keine nennenswerte Population eines solchen Orbitals auf, wohingegen für große Abstände der Multireferenzcharakter der Wellenfunktion dieses Orbital erforderlich macht. Für kleine Abstände ist es daher energetisch günstiger, besetzte und unbesetzte *d*-Orbitale einzubeziehen. Dadurch werden *d*-*d*-artige Anregungen im Titan zugänglich.

Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Anregungen zu unterbinden. Entscheidend dabei ist, dass erst das gemeinsame Auftreten von besetzten und unbesetzten Orbitalen die Anregung ermöglichst. Sofern es gelingt, virtuelle *oder* besetzte Orbitale an der Rotation zu hindern, sollte der Raum stabil sein. Genau dies wurde in einem weiteren Ansatz ausgenutzt. Dazu wurden pro Punkt zwei Rechnungen durchgeführt. In der ersten wurde die HF-Lösung bestimmt. Dies erfolgte jedoch nicht mit dem SCF-Modul von Molcas, sondern als CASSCF-Rechnung eines Ein-Determinanten-Zustandes. Aus dem aktiven Raum, der wie oben beschrieben bereits für eine explorative CASSCF-Rechnungen bestimmt worden war, wurden alle unbesetzten Orbitale entfernt. So resultierte ein CAS(10,5), d. h. ein Ein-Determinanten-Zustand, dessen Energie tatsächlich identisch zur HF-Lösung ist. Der aktive Raum umfasste dabei die besetzen Valenzorbitale des Wassers und ein Brückensauerstoffatom.

Die Zuordnung der Orbitale zu den verschiedenen Räumen war auch stabil, wenn die Adsorptionsgeometrie verändert wurde – insbesondere auch beim Übergang zur molekularen Adsorption. Der verbleibende, entscheidende Schritt ist anschließend das Hinzufügen des anti-bindenden Orbitals. Dieser Schritt ist insofern nicht trivial, als dass der virtuelle Raum sehr schlecht zu lokalisieren ist. Eine genauere Analyse bei verschiedenen Geometrien offenbart jedoch, dass für große O−H-Abstände das anti-bindende Orbital dicht an der HOMO-LUMO-Grenze liegt. Für Geometrien nahe dem Gleichgewichtsabstand findet sich hingegen ein Vielzahl zum Teil sehr diffuser Orbitale, die zwar im Wesentlichen aus Basisfunktionen beider Atome gebildet werden, deren Gestalt aber nicht der typischen Form entspricht. Ein händisches Auswählen ist überdies nur an wenigen Punkten praktikabel, bei einer vollständigen Potentialfläche aber

unmöglich. Daher wurde nach einem automatischen Verfahren zur Auswahl gesucht, welches wie folgt realisiert wurde:
Ein eigens entwickeltes Programm berechnet für jedes virtuelle Orbital den Anteil der Basisfunktionen des weg-dissoziierenden Wasserstoffatoms. Dazu wurde die Summe der Quadrate der Koeffizienten in den Molekülorbitalen durch die Summe alle Quadrate dividiert:

$$Q = \frac{\sum_{i \in \mathrm{H31}} c_i^2}{\sum_i c_i^2} \tag{3.14}$$

Hierbei soll $i \in$ H31 Basisfunktionen bezeichnen, die zum Wasserstoffatom gehören.

Unter den 25 Orbitalen, die dem HOMO folgen, wurde nun dasjenige mit dem größten Quotienten Q dem aktiven Raum zugefügt. Zwar gibt es durchaus in den darauffolgenden virtuellen Orbitalen welche, die ein noch größeres Gewicht tragen, jedoch sind diese vollkommen delokalisiert. Die Erfahrung zeigte, dass die Beschränkung auf diese 25 Orbitale vollkommen ausreichend ist. In Abbildung 3.15 sind das bindende und das anti-bindende Orbital der O−H-Bindung gezeigt.

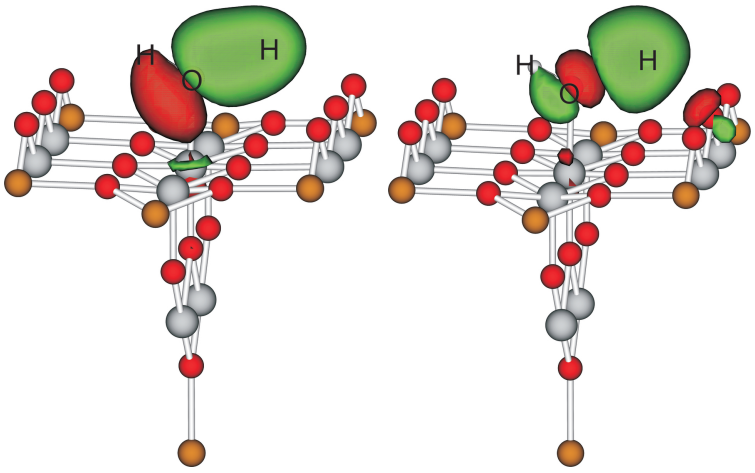


Abbildung 3.15 – Bindendes (links) und anti-bindendes (rechts) Orbital im aktiven Raum.

Natürlich können durch die Automatisierung auch Orbitale ausgewählt werden, die auf den ersten Blick ungeeignet erscheinen. Es wurden nun aber in der zweiten Rechnung alle besetzten Orbitale, die nicht Teil des aktiven Raumes sind, eingefroren, d. h. sie ändern sich nicht mehr und entsprechen der HF-Lösung.

Die einzigen Anregungen, die also noch möglich sind, sind Anregungen aus den besetzten Orbitalen des Wassers. Im Verlauf der CASSCF-Optimierungen entsteht aus dem Startorbital nun dasjenige, welches am besten zu diesen Anregungen passt. Daher kann auch aus einem schlechten Start das korrekte anti-bindende Orbital resultieren, allerdings erhöht sich damit die Zahl der notwendigen Iterationen bis zur Konvergenz.

Die Parameter für die beiden CASSCF-Rechnungen sind damit wie folgt:

1. Rechnung CAS(10,5) = HF	2. Rechnung CAS(10,6)
Frozen = 0 0	Frozen = 113 93
Inactive = 113 93	Inactive = 0 0
Ras2 = 4 1	Ras2 = 5 1
NActEl = 10	NActEl = 10

Das Einfrieren stellt nur eine Näherung dar, deren Qualität davon abhängig ist, wie gut die HF-Lösung der tatsächlichen elektronischen Struktur entspricht. Mit steigendem Multireferenzcharakter der Wellenfunktion nimmt daher die Qualität der Lösung ab. Folgende Abbildung 3.16 soll einen Eindruck von der Genauigkeit des Ansatzes liefern. Für eine einfache eindimensionale Kurve ist die Energie der HF-Lösung sowie der ungenäherten und genäherten CASSCF-Lösung gezeigt. Um den Fehler besser abschätzen zu können, ist die Energie relativ zum Minimum aufgetragen. Die HF-Lösung versagt im Vergleich zu

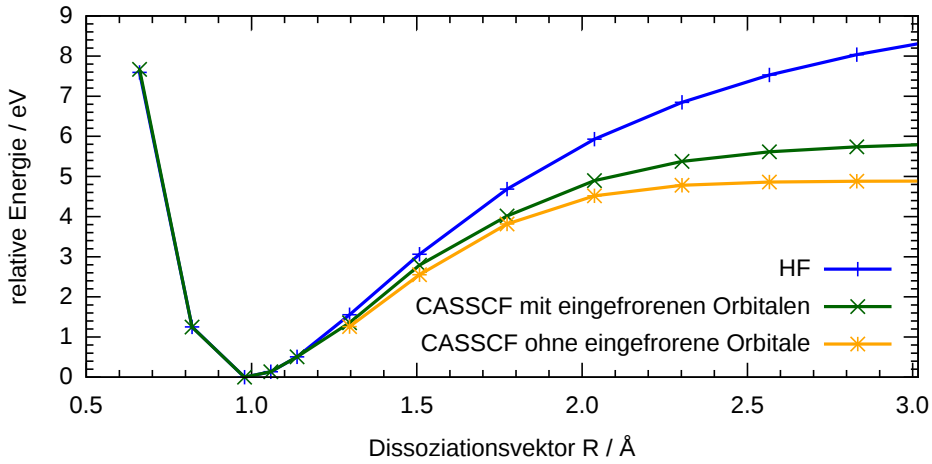


Abbildung 3.16 – Vergleich der Näherung mit der HF- und der CASSCF(10,6)-Lösung.

CASSCF bereits bei mittleren Abständen. Im Gegensatz dazu stimmt die CASSCF-Lösung mit eingefrorenen Orbitalen auch für größere Abstände gut mit der echten CASSCF-Lösung überein. Im Abstand von 3.0 Å beträgt die Differenz schließlich zwar 1 eV, allerdings ist davon auszugehen, dass dieser hochenergetische Bereich der Potentialfläche für eine spätere Dynamik nicht relevant ist.
Es sei angemerkt, dass – wie aus der Abbildung hervorgeht – für Abstände nahe am Gleichgewichtsabstand keine Ergebnisse für die echte CASSCF-Rechnung gefunden werden konnten. Ab etwa 1.3 Å traten die beschriebenen *d*-*d*-Anregungen auf.

Das ausführlich dargelegte Verfahren ist eine elegante Möglichkeit, auch den offenschaligen Grundzustand dieses komplexen Systems zugänglich zu machen. Zwei Nachteile sind jedoch zu benennen: Zum einen stellt der Ansatz nur eine Näherung zur exakten Lösung dar, zum anderen erhöht die Notwendigkeit, für jeden Punkt zwei CASSCF-Rechnungen durchzuführen, den Rechenaufwand.

3.7 Konstruktion der Potentialhyperfläche

Im vorherigen Abschnitt ist dargelegt worden, wie ein Weg zur Berechnung des zum Teil offenschaligen Grundzustandes des H_2O/TiO_2-Systems gefunden werden konnte. Da alle Rechnungen in C_{2v}-Symmetrie erfolgten, können nur die sechs Freiheitsgrade $d, \gamma, R, \theta, Y, Z$ variiert werden. Der Abstand d (Bindung zwischen Sauerstoff- und zweitem Wasserstoffatom) sei im Folgenden aber ebenfalls konstant. Damit bleiben fünf Dimensionen, die später eingehend betrachtet werden sollen. Theoretisch sind alle Punkte der Potentialfläche voneinander unabhängig und können gleichzeitig berechnet werden. Es ist jedoch sinnvoll, räumlich benachbarte Punkte nacheinander zu berechnen. Dadurch kann eine vorherige Lösung als Start genutzt werden, was nicht nur das Konvergenzverhalten positiv beeinflusst, sondern auch verhindert, dass im Rahmen großer Orbitalrotationen wieder falsche Orbitale in den aktiven Raum gelangen. Eine sinnvolle Reihenfolge wurde durch ein ausgefeiltes Skript sicher gesetellt, das die Potentialfläche in Reihen eindimensionaler Kurven zerlegt. Die

Tabelle 3.11 – Werte der Variablen zur Konstruktion der Potentialfläche.

Variable	Werte	Anzahl Werte
γ	0.0°, 17.0°, 25.0°, 35.0°, 40.0°, 50.0°, 60.0°, 65.0°, 75.0°, 90.0°, 115.0°, 145.0°, 162.0°, 180.0°	14
θ	0.0°, 18.0°, 38.0°, 48.0°, 58.0°, 68.0°, 78.0°, 88.0°, 98.0°, 115.0°, 145.0°, 162.0°, 180.0°	13
Y / Å	−1.4, −1.0, −0.7, −0.5, −0.3, −0.1, 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.4	13
Z / Å	1.6, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.6, 3.2, 3.7, 4.2, 5.2, 7.9	13
R / Å	variabel	∅15.5

gleichzeitige Berechnung von mehreren Hundert Datenpunkten auf zum Teil unterschiedlichen Computersystemen ist dabei eine weitere Herausforderung und erforderte eine sorgfältige Koordination. Entscheidend dabei ist auch, dass fehlerhafte Rechnungen (z. B. bedingt durch Systemabstürze) aufgespürt und erneut gestartet werden. All dies ist selbstverständlich aufgrund der großen Anzahl an Punkten nicht mehr manuell möglich.

Wie dicht die Datenpunkte liegen müssen, hängt im Wesentlichen von der Topologie und den Fähigkeiten der Fitprozedur ab. Die Punkte sollten im Bereich der Minima dichter liegen als in energetisch hoch liegenden Bereichen. Gleichzeitig gibt es eine Reihe von Punkten, die physikalisch verboten sind. Dazu gehören vor allem Fälle, in denen Atome des Wassers im Cluster oder im Punktladungsfeld liegen. Gerade letzteres kann zu beliebigen, teilweise sehr niedrigen Energien führen, die aber physikalisch unsinnig sind. Außerdem stellt die Berechnung von Punkten, die sehr kleine Atom-Abstände bedeuten, eine Verschwendung von Rechenressourcen dar – besonders da deren Berechnung eine wesentlich höhere Zahl an Iterationen erfordert. Alle diese Randbedingungen wurden nun bei der Konstruktion der Potentialfläche berücksichtigt. Das zugrunde liegende Gitter ist in Tabelle 3.11 angegeben.

In der R-Koordinate war das Gitter nicht gleichmäßig, sondern wurde an den Minima dichter gewählt. Ein Problem der Konstruktion ist auch, dass Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden existieren. Ein Beispiel ist die Kombination von γ und R. Für kleine R stellt eine Variation von γ nur eine marginale Geo-

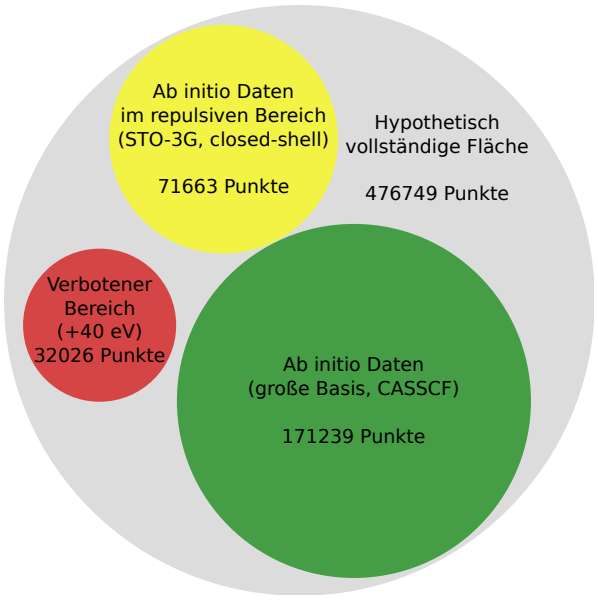


Abbildung 3.17 – Verteilung der Datenpunkte der Potentialhyperfläche. Die Fläche der Kreise ist proportional zur Mächtigkeit der Menge.

metrieänderung dar. Die gleiche Winkeländerung wirkt sich aber bei großem R wesentlich stärker aus, da die Strecke auf dem Kreisbogen proportional zu R ist. Im Durchschnitt besteht ein eindimensionaler Schnitt aus 15.5 Datenpunkten. Daraus folgt eine hypothetische Fläche aus 476 749 Punkten.

Jedoch wurden mit dem oben beschriebenen CASSCF-Ansatz nur alle physikalisch sinnvollen Punkte im Bereich zwischen den in Tabelle 3.7 gegebenen Koordinaten der beiden Minima berechnet. Außerhalb wurde aus der Menge der hypothetischen Punkte etwa jeder 2.5 Punkt zufällig ausgewählt, d. h. das Gitter ist dünner und nicht mehr regelmäßig.

Abbildung 3.17 zeigt das Verhältnis der tatsächlich berechneten (grün) zur Gesamtzahl der möglichen Datenpunkte (grau). Die Fläche der Kreise ist proportional zur Anzahl der Punkte. Die so gewonnenen Datenpunkte geben bereits einen sehr guten Einblick in die Topologie der Potentialfläche. Problematisch ist das Fitten der Potentialfläche. In Kapitel 3.1.5 ist in Bezug auf Neuronale Netze bereits angedeutet worden, dass eine Extrapolation vermieden werden sollte, da der Fit-Prozedur kein analytischer Ausdruck mit klar definiertem Verhalten an den Rändern zugrunde liegt. Beim Fitten trat nun folgendes, schwerwiegendes Problem auf: Zwar wurde die Topologie der Potentialfläche

im berechneten Bereich sehr gut wiedergegeben, allerdings traten außerhalb, d. h. im physikalisch verbotenen Bereich beliebige Energien auf, die zum Teil erheblich unter dem Minimum lagen. In späteren quantendynamischen Studien, die immer auf einem vollständigen, regelmäßigen Gitter durchgeführt werden, würden diese Artefakte nun die Minima der Potentialfläche bilden. Anstatt den Fit nachträglich zu korrigieren, wurde stattdessen die Datenlage verbessert. Dazu wurden zwei weitere Datensätze hinzugefügt. Der erste besteht aus weiteren *ab initio*-Daten, die allerdings nur auf HF-Niveau mit einer minimalen Basis basieren. Sie entsprechen Geometrien, die aufgrund kleiner Abstände bereits stark repulsiv sind. Der letzte Satz umfasst den verbotenen Bereich in Cluster und Punktladungsfeld. Hier wurde eine sehr hohe Energie gewählt.[11] Die Größe dieser Datensätze ist ebenfalls in Abbildung 3.17 gezeigt. Sie dienen dazu, den grundsätzlichen Verlauf der Potentialfläche abzubilden, liegen aber energetisch so hoch, dass eine exakte Kenntnis der Energie nicht notwendig ist.

3.8 Fitten der Potentialfläche

In diesem Abschnitt soll kurz auf das Fitten der Potentialfläche eingegangen werden. Wie bereits im Methoden-Teil (Abschnitt 3.1.5) erklärt, wurden hierzu Neuronale Netze eingesetzt. Als Programm diente das MATLAB-Paket in der Version R2013b. [179] Das Fitten ist dort über eine entsprechende Toolbox benutzerfreundlich möglich. Versuche, durch Anpassen der Parameter in analytischen Ausdrücken, sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, waren zuvor erfolglos geblieben. Das Problem liegt in der äußerst komplexen Topologie der Potentialfläche begründet.

[11] Es hat sich gezeigt, dass die Energie für einen guten Fit nicht zu hoch gewählt werden sollte. Hierfür können zwei Ursachen angeführt werden: Zum einen erfolgt beim Fitten eine Renormierung der Werte auf das Intervall $[-1;+1]$, d. h. die Werte der Potentialfläche liegen bei Renormierung eines Wertebereichs sehr dicht. Zum anderen ergeben sich sprunghafte Steigungen, die durch die Funktion nur sehr schwer wiedergegeben werden können.

Im vorherigen Abschnitt ist bereits im Rahmen der Konstruktion der Potentialfläche auf die Notwendigkeit eingegangen worden, Datenpunkte auch im physikalisch verbotenen Bereich bereitzustellen.

Leider stellt das Fitten mit Neuronalen Netzen ein Blackbox-Tool dar, so dass die Struktur des Netzwerkes durch Probieren herausgefunden werden muss. Weitere Einflussgrößen sind der Trainingsalgorithmus und die Gewichtung der Datenpunkte. All diese Größen wurden nun eingehend untersucht. Leider ist es nicht möglich, die Potentialfläche in ihrer Qualität sofort vollständig zu bewerten, sondern nur in Form von zweidimensionalen Schnitten. Daher wurden besonders solche Schnitte identifiziert, deren Topologie eine außergewöhnliche Herausforderung darstellt. Sobald hierbei erfolgreiche Fits ausgemacht wurden, wurde eine tiefergehende Analyse durchgeführt. Schnell hat sich gezeigt, dass die Methode der Bayes'schen Regularisierung wesentlich zielführender als der einfache Levenberg-Marquardt-Algorithmus ist.

Bei der Gewichtung der Datenpunkte flossen zwei Kriterien ein, die beide darauf abzielen, die Minima korrekt wiederzugeben. Die Datenpunkte wurden zum einen exponentiell gewichtet gemäß der Formel:

$$w_i = \exp\left(\left(40\,\mathrm{eV} - E_i\right)/7\,\mathrm{eV}\right) \cdot w_q, \tag{3.15}$$

wobei w_i das Gewicht eines Punktes mit der Energie E_i ist und das Minimum der *ab initio*-Daten zuvor auf 0 eV verschoben worden war. Zusätzlich wurde die Qualität der Datenpunkte auch zur Gewichtung herangezogen. Für die Rechnungen mit Minimaler Basis betrug das Gewicht nur $w_q = \frac{1}{4}$ und für die Daten im verbotenen Bereich nur $w_q = \frac{1}{5}$. Auf diese Weise wurde erreicht, dass diese beiden Datensätze nur einen tendenziellen Kurvenverlauf vorgeben. Die wesentliche Herausforderung besteht nun im Auffinden der eigentlichen Struktur des Netzwerkes. Dadurch beständiges Ausprobieren wurde die in Abbildung 3.18 gezeigte Form entwickelt. Das Netzwerk besteht aus zwei verborgenen Ebenen, von denen die erste 10 und die zweite 30 Neuronen umfasst. Gemäß Gleichung 3.3 ergeben sich so 421 Fit-Parameter.

Die Qualität des Fits sei an zwei eindimensionalen Kurven gezeigt (Abbildung 3.19). Die Kreuze markieren die *ab initio*-Daten und die durchgezogenen Linien den Fit. Gezeigt ist die Adsorptionsenergie als Funktion der Koordi-

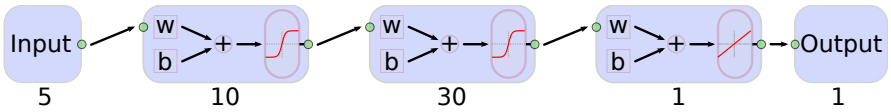


Abbildung 3.18 – Struktur des Neuronalen Netzwerkes zum Fitten der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes. Die Zahlen geben die Anzahl der Neuronen an.

nate R, wobei sich die beiden Kurven nur im Abstand Z unterscheiden, die drei übrigen Koordinaten sind gleich. Dieser kleine Unterschied führt dazu, dass es im einen Fall zu einer attraktiven Wechselwirkung zu einem Brücken-sauerstoffatom kommt, im anderen jedoch repulsive Kräfte auftreten. Diese unterschiedlichen Kurvenverläufe können durch das Neuronale Netzwerk beide mit hoher Genauigkeit wiedergegeben werden.

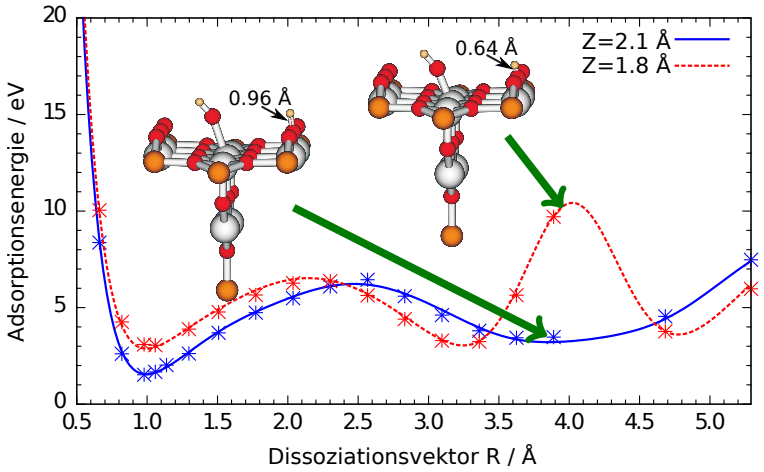


Abbildung 3.19 – Vergleich von *ab initio* und gefitteten Daten für zwei unterschiedliche eindimensionale Potentialkurven.

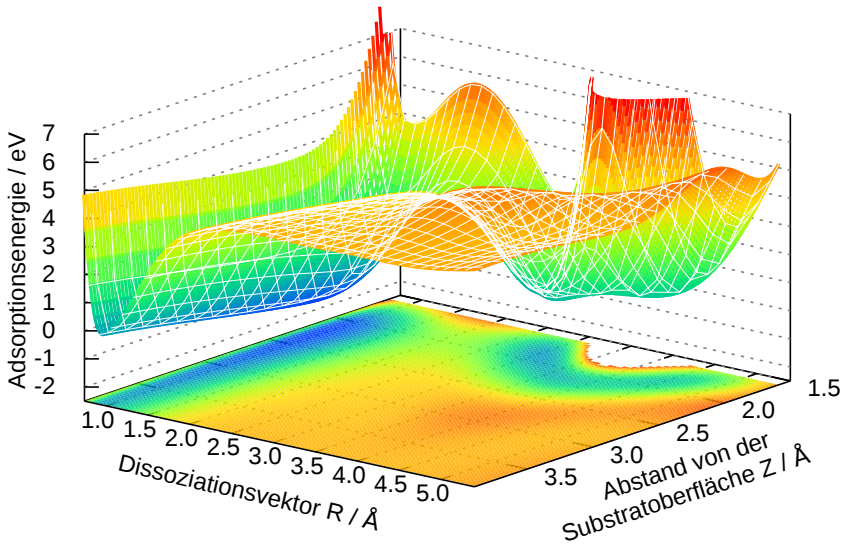
Bezogen auf die gesamte Potentialfläche ergibt sich die Wurzel der mittleren quadrierten Fehler zu 0.14 eV, wenn als Maßstab nur solche Punkte mit einer Energie von weniger als 7 eV herangezogen werden.

3.9 Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes

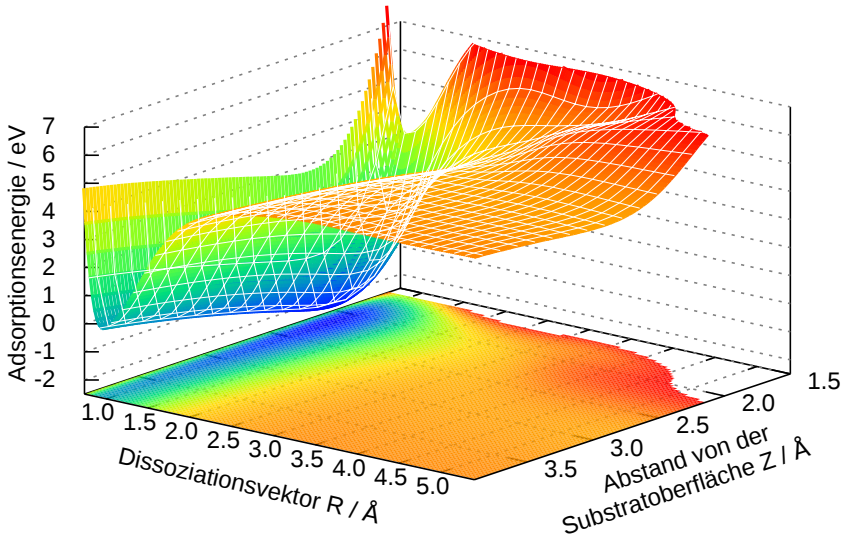
Die in dieser Arbeit berechnete Potentialfläche ist fünfdimensional, bestehend aus zwei Winkel- und drei Längenkoordinaten. Eine Visualisierung ist dementsprechend schwierig und soll deshalb auf einige wenige zweidimensionale Schnitte beschränkt bleiben. Bereits im vorherigen Abschnitt sind zwei eindimensionale Potentialkurven als Funktion von R und mit unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche präsentiert worden. Das globale Minimum der Potentialfläche liefert auf CASSCF-Niveau eine Adsorptionsenergie von $-2.25\,\mathrm{eV}$. Dieser Wert ist damit etwas niedriger als die Hartree-Fock-Lösung.

Die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von R und Z ist in Abbildung 3.20 exemplarisch gezeigt. Für den Schnitt mit $\theta = 88°$ (Abbildung 3.20a) treten beide Adsorptionsformen auf. Die molekulare Form liegt bei allen $R = 0.98\,\text{Å}$ vor, die dissoziative wird durch eine Kopplung von R und Z erreicht und beschreibt einen Kreisbogen um das Brückensauerstoffatom. Zwischen beiden Formen liegt eine Energiebarriere von etwa $4\,\mathrm{eV}$. Für größere Abstände von der Oberfläche ist ein typischer morseartiger Kurvenvorlauf vorherrschend. Entscheidend für das Auftreten der dissoziativen Adsorption ist, dass der Vektor R in Richtung der Brückensauerstoffatome orientiert ist. Dies wird nur für bestimmte Kombinationen aus γ und θ erreicht. Abbildung 3.20b unterscheidet sich von 3.20a nur im Winkel θ. Hier jedoch bewegt sich das Wasserstoffatom immer im großen Abstand vom Brückensauerstoff, so dass keine attraktive Wechselwirkung auftritt.

Die Kopplung an die übrigen Koordinaten wird auch auffällig, wenn der Einfluss der Translationskoordinate Y untersucht wird, wie es in Abbildung 3.21 gezeigt ist. Im Vergleich zu Abbildung 3.20a wurde das Adsorbat um $1.0\,\text{Å}$ verschoben. Die molekulare Adsorption tritt erneut bei $R = 0.98\,\text{Å}$ auf, wenngleich die Adsorption nun nicht mehr über dem zentralen Titanatom erfolgt. Durch die Verschiebung in positive y-Richtung wird der Abstand zum zentralen Brückensauerstoffatom verkürzt mit der Folge, dass bereits bei kleineren R eine Wechselwirkung eintritt. Derartige Verschiebungen beeinflussen nicht nur die Lage der dissoziativen Adsorption; vielmehr ist bei hinreichend großen



(a) $\theta = 88.0°$



(b) $\theta = 58.0°$

Abbildung 3.20 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und Z für $\gamma = 50.0°$ und $Y = -0.3\,\text{Å}$.

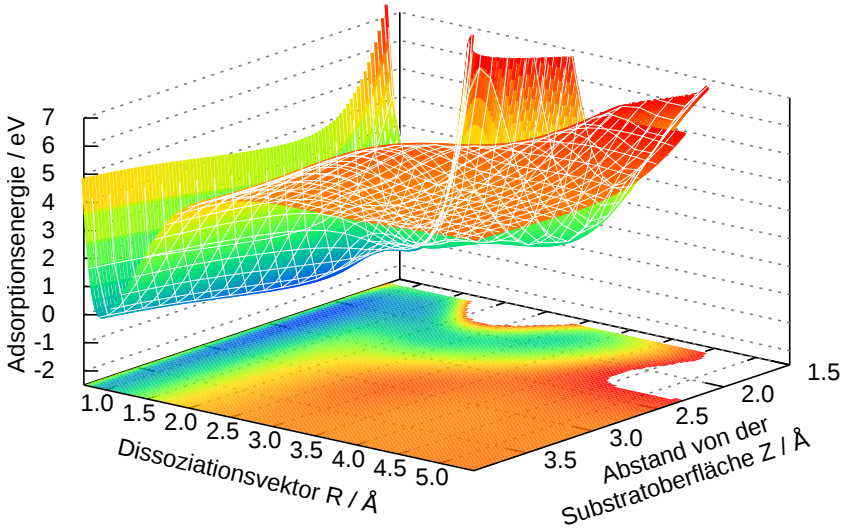


Abbildung 3.21 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und Z für $\gamma = 50.0°$, $\theta = 88.0°$ und $Y = 1.0\,\text{Å}$.

Verschiebungen auch eine Wechselwirkung des molekularen Wassers mit dem Brückensauerstoffatom möglich. Dieser Translationskoordinate kommt daher eine wesentliche größere Bedeutung zu, als es aus den ähnlichen Werten in Tabelle 3.7 zu vermuten ist.

Abbildung 3.22 zeigt die Abhängigkeit von R und Y. Die übrigen Koordinaten wurden nun für jede Kombination dieser beiden Koordinaten optimiert. Deutlich zu erkennen ist, dass die Energiebarriere zwischen den beiden Adsorptionsformen signifikant gesenkt werden kann. Durch gleichzeitige Translation ist es möglich, Bindungsbrechnung und -entstehung simultan ablaufen zu lassen. Das Wassermolekül bewegt sich – wie in der Abbildung angedeutet – zunächst als ganzes in Richtung des Brückensauerstoffatoms, wo die neue Bindung ausgebildet wird. Das OH-Fragment bewegt sich anschließend wieder in Richtung des zentralen Titanatoms. Die Energiebarrierenänderung ist Folge der Tatsache, dass eine Bewegung, die die O−H-Bindung dehnt, wesentlich mehr Energie erfordert als eine Translation über die Oberfläche. Es sollte aber betont werden, dass dieses einfache Bild einer Bewegung alleine auf die Topologie der Potentialfläche des Grundzustandes gründet; angeregte Zustände und quantendynamische Effekte sind nicht eingeschlossen.

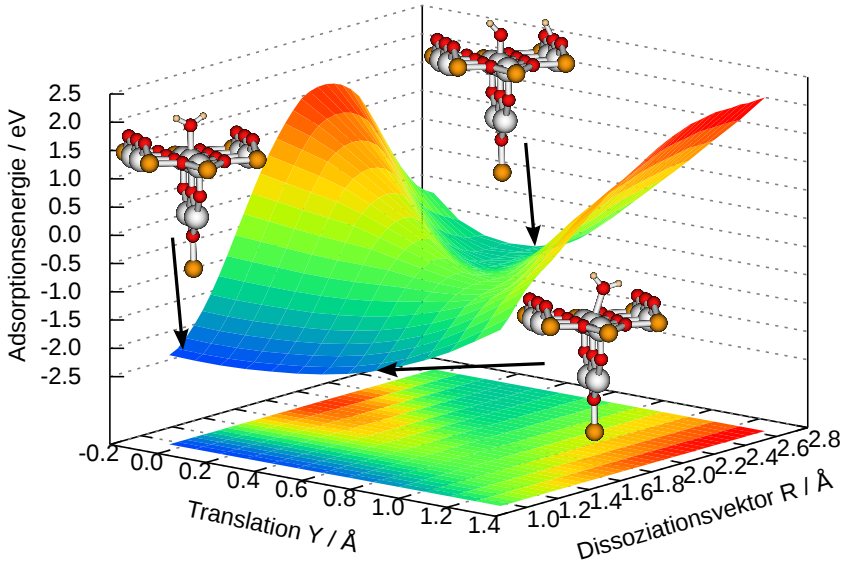


Abbildung 3.22 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und Y für optimierte Werte von γ, θ und Z.

Die Problematik der Dissoziation in den Cluster bzw. das Punktladungsfeld wird aus Abbildung 3.23 deutlich. Eingezeichnet sind einige Geometrien dieser Potentialfläche. Der Winkel θ beschreibt die Rotation des gesamten Moleküls über der Oberfläche. Bedingt durch den kleinen Abstand von der Oberfläche ($Z = 2.2\,\text{Å}$) wirkt sich eine solche Rotation auf die Adsorptionsenergie aus. Für $\theta < 90°$ findet die Dissoziation immer von der Oberfläche weg statt. Für größere Winkel bewegt sich das Wasserstoffatom mit steigendem R in die Oberfläche hinein. Der Fall $\theta = 90°$ ist zur höheren Anschaulichkeit in Abbildung 3.24 zusätzlich als eindimensionale Kurve abgedruckt.[12]

Die Wechselwirkungen zur Oberfläche werden für große Abstände schwächer und die Energie schließlich vom Winkel unabhängig. Wie auch in den vorherigen Projektionen stellt die Topologie der Potentialfläche mit mehreren Minima und Bereichen starker Repulsion besondere Herausforderungen an die Fit-Prozedur.

Im Vergleich zu den bisher präsentierten Flächen ist der zweidimensionale Schnitt als Funktion von γ und Z wesentlich einfacher zu verstehen. Die

[12] Es sei erneut angemerkt, dass der Winkel θ ausgehend vom Schwerpunkt gemessen wird; dadurch steht die O−H-Bindung nicht senkrecht auf der z-Achse.

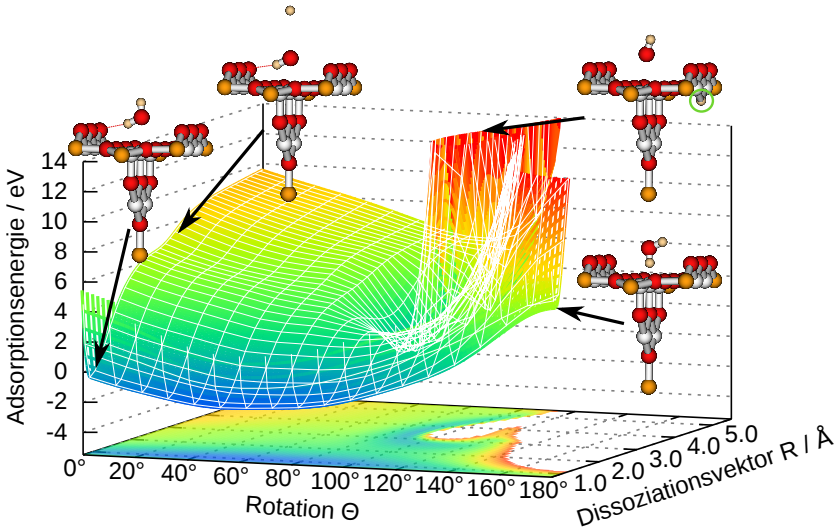


Abbildung 3.23 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R und θ für $\gamma = 65.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $Z = 2.2\,\text{Å}$.

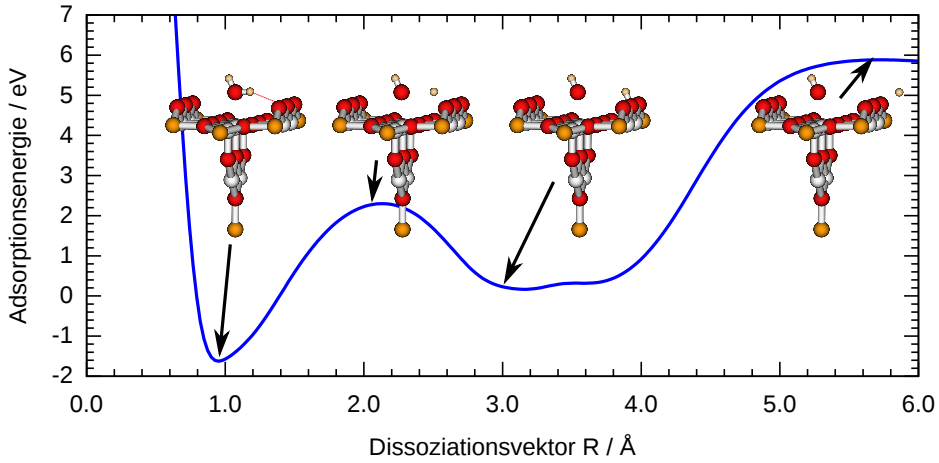


Abbildung 3.24 – Potentialkurve des elektronischen Grundzustandes als Funktion von R für $\gamma = 65.0°$, $\theta = 90.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $Z = 2.2\,\text{Å}$.

entsprechende Fläche ist für eine molekulare Adsorption in Abbildung 3.25 gezeigt.

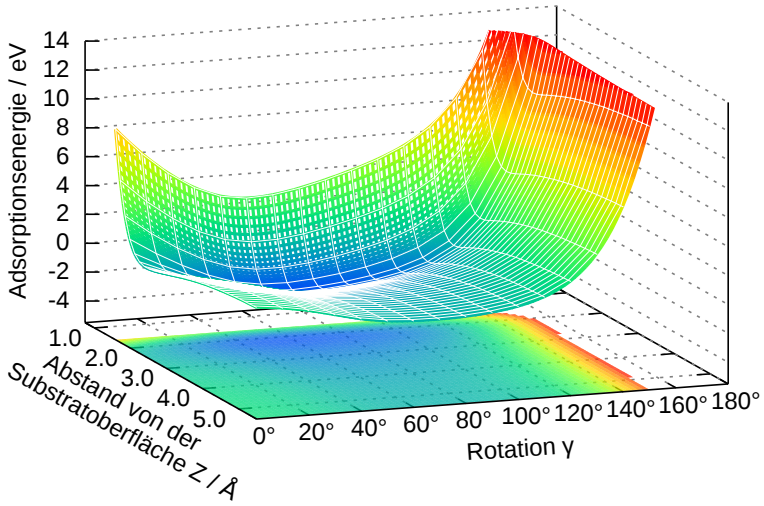


Abbildung 3.25 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von γ und Z für $\theta = 58.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$.

Entscheidend für das Verständnis ist, dass hierbei das OH-Fragment um seinen Schwerpunkt gedreht wird, der Vektor R und damit auch das zweite Wasserstoffatom jedoch starr ist. Die Fläche zeigt daher das Minimum in γ bei 65° und $Z = 2.2\,\text{Å}$. Für einen Winkel von $\gamma = 0.0°$ ist der Winkel $\measuredangle\text{HOH} = 180.0°$. Bei $\gamma = 180.0°$ wird die physikalisch unwahrscheinliche Geometrie eingenommen, bei welcher sich das Wasserstoffatom zwischen Sauerstoff und das zweite Wasserstoffatom dreht. Dies ist natürlich eine hochgeradig ungünstige Anordnung, die bereits beim Erstellen der *ab initio* Daten ausgeschlossen worden ist und die auch durch den Fit richtig wiedergegeben wird.

Um einige Charakteristika der später durchgeführten quantendynamischen Simulationen besser zu verstehen, zeigt Abbildung 3.26 die Fläche als Funktion von θ und Y. Die dazugehörigen Geometrien beschreiben also eine Translation des Moleküls parallel zur Oberfläche und gleichzeitig eine Rotation des gesamten Moleküls. Zunächst ist auffällig, dass die Translation nach rechts bzw. links im Allgemeinen nicht die gleiche Auswirkung auf die Adsorptionsenergie zeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Wassermolekül außer für $\theta = 58.0°$ nicht symmetrisch adsorbiert ist. Da dieser Winkel nicht in der Mitte des zulässigen Wertebereichs ($0° \leq \theta \leq 180°$) liegt, findet sich auch kein Inversionszentrum

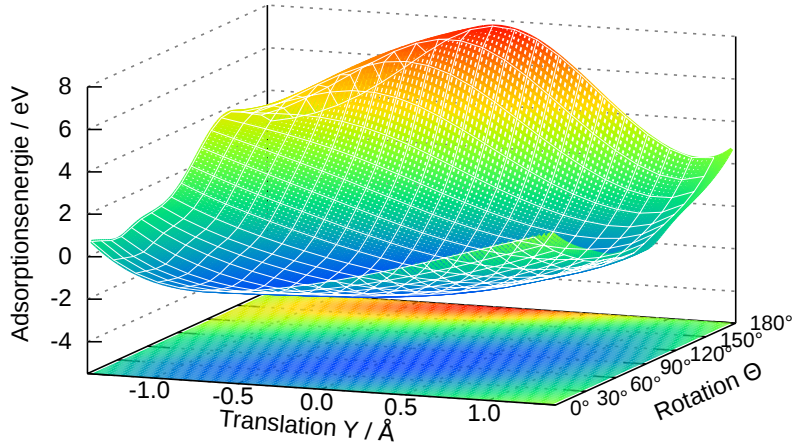


Abbildung 3.26 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von θ und Y für $\gamma = 65.0\,\text{Å}$, $Z = 2.2\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$.

und die Translation in positive y-Richtung ist bevorzugt. Diese Problematik des Koordinatensystems ist in Abbildung 3.27 skizziert.

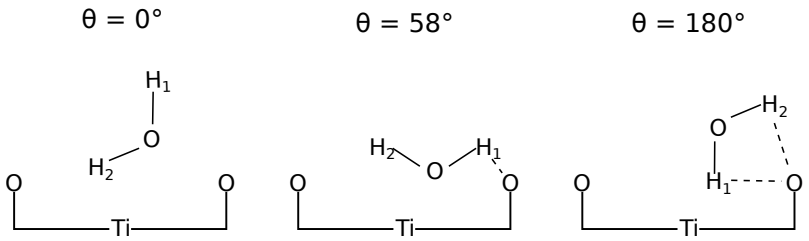
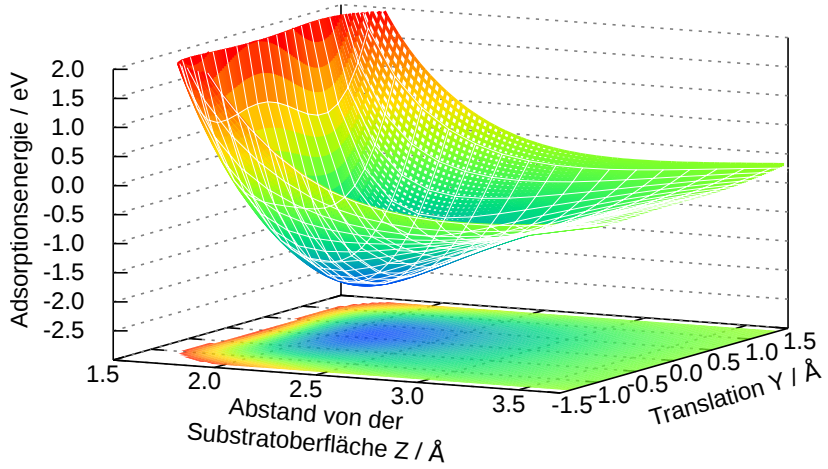


Abbildung 3.27 – Asymmetrie des Koordinatensystems im Winkel θ.

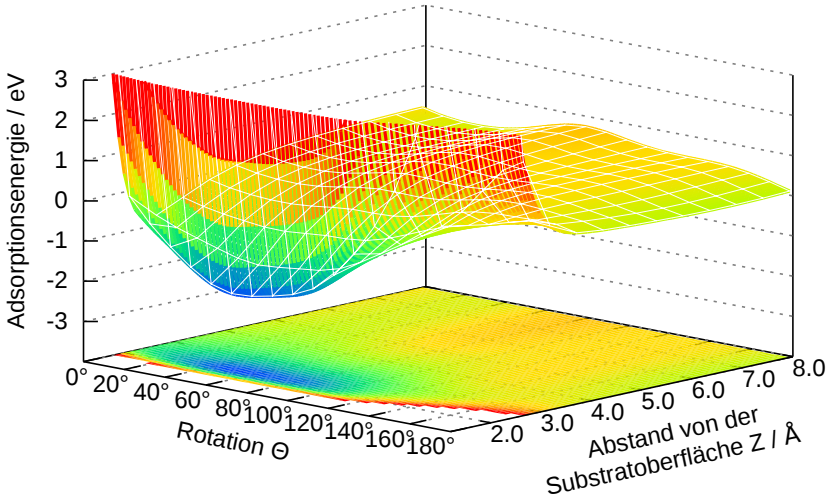
Durch die Drehung sind Anordnungen zugänglich, in denen beide Wasserstoffatome nach rechts gedreht sind. Bei Translation in die gleiche Richtung sind so Wasserstoffbrückenbindungen möglich, die bei entgegengesetzter Translation nicht auftreten können. Die spiegelbildliche Situation kann nur durch Variation des Winkels ϕ von 270° auf 90° erzeugt werden. Diese Koordinate wurde aber in der vorliegenden fünfdimensionalen Studie nicht verändert. Die Folge dieser Definition von θ und ϕ ist daher, dass eine Translation in positive y-Richtung mehr attraktive Anordnungen hervorbringt.

Zum Abschluss sei die Potentialfläche als Funktion von Y und Z sowie von θ und Z gezeigt. Diese beiden Flächen können als Teil einer dreidimensionalen Fläche in Abhängigkeit von θ, Y und Z aufgefasst werden. Die intramolekulare Geometrie des Adsorbates ändert sich dabei nicht. Die Fläche ist also ver-

gleichbar mit den Studien an zweiatomigen Adsorbaten, deren Photodesorption simuliert worden ist. Auf Grundlage dieser Fläche wird an späterer Stelle in dieser Arbeit auch die Photodesorption von Wasser untersucht werden.



(a) $\theta = 58.0°$



(b) $Y = 0.0\,\text{Å}$

Abbildung 3.28 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes als Funktion von Z und Y bzw. θ für $\gamma = 65°$ und $R = 0.98\,\text{Å}$.

Beide Flächen zeigen eine einfache Topologie, die durch ein globales Minimum, welches die molekulare Adsorption beschreibt, dominiert wird. Da in Abbildung 3.28a eine symmetrische Anordnung ($\theta = 58°$) vorliegt, ist die Auswirkung der Translation in positive und negative y-Richtung identisch. Die

Adsorption über dem zentralen Titanatom ist auch hier eindeutig bevorzugt. Eine starke Rotation lässt (da sich das Molekül im Gleichgewichtsabstand dicht über der Oberfläche befindet) repulsive Kräfte auftreten. Diese Geometrie ist ähnlich der rechts in Abbildung 3.27 skizzierten Situation und entspricht den Erwartungen.

Ein weiterer Aspekt, der an dieser Stelle kurz behandelt werden soll, ist der elektronische Zustand im Rahmen der Dissoziation. Die dissoziative Form kann – wie bereits erwähnt – als eine an die Oberfläche gebundene Hydroxylgruppe und ein Proton aufgefasst werden. Findet der Bindungsbruch allerdings im großen Abstand von der Oberfläche statt, wird auch mit dem hier beschriebenen Ansatz der aus der Gasphase bekannte Fall einer homolytischen Bindungsbrechung reproduziert, d. h. es entsteht ein $OH^{\cdot}$-Radikal und ein Wasserstoffatom.

Die hier vorgestellten Potentialflächen sind nur eine kleine Auswahl der unendlichen Menge möglicher zweidimensionaler Schnitte. Dennoch ist deutlich geworden, dass die Flächen eine zum Teil sehr anspruchsvolle Topologie aufweisen, deren Interpretation im Rahmen des eingesetzten Koordinatensystems oftmals nicht offensichtlich ist. Die Topologie hat auch das Auffinden eines geeigneten Neuronalen Netzwerkes zur Interpolation erschwert, jedoch nicht verhindert. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode sollte keinesfalls unterschätzt werden. Ausgehend von einer vergleichsweise geringen Anzahl an Datenpunkten konnte die komplexe Topologie korrekt wiedergegeben werden.

3.10 Elektronisch angeregte Zustände

Die Probleme, die zur Erzeugung der Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes überwunden werden mussten, sind ausführlich in den vorherigen Abschnitten dargelegt worden. Eine noch größere Herausforderung stellen nun die elektronisch angeregten Zustände dar, die im Allgemeinen bereits bei wesentlich einfacheren Systemen massiver Anstrengungen und Erfahrung bedürfen. Die vielen möglichen Orbitalrotationen lassen die Berechnung definierter angeregter Zustände zunächst aussichtslos erscheinen. Erst der Ansatz, den Großteil der Orbitale bereits im Grundzustand einzufrieren, eröffnet auch einen Weg zu den angeregten Zuständen, denn dieses Vorgehen schränkt die Anzahl möglicher Zustände stark ein.

Im Wesentlichen können zwei Typen von Anregungen unterschieden werden: Dies sind intramolekulare Prozesse, in denen die Anregung nur im Adsorbat stattfindet. Derartige Zustände sind beispielsweise im Rahmen der CO-Photodesorption von Rutil untersucht worden. Demgegenüber stehen Fälle, in denen eine Elektronenübertragung zwischen Adsorbat und Substrat auftritt. Hierbei ist die Anzahl der Möglichkeiten nicht mehr leicht überschaubar. Die eindeutige Definition der Zustände und deren Stabilität beim Wechsel der Geometrie ist oftmals nicht gegeben. Intermolekulare Anregungen im H_2O/TiO_2-System könnten insbesondere Elektronenübertragungen zwischen *d*-Orbitalen des Substrats und dem Adsorbat sein, wobei der Ladungstransfer grundsätzlich in beide Richtungen möglich sein sollte. In der Literatur wird – wie in Abschnitt 2.5 bereits ausgeführt – der Übergang eines Lochs auf das Adsorbat angenommen, d. h. die Ausbildung einer positiv geladenen Wasserspezies auf der Oberfläche. Die genaue Lokalisierung des Elektrons hingegen ist bisher nicht erfolgt.

Explorative Studien zeigen nun, dass das Hinzufügen unbesetzter *d*-Orbitale zum aktiven Raum zwar möglich ist und somit derartige Elektrontransferprozesse simuliert werden können, jedoch ist das Elektron abhängig von Geometrie und Abstand des Adsorbats an unterschiedlichen Atomen lokalisiert. Damit bleibt der Weg zu Potentialflächen derartiger elektronischer Zustände versperrt. Es stellt sich aber die Frage, ob ein solcher elektronischer Zustand überhaupt der physikalischen Realität entspricht. Wesentlicher Einwand ist die Nähe des

Elektrons zu Oberfläche. Sofern die Migration von Elektron und Loch nach der Anregung voneinander unabhängig ist, kann das Elektron durchaus tief in der Volumenphase verbleiben. In technischen Anwendungen wird das Elektron durch eine externe Spannung sowieso zur Gegenelektrode abgeleitet. Als elektronisch angeregter Zustand mag daher auch ein kationisches H_2O-Adsorbat diskutiert werden. Dieser Ansatz wird durch die in Abschnitt 2.5 präsentierten Studien gestützt.

Wenngleich kein Konsens über den genauen Reaktionsmechanismus besteht, so wird immer von der Übertragung eines Lochs ausgegangen, entweder auf adsorbierte Hydroxylionen oder direkt auf adsorbiertes Wasser, wodurch in beiden Fällen $OH^{\cdot}$-Radikale entstehen sollten. Beispielsweise nutzen Zhao und Liu [131] in ihrer Arbeit auch eine positiv geladene Oberfläche und eine negative Hintergrundladung zum Ladungsausgleich. Valdés und Kroes [180] entfernten ebenfalls aus dem Cluster eine negative Ladung und untersuchten dann das Verhalten des Loches, mit dem Hinweis, dass das Elektron sich aufgrund des durch den wässrigen Elektrolyten an der Oberfläche ausgebildeten elektrischen Feldes weit entfernt habe. Auch die experimentellen Arbeiten deuten auf eine Bewegung der Elektronen in die Volumenphase hin.

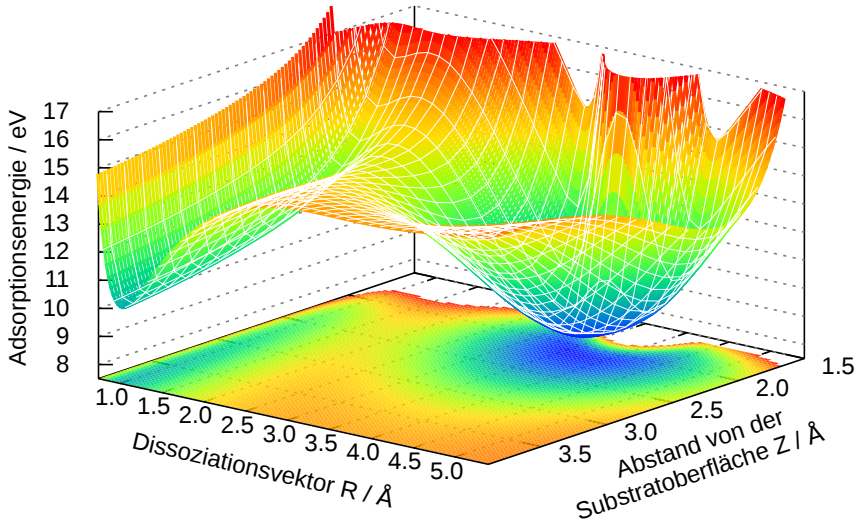
Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit der angeregte Zustand dadurch realisiert, dass ausgehend von der CAS(10,6)-Lösung des Grundzustandes ein Elektron aus dem HOMO des Wassermoleküls entfernt wurde. Dies entspricht dem $1b_1$- bzw. $1a''$-Orbital in Abbildung 3.10 auf Seite 67. Die Zuordnung der Orbtiale zu den einzelnen Räumen wurde im Vergleich zum Grundzustand nicht verändert, d. h. die Orbtiale der Oberfläche waren weiterhin eingefroren und der aktive Raum wurde aus den Orbitalen des Wassers gebildet. Es resultierte damit eine CAS(9,6)-Rechnung. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist, dass wegen der Symmetrie nur eine Anregung erlaubt ist. Dies sollte einen ungewollten Wechsel des Zustandes auf der Potentialfläche verhindern. Es mag nun eingewandt werden, dass die Berechnung eines Kations aufbauend auf der closed-shell-Lösung einen weiteren Fehler induziert. Entscheidend für die späteren quantendynamischen Simulationen ist jedoch die Topologie der Potentialfläche, nicht die vertikale Anregungsenergie. Die Anregungsenergie ist überdies stark vom Lösungsmittel abhängig, wie im Verlauf dieser Arbeit noch zu zeigen ist.

Auch für den elektronisch angeregten Zustand wurde auf ein Neuronales Netzwerk zum Fitten zurückgegriffen. Die Datenpunkte mit der minimalen Basis sowie der verbotene Bereich wurden energetisch entsprechend angehoben und auch die Gewichtungsfunktion angepasst. Die Zahl der Neuronen in der zweiten Ebene konnte – vermutlich wegen der einfacheren Topologie – auf 20 gesenkt werden, so dass sich 301 Fit-Parameter ergeben.

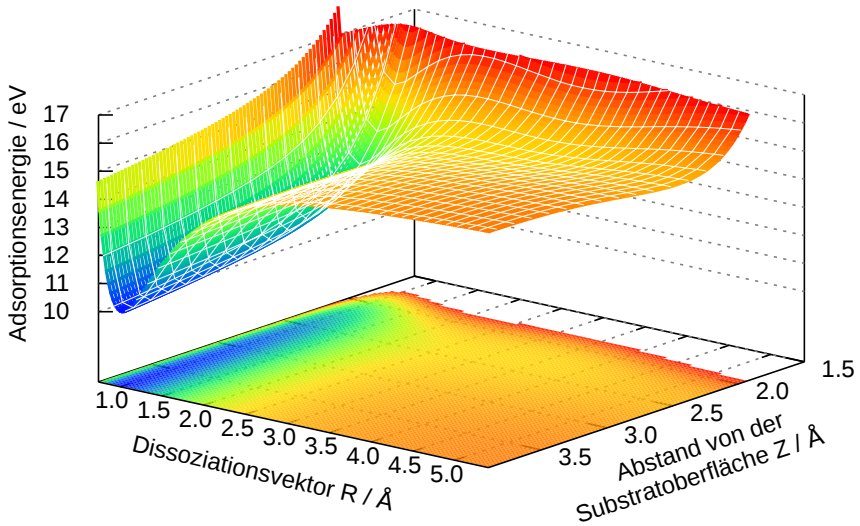
Die vertikale Anregungsenergie vom Grundzustand in diesen angeregten Zustand ist vergleichsweise hoch. Sie liegt bei 14 eV, wenn die Anregung in der molekularen Form, d. h. dem globalen Minimum, auftritt und bei 10 eV, wenn die dissoziierte Form zugrunde liegt. Damit ist die Energie ähnlich der Ionisierungsenergie von Wasser in der Gasphase, welche 12.6 eV beträgt [181]. Zu Beachten ist allerdings, dass nicht alle Orbtiale relaxiert wurden, was grundsätzlich eine zu hohe Energie ergibt.

Im Folgenden sollen nun erneut einige Potentialflächen präsentiert werden. Die Auswahl orientiert sich dabei an den Ergebnissen zum elektronischen Grundzustand. Grundsätzlich sind Charakteristika, die durch die Repulsion mit der Oberfläche hervorgerufen werden, vom elektronischen Zustand unabhängig und brauchen daher hier nicht erneut erläutert zu werden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Zuständen wird bereits aus Abbildung 3.29 deutlich. Hier ist erneut die Abhängigkeit von R und Z gezeigt. Grundlage der oberen Fläche (Abbildung 3.29a) ist ein Winkel θ, wie er für die dissoziativen Adsorption optimal ist, in 3.29b hingegen entspricht θ eher dem molekularen Verhalten. Charakteristisch ist nun, dass die molekulare Adsorption kein Minimum auf der Potentialfläche mehr bildet. Vielmehr ist der Zustand in diesem Bereich repulsiv und zeigt einen starken Gradienten zu größeren Abständen von der Oberfläche. In der Koordinate R ist jedoch weiterhin der Abstand von 0.98 Å energetisch am günstigsten. Dieses Verhalten ist unabhängig vom Winkel θ. Demgegenüber wird das ehemals lokale Minimum der dissoziativen Adsorption nun zum globalen Minimum und ist überdies wesentlich stärker ausgeprägt. Es ist – wie der Vergleich von Abbildung 3.20a mit 3.29a zeigt – an der gleichen Stelle wie im Grundzustand lokalisiert, jedoch in seiner räumlichen Ausdehnung wesentlich breiter. Bezogen auf die Asymptote



(a) $\theta = 88.0°$



(b) $\theta = 58.0°$

Abbildung 3.29 – Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von R und Z für $\gamma = 50.0°$ und $Y = -0.3\,\text{Å}$.

$(R, Z \to \infty)$ beträgt die Tiefe des Minimums im angeregten Zustand 7.0 eV und im Grundzustand nur 5.5 eV.

Eine genauere Analyse der Bindungsverhältnisse zeigt, dass es sich bei dieser Dissoziation um die Bindung eines Protons an das Brückensauerstoffatom handelt. Über dem zentralen Titanatom bleibt damit ein $OH^{\cdot}$-Radikal zurück. Im Grundzustand war hingegen eine Hydroxylgruppe das Reaktionsprodukt. Die Energiedifferenz der Adsorptionsenergie der beiden elektronischen Zustände kann daher dahingehend interpretiert werden, dass die OH-Gruppe als Radikal im Vergleich zur Gasphase eine stärkere Stabilisierung durch die Oberfläche erfährt als die Hydroxylgruppe. Für ein $H_2O^{\cdot}$-Radikal (also für die molekulare Adsorption) findet sich eine solche Stabilisierung nicht. Vielmehr ist eine größere Entfernung des Protons erforderlich, was sich nun in dem räumlich sehr ausgedehnten dissoziativen Minimum äußert.

Nicht nur in der Koordinate Z wird das Verhalten nach der elektronischen Anregung repulsiv. Eine ähnliche Situation lässt sich auch bei einer Translation in y-Richtung feststellen. Hierzu ist erneut die partiell optimierte Fläche als Funktion von R und Y in Abbildung 3.30 gezeigt. Auch in dieser Darstellung ist nun die dissoziative Adsorption (im Gegensatz zum Grundzustand in Abbildung 3.22) das zentrale Minimum der Potentialfläche.

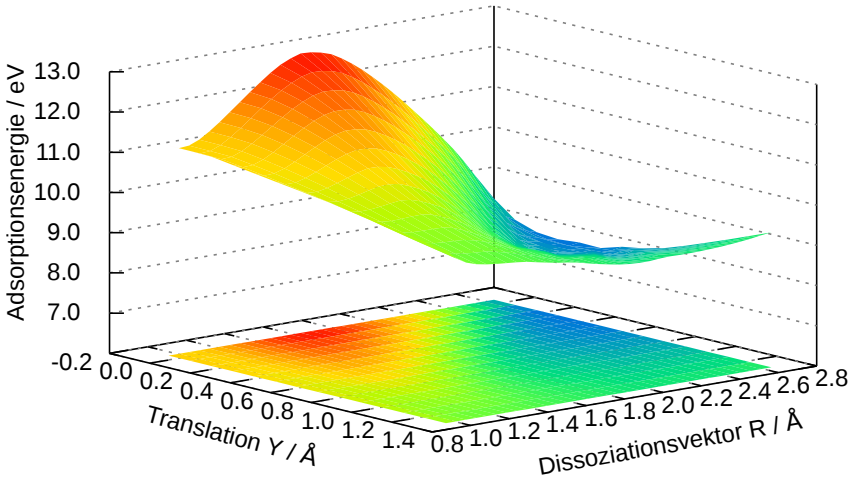


Abbildung 3.30 – Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von R und Y für optimierte Werte von γ, θ und Z.

Mit Hinblick auf eine Photodissoziation nach elektronischer Anregung ist nun besonders entscheidend, dass die Energiebarriere zwischen beiden Adsorptionsformen verschwindet und über die Translation ein Weg zur Dissoziation offen steht.[13] Wie oben bereits an entsprechender Stelle zum elektronischen Grundzustand ausgeführt, müsste sich dazu das gesamte Molekül zunächst in Richtung der Brückensauerstoffatome bewegen. Im Gegensatz zum Grundzustand tritt aber in R der Gradient bereits bei wesentlich kleineren Translationen auf.

Die Tendenz, dass die molekulare Adsorption nicht mehr stabil ist, findet sich auch in der Potentialfläche als Funktion von γ und Z wieder (Abbildung 3.31). Große Winkel γ sind wegen der Abstoßung der beiden Wasserstoffatome zwar weiterhin stark repulsiv, jedoch ist für kleinere Winkel die Abhängigkeit der Energie wesentlich geringer. Besonders auffällig ist aber, dass auch hier der Gradient das Adsorbat weiter von der Oberfläche entfernt. Ein Minimum findet sich in diesem Schnitt nicht.

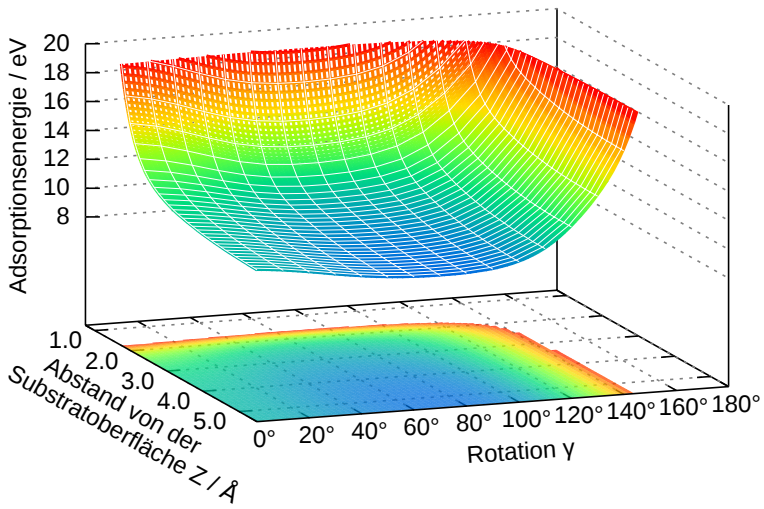


Abbildung 3.31 – Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von γ und Z für $\theta = 58.0°$, $Y = 0.0\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$.

Analog zu Abbildung 3.26 und 3.28 sind in 3.32 und 3.33 die beiden Potentialflächen als Funktion von Z und Y bzw. θ dargestellt. Diese Schnitte bilden die Potentialfläche in der Umgebung des Franck-Condon-Punktes ab. Sie sind daher für die späteren quantendynamischen Simulationen von entscheidender

[13] Eine genaue Analyse der Daten zeigt, dass die molekulare Adsorption auch in y-Richtung durch eine etwa 0.01 eV hohe Barriere stabilisiert wird. Diese Barriere ist aber physikalisch nicht relevant.

Bedeutung. Bei diesen Flächen ändern sich der Winkel γ und die Länge R nicht, so dass die Geometrie des Wassers konstant bleibt und insbesondere keine Dissoziation stattfinden kann.

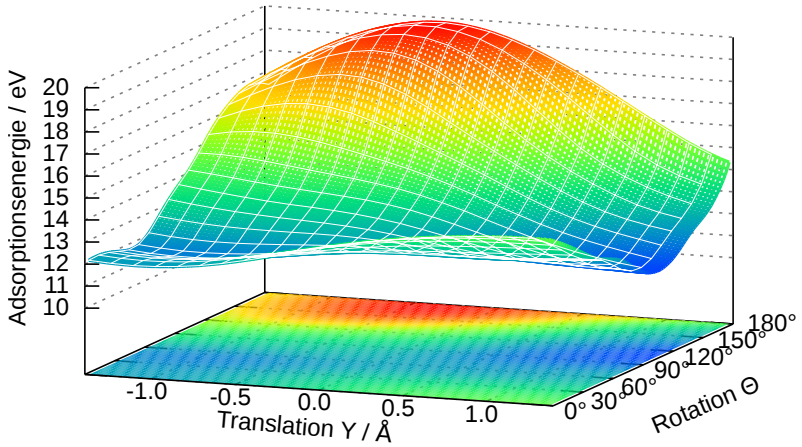
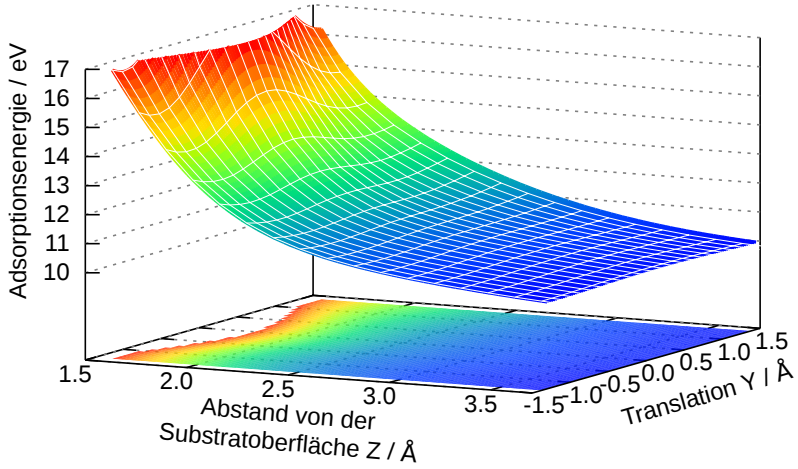


Abbildung 3.32 – Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von θ und Y für $\gamma = 65.0\,\text{Å}$, $Z = 2.2\,\text{Å}$ und $R = 0.98\,\text{Å}$.

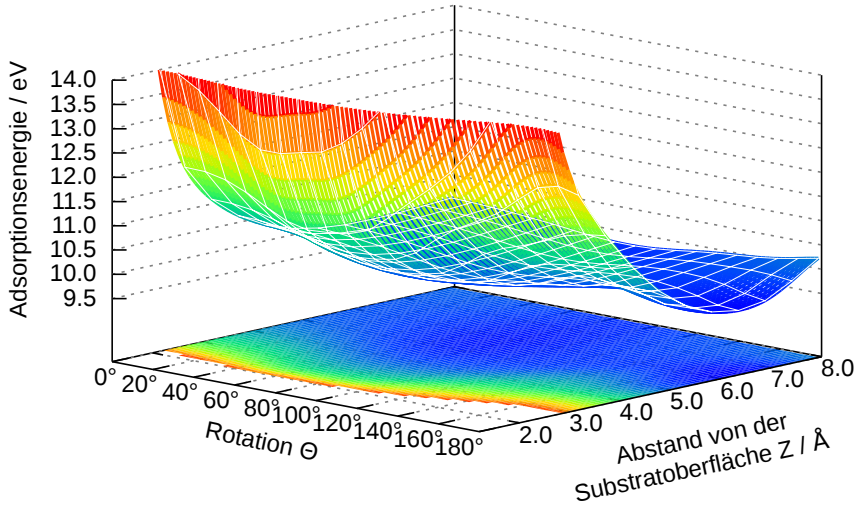
Im Bezug auf die Translation Y und den Winkel θ zeigt die Fläche grundsätzlich eine ähnliche Topologie wie im elektronischen Grundzustand. Dies trifft besonders auf die Winkelabhängigkeit zu. Die Translationskoordinate hingegen bildet einen Gradienten zu positiven und negativen Verschiebungen aus. Damit liegt der Franck-Condon-Punkt in dieser Koordinate in der Umgebung eines Maximums der Potentialfläche.

Als Funktion von Z und θ bzw. Y ist Fläche von derjenigen des Grundzustandes grundsätzlich verschieden. Das zuvor vorhandene, ausgeprägte Minimum verschwindet vollständig. Die Abstandskoordinate Z dominiert mit ihren repulsiven Wechselwirkungen die Topologie der Fläche, der Einfluss der zweiten Koordinate ist im Vergleich dazu marginal. Besonders Abbildung 3.33a macht diesen Sachverhalt deutlich.

Insgesamt zeigt die Analyse also, dass nach der elektronischen Anregung starke repulsive Kräfte zwischen Adsorbat und Oberfläche auftreten. Jedoch trifft diese Aussage nur zu, wenn das Wasser (wie in den letzten Abbildungen) seine molekulare Form behält. Die Ergebnisse aus Abbildung 3.29a zeigen, dass die dissoziierte Form nicht von der Oberfläche desorbiert.



(a) $\theta = 58.0°$



(b) $Y = 0.0\,\text{Å}$

Abbildung 3.33 – Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes als Funktion von Z und Y bzw. θ für $\gamma = 65°$ und $R = 0.98\,\text{Å}$.

Die Bindungsverhältnisse bei großem Abstand von der Oberfläche lassen sich dahingehend deuten, dass eine Dissoziation nun wie im Grundzustand ein Wasserstoffatom erzeugt. Die verbleibende OH-Gruppe ist nun kein einfaches Radikal mehr, sondern besitzt zwei ungepaarte Elektronen in orthogonalen π-Orbitalen. Diese Erkenntnis stützt sich auf die Besetzung der Orbitale, der Mullikenladungen und der Spindichte.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Simulation echter Ladungstransferprozesse im vorliegenden System bisher nicht möglich ist, dass dies allerdings vor dem Hintergrund der Ladungstrennung im Festkörper kein Hindernis darstellt. Die Erzeugung eines kationischen Zustandes auf der Oberfläche kann als Prototyp einer elektronischen Anregung aufgefasst werden. Die Potentialflächen zeigen, dass im Gegensatz zum Grundzustand die molekulare Adsorption dann nicht mehr energetisch begünstigt wird. Vielmehr sind hier repulsive Kräfte vorherrschend, die eine Spaltung oder Desorption des Wassers wahrscheinlich erscheinen lassen. Auch die Potentialflächen des hier untersuchten angeregten Zustandes zeigen eine äußerst anspruchsvolle Topologie, von der die zweidimensionalen Potentialflächen einen ersten Eindruck liefern konnten.

3.11 Potentialflächen mit starrer OH-Gruppe

Aus Gründen, die aus der Programm-Implementierung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung folgen und die in Abschnitt 4.1 erläutert werden, war es bisher noch nicht möglich, die Dissoziationskoordinate R in die quantendynamischen Simulationen einzubeziehen. Um aber gerade in diese wesentliche Reaktion Einblicke zu erhalten, wurde für derartige Simulationen eine spezielle zweidimensionale Potentialfläche herangezogen. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass die OH-Gruppe fest über dem zentralen Titanatom adsorbiert ist. Unter Erhalt der C_s-Symmetrie sind damit die y- und z-Koordinate des Wasserstoffatoms die einzigen Freiheitsgrade. Vorteil dieser niedrig-dimensionalen Studie ist gleichzeitig, dass der Ressourcenaufwand wesentlich geringer ist und die Interpretation der Ergebnisse einfacher wird.

In Abbildung 3.34 ist die Anordnung skizziert. Die OH-Gruppe sitzt fest über der Oberfläche und nimmt eine aus beiden Adsorptionsformen gemittelte Geometrie ein. Die Auslenkung des Sauerstoffatoms in y-Richtung beträgt 0.1 Å und der O−H-Abstand 0.96 Å. Der Winkel mit der Oberfläche liegt mit 125.5° auch genau zwischen den beiden optimierten Werten (123.0° bzw. 128.0°).

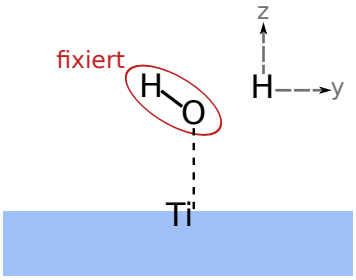


Abbildung 3.34 – Koordinatensystem zur Berechnung einer Potentialfläche mit starrer OH-Gruppe. Wie angedeutet, ist die OH-Gruppe leicht in y-Richtung verschoben.

Die Potentialfläche wurde nun für kartesische Koordianten des zweiten Wasserstoffatoms zwischen $-1.0\,\text{Å} \leq Y \leq 4.8\,\text{Å}$ und $0.1\,\text{Å} \leq Z \leq 8.0\,\text{Å}$ mit 32 bzw. 28 Gitterpunkten konstruiert.[14]

Abbildung 3.35 und 3.36 zeigen die Potentialflächen für den elektronischen Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand. Zur einfacheren Interpretation sind die Positionen einiger Clusteratome angegeben. Diese Atome sind besonders für die stark repulsiven Bereiche der Potentialflächen verantwortlich. Dabei ist deren Stärke vom elektronischen Zustand wie erwartet nahezu unabhängig. Durch das Fixieren der OH-Gruppe können nicht mehr die optimalen Adsorptionsgeometrien verwirklicht werden. Daher liegt beispielsweise im Grundzustand die Energie für die molekulare Adsorption um 0.07 eV höher.

Gerade in diesem Koordinatensystem lassen sich die beiden Adsorptionsformen besonders gut ausmachen. Im Grundzustand liegen sowohl die molekulare als auch die dissoziative Adsorption vor, sobald der Abstand zu einem der Sauerstoffatome klein genug ist. Die Winkelabhängigkeit ist – sofern nicht die Abstoßung zu anderen Atomen dominant wird – eher gering ausgeprägt. Deutlich zu erkennen ist auch hier, dass die molekulare Form im elektroni-

[14] Der Ursprung liegt wie bisher über dem zentralen Titanatom

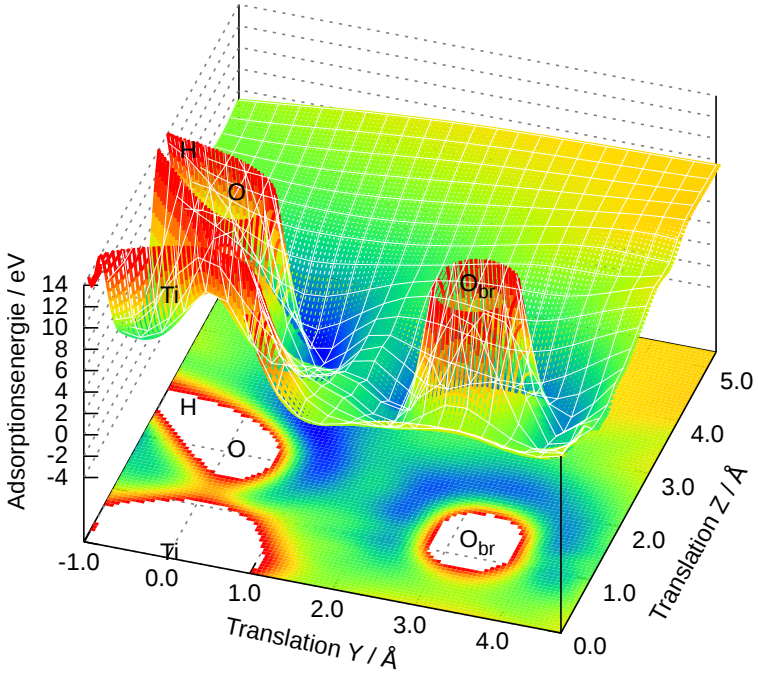


Abbildung 3.35 – Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes für eine fixierte OH-Gruppe. Zusätzlich ist die Position einiger Clusteratome angegeben.

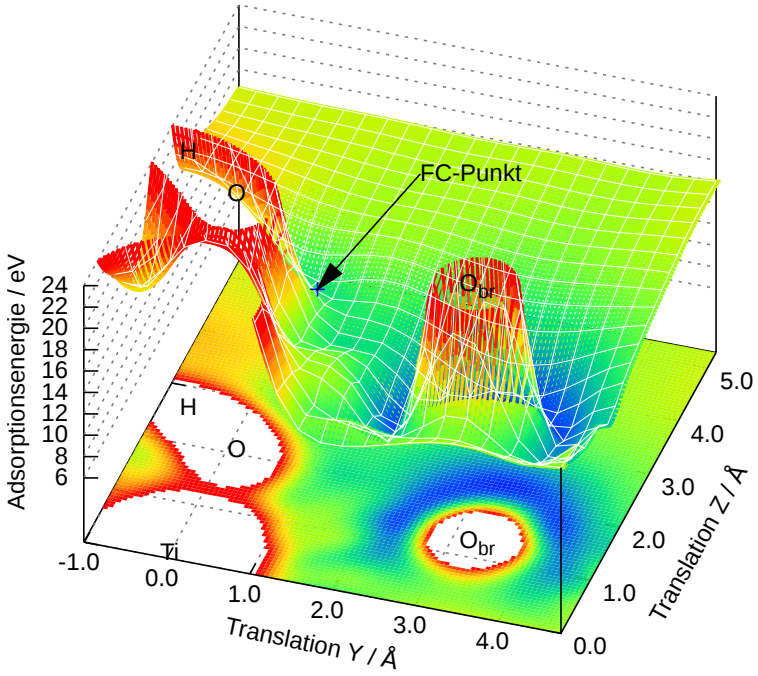


Abbildung 3.36 – Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes für eine fixierte OH-Gruppe. Der Franck-Condon-Punkt ist besonders markiert.

schen Grundzustand energetisch bevorzugt ist und das globale Minimum der Potentialfläche bildet.

Im elektronisch angeregten Zustand ist weiterhin die dissoziative Adsorption anzutreffen. Die molekulare Adsorption hingegen ist nicht mehr energetisch begünstigt. Dennoch liegt der Franck-Condon-Punkt in der Nähe eines schwachen, lokalen Minimums auf der Potentialfläche. Dies mag zunächst verwunderlich sein, da im Rahmen der Diskussion der fünfdimensionalen Potentialfläche auf den repulsiven Charakter dieses Zustandes verwiesen wurde. Jedoch ist, wie die Potentialflächen in Abbildung 3.29 deutlich zeigen, die Streckung der O−H-Bindung weiterhin mit einem Energieanstieg verbunden. Im nun vorliegenden kartesischen Koordinatensystem ist eine Änderung der Translationskoordinate Y oder Z immer mit einer Änderung dieser Bindungslänge verbunden. Aus diesem Grunde ist auch das Minimum von einer Energiebarriere umgeben. Ihre Höhe beträgt etwa 0.3 eV. Diese Tatsache lässt eine äußerst interessante Dynamik vermuten, insbesondere wenn Tunneleffekte, die aufgrund der geringen Ausprägung der Barriere vorhanden sein können, dominierend sind. Abbildung 3.37 zeigt die unmittelbare Nähe des Franck-Condon-Punkts auf der Fläche des elektronisch angeregten Zustandes.

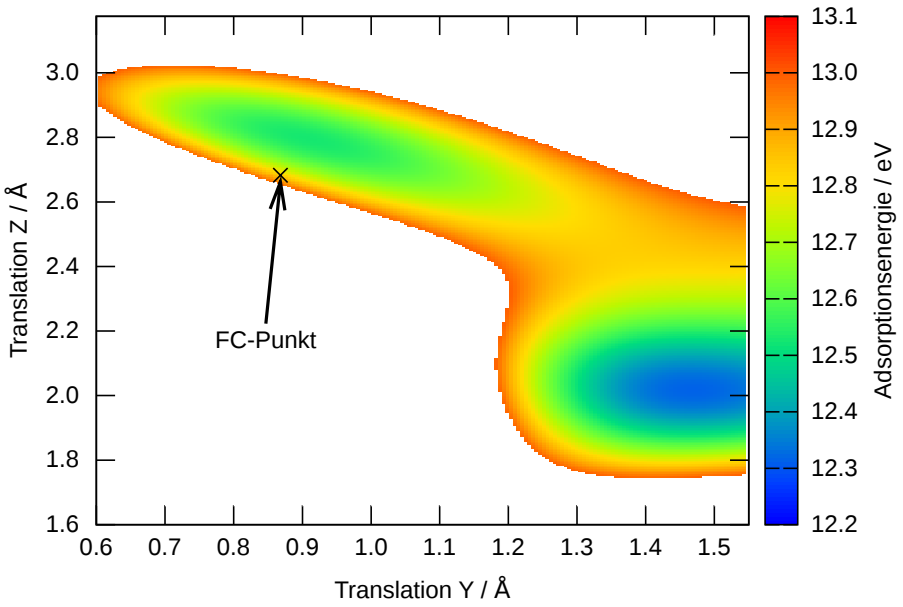


Abbildung 3.37 – Ausschnitt aus der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes in der Nähe des Franck-Condon-Punktes. Das Minimum im rechten Teil der Abbildung ist *nicht* das globale Minimum.

3.12 Einfluss der wässrigen Umgebung auf die Anregungsenergie

Die bisherigen Berechnungen zur Adsorption von Wasser auf TiO_2 gingen stets von einem einzelnen Wassermolekül auf der Oberfläche aus, was einem Bedeckungsgrad von annähernd Null entspricht. Diese Einschränkung war notwendig, um zum einen das System klein zu halten und zum anderen definierte Anregungen vorzugeben. Würden weitere Moleküle auf der Oberfläche präsent sein, würde dies nicht nur die Anzahl an Atomen und Basisfunktionen dramatisch erhöhen, sondern auch für jeden Punkt der Potentialfläche eine Relaxation aller koordinierten Wassermoleküle notwendig machen. Derartig geringe Bedeckungen sind bereits im Experiment nur mit hohem Aufwand zugänglich und unter realen Bedingungen niemals anzutreffen. Solvatisierungseffekte sind jedoch oft ein wichtiger Faktor bei der Simulation chemischer Reaktionen. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn geladene Spezies auftreten, die durch ein polares Lösungsmittel stabilisiert werden können. Um das Verhalten einzelner Moleküle in Lösung besser zu simulieren, stehen quantenchemische Methoden zur Verfügung, die darauf basieren, das Lösungsmittel als ein Kontinuum mit definierter Dielektrizitätskonstante und Polarisierbarkeit zu beschreiben. Im Rahmen der einfachen polarizable contiuum method (PCM) wird der zu lösende Stoff dann in einen Hohlraum dieses Kontinuums eingebracht. Die resultierende Polarisierung des Lösungsmittels wirkt nun wie eine Störung auf die elektronische Struktur des Moleküls zurück. In der Anwendung dieser Theorie ist die Definition des Hohlraums problematisch, da die räumliche Ausdehnung eines Moleküls keine eindeutig definierte Größe ist. Größe und Form sollen so gewählt werden, dass das Molekül den Hohlraum möglichst vollständig ausfüllt. Es stehen verschiedene Formen zur Verfügung: Im einfachsten Ansatz wird eine Kugel gewählt, die das komplette Molekül einfasst. Allerdings wird die Unzulänglichkeit dieses Ansatzes bei weniger kugelförmigen Molekülen offensichtlich, weshalb zu elliptischen Formen übergegangen wird. Die simple Form ermöglicht oftmals eine analytische Lösung der auftretenden Gleichungen.

Wesentlich realistischer sind Modelle, die den Hohlraum aus der Überlappung einzelner, an den Atomen zentrierter Kugeln berechnen. Der Kugelradius wird dabei aus dem van-der-Waals-Radius oder aus der Fläche konstanter Elektro-

nendichte (typischerweise 0.001 [182]) abgeleitet. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, dass dabei Räume entstehen können, die für echte Lösungsmittelmoleküle zu klein sind. Dieser Fehler kann zwar zusätzlich berücksichtigt werden, der Einfluss ist aber meist zu vernachlässigen.

Selbstkonsistente Methoden berücksichtigen, dass die Polarisierungen von Lösungsmittel und Molekül sich wechselseitig beeinflussen. Daher sind iterative Algorithmen zur Lösung des Problems notwendig. Beim PCM-Verfahren wird dieser Ansatz verfolgt und die Form des Hohlraums durch Überlappung der van-der-Waals-Kugeln gebildet.

Im Folgenden soll nun mit Hilfe der PCM-Methode der Einfluss einer realen, d. h. wässrigen Umgebung auf die Ionisierung, die bisher als angeregter Zustand angenommen worden ist, untersucht werden. Allerdings ist es nicht möglich, dies für das Gesamtsystem mit dem Cluster und dem Punktladungsfeld durchzuführen. Das Problem liegt darin, dass es notwendig wäre, einen großen Hohlraum zu definieren, der die gesamte Oberfläche und das Punktladungsfeld umfasst. Dies ist in Standardprogrammpaketen nicht vorgesehen. Daher soll nur qualitativ gezeigt werden, wie sich die Ionisierungsenergie für ein einzelnes Molekül ohne Oberfläche ändert. Wegen des Aufbrechens der O−H-Bindung ist dabei darauf zu achten, dass die H-Atome (im Gegensatz zum Standardverfahren) in einer eigenen Kugel eingefasst sind und nicht zu den schweren Atome hinzugezählt werden. Eine Schwierigkeit ist, dass elektronische Zustandsänderungen auf einer wesentlich schnelleren Zeitskala ablaufen als eine geometrische Reorientierung des Lösungsmittels. Mit dem Molcas-Programmpaket ist es möglich, diesen Nicht-Gleichgewichtszustand zu berücksichtigen. Im Rahmen des Pekar-Modells werden dabei zwei Komponenten unterschieden: eine schnelle elektronische, welche die Polarisierbarkeit beschreibt, und eine langsame geometrische, die mit der Reorientierung der Moleküle verknüpft ist. Details zum theoretischen Hintergrund und zur Programmimplementierung sind bei Cossi und Barone [183] zu finden.

In den folgenden Abbildungen sind die zweidimensionalen Potentialflächen in Abhängigkeit vom Winkel γ und dem Dissoziationsvektor R gezeigt.[15] Abbildung 3.38 stellt den Grundzustand, den elektronisch angeregten $\tilde{A}^1B_1$-

[15] Alle Potentialflächen wurden mit einem Neuronalen Netzwerk mit 61 (Grundzustand) bzw. 49 (Angeregte Zustände) Parametern gefittet.

Zustand und den ionisierten Zustand gegenüber. Alle Berechnungen erfolgten hier im Lösungsmittel Wasser. In der Gasphase ändert sich die Topologie der Flächen nicht, nur ihre energetische Lage ist verschoben. Aus diesem Grunde wurde auf eine Darstellung verzichtet.

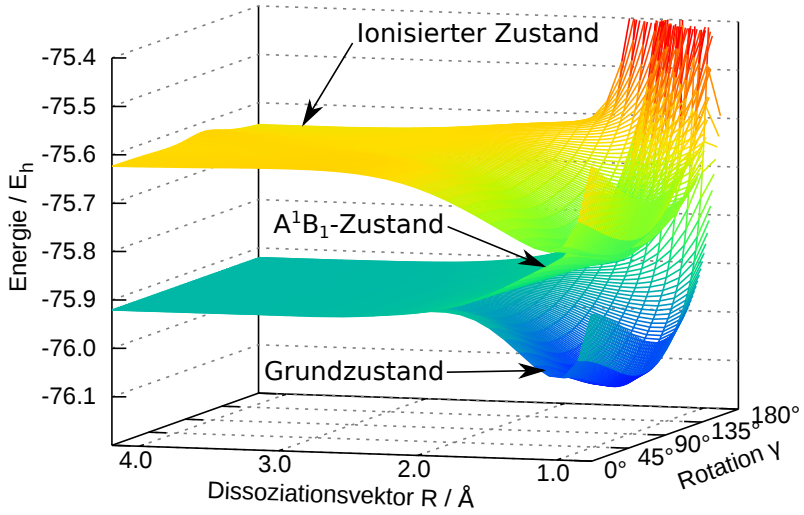


Abbildung 3.38 – Potentialflächen des Grundzustandes, des $\tilde{A}^1B_1$-Zustandes und des ionisierten Zustandes.

Wie bereits zu Beginn dieser Arbeit in Abschnitt 3.2 ausgeführt, ist der $\tilde{A}^1B_1$-Zustand rein repulsiv und für größere O−H-Abstände mit dem Grundzustand entartet. Der ionisierte Zustand wiederum zeigt starke Ähnlichkeiten zu den Potentialflächen des adsorbierten Moleküls.

Da die entsprechenden Zustände in Gas- und Flüssigphase energetisch unterschiedlich liegen, sind die Anregungs- und Ionisierungsenergien stark verschieden. In der Flüssigkeit wurde auch der Nicht-Gleichgewichtszustand berücksichtigt. Diese Energiedifferenzen sind in den beiden Abbildungen 3.39 und 3.40 gezeigt. Der sehr unstete Verlauf für große Winkel in Kombination mit kleinen Abständen ist Folge der Differenzbildung im stark repulsiven Bereich der Potentialflächen. Hier treten physikalisch unrealistische Abstände auf, die sehr hohe Energien ergeben. Für die einfache Anregung in den $\tilde{A}^1B_1$-Zustand ist der Einfluss des Lösungsmittels von so geringer Bedeutung, dass in der Abbildung praktisch nur eine Fläche zu erkennen ist.

Bei der Ionisierung ist sowohl der Einfluss des Lösungsmittels als auch dessen Relaxation an die geänderte elektronische Struktur von entscheidender

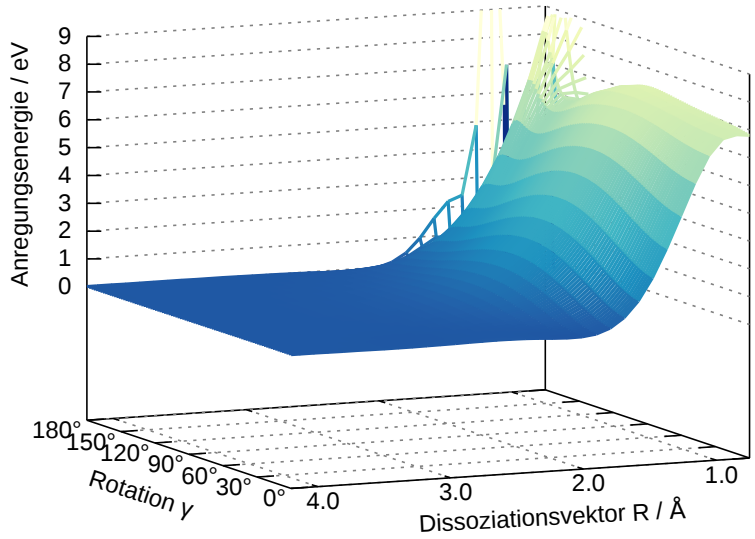


Abbildung 3.39 – Potentialflächen nach elektronischer Anregung. Die Flächen sind für die drei Solvatisierungen identisch und daher nicht zu unterscheiden.

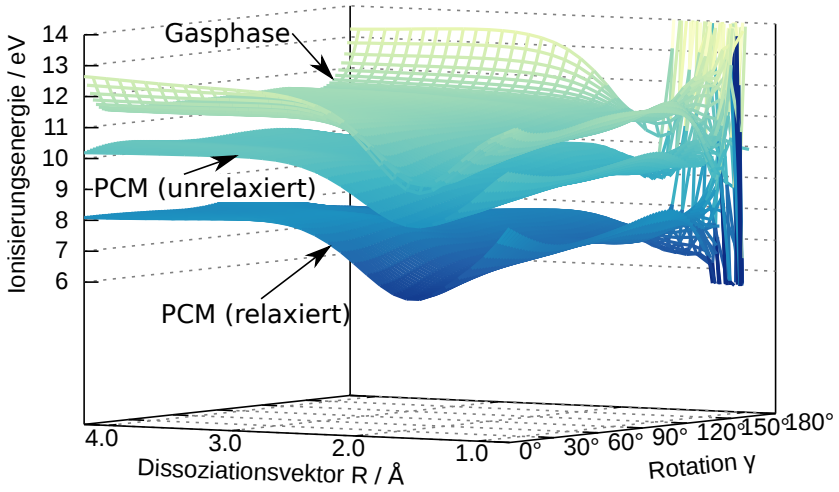


Abbildung 3.40 – Potentialflächen nach Ionisierung des Wassermoleküls.

Bedeutung. Das Lösungsmittel vermag die Ionisierungsenergie signifikant zu verringern, wozu die Komponente der geometrischen Reorientierung einen großen Beitrag leistet. Diese geometrische Relaxation ist im Vergleich zur elektronischen Zustandsänderung aber langsamer und tritt im Falle einer Franck-Condon-Anregung nicht ein.

In Tabelle 3.12 sind die Anregungs- und Ionisierungsenergien für den Franck-Condon-Punkt zusammengestellt.

Tabelle 3.12 – Vergleich der Anregungs- und Ionisierungsenergien in Gasphase und Flüssigkeit.

	Anregungs-energie / eV	Ionisierungs-energie / eV
Gasphase	7.04	11.10
PCM mit Relaxation	7.06	7.44
PCM ohne Relaxation	7.07	9.61

Die energetische Absenkung der Ionisierungsenergie um etwa 1.5 eV tritt für die gesamte Fläche auf. Dieser Wert mag daher als eine Korrektur für große Abstände des H_2O-Moleküls von der Titandioxidoberfläche aufgefasst werden. Über den gemeinsamen Einfluss von Oberfläche und Lösungsmittel kann keine Aussage getroffen werden. Nichtsdestoweniger lassen diese Ergebnisse bereits den Schluss zu, dass der betrachtete angeregte Zustand bei einer realistischen Beschreibung des Systems energetisch stark abgesenkt werden kann und damit auch leichter zugänglich wird. Wie wichtig das Lösungsmittel ist, konnten Zhao und Liu [131] zeigen. Deren Ergebnisse deuten an, dass die energetische Lage der Zustände des Wassermoleküls im Vergleich zum Valenzbandmaximum durch das Lösungsmittel verschoben werden können.

Die in diesem Kapitel präsentierten Potentialflächen für den elektronischen Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand bilden die notwendigen Grundlagen für quantendynamische Studien. Die Potentialflächen mit ihren Kopplungen und unterschiedlichen Minima in den beiden Zuständen lassen eine interessante Dynamik vermuten. Diese soll nun anhand von zwei Beispielen im folgenden Kapitel dieser Arbeit vorgestellt werden.

4 Quantendynamische Ergebnisse

> *Utinam cætera Naturæ phænomena ex principiis Mechanicis eodem argumentandi genere derivare liceret. Nam multa me movent ut nonnihil suspicer ea omnia ex viribus quibusdam pendere posse.*
>
> — **Sir Isaac Newton**
> Philosophiae Naturalis Principia Mathematica, 1687

In der Einleitung ist anhand von Abbildung 1.2 das Vorgehen zur Simulation chemischer Reaktionen erläutert worden. Im vorherigen Kapitel wurden die Potentialflächen vorgestellt und gefittet. Damit sind bereits zwei wesentliche Schritte abgeschlossen. Es verbleibt nun, diese Potentialflächen zu nutzen, um die Kernbewegung zu simulieren. Dies ist der Inhalt dieses Kapitels. Es beginnt mit einer theoretischen Einführung in die Quantendynamik und zeigt, wie diese in das arbeitsgruppeninterne Programm DYN5D implementiert worden ist. Anschließend sollen so zwei Prozesse untersucht werden: zum einen die Photodesorption von Wasser von Rutil und zum anderen die Photodissoziation. Während erstgenannte Reaktion als ein Prototyp nicht-adiabatischer Oberflächenreaktionen aufgefasst werden kann und so sowohl von theoretischem als auch von experimentellem Interesse ist, ist die Photodissoziation auch von großer technischer Bedeutung. Die vorliegenden Studien sollen erste Einblicke in diese Reaktionen liefern.

Übersetzung: *Möchte es gestattet sein, die übrigen Erscheinungen der Natur auf dieselbe Weise aus mathematischen Prinzipien abzuleiten! Viele Beweggründe bringen mich zu der Vermutung, dass diese Erscheinungen alle von gewissen Kräften abhängen können.*

4.1 Methoden

Die quantenchemische Beschreibung von Bewegungen ist ungleich schwieriger, als es für makroskopische Objekte gilt. Quantenobjekte folgen nicht der klassischen Newton'schen Mechanik, welche die zukünftige Entwicklung eines Systems vollständig aus der Angabe von Ort und Impuls vorherzusagen vermag. Für Quantenobjekte sind diese beiden Größen aufgrund der Unschärferelation keine gleichzeitig beliebig genau bestimmbaren Erwartungswerte. Vielmehr sind sie mit einer Unschärfe behaftet, können eine Superposition mehrerer Zustände sein und sich in klassisch verbotenen Bereichen aufhalten oder durch diese hindurch tunneln.

Die Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichungen wird dennoch für eine Vielzahl an Simulationen eingesetzt, da diese Methoden vergleichsweise geringe Ressourcen beanspruchen. Insbesondere müssen auf Potentialflächen lediglich lokal die Gradienten bekannt sein und keine vollständigen Flächen vorliegen. Oftmals werden auch nur parametrisierte Kraftfelder eingesetzt.

Die korrekte Beschreibung von Quantenobjekten erfordert die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, welche die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion Ψ liefert und die eine partielle Differentialgleichung darstellt.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi\right\rangle = \hat{H}\left|\Psi\right\rangle \tag{4.1}$$

Diese Gleichung ist zunächst von der Problemstellung unabhängig. Die genaue Definition des Systems erfolgt vielmehr über den Hamilton-Operator $\hat{H}$. Dieser setzt sich aus drei Termen zusammen: die kinetische Energie $\hat{T}$, die potentielle Energie $\hat{V}$ und externen Feldern $\hat{W}(t)$. Letztere Wechselwirkung wird jedoch nur in wenigen quantenchemischen Untersuchungen explizit einbezogen. Ohne diesen Term ist der Hamilton-Operator zeitunabhängig.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}(t) \tag{4.2}$$

Für den Fall, dass die Wellenfunktion Ψ in einen zeit- und einen ortsabhängigen Teil separiert werden kann, wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (4.3) erhalten, die durch Multiplikation mit einem Phasenfaktor in die zeitabhängige Lösung übergeht. Dieser Phasenfaktor ist für Observablen jedoch irrelevant, da er bei der Integration wegfällt, so dass hier keine Zeitabhängigkeit besteht. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung liefert also die stationären Zustände eines Systems.

$$\hat{H}\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle \tag{4.3}$$

In einem Molekül sind sowohl die Kerne als auch die Elektronen Quantenobjekte und gehen in den Hamilton-Operator ein. Damit lautet der Operator:

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{el,nuc} + \hat{V}_{nuc,nuc} \tag{4.4}$$

In atomaren Einheiten[1] können diese Terme in der Ortsraum-Darstellung wie folgt geschrieben werden:
Die kinetische Energie der N_{el} Elektronen:

$$\hat{T}_{el} = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{1}{2}\nabla_i^2 \tag{4.5}$$

Die kinetische Energie der N_{nuc} Kerne mit der Masse M:

$$\hat{T}_{nuc} = -\sum_{i=1}^{N_{nuc}} \frac{1}{2M_i}\nabla_i^2, \tag{4.6}$$

Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen bzw. Kernen mit der Kernladung Z und den Koordinaten $\vec{r}$ bzw. $\vec{R}$:

$$\hat{V}_{el,el} = \sum_{i<j}^{N_{el}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{4.7}$$

$$\hat{V}_{nuc,nuc} = \sum_{i<j}^{N_{nuc}} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \tag{4.8}$$

[1] Es gilt: $e = m_e = (4\pi\epsilon_0)^{-1} = \hbar = 1$. Alle folgenden Gleichungen sind entsprechend formuliert.

Die Coulomb-Anziehung zwischen den N_{el} Elektronen und den N_{nuc} Kernen mit der jeweiligen Kernladungszahl Z:

$$\hat{V}_{el,nuc} = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j=1}^{N_{nuc}} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \tag{4.9}$$

Der Nabla-Operator ∇ beschreibt im dreidimensionalen Koordinatensystem die Ableitung nach den drei Raumrichtungen:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \tag{4.10}$$

Mit dem Operator $\hat{H}$ in Gleichung 4.4 ist selbst die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung nur für einfache Modelle sowie für Ein-Elektronen-Systeme analytisch lösbar. Für komplexere Systeme sind daher Näherungen notwendig. Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass die Bewegung von Kernen und Elektronen wegen der unterschiedlichen Massen auf verschiedenen Zeitskalen abläuft. Diese Entkopplung ist als Born-Oppenheimer-Näherung bekannt. Die Gesamtwellenfunktion kann nun als Produktansatz geschrieben werden:

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi_{nuc}(\vec{R}_1, \ldots \vec{R}_{N_{nuc}})\rangle \cdot |\Phi_{el}(\vec{r}_1, \ldots \vec{r}_{N_{el}}; \vec{R}_1; \ldots \vec{R}_{N_{nuc}})\rangle \tag{4.11}$$

Die Kernwellenfunktion Ψ_{nuc} ist nur von den Kernkoordinaten $\vec{R}$ abhängig. Im Gegensatz dazu ist die elektronische Wellenfunkton Φ_{el} nicht nur von den Elektronenkoordinaten, sondern auch von den Kernkoordinaten abhängig. Letztere Abhängigkeit geht allerdings nur parametrisch ein, d. h. die Wellenfunktion wird für eine gegebene Anordnung der Kerne gesucht.

Es kann nun gezeigt werden, dass mit dem Produktansatz und nach Vernachlässigung einiger Kopplungsterme, die im Allgemeinen sehr klein sind, zwei separate Gleichungen erhalten werden:

$$\hat{H}_{el} |\Phi_{el}\rangle = \left(\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,nuc} + \hat{V}_{el,el} \right) |\Phi_{el}\rangle \qquad = E_{el} |\Phi_{el}\rangle \tag{4.12}$$

$$\hat{H}_{nuc} |\Psi_{nuc}\rangle = \left(\hat{T}_{nuc} + \hat{V} \right) |\Psi_{nuc}\rangle \qquad = E_{nuc} |\Psi_{nuc}\rangle \tag{4.13}$$

Das Potential $\hat{V}$, in dem sich die Kerne bewegen, ist die Potentialhyperfläche für den betrachteten elektronischen Zustand. Das Potential ist das Ergebnis der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (Gl. 4.12) zuzüglich der Kern-Kern-Abstoßung, d. h. $\hat{V} = E_{el} + \hat{V}_{nuc,nuc}$. Aus diesem Grunde ist es notwendig, für die Kern-Dynamik zunächst das elektronische Problem im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung zu lösen.

In Gleichung 4.10 ist der Nabla-Operator, dessen Quadrat in den Hamilton-Operator der Kerne (Gl. 4.6) eingeht, in kartesischen Koordinaten definiert worden. Formal hat ein System aus N Atomen $3N$ Freiheitsgrade. Durch geeignete Koordinatentransformationen ist es möglich, statt der kartesischen Koordinaten ein anderes Koordinatensystem zu wählen. Dieser Wechsel kann sinnvoll sein, wenn die neuen Koordinaten einfacher zu interpretieren sind oder die Symmetrie des Problems widerspiegeln. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde für die neun Freiheitsgrade ein anderes Koordinatensystem gewählt, wie es in Abschnitt 3.1.4 ausführlich vorgestellt worden ist. Auf diese Weise konnte das Problem auf fünf Dimensionen reduziert werden. Für dieses Jacobi-Koordinaten lautet der Hamilton-Operator nun [147]:

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2M}\nabla^2_{\mathrm{cm}} - \underbrace{\frac{1}{2m}\nabla^2_m}_{=f(R,\theta,\phi)} - \underbrace{\frac{1}{2\mu}\nabla^2_\mu}_{=f(d,\gamma,\zeta)} + \hat{V}(X,Y,Z,R,d,\theta,\phi,\gamma,\chi) \tag{4.14a}$$

mit Ausdrücken für die kinetische Energie:

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2_m = -\frac{1}{2mR^2}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{2mR}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R \tag{4.14b}$$

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla^2_\mu = -\frac{1}{2\mu d^2}\left(\frac{1}{\sin^2\gamma}\frac{\partial^2}{\partial\zeta^2} + \frac{1}{\sin\gamma}\frac{\partial}{\partial\gamma}\sin\gamma\frac{\partial}{\partial\gamma}\right) - \frac{1}{2\mu d}\frac{\partial^2}{\partial d^2}d \tag{4.14c}$$

sowie der Translation des Schwerpunkts:

$$-\frac{1}{2M}\nabla^2_{\mathrm{cm}} = -\frac{1}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) \tag{4.14d}$$

Dabei ist M die Gesamtmasse und m und μ sind reduzierte Massen, die folgendermaßen über die Massen m_i der einzelnen Atome (vgl. Abbildung 3.4 auf Seite 52) definiert sind:

$$m = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \tag{4.15a}$$

$$\mu = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \tag{4.15b}$$

In Gleichung 4.14a ist bereits angedeutet worden, dass die Freiheitsgrade günstig separieren. Genauere Analyse der Teilgleichungen 4.14b und 4.14c zeigt, dass keine gemischten Ableitungen auftreten und die Kopplung lediglich durch das Potential $\hat{V}$ vermittelt wird, das von allen Koordinaten abhängig ist.

In Verbindung mit Abbildung 3.4 kann dieser Hamilton-Operator vereinfacht interpretiert werden. Der erste Term in Gleichung 4.14a beschreibt die Translation des Gesamtmoleküls. Der zweite Ausdruck beschreibt die Ausrichtung von Atom A und des Schwerpunkts P. Der Hamilton-Operator ist daher ähnlich zu einem System aus einem zweiatomigen Molekül auf einer Oberfläche. In Gleichung 4.14b entspricht der erste Term daher der Rotationsenergie $\hat{T}_{rot}$ und der zweite der radialen kinetischen Energie $\hat{T}_{rad}$, d. h.

$$\hat{T}_{rot} = -\frac{1}{2mR^2}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \tag{4.16}$$

$$\hat{T}_{rad} = -\frac{1}{2mR}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R. \tag{4.17}$$

Gleichung 4.14c ist ähnlich zu interpretieren, nur dass hier die Bewegung relativ zum Vektor R erfolgt. Hier bilden die Atome B und C den Rotator. In diesem Sinne ist das Gesamtsystem die Kopplung zweier starrer Rotatoren. Wird die Geometrie des Adsorbates nicht geändert, bleiben also γ, χ und d konstant, so ist der Hamilton-Operator (mit Ausnahme der abweichenden Definition von m) identisch zu dem für ein zweiatomiges Molekül.

4.1.1 Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Zu Beginn dieses Kapitels ist mit Gleichung 4.1 die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung vorgestellt worden, deren Hamilton-Operator neben kinetischer und potentieller Energie auch das zeitabhängige elektromagnetische Feld $\hat{W}(t)$ enthält (vgl. Gl. 4.2). Entfällt dieser Term und wird der Hamilton-Operator damit zeitunabhängig, so hat die Schrödinger-Gleichung die formale Lösung:

$$|\Psi(x,t)\rangle = \hat{U}(t)\,|\Psi(x,0)\rangle \tag{4.18}$$

Mit

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t} \text{ bzw. } \hat{U}(t,t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)} \tag{4.19}$$

Die Abbildung der Wellenfunktion auf einen späteren Zeitpunkt erfolgt dabei durch den sogenannten Propagator $\hat{U}(t)$. Dieser Propagator hat die Eigenschaft, dass er unitär ist, und somit die Zeitumkehrinvarianz erfüllt wird. Mathematisch bedeutet dies, dass

$$\hat{U}^{\dagger}\hat{U} = 1. \tag{4.20}$$

Für eine Wellenfunktion, die keine Eigenfunktion des Hamilton-Operators ist, kann eine Entwicklung in Eigenfunktionen vorgenommen werden. Unter Ausnutzung der Spektraldarstellung des Operators wird so folgende Gleichung erhalten:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \exp(-i\hat{H}t)\sum c_n\,|\Psi_n(0)\rangle \\ &= \sum c_n \exp(-iE_n t)\,|\Psi_n(0)\rangle \end{aligned} \tag{4.21}$$

Die analytische Lösung dieser Gleichung ist im Allgemeinen nicht bekannt. Daher wurden unterschiedliche Propagatoren entwickelt, die dieses Problem numerisch lösen können.

4.1.2 Gitterdarstellungen

Oftmals wird für Anwendung numerischer Propagatoren die Zeit in ein diskretes Gitter zerlegt. Dies kann auch bei der Wechselwirkung mit Strahlung

eingesetzt werden, wenn das Zeitintervall klein genug, so dass innerhalb dieses Zeitraums der Hamilton-Operator als zeitunabhängig angesehen werden kann. Die Gesamtpropagation ergibt sich dann durch N aufeinander folgende Propagationen:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \hat{U}(t,t_n)\cdot\hat{U}(t_n,t_{n-1})\cdot\dots\cdot\hat{U}(t_1,t_0)\ \ |\Psi(0)\rangle \\ &= \prod_{i=1}^{N}\hat{U}(t_0+i\Delta t, t_0+(i-1)\Delta t)\,|\Psi(0)\rangle \end{aligned} \tag{4.22}$$

Wie später gezeigt werden wird, kann ein zu großer Zeitschritt (auch bei zeitunabhängigem Hamilton-Operator) für bestimmte Propagatoren zu einem Fehler führen.

Neben der Zeit wird auch der Ortsraum in ein diskretes Gitter zerlegt. Dies ist möglich, sofern die betrachteten Prozesse in räumlich begrenzten Bereichen ablaufen. In einer kartesischen Koordinate R kann ein Gitter der Länge L durch N_R Gitterpunkte dargestellt werden, so dass der Abstand zwischen den einzelnen Gitterpunkten $\Delta R = L/N_R$ ist.

Die Wellenfunktion kann nun in ebenen Wellen entwickelt werden, welche ein orthogonales Funktionensystem bilden:

$$\Psi(R_j) = \sum_{k=-\left(\frac{N_R}{2}-1\right)}^{\frac{N_R}{2}} a_k e^{2\pi i\frac{kR_j}{L}} \tag{4.23}$$

Mit den Entwicklungskoeffizienten

$$a_k = \frac{1}{N_R}\sum_{j=1}^{N_R}\Psi(R_j)e^{-2\pi i\frac{kR_j}{L}} \tag{4.24}$$

Die Koeffizienten sind die diskrete Fouriertransformierte der Wellenfunktion Ψ und entsprechen der Amplitude im Impulsraum. Die Fouriertransformation kann als Fast-Fourier-Transformation (FFT) sehr schnell durchgeführt werden und skaliert semi-linear mit $N_R \log N_R$. Im Impulsraum erstreckt sich das Gitter über das Intervall $[k_{min}, k_{max}]$ mit der Auflösung Δk. Die Auflösungen

im Orts- und Impulsraum sind mit den jeweiligen Maximalwerten verknüpft:

$$\Delta R = \frac{L}{N_R} = \frac{\pi}{|k_{max}|} \tag{4.25a}$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \tag{4.25b}$$

Durch die Möglichkeit der Fouriertransformation erleichtert sich die Anwendung der Operatoren. So sind Operatoren, die von Raumkoordinaten abhängen, im Ortsraum multiplikativ. Dies trifft beispielsweise für die potentielle Energie zu. Hingegen sind Operatoren, die vom Impuls abhängen, im Impulsraum multiplikativ. Prominentes Beispiel ist hier die kinetische Energie. Die Anwendung des zugehörigen Operators ist nun die Multiplikation mit dem Eigenwertspektrum:

$$\hat{T} \left|\Psi(k_j, t)\right\rangle = \frac{k_j^2}{2M} \left|\Psi(k_j, t)\right\rangle, \quad j = -N/2, \ldots, N/2 \tag{4.26}$$

4.1.3 Gitterwechsel

Die Beziehungen nach Gleichung 4.25 zeigen, dass für einen hohen Impuls eine dichte Ortsraumauflösung benötigt wird. Gleichzeitig kann auch ein langes Gitter im Ortsraum notwendig sein. Diese Anforderungen lassen sich nur mit einer großen Anzahl an Gitterpunkten erfüllen. Zu kurze Gitter führen dazu, dass bei einer Fouriertransformation aufgrund der periodischen Randbedingungen das Wellenpaket an das andere Ende des Gitters transferiert wird. Bei der Photodesorption ist im großen Abstand von der Oberfläche das Potential verschwindend klein. Eine Anwendung des entsprechenden Operators also nicht notwendig. Aus diesem Grunde braucht die Wellenfunktion auch nicht mehr im Ortsraum vorzuliegen.

Im Falle eines Gitterwechsels wird die Wellenfunktion in einen asymptotischen Anteil $|\Psi(z,t)_A\rangle$ und einen wechselwirkenden Anteil $|\Psi(z,t)_I\rangle$ geteilt. [184]

Diese beiden können getrennt voneinander propagiert werden, da der Hamilton-Operator linear ist.

$$|\Psi(z,t)\rangle = |\Psi(z,t)_I\rangle + |\Psi(z,t)_A\rangle \tag{4.27}$$

Der asymptotische Anteil wird durch Fouriertransformation in den Impulsraum überführt, wo wegen des fehlenden Potentials $\hat{H} = \hat{T}$ gilt und die Propagation somit multiplikativ ist und der eines freien Teilchens entspricht.

$$|\Psi(z,t)_A\rangle \overset{FFT}{\rightarrow} |\Psi(k,t)_A\rangle \tag{4.28}$$

$$|\Psi(k,t+\Delta t)_A\rangle = e^{-\frac{ik^2}{2M}\Delta t} |\Psi(k,t)_A\rangle \tag{4.29}$$

Um die Trennung der Wellenfunktion vorzunehmen, wird eine Transferfunktion f_{trans} benötigt. Nach jedem Zeitschritt wird die Wellenfunktion mit dieser Funktion multipliziert.

$$f_{trans}(z) = \frac{1}{1+\exp\left[a\,(z-z_0)\right]}, \tag{4.30}$$

so dass:

$$|\Psi(k,t)_A\rangle = |\Psi(k,t)_I\rangle \cdot f_{trans}(z) \tag{4.31}$$

$$|\Psi(k,t)_I\rangle = |\Psi(k,t)_I\rangle \cdot (1 - f_{trans}(z)) \tag{4.32}$$

Die Transferfunktion hat die Eigenschaft, dass sie im Wechselwirkungsbereich Null ist und im asymptotischen Bereich Eins. Die Funktion steigt im Bereich um z_0 steil an, so dass für einen erfolgreichen Transfer die beiden Gitter hier überlappen müssen. Die Steigung der Funktion wird über den Parameter a bestimmt.

Der Anteil auf dem Analysegitter kann nun als desorbiert betrachtet werden und einer genauen Analyse unterzogen werden. Die Norm auf diesem Gitter wird dabei als Desorptionswahrscheinlichkeit interpretiert. Auch Geschwindigkeitsverteilungen sind auf diesem Wege zugänglich, allerdings sind keine Aussagen über Observablen im Ortsraum möglich.

4.1.4 Propagatoren

Chebychev-Propagator

Ein sehr guter Zeitentwicklungsoperator ist der Chebychev-Propagator (4.33) [185, 186], der eine Reihe von Chebychevpolynomen verwendet, d. h.

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t} = \sum_{n=0}^{N=\infty} a_n \Phi_n(-i\hat{H}t). \tag{4.33}$$

Die komplexen Chebychev-Polynome Φ_n sind nur im Intervall $[-i, i]$ definiert. Aus diesem Grunde muss das Spektrum des Hamilton-Operators in den Bereich $[-1, 1]$ verschoben werden. Dies ist über die Renormierung auf Grundlage der maximalen und minimalen potentiellen und kinetischen Energie möglich:

$$\hat{H}_{Norm} = 2\frac{\hat{H} - \left(\frac{1}{2}\Delta E + \langle \hat{V}_{min} \rangle\right)}{\Delta E} \tag{4.34}$$

Der Energieunterschied ΔE ist für den Fall $\langle \hat{T}_{min} = 0 \rangle$:

$$\Delta E = \langle \hat{T}_{max} \rangle + \langle \hat{V}_{max} \rangle - \langle \hat{V}_{min} \rangle \tag{4.35}$$

Auflösen von (4.34) nach $\hat{H}$, Einsetzen in die formale Lösung (4.18) und Anwendung von (4.33) führt zu:

$$|\Psi(z,t)\rangle = \exp\left(-i\left(\frac{\Delta E}{2} + \langle \hat{V}_{min} \rangle\right)t\right) \cdot \cdot \sum_{n=0}^{N} a_n \left(\frac{\Delta E}{2}\right) \Phi_n(-i\hat{H}_{norm}t)\,|\Psi(z,0)\rangle \tag{4.36}$$

Die Entwicklungskoeffizienten a_n sind die Besselfunktionen erster Gattung und n-ter Ordnung.

Beim Chebychev-Propagator handelt es sich um einen globalen Propagator. Der Zeitschritt kann deshalb beliebig groß gewählt werden und die Wellenfunktion auch in einem Schritt zum Endzustand propagiert werden. Die Anzahl der

notwendigen Terme wird durch das Konvergenzverhalten der Besselfunktion bestimmt. Mit steigender Ordnung n tritt exponentielle Konvergenz gegen Null auf, sobald das Argument $\frac{\Delta E t}{2}$ kleiner als die Ordnung selbst ist. Der Chebychev-Propagator zeichnet sich durch eine hohe numerische Stabilität aus.

Split-Propagator

Eine Alternative zum aufwendigen Chebychev-Propagator stellt der Split-Propagator [187] dar. Hierbei wird der Hamilton-Operator in seinen kinetischen und potentiellen Teil geteilt. Die einfache Aufspaltung gemäß

$$\exp\left(-i\hat{H}\Delta t\right) \approx \exp\left(-i\hat{T}\Delta t\right) \cdot \exp\left(-i\hat{V}\Delta t\right) \tag{4.37}$$

führt allerdings zu einem Fehler in zweiter Ordnung des Zeitschritts, weil $\hat{T}$ und $\hat{V}$ nicht kommutieren. Der Fehler kann durch eine alternative, geschickte Aufspaltung auf die dritte Ordnung reduziert werden. Der Split-Propagator lautet dann:

$$\exp\left(-i\hat{H}\Delta t\right) \approx \exp\left(-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t\right) \cdot \exp\left(-i\hat{V}\Delta t\right) \cdot \\ \cdot \exp\left(-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t\right) + \mathcal{O}\left(\Delta t\right)^3 \tag{4.38}$$

Der Fehler lässt eine globale Propagation nicht zu, sondern erfordert die Nutzung kleiner Zeitschritte, deren Größe zuvor durch Konvergenzstudien ermittelt werden muss. Die Aufteilung in drei Terme macht eine zusätzliche Multiplikation mit dem Eigenwertspektrum erforderlich. Das Vorgehen ist nun wie folgt: Zunächst[2] wird der Exponentialausdruck mit dem Operator der kinetischen Energie angewendet. Nach einer Fouriertransformation kann nun der Term mit der potentiellen Energie ausgewertet werden. Anschließend ist eine Rücktransformation in den Impulsraum notwendig, um erneut den Ausdruck für die kinetische Energie anzuwenden.

[2] Vorausgesetzt, die Wellenfunktion liegt im Impulsraum vor. Alternativ kann auch der Operator der potentiellen Energie aufgespalten werden und damit als erstes angewendet werden.

4.1.5 Propagation in imaginärer Zeit

Eine elegante Methode um Eigenzustände und -energien zu generieren, wurde von Kosloff *et al.* [188] vorgeschlagen. Dazu wird eine Imaginärzeit τ eingeführt, die sich aus der Realzeit durch Multiplikation mit i ergibt:

$$\tau = i \cdot t \tag{4.39}$$

Gleichung 4.21 liest sich dann:

$$|\Psi(\tau)\rangle = \exp(-\hat{H}\tau)\,|\Psi(0)\rangle = \sum c_n \exp(-E_n\tau)\,|\Psi_n(0)\rangle \tag{4.40}$$

Statt einer komplexen Exponentialfunktion wird eine exponentielle Abnahme erreicht, so dass alle Summanden in der Entwicklung bei hinreichend langer Propagation unendlich klein werden. Jedoch verbleibt die Grundzustandswellenfunktion wegen ihrer niedrigen Energie am längsten. Für höhere angeregte Zustände müssen alle niedrigeren bekannt sein und durch Anwendung eines modifizierten Hamilton-Operator $\hat{H}_n$ und Renormierung in jedem Zeitschritt aus der Wellenfunktion herausprojiziert werden.

$$\hat{H}_n = \left(\hat{1} - \sum_{m=0}^{n-1} |\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\right) \hat{H} \left(\hat{1} - \sum_{m=0}^{n-1} |\Psi_m\rangle\,\langle\Psi_m|\right) \tag{4.41}$$

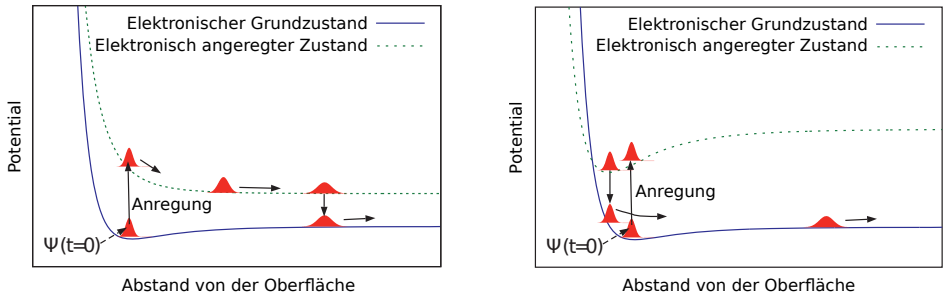
Ebenso kann in den Split-Propagator (Gl. 4.38) die Imaginärzeit eingesetzt werden. Die Nutzung des Chebychev-Propagators hingegen führt zu einer Entwicklung in reellen Chebychev-Polynomen Γ_n, deren Koeffizienten die modifizierten Besselfunktionen erster Art sind. Damit verbessert sich auch das Konvergenzverhalten dergestalt, dass jetzt ein exponentieller Abfall für $n > \sqrt{\frac{\Delta E t}{2}}$ erreicht wird.

4.1.6 Photodesorption

Die Photodesorption kann als Prototyp einer Reihe nicht-adiabatischer Oberflächenreaktionen aufgefasst werden. Ihr Verständnis mag daher auch zur Entwicklung molekularer Schalter oder Rotoren beitragen. [49] Die Photodesorption setzt – sofern sie nicht rein thermisch induziert wird – eine elektronische

Anregung voraus, die entweder im Substrat oder im Adsorbat eintritt. Es wird zwischen einer direkten und einer indirekten Anregung unterschieden. Im ersten Fall findet die Wechselwirkung der Photonen mit dem Adsorbat statt, wohingegen im zweiten Fall die Energie zunächst vom Substrat absorbiert und anschließend auf das Adsorbat transferiert wird. Dieser Mechanismus wird deshalb auch substratinduziert genannt. Da eine direkte Anregung auf die Kopplung zwischen Strahlung und Dipolmoment angewiesen ist, besteht eine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung. Dieses Verhalten wird für die indirekte Anregung nicht gefunden und ermöglicht so eine Unterscheidung beider Mechanismen. Der Wechsel des elektronischen Zustandes kann nun eine Dynamik begründen, an deren Ende die Desorption des Moleküls von der Oberfläche steht. Dazu ist ein ausreichender Gewinn an kinetischer Energie notwendig. Historisch werden zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen unterschieden, die beide auf einem einfachen, eindimensionalen Bild aufbauen. Ihr entscheidender Unterschied ist dabei die Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustandes.

Von Menzel, Gomer und Redhead [50, 51] wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der als MGR-Mechanismus bezeichnet wird. Er geht von einer Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustandes aus, die am Franck-Condon-Punkt repulsiv ist. Auf diese Weise gewinnt das Adsorbat unmittelbar nach der Anregung viel kinetische Energie, die es zu größeren Abständen beschleunigt. Sofern diese Energie hinreichend groß ist, kann auch nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand die Bewegung beibehalten werden und die Desorption erfolgreich sein. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 4.1a skizziert.



(a) MGR-Mechanismus. **(b)** Antoniewicz-Mechanismus.

Abbildung 4.1 – Schematische Darstellung unterschiedlicher Mechanismen zur Photodesorption.

Der Antoniewicz-Mechanismus [52] geht hingegen von einer attraktiven Wechselwirkung im angeregten Zustand aus, wobei das Minimum bei einem kleineren Abstand als im Grundzustand liegt. Folglich bewegt sich das Adsorbat nach der Anregung dichter an die Oberfläche. Jedoch findet nun eine Relaxation in einen Bereich des elektronischen Grundzustandes statt, der stark repulsiv ist. Hieraus resultiert nun eine kinetische Energie, die so groß ist, dass sich das Adsorbat über das Minimum hinaus in den potentialfreien Raum bewegen kann und damit desorbiert ist. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 4.1b skizziert.

Wie aus den beiden Abbildungen hervorgeht, liegt der mechanistischen Vorstellung eine eindimensionale Potentialkurve zu Grunde. Höherdimensionale Studien haben aber gezeigt, dass auch eine komplexere Dynamik möglich ist. Dies trifft beispielsweise auf die Photodesorption von CO von Rutil zu. [3–5, 7]

4.1.7 Simulation der Photodesorption

Eine vollständige Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist äußerst komplex. Dazu gehört insbesondere der Wechsel zwischen zwei elektronischen Zuständen, d. h. die unmittelbare Anregung und Dissipations- und Relaxationsprozesse. Von Gadzuk [189, 190] wurde eine Methode vorschlagen, welche die Simulation erheblich vereinfacht und zugleich anschaulich zu interpretieren ist. Es ist gezeigt worden [191], dass dieses Vorgehen zur Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung in einer entsprechenden Dichtematrixbeschreibung des Systems äquivalent ist, wenn eine konstante Zerfallsrate vorliegt. Der numerische Aufwand ist allerdings wesentlich geringer.

In einem ersten Schritt werden Eigenfunktionen des elektronischen Grundzustandes, z. B. durch Propagation in imaginärer Zeit, generiert. Das Wellenpaket wird nun auf die Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes transferiert, wo es keinen Eigenzustand mehr bildet. Vereinfachend geht die Energie und die Form des Laserpulses nicht in die Beschreibung ein, d. h. der vertikale Abstand zwischen den Potentialflächen ist unerheblich. Anschließend erfolgt die Propagation auf dieser Potentialfläche. Nach unterschiedlichen Residenzlebensdauern τ_n wird das Wellenpaket zurück in den elektronischen Grundzustand transferiert und so lange propagiert, bis die Erwartungswerte auf dem Analyse-

gitter konvergiert sind. Auf diese Weise werden N Quantentrajektorien erhalten. Auf dem Analysegitter können nun – wie bereits dargelegt – verschiedene Erwartungswerte $\langle\hat{\Omega}\rangle$ herangezogen werden. Die Bildung des Erwartungswertes erfolgt für jede der Quantentrajektorien gemäß der Formel:

$$\langle\hat{\Omega}(t;\tau_n)\rangle = \langle\Psi_A(t;\tau_n)|\hat{\Omega}|\Psi_A(t;\tau_n)\rangle \tag{4.42}$$

Bedingt durch das asymptotische Gitter, auf dem die Wellenfunktion nur im Impulsraum propagiert wird, können hier keine von Raumkoordinaten abhängigen Observablen genutzt werden.

Durch Relaxations- und Dissipationsprozesse verbleibt ein Molekül nicht im angeregten Zustand. Daher wurde von Gadzuk eine Resonanzlebensdauer τ eingeführt, die als spektroskopische Lebensdauer interpretiert werden kann und die für eine exponentielle Mittelung herangezogen wird.

$$\langle\hat{\Omega}(t;\tau)\rangle = \frac{\sum_{n=1}^{N}\langle\hat{\Omega}(t;\tau_n)\rangle\cdot\exp\left(-\tau_n/\tau\right)}{\sum_{n=1}^{N}\exp\left(-\tau_n/\tau\right)} \tag{4.43}$$

Dieser semi-empirische Parameter τ ist schwer zu berechnen [192] und wird daher mit Rückgriff auf Erfahrungswerte oder durch Reproduktion experimenteller Desorptionswahrscheinlichkeiten gewählt. Hierbei führt eine Variation desselben oftmals auch nur zu einer quantitativen Veränderung, während qualitative Charakteristika erhalten bleiben. Entscheidend ist aber, dass die Anzahl N an Quantentrajektorien hinreichend groß gewählt wird, was durch Konvergenzstudien nachzuweisen ist.

Anwendung von Gleichung 4.43 auf die Desorptionswahrscheinlichkeit ergibt folgenden Ausdruck:

$$P_{\mathrm{Des}}(\tau) = \frac{\sum_{n=1}^{N}P_{\mathrm{Des}}(\tau_n)\cdot\exp\left(-\tau_n/\tau\right)}{\sum_{n=1}^{N}\exp\left(-\tau_n/\tau\right)} \tag{4.44}$$

Die Desorptionswahrscheinlichkeit jeder Quantentrajektorie ist dabei einfach die Norm auf dem asymptotischen Gitter. In analoger Weise kann so auch

die Geschwindigkeitsverteilung unter Einbeziehung der Resonanzlebensdauer gemittelt werden.

Die Simulation kann zusätzlich verbessert werden, wenn nicht nur vom rovibronischen Grundzustand ausgegangen wird, sondern auch höhere Eigenzustände berücksichtigt werden. Die Population dieser Zustände ist von der Temperatur abhängig und ergibt sich als eine Boltzmann-Verteilung, d. h. der Anteil höherer Zustände steigt mit der Temperatur. Wird für alle relevanten Eigenzustände eine solche Gadzuk-Analyse durchgeführt, können die erhaltenen Messgrößen zusätzlich mit der Besetzung des Zustandes gewichtet werden und so der Temperatureinfluss simuliert werden.

4.2 Untersuchung der Photodesorption

Dass die Photodesorption eine der einfachsten Photoreaktionen an Oberflächen ist, wurde bereits besprochen. Sie soll daher auch als erste Reaktion für das Wasser/Rutil-System untersucht werden. Die Photodesorption wurde dabei in den drei Koordinaten Z, θ und Y behandelt. Diese Wahl ermöglicht es, das Programm DYN5D ohne Anpassungen an ein dreiatomiges Molekül einzusetzen.[3] Die beiden übrigen bisher untersuchten Koordinaten R und γ wurden konstant auf die Werte 0.98 Å und 65.0° gesetzt.

Bevor das Potential aus dem Fit in die quantendynamischen Simulationen einfließen konnte, mussten allerdings einige Anpassungen durchgeführt werden, die insbesondere darauf abzielen, dass das Potential an den Rändern des Gitters ansteigt.

Für die Y-Koordinate wurde das Potential für $Y < -1.4\,\text{Å}$ sowie $Y > 1.4\,\text{Å}$ quadratisch ergänzt. Dazu wurde der Vorfaktor aus dem Wert für $Y = 0.0\,\text{Å}$ und dem jeweiligen Randwert berechnet. Die Parabel wurde entsprechend auf das Potential auf Rand verschoben und der Übergang durch eine Transferfunktion $f(y)$ vollzogen.

$$f(x) = \begin{cases} 1/\left(1+\exp\left(5\left(\frac{y}{\text{Å}}+1.4\right)\right)\right) & \text{für negative } y \\ 1/\left(1+\exp\left(5\left(\frac{y}{\text{Å}}-1.4\right)\right)\right) & \text{für positive } y \end{cases} \tag{4.45}$$

In der Desorptionskoordinate Z zeigte sich, dass der Wechsel auf das asymptotische Gitter nicht problemlos möglich ist. Hierbei blieb die Norm oftmals nicht erhalten. Als Ursache konnte ausgemacht werden, dass das Potential für große Z leicht gewellt war, was seine Ursache in der dünnen Datenlage beim Fitten hatte. Hier wurde daher künstlich erzwungen, dass das Potential streng gegen Null läuft. Der Gitterwechsel wurde bei 8.2 Å vollzogen, das Potential daher bereits ab $z = 5.0\,\text{Å}$ mit folgender Funktion multipliziert:

$$V_{\text{neu}}(z) = V(z) \cdot f(z) + (1 - f(z)) \cdot V(z)g(z) \tag{4.46}$$

[3] Nur die (triviale) Änderung der reduzierten Masse war notwendig.

mit

$$g(z) = \exp\left(-0.8\left(\frac{z}{\text{Å}} - 5\right)\right) \tag{4.47}$$

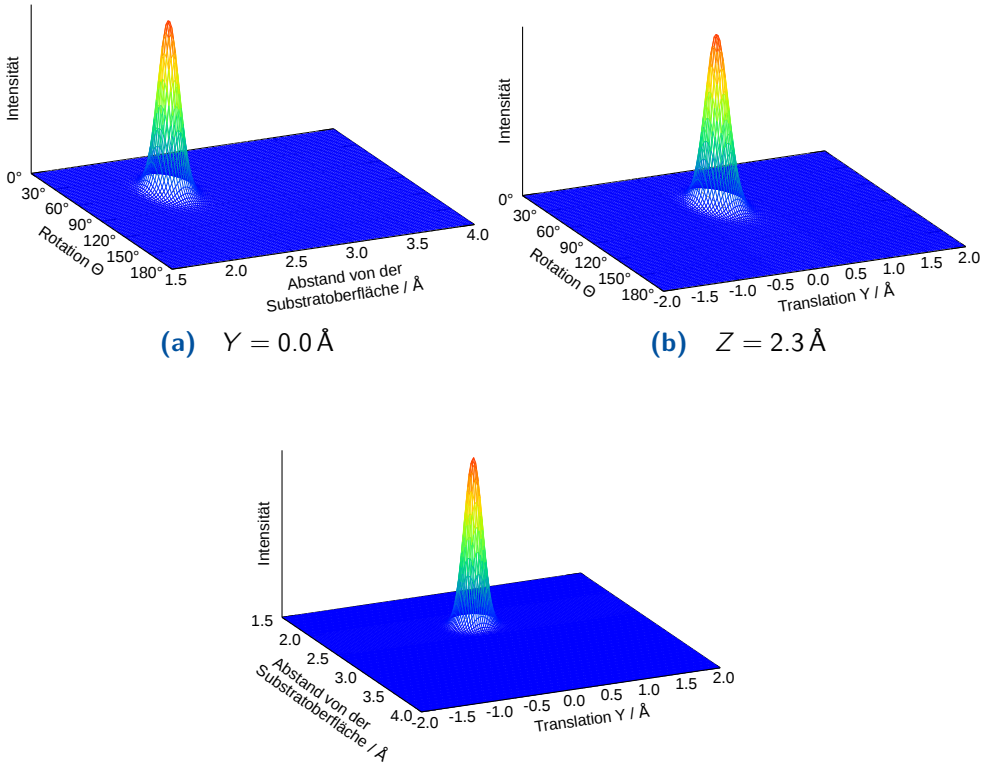
$$f(z) = \left(1 + \exp\left(0.8\left(\frac{z}{\text{Å}} - 5\right)\right)\right)^{-1} \tag{4.48}$$

Der erste Term beschreibt eine exponentielle Dämpfung, der zweite glättet als Transferfunktion den Übergang zum restlichen Potential. Durch die geringe Steigung wird der Wechsel sehr langsam vollzogen und kann daher bereits bei dem geringen Abstand beginnen. Mit dieser Anpassung traten keine Probleme mehr bezüglich der Norm auf. Es musste dabei aber darauf geachtet werden, dass der Zeitschritt der Propagation nicht zu groß gewählt wird. Sowohl der Split- als auch der Chebychev-Propagator führen andernfalls zu inkonsistenten Ergebnissen. Ursache ist nicht die Genauigkeit des Split-Propagators, sondern die hohe Geschwindigkeit des Wellenpakets. Wird der Zeitschritt zu groß gewählt, findet kein kontinuierlicher Transfer auf das Analysegitter statt, da das Paket in einem Zeitschritt den Bereich der Transferfunktion passiert. Alle Parameter der Simulation sind in Anhang B.1 aufgeführt.

4.2.1 Bestimmung der Eigenzustände

Durch die Propagation in imaginärer Zeit konnten die Eigenzustände des Systems ermittelt werden, wobei eine Propagationsdauer von 240 fs bis zur Konvergenz der Energie vollkommen ausreichend war. Ausgegangen wurde von einem gaußförmigen Wellenpaket, das in der Nähe des Minimums der Potentialfläche lokalisiert war. Da es sich bei den erzeugten Zuständen um die rovibronischen Eigenzustände handelt, wird gleichzeitig eine um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Adsorptionsenergie erhalten. Diese beträgt für die molekulare Adsorption im elektronischen Grundzustand 2.1 eV und liegt damit nur um 0.15 eV höher als ohne die Korrektur.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Wellenpakets ist in den Abbildung 4.2 für die drei Schnitte gezeigt. Dabei wurde die dritte Koordinate jeweils auf dem zur maximalen Dichte gehörenden Wert gesetzt.



(a) $Y = 0.0\,\text{Å}$ **(b)** $Z = 2.3\,\text{Å}$

(c) $\theta = 58°$

Abbildung 4.2 – Startwellenpaket der Photodesorption als Funktion der Koordinaten θ, Y und Z.

Die Erwartungswerte lauten: $\langle\theta\rangle = 57.3°, \langle Y\rangle = 0.0\,\text{Å}, \langle Z\rangle = 2.3\,\text{Å}$. Das Wellenpaket ist in allen drei betrachteten Dimensionen nur von geringer Ausdehnung. Seine Gestalt kann dabei durchaus als gaußförmig beschrieben werden. Das Maximum liegt sehr dicht beim Minimum der Potentialfläche. Lediglich der Abstand von der Oberfläche ist etwas größer, was eine Folge der Nullpunktschwingungskorrektur ist.

4.2.2 Propagation im elektronisch angeregten Zustand

Die Potentialflächen am Franck-Condon-Punkt sind in den Abbildungen 3.32 und 3.33 vorgestellt und anschließend besprochen worden. Wesentliches Merkmal war eine starke Repulsion entlang der Desorptionskoordinate Z mit einem zweiten, schwächeren Gradienten zu positiven und negativen Translationen Y. Dadurch ist kein Minimum mehr vorhanden. Diese Charakteristik lässt nun

vermuten, dass nach elektronischer Anregung eine rasche Desorption eintritt und hohe Desorptionswahrscheinlichkeiten erzielt werden können.

Beginnen soll die Diskussion der Dynamik im angeregten Zustand daher mit der Präsentation der Erwartungswerte in Abhängigkeit von der Residenzlebensdauer. Insgesamt wurde die Wellenfunktion für 240 fs propagiert. Dabei findet bereits eine Desorption statt, so dass ab etwa 120 fs die Norm merklich abnimmt. Aus diesem Grunde sind die Erwartungswerte nur bis zu dieser Propagationszeit gezeigt. Bei längeren Propagationsdauern ist auf diesem Gitter numerisches Rauschen bestimmend.

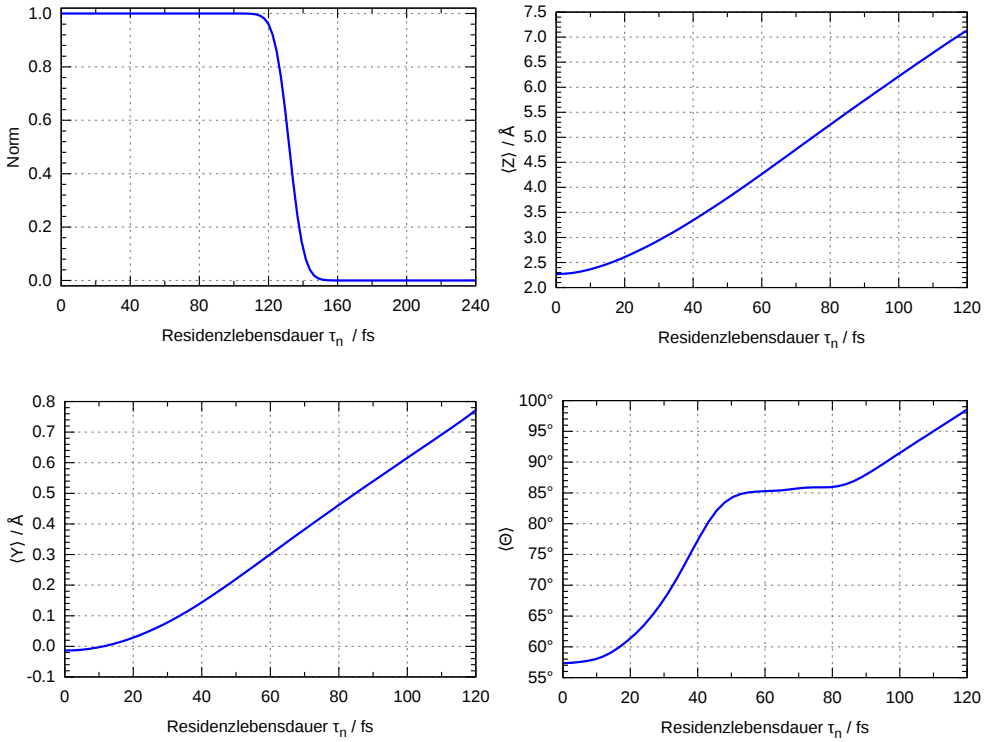


Abbildung 4.3 – Abhängigkeit der Norm und der Erwartungswerte $\langle Z \rangle$, $\langle Y \rangle$ und $\langle \theta \rangle$ von der Residenzlebensdauer.

Abbildung 4.3 zeigt neben der Desorptionswahrscheinlichkeit (also der Norm) die Erwartungswerte der drei übrigen Koordinaten. Wie bereits aus der Topologie der Potentialfläche zu vermuten war, steigt der Abstand Z von der Substratoberfläche rasch an. Diese Bewegung ist mit einer Translation in positive y-Richtung gekoppelt. Dieser Verhalten ist aus zwei Gründen erstaunlich: Zum einen ist der Gradient am Franck-Condon-Punkt in dieser Translations-

koordinate zwar vorhanden, aber nicht stark ausgeprägt. Zum anderen sollte ein nahezu symmetrisches Verhalten zu erwarten sein, so dass die eindeutige Präferenz einer Richtung unerwartet stark ist. Tatsächlich kann diese Bewegung aber vor dem Hintergrund der Kopplung an die Winkelkoordinate θ verstanden werden. Abbildung 3.32 gibt diesen Zusammenhang wieder. Zwar ist diese Potentialfläche am Franck-Condon-Punkt mit $Z = 2.2\,\text{Å}$ berechnet worden, jedoch ist eine ähnliche Kopplung (mit schwächeren Gradienten) auch für größere Abstände vorzufinden. Die Kopplung wiederum kann auf das Koordinatensystem zurückgeführt werden. Dieser Aspekt ist anhand von Abbildung 3.27 bereits besprochen worden. Grundsätzlich werden Winkel $\theta > 58°$ wegen möglicher Wasserstoffbindungen begünstigt.

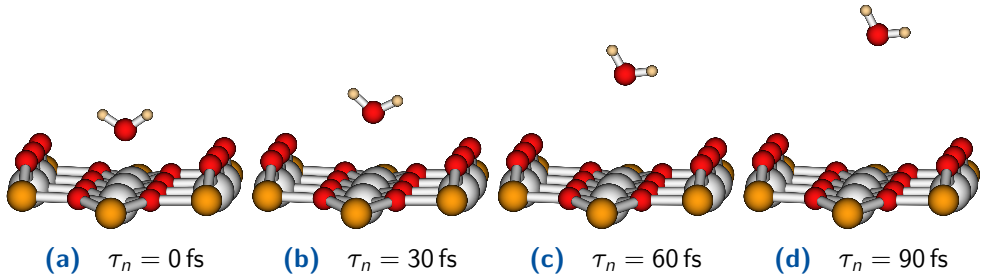


Abbildung 4.4 – Die Bewegung des Wassermoleküls basierend auf den Ortserwartungswerten für vier unterschiedliche Residenzlebensdauern.

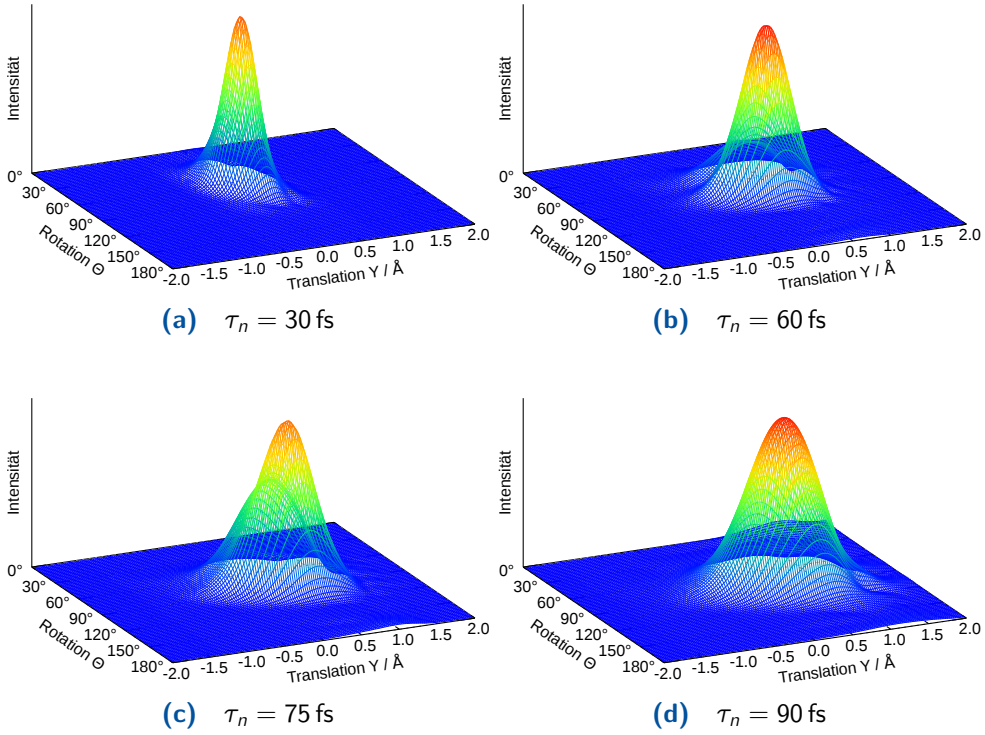
Für vier ausgewählte Residenzlebensdauern ist in Abbildung 4.4 die zu den Ortserwartungswerten gehörige Geometrie gezeigt. Es ist dabei zu beachten, dass der Erwartungswert nur einen Mittelwert darstellt; tatsächlich erfolgt die Beschreibung als ein räumlich ausgedehntes Wellenpaket. Aus der Abbildung wird sehr schön deutlich, dass die Translation in y-Richtung zwar auftritt, aber der Abstand zu den Brückensauerstoffatomen immer noch vergleichsweise groß ist. Sie liegen bei $Y = 3.3\,\text{Å}$. Warum der Erwartungswert $\langle\theta\rangle$ für zwischen 50 fs und 80 fs konstant bleibt, ist unbekannt.

Um die Kopplung der Freiheitsgrade genauer zu untersuchen, wurden für die ausgewählten Residenzlebensdauern zunächst für alle zweidimensionalen Schnitte (θ, Z) und (Y, Z) die räumliche Ausdehnung in der Desorptionskoordinate betrachtet. Es zeigte sich, dass in dieser Koordinate keine Aufspaltung auftritt und der Erwartungswert $\langle Z\rangle$ daher repräsentativ für das gesamte Wellenpaket ist. Dies wird auch durch den Vergleich aller Erwartungswerte mit dem zur maximalen Dichte gehörigen Wert offensichtlich (vgl. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 – Zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte $\langle\Omega\rangle$ und des Maximums der Dichte $\overline{\Omega}$.

τ_n / fs	$\langle\theta\rangle$	$\overline{\theta}$	$\langle Y\rangle$ /Å	$\overline{Y}$/Å	$\langle Z\rangle$ /Å	$\overline{Z}$/Å
30	67°	67°	0.07	0.06	2.90	2.90
60	85°	89°	0.30	0.31	4.26	4.26
75	86°	93°	0.40	0.41	4.86	4.87
90	88°	91°	0.53	0.54	5.68	5.66

In der folgenden Abbildungen 4.5 bis 4.7 ist nun die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets in Form einiger zweidimensionaler Schnitte gezeigt. Die dritte Koordinate wurde jeweils gemäß Tabelle 4.1 so gewählt, dass der Schnitt das Maximum des Wellenpakets beschreibt.

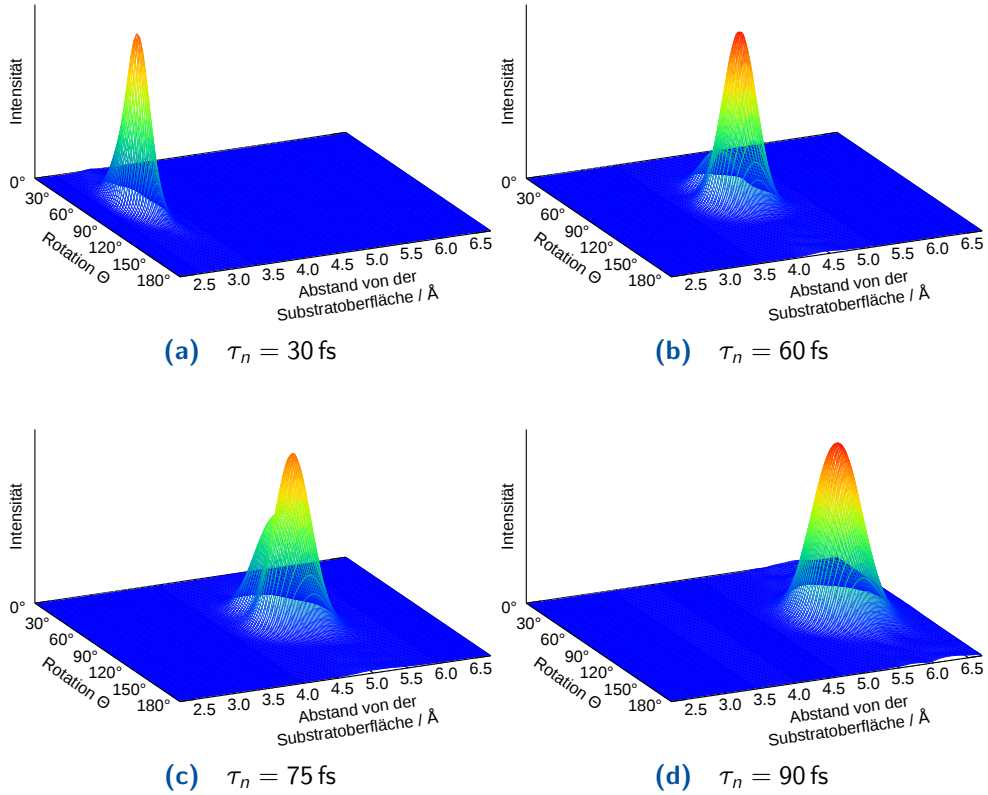


(a) $\tau_n = 30$ fs **(b)** $\tau_n = 60$ fs

(c) $\tau_n = 75$ fs **(d)** $\tau_n = 90$ fs

Abbildung 4.5 – Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand als Funktion von θ und Y. Gezeigt ist der Schnitt am jeweiligen Maximum des Wellenpakets in Z.

Das Wellenpaket erfährt im Verlauf der Propagation eine Verbreiterung in der Winkel- und in beiden Translationskoordinaten. Sowohl in der Darstellung als Funktion von θ und Y (Abbildung 4.5) als auch als Funktion von θ und Z



(a) $\tau_n = 30\,\text{fs}$ **(b)** $\tau_n = 60\,\text{fs}$

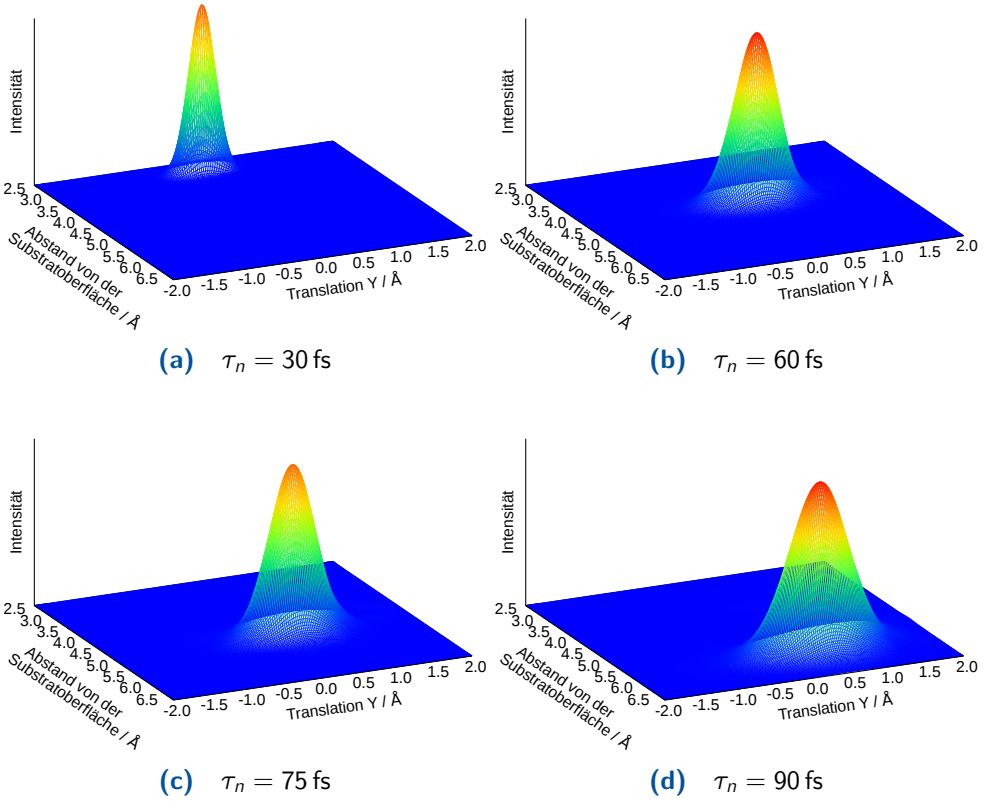
(c) $\tau_n = 75\,\text{fs}$ **(d)** $\tau_n = 90\,\text{fs}$

Abbildung 4.6 – Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand als Funktion von θ und Z. Gezeigt ist der Schnitt am jeweiligen Maximum des Wellenpakets in Y.

(Abbildung 4.7) wird eine kleine Aufspaltung im Winkel deutlich. Interessanterweise verschwindet dieses Charakteristikum im Verlauf der Propagation wieder wie am Zeitschritt $\tau_n = 90\,\text{fs}$ ersichtlich ist. Der konstante Erwartungswert von $\langle\theta\rangle$ aus Abbildung 4.3 ist auch in der Darstellung des Wellenpakets präsent. So bewegt sich das Wellenpaket im Winkel θ zwischen den beiden gezeigten Momentaufnahmen für $\tau_n = 60\,\text{fs}$ und $75\,\text{fs}$ kaum weiter.

Des Weiteren zeigen die Abbildungen sofort, dass der steigende Erwartungswert $\langle Y\rangle$ eine Folge der Verbreiterung ist, die nur einseitig in positive y-Richtung erfolgt.

Die stärkste Dynamik ist in der Desorptionskoordinate Z zu beobachten. Hier bewegt sich das Wellenpaket mit großer Geschwindigkeit von der Oberfläche weg. Auch nach $90\,\text{fs}$ zeichnet sich das Wellenpaket in dieser Koordinate



(a) $\tau_n = 30$ fs **(b)** $\tau_n = 60$ fs

(c) $\tau_n = 75$ fs **(d)** $\tau_n = 90$ fs

Abbildung 4.7 – Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand als Funktion von Z und Y. Gezeigt ist der Schnitt am jeweiligen Maximum des Wellenpakets in θ.

noch durch eine einfache Struktur aus und zeigte keine Aufspaltung. Dieses Verhalten ist vermutlich auf den dominanten Gradienten in z-Richtung zurückzuführen. Dieser wird besonders offensichtlich, wenn die kinetische Energie des Wellenpakets analysiert wird.

In Abbildung 4.8 sind die beiden Translationsbeiträge, die Rotationsenergie sowie die gesamte kinetische Energie während der Propagation im elektronisch angeregten Zustand wiedergegeben. Die Summe resultiert im Wesentlichen aus der Translation in z-Richtung. Die Translation in die zweite Richtung sowie die Rotation sind um den Faktor 20 kleiner und tragen damit kaum zur Energie bei. Nach einem Maximum bei etwa 70 fs nimmt die kinetische Energie wieder leicht ab und konvergiert gegen einen Wert von 2 eV. Offensichtlich befindet sich das Wellenpaket dann bereits im asymptotischen Bereich der Potentialfläche, wo

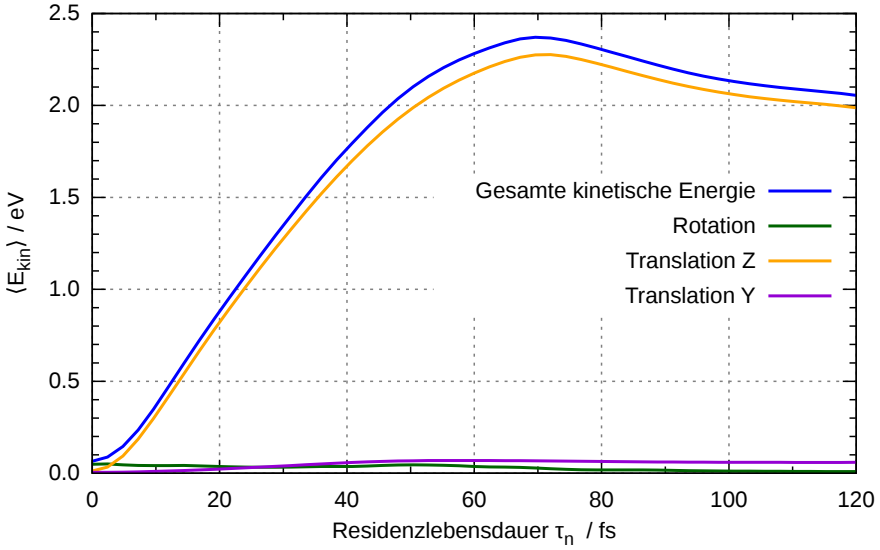


Abbildung 4.8 – Erwartungswerte der einzelnen Beiträge zur kinetischen Energie während der Propagation im angeregten Zustand.

der beschleunigende Gradient verschwindet. Im Vergleich zu anderen Systemen wie z. B. CO auf Rutil ist die kinetische Energie etwa doppelt so groß.

In Verbindung mit Abbildung 4.3 geben die Darstellungen des Wellenpakets einen sehr guten Eindruck von der Dynamik im elektronisch angeregten Zustand. Die kompakte Struktur des Wellenpakets lässt es zu, dass Abbildung 4.4 eine realistische Darstellung ist, wie das Molekül von der Oberfläche desorbiert.

4.2.3 Desorptionsdynamik

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich im Wesentlichen auf die Dynamik im elektronisch angeregten Zustand. Da aber die Lebensdauer dieses Zustandes begrenzt ist, setzt sich die Dynamik im Allgemeinen im Grundzustand fort. Nach Gadzuk ist für Observablen daher die exponentielle Mittelung durchzuführen. Zu Beginn dieses Kapitels ist mit Gleichung 4.43 die Gadzuk-Summe eingeführt worden, über die die Erwartungswerte der quantendynamischen Simulationen zugänglich sind. Die Anzahl der Summanden ist dabei *a priori* unbekannt. Es ist daher zu prüfen, wann eine Konvergenz der Gadzuk-Summe erreicht wird. Als Kriterium dient im Folgenden die Desorptionswahrscheinlichkeit gemäß Gleichung 4.44. Jede der Quantentrajektorien

wurde dabei im Grundzustand für 3.6 ps propagiert, so dass eine Konvergenz der jeweiligen Norm auftrat. Für drei unterschiedliche Resonanzlebensdauern τ ist diese Wahrscheinlichkeit in Abbildung 4.9 als Funktion der Anzahl der Quantentrajektorien bzw. als Funktion der Residenzlebensdauer dargestellt. Der Abstand zwischen den einzelnen Trajektorien betrug 2.4 fs.

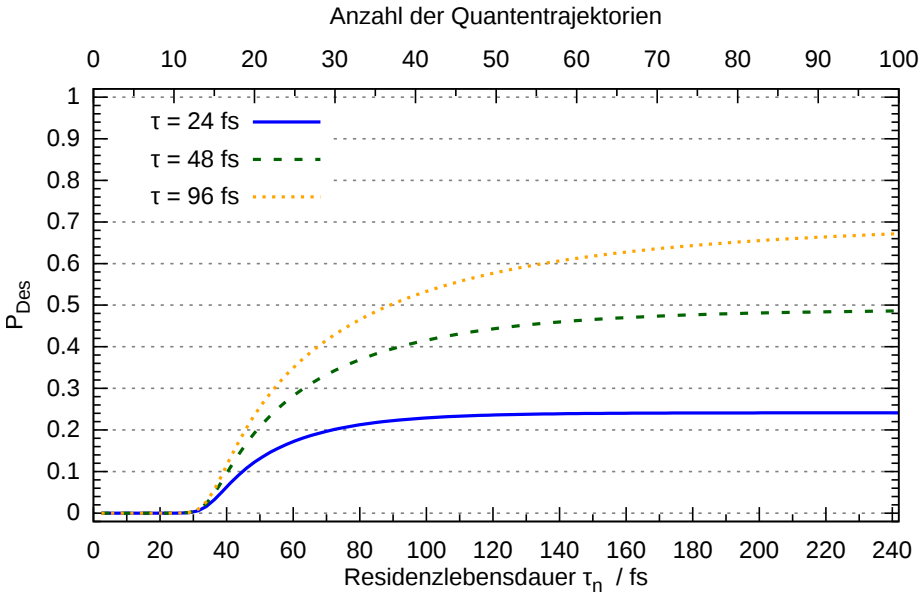


Abbildung 4.9 – Gadzuk-gemittelte Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Anzahl der Quantentrajektorien.

Eine Anzahl an 100 Trajektorien ist – wie die Abbildung zeigt – selbst bei großen Resonanzlebensdauern τ vollkommen ausreichend, um die Konvergenz der Summe zu gewährleisten. Für kleinere Resonanzlebensdauern ist damit die Konvergenz immer gesichert. Die erhaltene Desorptionswahrscheinlichkeit ist allerdings stark von der Resonanzlebensdauer abhängig.

Nun ist die Resonanzlebensdauer ein Parameter, der theoretisch nur schwer zugänglich ist. Im Allgemeinen wird daher so verfahren, dass hierbei auf experimentelle Desorptionswahrscheinlichkeiten zurückgegriffen wird. Anschließend kann nun eine Resonanzlebensdauer gewählt werden, die die experimentellen Daten reproduziert. Diese Dauer kann dann für die Berechnung der übrigen Erwartungswerte herangezogen werden. Leider existieren für Wasser auf Rutil keine experimentellen Desorptionswahrscheinlichkeiten. Insbesondere müsste diesen auch der gleiche elektronische Zustand zugrunde liegen. Um einen Idee

vom Einfluss der Lebensdauer zu erhalten, ist die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Resonanzlebensdauer in Abbildung 4.10 gezeigt.

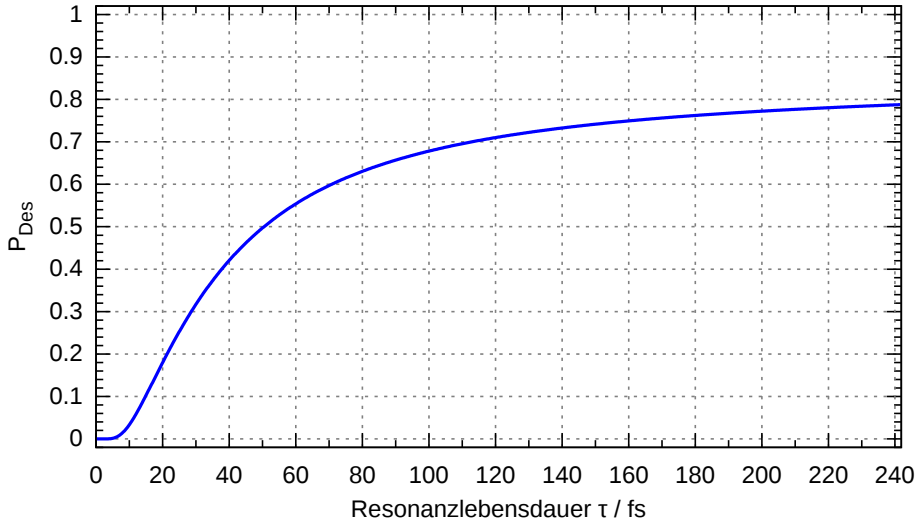


Abbildung 4.10 – Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Resonanzlebensdauer.

Wie Abbildung 4.9 bereits nahe legte, ist die Desorptionswahrscheinlichkeit stark von der Resonanzlebensdauer abhängig. Ab etwa 10 fs setzt dabei der Prozess ein. Charakteristisch für das vorliegende System ist, wie schnell bereits hohe Desorptionswahrscheinlichkeiten erreicht werden. Bereits eine Lebensdauer von 15 fs ist ausreichend um 10 % der Moleküle desorbieren zu lassen. Dies ist natürlich eine Folge der hohen kinetischen Energie, die aufgrund des Gradienten in der Desorptionskoordinate entsteht. Eine Konsequenz war, dass Desorption bei Residenzlebensdauern größer 120 fs bereits im angeregten Zustand beobachtet werden kann. Es ist zum Verständnis der Photodesorption hilfreich, für jede Quantentrajektorie die nicht-gemittelte Desorptionswahrscheinlichkeit sowohl am Ende der Propagation im elektronisch angeregten Zustand als auch am Ende der anschließenden Propagation im Grundzustand zu betrachten. Dies ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Es können hier drei unterschiedliche Zeitfenster ausgemacht werden. Für kleine Residenzlebensdauern bis etwa $\tau_n = 30$ fs tritt keine Desorption auf. Das Wellenpaket erreicht hierbei noch nicht das asymptotische Gitter. Im Bereich bis 130 fs findet keine Desorption im angeregten Zustand statt. Die dort gewonnene kinetische Energie reicht aber aus, dass im Grundzustand die Anziehung an die Oberfläche überwunden werden kann. Beispielsweise desorbiert etwa die

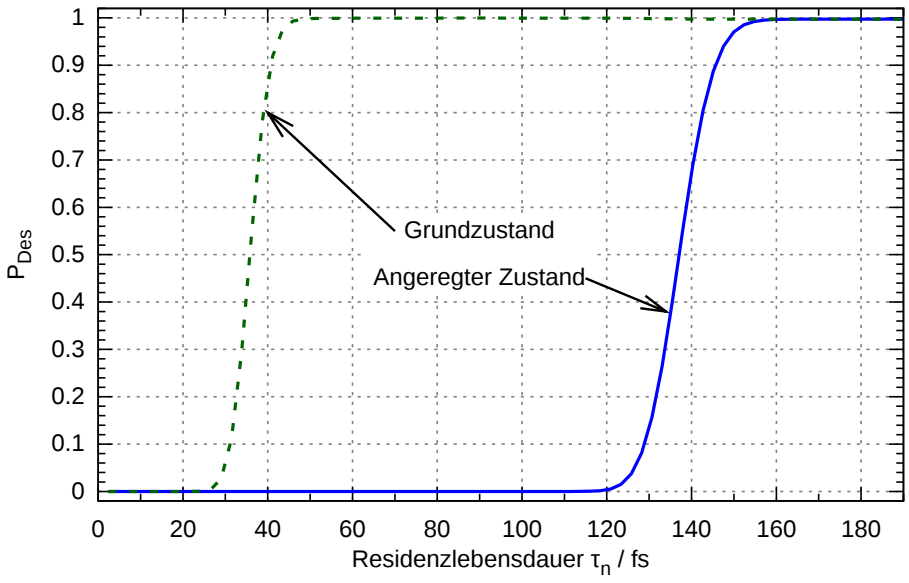


Abbildung 4.11 – Desorptionswahrscheinlichkeit am Ende der Propgation im angeregten Zustand und am Ende der anschließenden Propagation im elektronischen Grundzustand.

Hälfte, wenn die Propagation für 35 fs im angeregten Zustand erfolgt ist. Für Residenzlebensdauern, die größer als 130 fs sind, tritt eine Desorption bereits im angeregten Zustand auf. Dieser Prozess ist vollständig nach 150 fs. Das Auftreten der Desorption bei 30 fs korreliert dabei mit den Resonanzlebensdauern, ab denen auch nach der Gadzuk-Mittelung eine signifikante Desorption zu erwarten ist. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Desorption immer erst nach der Relaxation in den elektronischen Grundzustand abgeschlossen ist. Die Residenzlebensdauern, die bereits eine Desorption im angeregten Zustand zulassen, sind sehr groß und werden praktisch nicht erreicht werden.

Diese Analyse zeigt unmittelbar, dass der Desorption, obgleich sie in mehr als einer Koordinate stattfindet, ein MGR-Mechanismus zugrunde liegt. Dieses Ergebnis mag zwar simpel erscheinen, jedoch ist diese Erkenntnis ohne die quantendynamischen Studien kaum sicher nachzuweisen. In anderen dreidimensionalen Studien (z. B. CO auf TiO_2 [7]) lag eine komplizierte Kopplung der Freiheitsgrade vor, so dass sowohl der MGR- als auch der Antoniewicz-Mechanismus realisiert werden konnten.

4.2.4 Translations- und Rotationsdynamik

Die Desorptionswahrscheinlichkeit ist eine der Observablen, die experimentell zugänglich sind. Eine weitere Messgröße ist die Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle. Mit großem Aufwand ist es überdies möglich, die Kopplung von Translation und Rotation genauer zu untersuchen. Beide Aspekte sollen nun anhand der quantendynamischen Simulationen vorhergesagt werden.

Erneut dient dabei die Gadzuk-Summe als Zugang zu Observablen, die mit dem Experiment vergleichbar sind. Es ist dabei zu beachten, dass die Besetzung der Rotationsniveaus für jede Residenzlebensdauer unterschiedlich ist. Daher wirken sich verschiedene Resonanzlebensdauern auch auf die gemittelte Besetzung dieser Niveaus aus. Abbildung 4.12 zeigt für drei ausgewählte Residenzlebensdauern die Besetzung der Rotationsniveaus. Für die erste Zeit von $\tau_n = 36\,\mathrm{fs}$ beginnt die Desorption gerade einzusetzen. Die beiden übrigen Residenzlebensdauern beschreiben Trajektorien, die zur vollständigen Desorption führen.

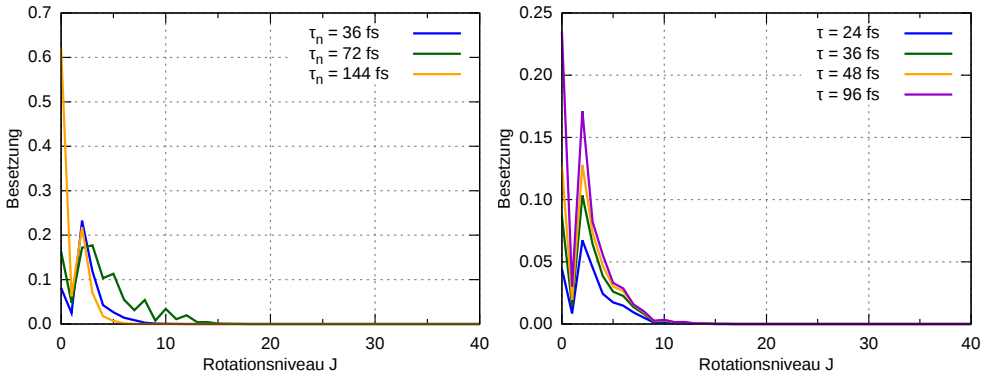


Abbildung 4.12 – Besetzung der Rotationsniveaus am Ende der Propagation für verschiedene Residenzlebensdauern τ_n (links) und gemittelt mit unterschiedlichen Resonanzlebensdauern τ (rechts).

Die Analyse offenbart, dass nur sehr wenige Rotationsniveaus signifikant besetzt sind. Diese zeigen auch an, dass nur die untersten Niveaus bis etwa $J = 15$ überhaupt populiert werden.[4] Auffällig ist, dass das Niveau $J = 2$ immer sehr stark besetzt ist. Besonders im Zeitraum von $\tau_n = 28\,\mathrm{fs}$ bis $45\,\mathrm{fs}$, also für die Trajektorien, bei denen nur ein Teil desorbiert, ist der Großteil der Moleküle

[4] Wegen der 80 Gitterpunkte kann bis zum 80. Niveau die Besetzung berechnet werden. In Abbildung 4.12 ist dies für die höheren Niveaus nicht gezeigt, da diese nicht besetzt werden.

in diesem Zustand. Die Population des Grundzustandes ist für kleine Residenzlebensdauern gering, wird aber für lange Propagationszeiten dominierend. Ein weiteres Charakteristikum ist, dass der erste angeregte Zustand $J = 1$ immer wesentlich geringer besetzt ist als die beiden benachbarten. Die Verteilung für $\tau_n = 72\,\mathrm{fs}$ ist breiter als für die übrigen Residenzlebensdauern. Im Verlauf der weiteren Propagation nimmt die Besetzung der höheren J weiter ab. Wird dieser Prozess genauer untersucht, tritt auch hier das Phänomen auf, dass die Zustände mit geradem J stärker besetzt sind als die übrigen. Offensichtlich bedingt die Entwicklung des Wellenpakets nach Zustandswechsel in die zugehörigen Eigenfunktionen, dass jeder zweiten Funktion ein besonderes Gewicht beikommt.

Die Anwendung der Gadzuk-Mittelung führt je nach eingesetzter Resonanzlebensdauer zu unterschiedlichen Populationen, wie im rechten Teil von Abbildung 4.12 gezeigt ist. Je höher dieser Parameter ist und je höher daher das Gewicht der späteren Trajektorien, desto stärker ist der Rotationsgrundzustand besetzt. Auch die höheren Niveaus ab $J = 5$ werden nun stärker populiert. Wird die Resonanzlebensdauer über den Wert von 96 fs erhöht, nimmt dieser Anteil wieder ab. Dies kann bereits aus dem linken Teil der Abbildung geschlossen werden, die für sehr lange Residenzlebensdauern eine Beschränkung auf wenige Niveaus vorhersagt.

Die hier präsentierte Abhängigkeit der Besetzung der Rotationsniveaus legt die Schluss nahe, dass eine rotatorische Anregung nur in begrenztem Maße eintritt. Dies ist bereits in Abbildung 4.8 in der geringen Rotationsenergie zum Ausdruck gekommen und offensichtlich eine Folge des schwachen Gradienten im Winkel θ.

Die folgende Diskussion der Desorptionsgeschwindigkeit soll sich nun auf wenige wichtige Rotationsniveaus beschränken. Die Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen die unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen für die ersten acht Rotationsniveaus. Da die einzelnen Verteilungen nicht normiert sind, spiegelt die Intensität zugleich die Besetzung der Rotationsniveaus wider.

Eine generelle Eigenschaft für alle Rotationsniveaus, die auch von der Resonanzlebensdauer unabhängig ist, bildet das Maximum bei etwa 4500 m/s. Dies ist zugleich die höchste auftretende Geschwindigkeit. Abhängig vom Rotations-

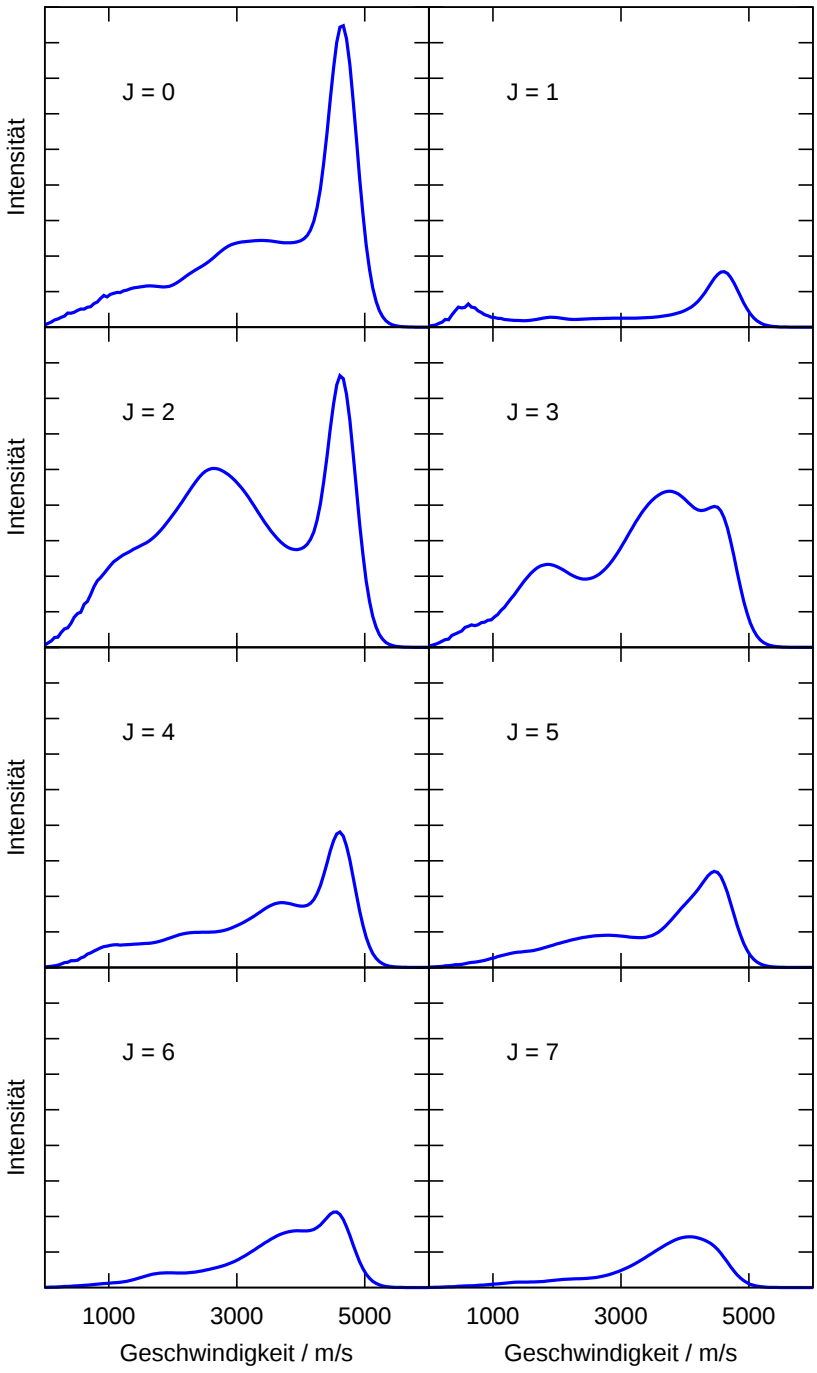


Abbildung 4.13 – Geschwindigkeitsverteilung für eine Resonanzlebensdauer von 24 fs. Die Intensität spiegelt zugleich die Besetzung der Niveaus wider.

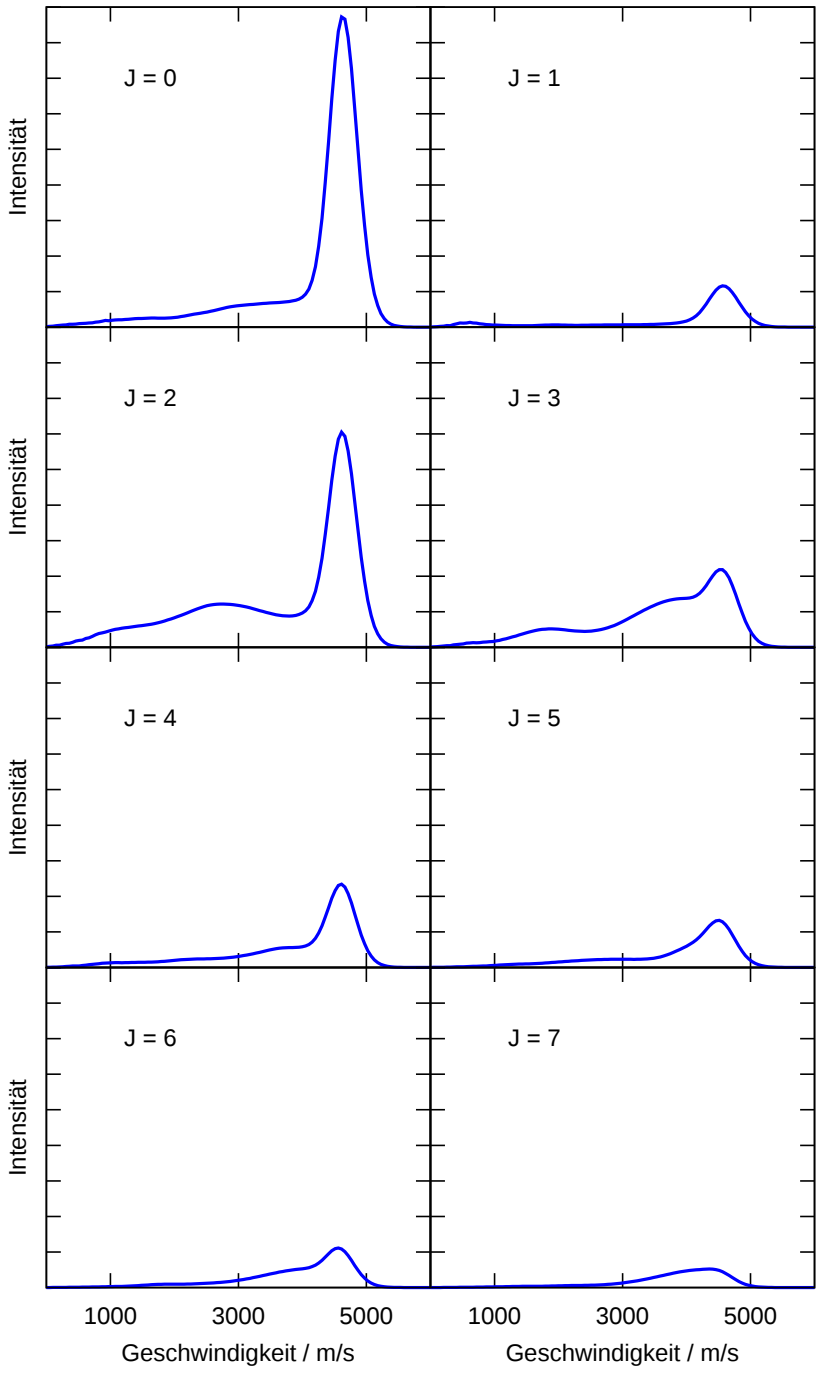


Abbildung 4.14 – Geschwindigkeitsverteilung für eine Resonanzlebensdauer von 48 fs. Die Intensität spiegelt zugleich die Besetzung der Niveaus wider.

niveau treten auch niedrigere Geschwindigkeiten auf, wobei teilweise durchaus eine zweite herausragende Geschwindigkeit zu verzeichnen ist. Dies trifft bei einer Resonanzlebensdauer von 24 fs für die Niveaus $J = 2$ und 3 zu, die hier bei 2600 m/s bzw. 1800 m/s je ein weiteres Maximum zeigen.

Der Wechsel zu einer höheren Resonanzlebensdauer von 48 fs verschiebt die Lage des Maximums bei 4500 m/s nicht. Allerdings wird die Struktur bei niedrigeren Geschwindigkeiten stark gedämpft. Hervorzuheben ist, dass gerade im rovibronischen Grundzustand, der nun durch die hohe Besetzung entscheidend wird, kaum niedrige Geschwindigkeiten auftreten und dieser durch eine monomodale Verteilung gekennzeichnet ist. Eine weitere Erhöhung der Resonanzlebensdauer (nicht gezeigt) verstärkt diese Entwicklung. Neben dem Grundzustand wird auch der zweite angeregte Zustand, der vergleichsweise stark besetzt ist, in seiner Geschwindigkeitsverteilung monomodal.

Wesentlich breiter ist die Verteilung hingegen bei niedrigeren Resonanzlebensdauern, wo eine Verschiebung zu niedrigeren Geschwindigkeiten zu beobachten ist. Ursache dafür ist, dass mehr kinetische Energie, die im elektronisch angeregten Zustand gewonnen worden ist, zur Überwindung der attraktiven Wechselwirkungen im Grundzustand benötigt wird, da früher in diesen Zustand zurückgekehrt wird. Die verbleibende kinetische Energie lässt dann nur niedrige Geschwindigkeiten zu. Es ist aber hierbei anzumerken, dass gemäß Abbildung 4.10 die Desorptionsrate vergleichsweise gering ist. Aus diesem Grunde sind derartige Resonanzlebensdauern hier ebenfalls nicht gezeigt.

Abschließend soll nun die Geschwindigkeitsverteilung präsentiert werden, die resultiert, wenn auch über die Rotationszustände gemittelt wird. Im Experiment entspricht dies einer einfacheren Anordnung, in der eine Auflösung der einzelnen Rotationszustände nicht erfolgt.

Die Mittelung spiegelt nun das wider, was aus der Betrachtung der ersten Rotationsniveaus bereits zu vermuten war. Wesentliches Element ist die dominierende Geschwindigkeit um 4500 m/s. Sofern eine signifikante Desorption eintritt, d. h. ab einer Resonanzlebensdauer von 24 fs, verschiebt sich dieses Maximum nicht. Vielmehr nimmt mit einem höheren Wert der Resonanzlebensdauer die langsame Komponente ab und es tritt nur ein Desorptionskanal auf. Lediglich für die sehr kurze Resonanzlebensdauer von 12 fs erstreckt sich

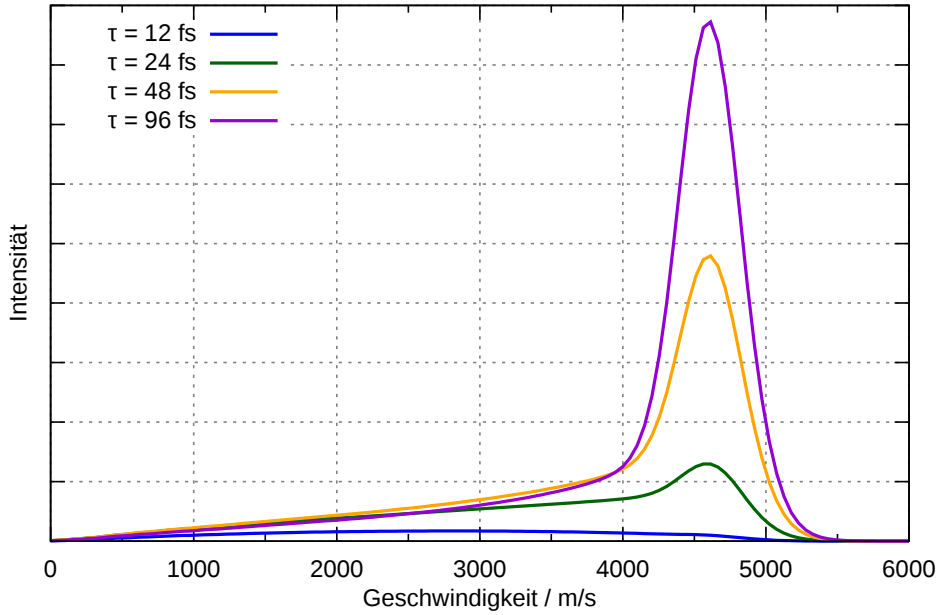


Abbildung 4.15 – Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle gemittelt über alle Rotationsniveaus für unterschiedliche Resonanzlebensdauern.

die Verteilung uniform über einen Bereich bis knapp 5000 m/s. Diese Ergebnisse bestätigen auch die bisherigen Studien, nach denen der Einfluss der semi-empirischen Resonanzlebensdauer auf die Geschwindigkeitsverteilungen vergleichsweise gering ist.

Die Ergebnisse zur Photodesorption von Wasser von der Rutil(110)-Oberfläche lassen sich daher einfach zusammenfassen: Der Photodesorption aus dem betrachteten elektronisch angeregten Zustand liegt ein einfacher MGR-Mechanismus zugrunde. Der repulsive Charakter dieses Zustandes lässt das Wellenpaket bereits nach 130 fs das asymptotische Gitter erreichen, jedoch ist bereits eine Dauer von 35 fs ausreichend, um zur Desorption zu führen, da durch die gewonnene kinetische Energie auch eine Desorption aus dem Grundzustand möglich ist. Das Wellenpaket bleibt im Verlauf relativ kompakt und weitet sich kaum auf. Dies resultiert schließlich auch in einer Geschwindigkeitsverteilung, die durch eine schnelle Komponente bei 4500 m/s dominiert wird. Der Einfluss der Rotation ist sehr gering, was sich in der niedrigen Besetzung angeregter Zustände und der geringen Rotationsenergie äußert.

4.3 Photodissoziation

Im vorherigen Kapitel sind die Ergebnisse zur Photodesorption von Wasser von der Rutil-Oberfläche vorgestellt worden. Der Photodesorptionsprozess stellt eine der einfachsten Photoreaktionen dar. Auch war die Simulation des Prozesses problemlos möglich, da keine Anpassungen am Programm DYN5D durchzuführen waren. Dies liegt in der Wahl der betrachteten Freiheitsgrade, die den Hamilton-Operator (Gleichung 4.14) so vereinfachten, dass er dem eines zweiatomigen Moleküls auf einer Oberfläche entsprach. Indem der Abstand R nicht verändert wurde, entfiel auch der Radialteil (Gleichung 4.17) und überdies wurde der Vorfaktor $(2mR^2)^{-1}$ im rotatorischen Teil konstant. Es ist nicht geklärt, wie die Implementierung in das Programm ohne diese Vereinfachungen vorzunehmen ist. Eventuell kann hier eine Hankel-Transformation genutzt werden. [193]

Unter allen im quantenchemischen Teil dieser Arbeit betrachteten Koordinaten stellt aber die Koordinate R sicherlich eine der spannendsten dar, weil nur durch sie der Bindungsbruch beschrieben werden kann. Zur Lösung dieses Problems ist in Kapitel 3.11 ein kartesisches Koordinatensystem eingeführt worden, in dem sich nur ein Wasserstoffatom bewegt, während die OH-Gruppe starr auf der Oberfläche sitzt. Die so erhaltenen Potentialflächen sind bereits gezeigt worden. Es soll auf diesen Flächen die Dynamik der Kerne untersucht werden.

Auch hier war es trotz des guten Fits notwendig, das Potential leicht anzupassen. Im Wesentlichen wurde für $Y > 4.7\,\text{Å}$ das Potential zu den Rändern hin parabelförmig gesteigert, um ein Abfließen des Wellenpakets in einen Bereich über das Punktladungsfeld zu verhindern. Die übrigen Parameter der Simulation sind im Anhang B.2 zusammengestellt. Wie bereits dargelegt, wird in experimentellen Aufbauten das Elektron an eine Gegenelektrode abgeführt und dort zur Reduktion eingesetzt. Daher soll in den folgenden Simulationen nicht auf das Gadzuk-Verfahren zurückgegriffen werden, sondern die Propagation nur im angeregten Zustand erfolgen. Es ist dann davon auszugehen, dass sich innerhalb dieser Propagationsdauer Folgereaktionen anschließen, die bisher unbekannt sind, die aber zugleich eine Rückkehr in den elektronischen Grundzustand verhindern.

Durch Propagation in imaginärer Zeit konnte auch hier ein Startwellenpaket für das Wasserstoffatom generiert werden. Dieses ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Das Wellenpaket zeichnet sich durch seine enge Verteilung aus, deren Maximum genau über dem Minimum der Potentialfläche liegt.

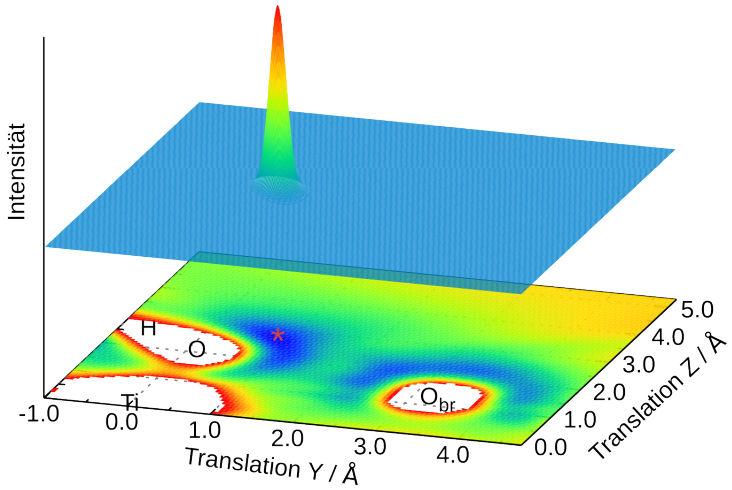


Abbildung 4.16 – Startwellenpaket der Photodissoziation für ein Wasserstoffatom. Gleichzeitig ist das Potential des elektronischen Grundzustandes gezeigt und mit ⋆ das Minimum markiert.

Ausgehend von diesem Wellenpaket kann nun die zeitliche Entwicklung nach der elektronischen Anregung untersucht werden. Die Propagation dieses Wellenpakets ist für einige Zeiten zwischen 7.2 fs und 168.0 fs in der folgenden Abbildung gezeigt. Zusätzlich ist auch immer, um die Bewegung besser nachvollziehen zu können, das Potential des angeregten Zustandes eingezeichnet.

Deutlich zu erkennen ist, wie das Wellenpaket sich in zwei Teile aufspaltet: Der eine Teil verharrt am Franck-Condon-Punkt, während der andere in das globale Minimum fließt. Diese Aufspaltung tritt nach etwa 14 fs auf. Anschließend nimmt der Anteil am globalen Minimum, d. h. die dissoziierte Spezies, weiter zu. Das Wellenpaket ist in diesem Minimum kaum lokalisiert, sondern zerfließt in diesem Minimum nahezu vollständig. Der Anteil am Franck-Condon-Punkt hingegen ist auch weiterhin stark lokalisiert. Im Verlauf der Propagation tritt gelegentlich eine Verbreiterung auf, die sich jedoch später wieder zurückbildet. Besonders markant für diese Dynamik ist aber, dass nicht das ganze Wellenpaket in das Minimum läuft, obwohl das lokale Minimum in der Nähe des Franck-Condon-Punktes nur durch eine sehr kleine Energiebarriere

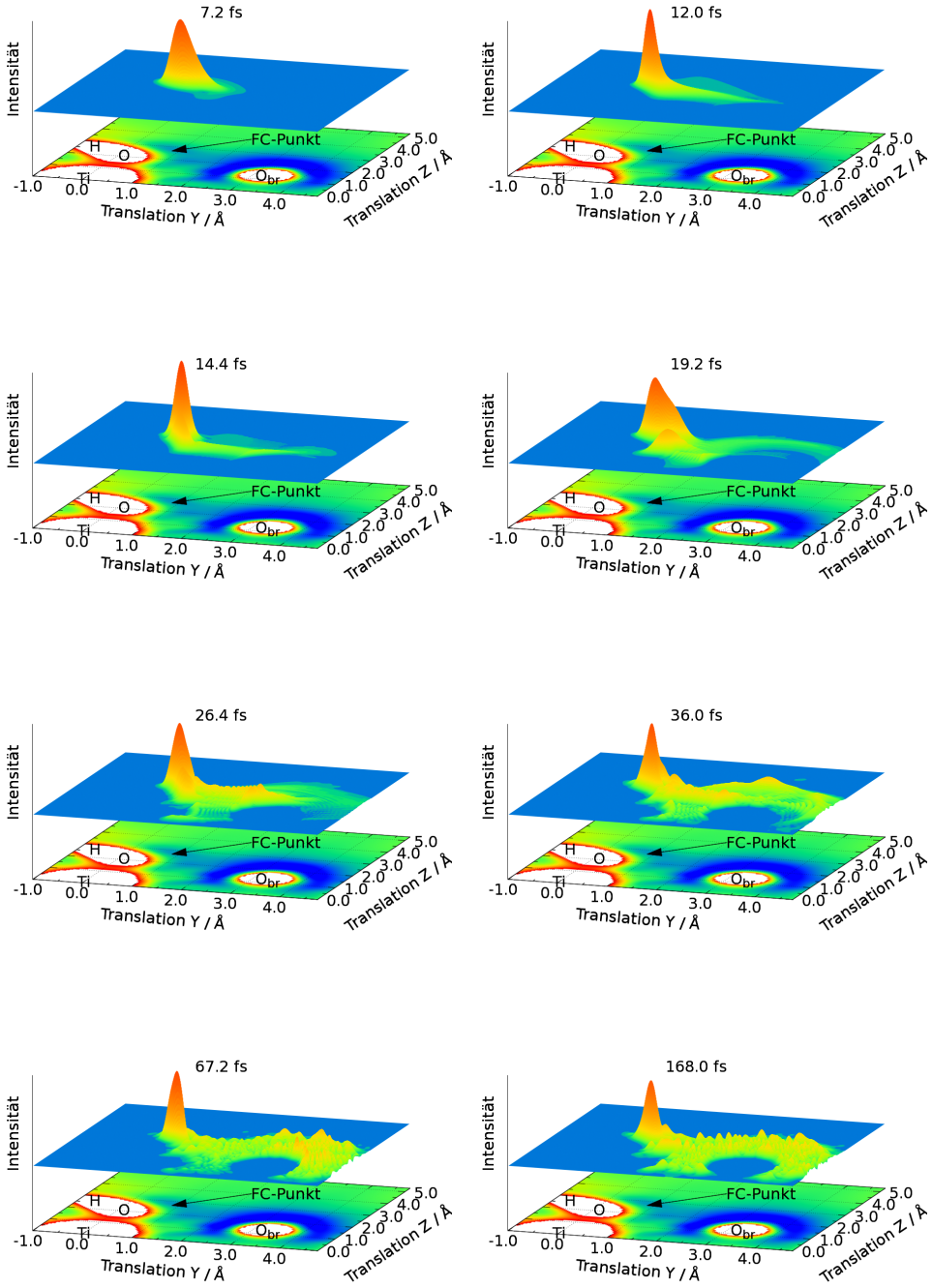


Abbildung 4.17 – Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im angeregten Zustand. Gezeigt ist zusätzlich das Potential dieses Zustandes.

von 0.3 eV begrenzt wird. Die Topologie der Potentialfläche in diesem Bereich ist stark vergrößert in Abbildung 3.37 auf Seite 120 bereits gezeigt worden. Dort wurde auch die Energiebarriere zu etwa 0.3 eV quantifiziert. Der Franck-Condon-Punkt liegt selbst auch noch mal 0.3 eV über diesem Minimum, so dass das Wellenpaket kinetische Energie gewinnen kann. Das globale Minimum liegt um 4.3 eV unter dem lokalen Minimum und dennoch findet keine vollständige Dissoziation statt. Dieses unerwartete Ergebnis, welches durchaus im Widerspruch zu thermodynamischen Überlegungen steht, ist ein erstaunliches Beispiel für den quantendynamischen Charakter der Reaktion.

Die Aufspaltung des Wellenpakets entzieht die Ortserwartungswerte $\langle Y \rangle$ und $\langle Z \rangle$ einer direkten Interpretation. Dennoch liefert deren Betrachtung einige Erkenntnisse. Daher sind beide Erwartungswerte in Abbildung 4.18 als Funktion der Propagationsdauer aufgetragen.

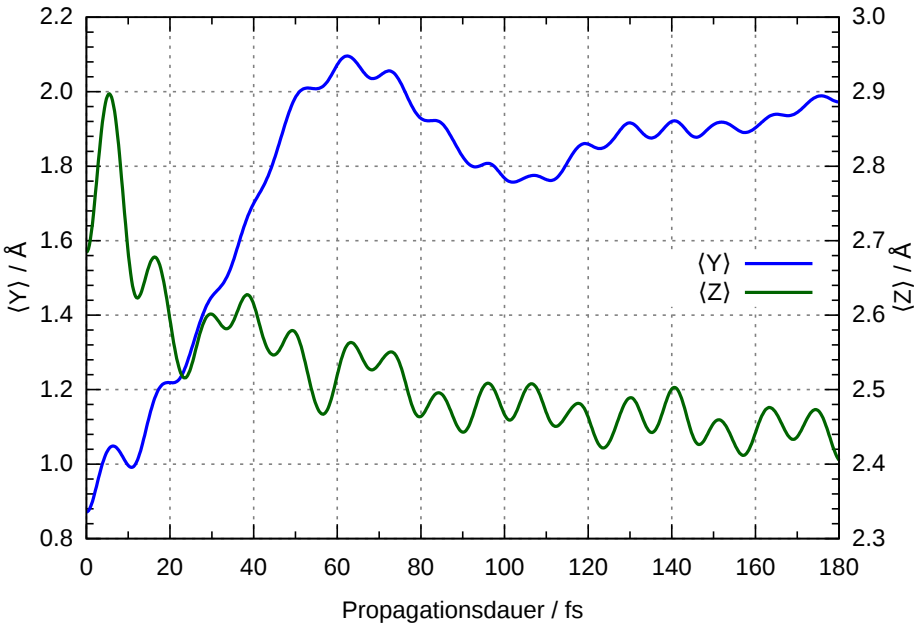


Abbildung 4.18 – Erwartungswerte $\langle Y \rangle$ und $\langle Z \rangle$ als Funktion der Propagationsdauer. Die Werte beziehen sich auf unterschiedliche Ordinatenachsen.

Bevor es zur Aufspaltung kommt, d. h. in den ersten 15 fs bewegt sich das Wellenpaket schnell zu größeren Abständen, wie am Anstieg von $\langle Z \rangle$ von 2.68 Å auf 2.90 Å gut zu erkennen ist. Diese Bewegung erfolgt also in das lokale Minimum in der Nähe des Franck-Condon-Punktes (vgl. hierzu Abbildung 3.37 auf Seite 120). Anschließend sinkt der Erwartungswert wieder, was auf die

teilweise Bewegung in das globale Minimum, welches bei kleineren Abständen lokalisiert ist, zurückgeführt werden kann. Auffällig im weiteren Verlauf sind die Oszillationen des Erwartungswertes. Dieses entspricht einem Hin- und Herfließen des Wellenpakets im globalen Minimum und auch der immer wieder auftretenden Verbreiterung des Anteils im lokalen Minimum. Der Erwartungswert $\langle Y \rangle$ steigt im Verlauf der Propagation stark an. Dies ist ohne Zweifel auf die Lage des globalen Minimums bei größeren Y-Werten zurückzuführen. Auch hier treten die besagten Oszillationen auf.

Die Form des Wellenpakets lässt eine Aussage zur Dissoziationswahrscheinlichkeit zunächst nicht zu. Im globalen Minimum ist das Betragsquadrat (die Intensität) grundsätzlich geringer als im lokalen Minimum, allerdings ist das Paket über einen größen Bereich delokalisiert. Um den Grad der Dissoziation zu quantifizieren, wurde daher ein einfaches Kriterium gewählt. Hierzu wurde der Anteil in einem Radius von 1.7 Å um das Brückensauerstoffatom als dissoziiert betrachtet.[5] Dieser Anteil ist aufgrund der Normierung der Wellenfunktion direkt als Dissoziationswahrscheinlichkeit interpretierbar. Diese Wahrscheinlichkeit als Funktion der Propagationsdauer im angeregten Zustand ist in folgender Abbildung 4.19 gezeigt.

Die Analyse offenbart, dass – wie aus der Betrachtung des Wellenpakets zu erkennen – nach etwa 10 fs erste Anteile den Bereich um das Brückensauerstoffatom erreichen. Nach weiteren 60 fs wird ein Wert von etwa 0.3 erreicht. Die Wahrscheinlichkeit steigt auch später nicht wesentlich weiter an, sondern oszilliert in der Nähe dieses Wertes. Der Großteil des Wellenpakets verharrt damit in der molekularen Adsorptionsform in der Nähe des Franck-Condon-Punktes.

4.3.1 Dynamik des ersten rovibronisch angeregten Zustandes

In Abbildung 4.19 ist nicht nur die Wahrscheinlichkeit für den rovibronischen Grundzustand, sondern auch für den ersten angeregten Zustand gezeigt. Dieser Zustand ist bisher nicht diskutiert worden. Er wird erhalten, wenn als Startwellenpaket der zweite Eigenzustand auf die Potentialfläche des elektronisch

[5] Der Abstand wurde so gewählt, dass die Grenze in der Nähe der Energiebarriere zwischen den beiden Minima verläuft.

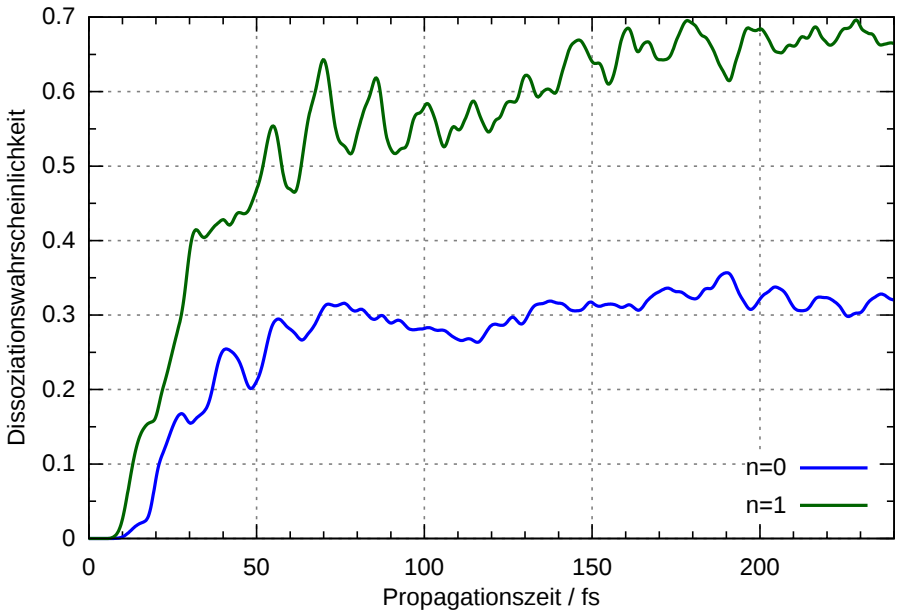


Abbildung 4.19 – Dissoziationswahrscheinlichkeit als Funktion der Propagationsdauer ausgehend vom rovibronischen Grundzustand ($n = 0$) und dem ersten angeregten Zustand ($n = 1$).

angeregten Zustandes transferiert wird. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit ist hier nun wesentlich größer. Insbesondere steigt der Wert schneller und steiler an. Nach etwa 150 fs scheint auch hier mit einer Wahrscheinlichkeit von 65 % Konvergenz erzielt zu sein.

Das zum rovibronisch angeregten Zustand gehörende Startwellenpaket ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Charakteristisch für dieses Wellenpaket ist, dass es deutlich in zwei klar abgegrenzte Pakete geteilt ist.

Bedingt durch das komplexere Startwellenpaket wird auch die Dynamik im angeregten Zustand schwieriger zu interpretieren. Hinzu kommt, dass es überdies über eine höhere Energie verfügt. Unmittelbar nach der Anregung in den elektronisch angeregten Zustand ist die Energie des Wellenpakets auf dieser Fläche um 0.17 eV höher als für den rovibronischen Grundzustand. Die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets ist aus Abbildung 4.21 ersichtlich.

Zunächst bewegt sich im Wesentlichen ein Teil des Wellenpakets vom Franck-Condon-Punkt weg. Er erreicht bereits nach 12 fs das globale Minimum. Wenig später fließt auch der zweite Teil in diesen Bereich ab, sodass bereits nach

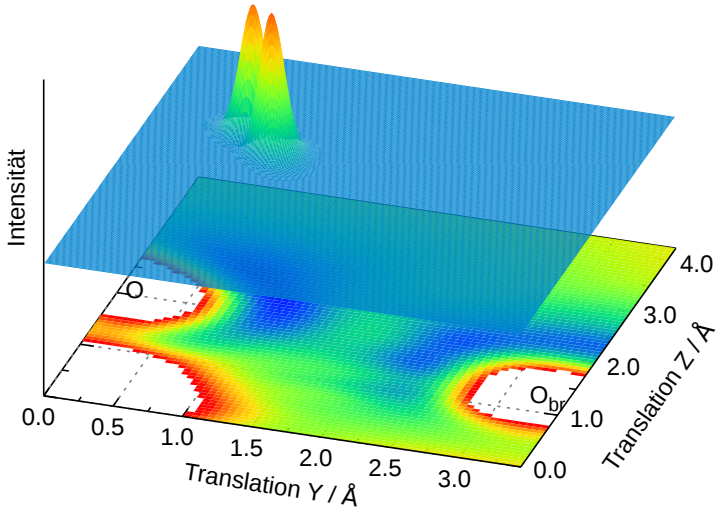


Abbildung 4.20 – Startwellenpaket der Photodissoziation für ein Wasserstoffatom im ersten rovibronisch angeregten Zustand.

Tabelle 4.2 – Besetzung des ersten rovibronisch angeregten Zustandes im Vergleich zum Grundzustand.

T / K	0	100	300	700	1000
N_1/N_0	0	$1 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$

etwa 25 fs die ursprüngliche Struktur kaum mehr auszumachen ist. Auch im weiteren Verlauf findet eine immer größere Verteilung über beide Minima statt. Im Gegensatz zum Grundzustand verbleibt kein Anteil lokal in der Nähe des Franck-Condon-Punktes. Dieses vollständige Zerfließen bedingt nun die wesentlich höhere Dissoziationswahrscheinlichkeit.

Tatsächlich ist aber der Einfluss dieses Zustandes auf die beobachtete Dissoziationswahrscheinlichkeit eher gering einzustufen. Der Zustand liegt bereits 0.21 eV über dem Grundzustand.[6] Nach der Boltzmann-Verteilung folgt somit die in Tabelle 4.2 berechnete Besetzung dieses Energieniveaus. Selbst bei Raumtemperatur ist dieser Zustand kaum besetzt und auch bei noch höheren Temperaturen liegt keine signifikante Besetzung vor. Es ist daher davon auszugehen, dass dieser Zustand (wie auch alle weiteren) keinen Einfluss auf experimentell beobachtete Wahrscheinlichkeiten hat.

[6] Diese Energie bezieht sich auf das Wellenpaket im elektronischen Grundzustand. Der Wert von 0.17 eV hingegen auf den Zeitpunkt $t = 0$ fs im angeregten Zustand.

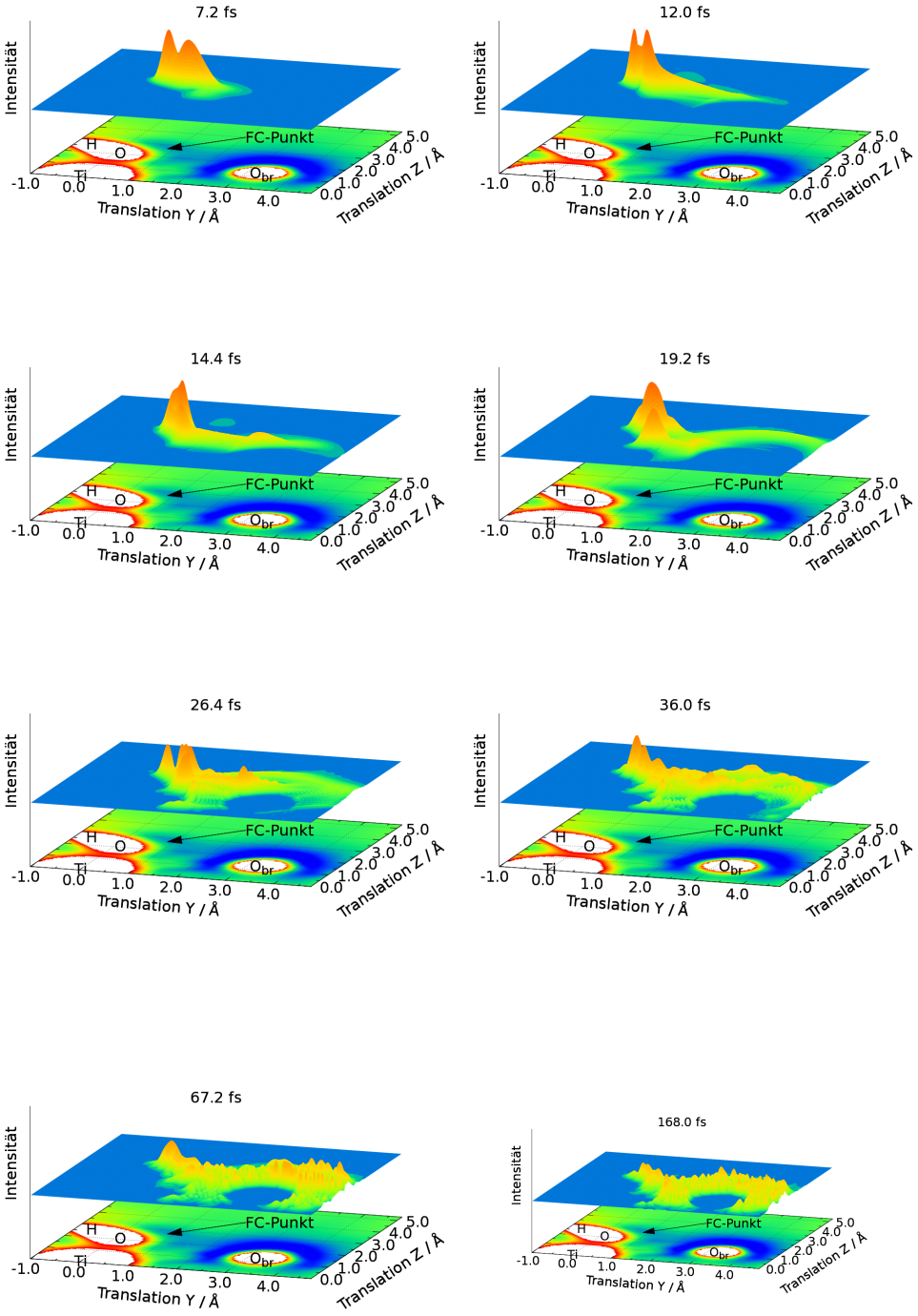


Abbildung 4.21 – Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets des ersten rovibronisch angeregten Zustandes im elektronisch angeregten Zustand. Gezeigt ist zusätzlich das Potential dieses Zustandes.

Die Ergebnisse zu diesen beiden Zuständen am Wasserstoffatom zeigen bereits, dass der Energiebarriere zwischen den beiden Adsorptionsformen eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die zusätzliche Energie, die es im ersten rovibronisch angeregten Zustand bekommen hat, genügt bereits, um die Barriere vollständig zu überwinden. Es ist daher zu vermuten, dass auch die Masse des Atoms einen Einfluss auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit hat.

4.3.2 Isotopeneffekte

Im Folgenden sollen Isotopeneffekte untersucht werden, indem statt Wasserstoff die beiden Isotope Deuterium und Tritium verwendet werden. Die Potentialflächen sind hierbei identisch, nur die Masse, die in die Simulation eingeht, verdoppelt bzw. verdreifacht sich. Damit einher geht natürlich auch eine Änderung der kinetischen Energie. Quantenmechanisch ist ein Teilchen durchaus auch in der Lage, eine Energiebarriere zu überwinden, wenn seine Energie dazu nicht ausreichend ist. Dieser Tunneleffekt ist von der Höhe und Breite der Barriere sowie der Masse des Teilchens abhängig. Gerade für Wasserstoff und seine Isotope ist wegen der starken relativen Massenänderung oftmals ein ausgeprägter Isotopeneffekt zu beobachten.

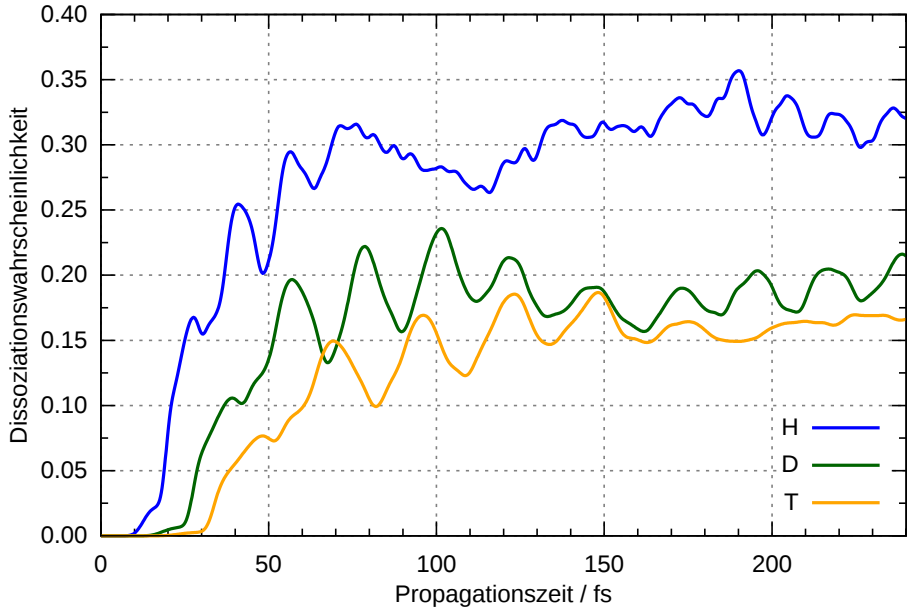


Abbildung 4.22 – Dissoziationswahrscheinlichkeit als Funktion der Propagationsdauer für die drei Wasserstoffisotope.

Wird die Simulation für Deuterium und Tritium durchgeführt, so ändert sich das Startwellenpaket nur unwesentlich. Auf eine Darstellung kann deshalb verzichtet werden. Ganz entscheidend ist aber der Einfluss auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, wie die Dissoziationswahrscheinlichkeit für die beiden schwereren Isotope signifikant einbricht, wobei die Unterschiede zwischen Deuterium und Tritium weniger stark ins Gewicht fallen. Für beide werden Wahrscheinlichkeiten im Bereich von 15 % bis 20 % erhalten. Zwei weitere Merkmale sind charakteristisch für diese Isotope. Zunächst setzt die Dissoziation wesentlich später ein, außerdem ist der Kurvenverlauf wesentlich glatter als beim Wasserstoff. Dieser Effekt kann vermutlich direkt auf die höhere Masse zurückgeführt werden, die größere Kräfte zur Bewegungsänderung erfordert. Auch in ihrer zeitlichen Entwicklung zeigen die beiden Isotope ein sehr ähnliches Verhalten, das nur leicht verschoben ist. Beim Vergleich aller drei Atome wird auffällig, dass einige generelle Charakteristika erhalten bleiben. Besonders auffällig sind beispielsweise die ersten 50 fs der Simulation mit Wasserstoff. Die kurzzeitige Abnahme der Dissoziationswahrscheinlichkeit nach 30 fs findet sich genauso nach 40 fs bzw. 55 fs bei Deuterium und Tritium. Auch die erneute spätere Abnahme lässt sich bei allen drei Isotopen deutlich ausmachen.

Entscheidend zum Verständnis dieses unterschiedlichen Verhaltens ist erneut die Betrachtung des Wellenpakets. Wie in den vorherigen Fällen sind ausgewählte Zeiten in Abbildung 4.23 für den rovibronischen Grundzustand gezeigt. Es fällt sofort auf, dass der kompakte Charakter des Wellenpakets am Franck-Condon-Punkt noch stärker als bei Wasserstoff erhalten bleibt. Der Anteil, der in das globale Minimum abfließt, ist auch nach langen Propagationsdauern wesentlich geringer. Besonders auffällig sind aber die ersten Femtosekunden der Simulation. Der Vergleich der beiden Wellenpakete für $t = 19\,\mathrm{fs}$ zeigt bei Wasserstoff eine eindeutige Verbreiterung und eine Teilung. Bei Deuterium hingegen ist das Wellenpaket schmaler als beim vorangegangenen Zeitschritt. Werden weitere Zeitschritte (hier nicht gezeigt) dieser ersten Femtosekunden analysiert, bestätigt sich die Vermutung, dass bei Deuterium das Wellenpaket die Barriere nicht überwinden kann. Das Wellenpaket wird wesentlich stärker an dieser Barriere reflektiert und dadurch erneut kompakter. Zwar tritt auch bei Wasserstoff diese Reflexion auf, jedoch kann dabei ein größerer Anteil die Barriere passieren und auch der zurückgeworfene Teil zerfließt stärker. Das sehr

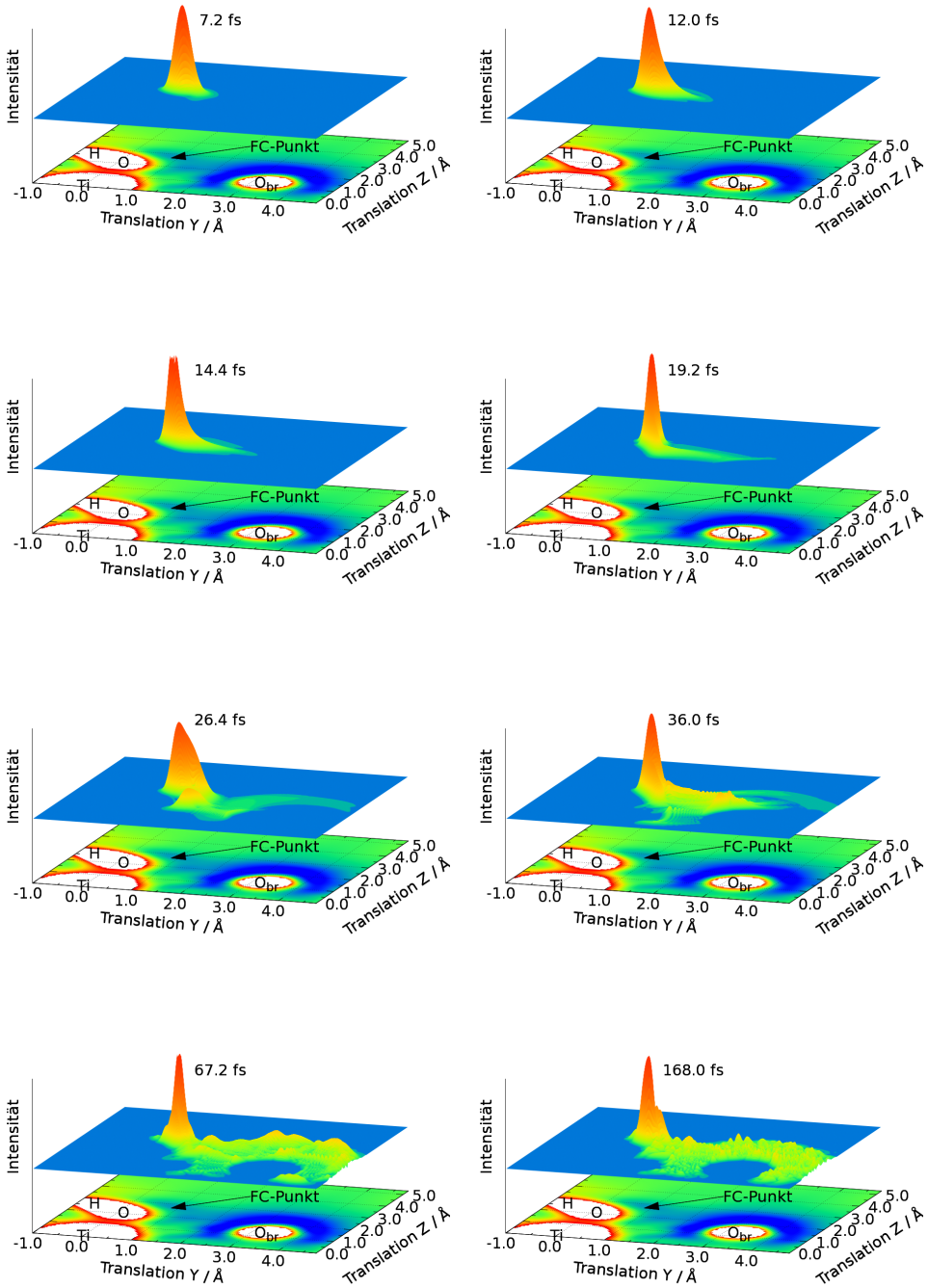


Abbildung 4.23 – Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets für Deuterium im elektronisch angeregten Zustand. Gezeigt ist zusätzlich das Potential dieses Zustandes.

ähnliche Verhalten von Deuterium und Tritium mit einer zeitlichen Verzögerung kann tatsächlich darauf zurückgeführt werden, dass das Wellenpaket des schwereren Isotops sich langsamer bewegt. Dadurch erreicht es nach Reflexion an den beiden Rändern des lokalen Minimums die Barriere erst später ein zweites Mal. Die folgende Aufspaltung erfolgt dann ähnlich wie beim Deuterium. Die Änderung des Erwartungswertes für die Koordinate Y zeigt Abbildung 4.24. Deutlich ist der verzögerte Verlauf für Tritium zu erkennen. Die Oszillationen sind bei den beiden schwereren Isotopen stärker ausgeprägt, da ein größerer Anteil am Franck-Condon-Punkt bleibt und dort beständig reflektiert wird.

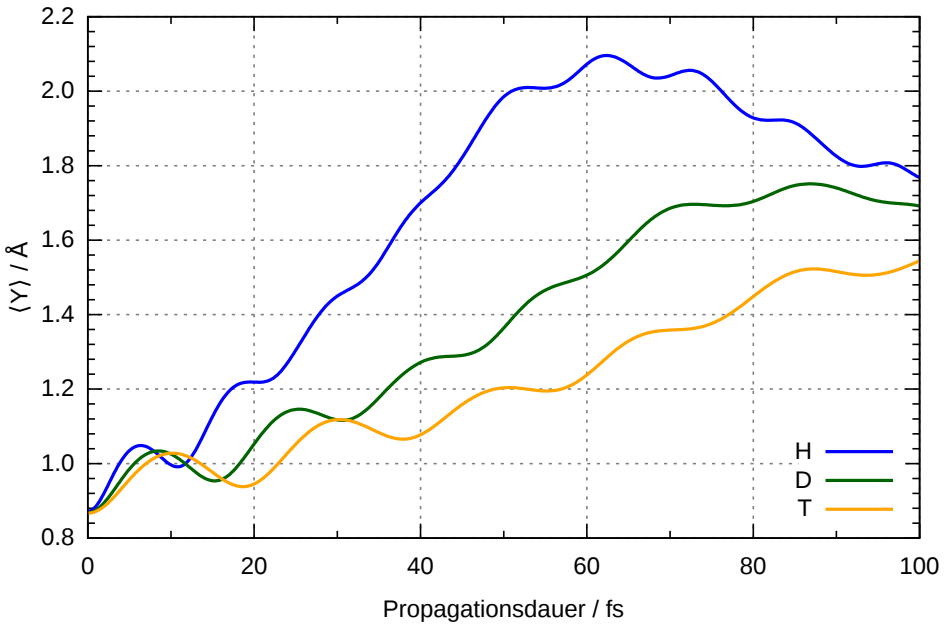


Abbildung 4.24 – Zeitliche Änderung des Ortserwartungswerte $\langle Y \rangle$ für die drei Wasserstoffisotope.

Die hier präsentierten Ergebnisse zur Isotopensubstitution zeigen eindrucksvoll, wie stark Isotopeneffekte bei Reaktionen mit Wasserstoff sein können. Die quantenmechanische Beschreibung der Atome als Wellenpaket führt im vorliegenden Fall zu einer Reflexion an der Energiebarriere in der Nähe des Franck-Condon-Punktes, während ein kleiner Teil die Barriere passieren kann. Diese Wahrscheinlichkeit hängt von der Masse der Teilchen ab. Sollte es sich hierbei um einen Tunneleffekt und damit um ein rein quantenmechanisches Phänomen handeln, ist die korrekte Beschreibung als Wellenpaket unabdingbar und eine einfache Molekulardynamik nicht ausreichend.

In diesem zweiten Kapitel dieser Arbeit mit eigenen Ergebnissen konnten also zwei einfache chemische Reaktionen auf Oberflächen simuliert und unter Betrachtung von Erwartungswerten und Wellenpaketen analysiert werden. Dieses Vorgehen war notwendig, um die Photodesorption und die Photodissoziation von Wasser auf der Rutil(110)-Oberflächen in Ansätzen zu verstehen. Während die Desorption mit einem einfachen MGR-Mechanismus erklärt werden kann und auch ohne Berücksichtigung der quantenmechanischen Natur von Atomen interpretierbar bleibt, ist die Dissoziation ein Beispiel, dass dieses einfache Bild nicht auf jede Reaktion übertragen werden kann.

5 Zusammenfassung

> *The purpose of computing is insight, not numbers.*
>
> — **Richard Wesley Hamming**
> Numerical Methods for Scientists and Engineers, 1962

Die Oberflächenchemie bildet zweifelsohne den Bereich der Chemie, der am stärksten durch ein komplexes Zusammenwirken verschiedenster Prozesse bestimmt wird. Dieser Grad an Komplexität wird in der Oberflächenphotochemie durch die Beteiligung elektronisch angeregter Zustände um eine weitere Dimension gesteigert. Die vorliegende Arbeit versucht, diesem Puzzle einige weitere Teile hinzuzufügen und so Oberflächenphotochemie besser zu verstehen. Im Mittelpunkt stehen Photoreaktionen von Wasser auf Rutil(110). Obwohl im Vergleich zu den bisherigen Studien das Adsorbat nicht mehr aus zwei Atomen, sondern nur aus einem Atom mehr besteht, lag ein derartiger Grad an Komplexität bisher keiner hochgenauen *ab initio*-Studie zugrunde. Das zusätzliche Atom bedeutet nicht nur einen größeren Rechenaufwand, es erhöht auch die Anzahl an geometrischen Freiheitsgraden um drei zusätzliche. Aus diesem Grunde ließen die zur Verfügung stehenden Computerressourcen in der Vergangenheit keine Berechnungen zur Photochemie von Wasser auf Oberflächen zu. Doch selbst mit im Laufe der Zeit gestiegener Rechenleistung sind derartige Berechnungen heute keinesfalls trivial, wie an mehreren Stellen in dieser Arbeit deutlich geworden ist.

In der Einleitung ist dargelegt worden, welche einzelnen Schritte notwendig sind, um eine quantendynamische Simulation durchzuführen. Diesen Simulationen sind insbesondere quantenchemische Rechnungen vorgelagert, die nicht weniger aufwendig sind. Sie führen zur Berechnung von Potentialflächen, anhand derer die möglichen Reaktionswege auf der Oberfläche diskutiert werden können. Die

Zweistufigkeit findet sich auch in dieser Dissertation wieder. Es sollen nun die wesentlichen Ergebnisse der quantenchemischen und der quantendynamischen Studien zusammengefasst werden.

Ausgehend von einem von M. Mehring in seiner Dissertation entwickelten Cluster, an dem die Photodesorption von CO von einer TiO_2-Oberfläche untersucht worden ist, wurde zunächst das Modell auf die Adsorption von Wasser übertragen und angepasst. Es konnte gezeigt werden, dass ein $Ti_9O_{18}Mg_7{}^{14+}$-Cluster auch für das größere System geeignet ist, um die beiden in der Literatur diskutierten Adsorptionsformen zu beschreiben. Neben der molekularen Adsorption lässt sich auch eine dissoziative ausmachen, die zwar energetisch ungünstiger ist, aber ebenfalls ein Minimum der Energie aufweist. In dieser Form bindet ein H-Atom an ein Brückensauerstoffatom des Clusters, während die OH-Gruppe über dem zentralen Titanatom verbleibt.

Durch eine Vielzahl an einzelnen vorbereitenden Rechnungen ist der Weg zur Generierung der Potentialflächen geebnet worden. In diesen ersten Rechnungen ist sichergestellt worden, dass die Anzahl und die Wahl der Einflussgrößen des Modells ausreichend waren. Bestimmt wurden dazu Anregungs- und Dissoziationsenergien in der Gasphase. Konvergenzstudien ergänzten diese Berechnungen.

Es konnte auf der einen Seite gezeigt werden, dass für die Untersuchung der Photochemie von Wasser auf Rutil nicht alle neun Freiheitsgrade für die Beschreibung gleich relevant sind. Die Anzahl lässt sich durch geeignete Wahl der Koordinaten auf fünf reduzieren. Dies gelang durch Einführung von – leider nicht immer sehr anschaulich interpretierbaren – Jacobi-Koordinaten. Diese stellen eine beachtliche Erleichterung dar, ohne welche die Potentialflächen nicht zu berechnen gewesen wären.

Im Mittelpunkt dieser vorbereitenden Studien stand die Erzeugung eines aktiven Raumes, welcher die Beschreibung einer Dissoziation im Grundzustand und zusätzlich eine elektronische Anregung des Systems ermöglicht. Für diesen keineswegs trivialen Schritt mussten Näherungen eingeführt werden. So wurde insbesondere als angeregter Zustand ein kationisches Adsorbat angenommen. Dieser Schritt ist vor dem Hintergrund der Ladungsseparation im

Festkörper und dem experimentellen Aufbau bei der Wasserspaltung (mit einer Gegenelektrode) gerechtfertigt.

Auf der anderen Seite mussten Anstrengungen unternommen werden, um den Rechenaufwand zu minimieren. Dazu gehörte nicht nur eine wohldurchdachte Reihung und Verteilung der einzelnen Datenpunkte für die Rechnungen auf unterschiedlichen Computern, sondern auch der Verzicht auf Genauigkeit in den Bereichen, die für die quantendynamische Simulation nicht relevant sind. Insgesamt sind für den Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand je mehr als 170 000 Datenpunkte auf CASSCF-Niveau berechnet worden. Hinzu kommen weitere 71000 im repulsiven Bereich, denen nur eine minimale Basis zugrunde liegt.

Fünfdimensionale Potentialflächen für den Grundzustand und den angeregten Zustand bilden das wichtigste Ergebnis der quantenmechanischen Studien. Sie wurden im Rahmen von CASSCF-Rechnungen mit fünf Orbitalen im aktiven Raum erhalten. Dieser Raum umfasst im Wesentlichen die Orbitale des Adsorbates. Die Potentialflächen zeichnen sich durch eine äußerst komplexe Kopplung zwischen den einzelnen Freiheitsgraden aus und machen eine Interpretation dementsprechend schwierig, sodass nur repräsentative Schnitte präsentiert werden. Zu den dominierenden Charakteristika des elektronischen Grundzustandes gehört das Auftreten zweier stabiler Adsorptionsgeometrien. Diese sind zwar durch eine Energiebarriere voneinander getrennt, allerdings konnte gezeigt werden, dass die Einbeziehung der Translation der Moleküle über die Oberfläche diese Barriere senken kann. Der Einfluss dieses Translationsfreiheitsgrades war aus der Geometrie der beiden Minima zunächst nicht ersichtlich.

Im elektronisch angeregten Zustand wurde ein Elektron aus dem Wasser entfernt und es resultierte ein Radikal, dessen Orbital senkrecht zur Molekülebene einzeln besetzt war. Dieser Zustand wird im Gegensatz zum Grundzustand stark von repulsiven Kräften dominiert. Dazu gehört insbesondere die Abstoßung zwischen Adsorbat und Oberfläche, welche nur auftritt, wenn das Wasser molekular gebunden ist. Die dissoziative Adsorptionsform wird durch die Anregung jedoch energetisch stark begünstigt. Die übrigen Freiheitsgrade zeigen hingegen keine starken Gradienten. Diese Ergebnisse lassen bereits darauf

schließen, dass molekular adsorbiertes Wasser nach der Anregung entweder von der Oberfläche desorbiert oder aber auf der Oberfläche dissoziiert.

Zusätzlich sind in einem kartesischen Koordinatensystem zweidimensionale Potentialflächen berechnet worden, die nur die Bewegung eines Wasserstoffatoms darstellen. Die beiden übrigen Atome des Wassermoleküls blieben dabei über dem zentralen Titanatom adsorbiert. Diese Flächen sind einfach interpretierbar und konnten später für die Simulation der Photodissoziation eingesetzt werden.

Die Topologie und die Anzahl an Datenpunkten hat eine Anpassung der Flächen an analytische Ausdrücke zur Interpolation verhindert. Es ist daher der Einsatz eines künstlichen Neuronalen Netzwerkes ausprobiert und als zielführend erkannt worden. Leider konnte ein optimales Netzwerk nur durch Ausprobieren diverser Netzwerkstrukturen und weiterer Parameter gefunden werden. Es hat sich dann aber als äußerst genaue Methode herausgestellt, die auch die Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden wiedergeben kann. Für beide Zustände wurde jeweils ein Netzwerk mit zwei Lagen gebildet, welches für den angeregten Zustand etwas kleiner gewählt werden konnte.

Die quantenchemisch berechneten Potentialflächen bildeten die notwendige Grundlage für die quantendynamischen Simulationen. Hier sind die Photodesorption und die Photodissoziation untersucht worden. Da die Implementierung des Dissoziationsvektors R in das Programm noch nicht vollständig geklärt ist und weitere umfangreiche Änderungen notwendig sind, wurde die Photodesorption in drei Freiheitsgraden derart untersucht, dass sich die Geometrie des Wassermoleküls im Verlauf der Reaktion nicht verändert. Für die Simulation wurde auf das von Gadzuk vorgeschlagene Verfahren zurückgegriffen. Wie bereits auf Grundlage der Potentialflächen vermutet worden ist, bestimmt der Gradient in der Desorptionskoordinate Z die Dynamik. Das Molekül wird stark von der Oberfläche weg beschleunigt und erreicht dabei Geschwindigkeiten von 4500 m/s. Die Geschwindigkeitsverteilung ist im Wesentlichen monomodal um diesen Wert, da keine Aufspaltung des Wellenpakets erfolgt. Des Weiteren ist die Rotationsanregung eher gering. Der Gradient in Z ist so stark, dass eine vollständige Desorption eintritt. Dementsprechend sind bereits kleine Resonanzlebensdauern ausreichend. Beispielsweise reicht ein

Wert von 20 fs für 20 Prozent Desorption. Das untersuchte System konnte als ein Paradebeispiel für den MGR-Mechanismus identifiziert werden.

Die Photodissoziation wurde nur im Rahmen eines sehr einfachen Modells, in dem sich nur ein Wasserstoffatom bewegt, untersucht. Dennoch lieferte diese Studie wertvolle Einblicke. Die quantendynamischen Simulationen offenbarten, dass die durch die elektronische Anregung bevorzugte dissoziative Adsorption tatsächlich erreicht werden kann. Unerwartet stark war dabei jedoch der Einfluss einer kleinen Energiebarriere von 0.3 eV, die den Franck-Condon-Bereich umgibt. Diese Barriere ließ einen Großteil des Wellenpakets in einem lokalen Minimum verharren, das der molekularen Adsorption entspricht. Schließlich resultierten daher Dissoziationswahrscheinlichkeiten von 30 Prozent. Ausgehend vom ersten rovibronisch angeregten Zustand konnte dieser Wert zwar verdoppelt werden, allerdings ist die Bedeutung dieses Zustandes wegen der geringen Besetzung als marginal einzuschätzen. Das Wellenpaket verhält sich im Verlauf der Propagation weniger lokal und verfließt vollständig über die Minima.

Zusätzlich wurde die Dissoziation mit den beiden schwereren Isotopen Deuterium und Tritium untersucht. Der unerwartet starke Einfluss der Energiebarriere trat auch hier in Form von Isotopeneffekten zu Tage. Sowohl Deuterium als auch Tritium zeigen eine deutlich geringere Dissoziationswahrscheinlichkeit. Beide Isotope zeigen untereinander eine ähnliche Dynamik, die vom Wasserstoff verschieden ist. Charakteristisch für die schwereren Isotope ist, dass das Wellenpaket an der Barriere wesentlich stärker reflektiert wird und sie schlechter passieren kann. Dies deutet auf Tunneleffekte hin.

Die Studien in dieser Arbeit stellen einen ersten Schritt zum Verständnis der Oberflächenphotochemie von Wasser auf Rutil dar. Zukünftige Studien sollten alle fünf im quantenchemischen Teil untersuchten Freiheitsgrade in das Dynamikprogramm implementieren, um auch eine entsprechende Simulation durchführen zu können. Dadurch könnten Photodesorption und Photodissoziation als zwei konkurrierende Prozesse direkt miteinander verglichen werden.

Als angeregter Zustand wurde bisher ein kationisches Adsorbat gewählt. Sicherlich kann es hilfreich sein, auch andere Zustände, die energetisch tiefer liegen, eingehender zu analysieren und Potentialflächen zu konstruieren. Die

geschilderten Probleme machen dies zu einer äußerst anspruchsvollen Aufgabe. Es könnte daher einfacher sein, diese Zustände zunächst am Modell mit starrer Hydroxylgruppe zu untersuchen und quantendynamische Simulationen anzuschließen.

Wie alle Arbeiten, die ein neues System behandeln, wurde in dieser Dissertation von sehr idealen Bedingungen ausgegangen. Den Spalt zwischen Theorie und Realität zu verkleinern, erhöht die Komplexität dramatisch. In realen Systemen müssen mehrere Wassermoleküle bis hin zu Multilagen adsorbiert werden und die Wechselwirkungen untereinander (entweder explizit oder durch ein Lösungsmittelmodell) erfasst werden. Defekte, Fehlstellen, Ad-Atome und vieles weitere wird bereits experimentell zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität eingesetzt. Der Einfluss dieser Parameter wurde in dieser Arbeit nicht untersucht und ist auch allgemein wenig verstanden. Hier mag aber der Schlüssel liegen, um Jules Vernes Vision von Wasser als Energieträger zu verwirklichen.

A

Molekülgeometrie und Orbitalklassifizierung

In der Standardaufstellung für planare Moleküle mit C_{2v}-Symmetrie ist nach Mulliken [194, dort Empfehlung 5a] die x-Achse senkrecht zur Molekülebene zu wählen, d. h. das Molekül liegt in der yz-Ebene. Für C_s-Symmetrie hingegen sollte die xy-Ebene die Molekül- und Spiegelebene bilden. Um in dieser Arbeit einheitlich vorzugehen, wurden die nachfolgenden Charakterentafeln zugrunde gelegt, in der das Molekül immer in der yz-Ebene liegt. Die Bezeichnung der angeregten Zustände im Wasser folgt damit der üblichen Konvention in C_{2v}-Symmetrie.

Tabelle A.1 – Charaktertafel der Punktgruppe C_s.

$h = 2$	E	σ_h	
A'	1	1	x, z, R_y
A''	1	-1	y, R_x, R_z

Tabelle A.2 – Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}.

$h = 4$	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Die Nomenklatur der Zustände folgt den Regeln von Herzberg. Mit $\tilde{X}$ wird der Grundzustand bezeichnet, angeregte Zustände werden dem Alphabet folgend durchgezählt, wobei Großbuchstaben Zustände gleicher Spinmultipliziät wie im Grundzustand angeben und Kleinbuchstaben eine abweichende Multiplizität.

B

Parameter der quantendynamischen Simulationen

B.1 Photodesorption

Konstanten des H_2O-Moleküls

Masse	M	$= 32\,840.06\, m_\mathrm{e}$
Bindungslänge	R	$= 1.85\, a_0$
Reduzierte Masse	m	$= 1734.66\, m_\mathrm{e}$
Trägheitsmoment	I	$= 5936.8771\, m_\mathrm{e}\, {a_0}^2$

Propagation in imaginärer Zeit

Propagationsdauer	t	$= 10\,000\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$
Zeitschritt	Δt	$= 10\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$

Propagation in realer Zeit

Elektronisch angeregter Zustand

Propagationsdauer	t	$= 10\,000\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$
Zeitschritt	Δt	$= 10\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$

Elektronischer Grundzustand

Propagationsdauer	t	$= 150\,000\,\hbar\,{E_\mathrm{h}}^{-1}$
Zeitschritt	Δt	$= 10\,\hbar\,{E_\mathrm{h}}^{-1}$

Lebensdauermittelung

Anzahl der Quantentrajektorien	N	$= 100$
Abstand der Residenzlebensdauern	$\Delta\tau_n$	$= 100\,\hbar\,{E_\mathrm{h}}^{-1}$

Gitterdarstellung

Gitter in der *Z*-Koordinate

Start	Z_{min}	$= 2.7\,a_0$
Ende	Z_{max}	$= 19.0\,a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	N_Z	$= 512$
Abstand der Gitterpunkte	ΔZ	$= 0.032\,a_0$
Maximaler Impuls	$k_{z,max}$	$= 98.49\,\hbar\,{a_0}^{-1}$
Impulsauflösung	Δk	$= 0.38\,\hbar\,{a_0}^{-1}$

Gitter in der *Y*-Koordinate

Start	Y_{min}	$= -6.0\,a_0$
Ende	Y_{max}	$= 6.0\,a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	N_Y	$= 256$
Abstand der Gitterpunkte	ΔY	$= 0.047\,a_0$
Maximaler Impuls	$k_{y,max}$	$= 66.76\,\hbar\,{a_0}^{-1}$
Impulsauflösung	Δk	$= 0.52\,\hbar\,{a_0}^{-1}$

Gitter im Winkel θ

Start	$\theta_{min} = 0.0\, a_0$
Ende	$\theta_{max} = 180.0\, a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	$N_\theta = 80$

Asymptotisches Gitter

Transferfunktion

Position	$Z_0 = 15.5\, a_0$
Breite	$a = 4.0\, a_0$

Gitter

Start	$Z_{2_{min}} = 12.01\, a_0$
Ende	$Z_{2_{max}} = 20.14\, a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	$N_{Z_2} = 256$
Abstand der Gitterpunkte	$\Delta Z_2 = 0.032\, a_0$
Maximaler Impuls	$k_{2_{max}} = 98.49\, \hbar\, {a_0}^{-1}$
Impulsauflösung	$\Delta k_2 = 0.77\, \hbar\, {a_0}^{-1}$

B.2 Photodissoziation

Masse (H-Atom) $M = 1837.47\, m_\mathrm{e}$

Propagation in imaginärer Zeit (Grundzustand)

Propagationsdauer	t	$= 5000\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$
Zeitschritt	Δt	$= 5\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$

Propagation in realer Zeit (angeregter Zustand)

Propagationsdauer	t	$= 10\,000\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$
Zeitschritt	Δt	$= 1\, \hbar\, {E_\mathrm{h}}^{-1}$

Gitterdarstellung

Gitter in der *Z*-Koordinate

Start	Z_{min}	$= -1.0\, a_0$
Ende	Z_{max}	$= 16.0\, a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	N_Z	$= 512$
Abstand der Gitterpunkte	ΔZ	$= 0.033\, a_0$
Maximaler Impuls	$k_{z,max}$	$= 94.43\, \hbar\, {a_0}^{-1}$
Impulsauflösung	Δk	$= 0.37\, \hbar\, {a_0}^{-1}$

Gitter in der *Y*-Koordinate

Start	Y_{min}	$= -2.0\, a_0$
Ende	Y_{max}	$= 12.5\, a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	N_Y	$= 768$
Abstand der Gitterpunkte	ΔY	$= 0.019\, a_0$
Maximaler Impuls	$k_{y,max}$	$= 166.18\, \hbar\, {a_0}^{-1}$
Impulsauflösung	Δk	$= 0.43\, \hbar\, {a_0}^{-1}$

Literaturverzeichnis

[1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.

[2] T. Klüner, *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 279.

[3] M. Mehring, „*Ab initio* Untersuchungen zum Adsorptions- und Desorptionsmechanismus von CO auf einer Titandioxidoberfläche“, Dissertation, Universität Oldenburg, **2011**.

[4] M. Mehring, T. Klüner, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *513*, 212.

[5] M. Mehring, T. Klüner, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1612.

[6] M. Arndt, S. Murali, T. Klüner, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 98.

[7] H. Spieker, T. Klüner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18743.

[8] H.-J. Freund, N. Ernst, M. Bäumer, G. Rupprechter, J. Libuda, H. Kuhlenbeck, T. Risse, W. Drachsel, K. Al-Shamery, H. Hamann in *Surface Chemistry and Catalysis*, (Hrsg.: A. Carley, P. Davies, G. Hutchings, M. Spencer), Fundamental and Applied Catalysis, Springer US, **2002**, S. 103–145.

[9] D. McKie, C. McKie, *Crystalline Solids*, John Wiley, New York, **1974**.

[10] P. Jones, J. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2679.

[11] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16721.

[12] C. Sousa, F. Illas, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 13974.

[13] R. Hahn, F. Schmidt-Stein, J. Salonen, S. Thiemann, Y. Song, J. Kunze, V.-P. Lehto, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7372.

[14] Aufgerufen am 11.08.2014, `http://www.redorbit.com/news/science/1113095173/world-titanium-dioxide-production-to-reach-67-mln-tonnes-in/`.

[15] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1. Aufl., 1. korrigierter Nachdr., **1990**.

[16] M. Lazzeri, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266105.

[17] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 495.

[18] D. Vogtenhuber, R. Podloucky, A. Neckel, S. G. Steinemann, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 2099.

[19] P. J. D. Lindan, J. Muscat, S. Bates, N. M. Harrison, M. Gillan, *Faraday Discuss.* **1997**, *106*, 135.

[20] N. M. Harrison, X.-G. Wang, J. Muscat, M. Scheffler, *Faraday Discuss.* **1999**, *114*, 305.

[21] J. Mitschker, „*Ab initio* Rechnungen zur Struktur und Eigenschaften von Titandioxidoberflächen“, Bachelorarbeit, Universität Oldenburg, **2008**.

[22] R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montanari, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 246102.

[23] G. Cabailh, X. Torrelles, R. Lindsay, O. Bikondoa, I. Joumard, J. Zegenhagen, G. Thornton, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 241403.

[24] G. S. Parkinson, M. A. Munoz-Marquez, P. D. Quinn, M. J. Gladys, R. E. Tanner, D. P. Woodruff, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245409.

[25] E. A. Kröger, D. I. Sayago, F. Allegretti, M. J. Knight, M. Polcik, W. Unterberger, T. J. Lerotholi, K. A. Hogan, C. L. A. Lamont, D. P. Woodruff, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195413.

[26] V. Swamy, J. Muscat, J. D. Gale, N. Harrison, *Surf. Sci.* **2002**, *504*, 115.

[27] T. L. Thompson, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428.

[28] K. J. Hameeuw, G. Cantele, D. Ninno, F. Trani, G. Iadonisi, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024708.

[29] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.

[30] P. M. Kowalski, B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 115410.

[31] B. Meyer, Private Communication.

[32] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.

[33] T. Thompson, J. Yates, JohnT., English, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 197.

[34] A. Stevanovic, M. Büttner, Z. Zhang, J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 324.

[35] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.

[36] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.* **1952**, *87*, 835.

[37] S. Leytner, J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 231.

[38] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 416.

[39] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1453.

[40] X. Wang, Z. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou, C. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7083.

[41] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515.

[42] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2698.

[43] J. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. H. S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3.

[44] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141.

[45] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, *388*, 431.

[46] J. M. White, J. Szanyi, M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9029.

[47] T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15454.

[48] A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud, C. Minot, *Surf. Sci.* **2005**, *583*, 107.

[49] P. Saalfrank, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4116.

[50] D. Menzel, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3311.

[51] P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **1964**, *42*, 886.

[52] P. R. Antoniewicz, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3811.

[53] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4657.

[54] T. L. Thompson, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18230.

[55] T. L. Thompson, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7431.

[56] M. A. Henderson, W. S. Epling, C. L. Perkins, C. H. F. Peden, U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5328.

[57] C. N. Rusu, J. T. Yates, *Langmuir* **1997**, *13*, 4311.

[58] M. Anpo, M. Che, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello, M. Paganini, English, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 189.

[59] M. P. de Lara-Castells, J. L. Krause, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4798.

[60] M. de Lara-Castells, J. L. Krause, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 483.

[61] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3005.

[62] M. P. de Lara-Castells, J. L. Krause, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5098.

[63] K. Onda, B. Li, H. Petek, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 045415.

[64] T. L. Thompson, O. Diwald, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11700.

[65] O. Bikondoa, C. L. Pang, R. Ithnin, C. A. Muryn, H. Onishi, G. Thornton, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 189.

[66] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11733.

[67] L.-Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard, A. N. Shultz, *Surf. Sci.* **1995**, *344*, 237.

[68] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *72*, 1265.

[69] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malati, *Appl. Catal. B* **2002**, *37*, 91.

[70] S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13695.

[71] X. Li, P.-L. Yue, C. Kutal, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1264.

[72] E. Piera, M. Tejedor-Tejedor, M. E. Zorn, M. Anderson, *Appl. Catal. B* **2003**, *46*, 671.

[73] X. Xia, L. Lu, A. Walton, M. Ward, X. Han, R. Brydson, J. Luo, G. Shao, *Acta Mater.* **2012**, *60*, 1974.

[74] X.-F. Zhao, X.-F. Meng, Z.-H. Zhang, L. Liu, D.-Z. Jia, *J. Inorg. Mater.* **2004**, *19*, 140.

[75] S.-X. Wu, Z. Ma, Y.-N. Qin, F. He, L.-S. Jia, Y.-J. Zhang, *Acta Phys. Chim. Sin.* **2003**, *19*, 967.

[76] K. Song, X. Han, G. Shao, *J. Alloys Compd.* **2013**, *551*, 118.

[77] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269.

[78] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.

[79] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 52.

[80] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, S. D. Walck, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6004.

[81] L. Lo Presti, M. Ceotto, F. Spadavecchia, G. Cappelletti, D. Meroni, R. G. Acres, S. Ardizzone, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4797.

[82] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 085116.

[83] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11414.

[84] C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Catal. Today* **2013**, *206*, 12.

[85] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1.

[86] A. V. Bandura, D. G. Sykes, V. Shapovalov, T. Troung, J. D. Kubicki, R. A. Evarestov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7844.

[87] C. Sun, L.-M. Liu, A. Selloni, G. Lu, S. C. Smith, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10319.

[88] C. L. Pang, R. Lindsay, G. Thornton, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3887.

[89] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger, *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 623.

[90] R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, E. Román, J. L. De Segovia, *Surf. Sci.* **1989**, *218*, 178.

[91] M. B. Hugenschmidt, L. Gamble, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **1994**, *302*, 329.

[92] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **1996**, *355*, 151.

[93] D. Brinkley, M. Dietrich, T. Engel, P. F. G. Gantner, A. Schafer, A. Szuchmacher, *Surf. Sci.* **1998**, *395*, 292.

[94] I. M. Brookes, C. A. Muryn, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266103.

[95] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266104.

[96] M. A. Henderson, *Langmuir* **1996**, *12*, 5093.

[97] J. Goniakowski, S. Bouette-Russo, C. Noguera, *Surf. Sci.* **1993**, *284*, 315.

[98] J. Goniakowski, C. Noguera, *Surf. Sci.* **1995**, *330*, 337.

[99] T. Bredow, K. Jug, *Surf. Sci.* **1995**, *327*, 398.

[100] A. Fahmi, C. Minot, *Surf. Sci.* **1994**, *304*, 343.

[101] J. Goniakowski, M. J. Gillan, *Surf. Sci.* **1996**, *350*, 145.

[102] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 246.

[103] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 762.

[104] P. J. D. Lindan, C. Zhang, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 075439.

[105] M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10745.

[106] E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 623.

[107] V. Shapovalov, E. V. Stefanovich, T. Truong, *Surf. Sci.* **2002**, *498*, L103.

[108] M. Menetrey, A. Markovits, C. Minot, *Surf. Sci.* **2003**, *524*, 49.

[109] H. Kamisaka, K. Yamashita, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 4824.

[110] L. A. Harris, A. A. Quong, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 029602.

[111] P. J. D. Lindan, C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 029601.

[112] W. Langel, *Surf. Sci.* **2002**, *496*, 141.

[113] V. M. Sánchez, J. A. Cojulun, D. A. Scherlis, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11522.

[114] R. Erdogan, M. F. Fellah, I. Onal, *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 174.

[115] S. Tan, H. Feng, Y. Ji, Y. Wang, J. Zhao, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang, J. G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9978.

[116] S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. K. Vestergaard, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 066107.

[117] U. Martinez, L. B. Vilhelmsen, H. Kristoffersen, J. Stausholm-MÃ¸ller, B. Hammer, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205434.

[118] H. H. Kristoffersen, J. O. Hansen, U. Martinez, Y. Y. Wei, J. Matthiesen, R. Streber, R. Bechstein, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, S. Wendt, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 146101.

[119] L. E. Walle, A. Borg, P. Uvdal, A. Sandell, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 235436.

[120] L. Walle, D. Ragazzon, A. Borg, P. Uvdal, A. Sandell, *Surf. Sci.* **2014**, *621*, 77.

[121] L. E. Walle, D. Ragazzon, A. Borg, P. Uvdal, A. Sandell, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *303*, 245.

[122] D. A. Duncan, F. Allegretti, D. P. Woodruff, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 045411.

[123] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, E. Jelmakas, P. Kalinauskas, I. Valsiūnas, P. Miečinskas, S. Juodkazis, *Opt. Express* **2010**, *18*, A147.

[124] R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1290.

[125] P. Salvador, *Prog. Surf. Sci.* **2011**, *86*, 41.

[126] M. Patel, G. Mallia, L. Liborio, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 045302.

[127] A. Yamakata, T. aki Ishibashi, H. Onishi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *199*, 85.

[128] J. Tang, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13885.

[129] Y. Ji, B. Wang, Y. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7863.

[130] Y. Ji, B. Wang, Y. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1027.

[131] W.-N. Zhao, Z.-P. Liu, *Chem. Sci.* **2014**, 2256.

[132] A. Lipovsky, L. levitski, Z. Tzitrinovich, A. Gedanken, R. Lubart, *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 14.

[133] R. Hoffmann, *Solids and surfaces : a chemist's view of bonding in extended structures*, VCH, New York, Weinheim, **1988**.

[134] T. Klüner, „Theoretische Beschreibung der laserinduzierten Desorption kleiner Moleküle von idealen Metalloxidoberflächen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1997**.

[135] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, 6. Aufl., **2004**.

[136] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **1932**, *39*, 675.

[137] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222.

[138] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.

[139] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399.

[140] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

[141] R. Ahlrichs, *et al.*, unveröffentlicht.

[142] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.

[143] T. H. Dunning, P. Hay, in *Applications of Electronic Structure Theory – Vol 3: Methods of Electronic Structure Theory*, (Hrsg.: H. Schaefer III), Plenum Press, New York, **1977**.

[144] E. Magnusson, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5721.

[145] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 241.

[146] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.

[147] R. Schinke, *Photodissociation dynamics – spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*, Cambridge Univ. Press, Cambridge u.a., **1995**.

[148] M. Ragni, A. Bitencourt, V. Aquilanti in *Topics in the Theory of Chemical and Physical Systems*, *Bd. 16*, (Hrsg.: S. Lahmar, J. Maruani, S. Wilson, G. Delgado-Barrio), Springer Netherlands, **2007**, S. 123–146.

[149] W. McCulloch, W. Pitts, *Bull. Math. Biophys.* **1943**, *5*, 115.

[150] W. Pitts, W. McCulloch, *Bull. Math. Biophys.* **1947**, *9*, 127.

[151] J. J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1982**, *79*, 2554.

[152] C. Marzban, A. Witt, *Wea. Forecasting* **2001**, *16*, 600.

[153] S.-S. So, M. Karplus, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1521.

[154] J. Thomsen, B. Meyer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *84*, 212.

[155] J. Behler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17930.

[156] J. Behler, *Bunsenmagazin* **2014**, *16*, 101.

[157] T. B. Blank, S. D. Brown, A. W. Calhoun, D. J. Doren, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4129.

[158] G. Cybenko, *Math. Control Signals Systems* **1989**, *2*, 303.

[159] K. Hornik, M. Stinchcombe, H. White, *Neural Networks* **1989**, *2*, 359.

[160] S. Manzhos, X. Wang, R. Dawes, T. Carrington, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5295.

[161] D. J. C. MacKay, *Neural Comput.* **1992**, *4*, 415.

[162] D. J. C. MacKay, *Neural Comput.* **1992**, *4*, 448.

[163] R. van Harrevelt, M. C. van Hemert, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5777.

[164] P. Andresen, R. Schinke in *Molecular Photodissociation Dynamics*, (Hrsg.: M. Ashfold, J. Baggott), **1987**, Kap. Dissociation of Water in the First Adsorption Band: A Model System for Direct Photodissociation.

[165] M. Rubio, L. Serrano-Andrés, M. Merchán, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 104305.

[166] B. O. Roos in *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, *Bd. 5*, (Hrsg.: M. K. Shukla, J. Leszczynski), Springer Netherlands, **2008**, Kap. Multiconfigurational quantum chemistry for ground and excited states, S. 125–156.

[167] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.

[168] X. Li, J. Paldus, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 661.

[169] N. W. Winter, W. A. Goddard, F. W. Bobrowicz, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4325.

[170] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert, W. Radloff, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6264.

[171] O. Steinkellner, „Ultraschnelle Vibrationsanregung und zeitaufgelöste Untersuchungen zur Dissoziation von Wasser in der Gasphase“, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2003**.

[172] O. Steinkellner, F. Noack, H.-H. Ritze, W. Radloff, I. V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1765.

[173] C. Meier, V. Engel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5014.

[174] F. Allegretti, S. O'Brien, M. Polcik, D. Sayago, D. Woodruff, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1487.

[175] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

[176] E. Gent, Masterarbeit, Universität Oldenburg, **2013**.

[177] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[178] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.

[179] MATLAB, *version 8.2.0.701 (R2013b)*, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, **2013**.

[180] A. Valdés, G.-J. Kroes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1701.

[181] K. B. Snow, T. F. Thomas, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *96*, 49.

[182] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098.

[183] M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2427.

[184] R. Heather, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5009.

[185] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3967.

[186] R. Kosloff, D. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **1986**, *63*, 363.

[187] M. D. Feit, J. J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 301.

[188] R. Kosloff, H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 223.

[189] J. Gadzuk, L. Richter, S. Buntin, D. King, R. Cavanagh, *Surf. Sci.* **1990**, *235*, 317.

[190] J. W. Gadzuk, *Surf. Sci.* **1995**, *342*, 345.

[191] P. Saalfrank, *Chem. Phys.* **1996**, *211*, 265.

[192] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1750.

[193] R. Bisseling, R. Kosloff, *J. Comp. Phys.* **1985**, *59*, 136.

[194] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1997.

Abkürzungsverzeichnis

e^-	Elektron
h^+	Loch
B3LYP	ein Dichtefunktional nach Becke, Lee, Yang und Parr
BSSE	*basis set superposition error*, Basissatzsuperpositionsfehler
CAS(i,a)	aktiver Raum mit i Elektronen in a Orbitalen
CASPT2	*complete active space pertubation theory second order*, Störungstheorie zweiter Ordnung aufbauend auf CASSCF
CASSCF	*complete active space self-consistent field*
CB	*conduction band*, Leitungsband
cc-pVDZ	ein bestimmter Basissatz von DZ-Qualität
cc-pVTZ	ein bestimmter Basissatz von TZ-Qualität
CI	*configuration interaction*, Konfigurationswechselwirkung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DT	*double-zeta*
FC	Franck-Condon
FFT	*fast Fourier transform*, schnelle Fourier-Transformation
HF	Hartree-Fock
HOMO	*highest occupied orbital*, höchstes besetztes Orbital
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital*, niedrigstes unbesetztes Orbital
MD	Molekulardynamik
MGR	Menzel, Gomer, Redhead (Entdecker eines Desorptionsmechanismus)
MP2	Störungstheorie zweiter Ordnung nach Møller und Plesset
PBE0	ein Dichtefunktion von Perdew, Burke und Ernzerhof
PCM	*polarizable continuum method*, eine Methode, um Lösungsmitteleffekte zu berücksichtigen
RHF	*restricted Hartree-Fock*
Ry	Rydberg-Energie, $1\,\mathrm{Ry} = 13.605\,\mathrm{eV}$
STM	*scanning tunneling microscope*, Rastertunnelmikroskop
TZ	*triple-zeta*
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband

Danksagung

An dieser Stelle ist die Arbeit nun zu Ende und sicherlich wäre es nicht dazu gekommen, hätte nicht eine Vielzahl an Menschen und Maschinen (aber diesen pflegt man nicht zu danken) mich unterstützt. Ich weiß, dass ich den meisten meinen Dank dafür bisher zu selten ausgesprochen habe, und ich vermute, dass ich auch hier nun einige vergessen werde.

Beginnen möchte ich mit Herrn Prof. Dr. Klüner für die Bereitstellung des Themas, der Arbeitsmittel, für die Betreuung und die vielen hilfreichen Diskussionen. Über diese wissenschaftliche Arbeit hinaus habe ich viel gelernt – auch wie Universität funktioniert. Seit der Bachelorarbeit sind über sechs Jahre vergangen, die mich sicherlich geprägt haben.

Gelernt habe ich auch, dass das Lesen anderer Abschlussarbeiten doch einige Zeit und Ausdauer erfordert, daher weiß ich die Erstellung des Zweitgutachtens durch Prof. Dr. Holthaus zu schätzen und bedanke mich herzlich.

Niemand forscht allein – und daher war mir der Rat und die Rückmeldung der Kollegen meist eine große Hilfe. Darüber hinaus war es aber auch so eine schöne und lustige Zeit mit Euch. Wenn ich an die Jahre an der Uni zurück denken werde, gehören Grillabende, Radtouren und Kegeln sowie einige Sprüche sicherlich dazu. Vielen Dank!

In den letzten Jahren waren einige Bachelor- und Masterabsolventen meine Bürokollegen und mit allen hat es mir Spaß gemacht zusammenzuarbeiten. Dr. Hamann soll nicht nur als ein solcher langjähriger Begleiter, sondern auch als ein äußerst hilfsbereiter Ansprechpartner mit klugen Ratschlägen hervorgehoben werden. Zusammen mit Christian Laser hat er auch das Korrekturlesen dieser Arbeit übernommen, wofür ich beiden danken möchte.

Es mag ein wenig ungewöhnlich erscheinen, aber auch der Studienstiftung des deutschen Volkes möchte ich danken. Nicht nur dafür, dass sie diese Promotion finanziell unterstützt hat, sondern auch für die Seminare und Sommerakademien, an denen ich schon als Student teilgenommen habe.

Diese Arbeit war auf das Funktionieren der Computer angewiesen. Dass dies immer der Fall war, darum haben sich Robert Röhse, Florian Habecker und die IT-Dienste vorbildlich gekümmert.

Schließlich geht ein ganz großer Dank an meine Freunde und an meine Familie. Wofür? Dass Ihr mich immer unterstützt habt und auch einfach dafür, dass es Euch gibt.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Jan Mitschker
Geburtsdatum	29.05.1986
Geburtsort	Delmenhorst
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Studium/Schulbildung

5/2011–	**Promotion** Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Theoretische Chemie, AG Klüner
10/2008–4/2011	**Masterstudium** Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Abschlussnote 1.00 Titel der Abschlussarbeit: *Ab initio Rechnungen zu Struktur und Eigenschaften von Titandioxidoberflächen*
10/2005–9/2008	**Bachelorstudium** Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Abschlussnote 1.06 Titel der Abschlussarbeit: *Ab initio-Studien zur Adsorption von CO auf* C_{60}
6/2005	**Abitur** Max-Planck-Gymnasium Delmenhorst Abschlussnote 1.0

Auszeichnungen/Preise

2013	Kongressstipendium der Universitätsgesellschaft Oldenburg
2013	Posterpreis für den Beitrag zur Bunsentagung
2012–2014	Promotionsstipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
2007–2011	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
2011	*Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Universität Oldenburg:* Herausragende Masterarbeit
2010	Teilnehmer der Nobelpreisträgertagung in Lindau 2010
2008	*Gesellschaft deutscher Chemiker und Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg:* Herausragende Leistungen im Ein-Fach-Bachelor-Studiengang Chemie
2005	*Deutsche Physikalische Gesellschaft:* Sehr gute Leistungen im Fach Physik
2004	*Niedersächsischer Altphilologenverband:* Erfolgreiche Teilnahme am Wettbewerb „Alte Sprachen 2003“

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg sind befolgt worden. Im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

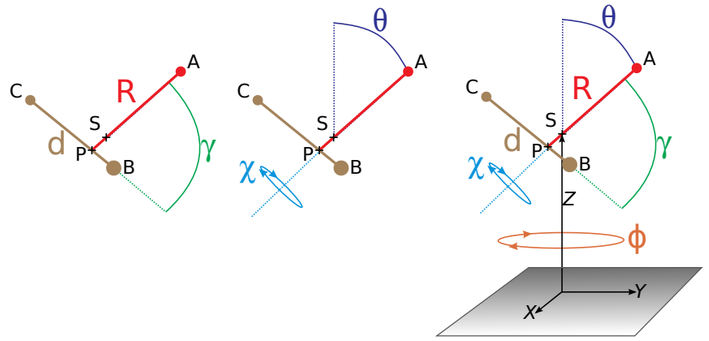
Die aus dieser Dissertation hervorgegangenen Publikationen in Fachzeitschriften sind im Folgenden aufgeführt:

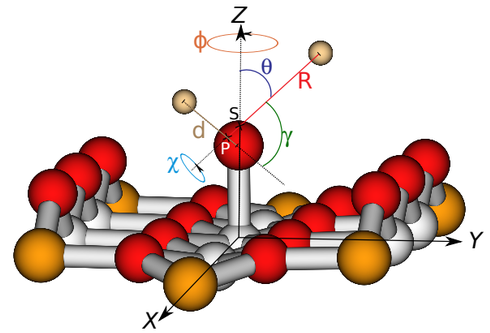
- J. Mitschker, T. Klüner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 268
- J. Mitschker, T. Klüner, in *High Performance Computing in Science and Engineering '14*, (Hrsg.: W. E. Nagel, D. H. Kröner, M. M. Resch), Springer, **2015**, S. 191–203.

Oldenburg, am 19. Mai 2015

_____

Koordinatensystem zum Ausklappen





Eine genaue Erkläuterung findet sich in Abschnitt 3.1.4 auf Seite 51.

Koordinatensystem zum Ausklappen