



Institut für Chemie

**Photooxidation von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ -
Ein kombinierter Ansatz aus periodischen
Slabrechnungen, eingebettetem Clustermodell,
künstlicher Intelligenz und Quantendynamik**

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

Thomas Teusch

geboren am 30.04.1992 in Oldenburg

Oldenburg 2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2017 bis März 2020 am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thorsten Klüner angefertigt.

Gutachter:	Prof. Dr. Thorsten Klüner
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Katharina Al-Shamery
Drittgutachter:	Prof. Dr. Thomas Bredow, Universität Bonn

Tag der Disputation:	9. Juni 2020
----------------------	--------------

*Zum Dank an meine Familie,
die mich über all die Jahre bedingungslos unterstützt hat.*

Kurzfassung

In dieser Dissertation wird die Interaktion von Wasser mit der $\text{WO}_3(001)$ Oberfläche über einem kombinierten Ansatz aus periodischen Slabrechnungen, einem eingebetteten Clustermodell, Methoden aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz sowie quantendynamischen Wellenpaketstudien untersucht. Damit soll ein Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen ermöglicht werden.

Über DFT Studien mit Hybridfunktionalen und periodischen Randbedingungen wurde im ersten Schritt der Wasserspaltungszyklus detailliert untersucht. Hier konnte nicht nur die Adsorption und Dissoziation von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ identifiziert werden, sondern auch alle weiteren auftretenden Spezies inklusive der Übergangszustände charakterisiert werden. Die experimentelle Vergleichbarkeit der theoretischen Studien ist über das CHE-Modell und mikrokinetische Analysen gegeben.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein Clustermodell entwickelt, welches in aufwendigen Studien an den vorherigen Resultaten validiert wurde. Mittels der CASSCF-Methode wurde mit diesem Modell dann eine dreidimensionale Potenzialhyperfläche sowohl für den Grund- als auch dem energetisch bevorzugten Ladungstransferzustand berechnet. Die drei Dimensionen sind in Jacobi-Koordinaten formuliert und decken mit der Distanz von der Oberfläche, der Rotation des Moleküls und der Bewegung auf der Oberfläche alle relevanten Freiheitsgrade ab. Um den Einfluss von Korrelationseffekten und der BSSE-Korrektur zu studieren, wurden weiterhin acht entsprechende Potenzialflächen berechnet. Die Elektronenkorrelation wurde über die DCD-Methode berücksichtigt. Auf diese Weise wurde nicht nur molekulares Wasser untersucht, sondern auch in ersten Studien die dissoziierte Spezies analysiert, welche eine vermiedene Überkreuzung zeigt.

Die komplexe Topologie der zwei- und dreidimensionalen Potenzialflächen erfordert eine geeignete Methode zur Interpolation. Hierfür wurde der Ansatz der Neuroevolution angewendet, welches künstliche neuronale Netze über einen genetischen Algorithmus optimiert. Die genauesten Netze wurden in einer Kreuzvalidierungsstudie untersucht. Auch komplexere Netzarchitekturen in Form von Residual Networks wurden hinsichtlich der Fitgenauigkeit analysiert. Auf diese Weise konnten die berechneten Datenpunkte extrem genau angepasst werden.

Abschließend wurde in quantendynamischen Wellenpaketsstudien die Photodesorption untersucht. Fehlende Elektronenkorrelation und der BSSE heben sich gegenseitig nahezu auf, was weitere Untersuchungen mit der CASSCF-PES rechtfertigt. Bezüglich der Photodesorption konnte der MGR-Mechanismus mit hohen Desorptionsraten gefunden werden. Höher angeregte Rotationsschwingungszustände und Isotopeneffekte wurden weiterhin analysiert. Erste Resultate zur dissoziierten Spezies zeigen, dass eine Desorption von OH aufgrund der starken Adsorption gehemmt ist.

Abstract

This dissertation addresses the interaction of water with the $\text{WO}_3(001)$ surface using a combined approach of periodic slab calculations, an embedded cluster model, artificial intelligence, and quantum dynamic wave packet studies. A corresponding understanding of the underlying mechanisms contributes essentially to the optimization of photocatalysts.

In a first step, the water splitting cycle was investigated in detail using hybrid DFT studies with periodic boundary conditions. In addition to the adsorption and dissociation of water on $\text{WO}_3(001)$, all other occurring species including the transition states could be characterized. Furthermore, the experimental comparability of the theoretical studies was given by means of the CHE model and microkinetic analyses.

Based on these results a cluster model was developed which was validated in extensive studies compared to periodic slab calculations. Using the CASSCF method, this model was then used to calculate a three-dimensional potential energy surface for both ground and the energetically preferred charge transfer state. The three dimensions are formulated as Jacobian coordinates and cover all relevant degrees of freedom including the distance from the surface, the rotation of the molecule and the movement on the surface. In order to study the influence of electron correlation effects and the BSSE correction, eight corresponding potential energy surfaces were calculated. Electron correlation was taken into account using the DCD method. In this way, not only molecular water was investigated, but also the dissociated species was analysed in first studies, which shows an avoided crossing.

The complex topology of the two- and three-dimensional potential surfaces requires a suitable method for interpolation. For this purpose, the approach of neuroevolution was applied, which optimizes artificial neural networks using a genetic algorithm. The most accurate networks were examined in a cross-validation study. More complex network architectures in the form of residual networks were also employed. In this way, the calculated data points could be fitted extremely accurately.

Finally, the photodesorption was investigated by means of quantum dynamic wave packet studies. Missing electron correlation and the BSSE almost cancel each other, which justifies further investigations using the CASSCF-PES. The MGR mechanism with high desorption rates could be found. Higher excited rotational vibrational states and isotope effects were further analysed. First results on the dissociated species show that desorption of OH is strongly inhibited due to the strong adsorption.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Abstract	vi
1 Einleitung	1
2 Stand bisheriger experimenteller und theoretischer Studien	7
2.1 Grundlagen der Photokatalyse	7
2.2 Strukturelle Eigenschaften von WO_3	8
2.3 WO_3 als Photokatalysator	14
3 Periodische Slabrechnungen	21
3.1 Methodische Grundlagen	21
3.1.1 Bloch-Funktionen	21
3.1.2 Energien und Energiekorrekturen	22
3.1.3 Computational Hydrogen Electrode Modell	23
3.1.4 Mikrokinetische Modellierung	24
3.1.5 Hyperparameter der DFT-Rechnungen	25
3.2 Quantenchemische Ergebnisse	27
3.2.1 Kristallstruktur und Oberfläche	27
3.2.2 Molekulare und dissoziative Wasseradsorption	31
3.2.3 Zyklus der Wasserspaltung	37
3.2.4 Einfluss externer Spannungen	43
3.2.5 Mikrokinetische Studien	46
4 Eingebettetes Clustermodell	51
4.1 Methodische Grundlagen	51
4.1.1 Eingebettetes Clustermodell	51
4.1.2 Jacobi-Koordinatensystem	54
4.1.3 Verwendete Methoden	56
4.1.4 Hyperparameter der Rechnungen	59
4.2 Quantenchemische Ergebnisse	60

4.2.1	Das Clustermodell	60
4.2.2	Potenzialflächen des elektronischen Grundzustandes	65
4.2.3	Potenzialflächen des Ladungstransferzustandes . . .	76
4.2.4	Adsorption von dissoziiertem H ₂ O	85
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	92
5	Künstliche Intelligenz	93
5.1	Methodische Grundlagen	93
5.1.1	Künstliche neuronale Netzwerke	93
5.1.1.1	Einführung und biologische Motivation . .	93
5.1.1.2	Perzeptron	94
5.1.1.3	Aktivierungsfunktion	96
5.1.1.4	Lernprozess	97
5.1.1.5	Überanpassung	100
5.1.1.6	Residual Networks	102
5.1.1.7	Technische Details	104
5.1.2	Evolutionäre Algorithmen	106
5.1.2.1	Einführung und biologische Motivation . .	106
5.1.2.2	Genetische Algorithmen	107
5.1.2.3	Genetische Operatoren	108
5.2	Ergebnisse	111
6	Wellenpaketdynamik	127
6.1	Methoden	127
6.1.1	Die zeitabhängige Schrödingergleichung und deren Lösung	127
6.1.2	Gitterdarstellung	131
6.1.3	Propagation	133
6.1.3.1	Propagatoren	133
6.1.3.2	Propagation in imaginärer Zeit	134
6.1.4	Simulation der Photodesorption	135
6.2	2D-Dynamik des molekularen Wassers	140
6.2.1	Propagation im Grundzustand	140
6.2.2	Propagation im Ladungstransferzustand	141
6.2.3	Simulation der Photodesorption	145
6.3	3D-Dynamik des molekularen Wassers	149
6.3.1	Propagation im Grundzustand	149
6.3.2	Propagation im Ladungstransferzustand	153

6.3.3	Simulation der Photodesorption	154
6.4	Isotopeneffekte des molekularen Wassers	161
6.4.1	Propagation im Grundzustand	162
6.4.2	Propagation im Ladungstransferzustand	162
6.4.3	Simulation der Photodesorption	163
6.5	Dynamik des dissoziierten Wassers	167
7	Zusammenfassung	171
A	Differentialgleichungen der mikrokinetischen Studien	179
B	Parameter der quantendynamischen Simulationen	183
	Literatur	187
	Abkürzungsverzeichnis	197
	Danksagung	200
	Lebenslauf	201
	Erklärung	205

Abbildungsverzeichnis

2.1	Mechanismus der Anregung eines Halbleiters	8
2.2	Kristallmorphologie in Abhängigkeit der Temperatur	9
2.3	WO ₃ -Elementarzelle mit Gitterparametern, Bindungslängen und Bindungswinkel	10
2.4	(001)-WO ₃ mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Rekonstruktion	10
3.1	Optimierte Kristallstruktur von monoklinischem WO ₃	27
3.2	Visualisierung der relaxierten (001)-Oberfläche mit der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion.	29
3.3	Berechnete Oberflächenenergie der relaxierten $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ (001)-Oberfläche	29
3.4	Darstellung der Superzellengröße innerhalb der Slabrechnungen	31
3.5	Adsorptionsgeometrien für molekulares Wasser mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML	32
3.6	Adsorptionsgeometrien von dissoziiertem Wasser mit einem Bedeckungsgrad von 1 ML	34
3.7	Adsorptionsgeometrien von dissoziiertem Wasser mit einem Bedeckungsgrad von 0.25 ML	35
3.8	Schematische Darstellung des Reaktionszyklus der Wasserspaltung auf WO ₃ (001)	37
3.9	Adsorptionsgeometrie von OH auf WO ₃ (001) mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML	38
3.10	Adsorptionsgeometrie von O auf WO ₃ (001) mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML	39
3.11	Adsorptionsgeometrie von OOH auf WO ₃ (001) mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML	39
3.12	Adsorptionsgeometrie von O ₂ auf WO ₃ (001) mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML	40
3.13	BSSE-korrigierte Adsorptionsenergien und -enthalpien für den Reaktionspfad der Wasserspaltung nach Mechanismus 3.8 . .	43

3.14	Abhängigkeit der freien Gibbs Enthalpie der Wasserspaltung für verschiedene Spannungen auf $\text{WO}_3(001)$	45
3.15	Abhängigkeit der TOF der H_2 -Entwicklung von der Temperatur	48
4.1	Schematische Darstellung eines elektrostatisch eingebetteten Clustermodells	52
4.2	Jacobi-Koordinaten für ein zwei- und ein dreiatomiges System.	54
4.3	Validierung des Clustermodells	61
4.4	Validierung des Basissatzes	62
4.5	Darstellung des finalen $\text{W}_{12}\text{O}_{36}\text{ECP}(\text{W})_{13}$ Clustermodells inklusive Basissatzzuordnung	63
4.6	Adsorptionsenergie von $\text{H}_2\text{O}-\text{W}_{12}\text{O}_{26}$ in Abhängigkeit verschiedener Methoden	64
4.7	Adsorptionskurve von Wasser für verschiedene Spinzustände des $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ -Clusters	65
4.8	Visualisierung der Orbitale im CAS(8,7) aktiven Raum, inklusive Besetzungsschema des Grundzustandes	66
4.9	Darstellung der relevanten Jacobi-Koordinaten zur Generierung der PES	67
4.10	2D-Schnitt aus der GS-3D-SA-CAS(8,7) PES in (ϑ, Z)	69
4.11	2D-Schnitt aus der GS-3D-SA-CAS(8,7) PES in (Y, Z)	69
4.12	2D-Schnitt aus der GS-3D-SA-CAS(8,7) PES in (Y, ϑ)	70
4.13	Darstellung der Geometrie des Wassermoleküls im Grundzustand der 3D PES	71
4.14	GS-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	72
4.15	GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	73
4.16	BSSE-korrigierte GS-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	74
4.17	BSSE-korrigierte GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	75
4.18	Darstellung des CAS(8,7) mit Besetzung für den Ladungstransferzustand	77
4.19	1D-PEC(Z) im Grund- und Ladungstransferzustand in großen Abständen	78
4.20	1D-PEC(Z) im Grund- und Ladungstransferzustand in nahen Abständen	78
4.21	2D-Schnitt aus der dreidimensionalen CT-SA-CAS(8,7) PES in (ϑ, Z)	79
4.22	2D-Schnitt aus der dreidimensionalen CT-SA-CAS(8,7) PES in (Y, ϑ)	80

4.23	2D-Schnitt aus der dreidimensionalen CT-SA-CAS(8,7) PES in (Y, Z)	80
4.24	Darstellung der stabilsten Geometrie des Wassermoleküls im CT-Zustand der 3D PES	81
4.25	CT-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	82
4.26	CT-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	82
4.27	BSSE-korrigierte CT-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	83
4.28	BSSE-korrigierte CT-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z	83
4.29	Clustermodell für die Studien des dissoziierten Wassermoleküls	86
4.30	MO-Diagramm des OH-Radikals	87
4.31	Adsorptionskurven verschiedener angeregter Zustände von OH auf $H-WO_3$	88
4.32	Zustandszugeordnete Adsorptionskurven verschiedener angeregter Zustände von OH auf $H-WO_3$	89
4.33	2D PES (Z, ϑ) des ersten Zustandes von OH auf $H-WO_3$	90
4.34	2D PES (Z, ϑ) des zweiten Zustands von OH auf $H-WO_3$	91
5.1	Visualisierung eines allgemeinen künstlichen neuronalen Netzwerks	95
5.2	Darstellung der Aktivierungsfunktionen	96
5.3	Kurvenverläufe verschiedener Fehlerfunktionen	99
5.4	Visualisierung der Überanpassung	101
5.5	Darstellung von Dropout	102
5.6	Konzeptionelle Darstellung des Kreuzvalidierungsverfahrens	103
5.7	Schematische Darstellung eines Residual Networks	103
5.8	Visualisiertes Genotyp-Phänotyp Mapping als Bitstring	108
5.9	Visualisierte Rekombination zweier Bitstrings	109
5.10	Architekturen der verwendeten künstlichen neuronalen Netzwerke	112
5.11	Aufbau eines Blocks innerhalb der Residual Networks	121
5.12	Aufbau eines Blocks innerhalb der Dense Networks	121
5.13	Unterschied zwischen den berechneten und gefitteten Energiewerten der 3D PES	125
6.1	Darstellung des MGR- und des Antoniewicz-Mechanismus	135
6.2	Startwellenpakete für verschiedene Potenzialflächen in Z und ϑ	141
6.3	Zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte im angeregten Zustand verschiedener zweidimensionaler Potenzialflächen	142

6.4	Zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion im Ladungstransferzustand des CAS(4,3)-Potenzials bei verschiedenen Residenzlebenszeiten	144
6.5	Zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion im Ladungstransferzustand des DCD-CAS(4,3)-Potenzials bei verschiedenen Residenzlebenszeiten	144
6.6	Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Residenzlebenszeit verschiedener 2D PES	145
6.7	Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebenszeit verschiedener 2D PES	146
6.8	Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für ausgewählte Resonanzlebensdauern und verschiedene 2D-Potenzialflächen . . .	148
6.9	Gemittelte Population des rovibronischen Grundzustandes $v=0$ sowie der Rotationsschwingungszustände $v=1$ bis $v=9$	150
6.10	Visualisierung der Knotenebenen der Wellenfunktion für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=7$	152
6.11	Zeitliche Entwicklung der Orts- und Energieerwartungswerte im Ladungstransferzustand der 3D PES für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=5$	154
6.12	Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebenszeit verschiedener Rotationsschwingungszustände inklusive vergrößerter Darstellung	155
6.13	Temperaturabhängigkeit der Desorption	156
6.14	Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für ausgewählte Resonanzlebensdauern und die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=5$	157
6.15	Rotationsniveaubesetzung in Abhängigkeit der Residenz- und Resonanzlebensdauer	159
6.16	Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung der ersten sechs Rotationsniveaus bei ausgewählten Resonanzlebenszeiten	160
6.17	Zeitliche Entwicklung der Orts- und Energieerwartungswerte im Ladungstransferzustand der 3D PES für verschiedene Isotopologe des Wassers	163
6.18	Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebensdauer verschiedener Isotopologe des Wassers inklusive vergrößerter Darstellung	164
6.19	Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für ausgewählte Resonanzlebensdauern verschiedener Isotopologe des Wassers . .	166

6.20	Ortserwartungswerte des Wellenpakets des $\text{OH}^\bullet$	168
6.21	Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebensdauer für die OH-Spezies	169
6.22	Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Residenzlebenszeit für die OH-Spezies.	170

Tabellenverzeichnis

2.1	Relaxationswerte für die Oberflächenatome der kubischen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ und der monoklinen $\text{WO}_3(001)$ Oberfläche nach [46]	13
2.2	Relaxationswerte für die Oberflächenatome der γ -monoklinen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ (001) Oberfläche nach Referenz [47]	13
3.1	Exponenten und Koeffizienten der verwendeten Basis für Wolfram	26
3.2	Ergebnisse verschiedener Dichtefunktionale zur Beschreibung der monoklinischen WO_3 -Kristallstruktur.	28
3.3	Berechnete Relaxationswerte der Oberflächenatome der γ -monoklinen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ (001) Oberfläche	30
3.4	Geometrische Daten zur molekularen Adsorption von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ mit verschiedenen Bedeckungsgraden	33
3.5	Wasserinduzierte Relaxation der Oberflächenatome der γ -monoklinen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ (001) Oberfläche	34
3.6	Geometrische Daten zur dissoziativen Adsorption von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ mit verschiedenen Bedeckungsgraden	35
3.7	Aktivierungsenergien und Rekombinationsenergien der Reaktion molekulares zu dissoziiertem Wasser auf $\text{WO}_3(001)$	36
3.8	Adsorptionsenergien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Moleküle mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML	40
3.9	Adsorptionsenergien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Dissoziationsprodukte bzw. des O–H ₂ O Intermediats	41
3.10	Aktivierungs- und Rekombinationsenergien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Reaktionen	41
3.11	Enthalpien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Spezies	42
3.12	Beiträge auf $\text{WO}_3(001)$ adsorbierter Spezies zur freien Gibbs Enthalpie bei T=293 K und 1 bar	44
3.13	Bedeckungen der adsorbierten Spezies aus den mikrokinetischen Studien	48

4.1	Gitter an Punkten für jede Jacobi-Koordinate, aus denen die Potenzialhyperflächen erstellt wurden.	68
4.2	Geometrische und energetische Details des Minimums der verschiedenen 2D-GS PES	76
4.3	Geometrische und energetische Details des Minimums der verschiedenen 2D-CT PES	84
4.4	Anregungsenergien der 2D PES Studien	85
4.5	Gitter an Punkten für jede Jacobi-Koordinate.	89
5.1	Verschiedene Aktivierungsfunktionen σ mit Wertebereich. . .	97
5.2	Funktionsausdrücke ausgewählter Fehlerfunktionen	98
5.3	Hyperparameter des neuronalen Netzwerks	108
5.4	Ergebnisse des genetischen Algorithmus aller 2D-CAS(4,3) PES	114
5.5	Ergebnisse des genetischen Algorithmus aller 2D-DCD-CAS(4,3) PES	115
5.6	Ergebnisse der Kreuzvalidierungsstudie der 2D PES	116
5.7	Ergebnisse des Trainings ohne Testdaten der 2D PES	118
5.8	Ergebnisse des genetischen Algorithmus der 3D PES	119
5.9	Ergebnisse der Kreuzvalidierungsstudie der 3D PES	120
5.10	Gemitteltetes Bestimmtheitsmaß der Kreuzvalidierungsstudie der 3D PES	120
5.11	Resultate der ResNets für Grund- und Ladungstransferzustand der 3D PES	122
5.12	Resultate der DenseNets für Grund- und Ladungstransferzustand der 3D PES	123
5.13	Ergebnisse der Kreuzvalidierungsstudie der ResNets und DenseNets	124
5.14	Hyperparameter der besten neuronalen Netze für die dreidimensionalen PES	126
6.1	Erwartungswerte der Startwellenpakete für verschiedene Potenzialflächen in Z und ϑ	140
6.2	Konvergierte Desorptionswahrscheinlichkeiten und Geschwindigkeiten des Wellenpakets von der Resonanzlebenszeit verschiedener 2D PES	148
6.3	Orts- und Energieerwartungswerte des rovibronischen Grundzustandes $v=0$ sowie der Rotationsschwingungszustände $v=1$ bis $v=9$	151

6.4	Knotenebenen der Wellenfunktion für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=9$	151
6.5	Orts- und Energieerwartungswerte des rovibronischen Grundzustandes $v=0$ verschiedener Isotopologe des Wassers	162

„ *We believe that the prospects will be greatest if decision-makers and all of humanity promptly respond to this warning and declaration of a climate emergency and act to sustain life on planet Earth, our only home.*

— **Gemeinsame Erklärung von 11258**

Wissenschaftlern

World Scientists' Warning of a Climate
Emergency, 2020 [1]

Mit diesem ersten Appell endet eine gemeinsame Erklärung von 11258 Wissenschaftlern weltweiter Herkunft zum Thema globale Erwärmung. Damit verdeutlichen sie eindringlich eine der größten Notlagen, mit der sich die Menschheit im Jahr 2020 konfrontiert sieht. Durch die Erderwärmung und den dadurch verursachten Klimawandel ist das Leben von Menschen und Tieren von irreversiblen Konsequenzen bedroht, was ein sofortiges Gegensteuern erforderlich macht. Die Autoren sehen den größten Handlungsbedarf vor allem in sechs Teilbereichen:

1. Den Wechsel von fossilen zu regenerativen Energieträgern fördern.
2. Die Reduzierung von kurzlebigen Schadstoffen wie Methan, Ruß und fluorierten Kohlenwasserstoffen.
3. Den Schutz und die Wiederherstellung von Ökosystemen, vor allem Phytoplankton, Korallenriffen und dem Regenwald, welche Kohlenstoffdioxid in enormer Menge speichern und umwandeln können.
4. Der Wechsel einer tierbasierten zu einer pflanzenbasierten Ernährung.

5. Verringerung der Ausbeutung der Erdressourcen und eine damit verbundene Veränderung der Wirtschaft.
6. Reduzierung der Geburtenrate.

Radikale Veränderungen in diesen sechs Bereichen sind zwar dringend erforderlich, haben jedoch auch große Einschnitte innerhalb des Alltagslebens der Menschen zur Folge und sind deshalb keineswegs unumstritten. Dies resultiert in teilweise sehr emotional geführten Diskursen mit bekannten Fürsprechern auf beiden Seiten. Als wohl prominenteste Bewegung, die für radikale Veränderungen steht, hat sich die soziale Bewegung *Fridays for Future* weltweit etabliert. Um dem Klimawandel zu begegnen, hat die Bundesregierung Deutschland diverse Maßnahmen zum Klimaschutz beschlossen [2].

Im Fokus aktueller Forschung steht vor allem die effiziente Nutzung von regenerativen Energieträgern, welche sich direkt auf den ersten Punkt der oben angeführten Liste bezieht. Im Jahr 2018 betrug der Anteil erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch 16.7 %, was einer Treibhausenergie-Vermeidung von 187 Mio. t entspricht [3]. Im Vergleich zu allen anderen EU-Ländern liegt Deutschland damit unterhalb des Durchschnitts von 17.5 % Anteil am Bruttoendenergieverbrauch. Den größten Beitrag der erneuerbaren Energien zum Energiemix in Deutschland leistet mit großem Abstand die Windenergie mit fast 120 000 GW h.

Neben der Grundenergieversorgung stellt auch die Speicherung und sofortige Bereitstellung von Energie eine große Herausforderung dar. Der breiten Allgemeinheit sind hier wahrscheinlich Batterien oder Brennstoffzellen am geläufigsten, welche bereits erfolgreich in der Automobilindustrie als Alternative zu den Kraftstoffen Diesel oder Benzin Verwendung finden. In beiden Fällen handelt es sich um chemische Energiespeicher, welche in der Lage sind, Energie sofort freizusetzen. In der Brennstoffzelle wird Energie durch eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff freigesetzt, womit beiden Elementen als Energiespeicher eine besondere Bedeutung zukommt.

Die ökonomisch und gleichzeitig auch ökologisch verantwortliche Herstellung von Wasserstoff ist jedoch problematisch. Der Großteil des industriell verwendeten Wasserstoffs entstammt thermochemischen Verfahren, in welchen

Kohlenwasserstoffe unter Sauerstoffzufuhr zu Kohlenoxiden und Wasserstoff umgesetzt werden. Diese Quellen sind beispielsweise Kohle, Erdöl und Erdgas, welche allesamt fossile Energieträger sind.

An einer im Kontext der „Grünen Chemie“ ökologischen, aber auch ökonomisch verantwortungsvollen Alternative dazu mangelt es allerdings bis heute. Einen Lösungsansatz für dieses Problem bieten photokatalytische Verfahren. Hier ist die Grundidee durch eine effiziente Nutzung von Licht und den Einsatz von Katalysatoren den Wasserstoff aus nicht-fossilen Energieträgern, wie beispielsweise Wasser, herzustellen. Besonders die Verwendung von Sonnenlicht als regenerative Energiequelle ist erstrebenswert. Jedoch besteht die große Herausforderung darin, einen entsprechenden Photokatalysator zu finden. Hier haben Fujishima und Honda in ihrer Pionierarbeit aus dem Jahr 1972 einen Meilenstein gesetzt [4]. Sie fanden heraus, dass Titandioxid (TiO_2) in der Lage ist, Wasser photoelektrochemisch zu spalten. Damit wurde ein komplett neues Forschungsfeld eröffnet, welches sich mit der Nutzbarkeit von Halbleiter-Metalloxiden als Photokatalysator beschäftigt. Diese Materialien weisen diverse Vorteile auf, wie beispielsweise eine hohe Verfügbarkeit, kostengünstige Herstellung und auch unter extremen Bedingungen eine Festkörperstruktur, was vor allem zur Aufreinigung der Reaktionsprodukte von großer Bedeutung ist.

Titandioxid hat sich zwar für erste Modellstudien bewährt, jedoch spricht eine zu große Bandlücke von 3.2 eV gegen weitere Studien [5]. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit Wolframtrioxid untersucht, welches mit 2.75 eV eine kleinere Bandlücke aufweist und somit einen größeren Bereich des Sonnenlichtspektrums ausnutzen kann [6]. Weitere Gründe für und gegen die Verwendung von WO_3 , bereits bestehende Anwendungsmöglichkeiten, sowie ein Überblick über experimentelle und theoretische Studien sind in Kapitel 2 aufgezeigt.

So einfach das enorme Potenzial der photokatalytischen Wasserstoffdarstellung zu erkennen ist, so schwierig gestaltet sich das Optimieren der Reaktion im Sinne einer wirtschaftlichen Nutzung. Dies liegt in der immensen Komplexität der Gesamtreaktion sowie der Eliminierung von Störfaktoren begründet. Daher ist es nicht nur essenziell, sondern auch zunehmend akuter, die beteiligten Teilreaktionen in ihrer Gänze zu verstehen, wenn der Appell der Wissenschaftler im Eingangszitat umgesetzt werden soll.

An dieser Stelle sind Computersimulationen von besonderer Bedeutung, da es mit ihrer Hilfe mittlerweile möglich ist, experimentell schwierig zu messende Größen vergleichsweise einfach zu berechnen. Auch dank immer leistungstärkerer und weit verbreiteter Computersysteme sowie einer Vielzahl an verfügbarer Software haben sich Simulationen als ein essenzieller Bestandteil heutiger Forschung etabliert. Dies ist vor allem im Bereich der Theoretischen Chemie deutlich zu sehen, wo es inzwischen möglich ist, realistische Systeme mit hoher Genauigkeit zu berechnen. Diese Entwicklung hat auch dazu geführt, dass quantenchemische Simulationen mittlerweile einen Großteil der Rechenzeit auf Supercomputern in Anspruch nehmen.

Klassische Fragestellungen im Bereich der Theoretischen Chemie befassen sich mit der Aufklärung von Reaktionspfaden, der Berechnung von Aktivierungsbarrieren oder der Interpretation von Spektren freier Moleküle. Die dabei auftretenden Probleme können heutzutage mit entsprechenden Computerprogrammen auch von weniger erfahrenen Anwendern untersucht werden und erfordern nur geringes Hintergrundwissen. Der Komplexitätsgrad kann gesteigert werden, wenn nicht allein ein Molekül in der Gasphase vorliegt, sondern ein Festkörper untersucht wird. Ein eleganter Ansatz, mit welchem sich derartige Festkörperstrukturen auf einfache Art und Weise modellieren lassen, ist der Einsatz von periodischen Randbedingungen. Verkompliziert werden diese Simulationen jedoch, wenn nicht nur der Festkörper, sondern auch die Wechselwirkung zwischen Molekülen mit Oberflächen betrachtet werden soll. Für solche Studien sind viel Erfahrung mit derartigen Simulationen, ein entsprechendes methodisches Grundverständnis und chemische Intuition elementar. Es ist jedoch möglich über Rechnungen mit periodischen Randbedingungen Einblicke in Oberflächenprozesse wie der Adsorption und Dissoziation von Molekülen zu gewinnen sowie die Resultate mit elektrochemischen Experimenten und kinetischen Messungen zu vergleichen. Entsprechende Ergebnisse sind in Kapitel 3 dargestellt und erklärt.

Deutlich komplexer sind Systeme, in denen zusätzlich zur Interaktion von Molekülen mit Oberflächen auch angeregte Zustände relevant werden. Diese sind intrinsisch ohnehin schwierig darzustellen, insbesondere, wenn dies über eine komplette hochdimensionale Potenzialfläche geschieht. Solche Studien erfordern neben der Erfahrung vom Anwender auch eine stetige Kontrolle der Ergebnisse, was einer der Gründe ist, warum nur wenige Forscher weltweit Systeme dieser Art untersuchen. Allerdings werden durch die Berechnung

hochdimensionaler Potenzialflächen im angeregten Zustand spannende Einblicke in dessen Energetik in Form energetischer Barrieren gewonnen, welche experimentell nur schwierig zu erhalten sind. Außerdem wird die Grundlage zu quantendynamischen Studien gelegt. Bereits in der Vergangenheit konnte die Arbeitsgruppe Klüner dies mit Studien an Adsorbaten wie CO, NO und H₂O auf NiO und TiO₂ eindrucksvoll demonstrieren und experimentelle Befunde erklären [7–10]. Die Resultate zum System H₂O-WO₃ sind ausführlich in Kapitel 4 gezeigt.

Ein vergleichsweise neuartiger Ansatz in der Chemie besteht darin, Eigenschaften nicht direkt mit quantenchemischen Methoden zu berechnen, sondern über Verfahren aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz, einem Teilgebiet der Informatik, vorherzusagen. In diesem Kontext hat sich das maschinelle Lernen mit künstlichen neuronalen Netzen bereits durchgesetzt und wird im Bereich der Retrosynthese von Molekülen sowie der Planung von Experimenten [11], der Vorhersage von Ionisierungsenergien [12] oder dem Fitten von Potenzialflächen [13] angewendet. Einer der Vorteile dieser Methode ist, dass die Vorhersagen extrem schnell durchgeführt und sehr hohe Genauigkeiten erzielt werden können. Es müssen jedoch entsprechende Trainingsdaten in großer Anzahl vorliegen, mit denen das künstliche neuronale Netz trainiert wird, was unter Umständen viel Rechenzeit in Anspruch nehmen kann. Außerdem müssen die Hyperparameter des Netzes optimiert werden, um die gewünschte Genauigkeit zu erzielen. In dieser Arbeit wurden mit genetischen Algorithmen und künstlichen neuronalen Netzen verschiedene Methoden aus der künstlichen Intelligenz verwendet, um die Potenzialhyperflächen zu fitten. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 5 aufgeführt.

Eine der herausforderndsten Fragestellungen der Theoretischen Chemie ist es, ein exaktes zeitaufgelöstes Verhalten vorherzusagen. Dabei sind Studien innerhalb der Newton'schen Mechanik noch relativ einfach durchführbar, wohingegen nur korrekte Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung quantenmechanische Effekte wiedergeben. Dies wird vor allem für Untersuchungen auf atomarer Ebene essenziell. Entsprechende Arbeiten bauen auf den berechneten Potenzialhyperflächen und den Ergebnissen der Fitprozedur auf. In Kapitel 6 werden für das System H₂O-WO₃ elementare Einblicke in das Desorptionsverhalten von Wasser sowie experimentell vergleichbare Größen, wie Desorptionsraten und Geschwindigkeitsverteilungen, dargestellt.

Eine Kombination aus den quantenchemischen Rechnungen mit periodischen Randbedingungen, der Modellierung angeregter Zustände, dem Fitten von Potenzialflächen mithilfe künstlicher Intelligenz und eine abschließende quantendynamische Studie sollen zusammen einen bisher ungekannten Einblick in die Wechselwirkung von Wasser und WO_3 sowie den Prozess der Photooxidation geben. Das Zusammenspiel aller Ergebnisse kann dabei einen wertvollen Beitrag liefern, um den Umschwung von fossilen auf erneuerbare Energieträger zu beschleunigen und somit unseren Planeten vor einer irreversiblen Klimakatastrophe zu bewahren.

Stand bisheriger experimenteller und theoretischer Studien

In diesem Abschnitt soll zunächst das zum Verständnis der Arbeit relevante Konzept der Photokatalyse vorgestellt werden. Im Anschluss daran wird Wolframtrioxid (WO_3) anhand von verschiedenen experimentellen und theoretischen Befunden dargestellt. Den Abschluss bildet eine Verknüpfung der beiden Unterkapitel, indem verschiedene Studien zu WO_3 als Photokatalysator vorgestellt werden.

2.1 Grundlagen der Photokatalyse

Da die Photokatalyse essenzieller Bestandteil dieser Arbeit ist, soll zuerst ein kurzer theoretischer Überblick über diese Thematik gegeben werden. Im Zuge dessen gilt es, zunächst die korrekte Terminologie anhand zweier möglicher Szenarien zu unterscheiden: Photokatalyse und Photosynthese. Nach Osterloh [14] besteht der Unterschied in der freien Gibbs Energie der Reaktion. Ist diese exergonisch, also $\Delta G < 0$, wird von Photokatalyse gesprochen. Handelt es sich jedoch um eine endergonische Reaktion mit $\Delta G > 0$, ist von Photosynthese die Rede. Im Falle der Wasserspaltung mit $\Delta G = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$ [15] muss folglich korrekterweise von Photosynthese anstelle der Photokatalyse gesprochen werden, auch wenn dieses nicht in der Literatur üblich ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen diese beiden Begriffe fortan synonym verwendet werden, da IUPAC lediglich den Begriff des Photokatalysators in diesem Kontext klar definiert hat [16].

Das Grundprinzip der Wasserspaltung an einem Halbleiter gilt als sehr gut verstanden und läuft im Wesentlichen in vier verschiedenen Teilschritten ab [17–27]. Zuerst wird ein Photon von dem Halbleiter absorbiert. Die Energie dieses Photons muss größer als die Bandlücke sein, damit es zur Bildung eines Elektron-Loch Paares kommt. Idealerweise liegt die Bandlücke zwischen

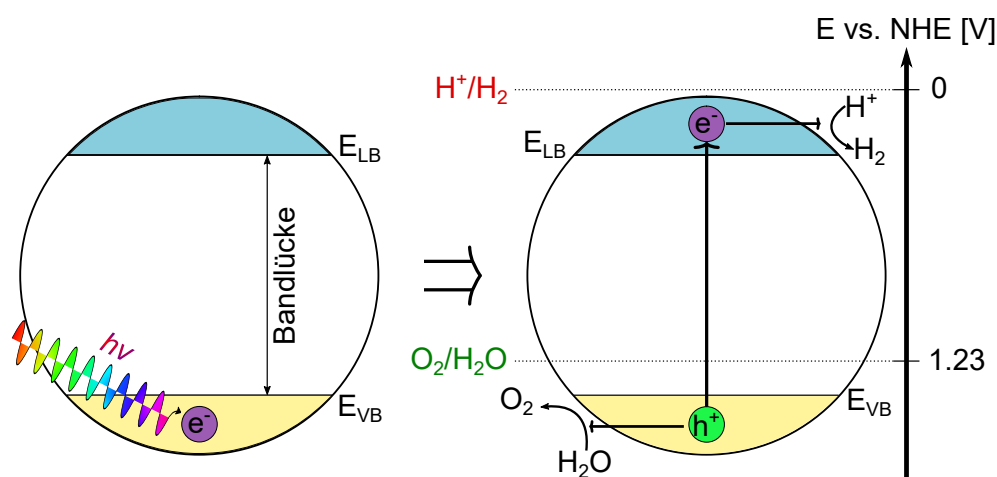


Abbildung 2.1.: Mechanismus der Anregung eines Halbleiters durch Sonnenlicht. Die Lage der Redoxpotenziale für H^+/H_2 und $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sind relativ zur Valenzband- und Leitungsbandposition von WO_3 eingezeichnet.

ungefähr 1.6 eV und 2.9 eV, da somit Sonnenlicht zur Anregung genutzt werden kann. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.1 auf der linken Seite dargestellt. Im zweiten Schritt werden Elektron und Loch durch eine Anregung des Elektrons in das Leitungsband des Photokatalysators separiert. Der dritte Schritt beinhaltet den Transport von Elektron und Loch zu den Grenzflächen hin, an denen im letzten Schritt die Teilreaktionen (Wasseroxidation und Wasserstoffreduktion) stattfinden. Diese Vorgänge sind in Abbildung 2.1 auf der rechten Seite dargestellt. Selbstverständlich ist die Realität deutlich komplexer und die einzelnen Schritte werden durch Prozesse wie Elektron-Loch-Rekombination und unerwünschte Rückreaktionen der Produkte gehemmt. Vor allem Fehlstellen werden in diesem Kontext untersucht [28, 29]. Jedoch erhöht die Einbeziehung aller Faktoren die Komplexität immens, sodass in diesem Schema nur die für den weiteren Verlauf der Arbeit relevanten Teilschritte aufgeführt sind.

2.2 Strukturelle Eigenschaften von WO_3

Wolframtrioxid ist in reiner Form ein zitronengelbes Pulver, welches durch seine Bandlücke von 2.75 eV [6] als Halbleiter klassifiziert und daher prädestiniert für photokatalytische Anwendungen ist. Dieses wird vor allem dadurch bestärkt, dass WO_3 günstige Elektronentransporteigenschaften aufweist [30] sowie stabil gegenüber Photokorrosion ist [31]. Erstgenannte Eigenschaft wird im Vergleich zu TiO_2 deutlich, welches eine Hall-Beweglichkeit der Elektronen

von $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zeigt, wohingegen für WO_3 ein Wert von $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden konnten [32]. Neben der Photokatalyse finden sich weitere praktische Anwendungen im Bereich der elektrochromen Materialien [33] und der Sensorik [34].

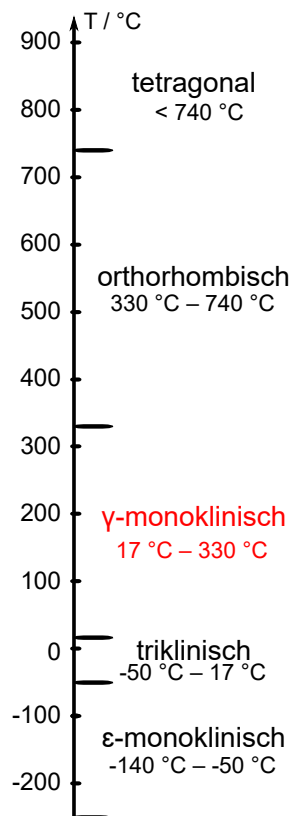


Abbildung 2.2.: Kristallmorphologie in Abhängigkeit der Temperatur [35]. In rot ist die in dieser Arbeit verwendete Raumtemperaturmodifikation hervorgehoben.

Wolframtrioxid kristallisiert in Abhängigkeit der Temperatur in verschiedenen Modifikationen aus. Ein Überblick über dieses Verhalten ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist die γ -monokline Struktur thermodynamisch stabil [35], weshalb in dieser Arbeit lediglich dieses Kristallsystem untersucht wird. Die korrespondierende Raumgruppe lautet $P2_1/c$.

Die Elementarzelle inklusive aller Gitterparameter und ausgesuchter Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Alle Werte wurden über Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*, XRD) bestimmt. Die bereits erwähnte Bandlücke von 2.75 eV wurde durch Photoakustische Spektroskopie (PAS) ermittelt [6]. Deutlich sind die zueinander verkippt stehenden WO_6 -Oktaeder dargestellt. Diese Verkipfung lässt sich im Winkel W1-O3-W2 mit 156° erkennen.

Allgemein kann die γ -monokline Struktur als verzerrte $(2 \times 2 \times 2)$ Struktur der kubischen ReO_3 -Einheitszelle aufgefasst werden, in welcher die WO_6 -Oktaeder verkippt stehen und das zentrale Wolframatom verschoben wurde [36].

In experimentellen und theoretischen Studien wurden verschiedene Oberflächen von WO_3 untersucht. Die (001)-Oberfläche mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion ist in Abbildung 2.4 aus verschiedenen Blickrichtungen gezeigt. Charakteristisch für diese Oberfläche sind die einfach koordinierten Sauerstoffatome O_{1f} , welche die W_{6f} -Atome in die [001]-Richtung absättigen. Das

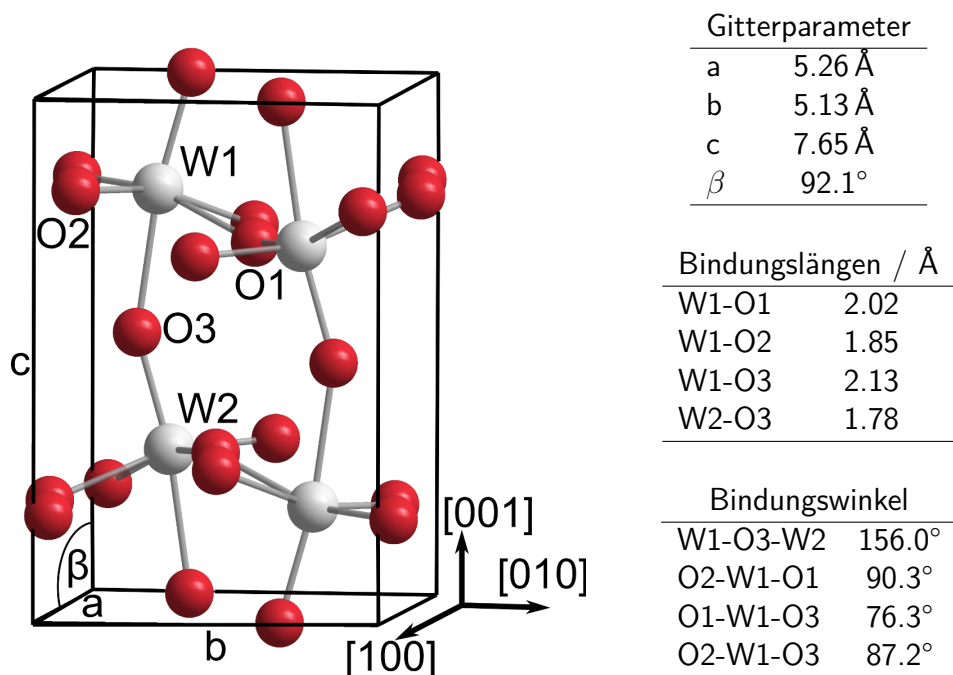


Abbildung 2.3.: Elementarzelle mit Gitterparametern, Bindungslängen und Bindungswinkel von WO_3 . Werte nach [37].

W_{5f} -Atom ist als Adsorptionszentrum besonders geeignet, da es nicht abgesättigt ist und damit eine freie Koordinationsstelle besitzt. Die zwei verschiedenen Wolframatomte werden durch die O_{pl} verbunden. Innerhalb einer Lage, welche in Abbildung 2.4 auf der linken Seite zwischen den gestrichelten Linien liegt, werden die W_{5f} in $[001]$ -Richtung nach unten hin durch O_{bt} abgesättigt.

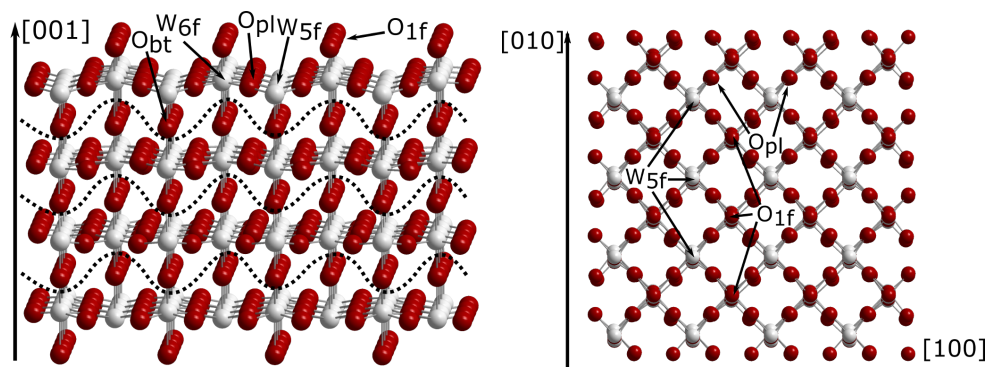


Abbildung 2.4.: Links: $(001)\text{-WO}_3$ mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Rekonstruktion. Rechts: Ansicht auf die Oberfläche.

Jones *et al.* [38–40] führten verschiedene Studien basierend auf Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM) an einem γ -monoklinen WO_3 -Kristall im Ultrahochvakuum (UHV) durch. Der Kristall wurde an Luft gespalten und die Oberfläche bei 650 °C und 10^{-5} mbar Sauerstoffatmosphäre

gereinigt. Die Autoren beobachteten, dass die (001)-Oberfläche dominiert und dass die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Rekonstruktion auftritt. In dieser Rekonstruktion fehlen jedoch eine halbe Lage an Sauerstoffatomen. Des Weiteren konnte auch die $p(2 \times 2)$ -Oberfläche gefunden werden.

Diese Ergebnisse konnten von Dixon *et al.* durch Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy, SEM) und STM Untersuchungen an einem WO_3 -Kristall bestätigt werden [41]. Der Kristall wurde an Luft gespalten und im UHV durch Aufheizen auf 550°C gereinigt. Zusätzlich konnten die Autoren neben der vorherrschenden $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ auch die $p(1 \times 1)$ -Rekonstruktion beobachten.

Neben der (001)-Oberfläche wurde allerdings auch die (100)-Oberfläche vermehrt gefunden. So haben Li *et al.* [42] STM Studien an dünnen Filmen von epitaxialen monoklinem $\gamma\text{-WO}_3$ durchgeführt. Die Autoren konnten die Ausbildung einer $p(4 \times 2)$ -Rekonstruktion beobachten, welche bis dato in der Form noch nicht für die (001)-Oberfläche gefunden wurde. Weiterhin konnten auch die $p(1 \times 1)$ - und die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion gefunden werden.

Zusätzlich berichten Langell und Bernasek [43] von der Vermessung eines WO_3 -Einkristalls mit der (100)-Oberfläche als vorherrschende Orientierung, welche über niederenergetische Elektronenbeugung (engl. low-energy electron diffraction, LEED) und Augerelektronenspektroskopie verifiziert wurde. Der Kristall wurde in Sauerstoffatmosphäre (10^{-8} mbar) bei 500°C gereinigt.

Um die Diskrepanz zwischen den experimentellen Befunden, vor allem in Bezug auf die stabilste Oberfläche, zu klären, wurden verschiedene unterstützende theoretische Studien durchgeführt. In einer frühen Studie haben Oliver *et al.* [44] Oberflächenenergien der (110)-, (111)- und (001)-Oberflächen, allesamt mit verschiedenen Rekonstruktionen, verglichen. Als Grundsystem haben sie die idealisierte kubische Struktur von WO_3 zugrunde gelegt und als Rechenmethode ein Force Field-artiges Verfahren mit periodischen Randbedingungen verwendet. Die Autoren fanden, dass die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion der (001)-Oberfläche die geringste Oberflächenenergie mit 1.39 J m^{-2} aufweist und folglich bevorzugt vorliegt.

Yakovkin *et al.* [45] haben mittels Plane-wave (PW)-DFT mit einem generalized gradient approximation-Funktional (GGA) mit periodischen Rand-

bedingungen (engl. *periodic boundary condition*, PBC) die Triebkraft der Oberflächenrelaxation von ε -monoklinem WO_3 untersucht. Es wurde durchgehend die (001)-Oberfläche mit verschiedenen Terminierungen betrachtet. Die Autoren berichten von einer starken Verringerung der Oberflächenenergie auf 0.30 J m^{-2} durch Relaxation der Oberflächenatome. Darüber hinaus beobachteten sie eine signifikante Veränderung der Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) in der Nähe des Fermi-Niveaus, welche letztendlich in einer energetischen Stabilisierung mündet. Dieser Grund wird nicht nur für die untersuchte Modifikation von WO_3 als Triebkraft für die Relaxation angesehen, sondern auch für andere, ähnliche Metalloxide vermutet.

In einer weiteren PW-GGA Studie mit periodischen Randbedingungen haben Jin *et al.* [46] kubisches $\text{WO}_3(001)$ mit sechs verschiedenen Rekonstruktionen untersucht und die Ergebnisse auf monoklines Wolframtrioxid extrapoliert. Dabei weist die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Rekonstruktion die geringste Oberflächenenergie mit 0.28 J m^{-2} auf und ist damit die stabilste Oberfläche. Außerdem wurden Relaxationswerte für verschiedene Oberflächenatome angegeben, welche in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Ein negativer Wert versteht sich als Verschiebung in Richtung des Volumenkristalls und ein positiver Wert zum Vakuum hin. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass das unterkoordinierte Wolframatom W_{5f} als einziges Atom an der (001)-Oberfläche in Richtung der Kristallstruktur relaxiert, wohingegen alle anderen Oberflächenatome zum Vakuum hin relaxieren. Eine Auslenkung der Atome in [010]-Richtung der kubischen $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion der Oberfläche wurde nicht beobachtet. Dieser Trend setzt sich auch für die zweite Lage fort und ist unabhängig von der Kristallstruktur.

Dieses Phänomen konnte auch von Wang *et al.* [47] beobachtet werden, welche mit dem Linearkombination von Atomorbitalen (engl. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO) Ansatz und Hybrid-DFT Studien mit B3LYP und periodischen Randbedingungen an monoklinem $\gamma\text{-WO}_3$ durchführten. Systematisch untersuchten die Autoren die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Rekonstruktion der (001)-Oberfläche in Bezug auf Oberflächenenergie und Bandlücke. Sie fanden eine beschleunigte Konvergenz, wenn sämtliche Lagen relaxiert werden, sodass bereits ein Modell mit vier Lagen ausreichend ist, um die genannten physikalischen Eigenschaften zu beschreiben. Es wurde eine Oberflächenenergie von 0.33 J m^{-2} berechnet. Außerdem wurden Relaxationswerte der Oberflächenatome in Abhängigkeit der Anzahl an relaxierten Lagen angege-

Tabelle 2.1.: Relaxationswerte für die Oberflächenatome der kubischen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ und der monoklinen $\text{WO}_3(001)$ Oberfläche, berechnet mit PW-GGA. Letztere zeigt jeweils zwei nicht äquivalente Atome und damit zwei verschiedene Relaxationsverschiebungen. Die Bezeichnung der Atome erfolgt analog zu Abbildung 2.4. Die Zahl vor der Zuordnung der Atome bezieht sich auf die Lage, in der sich das Atom befindet. Werte nach [46].

	Kubisch ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$		Monoklin		
	[001] / Å	[100] / Å	[001] / Å	[010] / Å	[100] / Å
O _{1f,1}	0.304	0.047	0.106 / 0.132	0.018 / 0.066	0.061 / 0.051
O _{pl,1}	0.249	0.000	0.062 / 0.058	0.174 / 0.187	0.038 / 0.029
W _{5f,1}	-0.105	0.000	-0.046 / 0.053	0.040 / 0.055	0.068 / 0.061
W _{6f,1}	0.512	0.000	0.160 / 0.194	0.031 / 0.033	0.052 / 0.056
O _{bt,1}	0.063	0.050	-0.033 / 0.028	0.019 / 0.026	0.018 / 0.068
O _{1f,2}	0.128	0.045	0.014 / 0.024	0.037 / 0.039	0.073 / 0.037
W _{6f,2}	0.266	0.033	0.014 / 0.018	0.007 / 0.010	0.079 / 0.012
W _{5f,2}	-0.131	0.034	-0.043 / 0.051	0.007 / 0.009	0.011 / 0.086

ben, welche Tabelle 2.2 entnommen werden können. Die Resultate zeigen, dass die Richtung der Relaxation unabhängig von der verwendeten Anzahl an Lagen ist. Dabei sind auch die quantitativen Unterschiede zwischen den Relaxationswerten sehr gering. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass mit GGA- und Hybridfunktionalen jeweils unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

Tabelle 2.2.: Relaxationswerte für die Oberflächenatome der γ -monoklinen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ (001) Oberfläche, berechnet mit LCAO-B3LYP. Es wird lediglich die Auslenkung in [001]-Richtung betrachtet. Es gilt die Atombezeichnung analog zu Tabelle 2.1. Der Index m bezieht sich auf die mittlere Atomlage im verwendeten Modell. Werte nach [47].

Atom	Relax. 6 Lagen / Å	Relax. 10 Lagen / Å
O _{1f,1}	0.173	0.255
W _{6f,1}	0.698	0.778
W _{5f,1}	-0.488	-0.426
W _{5f,m}	-0.506	-0.506
W _{6f,m}	0.518	0.513

Ping *et al.* [48] haben eine PW/GGA DFT-Studie an WO_3 durchgeführt und den Einfluss von Dispersionskorrekturen untersucht. Die Oberflächenenergie wird durch die D2-Korrektur deutlich erhöht (PBE: 0.27 J m^{-2} vs. PBE-D2: 0.60 J m^{-2}), jedoch fanden auch sie, dass die (001)-Oberfläche mit der ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ -Rekonstruktion die geringste Oberflächenenergie aufweist.

Zusammenfassend lässt sich ein Konsens zwischen allen Studien dahingehend feststellen, dass die (001)-Oberfläche mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion die thermodynamisch stabilste Oberfläche von WO_3 darstellt. Basierend auf diesen Ergebnissen wird nun diese Oberfläche für alle weiteren Studien in dieser Arbeit betrachtet.

2.3 WO_3 als Photokatalysator

In diesem Kapitel soll nun WO_3 als Photokatalysator anhand von verschiedenen experimentellen und theoretischen Studien, vor allem im Hinblick auf die Wasserspaltung, eingeführt werden.

Zunächst gibt es für WO_3 eine wichtige Einschränkung bezüglich der Wasserstoffentwicklung, da das Energieniveau des Leitungsbandes oberhalb des Redoxpotenzials von H_2 liegt, wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Damit ist die Reduktion von H^+ zu H_2 thermodynamisch nicht möglich. Es gibt jedoch Bestrebungen, die Wasserstoffentwicklung mit geeigneten Cokatalysatoren, wie beispielsweise Platin, zu begünstigen [49].

Dass WO_3 durchaus in der Lage ist, Wasser photoelektrochemisch zu oxidieren, wurde zuerst von Hodes *et al.* im Jahr 1976 berichtet [50]. Damit wurde eine gegen Photokorrosion stabile Alternative zu TiO_2 aufgezeigt, welche darüber hinaus noch eine kleinere Bandlücke besitzt und damit ein größeres Spektrum des Sonnenlichts verwenden kann.

In einer neueren Studie haben Corby *et al.* [51] mittels transient diffuse reflectance spectroscopy (TDRS) die Kinetik der Wasseroxidation und des Elektrontransports für verschiedene Materialien gemessen. Die Autoren fanden für WO_3 eine mittlere Lebenszeit des Loches von ungefähr 0.5 ms, wohingegen sich die mittlere Lebenszeit eines Elektrons im Valenzband auf 10 ms bis 20 ms beziffern lässt. Dieses resultiert in einer sehr schnellen Kinetik der Wasseroxidation, vor allem im Vergleich zu TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und BiVO_4 , bei denen jeweils die Lebenszeit des Loches größer als die des Elektrons ist. Dieser Effekt wird der energetisch tiefen Position des Valenzbandes von WO_3 und dem einhergehenden Oxidationspotenzial zugeschrieben, was in einer hohen thermodynamischen Triebkraft für diese Reaktion resultiert. Die vergleichs-

weise lange Lebenszeit der Elektronen im Leitungsband führt dazu, dass sich diese dort ansammeln und der sogenannte Bandverbiegungseffekt auftritt [52]. Der Rekombinationsvorgang konnte im Zeitrahmen von Mikrosekunden bis Sekunden ausgemacht werden. Diese Befunde stehen in Einklang mit den günstigen Elektrontransporteigenschaften aus Referenz [30], da somit die Trennung von Elektronen und Löchern bestärkt und eine Rekombination verhindert wird.

In einer darauf aufbauenden Studie haben Selim *et al.* [53] mittels transient absorption spectroscopy (TAS) das System $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ untersucht. In Hinblick auf das zeitaufgelöste Verhalten von Elektronen und Löchern fanden die Autoren, dass die Kombination eine effektivere Wasseroxidation ermöglicht als die einzelnen Materialien. Der Grund dafür ist der schnelle Elektronentransfer vom BiVO_4 zum WO_3 , welcher unterhalb von $1\ \mu\text{s}$ abläuft. Im Vergleich dazu verläuft die Abführung des Elektrons aus dem BiVO_4 mit $100\ \mu\text{s}$ sehr langsam. Dieses resultiert in einer verbesserten Separation der Ladungen, einer erhöhten Ansammlung von Löchern an der Oberfläche und einer verringerten Rekombinationsrate.

Zheng *et al.* [54] haben in einem ausführlichem Artikel verschiedene Morphologien von WO_3 hinsichtlich der photoelektrochemischen Eigenschaften verglichen. Es zeigt sich, dass die Synthesemethode einen signifikanten Einfluss auf die Textur und damit auf physikalische Eigenschaften hat. Dieses zeigt sich zum Beispiel im Vergleich zwischen WO_3 -Nanoplättchen, synthetisiert durch ein Zwei-Schritt hydrothermales Verfahren und WO_3 -Nanoflocken, welche durch Anodisierung hergestellt wurden. Erstgenannte zeigen eine Photostromdichte von $3.7\ \text{mA cm}^{-2}$ und sind damit deutlich geeigneter zur Photokatalyse als die Nanoflocken mit einer Photostromdichte von $0.9\ \text{mA cm}^{-2}$. Beide Dichten wurden bei $1.2\ \text{V vs. RHE}$ gemessen.

Neben der Charakterisierung von WO_3 zwecks photokatalytischer Anwendungen finden sich auch einige Studien, die sich direkt mit der Interaktion zwischen Wasser und $\text{WO}_3(001)$ beschäftigen. Trotz hoher Bemühungen ist es jedoch bislang nicht möglich eine gesicherte mechanistische Aussage über diese Wechselwirkung zu treffen. Dieses liegt auf experimenteller Seite vor allem daran, dass die für diese Studien benötigten Einkristalle, welche eine definierte Oberfläche zeigen, bislang nicht zufriedenstellend synthetisiert werden konnten. Auch die temperaturabhängige Morphologie von WO_3 , dargestellt in

Abbildung 2.2, bedingt experimentelle Schwierigkeiten, da der Phasenwechsel zwischen γ -monokliner und triklinischer Struktur um 17 °C geschieht. Die notwendigen UHV-Experimente werden üblicherweise unter tiefen Temperaturen, bei denen nicht mehr die Raumtemperaturmodifikation bevorzugt ist, durchgeführt. Erschwerend wirkt noch, dass, wie in den vorgestellten experimentellen Studien aufgeführt wurde, die Reinigung der Oberfläche nur bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden kann. Somit ist ein befriedigender Vergleich zur Raumtemperaturmodifikation nicht mehr gewährleistet. Eine Übersicht ausgewählter Studien zur Adsorption und Dissoziation von Wasser auf WO_3 soll nun im Folgenden gegeben werden.

Bamwenda *et al.* [55] haben in einer experimentellen Studie die photokatalytische Oxidation von Wasser an pulverförmigem WO_3 bestimmt. Dafür haben die Autoren die Entwicklung von Sauerstoff bei Wellenlängen $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ und $\lambda \geq 330 \text{ nm}$ gemessen und die Elektronen mit Fe^{3+} und Ce^{4+} abgefangen. Es wurden Reaktionsraten von $24.2 \mu\text{mol h}^{-1}$ bei $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ und $27.5 \mu\text{mol h}^{-1}$ bei $\lambda \geq 330 \text{ nm}$ gefunden. Vergleichende Studien wurden noch an TiO_2 und CeO_2 durchgeführt, wobei sich gezeigt hat, dass die Reaktionsraten von WO_3 im Vergleich zu letztgenanntem Oxid deutlich höher sind. Die TiO_2 -Modifikationen Rutil und Anatas zeigen erst bei kürzeren Wellenlängen von $\lambda \geq 330 \text{ nm}$ eine höhere O_2 -Entwicklung als WO_3 . Kritisch muss an dieser Studie jedoch betrachtet werden, dass die Autoren eine Anregung von Fe^{3+} oder Ce^{4+} nicht durch entsprechende Vergleiche ausgeschlossen haben. Somit kann auch der Schluss gefolgert werden, dass anstelle der direkten Anregung von WO_3 die Metallkationen angeregt wurden.

In einer aktuelleren TAS-Studie haben Li *et al.* [56] die Kinetik der photokatalytischen Wasseroxidation auf WO_3 untersucht. Hierfür wurde sowohl reines als auch caesiumdotiertes Wolframtrioxid und Fe^{3+} als Elektronenfänger verwendet. Die Dotierung erfolgte durch Einsatz von Cs_2CO_3 , wodurch Cs^+ auf den Festkörper aufgetragen wurde. Zunächst konnte die hohe Lebensdauer der Löcher an der Oberfläche als größtes Problem ausfindig gemacht werden. Im nächsten Schritt haben die Autoren gezeigt, dass durch Verwendung von Cs- WO_3 die Sauerstoffentwicklung von $13.3 \mu\text{mol h}^{-1}$ auf $51.3 \mu\text{mol h}^{-1}$ unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen gesteigert werden konnte, da die Cs-Dotierung nicht nur die Dichte an Löchern an der Oberfläche erhöht, sondern auch die Lebenszeit dieser verlängert wird. Dieses hat auch Einfluss auf die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses, welche von 0.09 eV auf 0.13 eV

ansteigt. Des Weiteren konnten die Autoren mittels Elektronenspinresonanz (engl. electron paramagnetic resonance, EPR) die Existenz von OH-Radikalen nachweisen - einem typischen Intermediat während der Wasserspaltung. An dieser Stelle sei darauf aufmerksam gemacht, dass sich der Befund, dass die Langlebigkeit der Löcher geschwindigkeitsbestimmend sei, der Studie von Corby *et al.* [51] entgegensteht, welche die Lebenszeit der Elektronen als deutlich länger ausfindig gemacht haben. Diese konnten Li *et al.* durch die Verwendung von Elektronenfängern jedoch nicht untersuchen.

Gerade durch die vielen zum Teil widersprüchlichen experimentellen Aussagen gewinnen theoretische Modellierungen immer weiter an Bedeutung, da schwierig zu messende Größen vergleichsweise einfach berechnet werden können. Deshalb sollen nun im Folgenden ergänzende theoretische Studien zusammengefasst werden.

In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie haben Yang *et al.* [57] den Einfluss von Fehlstellen auf die Wasserspaltung untersucht. Durch PW/GGA Berechnungen an der idealen $\text{WO}_3(002)$ Oberfläche konnten die Adsorptionsenergien von H_2O mit -1.29 eV und von $\text{OH}^\bullet + \text{H}^+$ mit -1.41 eV bestimmt werden. Die jeweilige Adsorptionsenergie verstärkt sich auf sauerstoffdefektbehafteten Oberflächen auf -1.70 eV für H_2O und -3.5 eV für $\text{OH}^\bullet + \text{H}^+$. Bemerkenswert ist die sehr große Aktivierungsbarriere der Reaktion $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$ auf der idealen Oberfläche mit 2.62 eV .

Valdés *et al.* [58] haben den Wasserspaltungsmechanismus auf verschiedenen WO_3 -Oberflächen berechnet und mittels des Computational Hydrogen Electrode (CHE)-Modells [59] analysiert. Für diesen Zweck wurde mit dem PW-PBC Ansatz gearbeitet und das PW91 Funktional verwendet. Die Autoren fanden, dass die vollständig mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche am geeignetsten für die betrachtete Reaktion ist. Es wurde eine Überspannung von 1.04 V für die O_2 -Entwicklung auf der (200)-Oberfläche berechnet, sowie 1.10 V für die (020)- und 1.05 V für die (002)-Oberfläche. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Dissoziationsreaktion $\text{OH}^* \longrightarrow \text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ausgemacht.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Kishore *et al.* [60], welche die (002)-, (020)- und die (200)-Oberfläche zur Sauerstoffentwicklung auf WO_3 mittels PW-PBC und dem PBE-Funktional berechnet haben. Das zugrundeliegende

Reaktionsschema wurde bereits für diverse Metalloxide verwendet [61] und entstammt Referenz [62]. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Sauerstofffehlstellen und Kationdoping studiert. Im Gegensatz zu Valdés *et al.* [58] wurde als geeignetste Oberfläche eine halbe Bedeckungslage an Sauerstoff ausgemacht. Auf dieser Oberfläche wurde die dissoziative Wasseradsorption $\text{H}_2\text{O} + * \longrightarrow \text{OH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert. Die Überspannung ist für alle drei Oberflächen relativ ähnlich mit einem Wert für die (002)-Oberfläche von 1.04 V. Des Weiteren wurde die Substitution eines W_{5f} -Atoms direkt an der Oberfläche durch Mo als effizientestes Doping ausgemacht, da die Überspannung für die (200)-Oberfläche somit auf 0.79 V reduziert werden konnte. Bezüglich der Fehlstellen wurde ein stark variierendes Verhalten festgestellt: Je nach Fehlstellenposition konnten Überspannungen von 0.63 V bis 2.56 V für die (002)-Oberfläche gefunden werden. Die energetisch günstigste Position befindet sich zwei Lagen unterhalb des Adsorptionszentrums.

In einer LCAO-PBC/PBE+U Studie haben Zhang *et al.* [63] die Wasseradsorption auf idealer und defektbehafteter $\text{WO}_3(001)$ Oberfläche berechnet. Neben einer starken Abhängigkeit vom U Parameter wurden für die molekulare und dissoziative Form Adsorptionsenergien von $-0.96 \text{ eV}/-0.60 \text{ eV}$ (für 0.125 Monolagen, ML), $-0.94 \text{ eV}/-0.84 \text{ eV}$ (0.50 ML) und $-0.90 \text{ eV}/-0.82 \text{ eV}$ (1 ML) gefunden. Darüber hinaus konnte für die 0.125 ML eine Aktivierungsenergie von 0.33 eV ausgemacht werden.

Albanese *et al.* haben in einer theoretischen Studie auf PBC-LCAO/B3LYP Niveau die Wasseradsorption unter Verwendung von Hybridfunktionalen studiert [64]. Hierzu wurden die Bedeckungsgrade 0.5 ML und 1.0 ML berücksichtigt und Adsorptionsenergien für Wasser von -0.95 eV bzw. -0.91 eV , also mit stärkerer Adsorption für geringe Bedeckungsgrade, gefunden. Neben der molekularen Adsorption wurde auch die dissoziative Struktur berücksichtigt und mit -0.38 eV für 1.0 ML und $+0.19 \text{ eV}$ für 0.5 ML bestimmt. Bemerkenswerterweise ist die dissoziative Form für 0.5 ML folglich repulsiv im Gegensatz zur 1 ML, was die Autoren auf die stabilisierende Bildung eines Netzwerks von Wasserstoffbrücken für 1 ML zurückführen.

Es wurde bereits herausgestellt, dass WO_3 zur Wasserstoffentwicklung aufgrund der ungünstigen Lage des Leitungsbandes ungeeignet ist. Außerdem mag die Bandlücke zwar geringer als die von TiO_2 sein, jedoch ist diese

noch immer zu groß, als dass eine effiziente Ausnutzung des Sonnenlichtspektrums möglich ist. Deshalb gibt es Bestrebungen, WO_3 durch den Einsatz von Fremdelementen zu modifizieren. Dieses führt zum Beispiel dazu, dass Zustände innerhalb der Bandlücke besetzt werden können, womit sich diese reduziert. Auch die Verschiebung des Leitungsbandes ist möglich, wodurch die Wasserstoffentwicklung ermöglicht werden kann. Ein kurzer Überblick über entsprechende Studien zum Doping und zu Fehlstellen soll nun abschließend gegeben werden.

Solarska *et al.* [65] haben den Einfluss verschiedener Metallkationen wie Si^{4+} , Ru^{3+} , Mo^{5+} , Sn^{4+} und Li^+ in WO_3 -Nanokristallen untersucht. Es wurden Veränderungen in Hinblick auf Größe der Partikel sowie Porosität beobachtet, welche schlussendlich in einem verringerten Photostrom resultiert. Ein verringerter Photostrom ist jedoch nicht gewünscht, da somit weniger Löcher für die Reaktion mit Wasser zur Verfügung stehen.

In einer theoretischen Arbeit untersuchten Wang *et al.* [66] mit Hilfe von PBC-LCAO/B3LYP den Einfluss des Dopings mit diversen Elementen auf die Bandlücke. Sie fanden, dass mit isovalenten Kationen wie Cr^{6+} und Mo^{6+} die Lage des Leitungsbandes nach unten verschoben wird, was natürlich das Problem der H_2 -Entwicklung weiter verstärkt und deshalb nicht zielführend ist. Hier bietet sich anionisches Doping an, da beispielsweise Schwefel zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugt und diese dadurch verringert wird. Außerdem sorgt Schwefel durch sein größeres Volumen als Sauerstoff zu einer Spannung innerhalb der Elementarzelle, was in einer Erhöhung der Leitungsbandposition resultiert. Letztgenannter Effekt kann auch durch niedervalente Kationen wie Ti^{4+} , Zr^{4+} und Hf^{4+} erreicht werden, was allerdings mit einer Erhöhung der Bandlücke einhergeht. Die Autoren weisen darauf hin, dass die Einführung von Dopingelementen immer mit Problemen einhergehen kann, wie beispielsweise die ungewollte Diffusion an die Oberfläche, was aufzeigt, wie komplex das Problem ist, einen effizienten Photokatalysator zu synthetisieren.

Neben Fremdelementen gelten Fehlstellen als elementarste Form des Dopings. Die WO_3 -Oberfläche zeigt eine große Tendenz dazu, Sauerstofffehlstellen auszubilden, da es sich um ein reduzierbares Oxid handelt. Dadurch werden nicht nur physikalische Eigenschaften, wie die Density of States (DOS), sondern auch das Adsorptionsverhalten von Molekülen beeinflusst.

Corby *et al.* [67] haben in einer TAS Studie an WO_3 -Nanonadeln den Einfluss der Sauerstofffehlstellen auf die Wasseroxidation untersucht. Dazu wurden verschiedene Fehlstellenkonzentrationen berücksichtigt. Die Autoren fanden, dass eine Konzentration von 2 % die höchste photoinduzierte Ladungsträgerdichte aufweist. Höhere beziehungsweise geringere Fehlstellenkonzentrationen führten hingegen zu erheblich größeren Rekombinationsraten und damit einer gehemmten Wasseroxidationsreaktion.

In einer theoretischen Studie haben Le *et al.* die Migration von Fehlstellen innerhalb der Kristallstruktur von WO_3 unter Verwendung von PBC-PW/GGA Methoden untersucht [68]. Die Autoren fanden als geringste Barriere die Migration der Fehlstelle $\text{V}(\text{O}_2)$ in $\text{V}(\text{O}_3)$ mit 0.14 eV. Die bevorzugte Stöchiometrie von fehlstellenbehaftetem Wolframtrioxid lautet $\text{WO}_{2.984}$.

Neben der Wasseradsorption auf der idealen (001)-Oberfläche haben Albanese *et al.* [64] auch die defektbehaftete Oberfläche in einer theoretischen Studie auf PBC-LCAO/B3LYP Niveau untersucht. Unter Berücksichtigung verschiedener Konfigurationen von Sauerstofffehlstellen konnten die Autoren feststellen, dass diese bevorzugt an den einfach-kordinierten Sauerstoffatomen auftritt. Bei Fehlstellen an den anderen Sauerstoffatompositionen, wie dem O_{pl} , tendiert WO_3 dazu, diese mit einem $\text{O}_{1\text{f}}$ aufzufüllen. Bei Adsorption von Wasser an den Fehlstellen fanden die Autoren, dass die molekulare Form mit -0.52 eV bei Adsorption auf der O_{pl} -Fehlstelle und mit -1.05 eV bei Adsorption auf der $\text{O}_{1\text{f}}$ -Fehlstelle bestimmt werden kann. Damit ergeben sich, vor allem für letztgenanntes Szenario, sehr ähnliche Adsorptionsenergien im Vergleich zur idealen Oberfläche. Eine wichtige Erkenntnis dieser theoretischen Studie in Bezug auf Sauerstoffdefekte ist, dass diese dazu tendieren, von den $\text{O}_{1\text{f}}$ aufgefüllt zu werden und diese somit an die Oberfläche wandern. Dieses unterscheidet WO_3 damit von TiO_2 -Anatas, wo Fehlstellen dazu tendieren, in die Kristallstruktur zu diffundieren [69].

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass es einen Konsens zum Adsorptionsverhalten von molekularem Wasser auf WO_3 gibt, jedoch auch unterschiedliche Aussagen zur Adsorption von dissoziiertem Wasser existieren. Dieses liegt nicht nur im Mangel an experimentellen Ergebnissen wie Adsorptions- oder Dissoziationsenergien begründet, sondern auch in zum Teil widersprüchlichen theoretischen Berechnungen. Hier soll die vorliegende Arbeit anknüpfen.

Periodische Slabrechnungen

Das Ziel des ersten Teils der Arbeit ist die korrekte Beschreibung der Wasserspaltung im Grundzustand. Hierfür wurden DFT-Berechnungen mit periodischen Randbedingungen verwendet, um den Festkörper möglichst realitätsnah zu beschreiben. Um sowohl genaue Energien als auch Geometrien zu erhalten, wurde mit Hybrid-DFT Methoden und einer triple- ζ Basis gearbeitet. Am Ende des Kapitels wird mit dem Computational Hydrogen Electrode-Modell die Brücke zum Experiment geschlagen und durch mikrokinetische Studien abgerundet.

Zunächst sollen die notwendigen methodischen Grundlagen zum Verständnis erläutert werden, um dann im Anschluss die Resultate darzustellen. Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind zum Großteil in Referenz [70] publiziert. Aus dieser Publikation entstammen auch die Strukturabbildungen.

3.1 Methodische Grundlagen

3.1.1 Bloch-Funktionen

Die Grundlage aller quantenchemischen Methoden, die periodische Randbedingungen erfüllen, ist das Bloch-Theorem [71]. Dadurch wird es überhaupt erst möglich, ein prinzipiell unendlich großes System auf eine endliche Größe zu reduzieren. Gleichung 1 zeigt, dass das endlich große Teilsystem, welches periodisch dargestellt werden soll, hierfür invariant gegenüber einer Translationsoperation sein muss.

$$\hat{H}(\vec{r} + t) \Psi(\vec{r} + t) = E \Psi(\vec{r} + t) \quad (1)$$

Der Vektor $\vec{r}$ beschreibt Positionen innerhalb des endlich großen Systems. Als Nebenbedingung gilt, dass die Verschiebung t identisch mit der Periodizität des Systems sein muss. Es hat sich herausgestellt, dass die Kristallorbitale Ψ diese Bedingung erfüllen¹.

$$\Psi(\vec{r}; k) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \varphi(\vec{r}; k) \quad (2)$$

Die Wellenfunktion Ψ setzt sich aus den sogenannten Blochorbitalen φ sowie einem komplexen Phasenfaktor zusammen. $\vec{k}$ kann im Wesentlichen als Äquivalent des Vektors $\vec{r}$ im reziproken Raum betrachtet werden. In dem für diese Studien verwendeten Programmpaket Crystal17 [72, 73] werden die Blochorbitale aus einer Linearkombination von Atomorbitalen aus atomzentrierten gaussartigen Basisfunktionen χ entwickelt.

$$\varphi(\vec{r}; k) = \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \cdot \chi^{\text{GTO}}(\vec{r}, g) \quad (3)$$

Die Summe über g bezieht sich auf alle Gittervektoren. Über diese Gleichungen steht nun ein Zugang zur Berechnung von periodischen Systemen zur Verfügung. Nachteilig ist jedoch die parametrische Abhängigkeit von $\vec{k}$, sodass hierzu Konvergenzstudien nötig sind.

3.1.2 Energien und Energiekorrekturen

Aus den quantenchemischen Rechnungen werden DFT-Energien für die jeweiligen Systeme erhalten. Aus diesen können nun verschiedene physikalische Energien berechnet werden. Die Oberflächenenergie ergibt sich über Gleichung

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}}^{\text{rel}} - \frac{1}{2}(n \cdot E_{\text{bulk}} + E_{\text{slab}}^{\text{unrel}})}{A} \quad (4)$$

mit $E_{\text{slab}}^{\text{rel}}$ als Energie der relaxierten Oberfläche, n als Anzahl der Elementarzellen innerhalb des Oberflächenmodells, E_{bulk} als Energie der optimierten Kristallstruktur und $E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}$ als Energie der aus der Kristallstruktur geschnitte-

¹Das Semikolon deutet die parametrische Abhängigkeit von k an.

nen, unrelaxierten Oberfläche. Die Adsorptionsenergie, hier am Beispiel von Wasser auf WO_3 gezeigt, berechnet sich über folgenden Ausdruck:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}} - E_{\text{WO}_3} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die Referenzen E_{WO_3} und $E_{\text{H}_2\text{O}}$ jeweils einzeln optimierte Systeme sind und damit eine unterschiedliche Geometrie als in der Dimerstruktur aufweisen können.²

Es zeigt sich jedoch, dass die Adsorptionsenergien überschätzt werden. Dies liegt darin begründet, dass die Basisfunktionen des Adsorbats mit denen des Adsorbens in der Adsorptionsgeometrie überlappen. Somit ergibt sich eine artifiziell vergrößerte Basis im Vergleich zu den Einzelsystemen. Dieses Phänomen wird Basissatzsuperpositionsfehler (engl. *basis set superposition error*, BSSE) genannt. Von Boys und Bernadi wurde folgendes Schema vorgeschlagen, um den BSSE abzuschätzen [74]:

$$E_{\text{BSSE}} = E_{\text{WO}_3}^{\text{Ghost}} + E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ghost}} - E_{\text{WO}_3}^{\text{fix}} - E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fix}} \quad (6)$$

Das Superskript Ghost impliziert, dass lediglich Basisfunktionen an den Kernpositionen sitzen, ohne das zugehörige Atom zu berücksichtigen. Der Ausdruck fix im Superskript bezieht sich auf die Adsorptionsgeometrie in der Dimerstruktur. Die BSSE-korrigierte Energie erhält man letztendlich durch Addition:

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{ads}} + E_{\text{BSSE}} \quad (7)$$

3.1.3 Computational Hydrogen Electrode Modell

Um einen Vergleich zwischen den berechneten Adsorptions- und Aktivierungsenergien mit experimentellen Bedingungen wie pH-Wert und externer elektrischer Spannung zu ermöglichen, wurde von Nørskov *et al.* das Computational Hydrogen Electrode Modell vorgeschlagen [75]. Als Grundlage dienen dafür die Gibbs-Energien der einzelnen betrachteten Reaktionen. Die

²Im weiteren Verlauf der Arbeit wird im Kapitel 4 eine andere Referenz verwendet, was an der entsprechenden Stelle noch einmal hervorgehoben wird.

Gibbs-Energie G_0 wird durch eine Frequenzrechnung erhalten und setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$G_0 = E + ZPE + ET - TS \quad (8)$$

E ist der Beitrag der elektronischen Energie, ZPE bezeichnet die Nullpunktsenergie, der thermische Beitrag zur Schwingungsenergie wird mit ET bezeichnet und die Entropie multipliziert mit der Temperatur ist im Ausdruck TS zu finden.

Der Einfluss einer externen Spannung und des pH-Wertes kann über die Terme

$$G = G_0 - \underbrace{e \cdot U}_{\text{Spannung}} - \underbrace{kT \cdot \ln([H^+])}_{\text{pH-Wert}} \quad (9)$$

in die Gibbs-Energie inkludiert werden, mit der Elementarladung e , der externen Spannung U , der Boltzmann-Konstante k und der Temperatur T . Die Überspannung ergibt sich als der Differenz zwischen dem Maximum aller betrachteten Gibbs-Energien und dem Standardpotenzial O_2/H_2O (1.23 eV):

$$G_{\text{Überspannung}} = \max(G_{\text{Reaktionen}}) - 1.23 \text{ eV} \quad (10)$$

3.1.4 Mikrokinetische Modellierung

Für die mikrokinetischen Studien wurde das Program CATMAP [76] verwendet. Im Gegensatz zu dem CHE Modell werden in einer solchen mikrokinetischen Modellierung neben den Edukten und Produkten auch die Übergangszustände einbezogen. Die Grundlage bildet die Adsorption über den Langmuir-Hinshelwood Mechanismus. Die Reaktionsgeschwindigkeit v einer allgemeinen Reaktion ergibt sich über

$$v = \frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \prod_i c_i^{m_i} \quad (11)$$

mit k als Geschwindigkeitskonstante, c_i als Konzentration der Reaktanden und m_i als Ordnung der Reaktion für den entsprechenden Reaktanden. Letztgenannte Ordnung ist jedoch nicht immer direkt ersichtlich und deshalb

häufig unbekannt. Allerdings ist die Gleichgewichtskonstante immer über den Ausdruck gegeben

$$K = \prod_i c_i^{n_i} \quad (12)$$

mit n als stöchiometrischer Zahl. Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich über die Eyring-Gleichung [77], welche diese mit der Aktivierungsenthalpie des Übergangszustandes $\Delta G^\ddagger$ in Beziehung setzt.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad (13)$$

Die Wechselzahl (engl. Turnover Frequency, TOF) beschreibt die Anzahl an Umsätzen pro Zeiteinheit und ergibt sich nach

$$\text{TOF} = \frac{r}{N} \quad (14)$$

mit N als Anzahl aktiver Zentren und der Reaktionsrate r .

Von einem technischen Standpunkt aus gesehen werden für eine solche Analyse zunächst die Rahmenbedingungen des Reaktionspfades durch die Definition sämtlicher Reaktionen sowie der Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck und Anfangskonzentrationen der beteiligten Spezies angegeben. Aus den DFT-Rechnungen und Frequenzanalysen werden für alle Edukte, Produkte und Übergangszustände Adsorptionsenergien sowie Frequenzen verwendet. Mit den daraus erhaltenen Ergebnissen können wichtige Aussagen über den Reaktionsverlauf getroffen werden.

3.1.5 Hyperparameter der DFT-Rechnungen

Den Abschluss des Methodenkapitels soll die Zusammenfassung der für die Rechnungen verwendeten Hyperparameter darstellen. Alle Berechnungen der Unterkapitel 3.2.1 bis 3.2.3 wurden mit dem Programmpaket Crystal17 durchgeführt [72, 73]. Es wurde durchgehend mit Hybrid Dichtefunktionalen (PBE0 [78], HSE06 [79, 80]) gearbeitet sowie bei radikalischen Systemen die spin-polarisierte Version genutzt. Alle Strukturen wurden über eine Frequenzanalyse verifiziert, in welcher das Adsorbat einbezogen wurde. Des Weiteren wurde ein Γ -zentriertes $8 \times 8 \times 1$ Pack-Monkhorst-Gitter [81] verwendet. Die

Integralgenauigkeiten, im Input der Rechnung über das Kennwort TOLINTEG angegeben, wurden auf 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-16} festgesetzt [82]. Für die Frequenzrechnungen musste die Energie wesentlich genauer konvergiert sein ($\Delta E = 10^{-11} E_h$) als im Vergleich zu einem SCF-Zyklus während einer Geometrieoptimierung ($\Delta E = 10^{-7} E_h$) [72]. Während der Optimierung der Kristallstruktur wurden sowohl die Atompositionen als auch die Gitterparameter relaxiert. Alle darauf aufbauenden Studien sind unter Relaxation der Atompositionen und Fixierung der Gitterparameter durchgeführt worden.

Als Basis wurden für Sauerstoff und Wasserstoff eine Def2-TZVP Basis verwendet [83]. Für Wolfram wurde eine Kombination aus einem small-core Pseudopotenzial [84] und einer modifizierte Def2-TZVP Basis [82] verwendet. Ausgangspunkt dieser Modifikation war die unmodifizierte Def2-TZVP Basis [85]. Aus dieser wurden die diffusen S- und P-Funktionen mit den Exponenten 0.042 und 0.04 entfernt. Außerdem wurde die S-Funktion mit dem Exponenten 0.116 zu einer SP-Funktion mit dem Exponenten 0.11 umgewandelt. Die Exponenten der äußeren zwei D-Funktionen wurden von 0.102 auf 0.279 und von 0.238 auf 0.572 erhöht. Schlussendlich wurde noch die F-Funktion entfernt. Die sich daraus ergebende Basis ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1.: Exponenten und Koeffizienten der verwendeten Basis für Wolfram nach [83].

Drehimpuls	Exponent	Koeffizient
S	30.000000000	0.32246483410
	27.000000000	-0.46692257214
	13.078045684	0.42699563776
S	4.8100449717	1.00000000000
S	0.9849780426	1.00000000000
S	0.4491048534	1.00000000000
SP	0.1100000000	1.00000000000
P	17.000000000	-0.03781776840
	12.431973432	0.10905673850
	5.1586217658	-0.29399955020
	1.2801454812	0.51560726700
P	0.6285679090	1.00000000000
D	7.4064737315	0.08699396300
	5.9026268603	-0.17667540010
	1.2984756750	0.55145697030
D	0.5715350854	0.95313596540
D	0.2384552661	1.00000000000

3.2 Quantenchemische Ergebnisse

3.2.1 Kristallstruktur und Oberfläche

Den erste Schritt der Studien mit periodischen Slabmodellen stellt die Optimierung der Kristallstruktur von monoklinischem WO_3 unter Relaxation von Atompositionen und Gitterparameter dar. Die so erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 3.1 visualisiert. Verdeutlicht sind die zueinander verkippt stehenden WO_6 -Oktaeder innerhalb der Elementarzelle. Es wurden verschiedene Dichtefunktionale hinsichtlich ihrer Ergebnisse in Bezug auf Gitterparameter- und Bandlückenbeschreibung verglichen und die Resultate in Tabelle 3.2 festgehalten.

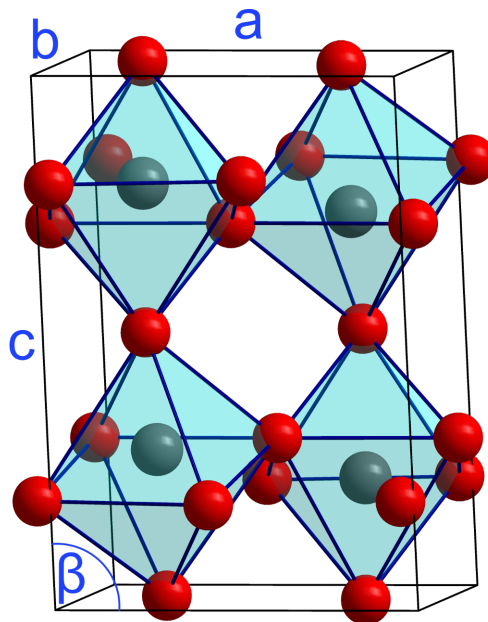


Abbildung 3.1.: Relaxierte Kristallstruktur von monoklinischem WO_3 mit PBE0. Die WO_6 -Oktaeder sind in türkis, die Gitterparameter in blau hervorgehoben.

Im Vergleich zwischen den Resultaten der Funktionale mit den experimentellen Messungen fällt auf, dass die Gitterparameter a , b und c konstant von allen DFT-Methoden überschätzt werden, wohingegen der Winkel β unterschätzt wird. Die beste Übereinstimmung zeigt das LDA Funktional [86, 87], welches gemeinhin als das ungenaueste der verwendeten Funktionale angesehen wird, da es lediglich ein reines Funktional der Elektronendichte ist. Dieser Umstand spiegelt sich in der Bandlücke wieder, welche stark unterschätzt wird. Das Einbeziehen des Gradienten der Elektronendichte durch Verwendung des

Tabelle 3.2.: Ergebnisse verschiedener Dichtefunktionale hinsichtlich der Gitterparameter und Bandlückenbeschreibung der monoklinischen WO₃-Kristallstruktur.

Methode	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	Bandlücke / eV
LDA	5.31	5.24	7.68	91.3	1.89
PBE	5.48	5.50	7.81	90.0	1.62
PBE0	5.41	5.44	7.74	89.9	3.55
HSE06	5.41	5.44	7.74	90.0	2.86
XRD[37]	5.26	5.13	7.65	92.1	
PAS[6]					2.75 ± 0.06

PBE Funktional verschlechtert das Ergebnis noch weiter. Hier zeigt sich die Stärke des Hybridfunktional HSE06, welches die Bandlücke nahezu exakt trifft. Folglich muss der Hartree-Fock Austausch berücksichtigt werden, um hinreichend genaue Ergebnisse zu erhalten. Allgemein kann konstatiert werden, dass alle Funktional geometrisch hinreichend genaue Ergebnisse liefern, die elektronische Struktur jedoch nur von Hybridfunktionalen mit akzeptabler Genauigkeit erfasst wird. Letztere Funktionalklasse wird deshalb für alle nachfolgenden Studien verwendet.

Aus der Kristallstruktur wurde im nächsten Schritt die (001)-Oberfläche geschnitten. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wurde in verschiedensten Studien gezeigt, dass die (001)-Oberfläche mit der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion, dargestellt in Abbildung 3.2, am thermodynamisch stabilsten ist, weshalb sie in dieser Arbeit für sämtliche Adsorptionsstudien verwendet wird. Um einen glatten Übergang zwischen Kristallstruktur und Oberfläche zu erhalten, wurden die Atompositionen der untersten Atomlage, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, in ihrer Position fixiert. Dies wird vor allem für nachfolgende Studien in Kapitel 4 wichtig, um die Erstellung eines Clustermodells und ein zugehöriges Punktladungsfeld zu erleichtern.

Um die Stabilität der Oberfläche beurteilen zu können, wird die Oberflächenenergie herangezogen. Diese hat neben der einfachen Berechnung auch den Vorteil, dass das eigene Modell mit den bereits vorgestellten theoretischen Studien verglichen werden kann. In Abbildung 3.3 ist die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Größe des Slabs für eine und zwei fixierte Lagen für verschiedene Hybrid-DFT Funktionale dargestellt.

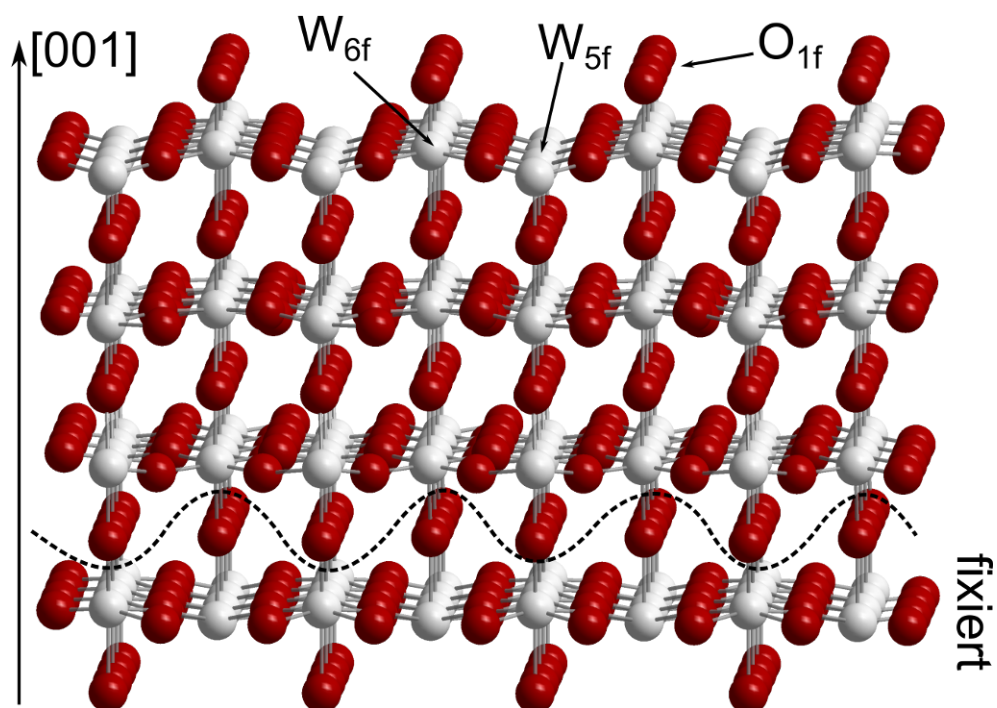


Abbildung 3.2.: Visualisierung der relaxierten (001)-Oberfläche mit der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion. Die Atompositionen der untersten Lage wurden während der Optimierung fixiert.

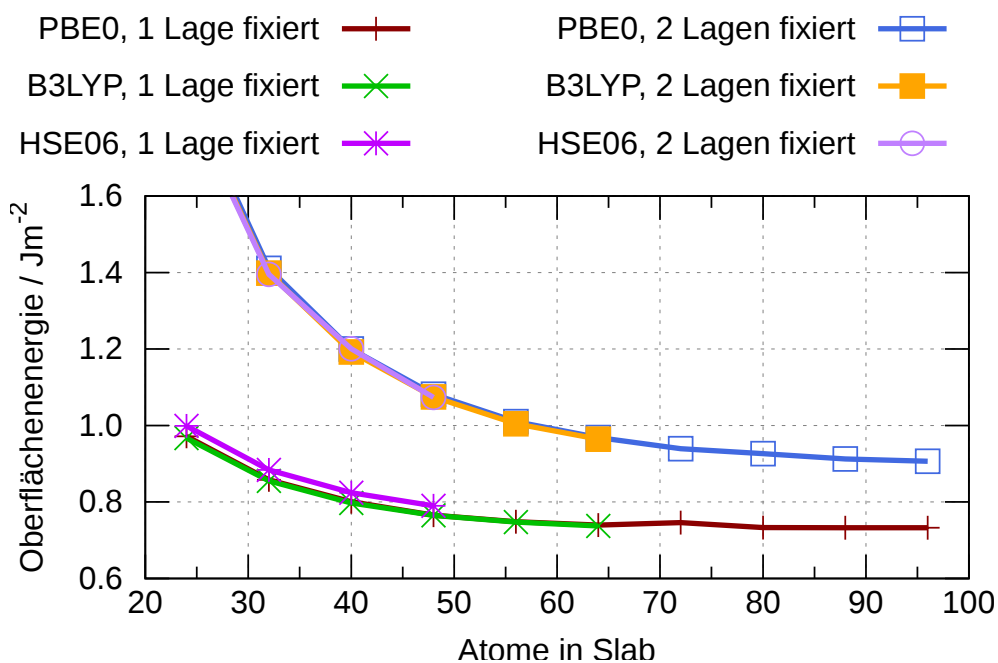


Abbildung 3.3.: Berechnete Oberflächenenergie der relaxierten $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ (001)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl an relaxierten Atomen für verschiedene Hybrid-DFT Funktionale. Es wurden sowohl eine als auch zwei Lagen fixiert.

Zunächst ist nicht schwer erkennbar, dass die DFT-Funktionale annähernd identische Ergebnisse liefern, wobei die Slabs mit zwei fixierten Lagen energetisch oberhalb des Modells mit einer fixierten Lage liegen, und alle Kurven gegen einen bestimmten Wert konvergieren. Für PBE0 beträgt dieser Wert für einen sehr großen Slab mit 96 Atomen 0.91 J m^{-2} für zwei fixierte Lagen, bzw. 0.73 J m^{-2} für eine fixierte Lage. Es besteht eine gute Übereinstimmung mit der Oberflächenenergie von Wang *et al.* [47] mit 0.65 J m^{-2} für ein System von 64 Atomen und einer fixierten Atomlage. Letztendlich hat sich die Kombination aus 32 Atomen im Slab und einer fixierten Lage als guter Kompromiss aus Rechengenauigkeit und Modellgröße herausgestellt, womit diese Oberfläche als Ausgangspunkt für alle Adsorptionsstudien verwendet wird. In Tabelle 3.3 sind die Auslenkungen der Oberflächenatome für dieses Modell aufgeführt.

Tabelle 3.3.: Relaxationswerte der Oberflächenatome der γ -monoklinen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ (001)- WO_3 Oberfläche innerhalb des Modells mit 32 Atomen und einer fixierten Lage, berechnet mit PBE0. Es gilt die Atombezeichnung analog zu Tabelle 2.1. Ein negativer Wert in [001]-Richtung zeigt eine Verschiebung in Richtung der Kristallstruktur an.

Atom	Auslenkung in		
	[100] / Å	[010] / Å	[001] / Å
O _{1f}	-0.080	0.097	-0.103
W _{5f}	-0.079	0.030	-0.614
W _{6f}	-0.077	0.050	0.346
O _{pl}	-0.099	0.025	-0.120
O _{bt}	-0.081	0.202	-0.215

Aus den Ergebnissen in Tabelle 3.3 ist zunächst ersichtlich, dass die dominierende Relaxation in [001]-Richtung stattfindet. Außerdem zeigt sich, dass lediglich das W_{6f} von der Kristallstruktur weg relaxiert, wohingegen sich alle anderen Oberflächenatome zur Kristallstruktur hin bewegen. Ein Vergleich mit den Studien von Jin *et al.* [46], vgl. Tabelle 2.1 und Wang *et al.* [47], vgl. Tabelle 2.2 zeigt, dass auch diese Autoren jeweils die Relaxation in [001]-Richtung als dominierend ausmachen konnten. Auch die gefundenen absoluten Werte befinden sich in derselben Größenordnung. Jedoch sind die Richtungen der Relaxation in [001]-Richtung zum Teil unterschiedlich. So bewegt sich lediglich das W_{6f} von der Oberfläche weg, wohingegen sich bei Wang *et al.* auch das O_{1f} von der Oberfläche entfernt. Dies zeigt, wie sensitiv die Geometrie auf verschiedene Basissätze/DFT-Funktionale reagieren kann und wie schwierig eine Bewertung ohne experimentelle Messwerte ist.

3.2.2 Molekulare und dissoziative Wasseradsorption

Nachdem die Oberfläche erfolgreich modelliert werden konnte, wurde im nächsten Schritt Wasser adsorbiert. Hierzu wurde die Oberfläche mit 32 Atomen und einer fixierten Lage verwendet, da diese für alle Funktionale lediglich um ungefähr 0.1 J m^{-2} von der konvergierten Oberflächenenergie abweicht und damit einen guten Kompromiss aus Genauigkeit und vertretbarer Rechenzeit, bedingt durch die Systemgröße, darstellt. Um der durch den Adsorptionsprozess induzierten Relaxation Rechnung zum Tragen, wurden in den nachfolgenden Studien jeweils das Adsorbat und die Oberflächenatome in ihrer Atomposition relaxiert. Alle Adsorptionsenergien sind nach Gleichungen 5-7 um den BSSE korrigiert, die nicht-korrigierte Energie ist zusätzlich in Klammern angegeben. Des Weiteren wurden mit 1 ML und 0.25 ML verschiedene Bedeckungsgrade berücksichtigt. Während bei erstgenannter alle Adsorptionsplätze besetzt sind, ist bei der geringeren Bedeckung die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten vernachlässigbar gering, was für nachfolgende Studien, dargestellt in Kapitel 4, relevant wird. 1 ML korrespondiert mit einer (1x1)-Superzelle und eine 0.25 ML mit einer (2x2)-Superzelle. Beide Systeme sind in Abbildung 3.4 dargestellt, mit der jeweilige Superzelle in grün hervorgehoben.

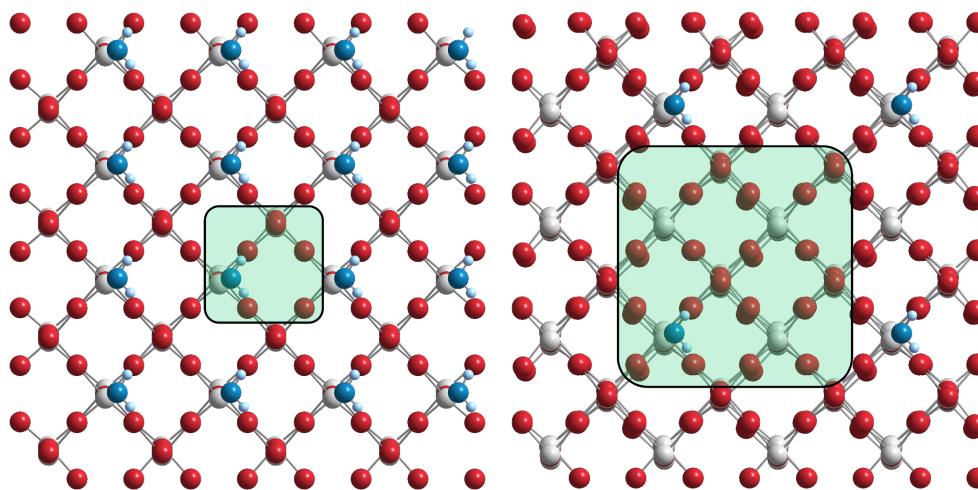


Abbildung 3.4.: Adsorption von Wasser auf der $\text{WO}_3(001)$ für verschiedene Bedeckungsgrade. Es sind die (1x1)-Superzelle (1 ML, 35 Atome, links) und die (2x2)-Superzelle (0.25 ML, 131 Atome, rechts) dargestellt. Grün hervorgehoben ist die sich wiederholende periodische Einheit.

Es hat sich herausgestellt, dass Wasser für beide Bedeckungsgrade in zwei unterschiedlichen Geometrien mit ähnlicher Adsorptionsenergie adsorbiert, dargestellt in Abbildung 3.5. Das Wassermolekül in Geometrie A zeigt mit den Wasserstoffatomen nach rechts und in Geometrie B nach oben.

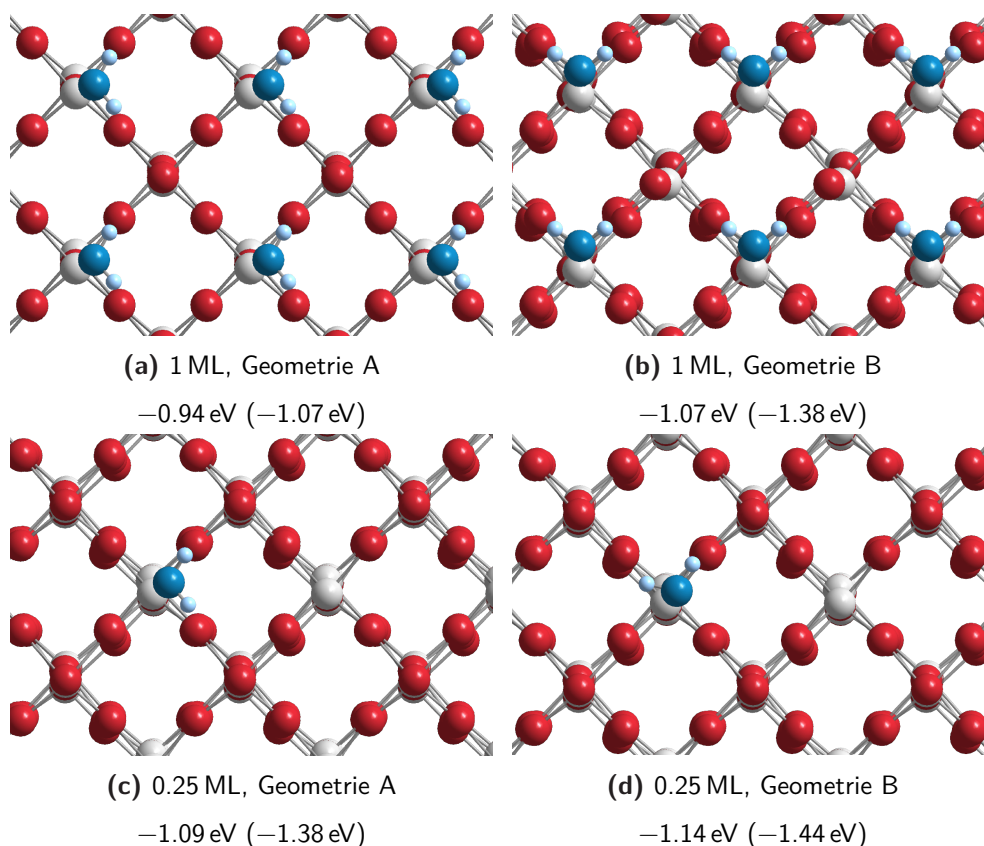


Abbildung 3.5.: Adsorptionsgeometrien für molekulares Wasser mit Bedeckungsgraden von 1 ML (oben) und 0.25 ML (unten) berechnet mit HSE06. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass der unkorrigierte Wert in Klammern aufgeführt ist.

Der energetische Unterschied zwischen Geometrie A und B ist mit einem Wert von 0.13 eV für 1 ML und 0.05 eV für 0.25 ML sehr gering. Auch kann festgestellt werden, dass der BSSE mit einem maximalem Wert von 0.31 eV bzw. 0.30 eV ebenso gering ausfällt. Hier bietet sich ein Vergleich mit PW-Studien an, welche in der optimierten Geometrie eine Adsorptionsenergie von -1.01 eV liefern [88]. Die zu den verschiedenen Adsorptionsgeometrien zugehörigen geometrischen Daten sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass sich weder Bindungsabstand noch H–O–H Winkel in einer der Adsorptionsformen signifikant zu den anderen unterscheidet. Wie zu erwarten war, verstärkt sich zwar die Wechselwirkung mit der $\text{WO}_3(001)$ -Oberfläche mit verringertem Bedeckungsgrad, da repulsive Wasser-Wasser-Interaktionen praktisch nicht mehr vorhanden sind, jedoch hat der Bedeckungsgrad nur

einen geringen energetischen Einfluss, vor allem bei Geometrie B mit einer Verstärkung um lediglich 0.07 eV.

Tabelle 3.4.: Adsorptionsabstände und Bindungswinkel zur molekularen Adsorption von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ mit verschiedenen Bedeckungsgraden berechnet mit HSE06.

Bedeckungsgrad, Geometrie	Abstand $\text{H}_2\text{O}-\text{WO}_3$ / Å	Winkel H–O–H	Adsorptionsenergie
1 ML, A	2.29	105.8°	–0.94 eV (–1.07 eV)
1 ML, B	2.29	106.3°	–1.07 eV (–1.38 eV)
0.25 ML, A	2.30	106.4°	–1.09 eV (–1.38 eV)
0.25 ML, B	2.28	106.8°	–1.14 eV (–1.44 eV)

Der Vergleich zu den Ergebnissen der Wasseradsorption von Albanese *et al.* zeigt eine moderate Übereinstimmung, da die Autoren eine unkorrigierte Adsorptionsenergie von –0.95 eV für 1 ML berechnet haben, was einer Abweichung von 0.12 eV bzw. 0.43 eV entspricht. Ein Vergleich zu den GGA+U Resultaten von Zhang *et al.* [63] zeigt dazu entsprechende Ergebnisse, mit Abweichungen von 0.17 eV bzw. 0.48 eV für 1 ML.

Interessant, auch mit Blick auf nachfolgende Adsorptionsstudien mit einem Clustermodell, ist der geometrische Effekt der adsorbatinduzierten Relaxation. Entsprechende Relaxationswerte sind in Tabelle 3.5 für verschiedene Atome der Oberfläche gegeben.

Die Auslenkung berechnet sich als Differenz der Atompositionen zwischen Adsorptionsgeometrie und reiner Oberfläche. Allgemein kann der geometrische Einfluss als eher gering bezeichnet werden, mit maximalen Verschiebungen im Zehntel Ångström-Bereich. Auffällig ist jedoch, dass die Auslenkung in derselben Weise dominierend ist, wie es noch bei der reinen Oberfläche der Fall war.

Nach der Adsorption wurde die Dissoziation des Wassermoleküls untersucht. Wasser besitzt zwei Wasserstoffatome, welche prinzipiell beide dissoziieren können, sodass aus jeder der vier präsentierten Geometrien zwei neue entstehen, welche in den Abbildungen 3.6 und 3.7 dargestellt sind. Die zugehörigen Gleichgewichts- und Dissoziationsabstände sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.

Tabelle 3.5.: Wasserinduzierte Relaxation ausgewählter Atome der γ -monoklinen WO_3 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ (001) Oberfläche in der 0.25 ML, Geometrie B. Es gilt die Atombezeichnung analog zu Tabelle 2.1. Ein negativer Wert in [001] repräsentiert eine Bewegung in Richtung der Kristallstruktur und vice versa. Die Veränderung bezieht sich auf die reine Oberfläche.

Atom	Wasserinduzierte Auslenkung in		
	[100] / Å	[010] / Å	[001] / Å
O _{1f}	0.016	0.032	-0.035
O _{1f} , H ₂ O	0.175	0.157	-0.088
W _{5f}	0.000	0.052	0.011
W _{6f} , H ₂ O	0.007	0.030	-0.095
W _{6f}	0.015	0.030	-0.037
O _{pl}	0.013	0.028	-0.023
O _{pl} , H ₂ O	0.042	0.010	-0.259
O _{bt}	0.000	0.058	-0.013

Subskript H₂O: Das Wassermolekül zeigt mit den H-Atomen voran in Richtung dieser Atome.

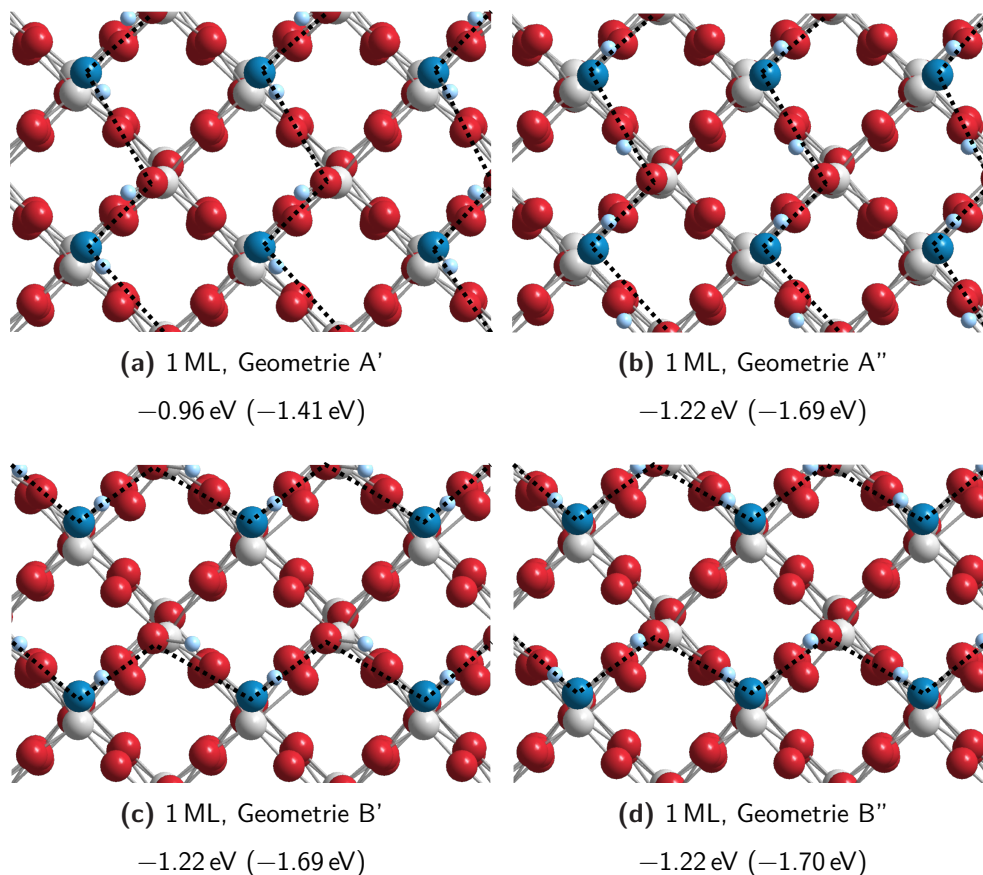


Abbildung 3.6.: Adsorptionsgeometrien und -energien von dissoziiertem Wasser mit einem Bedeckungsgrad von 1 ML berechnet mit HSE06. Über die gepunkteten Linien ist die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten angedeutet.

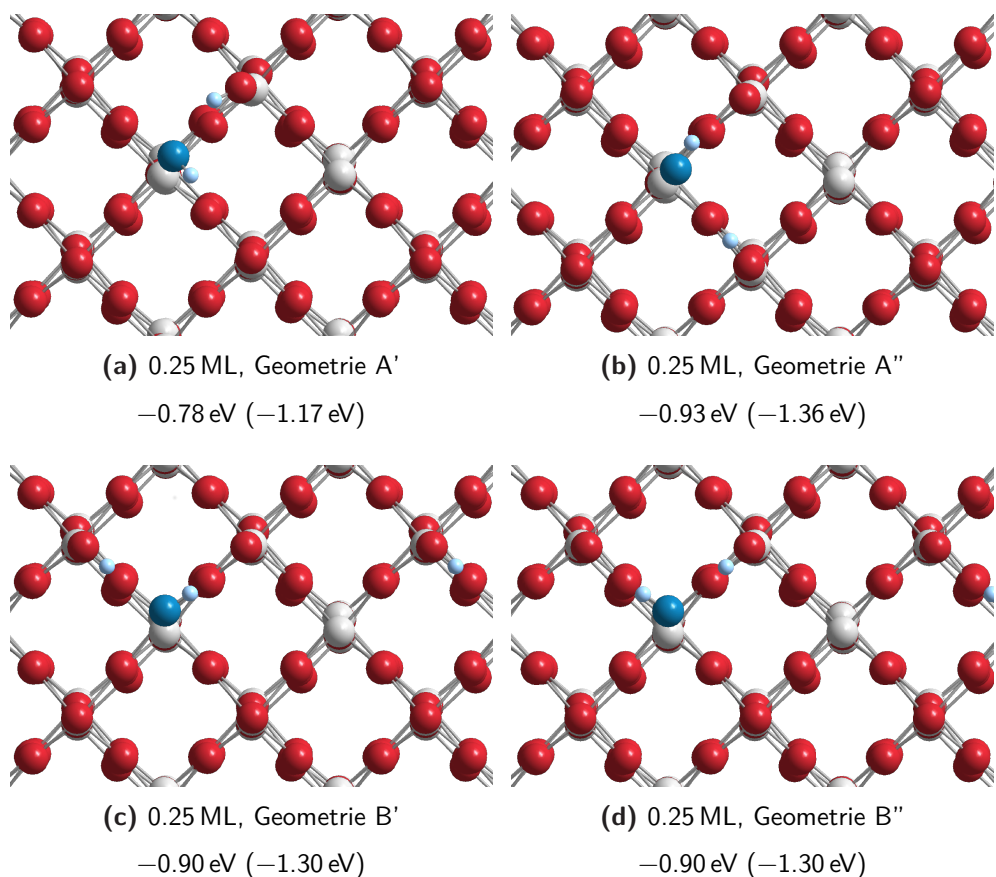


Abbildung 3.7.: Adsorptionsgeometrien von dissoziiertem Wasser mit einem Bedeckungsgrad von 0.25 ML berechnet mit HSE06.

Tabelle 3.6.: Gleichgewichts- und Dissoziationsabstände der dissoziativen Adsorption von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ bei verschiedenen Bedeckungsgraden berechnet auf HSE06-Niveau.

Bedeckungsgrad, Geometrie	Abstand HO- WO_3 / Å	Abstand HO-H / Å	Adsorptionsenergie
1 ML, A'	1.90	2.53	−0.96 eV (−1.41 eV)
1 ML, A''	1.87	1.84	−1.22 eV (−1.69 eV)
1 ML, B'	1.87	1.83	−1.22 eV (−1.69 eV)
1 ML, B''	1.87	1.83	−1.22 eV (−1.70 eV)
0.25 ML, A'	1.95	2.16	−0.78 eV (−1.17 eV)
0.25 ML, A''	1.90	2.69	−0.93 eV (−1.36 eV)
0.25 ML, B'	1.91	2.53	−0.90 eV (−1.30 eV)
0.25 ML, B''	1.91	2.54	−0.90 eV (−1.30 eV)

Auffällig ist die energetische Lage zwischen molekularen und dissoziiertem Wasser in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades. Für 1 ML ist die dissoziierte Form begünstigt, wohingegen für 0.25 ML die molekulare Form bevorzugt ist. Die zickzackförmige Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten bei 1 ML, welche in Abbildung 3.6 angedeutet ist, wirkt folglich stabilisierend und ist so nicht bei 0.25 ML präsent. Auch hier bietet sich ein Vergleich mit bereits durchgeführten Studien an. Die Adsorptionsenergie des dissoziierten Wassermoleküls mit einer Bedeckung von 1 ML wurde von Zhang *et al.* mit -0.82 eV energetisch ähnlich zu den hier vorgestellten Studien vorhergesagt, jedoch mit der Einschränkung, dass für diese Bedeckung molekulares Wasser stabiler ist als die dissoziierte Form. Größere Unterschiede zeigen sich bei Albanese *et al.*, welche mit -0.38 eV für 1 ML eine deutlich schwächere Adsorption berechnet haben und bei geringen Bedeckungsgraden gar zu repulsiven Adsorptionsenergien gelangten. Dies steht in starkem Kontrast zu der hier vorgestellten Studie und konnte auch von Zhang *et al.* so nicht gefunden werden.

Im letzten Schritt wurden abschließend Aktivierungs- und Rekombinationsenergien des Dissoziationsprozesses bestimmt. Diese sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7.: Aktivierungsenergien und Rekombinationsenergien der Reaktion molekulares zu dissoziiertem Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ mit 1 ML berechnet mit HSE06.

Reaktion	Aktivierungsenergie	Rekombinationsenergie
A $\longrightarrow$ A'	0.40 eV	0.18 eV
A $\longrightarrow$ A''	0.33 eV	0.12 eV
B $\longrightarrow$ B'	0.38 eV	0.24 eV
B $\longrightarrow$ B''	0.38 eV	0.24 eV

Sowohl die Aktivierungsbarrieren als auch die Rekombinationsenergien liegen in einem sehr ähnlichen Bereich und unterscheiden sich nur geringfügig mit maximal 0.07 eV und 0.12 eV für Aktivierungs- bzw. Rekombinationsbarriere. Außerdem ist diese Barriere an sich sehr gering, verglichen mit den verschiedenen Adsorptionsenergien.

3.2.3 Zyklus der Wasserspaltung

Bisher wurde lediglich der initiiierende Schritt des Reaktionszyklus der Wasserspaltung durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms betrachtet. Der vollständige Zyklus ist selbstverständlich deutlich komplizierter. In Abbildung 3.8 ist der für diese Arbeit zugrundeliegende Mechanismus dargestellt.

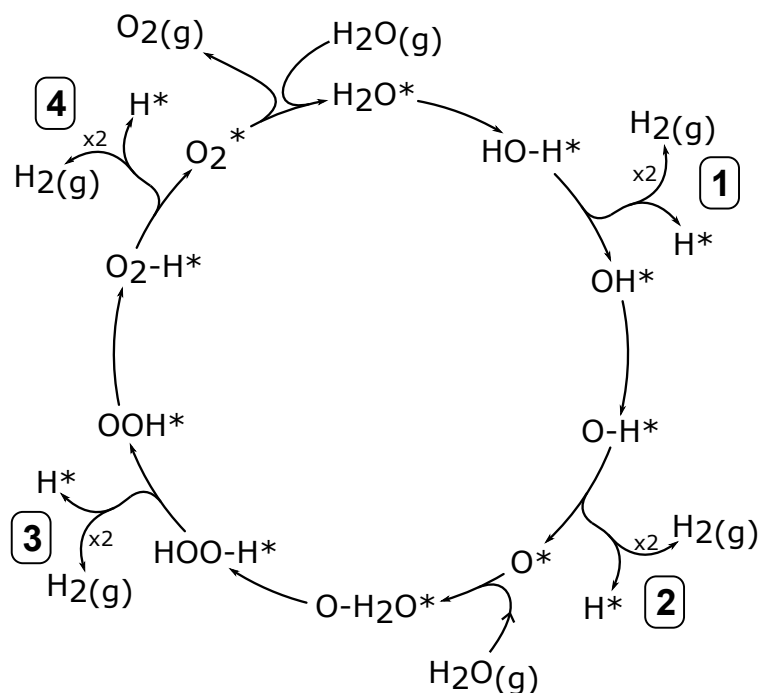


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung des Reaktionszyklus der Wasserspaltung auf $\text{WO}_3(001)$ nach [58]. Ein Stern zeigt an, dass das entsprechende System auf der WO_3 -Oberfläche adsorbiert ist. Die Zahlen dienen zur Übersichtlichkeit.

Nachdem das Wasser dissoziiert auf der Oberfläche adsorbiert ist, wird das Wasserstoffatom abgeführt **1**. Dies kann zum Beispiel durch Rekombination mit einem weiteren Wasserstoffatom unter Bildung von gasförmigen H_2 passieren oder durch Diffusion des adsorbierten Wasserstoffatoms auf der Oberfläche. Zurück verbleibt ein adsorbiertes Hydroxyl-Molekül OH , welches im darauffolgenden Schritt analog in das Fragment O-H dissoziiert mit anschließender Abführung des Wasserstoffes **2**. Das verbleibende Sauerstoffatom reagiert im nächsten Reaktionsschritt mit Wasser und formt über ein $\text{O-H}_2\text{O}$ Intermediat das dissoziierte HOO-H Fragment **3**. Von diesem spaltet sich im letzten Reaktionsschritt ein Wasserstoffatom ab **4**, sodass sich molekularer, adsorbierter Sauerstoff bildet, welcher anschließend desorbiert, wodurch das Reaktionszentrum auf der Oberfläche wieder frei wird. An dieser Stelle sei noch einmal auf die Problematik der Wasserstoffentwicklung auf

WO₃ aufgrund der ungünstig liegenden Leitungsbandposition hingewiesen, welche jedoch im Folgenden erst einmal vernachlässigt werden soll, da hier nur die Sauerstoffentwicklung im Vordergrund steht und die Abführung des Wasserstoffes nicht weiter betrachtet wird.

Um nun diesen Zyklus einer genaueren Betrachtung zu unterziehen, wurden analog zu der molekularen und dissoziativen Adsorption von Wasser die anderen im Mechanismus auftretenden Moleküle auf WO₃(001) optimiert. Die gefundenen Adsorptionsenergien und Adsorptionsabstände sind in Tabelle 3.8 aufgelistet und die Geometrien in Abbildung 3.9-3.12 visualisiert. Da die OOH-Spezies über beide Sauerstoffatome adsorbieren kann, wurden zwei verschiedene Geometrien gefunden, welche im Folgenden als A und B betitelt werden. Zeigen die Adsorbate ungepaarte Elektronen, wurde mit der spin-polarisierten Version der DFT-Funktionale gearbeitet, unter besonderer Berücksichtigung, dass der Spin am Adsorbat erhalten bleibt, sodass OH als Dublett, O als Triplett, OOH als Dublett und O₂ als Triplett berechnet wurden.

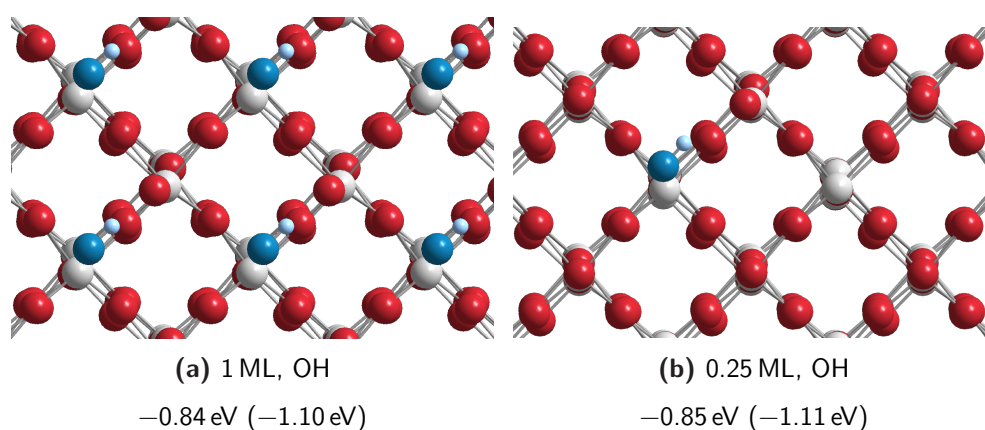


Abbildung 3.9.: Adsorptionsgeometrie von OH auf WO₃(001) mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML, berechnet mit PBE0.

Die Ergebnisse zeigen, dass Wasser am stärksten von allen Molekülen mit der WO₃(001) Oberfläche wechselwirkt, gefolgt von den ziemlich identisch stark adsorbierenden Molekülen OH und OOH in Form A. Weniger stark adsorbiert das O Atom und am schwächsten das O₂ Molekül, welches beinahe keine attraktive Wechselwirkung mehr zeigt. Der BSSE liegt für alle Moleküle in einer identischen Größenordnung von maximal 0.31 eV. Bemerkenswerterweise binden alle Moleküle bei geringeren Bedeckungsgraden stärker an die (001)-Oberfläche bis auf das OOH Molekül in Form B. Jedoch ist auch zu

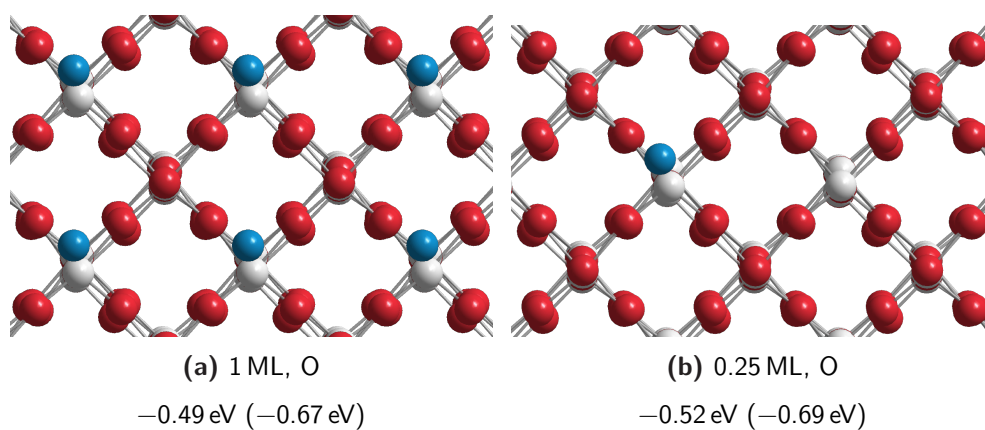


Abbildung 3.10.: Adsorptionsgeometrie von O auf $\text{WO}_3(001)$ mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML, berechnet mit PBE0.

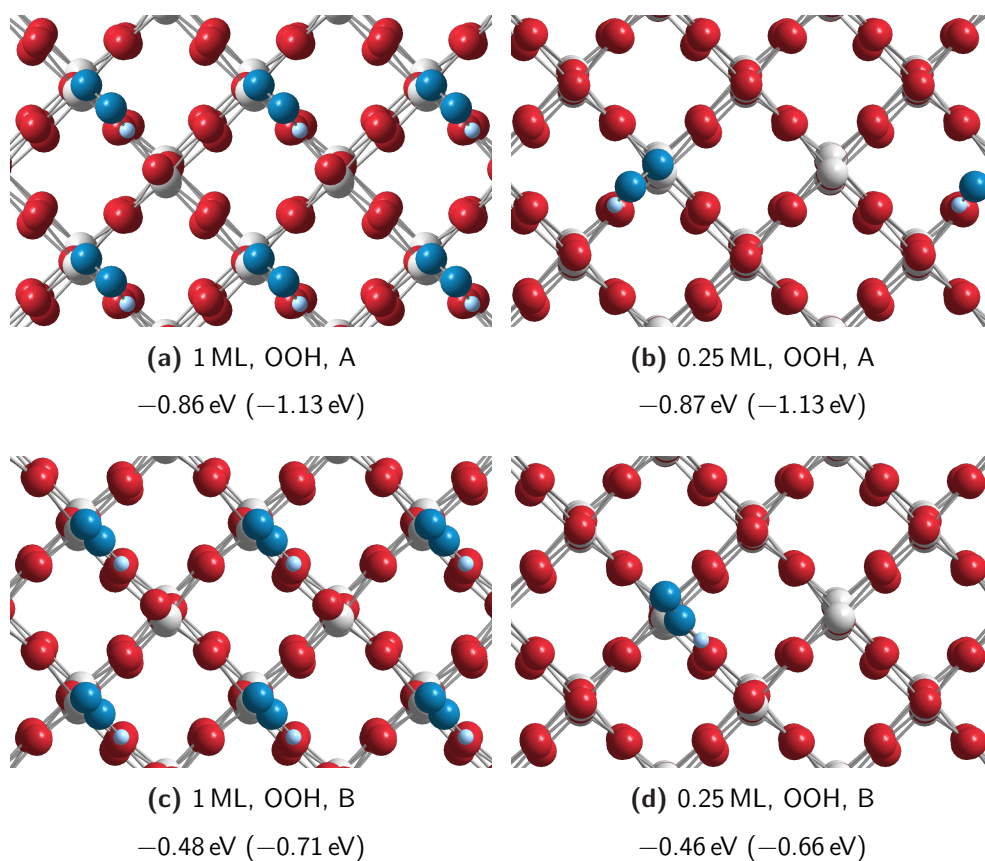


Abbildung 3.11.: Adsorptionsgeometrien der Formen A und B von OOH auf $\text{WO}_3(001)$ mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML, berechnet mit PBE0.

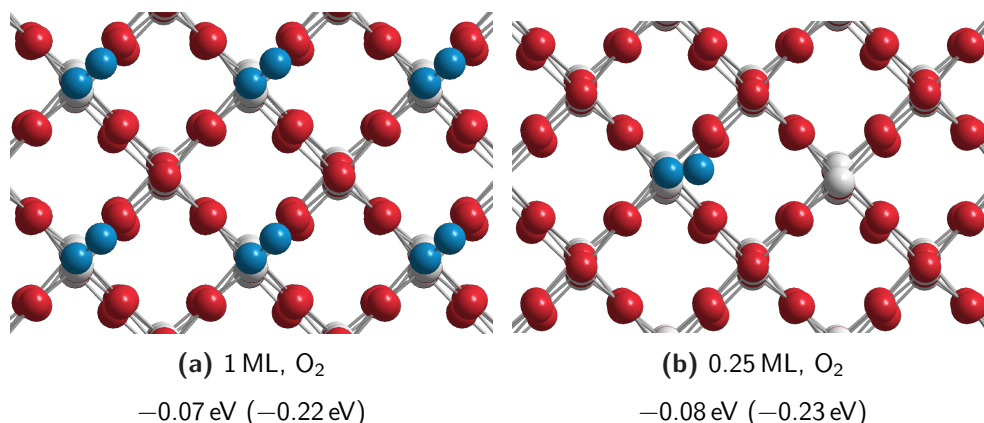


Abbildung 3.12.: Adsorptionsgeometrie von O₂ auf WO₃(001) mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML, berechnet mit PBE0.

Tabelle 3.8.: Adsorptionsenergien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Moleküle mit Bedeckungsgraden von 1 ML und 0.25 ML auf WO₃(001), berechnet mit PBE0. Die zugehörigen visualisierten Adsorptionsgeometrien sind in den Abbildungen 3.9-3.12 dargestellt.

Adsorbiertes Molekül	Abstand zu WO ₃ (001) / Å	Bedeckungsgrad	Adsorptionsenergie
H ₂ O	2.29	1 ML	−1.07 eV (−1.38 eV)
	2.28	0.25 ML	−1.14 eV (−1.44 eV)
OH	2.26	1 ML	−0.84 eV (−1.10 eV)
	2.20	0.25 ML	−0.85 eV (−1.11 eV)
O	2.25	1 ML	−0.49 eV (−0.67 eV)
	2.21	0.25 ML	−0.52 eV (−0.69 eV)
OOH, A	2.31	1 ML	−0.86 eV (−1.13 eV)
	2.33	0.25 ML	−0.87 eV (−1.13 eV)
OOH, B	2.39	1 ML	−0.48 eV (−0.71 eV)
	2.43	0.25 ML	−0.46 eV (−0.66 eV)
O ₂	2.29	1 ML	−0.07 eV (−0.22 eV)
	2.66	0.25 ML	−0.08 eV (−0.23 eV)

konstatieren, dass allgemein die Adsorbat-Adsorbat-Interaktion eher gering ist, da sich die Unterschiede zwischen 1 ML und 0.25 ML auf maximal -0.06 eV belaufen.

Aus dem Reaktionszyklus 3.8 ist ersichtlich, dass die in Abbildungen 3.9-3.12 und Tabelle 3.8 dargestellten Ergebnisse lediglich die Edukte der Dissoziationsreaktionen beinhalten. Deshalb wurden alle verbliebenen Produkte und Übergangszustände für eine Bedeckung von 1 ML berechnet.

Tabelle 3.9.: Adsorptionsenergien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Dissoziationsprodukte bzw. des O–H₂O Intermediats mit einem Bedeckungsgrad von 1 ML auf WO₃(001), berechnet mit PBE0.

Adsorbiertes Molekül	Abstand Ads–H / Å	Adsorptionsenergie
O–H	2.07	-1.08 eV (-1.41 eV)
O–H ₂ O	-	-0.49 eV (-0.80 eV)
HOO–H	3.04	-1.35 eV (-1.80 eV)
O ₂ –H	1.76	-0.89 eV (-1.22 eV)

Wie schon bei der Dissoziation des Wassermoleküls bei einer Bedeckung von 1 ML handelt es sich ausschließlich um exotherme Reaktionen. Interessant ist, dass die Adsorptionsenergie von dem HOO–H Fragment mit -1.35 eV am stabilsten von allen im Zyklus auftretenden Spezies ist. Ein Blick auf die Übergangszustände der Reaktionen zeigt, dass die initiale Wasserspaltung die höchste Barriere aufweist, womit dieser Schritt als geschwindigkeitsbestimmend angenommen werden darf, auch wenn alle Aktivierungsbarrieren mit maximal 0.30 eV eher gering ausfallen. Eine Zusammenfassung aller Aktivierungs- und Rekombinationsbarrieren ist in Tabelle 3.10 zu finden.

Tabelle 3.10.: Aktivierungs- und Rekombinationsenergien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Reaktionen bei einem Bedeckungsgrad von 1 ML auf WO₃(001), berechnet mit PBE0.

Reaktion	Aktivierungsbarriere	Rekombinationsenergie
H ₂ O* $\longrightarrow$ HO–H*	0.30 eV	0.41 eV
OH* $\longrightarrow$ O–H*	0.12 eV	0.36 eV
O–H ₂ O* $\longrightarrow$ HOO–H*	0.25 eV	0.63 eV
OOH* $\longrightarrow$ O ₂ –H*	0.10 eV	0.16 eV

Jedoch sind nicht nur die reinen DFT-Energien wichtig. Auch die Nullpunktschwingungsenergie sowie entropische Beiträge können den Mechanismus

beeinflussen. Um diese Effekte zu berücksichtigen wurde in einer Frequenzrechnung nach Gleichung 8 die freie Gibbs Energie berechnet. Die Werte für 1 ML sind in Tabelle 3.11 aufgeführt.

Tabelle 3.11.: Enthalpien der im Wasserspaltungszyklus auftretenden Spezies bei einem Bedeckungsgrad von 1 ML auf $\text{WO}_3(001)$, berechnet mit PBE0.

Spezies	freie Adsorptionsenthalpie	Aktivierungs-/ Rekombinationsbarriere
H_2O	-0.53 eV	
$\text{HO}-\text{H}^\ddagger$		$0.23 \text{ eV}/0.33 \text{ eV}$
$\text{HO}-\text{H}$	-0.63 eV	
OH	-0.38 eV	
$\text{O}-\text{H}^\ddagger$		$0.08 \text{ eV}/0.25 \text{ eV}$
$\text{O}-\text{H}$	-0.55 eV	
O	-0.52 eV	
$\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	-0.61 eV	
$\text{HOO}-\text{H}^\ddagger$		$0.22 \text{ eV}/0.63 \text{ eV}$
$\text{HOO}-\text{H}$	-1.02 eV	
OOH	-0.33 eV	
$\text{O}_2-\text{H}^\ddagger$		$0.05 \text{ eV}/0.09 \text{ eV}$
O_2-H	-0.38 eV	
O_2	-0.33 eV	

Der allgemeine Trend der Energien wird auch von den freien Enthalpien so wiedergegeben, jedoch sind die Enthalpiebeiträge etwas geringer. Die stärkste Adsorption zeigt auch hier die $\text{HOO}-\text{H}$ mit -1.02 eV und die höchste Aktivierungsbarriere zeigt die Dissoziation des adsorbierten Wassermoleküls mit 0.23 eV . Die Ergebnisse des gesamten Reaktionszyklus sind in Abbildung 3.13 zusammengefasst.

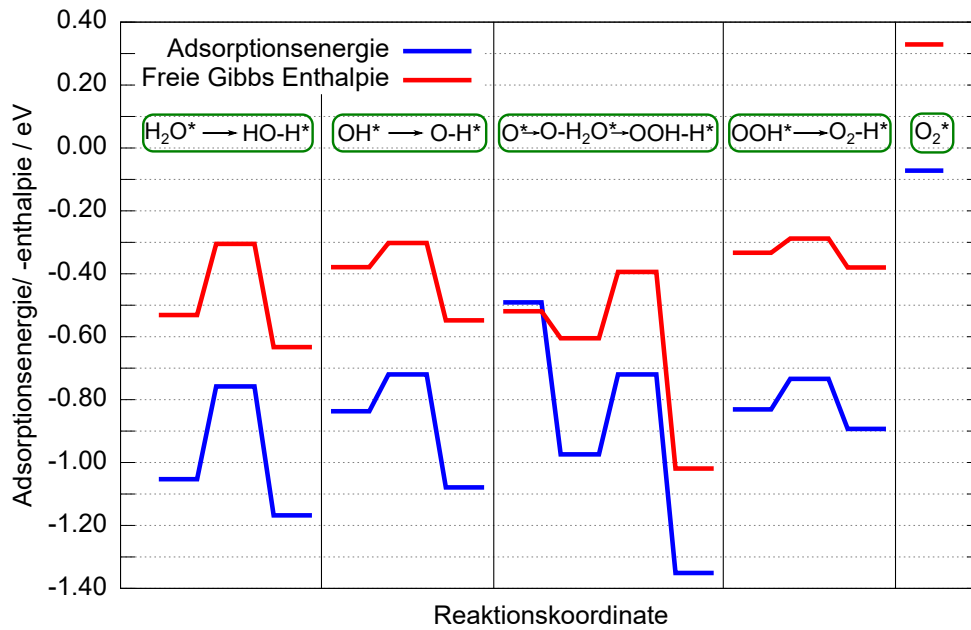
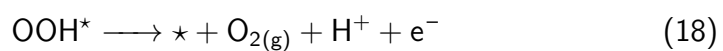
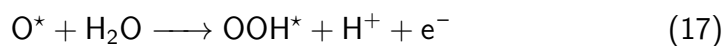
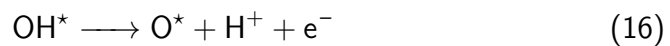
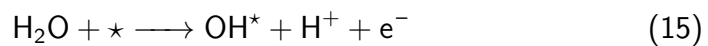


Abbildung 3.13.: BSSE-korrigierte Adsorptionsenergien und freie Reaktionsenthalpien für den Reaktionspfad der Wasserspaltung nach Mechanismus 3.8 für 1 ML berechnet mit PBE0.

3.2.4 Einfluss externer Spannungen

Die bisherigen Ergebnisse bieten zwar erste Einblicke in den Mechanismus, jedoch gibt es nur begrenzte Möglichkeiten zum Vergleich mit elektrochemischen Experimenten. Um an diese Problematik anzuknüpfen, wurde von Nørskov *et al.* das Computational Hydrogen Electrode Modell etabliert [59], um den Einfluss von externen Spannungen auf die elektrochemische Wasserspaltung zu studieren. Die Grundlagen dazu wurden in Kapitel 3.1.3 erläutert. Die nun durchgeführten Studien basieren auf den Reaktionsgleichungen:



Diese Reaktionsgleichungen haben die nachstehenden Ausdrücke für die jeweiligen freien Gibbs Enthalpien zur Folge

$$\Delta G_{\text{Gl.15}} = \Delta G_{\text{OH}^*} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - e \cdot U \quad (19)$$

$$\Delta G_{\text{Gl.16}} = \Delta G_{\text{O}^*} - \Delta G_{\text{OH}^*} - e \cdot U \quad (20)$$

$$\Delta G_{\text{Gl.17}} = \Delta G_{\text{OOH}^*} - \Delta G_{\text{O}^*} - e \cdot U \quad (21)$$

$$\Delta G_{\text{Gl.18}} = \Delta G_{\text{O}_2} - \Delta G_{\text{OOH}^*} - e \cdot U \quad (22)$$

Die genauen Beiträge zur freien Gibbs Enthalpie aus Gleichung 8 sind in Tabelle 3.12 gegeben. Die jeweiligen Abkürzungen sind in Kapitel 3.1 erklärt.

Tabelle 3.12.: Beiträge auf $\text{WO}_3(001)$ adsorbierter Spezies zur freien Gibbs Enthalpie bei $T=293\text{ K}$ und 1 bar .

Molekül	E / eV	ZPE / eV	ET / eV	TS / eV	G_0 / eV
H_2O	-65807.1464	1.3150	0.3160	0.6181	-65806.1335
OH	-65788.1153	0.9212	0.3107	0.6185	-65787.5019
O	-65769.5652	0.6109	0.3191	0.6583	-65769.2935
OOH	-67832.3671	1.0649	0.3375	0.6770	-67831.6417
O_2	-67815.6102	0.7171	0.3663	0.7743	-67815.3011

Für die Energie des Systems $\text{H}^+ + \text{e}^-$ wurde folgende Näherung herangezogen, welche unter Standardbedingungen ($p = 1013\text{ hPa}$ und $T = 298.15\text{ K}$) gilt:

$$E(\text{H}^+) + E(\text{e}^-) = \frac{1}{2}E(\text{H}_2) \quad (23)$$

Außerdem wird der letzte Reaktionsschritt auf den experimentell bekannten Wert von 4.92 eV gesetzt. Dies ergibt sich aus der nur unzureichenden Beschreibung von Sauerstoff mit den verwendeten DFT-Methoden und wird aus der Reaktion $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ bestimmt [89]. Die Auswirkung des pH-Wertes kann nach Gleichung 9 über die Addition des Terms $kT \cdot \ln([\text{H}^+])$ einbezogen werden, jedoch wird im Folgenden mit pH 0 gerechnet. In Abbildung 3.14 sind die resultierenden Barrieren der einzelnen Reaktionen für

angelegte Spannungen von 0 V (grün), 1.23 V (orange) und 2.16 V (lila) gezeigt.

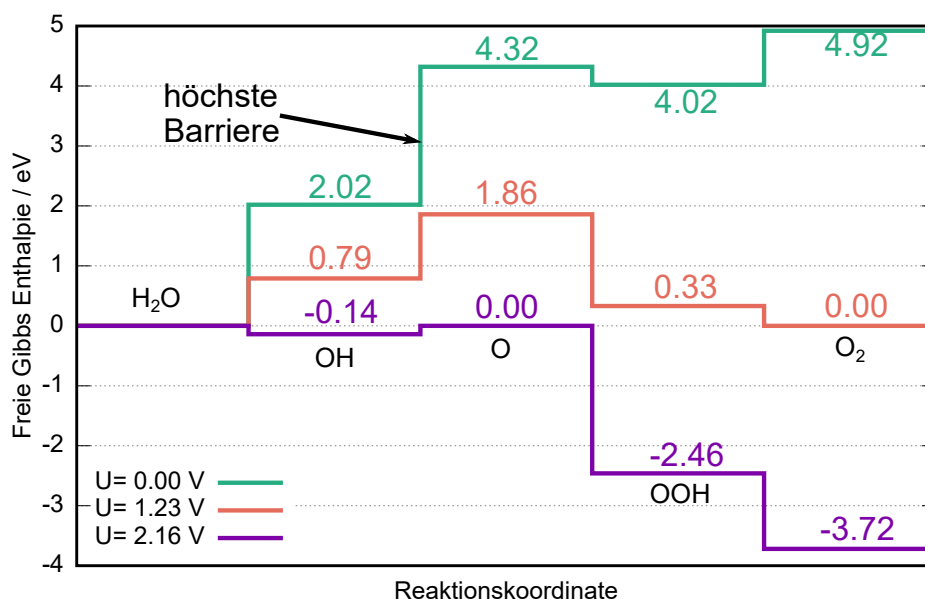


Abbildung 3.14.: Abhängigkeit der freien Gibbs Enthalpie der Wasserspaltung für verschiedene Spannungen auf WO₃(001) für eine Bedeckung von 1 ML.

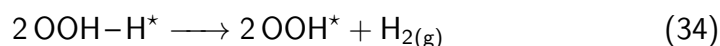
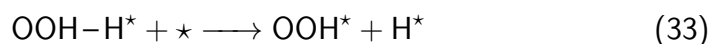
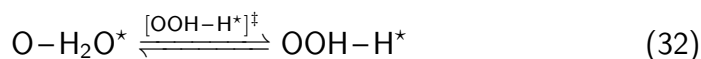
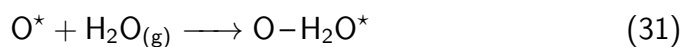
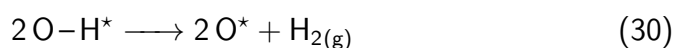
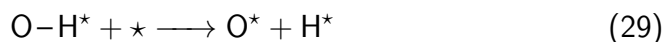
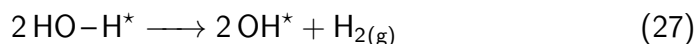
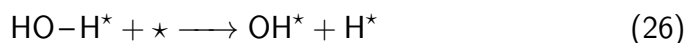
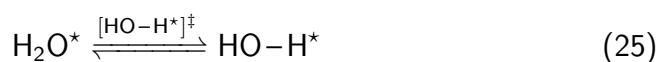
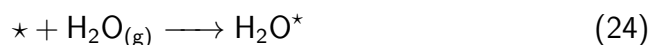
Aus der grünen Kurve ist zu sehen, dass die Reaktion mit der höchsten Barriere die Bildung der OH-Spezies ist. Die Überspannung beträgt 1.07 V, was in guter Übereinstimmung mit der von Kishore *et al.* berechneten Überspannung von 1.08 V liegt [60]. Da ein idealer Katalysator eine Barriere von exakt 1.23 V für alle Reaktionsschritte benötigt [90]³, kann anhand der orangefarbenen Kurve die Abweichung für jeden Elementarschritt zu einem solchen Katalysator direkt beobachtet werden. Ab einer externen Spannung von 2.16 V sind alle Reaktionsschritte exergonisch.

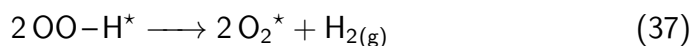
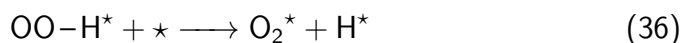
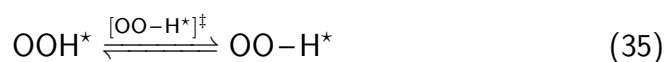
Zu beachten ist bei diesem Modell jedoch, dass lediglich die energetische Lage der Produkte sowie Edukte für die Berechnung der Barrieren in Betracht gezogen werden, jedoch keine Übergangszustände. Deren Berücksichtigung ist allerdings essenziell, sodass diese abschließend nun noch genauer analysiert werden sollen.

³Dieser Wert ergibt sich aus dem Standardpotenzial der Wasserspaltungsreaktion.

3.2.5 Mikrokinetische Studien

Um auch die Übergangszustände innerhalb einer kinetischen Studie mit einzu-
beziehen, bietet sich eine mikrokinetische Modellierung des Reaktionszyklus
aus Abbildung 3.8 an. Folgende Reaktionsgleichungen sind der Studie zugrun-
de gelegt. Sämtliche Differenzialgleichungen, die während der Berechnung
gelöst werden, sind in Anhang A aufgeführt. Der $\star$ bezeichnet eine freie
Adsorptionsstelle.





Zunächst wurden die Reaktionen unter Standardbedingungen, also $p=1$ bar und $T=293$ K untersucht. Um die Nullpunktsschwingungsenergie und entropische Effekte zu berücksichtigen, wurde als Wechselwirkungsenergie die freie Gibbs Enthalpie (Abbildung 3.13, rote Kurve) verwendet. Auf thermodynamische Korrekturen innerhalb des Programmpakets wurde verzichtet. Da die Adsorption von atomarem Wasserstoff auch im Reaktionszyklus auftritt, wurde diese zu -2.51 eV (vgl. -2.55 eV aus Referenz [47]) bestimmt, was bedeutet, dass Wasserstoff deutlich stärker als alle bisherigen Adsorbate mit der Wolframtrioxid-Oberfläche wechselwirkt.

Die mikrokinetische Studie hat zunächst gezeigt, dass weder H_2 noch O_2 gebildet wird. Ersteres liegt vor allem an der extrem starken Bindung des atomaren Wasserstoff an $\text{WO}_3(001)$. Außerdem ist durch die Leitungsbandposition die Bildung von H_2 sehr ungünstig. Durch Abführung des atomaren Wasserstoffes ist die Wasserstoffentwicklung prinzipiell möglich, zum Beispiel durch den Einsatz von Platin als Cokatalysator. Deshalb wurde die Adsorption von H aus dem Zyklus ausgeschlossen, indem die Reaktionsgleichungen 26, 29, 33 und 36 unberücksichtigt blieben. Somit konnten folgende Bedeckungen für die einzelnen Spezies erhalten werden:

Alle hier nicht aufgeführten Spezies sind nicht existent. Die molekulare O_2 Adsorption zeigte sich als energetisch zu ungünstig, als dass Sauerstoff gebildet werden kann. Dies führt dazu, dass die TOF 0 wird und die Reaktion deshalb nicht stattfindet. Dies ist jedoch verständlich, da die eigentliche

Tabelle 3.13.: Bedeckungen der adsorbierten Spezies unter Ausschluss der atomaren Wasserstoffadsorption bei 1 ML und 1 bar.

Spezies	Bedeckung in Prozent
$\text{O}_2\text{-H}^*$	64%
HOO-H^*	26%
OOH^*	10%

Reaktion photokatalysiert wird und dieser Effekt in den bisherigen Studien nicht berücksichtigt wurde.

Abschließend wurde eine Studie zum Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung von molekularem Wasser- und Sauerstoff durchführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.15 visualisiert.

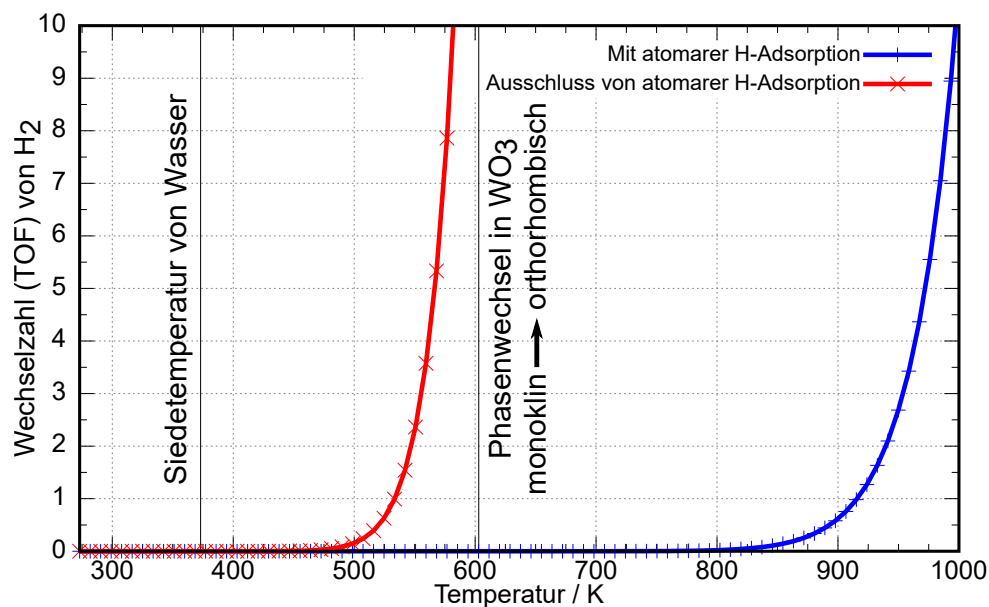


Abbildung 3.15.: Abhängigkeit der TOF der H_2 -Entwicklung von der Temperatur für eine Bedeckung von 1 ML.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass eine Wasserspaltung erst bei hohen Temperaturen von circa 500 K eintritt und auch nur, wenn atomarer Wasserstoff abgeführt wird. Ohne Abführung erhöht sich diese Temperatur auf 850 K. Diese beiden Temperaturen liegen deutlich oberhalb des Siedepunktes von Wasser und letztgenannte sogar weit nach dem Phasenwechsel monoklin nach orthorhombisch von WO_3 . Da dieser Wechsel nicht in den DFT-Rechnungen inkludiert wurde und da bei so hohen Temperaturen die physikalischen Systeme auch nicht mehr notwendigerweise identisch zu den berechneten sind, sollen die Ergebnisse als erster Einblick bewertet werden.

Es kristallisiert sich jedoch deutlich heraus, dass die Wasserspaltung unter Standardbedingungen ohne einen externen Einfluss nicht stattfindet.

Diese Erkenntnis steht jedoch im Gegensatz zu den experimentellen Befunden. Dabei muss allerdings stets berücksichtigt werden, dass bei den hier präsentierten Ergebnissen lediglich der Grundzustand betrachtet wurde. Die Anregung innerhalb des Photokatalysators sowie die Interaktion des Lochs mit Wasser, dargestellt in Abbildung 2.1, wurde bislang komplett vernachlässigt, da es in keiner Weise trivial ist, dieses Problem sowohl mit DFT-Methoden als auch mit periodischen Randbedingungen zu adressieren. Deshalb bezieht sich das nächste Kapitel darauf, den Ladungstransfer eines Elektrons von Wasser auf WO_3 korrekt zu beschreiben.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass im Bereich hoher Bedeckungsgrade die dissoziative gegenüber der molekularen Wasseradsorption, aufgrund von zickzack-artiger Stabilisierung, bevorzugt ist. Im Bereich geringer Bedeckungsgrade taucht diese Wechselwirkung nicht mehr auf, sodass hier die molekulare Adsorption bevorzugt ist. Über Frequenzrechnungen konnte außerdem gezeigt werden, dass der erste Schritt der Wasserdissoziation die höchste Aktivierungsbarriere aufzeigt und deshalb von besonderem Interesse ist. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass der Reaktionszyklus ohne äußere Energiezufuhr in Form einer elektrischen Spannung oder durch eine Temperaturerhöhung nicht abläuft. Im nächsten Schritt soll deshalb über DFT hinaus das System $\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3(001)$ untersucht werden.

Eingebettetes Clustermodell

Anknüpfend an die Ergebnisse aus Kapitel 3 steht im zweiten Teil dieser Arbeit die korrekte Beschreibung des Ladungstransfers (engl. *charge transfer*, CT) eines Elektrons von Wasser auf die WO_3 -Oberfläche und der Berechnung mehrdimensionaler Potenzialhyperflächen (engl. *potential energy surface*, PES) des Grund- und Ladungstransferzustandes im Fokus. Gerade angeregte Zustände sind keinesfalls mehr trivial zu berechnen, vor allem über eine kontinuierliche PES hinweg. Es wurde mit der wellenfunktionsbasierten CASSCF (engl. *complete active space SCF*) Methode gearbeitet, wie im weiteren Verlauf der Arbeit ausgeführt wird.

Im ersten Abschnitt sollen die methodischen Grundlagen zu den Methoden und Modellen erläutert werden. In Anschluss daran werden die Resultate des Grund- und Ladungstransferzustandes von Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ aufgeführt. Den Abschluss bildet eine Betrachtung der dissoziierten Wasserspezies $\text{OH} + \text{H}$ auf der gleichen Oberfläche, da dies nach den vorangegangenen Studien das Dissoziationsprodukt des Schrittes mit der höchsten Aktivierungsbarriere im Wasserspaltungszyklus und daher von besonderem Interesse ist.

Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind teilweise aus Referenz [91] entnommen.

4.1 Methodische Grundlagen

4.1.1 Eingebettetes Clustermodell

In Kapitel 3 wurde die Oberfläche mittels periodischer Randbedingungen modelliert. Dieser Ansatz liegt nahe, da auf atomarer Ebene ein Festkörper näherungsweise eine unendlich große Ausdehnung besitzt. Um jedoch über den Grundzustand hinaus Prozesse zu beschreiben, die als Multikonfigurations-

problem klassifiziert werden können, kann dieser Ansatz zu diesem Zeitpunkt nicht durchgeführt werden.

Einen alternativen Ansatz, um dieses Problem zu umgehen, stellen elektrostatisch eingebettete Clustermodelle dar. Mit diesen können alle konventionellen wellenfunktions- und dichtefunktionsbasierten Methoden verwendet werden. Das Einbettungsschema besteht aus den in Abbildung 4.1 dargestellten drei Schichten und ist in Referenz [92] beschrieben.

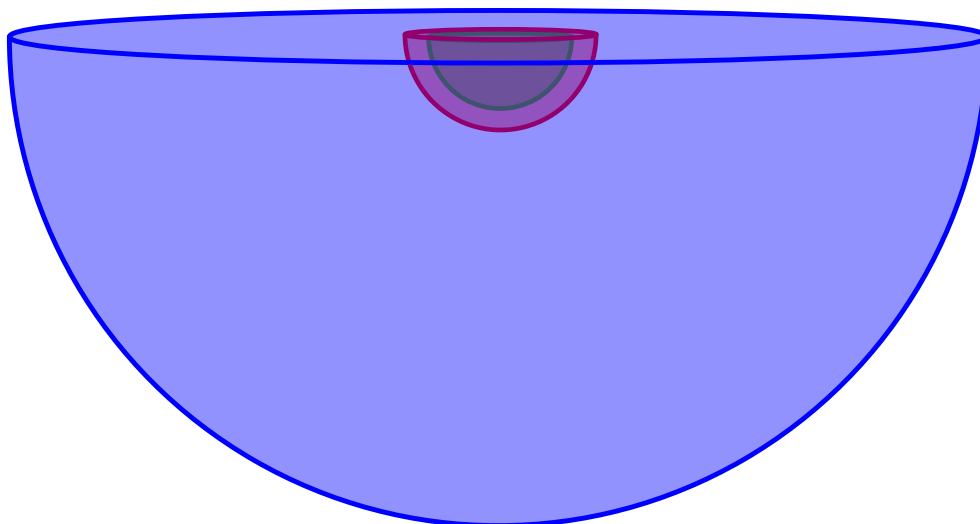


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung eines elektrostatisch eingebetteten Clustermodells. Die grüne Region repräsentiert das Clustermodell, die rote Region die ECPs und die blaue Region die Punktladungen.

Die innerste Region, dargestellt durch die grüne Halbsphäre in Abbildung 4.1, stellt das Clustermodell dar. Dieses repräsentiert das Areal um das Adsorptionszentrum herum und wird mit Basisfunktionen sowie aufwendigen quantenchemischen Methoden beschrieben. Es gilt das Modell so groß wie nötig und so klein wie möglich zu wählen, um den Rechenaufwand gering zu halten. Dieses ist nicht trivial, da viele physikalische Eigenschaften, wie Adsorptionsgeometrien und -energien, berücksichtigt werden müssen und erfordert Konvergenzstudien. Diese Region sowie das gesamte Modell sind stets stöchiometrisch gebaut.

Die zweite Region, in Abbildung 4.1 in rot visualisiert, umgibt das Clustermodell und besteht aus sogenannten effektiven Kernpotenzialen (effective core potential, ECP). Diese sollen vor allem verhindern, dass Elektronendichte aus dem Clustermodell in die äußere Schicht fließt.

Die letzte Region ist das Punktladungsfeld, welches in Abbildung 4.1 in blau gezeigt ist. Die Punktladungen dienen dazu, die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen innerhalb des Modells zu berücksichtigen. Aus einer Mullikenanalyse aus den periodischen Slabrechnungen wurden Ladungen von $q_W = +3$ und $q_O = -1$ für die einzelnen Punktladungen bestimmt. Diese Region zeichnet sich dadurch aus, dass es zwar von den Ausmaßen her die mit Abstand größte Dimension aller Schichten aufweist, die Berechnung jedoch nur wenig zeitintensiv ist. Des Weiteren haben Petersen *et al.* gezeigt, dass das Punktladungsfeld essenziell ist, um korrekte Anregungsenergien zu erhalten [93].

Ein solches Modell kann nur ein Adsorbat behandeln, ohne den rechnerischen Aufwand dramatisch zu erhöhen. Dieses resultiert in einem infinitesimal geringem Bedeckungsgrad, was bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten nicht vorhanden ist. Deshalb sind die Atompositionen aus dem Modell mit Geometrie B mit einer Bedeckung von 0.25 ML aus Kapitel 3.2.2 adaptiert worden. Dieses zeigt nicht nur die stabilste Adsorptionsgeometrie, sondern auch eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen den molekularen Wassermolekülen. Die genaue Prozedur, um von den Koordinaten der periodischen Slabmodelle zu denen für das eingebettete Clustermodell, der ECPs und der Punktladungen zu gelangen, ist ausführlich in [93] beschrieben.

Clustermodelle im Allgemeinen sind ein erfolgreich verwendeter Ansatz, um Adsorptionsprozesse kleiner Moleküle sowohl im Grund- als auch elektronisch angeregtem Zustand zu beschreiben [8, 92, 94]. Auch konnte Mitschker in seiner Dissertation zeigen, dass mit diesem Modell ein Zugang zur Photochemie von Wasser auf einer Rutil-TiO₂ Oberfläche besteht [7, 95–97]. In einer neueren Studie konnten Kick *et al.* [98] zeigen, dass bereits kleine, unoptimierte Clustermodelle ohne Polarisierung zwischen den Schichten ausreichend sind, um die Bindungsenergie und elektronische Struktur korrekt wiederzugeben. Lediglich die Berechnung von durch Defektstellen entstandenen Polaronen benötigt ein großes Clustermodell, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Als Testsysteme verwendeten sie OH, OOH und H₂O auf einer Rutil-TiO₂(110) Oberfläche.

4.1.2 Jacobi-Koordinatensystem

Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Berechnung von mehrdimensionalen Potenzialhyperflächen von Wasser auf der $\text{WO}_3(001)$ -Oberfläche. Da solche PES jedoch mit steigender Dimensionalität immer aufwendiger zu berechnen sind ("Fluch der Dimensionalität"), sollen die Freiheitsgrade des Moleküls so gewählt werden, dass sie die wichtigsten Bewegungen des Adsorbats erfassen. Ein kartesisches Koordinatensystem bietet sich hierfür nicht an, da die Relativbewegungen der Atome des Adsorbats untereinander nicht unmittelbar ersichtlich und eine direkte Interpretation der Geometrie aus den Koordinaten wünschenswert ist. Das Jacobi-Koordinatensystem bietet hier eine gute Lösung.

Innerhalb dieses Systems werden alle Koordinaten relativ zum Massenschwerpunkt des Adsorbats formuliert. Dieser Umweg über den Schwerpunkt mag zunächst ungewöhnlich erscheinen, wo doch interne Koordinaten direkt als Bindungslängen und -winkel interpretierbar sind. Aus Gründen, die jedoch erst in Kapitel 6 deutlich werden, ist es für spätere Studien von großem Vorteil Jacobi-Koordinaten zu verwenden. In Abbildung 4.2 sind die einzelnen Jacobi-Koordinaten jeweils für ein zwei- und dreiatomiges Molekül auf einer Oberfläche visualisiert.

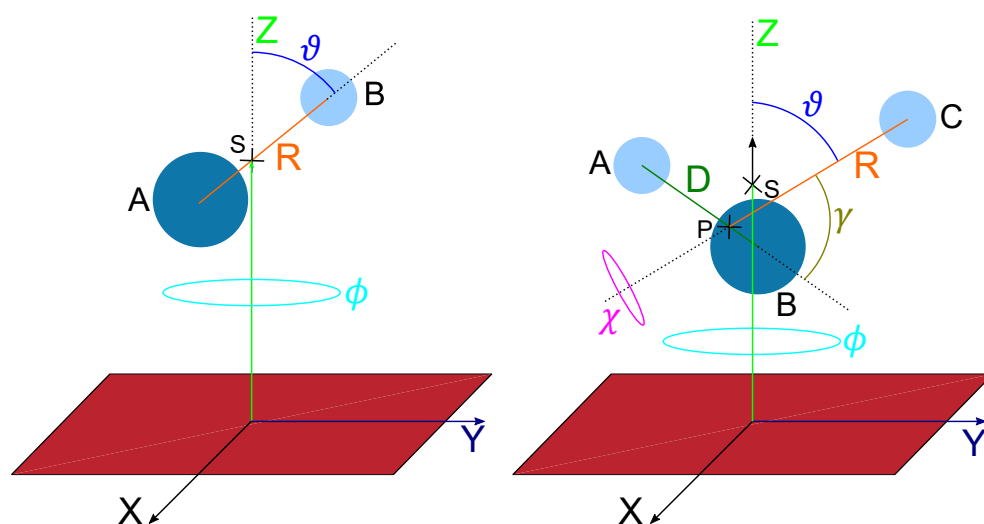


Abbildung 4.2.: Jacobi-Koordinaten für ein zweiatomiges System A–B (links) und ein dreiatomiges System A–B–C (rechts), adsorbiert auf einer Oberfläche (dargestellt in rot).

Zunächst wird das 2-atomige System betrachtet und die sechs auftretenden Koordinaten erklärt. Ausgehend vom Massenschwerpunkt S des Moleküls AB

wird die Bewegung auf der Oberfläche formuliert. Die Z-Koordinate kann als Adsorption, bzw. Desorption verstanden werden und bezieht sich auf den Abstand zwischen S und der Oberfläche. Die X- bzw. Y-Koordinate sind die jeweiligen lateralen Bewegungen. Die Bindungslänge zwischen den Atomen A und B ist direkt über die Koordinate R gegeben. Der Polarwinkel ϑ beschreibt eine Rotation von AB auf der Oberfläche und ist definiert als Winkel zwischen den Achsen Z und R. Der Definitionsbereich von ϑ erstreckt sich von 0° bis 180° , wobei das Adsorbat bei diesen Randwerten jeweils senkrecht zur Oberfläche hin zeigt. Als letzte Koordinate verbleibt noch der Azimuthwinkel ϕ , welcher die Rotation des Moleküls um die Z-Achse herum darstellt und im Intervall von 0° bis 360° definiert ist. Bildlich kann man sich vorstellen, dass die Koordinaten ϑ und ϕ eine Kugel aufspannen, dessen Durchmesser durch R bestimmt wird und deren Bewegung im Raum durch die Koordinaten X, Y und Z wiedergegeben wird ⁴.

Ausgehend von dem zweiatomigen Molekül kann das Koordinatensystem auf ein dreiatomiges System erweitert werden. Dieses hat zur Folge, dass sich das Koordinatensystem zusätzlich um drei weitere Koordinaten sowie einen neuen Massenschwerpunkt erweitert. Dieser ist definiert als Schwerpunkt P zwischen den Atomen A und B, wohingegen S weiterhin der Massenschwerpunkt des gesamten Moleküls ABC ist. Der Abstand D ist definiert als Distanz zwischen den Atomen A und B und die Länge R als Abstand zwischen dem Atom C und dem Massenschwerpunkt P. Analog zum zweiatomigen Fall sind die Koordinaten ϑ und ϕ definiert, jedoch kommen zwei neue Koordinaten hinzu. Diese können ebenso als Polarwinkel γ und Azimuthwinkel χ aufgefasst werden und entsprechen in ihrem Definitionsbereich ihren Analoga ϑ und ϕ . Die Koordinate χ beschreibt die Rotation des Teilsystems AB um die Achse R und γ den Winkel zwischen den beiden Achsen R und D. Die Desorptionskoordinate Z beschreibt weiterhin den Abstand zwischen Oberfläche und Massenschwerpunkt S. Die Winkel ϑ und ϕ spannen wiederum eine Kugel mit dem Durchmesser R auf, zusätzlich wird jedoch noch eine weitere Kugel durch die Winkel γ und χ aufgespannt⁵. Verbunden über den Schwerpunkt S beschreiben die Koordinaten X, Y und Z die Translation dieser zwei Kugeln im Raum.

⁴Diese Visualisierung gilt dann, wenn die Masse A = Masse B ist.

⁵Auch diese Analogie gilt nur bei identischen Massen.

Das quantenchemische Programmpaket Orca kann lediglich kartesische oder interne Koordinaten verarbeiten, wodurch eine Transformation zwischen kartesischen und Jacobi-Koordinaten von Nöten ist. Diese Umrechnung wurde mittels eines Programms durchgeführt, welches Mitschker [95] bereits erfolgreich verwendet und beschrieben hat und welches Referenz [99] entstammt.

4.1.3 Verwendete Methoden

Die Validierungsstudie der Clustermodelle wurde mit der DFT-Methode PBE0 durchgeführt, um einen optimalen Vergleich zwischen den Ergebnissen mit periodischen Randbedingungen aus Kapitel 3.2.2 zu gewährleisten. Die Implementierung von PBE0 in Orca wurde ebenfalls nach Referenz [78] durchgeführt. Somit ergibt sich die Energie des Austausch-Korrelations-Funktional nach

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{DFT}}^{\text{X}} + \frac{1}{4} (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{DFT}}^{\text{X}}) + E_{\text{DFT}}^{\text{C}} \quad (40)$$

Da Domingo *et al.* die Probleme von verschiedenen DFT-Funktionalen bei Ladungstransferprozessen aufgezeigt haben [100] und um angeregte Zustände, auch über eine komplette PES hinweg, korrekt beschreiben zu können, wurde auf die CASSCF-Methode zurückgegriffen [101]. Im Gegensatz zu PBE0 basiert diese Methode auf Wellenfunktionen und nicht auf der Elektronendichte und bietet sich vor allem dazu an, Systeme mit Multireferenzcharakter physikalisch sinnvoll zu berechnen. Dazu zählen zum Beispiel Entartungen, Bindungsbrüche und angeregte Zustände. Des Weiteren ist diese Methode sowohl variationell als auch größenkonsistent.

Im Rahmen der CASSCF-Methode wird die Wellenfunktion als Linearkombination aller möglichen Determinanten k nach Gleichung 41 gebildet.

$$|\Psi_I^S\rangle = \sum_k C_{kl} |\Phi_k^S\rangle \quad (41)$$

Der Satz an angeregten Determinanten $|\Phi_k^S\rangle$ besteht aus Configuration State Functions (CSF) im elektronischen Zustand I , die wiederum aus einer Linearkombination aus Slaterdeterminanten bestehen. Die $|\Phi_k^S\rangle$ sind durch ihren

Spin S und die Besetzung eindeutig definiert. Jede CSF wird nach dem MO-LCAO Ansatz konstruiert (siehe Gleichung 42).

$$\varphi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j \quad (42)$$

Die Energie wird nach dem Rayleigh-Quotienten (s. Gleichung 43) gebildet und dahingehend optimiert, dass die Gradienten nach Gleichung 44 verschwinden.

$$E(c, C) = \frac{\langle \Psi_I^S | H_{el} | \Psi_I^S \rangle}{\langle \Psi_I^S | \Psi_I^S \rangle} \quad (43)$$

$$\frac{\partial E(c, C)}{\partial c_{ji}} = \frac{\partial E(c, C)}{\partial C_{kl}} = 0 \quad (44)$$

Von einem technischen Standpunkt aus, wird ein aktiver Raum (engl. *complete active space*, CAS) aufgespannt, in welchem eine vollständige Konfigurationswechselwirkung (engl. *full configuration interaction*, Full-CI) Rechnung durchgeführt wird. Dieses erlaubt eine Reduktion des Problems auf die signifikanten Orbitale. Da eine Full-CI, bedingt durch die fakultative Skalierung, jedoch schnell an die Grenzen stößt, ist eine konventionelle CASSCF-Rechnung ohne Näherungen zur Zeit auf ungefähr 14 Orbitale beschränkt [102]. Die Notation eines solchen CAS erfolgt durch die Angabe von m Elektronen in n Orbitalen, woraus ein CAS(m, n) gebildet wird.

Es ist weiterhin möglich, dass die Orbitale nicht nur auf einen bestimmten Zustand optimiert werden, sondern eine Mittelung über viele Zustände darstellen. Dieses wird *state-averaging* (SA) genannt und bietet eine effiziente Lösung, um mit einem Satz von Orbitalen mehrere Zustände simultan zu berechnen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine CASSCF-Rechnung durchaus komplex in der Durchführung ist. Nicht nur ist es mathematisch ein schwieriges Optimierungsproblem, sondern es treten auch durch unerwünschte Orbitalrotationen und dem sogenannten *root flipping* technische Probleme auf, die für Inkonsistenzen innerhalb der PES sorgen können. Von daher ist viel Erfahrung und eine permanente Kontrolle aller berechneten Punkte unerlässlich.

Ein Nachteil der CASSCF-Methode ist, dass sie zwar eine qualitativ gute Wellenfunktion liefert, jedoch die erhaltenen Gesamtenergien überschätzt werden. Dieses liegt darin begründet, dass die dynamische Korrelation lediglich im aktiven Raum berücksichtigt, außerhalb jedoch vernachlässigt wird. Um dieses Problem zu beheben, stehen verschiedene Korrelationsmethoden zur Verfügung. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Multireferenz-CI (MRCI) und Multireferenz Coupled Cluster (MRCC) zu rechenintensiv sind, sodass lediglich Multireferenz störungstheoretische Methoden (MRPT) verwendet werden können. Hier hat sich weiterhin herausgestellt, dass die NEVPT2-Methode unphysikalische Ergebnisse liefert. Lediglich die relativ neuartige Methode *Dynamical Correlation Dressed CAS* (DCD-CAS) aus dem Jahr 2017 ergab qualitativ korrekte Resultate und wird deshalb im Zuge der Arbeit als Vergleich herangezogen. Die Theorie hinter DCD-CAS soll an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden, sondern es sei stattdessen auf einschlägige Literatur verwiesen [103].

Die Berechnung der Adsorptionsenergie wurde bereits in Kapitel 3.1.2 in Gleichung 5 eingeführt. Da eine Geometrieoptimierung des Clustermodells große Schwierigkeiten und unphysikalische Ergebnisse lieferte, musste diese Gleichung angepasst werden. Aus Tabelle 3.5 ist ersichtlich, dass sich die Oberfläche während des Adsorptionsprozesses von H₂O nur geringfügig ändert, weshalb die Oberfläche näherungsweise als starr angesehen werden kann. Dieses führt zu folgender Modifizierung der Adsorptionsenergie

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{WO}_3-\text{H}_2\text{O}}^{\text{fix}} - E_{\text{WO}_3}^{\text{fix}} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (45)$$

Im Superskript in Gleichung 45 ist nun angedeutet, dass die Atompositionen des Clustermodells fixiert wurden. Dieses führt demnach auch zu einer veränderten BSSE-Korrektur, welche sich nun nach Gleichung 46 berechnen lässt.

$$E_{\text{ads, BSSE}} = E_{\text{WO}_3-\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ghost}} - E_{\text{WO}_3}^{\text{Ghost}} \quad (46)$$

4.1.4 Hyperparameter der Rechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Orca in der Version 4.0.1.2 durchgeführt, die DCD-CAS-Rechnung mit Orca in der Version 4.2.0 [104]. Die CASSCF Berechnungen sind alle konventionell, die DCD-CAS Ergebnisse wurden jedoch mit Hilfe der resolution of identity (RI)-Näherung erhalten. Hierfür wurde die Def2-TZVP/C Hilfsbasis verwendet [105]. Ein einzelner Punkt gilt als konvergiert, wenn der Orbitalgradient kleiner als 1×10^{-3} und die Energieänderung kleiner als $1 \times 10^{-6} E_h$ ist. Der repulsive Bereich wurde mit CASCI gerechnet. Bei Konvergenzschwierigkeiten wurde der voreingestellte Orbitalgradient manuell erhöht.

4.2 Quantenchemische Ergebnisse

4.2.1 Das Clustermodell

Zunächst gilt es in umfangreichen Validierungsstudien ein Modellsystem zu entwickeln, welches in der Lage ist, die Resultate aus Kapitel 3 korrekt wiederzugeben. Die Ergebnisse werden anhand der BSSE-korrigierten und BSSE-unkorrigierten Adsorptionsenergie miteinander verglichen. Dazu wurden im ersten Schritt diverse Clustermodelle erstellt und das Wassermolekül auf diesen adsorbiert. Hierfür wurde zunächst die Def2-TZVP Basis und das PBE0 Funktional verwendet, um einen optimalen Vergleich mit den Adsorptionsenergien aus den periodischen Slabmodellen zu gewährleisten. Da, wie bereits erwähnt, die Art und Weise der Berechnung der Adsorptionsenergie unterschiedlich ist, müssen die Ergebnisse der periodischen Slabmodelle nach Gleichung 45 und Gleichung 46 angepasst werden. Eine genaue Anleitung zur Erstellung der Clustermodelle ist Referenz [93] zu entnehmen. Als Geometrie wurde 0.25 ML, B gewählt, da einerseits die Adsorption hier energetisch präferierter ist als bei der entsprechenden Geometrie A und andererseits bei diesem Bedeckungsgrad die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen minimal ist. Dieses entspricht am besten der Adsorption auf einem Clustermodell, da hier der Bedeckungsgrad infinitesimal gering ist. Es wurden 280959 Punktladungen als äußerste Region verwendet, um den langreichweitigen Coulomb-Kräften Rechnung zu tragen. Die korrespondierenden Ladungen lauten $q_W = +3$ sowie $q_O = -1$ und wurden aus einer Mullikenanalyse der Kristallstrukturechnungen mit periodischen Randbedingungen erhalten.

In Abbildung 4.3 sind unterschiedlich große stöchiometrische Cluster und deren Adsorptionsenergie aufgetragen, auch unter Berücksichtigung der BSSE-Korrektur. Durch die orangefarbene und blaue Linie wird das Ergebnis aus den periodischen Rechnungen wiedergegeben, welche nach den Gleichungen 45 und 46 berechnet wurde. Die durchgehende schwarze Gerade repräsentiert die Adsorptionsenergie mit den optimierten Teilsystemen als Referenz und die gestrichelte schwarze Gerade steht für deren vollständige BSSE-Korrektur.

Es ist unzweifelhaft feststellbar, dass der W_9O_{27} -Cluster nicht in der Lage ist, die Adsorptionsenergie aus den periodischen Slabrechnungen wiederzugeben.

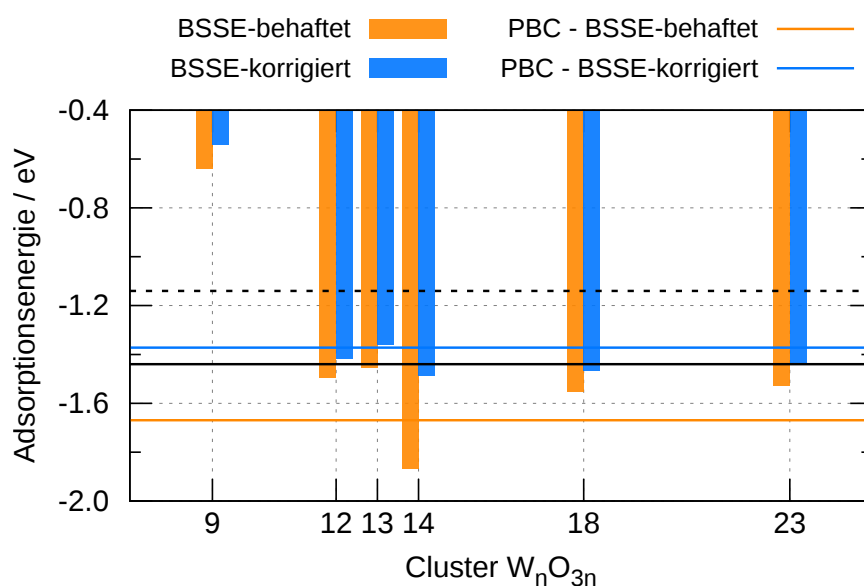


Abbildung 4.3.: BSSE-behaftete und -korrigierte Adsorptionsenergien für verschiedene Clustermodelle, berechnet auf PBE0/Def2-TZVP Niveau. Die durchgehende schwarze Linie zeigt die Adsorptionsenergie aus Kapitel 3 und die gestrichelte schwarze Linie die korrespondierende BSSE-korrigierte Energie.

Alle größeren Modelle hingegen liegen energetisch in einem Bereich um -1.5 eV wobei der $W_{14}O_{42}$ -Cluster einen Ausreißer darstellt. Mit Ausnahme der beiden genannten Cluster beträgt die Differenz zwischen den übrigen Modellen 0.1 eV. Ein Vergleich der BSSE-korrigierten Werte zeigt, dass dieser mit 0.1 eV sehr gering ist. Lediglich für den $W_{14}O_{42}$ -Cluster beträgt er 0.4 eV, was jedoch dazu führt, dass sich dieses Modell den Ergebnissen der anderen Cluster deutlich annähert und somit die BSSE-korrigierten Werte allesamt in einem sehr ähnlichen Bereich um -1.45 eV liegen. Da der $W_{12}O_{36}$ -Cluster das kleinste Modell ist, welches die Adsorption adäquat wiederzugeben vermag, wurde in Hinblick auf Rechenzeiterparnis dieses Modell für weiterführende Studien verwendet. Die Abweichungen dieses Clusters zu dem periodischen Slabmodell beträgt 0.2 eV innerhalb der BSSE-behafteten Adsorptionsenergie (orangefarbene Gerade in Abbildung 4.3) und -0.06 eV nach BSSE-Korrektur, was beides als sehr gute Übereinstimmung zu bewerten ist.

Nachdem nun ein geeignetes Clustermodell gefunden wurde, gilt es die Basis zu optimieren. Diesbezüglich wurde das $W_{12}O_{36}$ -Modell verwendet und mit verschiedenen Basisfunktionskombinationen die BSSE-behaftete und -korrigierte Adsorptionsenergie berechnet. In Abbildung 4.4 sind die entsprechenden Resultate dargestellt.

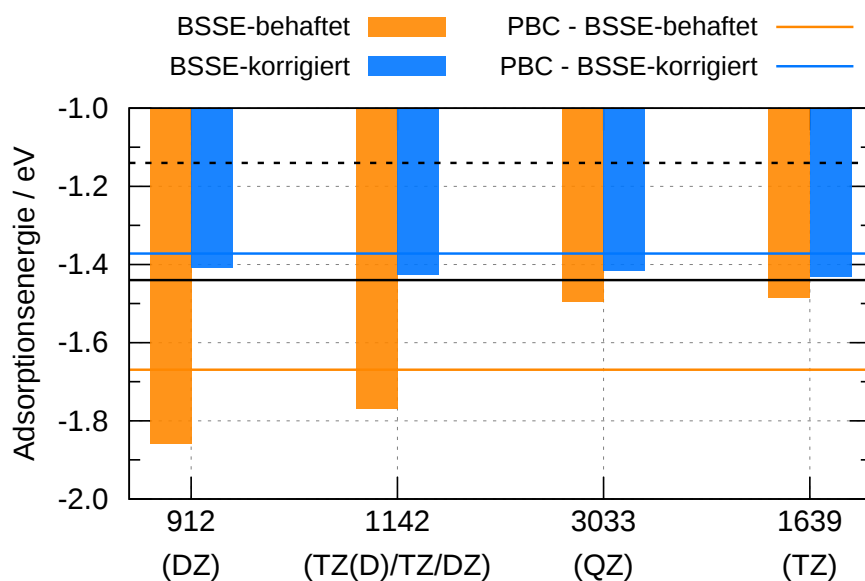


Abbildung 4.4.: BSSE-behaftete und -korrigierte Adsorptionsenergie des $W_{12}O_{26}$ -Clustermodells für verschiedene Basissätze. Die durchgehende schwarze Linie zeigt die Adsorptionsenergie aus Kapitel 3 und die gestrichelte schwarze Linie die korrespondierende BSSE-korrigierte Energie.

Auch hier ist zu sehen, dass nach einer BSSE-Korrektur alle Basissätze eine nahezu identische Adsorptionsenergie zeigen. Die BSSE-behafteten Energien unterscheiden sich für die DZ-Basis und die Kombination aus TZ(D)/TZ/DZ zum Teil stark. Bei letztgenannter Kombination liegt das vor allem an zusätzlichen diffusen Funktionen am Adsorptionszentrum, welche zwar einen großen BSSE zur Folge haben, jedoch auch wichtig zur Beschreibung von Ladungstransferzuständen und darin involvierten anionischen Spezies sind. Da alle Basiskombinationen nach einer BSSE-Korrektur ein sehr ähnliches Ergebnis liefern, wurde auf die Kombination aus TZ(D)/TZ/DZ zurückgegriffen, auch wenn der BSSE mit 0.4 eV vergleichsweise hoch ist. Der Einfluss des BSSE, vor allem in Hinblick auf quantendynamische Studien, wird noch genau analysiert werden. Die genaue Zuteilung der einzelnen Basisfunktionen innerhalb des Clusters ist Abbildung 4.5 zu entnehmen. Das Clustermodell ist von 13 ECPs umgeben, welche die äußeren Sauerstoffatome absättigen. Analog zu den Punktladungen haben auch die ECPs eine Ladung von $q_{ECP(W)} = +3$.

Um eine erste Abschätzung der Größenordnung des BSSE sowie der Korrelationsenergie zu erhalten, wurde die Adsorptionsenergie auf dem $W_{12}O_{36}$ -Clustermodell mit der Basissatzkombination TZ(D)/TZ/DZ mit verschiedenen Methoden berechnet. In Abbildung 4.6 sind die erhaltenen Adsorptionsenergi-

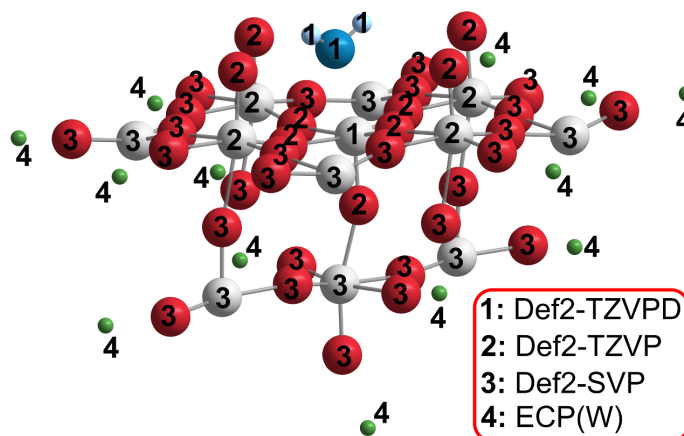


Abbildung 4.5.: Finales $W_{12}O_{36}ECP(W)_{13}$ Clustermodell mit entsprechender Basissatzzuordnung. Das Punktladungsfeld wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

en dargestellt. Für die Methodenstudie wurden neben der Hartree-Fock und CASSCF Methode die Korrelationsmethoden RI-MP2 [106], DLPNO-CCSD(T) [107] und das Double Hybrid Funktional DSD-PBEB95 [108] verwendet.

Aus den Ergebnissen ist erkennbar, dass die Berücksichtigung von Korrelationseffekten die Adsorption verstärkt. Von allen Methoden zeigt die DSD-PBEB95 Methode mit -2.40 eV die niedrigste Adsorptionsenergie, gefolgt von DLPNO-CCSD(T) mit -2.26 eV. Im Gegensatz dazu zeigt RI-MP2 mit lediglich -1.92 eV eine deutlich schwächere Wechselwirkung, welche mehr im Bereich von Hartree-Fock mit -1.86 eV liegt. Davon ausgehend, dass die Coupled Cluster-Adsorptionsenergie am genauesten ist, kann die Korrelationsenergie mit 0.402 eV angegeben werden. Diese Energie liegt im gleichen Bereich wie der Unterschied zwischen der BSSE-korrigierten und unkorrigierten Adsorptionsenergie mit 0.481 eV. Die BSSE-korrigierte DLPNO-CCSD(T) Energie konnte zu -1.79 eV bestimmt werden, womit der BSSE mit 0.472 eV auch hier in der gleichen Größenordnung liegt wie der BSSE der Hartree-Fock Energie. Es kann somit festgehalten werden, dass der BSSE die dynamische Korrelation in gewisser Weise kompensiert.

Eine tiefergehende Analyse offenbart, dass das Clustermodell zwei ungepaarte Elektronen im Grundzustand aufweist, was vermutlich von den unabgesättigten Sauerstoffatomen an der Oberfläche herrührt. Der energetische Unterschied zwischen dem $W_{12}O_{36}$ -Cluster ohne und mit zwei ungepaarten Elektronen beträgt dabei 0.007 eV. Der korrekte Grundzustand ist allerdings essenziell

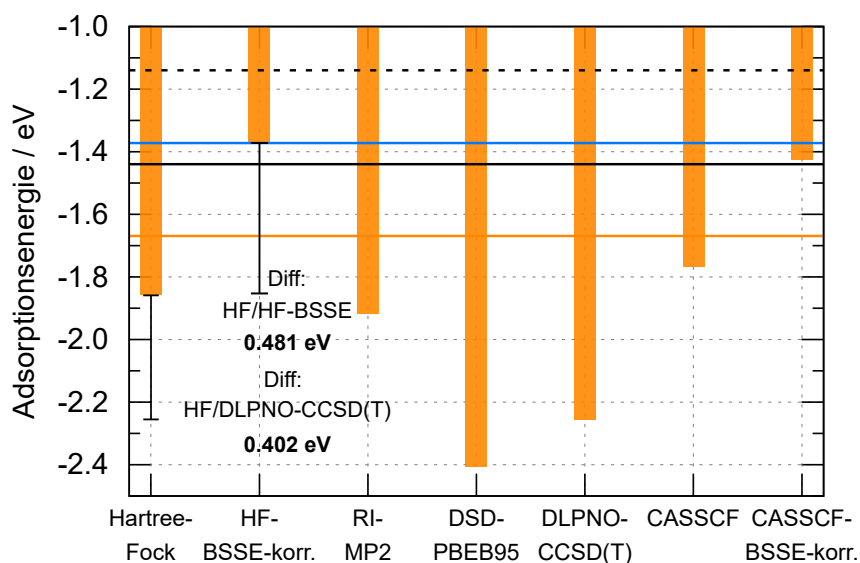


Abbildung 4.6.: Adsorptionsenergie von $\text{H}_2\text{O}-\text{W}_{12}\text{O}_{26}$ mit optimierter Basis in Abhängigkeit verschiedener Methoden. Die durchgezogenen Linien sind analog zu den Abbildungen 4.3 und 4.4 zu verstehen. Es wurde ein CAS(8,7) verwendet, welcher an späterer Stelle erläutert wird.

für die nachfolgenden CASSCF-Rechnungen, da ansonsten unerwünschte Orbitalrotationen und unphysikalisches *root-flipping* auftreten können. Der Quintettzustand stellte sich als um 0.002 eV instabiler heraus. Um den Einfluss der Spinmultiplizität des Clustermodells auf die Adsorptionsenergie zu untersuchen, sind entsprechende Adsorptionskurven von Wasser in Abbildung 4.7 dargestellt.

Zunächst ist erkennbar, dass die Triplett-Kurve die tiefste Adsorptionsenergie liefert, nur knapp stabiler als die Quintett-Kurve. Die Singulett-Kurve ist vergleichsweise deutlich instabiler, jedoch sind die Energiedifferenzen sehr gering. So beträgt die Differenz im Minimum der Adsorptionskurve 0.026 eV zwischen Singulett- und Triplettzustand sowie 0.001 eV zwischen Triplett- und Quintettzustand. Allgemein kann die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Spinmultiplizität des Clustermodells als sehr gering eingestuft werden. Aus den genannten Gründen liegt allen nachfolgenden Berechnungen der Triplettzustand zugrunde.

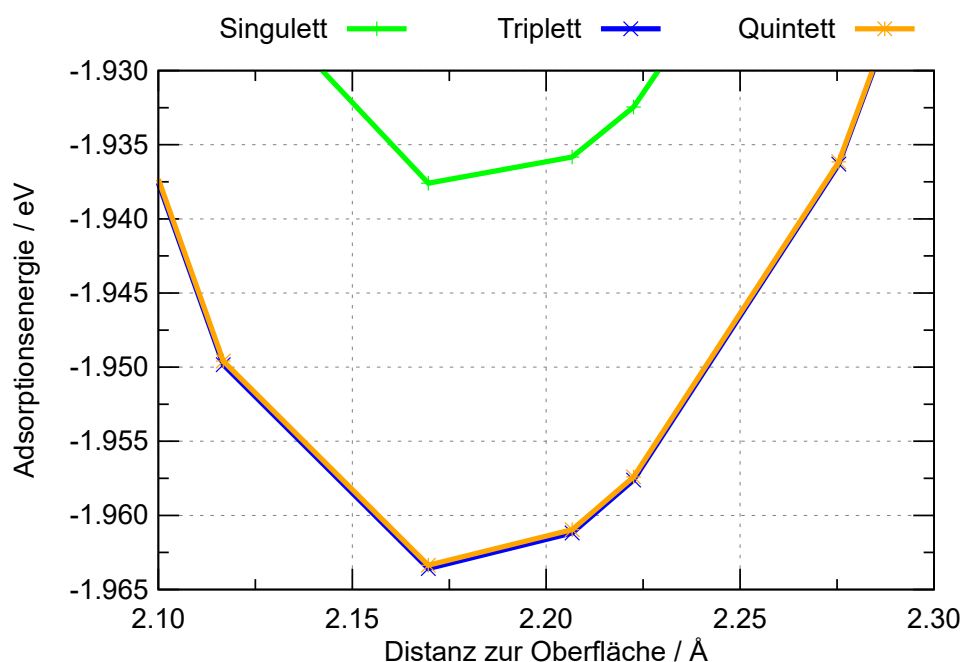


Abbildung 4.7.: Adsorptionskurve von Wasser für verschiedene Spinzustände des $W_{12}O_{36}$ -Clusters, berechnet mit der optimierten Basis und RI-PBE0 in der spinpolarisierten Version.

4.2.2 Potenzialflächen des elektronischen Grundzustandes

Nachdem ein geeignetes Clustermodell gefunden worden ist, steht nun die Beschreibung des Grundzustandes und die Berechnung einer dreidimensionalen PES auf SA-CASSCF beziehungsweise DCD-CAS Niveau im Vordergrund. Innerhalb der Potenzialflächen wird dabei die elektronische Schrödingergleichung punktweise mittels des CASSCF-Formalismus gelöst. Die resultierende Potenzialhyperfläche soll mit GS PES bezeichnet werden.

Zunächst wird kurz auf das Schema zur Erstellung des aktiven Raums für die SA-CASSCF-Rechnungen eingegangen. Der erste Schritt besteht in der Erzeugung von natürlichen Orbitalen. Diese werden standardmäßig von Orca während der CASSCF-Prozedur für die Orbitale im aktiven Raum gebildet und haben im Regelfall eine von 0 und 2 ungleiche Besetzung. Hierfür wurde das Wassermolekül im weiten Abstand von der Oberfläche platziert und natürliche MP2-Orbitale erzeugt. Diese werden daraufhin analysiert und die Orbitale des Wassermoleküls an die HOMO-LUMO Grenze rotiert. Die einfach besetzten

Orbitale des Clustermodells liegen bereits an der richtigen Position. Der resultierende aktive Raum ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

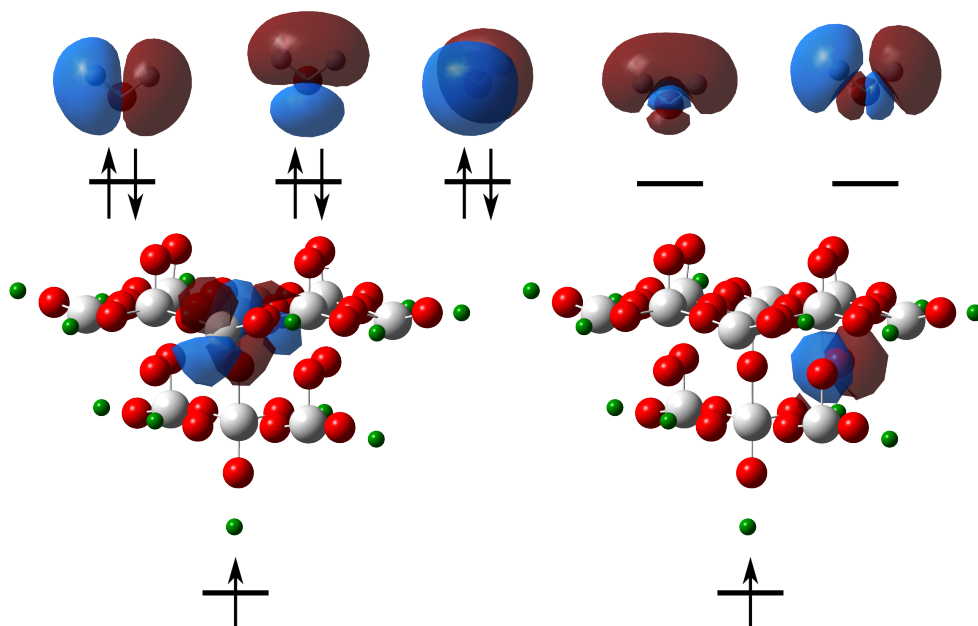


Abbildung 4.8.: Visualisierung der Orbitale im CAS(8,7) aktiven Raum. Zusätzlich zur Gestalt der Orbitale ist die jeweilige Besetzung im Grundzustand angegeben. Das Punktladungsfeld um das Clustermodell ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Der Isovalue beträgt $0.02 e a_0^{-3}$.

Dieser aktive Raum stellt nun den Startpunkt zur Berechnung der Potenzialhyperflächen dar. Die Dimensionen der PES werden durch Jacobi-Koordinaten repräsentiert. Da einerseits durch jede berücksichtigte Koordinate die Anzahl der Rechenpunkte exponentiell anwächst, andererseits jedoch die wichtigsten Bewegungen des Wassermoleküls dargestellt werden sollen, ist die Auswahl der Koordinaten essenziell. Im Zuge dessen haben sich folgende drei Jacobi-Koordinaten herauskristallisiert:

1. Die Z-Koordinate, welche die Adsorption bzw. Desorption beschreibt.
2. Der Polarwinkel ϑ , welcher die Rotation des Wassermoleküls auf der Oberfläche darstellt.
3. Die Lateralkoordinate Y beschreibt die Bewegung des Adsorbats auf der Oberfläche.

Alle anderen Koordinaten wurden fixiert. In Abbildung 4.9 sind die genannten Jacobi-Koordinaten farblich hervorgehoben.

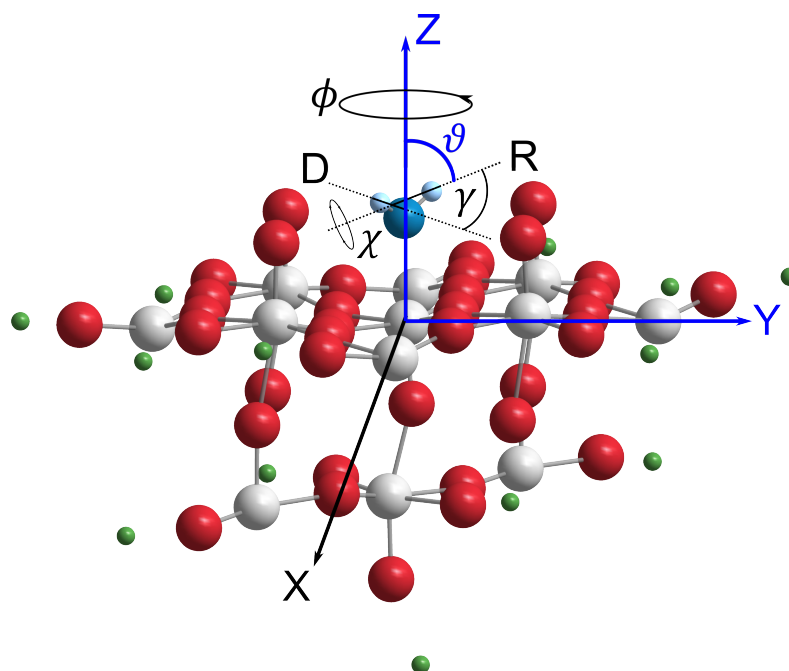


Abbildung 4.9.: Darstellung der relevanten Jacobi-Koordinaten (in blau) zur Generierung der PES des $\text{H}_2\text{O}/\text{W}_{12}\text{O}_{36}\text{ECP}(\text{W})_{13}$ -Systems.

Neben der Auswahl ist natürlich auch das Gitter an Punkten innerhalb der jeweiligen Koordinate entscheidend. Es gilt hier das Kredo, dass die Punkte so engmaschig ausgewählt werden sollen, dass alle Charakteristika der PES erfasst werden, allerdings auch so weitmaschig, dass der Rechenaufwand gering gehalten werden kann. Erschwert wird die Wahl des Gitters noch durch den Umstand, dass gerechnete Punkte jeweils als Startwellenfunktion für den Nachfolger verwendet werden. Es hat sich gezeigt, dass dieses Vorgehen unumgänglich ist, um sowohl den aktiven Raum konstant zu halten als auch das Konvergenzverhalten positiv zu beeinflussen. Deshalb dürfen die Punkte auch nicht zu weit auseinander liegen, was allerdings den Rechenaufwand erhöht. Das finale Gitter an Punkten in jeder Koordinate ist Tabelle 4.1 zu entnehmen. Zusätzlich sind noch die fixierten Koordinaten aufgeführt, welche einer Geometrieoptimierung auf CASSCF-Niveau entstammen. Unter *zusätzliche wichtige Punkte* ist zu verstehen, dass im Bereich bestimmter Minima die Potenzialfläche engmaschiger gerechnet wurde, um die Topologie an diesem Punkt exakter abzubilden.

Tabelle 4.1.: Gitter an Punkten für jede Jacobi-Koordinate, aus denen die Potenzialhyperflächen erstellt wurden.

Jacobi Koordinate	Wertebereich
$\vartheta / ^\circ$	0, 24, 48, 54.54, 72, 96, 120, 144, 168, 180
$Y / \text{\AA}$	-3.49, -3.39, -3.28, -3.18, -3.07, -2.91, -2.75, -2.59, -2.43, -2.28, -2.12, -1.96, -1.80, -1.64, -1.48, -1.32, -1.16, -1.01, -0.85, -0.69, -0.53, -0.37, -0.21, -0.05, 0.11, 0.26, 0.42, 0.58, 0.74, 0.90, 1.06, 1.22, 1.38, 1.53 + zusätzliche wichtige Punkte
$Z / \text{\AA}$	18.52, 13.23, 7.94, 6.35, 5.29, 5.03, 4.76, 4.50, 4.23, 3.97, 3.70, 3.44, 3.18, 2.91, 2.65, 2.38, 2.28, 2.17, 2.06, 1.96, 1.85, 1.75, 1.64, 1.53, 1.32 + zusätzliche wichtige Punkte
$X / \text{\AA}$	0.001
$\varphi / ^\circ$	61.58
$\chi / ^\circ$	160.24
$\gamma / ^\circ$	67.70
$D / \text{\AA}$	0.949
$R / \text{\AA}$	0.970

Zur Konstruktion der PES hat sich folgendes Vorgehen bewährt, welches für alle hier präsentierten PES angewendet wurde:

1. Zunächst wurden alle Punkte in ϑ und Y im Abstand von $Z = 18.52 \text{\AA}$ berechnet. In dieser Distanz trat keine Wechselwirkung mehr zwischen dem Wassermolekül und der $\text{WO}_3(001)$ -Oberfläche auf. Deshalb konnte jeweils der gleiche Punkt als Startwellenfunktion verwendet werden, da sich die Wellenfunktion kaum noch veränderte.
2. Im nächsten Schritt wurden alle einzelnen Kurven in Z berechnet. Als Startwellenfunktion wurde jeweils der Vorgängerpunkt verwendet.

Insgesamt wurden auf diese Weise 9259 Punkte pro PES berechnet. Da die berechnete Fläche dreidimensional ist, gestaltet sich eine vollständige Illustration innerhalb einer Abbildung als schwierig. Deshalb werden in den Abbildungen 4.10, 4.12 und 4.11 zweidimensionale Schnitte der dreidimensionalen PES gezeigt. Die jeweils ausgelassene Koordinate wurde so gewählt, dass die Energie minimal ist.

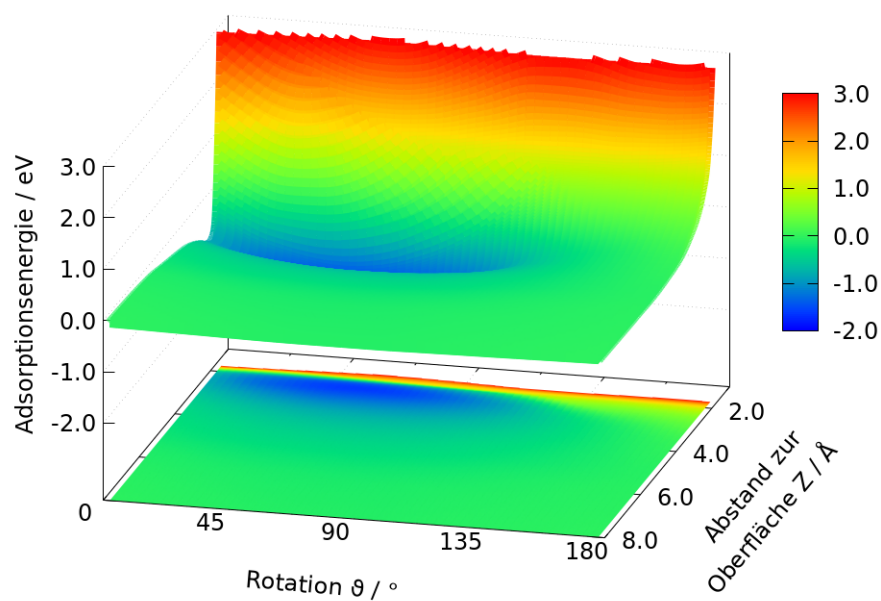


Abbildung 4.10.: 2D-Schnitt aus der GS-3D-SA-CAS(8,7) PES in (ϑ, Z) . Der Y -Wert wurde jeweils so gewählt, dass die Energie minimal ist.

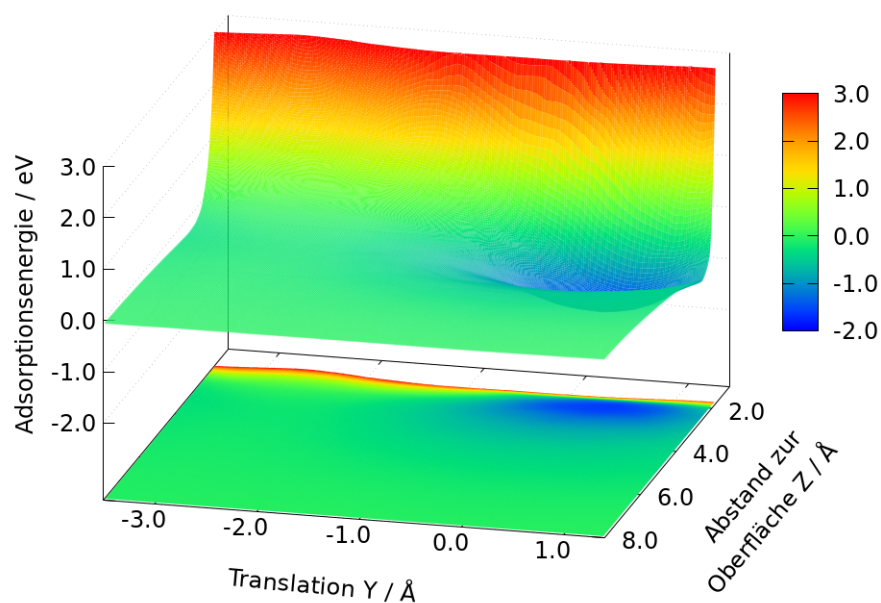


Abbildung 4.11.: 2D-Schnitt aus der GS-3D-SA-CAS(8,7) PES in (Y, Z) . Der ϑ -Wert wurde jeweils so gewählt, dass die Energie minimal ist.

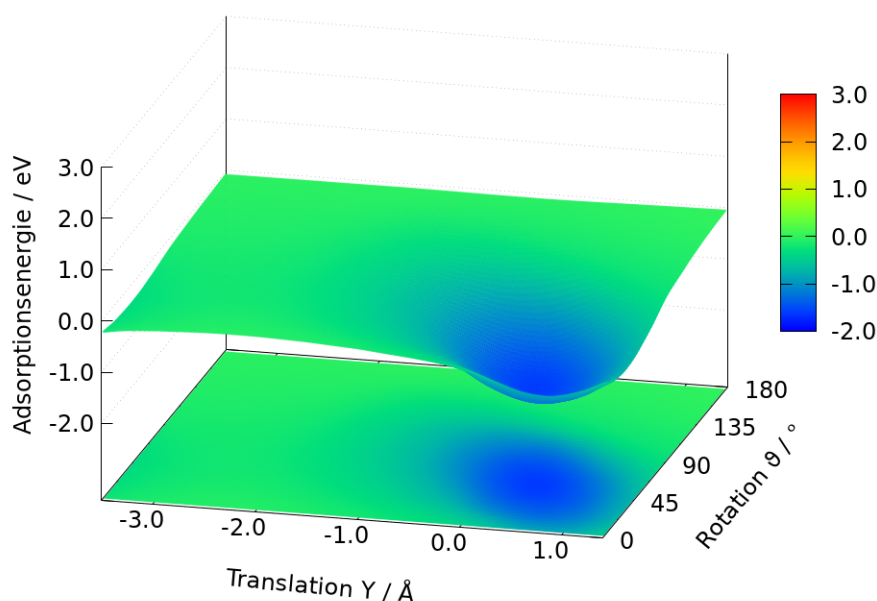


Abbildung 4.12.: 2D-Schnitt aus der GS-3D-SA-CAS(8,7) PES in (Y, ϑ) . Der Z -Wert wurde jeweils so gewählt, dass die Energie minimal ist.

Zunächst ist das globale Minimum der GS PES signifikant, welches bei den Koordinaten $\vartheta = 54.54^\circ$, $Z = 2.28 \text{ \AA}$ und $Y = 0.42 \text{ \AA}$ mit -1.63 eV liegt. Dieses bedeutet eine Abweichung zum PBE0 Ergebnis der periodischen Slabmodelle, berechnet nach Gleichung 45 und dargestellt in Abbildung 4.3, von lediglich 0.03 eV , was eine hervorragende Übereinstimmung ist. Über die Topologie der Potenzialfläche kann gesagt werden, dass das Minimum relativ schmal entlang Z ist. Aus Abbildung 4.11 lässt sich sehr gut erkennen, dass die Adsorption über dem zentralen W_{5f} eindeutig bevorzugt ist, da das Minimum bei $Y = 0.42 \text{ \AA}$ liegt, was einer nahezu senkrechten Adsorption entspricht. Eine Bewegung des Wassers in Richtung der O_{1f} hat kleinere Werte in Y zur Folge und ist damit energetisch nicht bevorzugt. Auch eine Rotation des Moleküls ist nur für Werte zwischen ungefähr $\vartheta = 45^\circ$ und $\vartheta = 110^\circ$ begünstigt, wie Abbildung 4.10 verdeutlicht. Des Weiteren zeigt die PES in Abbildung 4.12, dass bei optimierten Z -Wert nur ein tiefes Minimum vorliegt und eine Bewegung bzw. Rotation außerhalb dessen instabil wird. Der repulsive Bereich in Z ist relativ steil und beginnt knapp nach dem Minimum, wie es für morseartige Potenziale zu erwarten ist. Allgemein lässt sich festhalten, dass das Wassermolekül wenig energetischen Spielraum für Bewegungen auf der Oberfläche hat.

Die Geometrie des Wassermoleküls im Minimum dieser dreidimensionalen Fläche ist Abbildung 4.13 zu entnehmen.

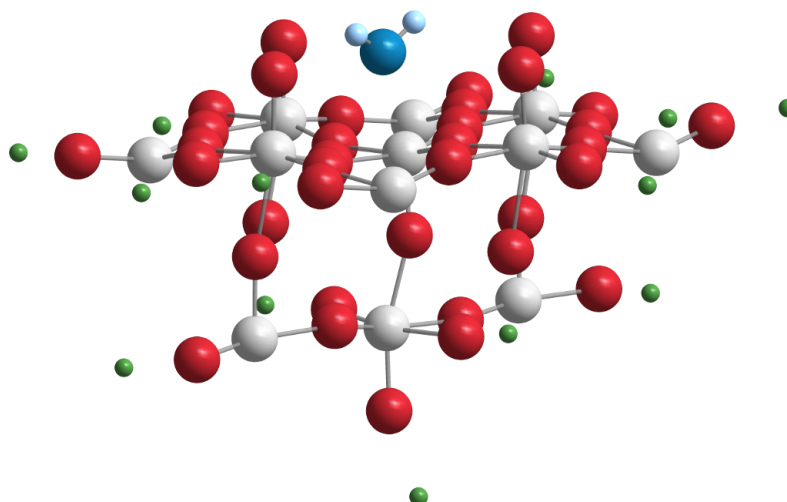


Abbildung 4.13.: Darstellung der Geometrie des Wassermoleküls im Grundzustand der dreidimensionalen PES, berechnet mit GS-SA-CAS(8,7). Das Punktladungsfeld um das Clustermodell ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

In Unterkapitel 4.1.3 wurde während der Erläuterung der Theorie hinter CASSCF bereits auf die Problematik aufmerksam gemacht, dass zwar eine qualitativ hochwertige Wellenfunktion generiert wird, jedoch, aufgrund der fehlenden dynamischen Korrelation außerhalb des aktiven Raumes, die Gesamtenergie überschätzt wird. Neben diesem Effekt wurde außerdem der BSSE bisher vernachlässigt. Es ist zu vermuten, dass der Einbezug beider Effekte zwar eine energetische Verschiebung der PES liefert, sich die Topologie der PES allerdings nicht signifikant verändern wird, wodurch in den späteren quantendynamischen Studien beide Flächen sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Argumentativ wird diese Hypothese dadurch verstärkt, dass Korrelationsmethoden die Wechselwirkungsenergie absenken, wohingegen eine BSSE-Korrektur die Energie erhöht, was zu einer Aufhebung beider Effekte führen kann. Dieses wurde bereits aus der Methodenstudie der Adsorptionsenergie deutlich, wo sich die BSSE-Energie mit der Korrelationsenergie nahezu egalisiert haben, wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich ist. Eine Überprüfung, ob sich die Topologie der PES durch Einbeziehung beider Effekte stark verändern wird, steht nun im Fokus.

Es gibt zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation diverse Methoden, jedoch hat sich herausgestellt, dass die MRCI- und MRCC-Methoden zu

rechen- und ressourcenintensiv sind sowie viele MRPT-Methoden einen unphysikalischen Kurvenverlauf ergaben. Lediglich die DCD-CAS-Methode [103] zeigt sinnvolle Ergebnisse mit vertretbarem Rechenaufwand, weshalb diese Rechenmethode als Benchmark herangezogen wurde. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass sie nur in der Lage ist, ein paar wenige CSFs effizient zu handhaben. Deshalb musste der aktive Raum von einem CAS(8,7) auf einen CAS(4,3) reduziert werden, in welchem nur noch das HOMO des Wassermoleküls sowie die beiden einzeln besetzten Orbitale des Clusters enthalten sind. Dieses führt zwar auf der einen Seite dazu, dass ein SCF-Schritt deutlich weniger Zeit in Anspruch nimmt, es allerdings vermehrt zu unerwünschten Orbitalrotationen kam. Letzteres war auch der Grund, weshalb es lediglich möglich war eine 2D PES in ϑ und Z zu berechnen, da die Variation von Y stets zu Inkonsistenzen im aktiven Raum führte. Somit basiert DCD-CAS auf einer SA-CAS(4,3)-Wellenfunktion. Als Notation einer solchen Fläche wird der Ausdruck GS-SA-DCD-CAS(4,3) gewählt.

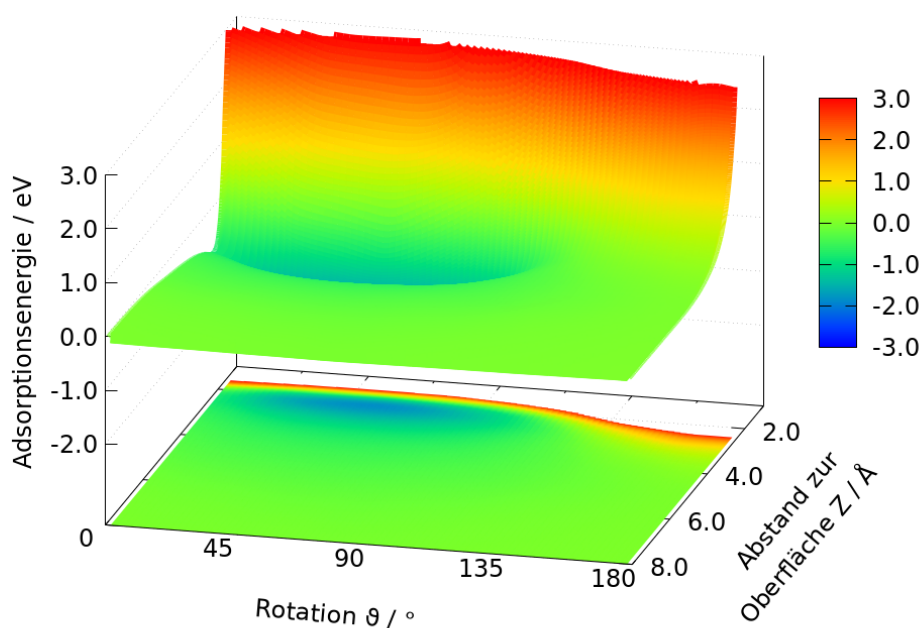


Abbildung 4.14.: GS-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

In Abbildung 4.14 ist die 2D PES mit dem verkleinerten aktiven Raum dargestellt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Fläche zwar sehr ähnlich zu der in Abbildung 4.10 aussieht, letztere Fläche jedoch an jedem Punkt die energetisch optimierte Y -Koordinate enthält, wohingegen die

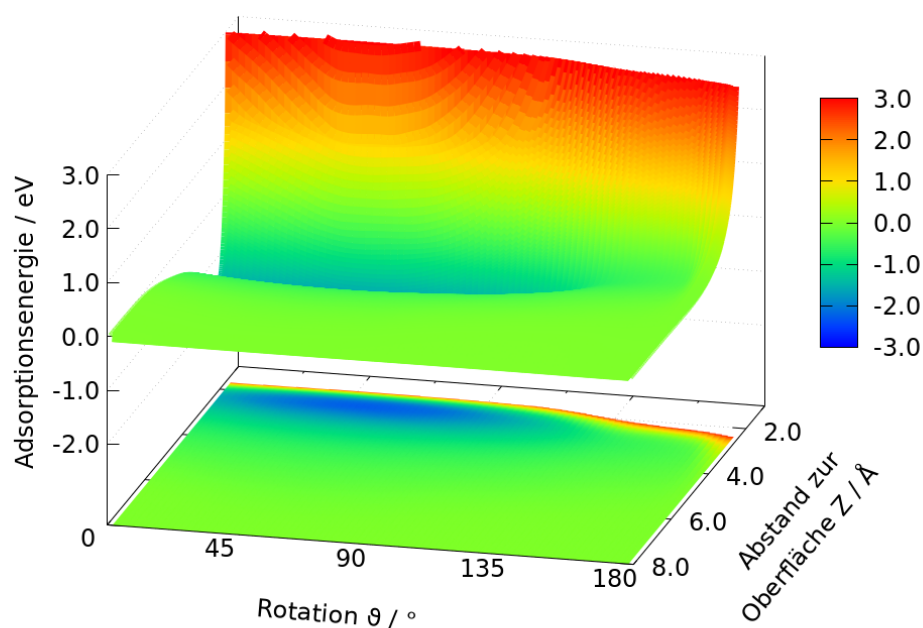


Abbildung 4.15.: GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z

Fläche in Abbildung 4.14 konstant den Y -Wert im Minimum ($Y = 0.42 \text{ \AA}$) beinhaltet. Das Minimum befindet sich bei den Koordinaten $\vartheta = 54.54^\circ$ und $Z = 2.17 \text{ \AA}$ mit -1.86 eV . Damit hat sich die Adsorptionsenergie um 0.23 eV im Vergleich zur CAS(8,7) PES abgeschwächt. Analog zur GS-SA-CAS(8,7) PES ist eine Rotation lediglich zwischen $\vartheta = 30^\circ$ und $\vartheta = 100^\circ$ energetisch stabil.

In Abbildung 4.15 ist die GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES illustriert. Auf den ersten Blick ist sofort ersichtlich, dass das Minimum nun etwas breiter lokalisiert ist und sich die Adsorptionsenergie auf -2.26 eV verstärkt hat. Die stabilste Geometrie ist bei den Koordinaten $\vartheta = 54.54^\circ$ und $Z = 2.28 \text{ \AA}$ zu finden. Der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche hat sich folglich um circa $0.1 \text{ \AA}$ vergrößert, was konträr zur Erwartung steht [109]. Nichtsdestoweniger bleibt die Topologie noch weitestgehend erhalten.

Bereits in Kapitel 4.2.1 zeigte sich, dass der BSSE für die ausgewählte Basiskombination einen deutlich größeren Einfluss als bei den Berechnungen mit periodischen Slabmodellen hat. Jedoch ist die BSSE-Korrektur auf einer SA-CASSCF-Rechnung keinesfalls mehr trivial, da es sich, im Gegensatz

zu den Studien mit periodischen Slabmodellen oder den Validierungsstudien des Clusters, um zwei verschiedene elektronische Zustände, lokalisiert an beiden Subsystemen, handelt. Um den BSSE für die SA-CASSCF PES abzuschätzen, wurde deshalb eine entsprechende zustandsoptimierte (engl. *state-optimized*, SO) PES berechnet. Auf analoge Weise konnte auch der BSSE für die GS-DCD-CAS(4,3) PES bestimmt werden. Da es sich hierbei lediglich um einen elektronischen Zustand, namentlich den Grundzustand, handelt, ist eine BSSE-Korrektur nach Gleichung 46 möglich, da der elektronische Zustand bei der Zuordnung der ghost-Funktionen eindeutig bleibt, was bei dem Ladungstransfer nicht mehr gegeben ist. Für die BSSE-Korrektur mit der DCD-Methode wurde ein CAS(2,2) für den Cluster als Referenz genommen. Diese Korrekturwerte konnten dann auf die verschiedenen PES angewendet werden. Argumentativ bestärkt wird diese Art der BSSE Korrektur dadurch, dass die Orbitale innerhalb der SA-CASSCF-Rechnung für beide Zustände identisch sind und sich lediglich in ihrer Besetzung unterscheiden. Trotzdem muss an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass es sich hierbei nur um eine erste Abschätzung handelt. Die resultierenden PES sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 illustriert.

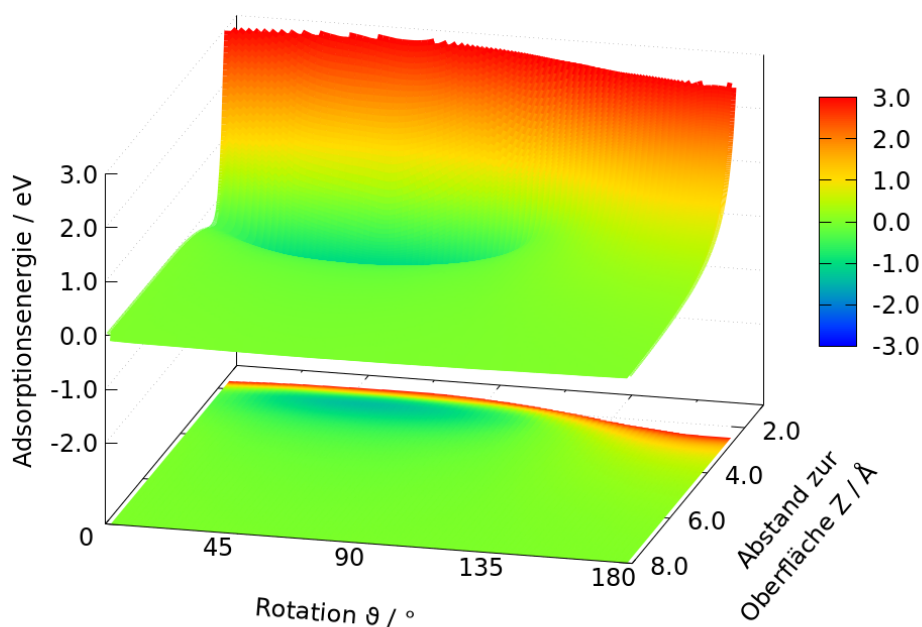


Abbildung 4.16.: BSSE-korrigierte GS-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

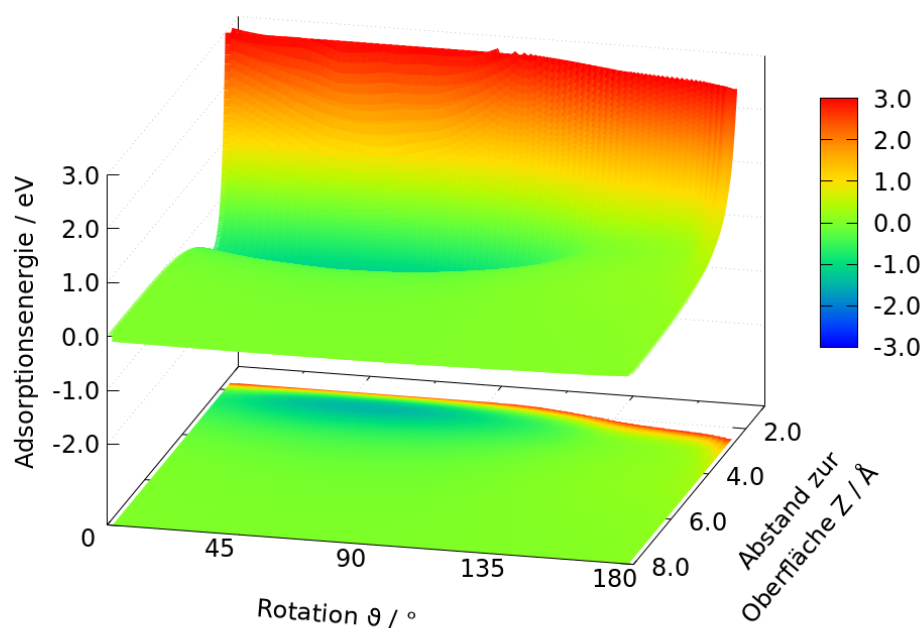


Abbildung 4.17.: BSSE-korrigierte GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

Es ist auf den ersten Blick erkennbar, dass die Topologie der GS-SA-CAS(4,3) PES durch eine BSSE-Korrektur nicht signifikant verändert wird. Wie auch schon in Abbildung 4.14 zu erkennen, handelt es sich um ein in ϑ relativ breites Minimum innerhalb eines schmalen Wertebereichs in Z . Der energetisch stabilste Zustand ist bei $\vartheta = 54.54^\circ$ und $Z = 2.17 \text{ \AA}$ mit -1.38 eV zu finden. Somit hat sich zwar die Wechselwirkung um circa 0.5 eV abgeschwächt, die Lage des Minimums jedoch nicht geändert.

Eine solche Beobachtung kann ebenso für die GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES, dargestellt in Abbildung 4.17 angestellt werden, mit ähnlichen Ergebnissen. Auch hier zeigt sich eine große Ähnlichkeit in der Topologie zwischen der GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES und der BSSE-korrigierten GS-SA-DCD-CAS(4,3) PES. Das energetische Minimum findet sich bei $\vartheta = 54.54^\circ$ und $Z = 2.12 \text{ \AA}$ mit -1.38 eV . Die Koordinaten des Minimums haben sich folglich nicht verändert und die Korrekturen sind mehr energetischer Natur. Auf die DCD-CAS Adsorptionsenergie hat der BSSE einen größeren Einfluss, da sich diese um circa 0.8 eV vergrößert. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse der 2D-GS PES Studie ist in Tabelle 4.2 gegeben. Interessanterweise ist der Einfluss des BSSE bei diesen Studien deutlich geringer als der der Korrelationsenergie.

Dieses konnte in der Methodenstudie des Clustermodells in Kapitel 4.2.1 noch anders beobachtet werden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass sich die Korrelationsmethoden unterscheiden.

Tabelle 4.2.: Geometrische und energetische Details des Minimums der verschiedenen 2D-GS PES. Zum Vergleich wurde zusätzlich das Minimum der 3D-GS PES in die Tabelle aufgenommen.

Methode	ϑ	$Z / \text{\AA}$	Adsorptionsenergie
GS-CAS(4,3)	54.54°	2.17	−1.86 eV
GS-BSSE korrigierte CAS(4,3)	54.54°	2.17	−1.38 eV
GS-DCD-CAS(4,3)	54.54°	2.28	−2.26 eV
GS-BSSE korrigierte DCD-CAS(4,3)	54.54°	2.28	−1.45 eV
GS-CAS(8,7)	54.54°	2.17	−1.63 eV

Aus den Ergebnissen der 2D-GS PES lässt sich ableiten, dass die GS-BSSE korrigierte DCD-CAS(4,3) mit −1.45 eV die Adsorptionsenergie am genauesten trifft, da sowohl Elektronenkorrelation als auch eine BSSE-Korrektur berücksichtigt wurde. Jedoch lässt sich weiterhin festhalten, dass die GS-CAS(8,7) aufgrund einer Kompensation beider Effekte nicht nur die Topologie sondern auch die Energie gut widerzuspiegeln vermag.

4.2.3 Potenzialflächen des Ladungstransferzustandes

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde lediglich die Adsorption von molekularem Wasser in seinem elektronischen Grundzustand auf der $\text{WO}_3(001)$ -Oberfläche betrachtet. Wie jedoch bereits im Kapitel 2.1 angedeutet, geht der Dissoziation des Wassermoleküls ein Ladungstransfer voraus. Dieser besteht im Transfer eines Elektrons vom Wassermolekül in das Leitungsband von WO_3 . Das entstehende System kann somit als $\text{H}_2\text{O}^+ - \text{WO}_3^-$ charakterisiert werden. Die korrekte Beschreibung dieses elektronischen Zustands ist nun Gegenstand der nachfolgenden Studien.

Um dem Ladungstransfer Rechnung zu tragen, wurde innerhalb der bereits eingeführten SA-CASSCF nicht nur auf den Grundzustand $\text{H}_2\text{O} - \text{WO}_3$, sondern auch auf den energetisch günstigsten Ladungstransferzustand $\text{H}_2\text{O}^+ - \text{WO}_3^-$ gewichtet. Es hat sich herausgestellt, dass dazu ein Elektron aus dem HOMO des Wassers in ein einfach besetztes Orbital des Clusters, lokalisiert an einem

Wolframatom, angeregt werden muss. Die sich ergebende Besetzung des aktiven Raumes ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

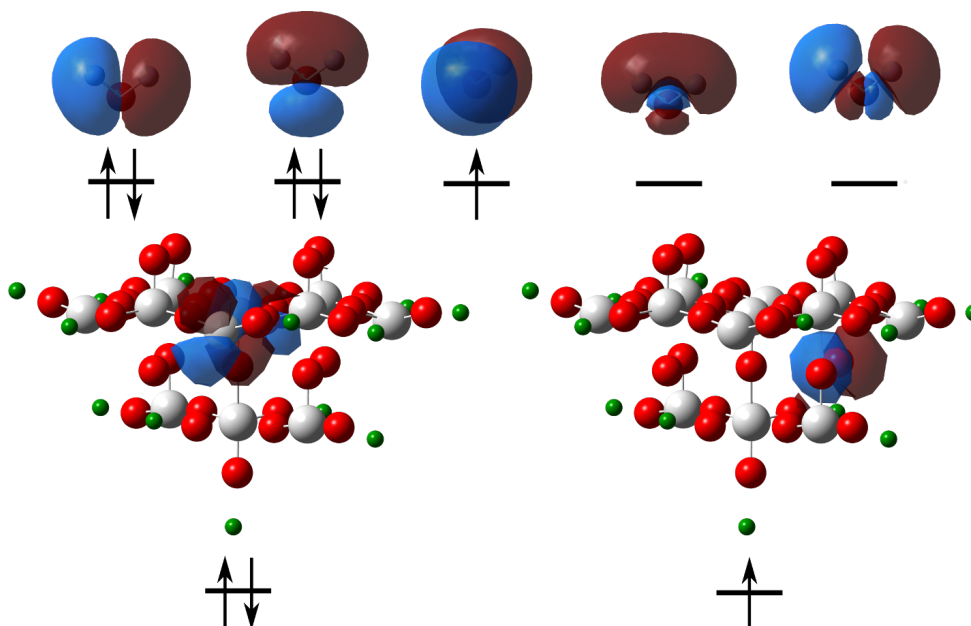


Abbildung 4.18.: Darstellung des CAS(8,7)-Raumes im $\text{H}_2\text{O}/\text{W}_{12}\text{O}_{36}\text{ECP}(\text{W})_{13}$ für den Ladungstransferzustand. Das Punktladungsfeld um das Clustermodell ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Der Isovalue beträgt $0.02 e a_0^{-3}$.

In einer ersten Studie wurde eine 1D-PEC in Z für sehr großen Abstände bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Aus der 1D-PEC in Z ist zu erkennen, dass sich der Grundzustand bereits für kurze Abstände asymptotisch dem nicht-wechselwirkenden Bereich annähert. Demgegenüber verläuft die Ladungstransfer-PEC(Z) erst für sehr große Abstände von 500 Å annähernd asymptotisch. In der Asymptote beträgt die Anregungsenergie ungefähr 10.1 eV, was der Differenz aus Ionisierungsenergie von Wasser und Elektronenaffinität des Clustermodells entspricht. Der Umstand, dass der Ladungstransferzustand auch bei weiten Abständen noch wechselwirkend ist, wird in Kapitel 6 bei der Realzeitpropagation auf diesem Zustand wieder aufgegriffen.

In Abbildung 4.20 ist die 1D-PEC in Z für kleinere Abstände gezeigt. Hier sind die Minima deutlicher zu erkennen, welche sich für den Grundzustand bei $Z = 2.28 \text{ Å}$ mit -1.66 eV und für den Ladungstransferzustand bei $Z = 5.03 \text{ Å}$ mit 5.23 eV befinden. Auch wenn dies erst in den quantendynamischen Studien verifiziert wird, ist hier bereits zu vermuten, dass die Desorption MGR-artig verläuft.

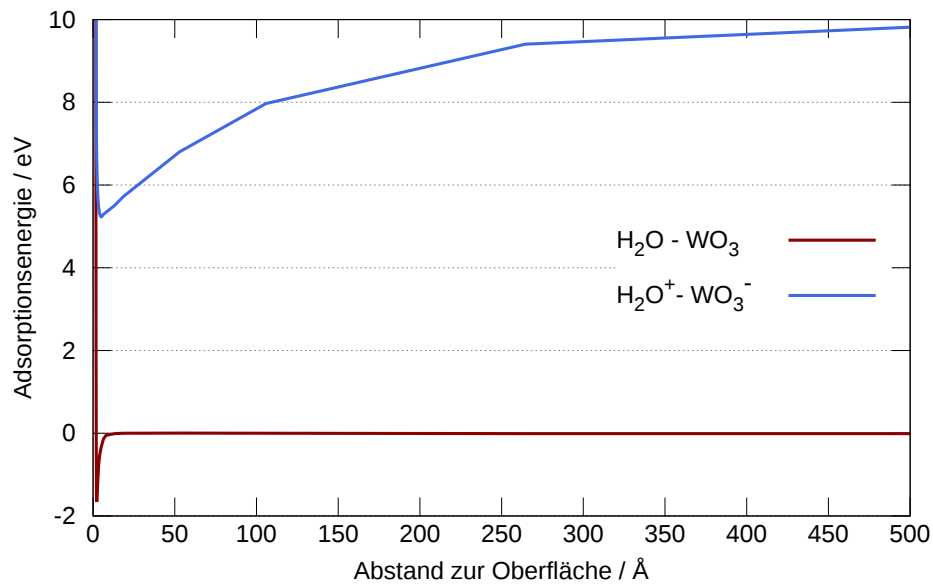


Abbildung 4.19.: 1D-PEC(Z) des $\text{H}_2\text{O}/\text{W}_{12}\text{O}_{36}\text{ECP}(\text{W})_{13}$ Systems im Grund- und Ladungstransferzustand in großen Abständen, berechnet mit SA-CAS(8,7).

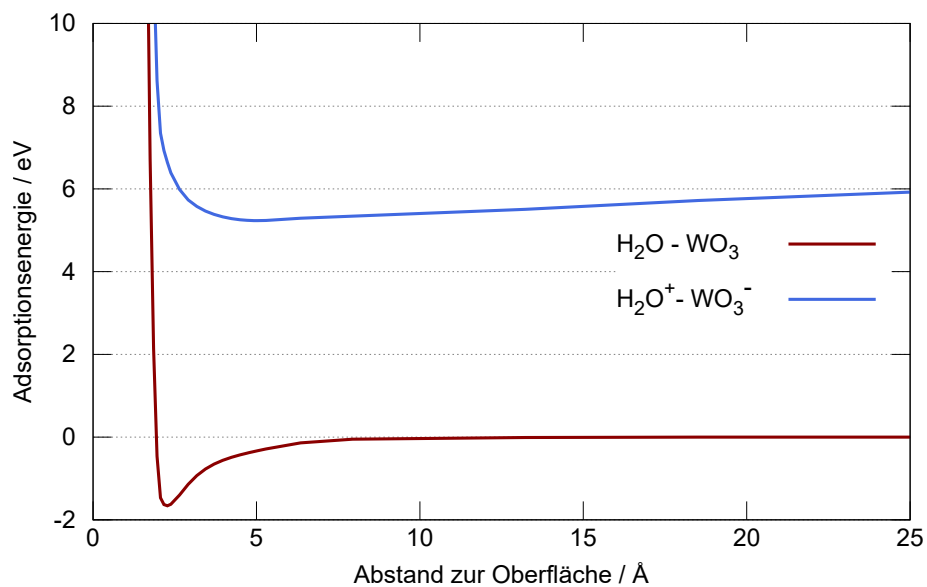


Abbildung 4.20.: 1D-PEC(Z) des $\text{H}_2\text{O}/\text{W}_{12}\text{O}_{36}\text{ECP}(\text{W})_{13}$ Systems im Grund- und Ladungstransferzustand in nahen Abständen, berechnet mit SA-CAS(8,7).

Über die SA-CASSCF Methode konnte simultan zu dem Grundzustand auch der Ladungstransferzustand berechnet werden. Zu jedem Punkt in Tabelle 4.1 für den Grundzustand gibt es also das entsprechenden Gegenstück für den Ladungstransfer. Die aus diesem Vorgehen resultierenden Graphen sind den Abbildungen 4.21, 4.22 und 4.23 zu entnehmen.

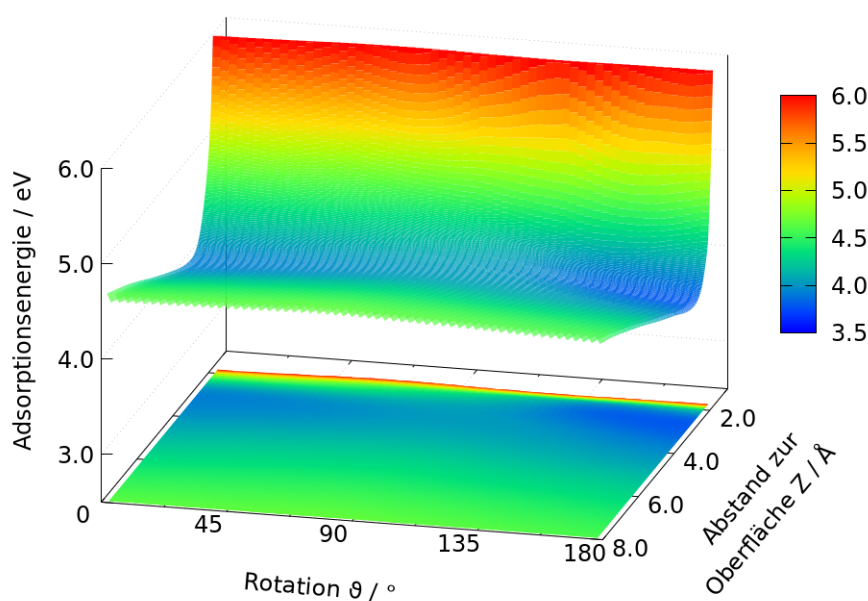


Abbildung 4.21.: 2D-Schnitt aus der dreidimensionalen CT-SA-CAS(8,7) PES in (ϑ, Z) . Der Y-Wert wurde jeweils so gewählt, dass die Energie minimal wird.

Zunächst ist im Gegensatz zu den PES im Grundzustand eine schwächere Winkelabhängigkeit in Abbildung 4.21 zu beobachten. Das Minimum erstreckt sich über einen großen Bereich in ϑ und weist lediglich eine geringe Rotationsbarriere von $\vartheta = 14^\circ$ hin zu $\vartheta = 175^\circ$ mit 0.07 eV und einen Energiegewinn von 0.27 eV im 2D-Schnitt (ϑ, Z) auf. Die Energie zeigt kein asymptotisches Verhalten für große Z-Werte, sondern steigt an, wie es aus Abbildung 4.19 zu erwarten ist. Weiterhin verläuft der repulsive Bereich deutlich steiler als im Grundzustand.

Von großem Interesse ist der 2D-Schnitt in (Y, ϑ) , dargestellt in Abbildung 4.22, welcher einen starken Gradienten hin zu kleinen Y-Werten zeigt, was einer bevorzugten Translation des Wassermoleküls in Richtung des O_{1f} entspricht. Damit verbunden ist ein Energiegewinn von 1.45 eV. Auch hier

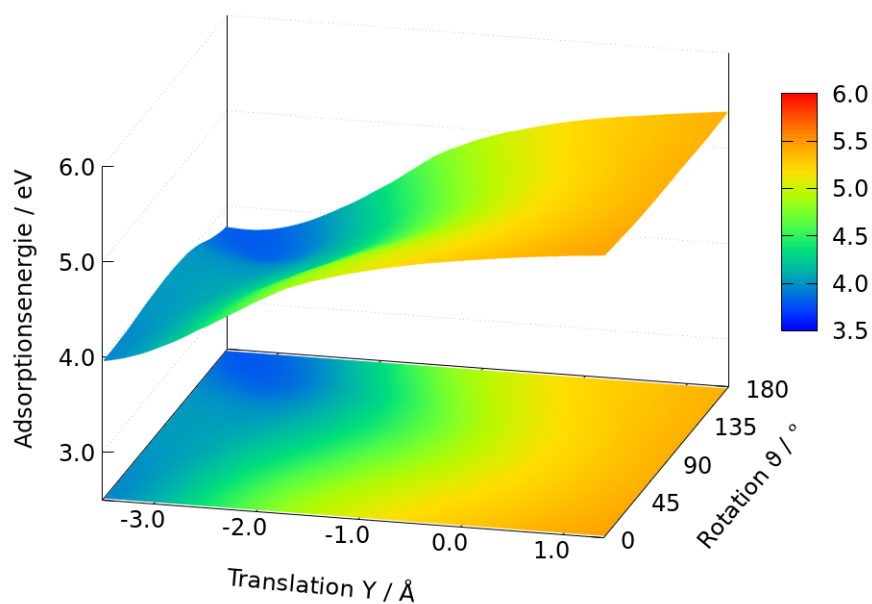


Abbildung 4.22.: 2D-Schnitt aus der dreidimensionalen CT-SA-CAS(8,7) PES in (Y, ϑ) . Der Z -Wert wurde jeweils so gewählt, dass die Energie minimal wird.

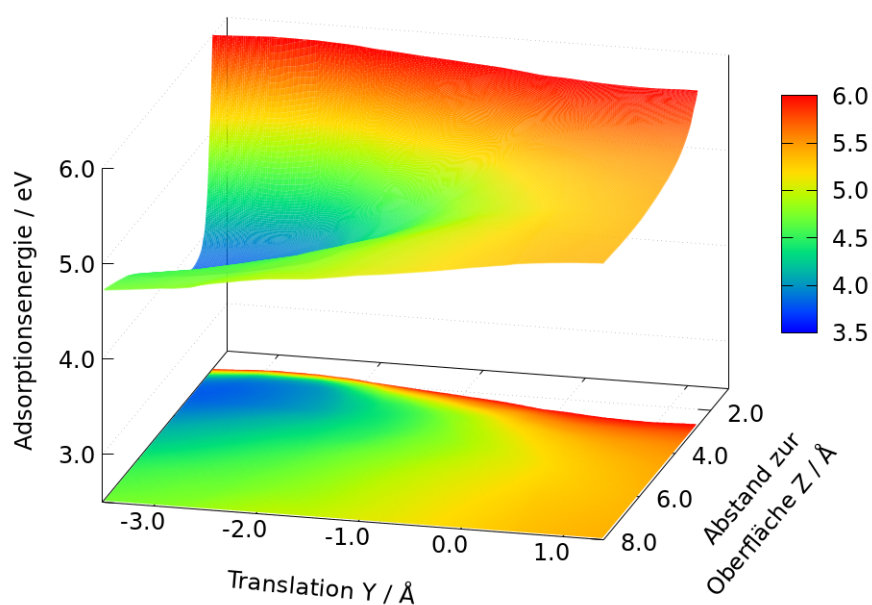


Abbildung 4.23.: 2D-Schnitt aus der dreidimensionalen CT-SA-CAS(8,7) PES in (Y, Z) . Der ϑ -Wert wurde jeweils so gewählt, dass die Energie minimal wird.

zeigt sich eine geringe Rotationsbarriere mit 0.25 eV von hohen zu geringen ϑ -Werten.

In Abbildung 4.23 ist der 2D-Schnitt in Y und Z zu sehen. Auch hier zeigt sich der Gradient zu kleinen Y -Werten hin, was in einem vergleichsweise stark lokalisiertem Minimum mündet. Das globale Minimum der CT-SA-CAS(8,7) liegt bei den Koordinaten $Z = 2.65 \text{ \AA}$, $Y = -3.18 \text{ \AA}$ und $\vartheta = 168^\circ$ mit 3.78 eV. Eine Franck-Condon Anregung benötigt 8.30 eV, die Diagonalanregung hingegen 5.28 eV. Von Interesse ist weiterhin der Vorgang, dass das Molekül im Grundzustand bereits in die energetisch günstigste Geometrie des CT-Zustands relaxiert und von dort eine Franck-Condon Anregung erfolgt. Dieser Vorgang ist mit einem Wert von 4.60 eV energetisch am günstigsten. Die korrespondierende Geometrie im Minimum der Potenzialfläche ist in Abbildung 4.24 gezeigt.

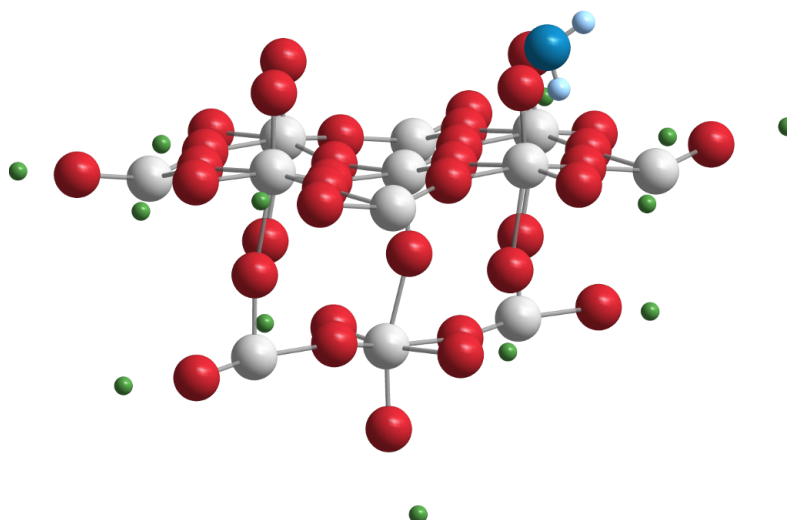


Abbildung 4.24.: Darstellung der stabilsten Geometrie des Wassermoleküls auf $W_{12}O_{36}ECP(W)_{13}$ im CT-Zustand der dreidimensionalen PES, berechnet mit SA-CAS(8,7). Das Punktladungsfeld um das Clustermodell ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Auch für den CT-Zustand wurden in (ϑ, Z) zweidimensionale PES berechnet, welche die BSSE-Korrektur und Korrelationseffekte berücksichtigen, basierend auf den bereits vorgestellten SA-CAS(4,3) Rechnungen. Die zugehörigen CT PES sind in den Abbildungen 4.25, 4.26, 4.27 und 4.28 visualisiert.

Alle Potenzialflächen weisen eine sehr geringe Winkelabhängigkeit in ϑ auf, was dazu führt, dass sich das Minimum über den kompletten Wertebereich von ϑ erstreckt. Prinzipiell erscheint die Topologie aller Flächen sehr ähnlich.

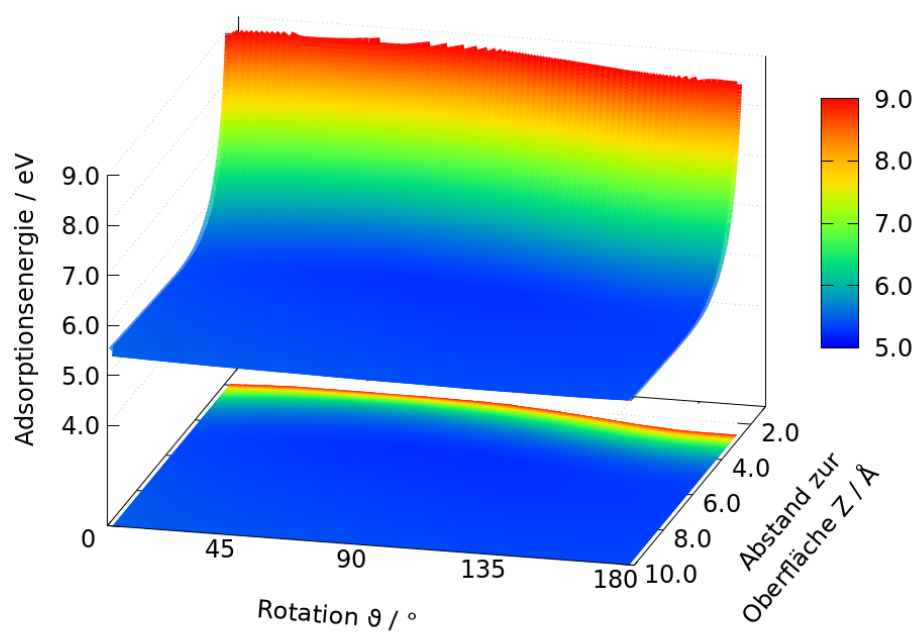


Abbildung 4.25.: CT-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

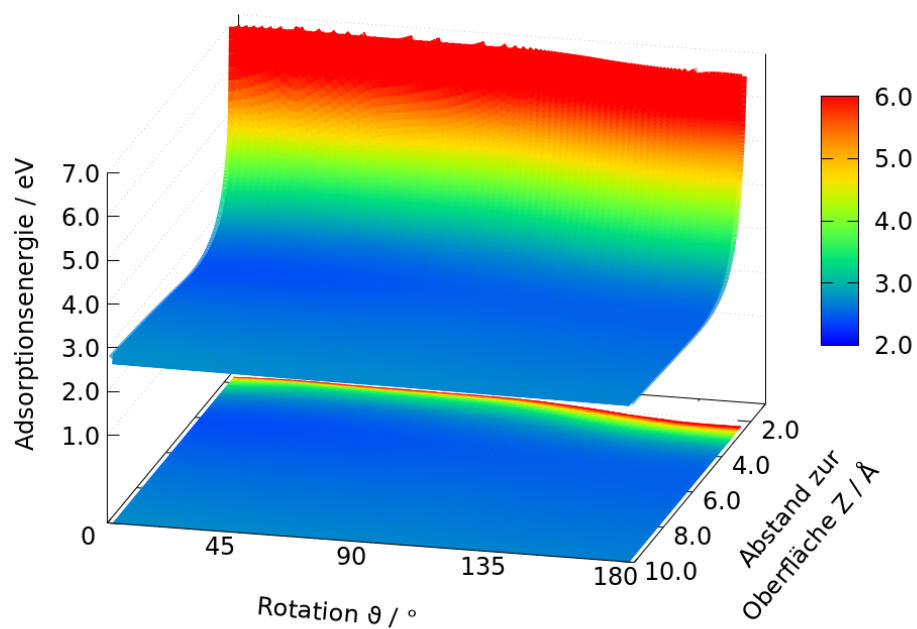


Abbildung 4.26.: CT-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

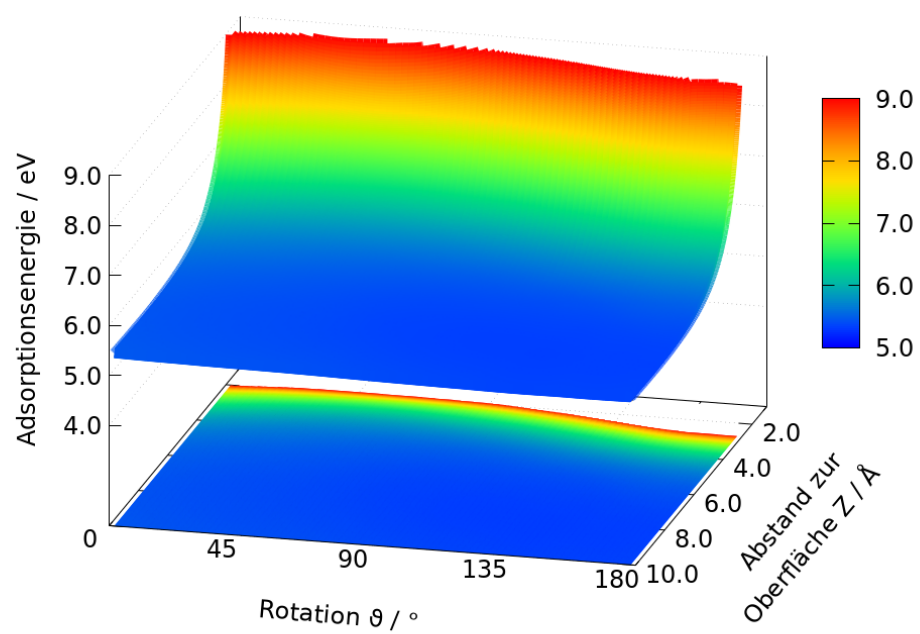


Abbildung 4.27.: BSSE-korrigierte CT-SA-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

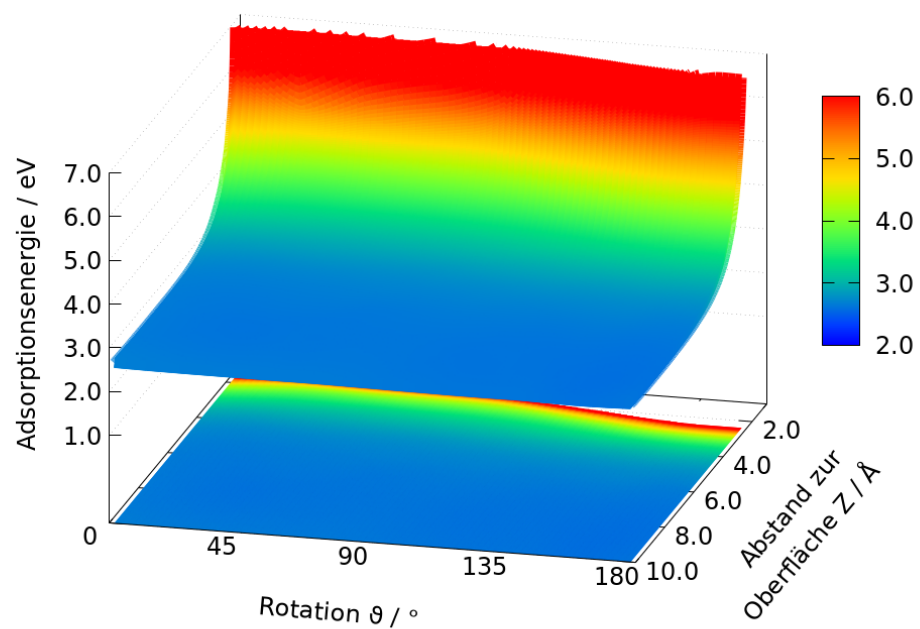


Abbildung 4.28.: BSSE-korrigierte CT-SA-DCD-CAS(4,3) PES in ϑ und Z .

Lediglich energetisch gibt es, wie schon für die analogen Grundzustandsflächen, große Unterschiede. Eine Zusammenfassung der energetischen und geometrischen Details findet sich in Tabelle 4.3.

Tabelle 4.3.: Geometrische und energetische Details des Minimums der verschiedenen 2D-CT PES.

Methode	ϑ	$Z / \text{\AA}$	Adsorptionsenergie
CAS(4,3)	96°	5.03	5.24 eV
BSSE-korrigierte CAS(4,3)	144°	7.94	5.32 eV
DCD-CAS(4,3)	24°	4.23	2.40 eV
BSSE-korrigierte DCD-CAS(4,3)	168°	7.94	2.57 eV

Sofort ist die deutlich stärkere Wechselwirkung der DCD-basierten PES zu erkennen. Der Unterschied zwischen CAS(4,3)- und DCD-CAS(4,3) beträgt 2.84 eV, was mehr als doppelt so viel des eigentlichen DCD-CAS-Wertes ist. Die BSSE-Korrektur schwächt diese Energie um 0.17 eV für die DCD PES und um 0.08 eV für die CAS(4,3) PES ab. Damit hat die BSSE-Korrektur nur minimalen energetischen Einfluss, was eine Folge der ersten Abschätzung des BSSE für den Ladungstransferzustand ist, da für den Grundzustand größere Einflüsse beobachtet werden konnten. Stärkere Unterschiede sind jedoch in den geometrischen Eigenschaften zu finden. So verringert die DCD-CAS Methode den Gleichgewichtsabstand um 0.8 Å, wohingegen die BSSE-Korrektur ihn um bis zu 3.7 Å erhöht. Letztgenannter Wert mag sehr hoch erscheinen, jedoch liegt der Unterschied zur Adsorptionsenergie der BSSE korrigierten DCD-CAS PES bei $Z = 4.23 \text{ \AA}$ lediglich bei 0.17 eV. Dieses ist durch die flache Steigung zu nahen Z -Werten hin in diesem Bereich zu erklären, wodurch die BSSE-Korrektur hier nur sehr geringe energetische Auswirkungen zeigt. Auch in ϑ erscheint der Unterschied auf den ersten Blick mit einer Abweichung von 144° enorm. Jedoch ist hier zu berücksichtigen, dass die Polarwinkelabhängigkeit nur sehr gering ist und damit die maximalen Abweichungen der BSSE korrigierten DCD-CAS(4,3) in ϑ bei $Z = 7.94 \text{ \AA}$ nur 0.05 eV betragen.

Eine Franck-Condon Anregung, die mittels der CASSCF-Methode berechnet wurde, beträgt 8.77 eV. Aufgrund der angenäherten BSSE-Korrektur verändert sich dieser Wert für die korrigierten PES nicht. Die diagonale Anregungsenergie beträgt 7.08 eV und 6.70 eV nach einer BSSE-Korrektur. Der BSSE ist damit nur relativ gering. Für die DCD PES kann eine Anregungsenergie von 5.35 eV gefunden werden, welche im Vergleich zu den CAS PES stark abgesenkt

ist. Die diagonale Anregungsenergie beträgt hier 4.66 eV und nach BSSE-Korrektur 4.09 eV. Der BSSE steigt somit im Vergleich zu den CAS PES von 0.38 eV auf 0.57 eV an, allerdings sinkt der Unterschied zwischen Franck-Condon und diagonalen Anregungsenergie von 1.69 eV auf 0.69 eV bzw. von 2.07 eV auf 1.24 eV für die BSSE-korrigierten PES ab. Eine Zusammenfassung der Anregungsenergien ist in Tabelle 4.4 zu finden.

Tabelle 4.4.: Franck-Condon und diagonale Anregungsenergien für die 2D PES.

Methode	Franck-Condon Anregung	Diagonale Anregung
CAS(4,3)	8.77 eV	7.08 eV
BSSE-korrigierte CAS(4,3)	8.77 eV	6.70 eV
DCD-CAS(4,3)	5.35 eV	4.66 eV
BSSE-korrigierte DCD-CAS(4,3)	5.35 eV	4.09 eV

Allgemein kann für alle 2D PES aufgrund der geringen Unterschiede in der Topologie ein ähnliches Verhalten innerhalb der späteren quantendynamischen Studien postuliert werden, was jedoch noch der genauen Überprüfung bedarf. Natürlich ist die Berücksichtigung von lediglich zwei Koordinaten unvollständig und die Inklusion der Lateralkoordinate Y kann große Unterschiede in der Topologie hervorrufen. Leider war es bisher nicht möglich eine 3D PES zu erzeugen, die sowohl für den Grundzustand als auch für den Ladungstransferzustand Elektronenkorrelation berücksichtigt. Der Grund dieses Problems ist der kleinere aktive Raum, welcher Konvergenzprobleme und ungewünschte Orbitalrotationen zur Folge hatte, die schlussendlich in Inkonsistenzen innerhalb der PES resultierten. Die 2D PES sind deshalb nur als erster Anhaltspunkt zu verstehen.

4.2.4 Adsorption von dissoziiertem H₂O

Die Oxidation des Wassermoleküls auf der Oberfläche wurde anhand von dreidimensionalen PES berechnet, jedoch zeigen die Studien aus Kapitel 3, dass die höchste Aktivierungsbarriere von der initialen Wasserdissoziation ausgeht. Damit ist dieser Schritt natürlich von besonderem Interesse für die gesamte Reaktion und soll nun mit dem Ansatz des eingebetteten Clustermodells untersucht werden. Mitschker konnte dieses in einer ähnlichen Studie zur Dissoziation von Wasser auf Rutil-TiO₂(110) durch Inkludierung der Dissoziationskoordinate R in seine Potenzialhyperflächen [7, 95–97] studieren.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieses für $\text{WO}_3(001)$ zu einem großen energetischem Fehler führt. Deshalb wurde die bereits dissoziierte Wasserspezies aus den periodischen Slabrechnungen als Start verwendet. Analog zum molekularem Wasser wurde dann das Clustermodell gebaut, welches in Abbildung 4.29 visualisiert ist. Die Koordinaten des Clusters wurden angepasst und entstammen der Geometrie 0.25 ML, B'' aus den periodischen Slabrechnungen.

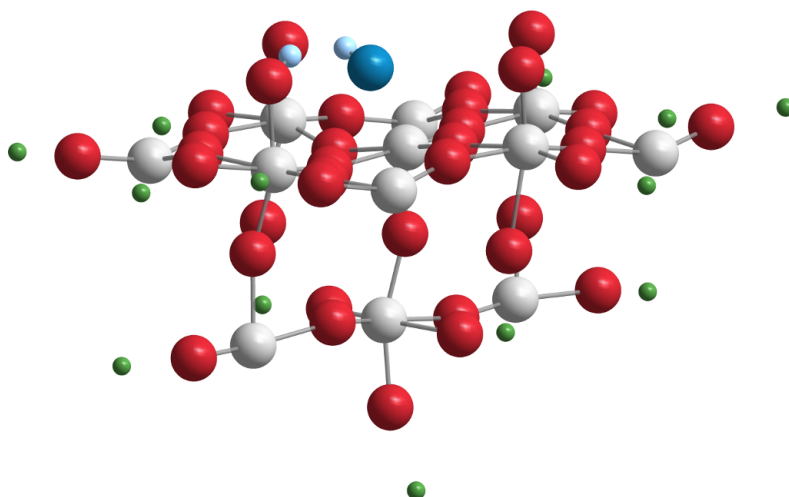


Abbildung 4.29.: Clustermodell $\text{HW}_{12}\text{O}_{36}\text{ECP}_{13}$ für die Studien des dissoziierten Wassermoleküls. Das Punktladungsfeld um das Clustermodell ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Aus dem MO-Diagramm des OH-Radikals, dargestellt in Abbildung 4.30, ist zu erkennen, dass die HOMOs entartet sind und sich das rote Elektron in beiden Orbitalen gleichermaßen befinden kann. Dieses gilt es bei der Konstruktion des aktiven Raumes zu berücksichtigen.

In den aktiven Raum wurden die beiden Clusterorbitale aus den vorherigen Rechnungen, die entarteten HOMOs und das HOMO-1 Orbital des OH-Radikals, sowie ihre entsprechenden antibindenden Orbitale inkludiert. Dieses führt zu einem CAS(8,8)-Raum, mit 5 Elektronen in 6 Orbitalen aus dem OH und 3 Elektronen in 2 Orbitalen aus dem Cluster. Zu beachten ist, dass der Cluster jetzt noch ein gebundenes H-Atom besitzt, wodurch sich das zusätzliche Elektron im Cluster erklärt.

Der erste Schritt besteht in einer 1D-Studie in Z von OH auf $\text{H}-\text{WO}_3$. In weiten Abständen zur Oberfläche ist das OH als Radikal am stabilsten und muss aufgrund der Entartung der HOMOs stets zustandsgemittelt gerechnet

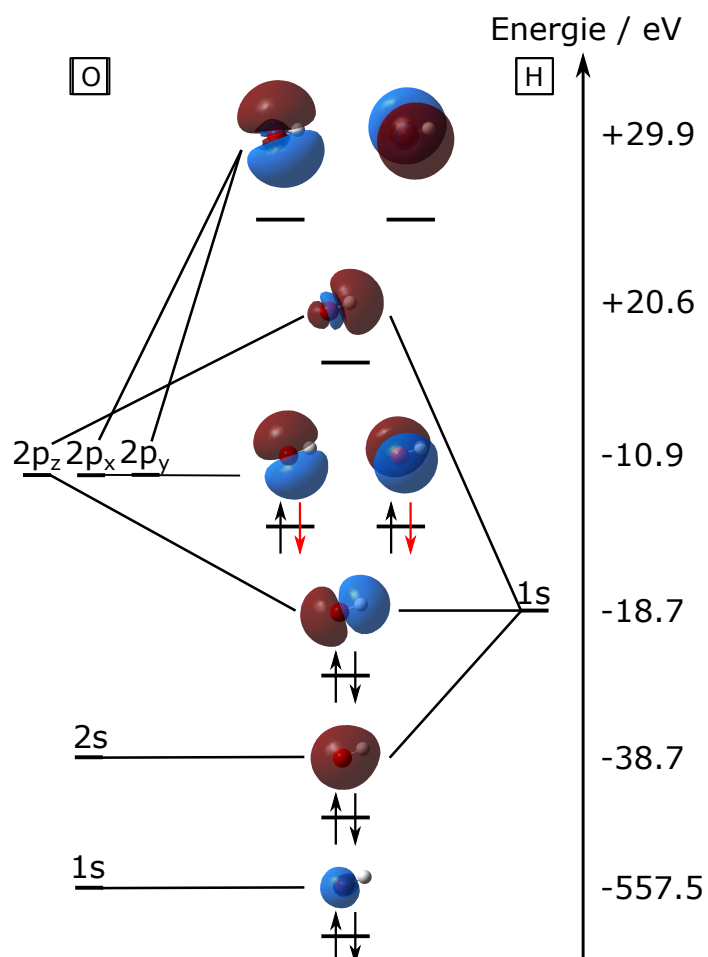


Abbildung 4.30.: MO-Diagramm des OH-Radikals, berechnet auf CAS(7,7)/def2-TZVPD Niveau. Das rote Elektron kann sich aufgrund der Entartung in beiden Orbitalen gleichermaßen befinden.

werden. Es wurde zunächst eine Adsorptionskurve mit acht Zuständen, jeweils alle identisch gewichtet, berechnet. Die resultierenden Potenzialkurven sind in Abbildung 4.31 zu sehen.

Anhand der roten Kurve ist deutlich zu erkennen, dass es zu einem Zustandswechsel zwischen zwei Kurven kommt und somit folglich nicht über die komplette Kurve derselbe Zustand beschrieben wird. Dieses Phänomen wird als vermiedene Überkreuzung bezeichnet (engl. *avoided crossing*). Zu finden sind solche Punkte beispielsweise zwischen Zustand 5 mit allen darunterliegenden Zuständen. Diese vermiedenen Überkreuzungen sind nicht mehr mit standardisierten DFT-Methoden berechenbar und erfordern den Einsatz von Multireferenzmethoden. Die verschiedenen Kurven wurden im nächsten Schritt so sortiert, dass eine Kurve jeweils kontinuierlich einen elek-

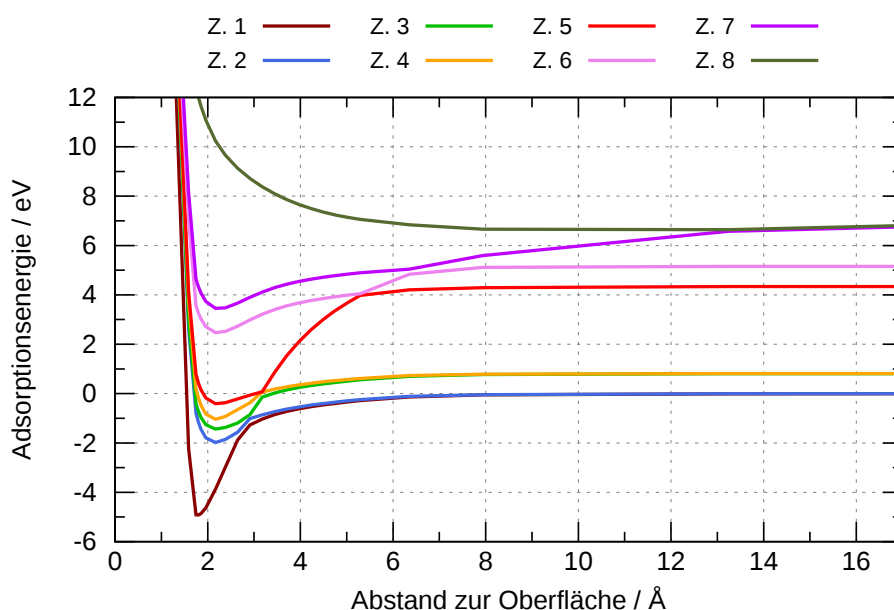


Abbildung 4.31.: Adsorptionskurven verschiedener angeregter Zustände von OH auf H-WO_3 , berechnet mit SA-CAS(8,8). Ein Zustand wird mit Z abgekürzt.

tronischen Zustand beschreibt. Die resultierenden Kurven sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

Nun ist erkennbar, dass bei weiten Abständen das OH-Radikal am stabilsten ist, wohingegen auf der Oberfläche das OH^- -Anion vorliegt. Die Adsorption des OH-Radikals ist um ungefähr 3 eV instabiler als die des OH^- . Somit ist zu vermuten, dass dem Adsorptionsprozess ein Elektronentransfer von H-WO_3 auf das OH-Radikal vorausgeht. Ein Transfer des Elektrons vom $\text{OH}^\bullet$ zur Oberfläche hin zeigt eine rein repulsive Potenzialkurve. Erstaunlich ist die extrem starke Adsorptionsenergie von -4.92 eV , referenziert auf das Radikal in der Gasphase. Eine solche starke Bindung lässt bereits hier darauf schließen, dass der Photodesorptionsprozess stark gehemmt ist. Da bis hier hin jedoch auch Zustände berechnet wurden, die für eine Beschreibung der Wechselwirkung einer OH-Spezies mit WO_3 irrelevant sind, wie beispielsweise angeregte Zustände innerhalb des Clustermodells oder der OH-Spezies sowie die energetisch ungünstige Adsorption von OH^+ , werden für weitere Studien nur das OH-Radikal und das OH^- berücksichtigt.

Im nächsten Schritt wurden dann zweidimensionale Potenzialflächen in Z und ϑ berechnet. Dazu wurde mit SA-CASSCF zu 50% auf den OH^- - und zu 50% auf die beiden OH-Radikalzustände zusammen gewichtet. Die resultierenden

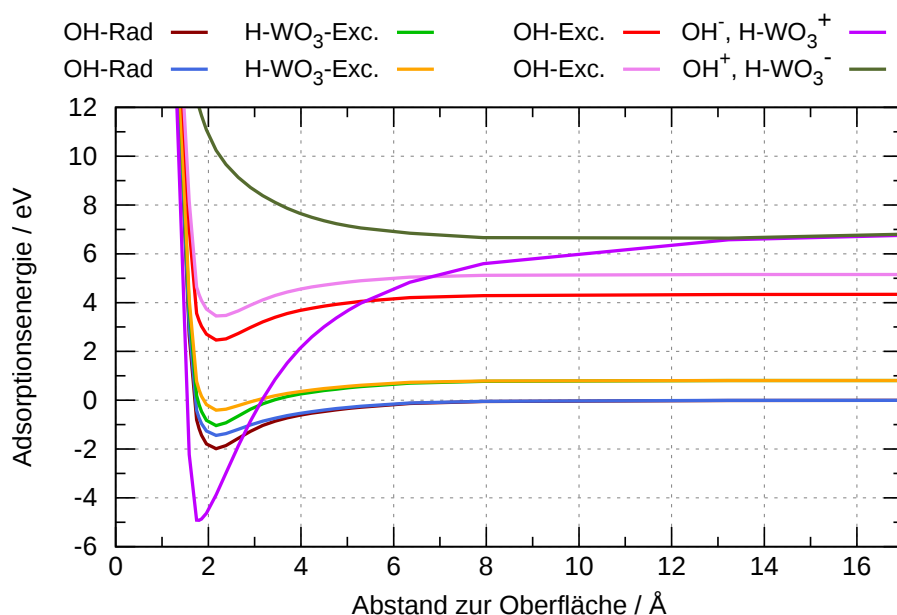


Abbildung 4.32.: Zustandszugeordnete Adsorptionskurven verschiedener angeregter Zustände von OH auf H-WO₃.

PES sind in den Abbildungen 4.33 und 4.34 visualisiert. Es wurde keine Zustandszuordnung durchgeführt. Das Gitter an Punkten für die Jacobi-Koordinaten ist Tabelle 4.5 zu entnehmen. Insgesamt wurden für jede Fläche 253 Punkte berechnet.

Tabelle 4.5.: Gitter an Punkten für jede Jacobi-Koordinate.

Jacobi Koordinate	Wertebereich
$\vartheta / ^\circ$	0.0, 20.0, 40.0, 60.0, 70.1, 80.0
	100.0, 120.0, 140.0, 160.0, 180.0
$Z / \text{\AA}$	18.52, 13.23, 7.94, 6.35, 5.29, 4.76,
	4.23, 3.70, 3.18, 2.65, 2.38, 2.12,
	1.96, 1.91, 1.85, 1.80, 1.75, 1.69,
	1.59, 1.48, 1.38, 1.27, 1.16
$\phi / ^\circ$	37.59
$X / \text{\AA}$	0.140
$Y / \text{\AA}$	0.766
$D / \text{\AA}$	0.992

In Abbildung 4.33 ist der erste Zustand abgebildet. Da die Fläche aus zwei verschiedenen Zuständen besteht, bedeutet dies, dass für kleine Z -Werte das OH⁻-Anion adsorbiert, während bei großen Abständen von der Oberfläche das OH-Radikal vorliegt. Die konische Überschneidung ist als deutlicher Knick in der PES sichtbar. Zu beachten ist, dass zwar insgesamt drei Zustände

berechnet wurden ($2 \times \text{OH}^\bullet$ und $1 \times \text{OH}^-$), jedoch hier nur der energetisch stabilere beider $\text{OH}^\bullet$ -Zustände gezeigt ist. Vor allem im Bereich der vermiedenen Überkreuzung traten extreme Konvergenzschwierigkeiten auf, welche nur durch eine dynamische Anpassung der Gradientenkonvergenzschranke, bis hin zu 10^{-2} , zu überwinden waren. Folglich sind die Punkte in diesem Bereich nicht mit der Genauigkeit derer im Minimum und der Asymptote vergleichbar. Für den repulsiven Bereich wurde auch hier auf die CASCI-Methode zurückgegriffen.

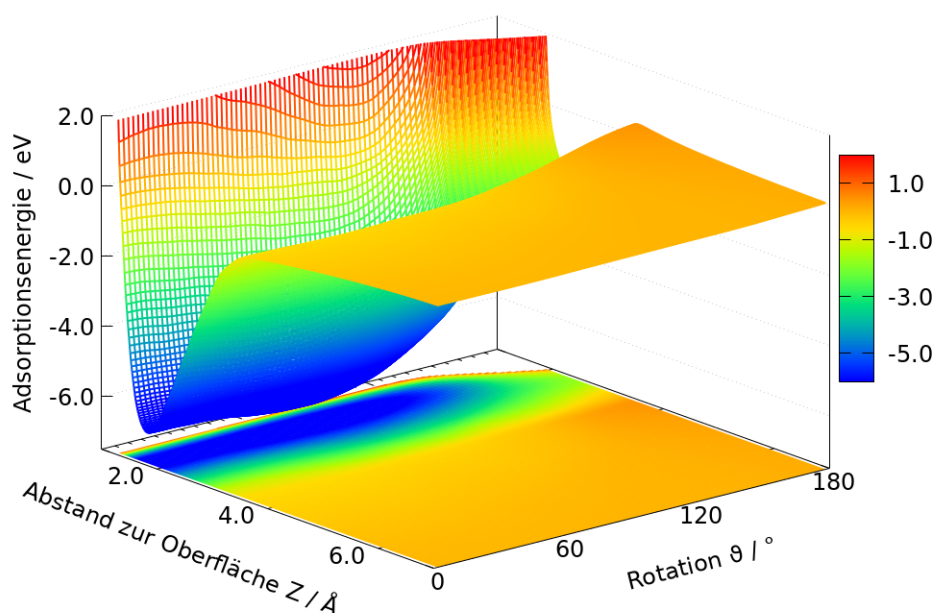


Abbildung 4.33.: 2D PES (Z, ϑ) des ersten Zustandes von OH auf H-WO_3 . Die Region der vermiedenen Überkreuzung ist mit dem Knick gut zu erkennen. Für kleine Z -Werte vor der vermiedenen Überkreuzung liegt OH^- und für große Abstände $\text{OH}^\bullet$ vor.

Die 2D PES des ersten Zustands in Abbildung 4.33 offenbart, dass ein sehr tiefes, und in Z auch sehr schmales, Minimum vorliegt, welches von 0° bis 120° auch nur wenig vom Polarwinkel abhängig ist. Erst Winkel ab $\vartheta = 140^\circ$ sind energetisch deutlich ungünstiger. Ein ϑ -Wert von 180° entspricht der senkrechten Adsorption der OH-Spezies, wobei das Wasserstoffatom in Richtung Oberfläche zeigt. Der repulsive Bereich verläuft sehr steil. Das Minimum dieser PES liegt bei $\vartheta = 70.1^\circ$ und $Z = 1.75 \text{ \AA}$ mit -6.96 eV , was auf eine extrem starke Wechselwirkung zwischen OH^- und H-WO_3^+ hindeutet. Es muss hier jedoch festgehalten werden, dass keine Elektronenkorrelations-

methode verwendet wurde und die Adsorptionsenergie noch BSSE-behaftet ist. In welcher Größenordnung sich diese beiden Effekte befinden, bleibt bis dato jedoch ungeklärt.

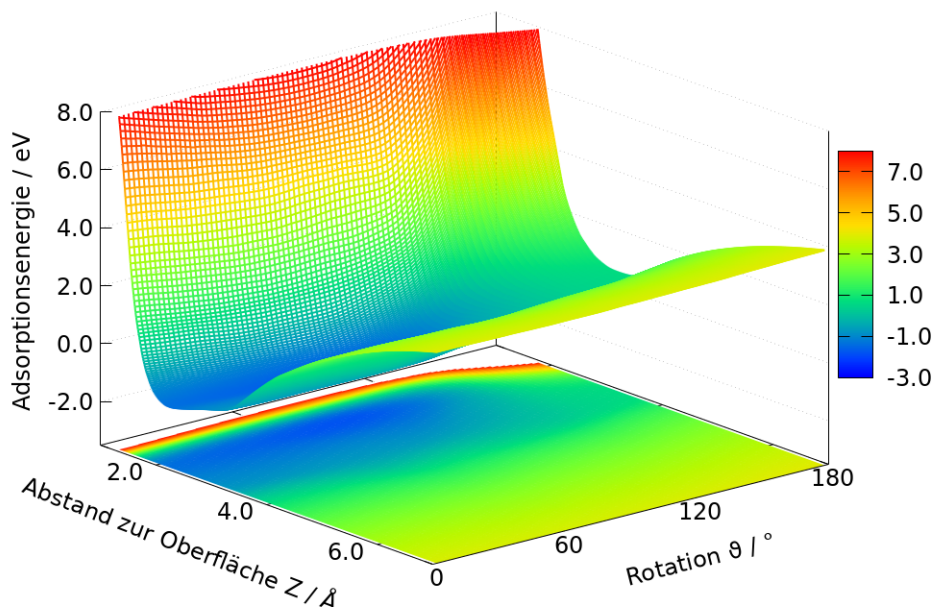


Abbildung 4.34.: 2D PES (Z , ϑ) des zweiten Zustands von OH auf H-WO₃. Für kleine Z -Werte vor der vermeinten Überkreuzung liegt OH[•] und für große Abstände OH⁻ vor.

Im Gegensatz zum ersten Zustand verläuft die 2D PES des zweiten Zustands, dargestellt in Abbildung 4.34, im Minimum in Z nun deutlich breiter. Die Polarwinkelabhängigkeit ist immer noch sehr gering und wird für große ϑ -Werte energetisch leicht ungünstiger. Auch der repulsive Bereich verläuft nun weniger steil. Im Bereich der vermeinten Überkreuzung ist die Topologie der PES etwas wellig. Dieses ist auf die Anpassung der Konvergenzschranke des Gradienten, bedingt durch Konvergenzschwierigkeiten in diesem Bereich, zurückzuführen. Der Gradient der PES in Richtung großer Abstände ist deutlich geringer als für den ersten Zustand. Die Wechselwirkungsenergie des OH[•] beträgt im Minimum -1.81 eV bei $\vartheta = 80^\circ$ und $Z = 2.12$ Å und liegt damit im Bereich derer von Wasser. Eine Franck-Condon Anregung liegt bei 5.79 eV. Die diagonale Anregung in den zweiten Zustand beträgt 4.96 eV.

Aus einer Betrachtung der beiden PES können bereits Prognosen bezüglich des Verhaltens innerhalb der quantendynamischen Studien getroffen wer-

den. Durch die extrem starke Wechselwirkung im ersten Zustand wird die Photodesorption stark gehemmt sein. Da außerdem eine Anregung in den zweiten Zustand energetisch unterhalb der Asymptote erfolgt, kann davon ausgegangen werden, dass unter Berücksichtigung der beiden Freiheitsgrade Z und ϑ eine Desorption kaum zu beobachten sein wird. Dieses gilt es jedoch in entsprechenden quantendynamischen Studien zu verifizieren.

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass über ein eingebettetes Clustermodell ein Zugang zur Energetik des Grund- und Ladungstransferzustandes von molekularem und dissoziiertem Wasser auf $\text{WO}_3(001)$ besteht, diese jedoch keinesfalls trivial zu berechnen sind. In einer Validierungsstudie konnte zuvor gezeigt werden, dass ein Clustermodell durchaus in der Lage ist, die Ergebnisse der periodischen Slabrechnungen korrekt wiederzugeben. Auch der Einfluss von BSSE und Korrelationseffekten wurde gründlich analysiert. Der Oxidationsprozess von Wasser wurde über die Berechnung einer 3D PES studiert, welche relevante Bewegungen des Wassermoleküls auf der Oberfläche abdeckt. Schlussendlich konnte auf analoge Weise eine 2D PES von dissoziiertem Wasser berechnet werden, welche eine vermiedene Überkreuzung aufwies. Diese PES dienen als Ausgangspunkt quantendynamischer Studien, jedoch muss hierfür vorher eine Methode gefunden werden, welche einen Fit der PES erlaubt. Dieses ist nun Gegenstand des nächsten Kapitels.

Der Bereich der künstlichen Intelligenz wird klassischerweise in drei Teilbereiche aufgeteilt. Diese bestehen aus evolutionären Algorithmen, neuronalen Netzwerken und der Fuzzylogik. Im allgemeinen Sinne handelt es sich hierbei jeweils um Verfahren, welche ein gegebenes Optimierungsproblem lösen. Gemein ist allen dreien, dass es sich um heuristische Verfahren handelt und dass sie biologisch motiviert sind.

In dieser Arbeit wurden die Bereiche evolutionäre Algorithmen und neuronale Netze verwendet, um einen Fit zu finden, der die vorgestellten Potenzialhyperflächen bestmöglich repräsentiert. Dazu sollen in diesem Kapitel zunächst die theoretischen Grundlagen von evolutionären Algorithmen und von künstlichen neuronalen Netzen dargelegt werden, um im Anschluss daran die Ergebnisse zu präsentieren. Die neuronalen Netze wurden für ein ähnliches System in Referenz [110] publiziert.

5.1 Methodische Grundlagen

5.1.1 Künstliche neuronale Netzwerke

5.1.1.1 Einführung und biologische Motivation

Künstliche neuronale Netze (engl. *artificial neural network*, ANN) bieten einen Zugang um folgende Fragestellung zu beantworten: Finde zu gegebenen x und y eine Funktion $f(x)$, sodass gilt, dass $f(x) \approx y$. Dieses Problem spiegelt sich vor allem bei den Potenzialflächen wider, da für die nachfolgenden quantendynamischen Studien eine Fitprozedur gefunden werden muss, welche die PES mit hinreichender Genauigkeit interpoliert.

Hierfür wurde der Ansatz von *maschinellern Lernen* im Allgemeinen und *Deep Learning* im Speziellen verwendet. Letzteres bezieht sich dabei auf die Verwendung von künstlichen neuronalen Netzwerken. Der Begriff des Lernens

ist jedoch nicht eindeutig definiert und wird in Regel als Anpassung von Gewichten einer Funktion verstanden. Das biologische Analogon ist hier das Gehirn, welches aufgrund von über die Sinne aufgenommenen unbekannten Reizen neue Beziehungen aufbaut - umgangssprachlich wird dies Lernen genannt. Ein Beispiel, in welchem sowohl das künstliche als auch das natürliche neuronale Netz die gleiche Aufgabe bewältigen müssen, ist die Erkennung von Tieren. Sieht beispielsweise ein Mensch zum ersten Mal einen Hund und ihm wird gesagt, dass es sich um einen Hund handelt, so kann es auch anderen Hunden das Attribut „Hund“ zuordnen. Ähnliches soll ein ANN anhand von Hundebildern leisten. Eine solche Bilderkennung ist einer der Hauptgründe für die wachsende Popularität dieser ANN.

Künstliche neuronale Netze versuchen dieses Lernen über eine den natürlichen neuronalen Netzen ähnliche Struktur algorithmisch fassbar zu machen. Im Gehirn sind die Neuronen untereinander verknüpft und kommunizieren über elektrische Impulse. Diese werden bei Überschreitung eines Schwellenwertes abgegeben und dann von den anderen Neuronen verarbeitet. Die Implementierung dieses hochkomplexen biologischen Systems in einen Computercode wird in den nun folgenden Abschnitten dargestellt.

5.1.1.2 Perzeptron

Beim maschinellen Lernen wird zwischen überwachtem und nicht-überwachtem Lernen unterschieden. Ersteres bedeutet, dass für gegebene Input x ein Wert y bekannt ist und darauf aufbauend eine Verallgemeinerung $f(x)$ gefunden werden soll. Handelt es sich bei y um diskrete Werte (wie es beispielsweise bei Bildern der Fall ist), spricht man von Klassifikation. Ist y hingegen kontinuierlich, handelt es sich um Regression, so wie es auch bei den PES der Fall ist.

Generell bestehen künstliche neuronale Netzwerke aus Perzeptronen (das Analogon zu Neuronen [111]), welche zu mehreren in Lagen aufgeteilt sind. Mathematisch lässt sich ein Perzeptron nach Gleichung 47 auffassen.

$$f(x) = \sigma(w \cdot x^T + b) \quad (47)$$

x ist hier der Input und es gilt $x \in \mathbb{R}^d$. Mit w sind die Gewichte gemeint, für welche auch gilt $w \in \mathbb{R}^d$. b ist der sogenannte Bias, welche als $b \in \mathbb{R}$ definiert ist. Der Wert des Skalarproduktes $w \cdot x^T$ mit addiertem Bias wird dann an die Aktivierungsfunktion σ übergeben. Diese gibt einen Wert aus, sobald ein Schwellenwert überschritten ist. Maschinelles Lernen bedeutet in diesem Kontext nun, dass die Gewichte w und der Bias b so optimiert werden, dass die Ausgabewerte y möglichst gut dargestellt werden.

Durch Verknüpfung vieler einzelner Perzeptronen ergibt sich eine Schicht mit vielen solcher künstlichen Neuronen, die sogenannten mehrlagigen Perzeptronen (engl. *multilayer perceptron*, MLP). Ein solches MLP ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Informationsfluss verläuft von links nach rechts, womit das neuronale Netz auch als *feed-forward network* bezeichnet wird.

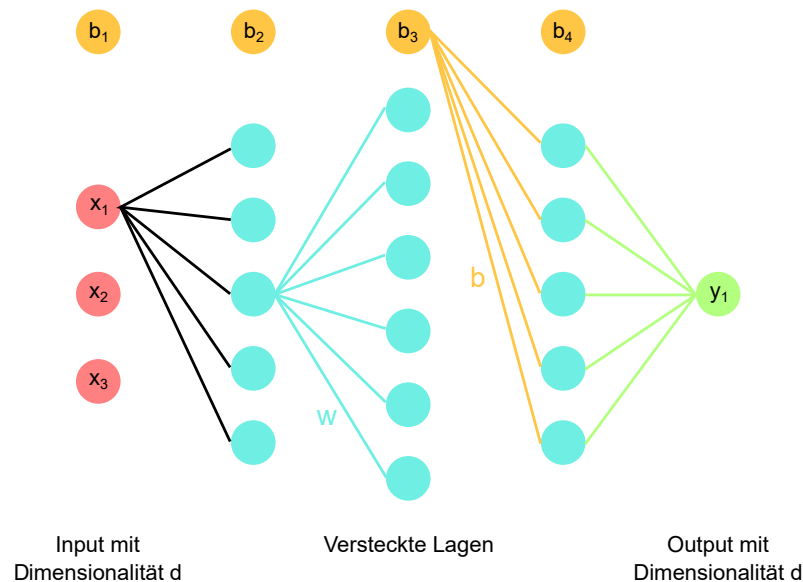


Abbildung 5.1.: Visualisierung eines allgemeinen künstlichen neuronalen Netzwerks. In rot ist der Input (hier mit Dimension 3), in türkis sind die versteckten Lagen (hier insgesamt drei Lagen mit jeweils fünf, sechs und fünf Perzeptronen), in gelb der Bias und in grün der Output dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung aller Verbindungen im Netz verzichtet.

Durch die Erweiterung eines Perzeptrons in ein MLP wird Gleichung 47 umgewandelt zu

$$f(x) = \sigma(W \cdot x + b) \quad (48)$$

mit $W \in \mathbb{R}^{d \cdot k}$, wobei k die Dimensionalität von y , also der Menge an Inputdaten, angibt. Der Bias ist nun $b \in \mathbb{R}^k$. Prinzipiell ist die Menge an versteckten Lagen (engl. *hidden layers*) unendlich und lediglich durch

Computerressourcen begrenzt. Pro Schicht wird eine Gleichung nach 48 gelöst und das Ergebnis als Input an die nächste Lage weitergeleitet.

5.1.1.3 Aktivierungsfunktion

Für die Aktivierungsfunktion σ gibt es verschiedene Möglichkeiten, die je nach Problemstellung unterschiedlich gute Ergebnisse liefern. Deshalb handelt es sich hierbei um einen Parameter mit großem Einfluss auf das Ergebnis, welcher validiert werden muss. Es hat sich eine Auswahl an Aktivierungsfunktionen herauskristallisiert, die bei vielen Problemen gute Resultate erzielen [112, 113]. Ihnen allen ist gemein, dass sie nicht-linear sind. Eine Auflistung der in dieser Arbeit berücksichtigten Aktivierungsfunktionen ist in Tabelle 5.1 und Abbildung 5.2 gegeben.

Zu der Familie der „linear unit“-Funktionen (LU) gehören ReLU (*rectified linear unit*), Leaky ReLU, Randomized ReLU, SELU (*scaled exponential linear unit*) und CELU (*continuously differentiable exponential linear unit*). Diese Funktionen haben sich in Vergangenheit für diverse ANN Probleme bewährt. Traditioneller Natur sind der Tangens hyperbolicus ($\tanh(x)$), die Sigmoid- und die Tanhshrink-Funktion ($\text{Tanhshrink} = x - \tanh(x)$). Diese zielen vor allem darauf ab, das biologische Vorbild der Aktivierung einer Zelle nach dem Feuerratenmodell abzubilden.

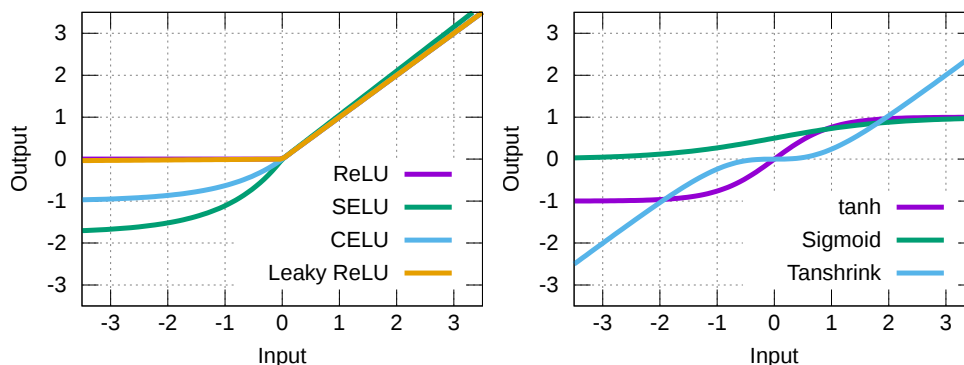


Abbildung 5.2.: Funktionsverläufe der Aktivierungsfunktionen. Die *linear unit*-Funktionen sind auf der linken Seite zu sehen und die „klassischen“ Funktionen auf der rechten Seite.

Tabelle 5.1.: Verschiedene Aktivierungsfunktionen σ mit Wertebereich.

Name	Aktivierungsfunktion	Wertebereich
ReLU [114]	$\sigma(x) = \begin{cases} x & \text{für } x \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$	$[0, \infty]$
Leaky ReLU [115]	$\sigma(x) = \begin{cases} x & \text{für } x > 0 \\ 0.01 \cdot x & \text{sonst} \end{cases}$	$[-\infty, \infty]$
Rand. ReLU[116]	$\sigma(x) = \begin{cases} x & \text{für } x > 0 \\ a \cdot x & \text{sonst} \end{cases}$	$[-\infty, \infty]$
SELU [117]	$\sigma(x) = \lambda \begin{cases} x & \text{für } x > 0 \\ \alpha \cdot \exp(x) - \alpha & \text{sonst} \end{cases}$	$[-\alpha \cdot \lambda, \infty]$
CELU [118]	$\sigma(x) = \begin{cases} x & \text{für } x \geq 0 \\ a \left(\exp\left(\frac{x}{a}\right) - 1 \right) & \text{sonst} \end{cases}$	$[a, \infty]$
tanh	$\sigma(x) = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)}$	$[-1, 1]$
Sigmoid	$\sigma(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)}$	$[0, 1]$
Tanhshrink	$\sigma(x) = x - \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)}$	$[-\infty, \infty]$

Randomized ReLU: a ist hier eine Zufallszahl zwischen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{3}$

SELU: $\alpha = 1.6732632423543772848170429916717$

$\lambda = 1.0507009873554804934193349852946$

CELU: $a = 1$

5.1.1.4 Lernprozess

Bisher wurde nur die Gestalt eines neuronalen Netzes präsentiert und verschiedenen Aktivierungsfunktionen erläutert. Der eigentliche Lernprozess, also die Anpassung der Gewichte W und des Bias b , wird als Training bezeichnet und wurde bislang noch nicht dargestellt. Dafür muss jedoch zunächst gezeigt werden, wie die Güte eines Fits bestimmt wird. Die hierfür zugrundeliegenden Funktionen werden Fehlerfunktionen genannt.

Als Fehlerfunktionen stehen diverse Funktionen aus dem Bereich der Statistik zu Verfügung. Eine Auswahl ist in Tabelle 5.2 aufgezeigt. Innerhalb der

Funktionsdefinitionen der einzelnen Fehlerfunktionen bezieht sich das Y_i^{pred} auf den gefitteten i -ten Wert und das Y_i^{true} auf den tatsächlichen Wert an der Stelle i . Diese Fehlerfunktionen haben sich für diverse Regressionsprobleme bewährt, zeigen aber unterschiedliche Eigenschaften, wie der Kurvenverlauf in Abbildung 5.3 erahnen lässt.

Tabelle 5.2.: Funktionsausdrücke ausgewählter Fehlerfunktionen. Der Fehler wird stets über alle n Elemente gemittelt. Eine graphische Visualisierung ist Abbildung 5.3 zu entnehmen.

Name	Funktionsdefinition
Mittlerer absoluter Fehler (MAE)	$\frac{\sum_{i=1}^n Y_i^{\text{pred}} - Y_i^{\text{true}} }{n}$
Mittlerer quadratischer Fehler (MSE)	$\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{pred}} - Y_i^{\text{true}})^2}{n}$
Log-Cosh	$\frac{\sum_{i=1}^n \log(\cosh(Y_i^{\text{pred}} - Y_i^{\text{true}}))}{n}$
MSE-Huber	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \begin{cases} 0.5 (Y_i^{\text{pred}} - Y_i^{\text{true}})^2, & \text{wenn } Y_i^{\text{pred}} - Y_i^{\text{true}} < \delta \\ Y_i^{\text{pred}} - Y_i^{\text{true}} - 0.5 \cdot \delta^2, & \text{sonst} \end{cases}$

Die Fehlerfunktionen sind untereinander zwar leicht verschieden in ihrem Kurvenverlauf, weisen jedoch alle ein Minimum an der Stelle 0 auf. Das Ziel eines künstlichen neuronalen Netzes ist es nun, den Fehler möglichst zu minimieren. Wählt man hierfür ein Verfahren, das auf Gradientenabstieg beruht, wie es häufig bei Optimierungsproblemen der Fall ist, so sieht man erste Stärken und Schwächen der jeweiligen Fehlerfunktionen. Da der MAE (auch L1 Fehler genannt) an jeder Stelle dieselbe Steigung aufweist, ist eine Optimierung ineffizient. Demgegenüber zeigen alle anderen Funktionen jeweils unterschiedliche Gradienten, was als gute Eigenschaft für eine schnelle Optimierung gilt. Der MSE (auch L2 Fehler genannt) zeigt hingegen Probleme bei Ausreißern. Da der Fehler jeweils quadriert wird, fallen große Unterschiede zwischen Y_i^{pred} und Y_i^{true} stärker ins Gewicht, als es beispielsweise beim MAE der Fall ist. Die Vorteile von MSE und MAE zu kombinieren, ist die Motivation der MSE-Huber Fehlerfunktion [119]. Dieser Fehler verläuft für hohe Werte wie der MAE, ist also wenig sensitiv gegenüber Ausreißern, und für kleine

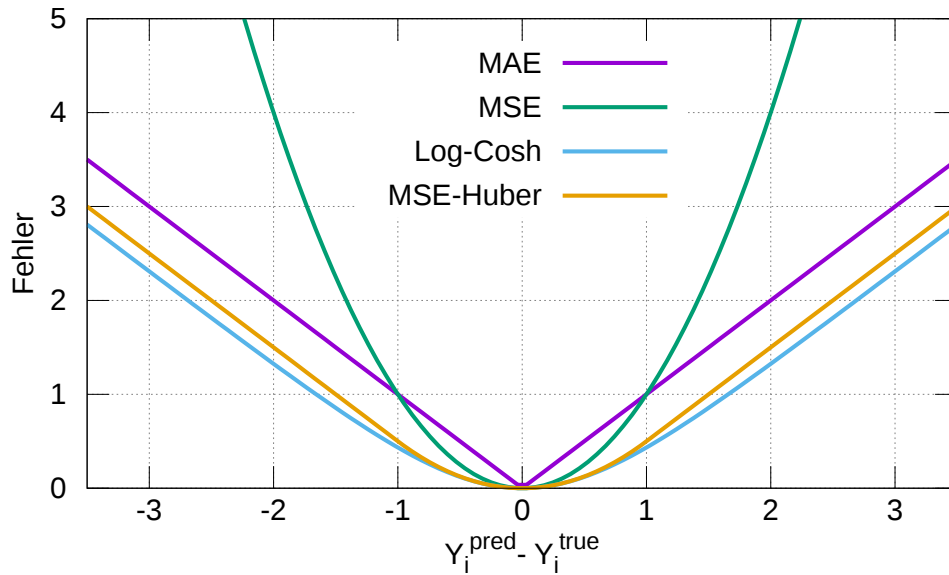


Abbildung 5.3.: Kurvenverläufe verschiedener Fehlerfunktionen. Die zugehörigen Definitionen sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. In dieser Auftragsung wurde nicht über n Elemente gemittelt.

Werte wie der MSE, hat also keinen konstanten Gradienten. Nachteilig ist allerdings die Abhängigkeit vom Parameter δ , welcher jedoch häufig auf 1 gesetzt wird. Eine etwas exotisch anmutende Funktion ist der Log-Cosh, dessen Vorteil darin liegt, dass die Funktion für kleine x gegen $\frac{x^2}{2}$ und für große x gegen $|x| - \log(2)$ verläuft. Damit verhält sich diese Funktion ähnlich wie der MSE, ohne der Problematik der großen Ausreißergewichtung ausgesetzt zu sein. Des Weiteren ist sie an jeder Stelle zweifach differentierbar - eine Eigenschaft, die der MAE nicht zeigt, die für bestimmte Netzarchitekturen jedoch von Nöten ist.

Das eigentliche Training eines neuronalen Netzes wird nun über die sogenannte Rückpropagation (engl. *backpropagation*) durchgeführt, dessen Ziel es ist, die Gewichte W und den Bias b so anzupassen, dass die Fehlerfunktion minimiert wird. Hierfür wird der Gradient der Fehlerfunktion nach allen Gewichten $\nabla L(w)$ berechnet. Die neuen Gewichte ergeben sich dann nach Gleichung 49:

$$W' = W - \eta \cdot \nabla L(w) \quad (49)$$

Der Parameter η wird als Lernrate bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie stark sich die Gewichte im Vergleich zur vorherigen Iteration verändern sollen.

Der Bias b wurde hier nicht mehr behandelt, da die Aktualisierung analog zu den Gewichten W abläuft.

Allgemein läuft das Training eines künstlichen neuronalen Netzes so ab, dass in der ersten Trainingsepoche die Inputwerte x von links nach rechts durch das Netz laufen, initialisiert mit zufälligen Gewichten W und Bias b und damit die entsprechenden Y^{pred} ausgerechnet werden. Im nächsten Schritt wird über eine Fehlerfunktion die Abweichung zwischen gefitteten und realen Daten bestimmt. Danach wird das Netz von rechts nach links durchlaufen, durch Backpropagation der Gradient der Fehlerfunktion zu den einzelnen Gewichten bestimmt und diese mit einer entsprechenden Lernrate η aktualisiert. Dieser Vorgang wird so häufig wiederholt, bis eine Endbedingung erreicht ist.

5.1.1.5 Überanpassung

Ein großes Problem, welches beim Trainieren von künstlichen neuronalen Netzen beobachtet werden kann, ist das Phänomen der Überanpassung (engl. *overfitting*). Damit ist gemeint, dass das neuronale Netz lediglich versucht, die Y^{true} zu adaptieren, ohne eine generelle Lösung zu finden. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

Die drei Modelle, die in Abbildung 5.4 dargestellt sind, unterscheiden sich jeweils in der Zahl der Parameter, die für den Fit verwendet wurden. So kann der linke Fit durch eine zu geringe Anzahl an Parametern die Topologie der Trainingsdaten nicht wiedergeben. Man spricht in diesem Fall von einer Unteranpassung (engl. *underfitting*). Das rechte Modell hingegen besitzt zu viele Parameter, womit zwar die Daten perfekt dargestellt werden, jedoch die zugrundeliegende Funktion offensichtlich nicht korrekt erfasst wird. Lediglich der mittlere Fit ist in der Lage, ein verallgemeinerndes Modell wiederzugeben. Es zeigt sich jedoch auch, dass viele Parameter zwecks eines sehr guten Fits wünschenswert sind.

Um das Overfitting abzuschätzen, wird der Datensatz in Trainingsdaten und Testdaten unterteilt. Erstgenannte machen 85 % der Gesamtmenge an Datenpunkten aus und werden dazu verwendet, das künstliche neuronale Netz zu trainieren. Wichtig ist, dass die Trainingsdaten zufällig ausgewählt werden, um die allgemeine Topologie gut zu repräsentieren. Nach dem Training

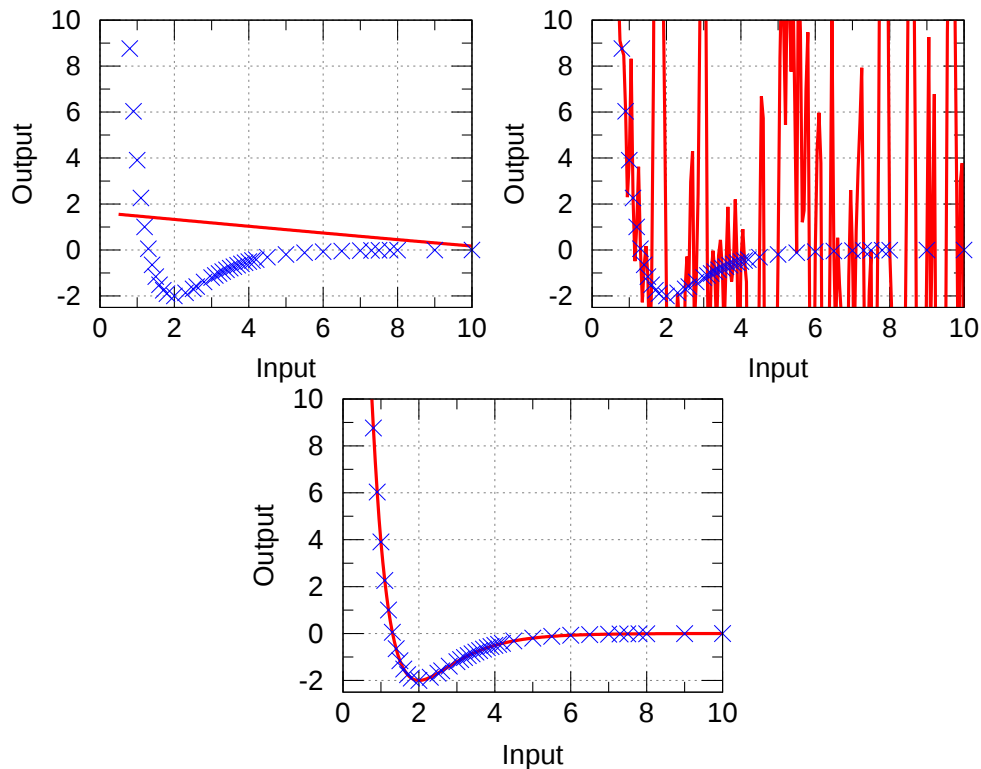


Abbildung 5.4.: Visualisierung der Überanpassung anhand eines Morsepotenzials. Das obere, linke Modell verwendet nur wenige und das obere, rechte Modell sehr viele Parameter. Lediglich die Vorhersage (in rot) des unteren Modells kann die Datenpunkte (in blau) korrekt wiedergeben.

werden mit den Testdaten und dem trainierten Netz die zugehörigen Y^{pred} -Werte sowie der Fehler zu den tatsächlichen Werten bestimmt. Weicht dieser Testfehler stark vom Trainingsfehler ab, so liegt die Vermutung nahe, dass sich das Modell zu stark an die Trainingsdaten angepasst hat. Als finales Netz wurde am Ende jenes ausgewählt, bei dem der Testfehler minimal ist.

Eine Möglichkeit um diesem Problem zu begegnen, ist die Dropoutmethode [120]. Hierbei wird mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit, genannt Dropout-Rate p , ein Neuron deaktiviert, d. h. das Gewicht während einer Trainingsepoche nicht aktualisiert. Für die Dropout-Rate p gilt, dass $p \in [0, 1]$ ist. Ein Wert von $p = 0$ ist analog zu einem normalen Trainingsprozess ohne Dropout und ein Wert von $p = 1$ heißt, dass nie ein Gewicht aktualisiert wird, was wiederum keinem Training entspricht. Der Grundgedanke hinter dieser Methode ist, dass das Netz in jeder Trainingsepoche eine andere Topologie zeigt und deshalb gezwungen ist, sich neu an das Problem anzupassen⁶. Es

⁶Wie so häufig gibt es auch hier ein biologisches Analogon, welches gemeinhin als *Vergessen, um etwas Neues zu lernen* umschrieben und biologisch als wichtiger Prozess angesehen wird [121, 122].

konnte gezeigt werden, dass diese Methode in der Lage ist, die Genauigkeit von ANN auf diversen Benchmarktests zu erhöhen [123]. Eine Darstellung der Dropoutmethode ist in Abbildung 5.5 zu finden.

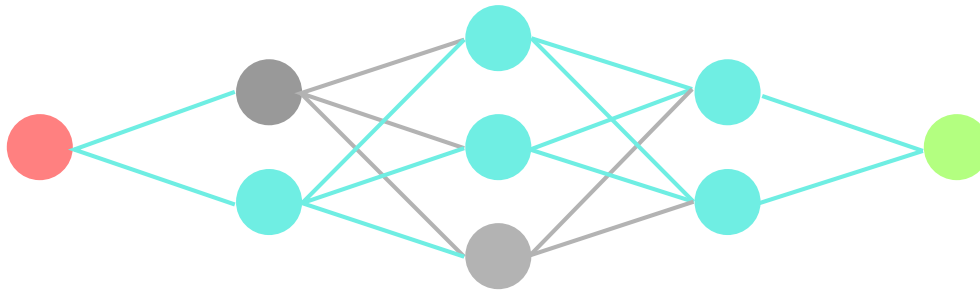


Abbildung 5.5.: Darstellung von Dropout. Die Perzeptrenen in grau sind, ebenso wie die davon abgehenden Verbindungen, deaktiviert, sodass keine Gewichtsanpassung stattfindet. Die Neuronen sind analog zu Abbildung 5.1 markiert.

Ein weiteres Verfahren, um Überanpassung zu vermeiden und die Qualität eines Modells zu beurteilen, ist die Kreuzvalidierung. Hierbei werden die Daten zunächst zufällig gemischt und dann in N Blöcke unterteilt. Eine konzeptionelle Darstellung des Kreuzvalidierungsverfahrens ist in Abbildung 5.6 zu finden. In diesem Fall wird der Gesamtdatensatz in $N = 5$ Blöcke unterteilt. Es wird nun ein künstliches neuronales Netzwerk N -mal auf diesen Datensatz trainiert, wobei mit jedem Durchlauf der Testdatensatz wechselt. Am Ende des letzten Trainingslaufes können dann aus allen Durchläufen statistische Aussagen über die Güte des Netzes getroffen werden. Die Motivation dieses Verfahrens liegt darin, dass eine ungünstige Verteilung der Trainings- oder Testdaten großen Einfluss auf das neuronale Netz haben kann. Deshalb werden die Trainingsdaten in jedem Trainingslauf variiert, sodass jeder Datenpunkt einmal im Testsatz vorkam. Ein Nachteil dieser Methode ist natürlich, dass der rechnerische Aufwand um den Faktor N steigt.

5.1.1.6 Residual Networks

Eine besondere Klasse von künstlichen neuronalen Netzen stellen die sogenannten Residual Networks dar. Diese neuartige Architektur wurde zuerst in einem Netz mit dem Namen *ResNet* verwendet [124, 125].

Um einen möglichst genauen Fit zu erhalten, wird dem ANN gerne mehr Flexibilität in Form von mehr Schichten und Neuronen gegeben. Dies führt jedoch zu dem Problem, dass während der Backpropagation der Gradient

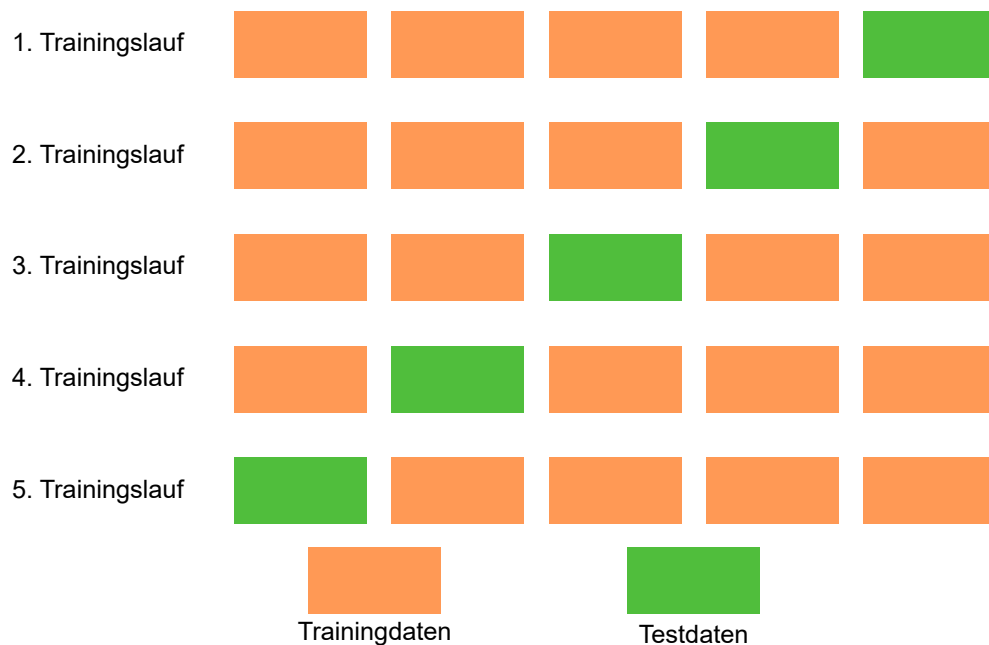


Abbildung 5.6.: Konzeptionelle Darstellung des Kreuzvalidierungsverfahrens. In diesem Fall wurde der Gesamtdatensatz in $N = 5$ Blöcke unterteilt

der Fehlerfunktion durch wiederholte Multiplikation extrem klein wird und, je nach Zahlengenauigkeit, mit einem numerischen Rauschen belegt sein kann. Dieses Problem ist als verschwindender Gradient (engl. *vanishing gradient*) bekannt und führt dazu, dass künstliche neuronale Netze mit einer großen Anzahl an Schichten schlechtere Ergebnisse als kleinere Netze liefern.

Eine Lösung für dieses Problem ist die Einführung von sogenannten Abkürzungen (engl. *residual connections*), welche nicht nur eine Schicht mit der darauffolgenden verbindet, sondern ebenso mit weiter entfernten Schichten. Dieser Vorgang ist in Abbildung 5.7 visualisiert. Eine solche Art an Verbindung konnte auch in der Großhirnrinde gefunden werden [126], was die biologische Motivation für diese Art von Netzwerken ist.

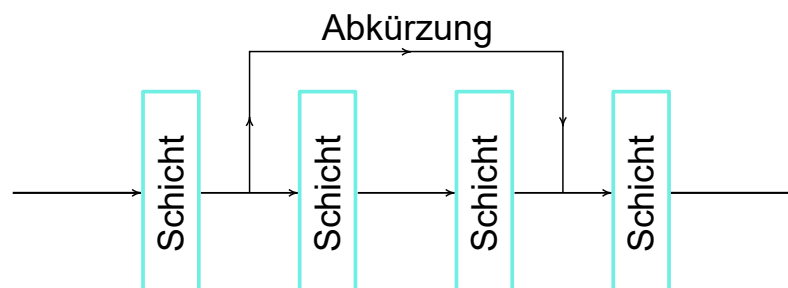


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung eines Residual Networks. Die dargestellte Einheit wird als Block bezeichnet.

Durch die neuen Verbindungen können Informationen vom Anfang des Netzes über das gesamte Netzwerk verteilt werden. Die jeweiligen Gewichte werden bei ResNets stets addiert. Auch wenn diese Art von Netz zunächst für Bilderkennung, und damit einer anderen Art von MLP, den sogenannten Convolutional Layern, entwickelt wurde, konnten Martinez *et al.* zeigen, dass auch die hier verwendeten Schichten von den residual connections profitieren [127]. Eine Erweiterung eines solchen ResNets stellen die sogenannten *DenseNets* dar [128]. Diese unterscheiden sich von einem residual network dahingehend, dass das Netz in Blöcke unterteilt ist, wobei nur jeder Block und nicht mehr jede Schicht, mit allen seinen Vorgängern verbunden ist. Diese „Dichte“ an Verbindung ist hier namensgebend für diese Art von ANN. Die Visualisierung eines solchen Blocks erfolgt an gegebener Stelle. Damit verbunden ist jedoch ein starker Anstieg an zu trainierenden Parametern.

5.1.1.7 Technische Details

Alle verwendeten künstlichen neuronalen Netze wurden mit dem PyTorch Programmpaket in der Version 1.0.0 implementiert [129, 130]. PyTorch erlaubt das Training von neuronalen Netzen auf der GPU (graphic processor unit), was insbesondere für deep learning Anwendungen enorme Geschwindigkeitsgewinne mit sich bringt. So wird im Vergleich zwischen dem Training auf einer CPU und GPU davon berichtet, dass letztere das Modell um den Faktor 40-50 schneller trainieren kann [131]. Tatsächlich konnten Geschwindigkeitsgewinne um den Faktor 18-37 beobachtet werden. Da der Trainingsprozess eines Netzes mitunter, abhängig von dessen Architektur, sehr langwierig sein kann und die Anzahl an Netzen zum Validieren bei der Menge an Hyperparametern sehr hoch ist, hat sich das Training auf der GPU als besonders effektiv herausgestellt.

Des Weiteren ist es notwendig, die Inputdaten in eine Form zu transformieren, welche das ANN am effektivsten verarbeiten kann. Hier hat sich folgende Transformation des Inputs bewährt [132]

$$Z_{\text{trans}} = \frac{1 - \exp\left(-\gamma \cdot \frac{Z - Z_{\text{eq}}}{Z_{\text{eq}}}\right)}{\gamma} \quad (50)$$

$$\vartheta_{\text{trans}} = 2 \cdot \frac{\vartheta - \vartheta_{\min}}{\vartheta_{\max} - \vartheta_{\min}} - 1 \quad (51)$$

$$Y_{\text{trans}} = 2 \cdot \frac{Y - Y_{\min}}{Y_{\max} - Y_{\min}} - 1 \quad (52)$$

Die beiden letzten Transformationen 51 und 52 bedeuten jeweils die Skalierung der Werte, so dass gilt $Y_{\text{trans}} \in [-1, 1]$ und $\vartheta_{\text{trans}} \in [-1, 1]$. Eine Skalierung der Energie hat sich als ineffizient herausgestellt.

Schaut man sich die Verteilung der Datenpunkte an, so fällt auf, dass viele im repulsiven Bereich mit teilweise extrem hohen Energien liegen. Dies ist vor allem bei niedrigen Z-Werten zu beobachten. Ein künstliches neuronales Netzwerk, welches die Topologie der Fläche ohne physikalischen Hintergrund darzustellen versucht, wird an dieser Stelle nicht dazu in der Lage sein, diese Punkte vernünftig darzustellen. Da diese Punkte auch für die nachfolgenden quantendynamischen Studien irrelevant sind, wurden diese zuvor aus dem Datensatz entfernt. Dies bedeutet, dass alle Punkte, deren Wechselwirkungsenergie höher als 5 eV liegt, nicht mehr für den Fit der Grundzustandspotenzialfläche verwendet wurden. Selbiges gilt für Punkte mit einer Interaktionsenergie von mehr als 13 eV im Ladungstransferzustand.

In Gleichung 49 wurde die Lernrate η eingeführt, welche steuert, wie stark die Gewichte und der Bias während einer Trainingsepoche variiert werden. Hierfür wurde der Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno Algorithmus [133] mit begrenztem Speicher (engl. *Limited memory BFGS*, L-BFGS) und einer initialen Lernrate von $\eta = 0.1$ verwendet. Die Implementierung dieses Solvers erfolgte in Anlehnung an [134]. Es handelt sich hierbei um ein Verfahren zweiter Ordnung. Die Lernratenanpassung wurde adaptiv dahingehend implementiert, dass bei Verbesserung des Trainingsfehlers in 20 aufeinanderfolgenden Epochen, die Lernrate um den Faktor 1.1 erhöht wird. Ebenso erfolgt eine Verringerung um den Faktor 1.1, bei 20 aufeinanderfolgenden Epochen ohne Verbesserung des Trainingsfehlers. Ansonsten bleibt die Lernrate unberührt. Dieser Prozess sorgt in der Praxis nicht nur für eine schnellere Konvergenz, sondern umgeht auch zu einem gewissen Maße das Problem des konstanten Gradienten der MAE Fehlerfunktion.

Abschließend sei noch erwähnt, dass das neuronale Netz für 2000 Epochen trainiert wurde. In jeder Epoche wurde sowohl der Trainingsfehler als auch der Testfehler bestimmt und am Ende das Netz ausgegeben, welches den geringsten Testfehler aufzeigt, also das Netz, welches die Topologie der Potenzialflächen am besten verallgemeinert hat. Um übermäßiges Training zu vermeiden und dadurch Rechenzeit zu sparen, wurde der Trainingsprozess abgebrochen, sobald für 150 Epochen sich weder Trainingsfehler noch Testfehler verringert hat. Dieses Verfahren ist auch als *early stopping* bekannt. Trotz der vielen Kontrollmechanismen sei an dieser Stelle angemerkt, dass es sehr wichtig ist, sich die Topologie des Fits zu visualisieren, um unphysikalische Verläufe wie Sprünge oder ein Abknicken an den Rändern, welche quantendynamische Studien beeinflussen würden, zu umgehen.

5.1.2 Evolutionäre Algorithmen

5.1.2.1 Einführung und biologische Motivation

Evolutionäre Algorithmen dienen dazu, das globale Minimum, oder ein Wert nahe diesem, eines hochdimensionalen Parameterraumes zu finden. Auch dieses Verfahren aus dem Gebiet der künstlichen Intelligenz ist biologisch motiviert. Man hat festgestellt, dass die Evolution von Lebewesen ein natürlicher Optimierungsprozess ist und die heutigen Individuen das Resultat dieses zum Teil über Millionen von Jahren andauernden Prozesses sind [135]. So wird beispielsweise menschliches Erbgut über die DNA repräsentiert, welche sich durch Kreuzungen mit Partnern und Mutationen verändern kann beziehungsweise optimiert wird. Die Idee hinter evolutionären Algorithmen ist es nun, die Menge der Parameter eines Problems künstlich mit den Mechanismen aus der Biologie zu evolvieren. Hierfür werden diese über genetische Operatoren variiert.

Der allgemeine Prozess besteht darin, dass eine Population (*Eltern*) erstellt wird und diese zu den Lösungen (*Kinder*) evolviert. Aus den besten Populationen werden dann die neuen *Eltern* erhalten⁷. Die Notation eines solchen Algorithmus wird als $(\mu + \lambda)$ angegeben. Dies bedeutet, dass aus μ Eltern

⁷Dieses Prinzip ist in der Biologie unter dem Namen *Survival of the fittest* bekannt und basiert auf der legendären Arbeit von Charles Darwin *On the Origin of Species* [136].

λ Kinder erstellt werden und aus den $\mu + \lambda$ Populationen wieder die besten neuen μ Eltern erhalten werden.

Da es sich bei evolutionären Algorithmen um stochastische Verfahren handelt, wird zwar zumeist nicht das globale Optimum für das jeweilige Problem gefunden, jedoch (hoffentlich) eine Lösung, die dem sehr nahe kommt. In dieser Arbeit wurden genetische Algorithmen verwendet, welche eine Unterklasse von evolutionären Algorithmen darstellen, um die Hyperparameter der ANNs anzupassen.

5.1.2.2 Genetische Algorithmen

Genetische Algorithmen (GA) zeichnen sich dadurch aus, dass der Parameterraum in eine binäre Problemrepräsentation umgewandelt wird. Dies sorgt zwar einerseits dafür, dass sie die biologische Motivation erhalten, da zum Beispiel das Erbgut innerhalb der DNA auch in den Nukleinsäuren codiert ist, andererseits jedoch eine Umwandlung der Parameter in die binäre Darstellung von Nöten ist. Eine solche Transformation ist als Genotyp-Phänotyp Mapping bekannt. Die ersten solcher Algorithmen wurden von John H. Holland in seiner Pionierarbeit entwickelt [137]. Ein umfangreicher Überblick über dieses Thema ist in Referenz [138] gegeben. Der allgemeine Ablauf eines genetischen Algorithmus ist in Algorithmus 1 dargestellt.

```
1  Initiiere zufällig Startpopulation  $P$ 
2  wiederhole
3      für alle  $k \in \{1, \dots, \lambda\}$                 // für alle Eltern
4      tue
5          1.)  $x_k \leftarrow \text{Kreuzung}(P)$           // Kreuzung der Eltern
6          2.)  $x_k \leftarrow \text{Mutation}(x_k)$         // Mutation der Kinder
7          3.) Genotyp-Phänotyp Mapping           // Über Bitstring
8          4.) Berechne Fitness
9      Ende
10      $P \leftarrow \mu$  beste aus  $P \cup x$            // Selektion
11 bis Endbedingung erreicht
```

Algorithmus 1 : Genetischer Algorithmus als Pseudoalgorithmus.

Zunächst ist die Frage des Genotyp-Phänotyp Mappings zu klären. Hierfür wurden die verschiedenen Populationen als Bitstrings repräsentiert, deren Aufbau in Abbildung 5.8 dargestellt ist.

#Neuronen Fehlerfunktion
[10 10 101 01 01]
#Layer Aktivierungs-
funktion Dropout

Abbildung 5.8.: Visualisiertes Genotyp-Phänotyp Mapping als Bitstring.

Die Hyperparameter der neuronalen Netze sind nach Abbildung 5.8 in einem Bitstring kodiert. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3.: Hyperparameter des neuronalen Netzwerks.

Schichten	Neuronen	Aktivierungsfunktion	Fehlerfunktion	Dropoutrate
2	32	ReLU	RMSE	0.00
3	64	RReLU	MAE	0.01
4	128	Leaky ReLU	LogCosh	0.05
5	256	SELU	Huber-MSE	0.10
		CELU		
		TanH		
		Sigmoid		
		Tanhshrink		

Die ersten beiden Zahlen des Bitstrings beziehen sich auf die Anzahl an Schichten. So sind zwei Schichten als [00...], drei Schichten als [01...], vier Schichten als [10...] und fünf Schichten als [11...] kodiert. Die anderen Hyperparameter ergeben sich dazu analog. Insgesamt ist der Bitstring elf Stellen lang, wodurch sich $2^{11} = 2048$ verschiedene Kombinationen ergeben.

5.1.2.3 Genetische Operatoren

Zur Optimierung der neuronalen Netze wurde ein $(2 + 2)$ -GA verwendet. Alle nachfolgenden Erklärungen beziehen sich deshalb nicht mehr auf den allgemeinen genetischen Algorithmus, sondern auf den konkreten $(2 + 2)$ -GA. Der Pseudocode von Algorithmus 1 beginnt mit der Generierung einer Startpopulation. Es handelt sich dabei um zwei zufällig ausgewählte Bitstrings.

Im nächsten Schritt folgt dann die Kreuzung, welche über den Rekombinationsoperator realisiert wurde [139]. Dabei werden die zwei Eltern an einer zufälligen Stelle gekreuzt und jeweils rekombiniert. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt.

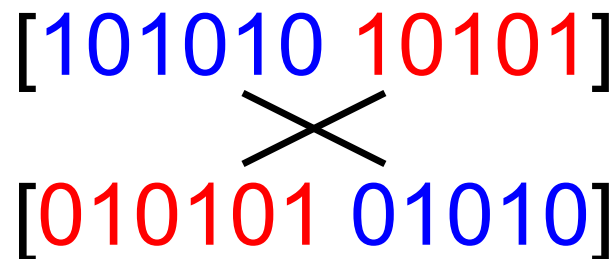


Abbildung 5.9.: Visualisierte Rekombination zweier Bitstrings. Die Rekombination erfolgt in diesem Beispiel zwar an Stelle sechs, diese Position wurde jedoch in jedem Schritt neu zufällig ausgewählt.

Die beiden Eltern sind jeweils in den eckigen Klammern dargestellt. Durch die Rekombination werden nun die beiden in blau gefärbten und die roten Teil-Bitstrings zu den neuen Lösungen rekombiniert. Die Motivation dieser Rekombination besteht darin, dass die jeweils besten Eigenschaften der Eltern an die Kinder weitergegeben werden und sich dementsprechend behaupten.

Nach der Kreuzung kommt es zur Mutation der neuen Lösungen. Hierzu wurde der Bitstring stellenweise durchgegangen und die einzelnen Bits mit jeweils einer gewissen Wahrscheinlichkeit, genannt Mutationsrate σ , gewechselt. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Wechsels ist natürlich von entscheidender Bedeutung. Als guter Startwert hat sich $\sigma = \frac{1}{N}$ mit N als Länge des Bitstrings herausgestellt. Während der Laufzeit des GA wurde die Mutationsrate allerdings über die Rechenbergsche 1/5-Erfolgsregel adaptiv angepasst [140]. Diese besagt, dass die Mutationsrate bei einer Verbesserung der Fitness in mehr als 1/5 der Fälle erhöht wird, bei exakt 1/5 Erfolgsrate konstant bleibt und bei weniger Erfolg verringert wird.

Im letzten, zeitbestimmenden Schritt werden neuronale Netze mit den neuen Hyperparametern trainiert. Über dessen Güte wird dann die jeweilige Fitness einer Population bestimmt und aus den besten $\mu + \lambda$ Populationen die neuen μ Eltern ausgewählt. Die Berechnung der Fitness erfolgt über einen Vergleich des Testfehlers. Als Endbedingung wurden 100 Iterationen ausgewählt. Da insgesamt in jeder Iteration zwei Populationen trainiert werden, gibt es insgesamt 200 Kombinationen aus denen letztendlich die beste ausgewählt wurde. Das Optimierungsproblem, aus 2048 Hyperparameterkombinationen

das globale Optimum zu finden, wird somit um rund 90% reduziert. Dieses Verfahren, die Hyperparameter eines neuronalen Netzes mittels eines genetischen Algorithmus zu optimieren, ist unter dem Namen *Neuroevolution* bekannt [141, 142].

5.2 Ergebnisse

Nachdem die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz erläutert wurden, werden jetzt die Resultate gezeigt und interpretiert. Dazu sollen zunächst die zweidimensionalen Potenzialflächen des Grundzustandes, welche in den Abbildungen 4.14, 4.16, 4.15, 4.17 abgebildet sind, sowie die Potenzialflächen des Ladungstransferzustandes, dargestellt in den Abbildungen 4.25, 4.27, 4.26, 4.28 durch ein künstliches neuronales Netzwerk gefittet werden. Die Optimierung der Hyperparameter eines neuronalen Netzes folgt häufig dem *trial and error* Prinzip. Um jedoch mit möglichst geringem Aufwand eine gute Kombination an Hyperparametern zu finden, wurde für jede Potenzialfläche ein zufälliges Ensemble an künstlichen neuronalen Netzen ausprobiert, welche über einen genetischen Algorithmus ausgewählt wurden. Die jeweils besten zehn Netze wurden im Anschluss daran einer Kreuzvalidierungsstudie unterzogen. Da die Kreuzvalidierung mit einem erhöhten Aufwand verbunden ist, werden nur die Netze dieser Prozedur unterzogen, die sich innerhalb des genetischen Algorithmus bewährt haben. Die allgemeine Struktur der verwendeten neuronalen Netzwerke ist in Abbildung 5.10 visualisiert.

Die Architektur der Netze verläuft so, dass nur die Schichten, welche über ein minimales ANN hinausgehen, gezählt werden. Folglich wird die letzte Schicht nicht in die Zählung der Schichten inkludiert. Dieser Zähler wird jeweils inkrementiert, um den Einfluss der Schichtanzahl auf die Fitgenauigkeit zu studieren. Außerdem sind die Neuronen so in den Schichten verteilt, dass sie jeweils mit einem Faktor multipliziert werden, der mit ansteigender Schichtanzahl zunächst um 1 inkrementiert wird. Das Maximum an Neuronen soll sich dann möglichst in der Mitte der Schichten befinden, von wo an der Faktor um 1 dekrementiert wird. Die Anzahl an zu trainierenden Parametern N_P für diese Netze ergibt sich über

$$N_P = N_{\text{Neuronen, gesamt}} + N_{\text{Bias}} \quad (53)$$

mit

$$N_{\text{Neuronen, gesamt}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{Schichten}}} N_{\text{Neuronen, } i-1} \cdot N_{\text{Neuronen, } i} \quad (54)$$

sowie $N_{\text{Neuronen}, 0}$ als Dimensionalität der Trainingsdaten und

$$N_{\text{Bias}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{Schichten}}} N_{\text{Neuronen}, i} \quad (55)$$

Somit erstreckt sich der Bereich der Anzahl an zu optimierenden Parametern von 8480 für die Kombination von zwei Schichten und 32 Neuronen bis hin zu 2626304 Parametern für fünf Schichten und 256 Neuronen.

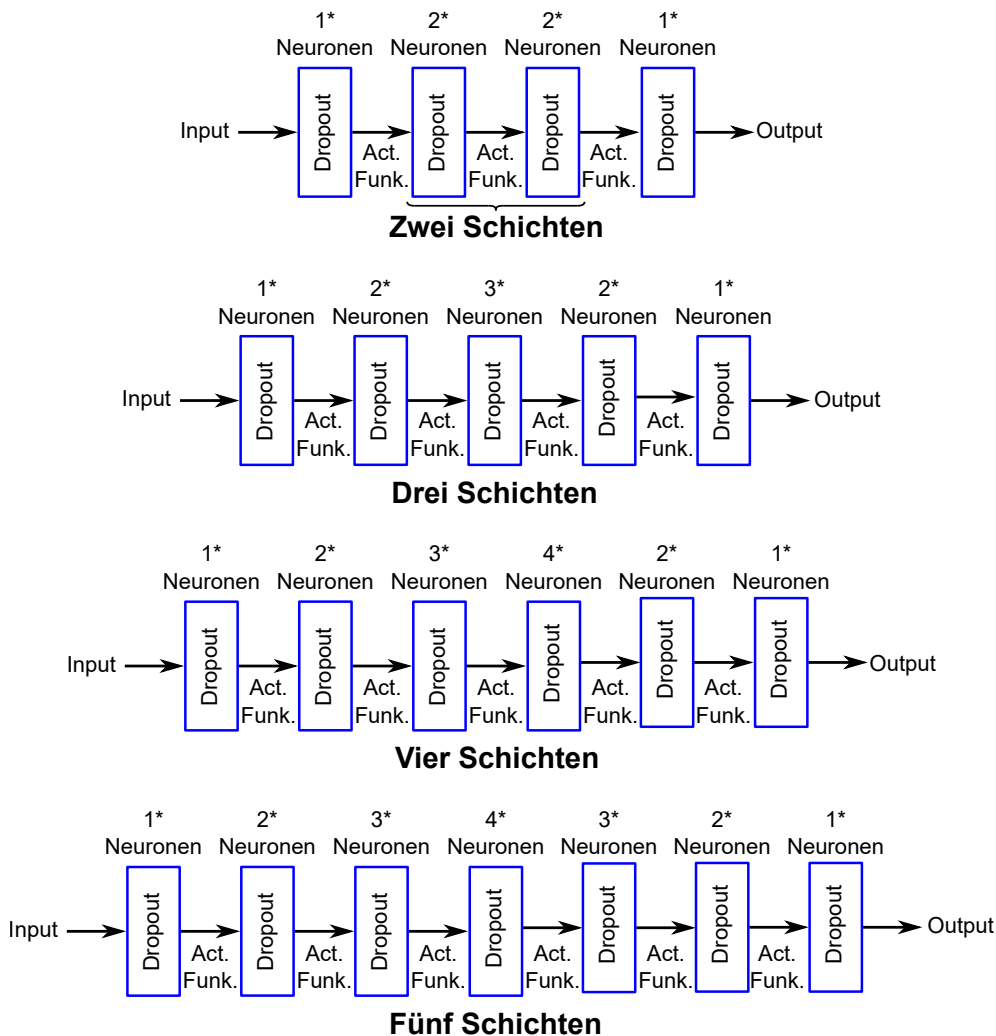


Abbildung 5.10.: Architekturen der verwendeten künstlichen neuronalen Netzwerke. Die Anzahl an Schichten wurde ohne die erste und letzte Lage ermittelt, wie beim Netzwerk mit zwei Schichten angedeutet ist.

In den Tabellen 5.4 und 5.5 sind jeweils die besten zehn Hyperparameterkombinationen, sortiert nach dem Testfehler, für die jeweiligen PES aufgelistet. Der Trainings- und Testfehler ergibt sich jeweils als Summe aus MAE und RMSE auf die jeweiligen Datensätze und ist damit für geringe Werte besser. Da sich herausgestellt hat, dass der Fit des Ladungstransferzustandes

etwas ungenauer ist als der des Grundzustandes, wurde eine Genauigkeit des Fits von < 0.020 eV für den Grundzustand und < 0.035 eV für den Ladungstransferzustand angepeilt.

Bereits die Ergebnisse des genetischen Algorithmus sind wenig überzeugend. So sind lediglich fünf Hyperparameterkombinationen innerhalb der angestrebten Genauigkeit und für die 2D-GS-DCD, 2D-CT-DCD und 2D-CT-DCD-BSSE PES sogar gar keine. Problematisch zeigt sich neben einem stets zu hohen Testfehler auch, dass der Trainingsfehler nicht nur zu hoch, sondern teilweise höher als der Testfehler liegt. Vor allem im Ladungstransferzustand der 2D-DCD-CAS(4,3)-BSSE PES ist dieses zu erkennen.

Auch sind allgemeine Aussagen für eine gute Struktur der Netze schwierig abzuleiten, obwohl die Topologien innerhalb der GS PES und CT PES sehr ähnlich anmuten. Es lässt sich vermuten, dass geringe Dropout-raten bevorzugt erscheinen, jedoch gibt es auch hier mit der 2D-CT-DCD-CAS(4,3)-BSSE PES Abweichungen. Bezüglich der Aktivierungsfunktionen gibt es zwar innerhalb einer PES zum Teil Gemeinsamkeiten, wie sich bei der 2D-CT-CAS(4,3) PES mit den dominierenden Funktionen CELU und TanH zeigt, allerdings ist dieses auch keine Gesetzmäßigkeit, die sich für alle PES erkennen lässt, wie die 2D-CT-CAS(4,3)-BSSE PES mit fünf unterschiedlichen Aktivierungsfunktionen zeigt. Auch bezüglich der Anzahl an Schichten und Neuronen kann keine Gemeinsamkeit erkannt werden. Bei diesen Studien ist erkennbar, wie anspruchsvoll es sein kann, ein künstliches neuronales Netz mit entsprechender Güte zu erstellen. Außerdem demonstriert dieses Verhalten, wie hilfreich zwar Genetischen Algorithmen sein können, wenn keine allgemeine Gültigkeit abgeleitet werden kann, jedoch auch, dass diese Algorithmen nicht immer zum Erfolg führen.

Um zu untersuchen, ob der bisher schlechte Fit lediglich an einer ungünstigen Verteilung der Trainings- und Testdaten liegt, wurde mit den präsentierten Netzen eine Kreuzvalidierungsstudie durchgeführt. Die Ergebnisse der zwei Netze mit den geringsten Trainings- und Testfehlern für den Grundzustand und für den Ladungstransferzustand sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Anzahl an Trainingsdaten ist in diesen Studien geringer, da der Datensatz in $N = 5$ Teile gespaltet wurde und deshalb je 20 % der Daten als Testdaten verwendet wurden. Dies ist der Grund, warum der Testfehler im Allgemei-

Tabelle 5.4.: Ergebnisse des genetischen Algorithmus für die 2D-CAS(4,3) PES sowie der BSSE-Korrektur dieser PES.

Schichten	Neuronen	Aktivierungsfunktion	Fehlerfunktion	Dropout-rate	Trainingsfehler / eV	Testfehler / eV
Grundzustand – CAS(4,3)						
3	128	SELU	MSE	0.00	0.00230	0.03057
4	256	RReLU	MSE	0.00	0.02891	0.03034
3	64	SELU	MSE	0.00	0.00200	0.03032
4	32	RReLU	MAE	0.00	0.04080	0.02810
5	128	SELU	Log-Cosh	0.00	0.00242	0.02707
2	128	RReLU	MSE	0.05	0.03908	0.02695
5	128	SELU	MSE	0.00	0.00219	0.02260
2	128	RReLU	MAE	0.00	0.02454	0.02162
3	256	RReLU	MSE	0.00	0.01827	0.02086
3	256	SELU	MSE	0.00	0.00267	0.01620
Ladungstransferzustand – CAS(4,3)						
4	64	CELU	Huber-MSE	0.00	0.05329	0.05430
3	32	CELU	MSE	0.01	0.09003	0.05312
3	64	CELU	MAE	0.00	0.12266	0.05084
4	32	CELU	MSE	0.01	0.07251	0.04499
4	32	CELU	MAE	0.00	0.07309	0.04271
5	32	CELU	Log-Cosh	0.00	0.05095	0.04067
4	128	TanH	Huber-MSE	0.00	0.05268	0.03940
4	32	TanH	MSE	0.00	0.00125	0.03876
5	64	CELU	MSE	0.01	0.09400	0.03854
4	32	TanH	Huber-MSE	0.00	0.01086	0.02324
Grundzustand – CAS(4,3) BSSE-korrigiert						
2	128	Leaky ReLU	Log-Cosh	0.01	0.03606	0.03283
3	128	Leaky ReLU	MSE	0.00	0.00355	0.03207
4	128	ReLU	Huber-MSE	0.01	0.04561	0.03144
3	256	RReLU	MSE	0.01	0.02784	0.02984
2	128	Leaky ReLU	Huber-MSE	0.01	0.03743	0.02796
5	128	Leaky ReLU	MAE	0.00	0.01197	0.02716
2	128	CELU	MAE	0.01	0.02961	0.02689
4	128	Leaky ReLU	MAE	0.01	0.03661	0.02641
3	128	Leaky ReLU	MSE	0.01	0.02180	0.02477
2	128	ReLU	MAE	0.01	0.04216	0.01698
Ladungstransferzustand – CAS(4,3) BSSE-korrigiert						
3	64	Tanhshrink	MSE	0.00	0.06410	0.05716
3	32	Tanhshrink	MSE	0.00	0.07006	0.05671
4	32	Leaky ReLU	MAE	0.00	0.04608	0.05668
4	256	RReLU	MSE	0.00	0.06189	0.05667
2	256	Leaky ReLU	MAE	0.00	0.04466	0.05385
4	64	SELU	MSE	0.00	0.03186	0.04809
5	64	CELU	MAE	0.00	0.08871	0.04521
4	64	Leaky ReLU	MSE	0.00	0.03748	0.03619
2	64	Tanhshrink	MAE	0.00	0.05929	0.03538
4	64	RReLU	MSE	0.00	0.05487	0.02821

Tabelle 5.5.: Ergebnisse des genetischen Algorithmus für die 2D-DCD-CAS(4,3) PES sowie der BSSE-Korrektur dieser PES.

Schich- ten	Neuro- nen	Aktivierungs- funktion	Fehler- funktion	Dropout- rate	Trainings- fehler / eV	Test- fehler / eV
Grundzustand – DCD						
5	64	TanH	MSE	0.00	0.01071	0.04599
5	256	ReLU	MAE	0.01	0.02347	0.04595
4	32	SELU	MSE	0.01	0.03996	0.04440
5	64	ReLU	MAE	0.01	0.06211	0.04272
5	256	CELU	MSE	0.01	0.05256	0.03968
5	64	SELU	MSE	0.00	0.00000	0.03815
3	256	SELU	MAE	0.01	0.01618	0.03565
5	256	TanH	MSE	0.00	0.00374	0.03365
5	256	SELU	MAE	0.01	0.02724	0.03063
4	64	SELU	MSE	0.01	0.03781	0.02666
Ladungstransferzustand – DCD						
5	256	RReLU	MAE	0.00	0.09578	0.14735
3	64	RReLU	MSE	0.00	0.18095	0.14644
3	64	Sigmoid	MSE	0.00	0.02376	0.14429
3	32	Sigmoid	MSE	0.00	0.08926	0.14217
2	256	Tanhshrink	MSE	0.01	0.24333	0.14216
3	256	RReLU	MAE	0.01	0.16673	0.13507
3	256	RReLU	MAE	0.10	0.24762	0.11702
3	128	RReLU	MSE	0.00	0.32122	0.10070
3	256	Leaky ReLU	MSE	0.00	0.09799	0.08356
2	128	Sigmoid	MSE	0.00	0.09898	0.07376
Grundzustand – DCD BSSE-korrigiert						
5	128	CELU	MSE	0.00	0.02067	0.03934
4	256	ReLU	Huber-MSE	0.01	0.02637	0.03640
4	128	CELU	MAE	0.01	0.04465	0.03625
5	256	ReLU	MAE	0.01	0.02174	0.02977
4	128	CELU	MSE	0.01	0.03275	0.02931
2	256	CELU	Huber-MSE	0.01	0.02368	0.02787
4	128	CELU	Log-Cosh	0.00	0.00249	0.02642
4	128	ReLU	Huber-MSE	0.00	0.00528	0.02634
4	128	CELU	Huber-MSE	0.00	0.00735	0.02227
4	256	CELU	MAE	0.01	0.01307	0.01767
Ladungstransferzustand – DCD BSSE-korrigiert						
2	64	CELU	Log-Cosh	0.10	0.33706	0.14677
4	128	Leaky ReLU	Log-Cosh	0.00	0.07141	0.13548
3	64	ReLU	Huber-MSE	0.10	0.26152	0.13447
2	64	ReLU	Log-Cosh	0.10	0.32100	0.13229
4	256	RReLU	MSE	0.01	0.19556	0.11725
2	256	CELU	Huber-MSE	0.01	0.14413	0.11651
4	256	RReLU	MAE	0.01	0.23680	0.11234
2	256	Leaky ReLU	Log-Cosh	0.00	0.07366	0.08807
4	256	ReLU	Log-Cosh	0.01	0.21990	0.08264
2	256	RReLU	MSE	0.01	0.24092	0.05770

nen ansteigt und die Ergebnisse nicht streng mit denen des genetischen Algorithmus vergleichbar sind.

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der Kreuzvalidierungsstudie der 2D PES des Grundzustandes und Ladungstransferzustandes. Das neuronale Netz ist über die Kombination Fehlerfunktion/Aktivierungsfunktion/Neuronen/Schichten/Dropout kodiert. Dargestellt ist der mittlere Fehler der Kreuzvalidierung sowie die Standardabweichung.

PES	Neuronales Netz	Trainingsdaten / meV		Testdaten / meV	
		RMSE	MAE	RMSE	MAE
Grundzustand					
CAS(4,3)	MSE/SELU/ 128/3/0.00	2.9 ± 3.3	1.6 ± 2.3	40.8 ± 13.5	24.0 ± 6.5
	Log-Cosh/SELU/ 128/5/0.00	4.2 ± 3.6	2.5 ± 3.0	37.8 ± 14.5	22.2 ± 7.0
CAS(4,3)- BSSE	MAE/Leaky ReLU/ 128/5/0.00	19.5 ± 10.1	9.0 ± 5.7	52.0 ± 17.2	28.3 ± 9.5
	MAE/ReLU/ 128/2/0.01	24.6 ± 4.8	14.2 ± 3.0	51.3 ± 18.5	24.0 ± 8.2
DCD	MAE/SELU/ 256/3/0.01	15.8 ± 5.7	8.7 ± 2.5	105.3 ± 60.6	45.9 ± 24.4
	MSE/SELU/ 64/5/0.00	27.9 ± 39.1	18.8 ± 25.0	98.7 ± 23.2	53.7 ± 13.5
DCD- BSSE	MSE-Huber/CELU/ 128/4/0.00	4.8 ± 7.0	3.5 ± 5.6	57.2 ± 31.7	30.2 ± 12.8
	MSE-Huber/ReLU/ 128/4/0.00	2.5 ± 2.0	1.4 ± 1.1	67.6 ± 16.8	35.7 ± 4.3
Ladungstransferzustand					
CAS(4,3)	MAE/CELU/ 64/4/0.00	65.9 ± 11.2	25.0 ± 8.3	71.3 ± 34.4	33.5 ± 13.5
	MSE-Huber/tanh/ 128/5/0.00	36.5 ± 4.4	21.3 ± 2.6	61.9 ± 33.3	34.9 ± 15.9
CAS(4,3)- BSSE	MAE/Leaky ReLU/ 256/2/0.00	38.0 ± 12.0	12.6 ± 7.0	86.3 ± 32.6	43.9 ± 22.8
	MSE/RReLU/ 64/4/0.00	43.3 ± 8.0	23.9 ± 4.2	57.8 ± 30.1	31.7 ± 12.0
DCD	MSE/Leaky ReLU/ 256/3/0.00	11.5 ± 19.1	6.7 ± 11.3	136.4 ± 31.6	78.7 ± 18.8
	MSE/Sigmoid/ 32/3/0.00	70.1 ± 26.6	44.8 ± 18.3	136.2 ± 20.2	77.8 ± 11.8
DCD- BSSE	Log-Cosh/Leaky ReLU/ 256/2/0.00	34.5 ± 23.1	18.6 ± 16.3	138.8 ± 89.5	68.8 ± 31.9
	MSE-Huber/CELU/ 256/2/0.01	102.3 ± 21.4	64.8 ± 17.5	171.9 ± 56.2	94.6 ± 19.2

Auch diese Studie zeigt keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Vor allem der Ladungstransferzustand zeigt große Probleme, mit entsprechender Güte angepasst zu werden. Der geringste Fehler im RMSE für die Anpassung beträgt 11.5 ± 19.1 meV für die CT-DCD PES, allerdings ist dieser Fit mit einem Fehler von 136.4 ± 31.6 meV auf den Testdatensatz nicht akzeptabel. Allgemein ist der RMSE und MAE der Testdaten deutlich zu hoch und unterliegt

großen Standardabweichungen. Dies äußert sich bei der CT-CAS(4,3)-BSSE PES, welche noch den geringsten RMSE aufweist, mit 57.8 ± 30.1 meV und steigt bis zu 171.9 ± 56.2 meV für die CT-DCD-BSSE PES an. Da die Standardabweichungen allerdings nicht für jedes Netz so hoch sind, kann davon ausgegangen werden, dass eine ungünstige Verteilung der Trainings- und Testdaten nicht die Ursache für den schlechten Fit darstellt, sondern das Problem eher in der dünnen Datenlage zu suchen ist.

Etwas bessere Ergebnisse werden zumindest für den Grundzustand erzielt. So sind Abweichungen im RMSE von 2.5 ± 2.0 meV für die GS-DCD-BSSE PES für die Trainingsdaten vergleichsweise gut. Jedoch steigt die Abweichung auf maximal 27.9 ± 39.1 meV für die GS-DCD PES an und ist damit, auch wegen der hohen Standardabweichung, nicht akzeptabel. Ähnlich zum Ladungstransferzustand ist in fast allen Fällen auch hier der Fehler auf den Testdatensatz mit über 50 meV zu hoch. Lediglich die CAS(4,3) PES erreicht mit 37.8 ± 14.5 meV RMSE auf den Testdaten einen akzeptablen Fit. Da die Standardabweichungen jedoch auch hier stark streuen, ist nicht zu vermuten, dass eine ungünstige Verteilung der Daten vorliegt.

Um einen akzeptablen Fit zu erhalten, wurde deshalb auf eine zunächst ungewöhnlich anmutende Strategie zurückgegriffen. Es ist zwar gute Praxis, den Gesamtdatensatz in einen Trainingsdatensatz und Testdatensatz zu trennen, um die Fähigkeit des Netzes zur Verallgemeinerung der Trainingsdaten zu überprüfen, da innerhalb der Dynamikstudien jedoch stets nur eine bestimmte Anzahl an Punkten Verwendung findet und diese auch visuell auf ihre Güte hin überprüft werden kann, ist es möglich, das Netz ohne Testdatensatz zu trainieren. Da der Fehler stark sinkt, kann der Fit schnell einer Überanpassung unterliegen, was sich durch Sprünge oder welliges Verhalten in den interpolierten Daten widerspiegelt. Es sei bei dieser Strategie deshalb auch darauf hingewiesen, dass die manuelle Überprüfung für jede neue Kombination an Gitterpunkten innerhalb der Dynamik nochmals durchgeführt werden muss. Da in ϑ jedoch nur wenige Punkte verwendet werden, ist dieser Aufwand in zwei Dimensionen noch vertretbar. Die Erweiterung um eine Dimension durch Inklusion von Y macht dieses Verfahren jedoch nicht mehr praktikabel. Der enorme Vorteil dieser Methode hingegen ist, dass der Trainingsfehler rapide absinkt (ein Testfehler existiert natürlich nicht mehr) und das Netzwerk kaum Feineinstellung bedarf, da bereits erste Versuche, in welchen die besten Kombinationen aus dem Genetischen Algorithmus verwendet wurden,

zu exzellenten Ergebnissen führten. Die entsprechenden besten Resultate sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Tabelle 5.7.: Ergebnisse des Trainings ohne Testdaten der 2D PES. Das neuronale Netz ist über die Kombination Fehlerfunktion/Aktivierungsfunktion/Neuronen/Schichten/Dropout kodiert. R^2 ist auf die sechste Nachkommastelle gerundet.

PES	Neuronales Netz	Trainingsdaten		R ²
		RMSE / meV	MAE / meV	
Grundzustand				
CAS(4,3)	MSE/SELU 128/5/0.00	0.11	0.054	1.000000
CAS(4,3)-BSSE	MSE/Leaky ReLU 128/3/0.00	0.02	0.008	1.000000
DCD	MSE/SELU 64/5/0.00	0.08	0.02	1.000000
DCD-BSSE	MSE/CELU 128/5/0.00	0.30	0.025	0.999999
Ladungstransferzustand				
CAS(4,3)	Log-Cosh/CELU 32/4/0.00	1.67	1.18	0.999999
CAS(4,3)-BSSE	MSE/Leaky ReLU 64/4/0.00	0.11	0.021	1.000000
DCD	MSE/Sigmoid 32/3/0.00	0.22	0.09	1.000000
DCD-BSSE	Log-Cosh/Leaky ReLU 128/4/0.00	0.24	0.12	1.000000

Diese gezeigten Ergebnisse sind allesamt eindeutig besser als die vorangegangenen, liegen deutlich unter der geforderten Genauigkeit und sind manuell auf ihre Güte überprüft worden. Die Überprüfung fand im Zuge der später vorgestellten dynamischen Studien statt.

Nachdem ein geeigneter Fit für die zweidimensionalen Potenzialhyperflächen gefunden werden konnte, wurden auch die dreidimensionalen PES für den Grund- und Ladungstransferzustand hinsichtlich eines geeigneten Fits untersucht. Das Vorgehen unterscheidet sich hierbei nicht von den 2D PES. Zunächst wurde über den genetischen Algorithmus für beide Flächen eine geeignete Hyperparameterkombination gesucht. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 dargestellt. Die jeweils zehn besten Resultate wurden im Anschluss in einer Kreuzvalidierungsstudie genauer analysiert und anschließend der beste Fit für die Dynamikstudien ausgewählt.

Tabelle 5.8.: Ergebnisse des genetischen Algorithmus der 3D PES.

Schichten	Neuronen	Aktivierungsfunktion	Fehlerfunktion	Dropout-rate	Trainingsfehler / eV	Testfehler / eV
Grundzustand						
3	32	CELU	Huber-MSE	0.00	0.00710	0.01743
3	32	CELU	MAE	0.00	0.01808	0.01696
3	256	TanH	MAE	0.00	0.01504	0.01674
4	256	TanH	MAE	0.00	0.01882	0.01635
2	256	TanH	MAE	0.00	0.01755	0.01623
5	128	TanH	MAE	0.00	0.01807	0.01611
3	128	Sigmoid	MSE	0.00	0.00554	0.01605
3	128	CELU	MAE	0.00	0.01691	0.01601
5	128	CELU	MAE	0.00	0.01709	0.01580
3	128	TanH	MAE	0.00	0.01629	0.01534
Ladungstransferzustand						
4	128	TanH	Log-Cosh	0.00	0.01530	0.03592
4	32	TanH	MSE	0.00	0.01636	0.03560
4	256	TanH	MAE	0.00	0.03901	0.03537
4	64	TanH	MSE	0.00	0.02386	0.03406
4	32	TanH	MAE	0.00	0.04218	0.03299
4	64	Sigmoid	MAE	0.00	0.04112	0.03275
2	128	TanH	MAE	0.00	0.03824	0.03122
2	32	TanH	MAE	0.00	0.04057	0.03072
4	128	TanH	MSE	0.00	0.00316	0.03067
4	128	TanH	MAE	0.00	0.03994	0.02952

Es zeigt sich, verglichen zu den 2D-Studien, dass bereits die Ergebnisse des genetischen Algorithmus sehr gute Resultate erzielten. Sämtliche Hyperparameterkombinationen sind in der Lage, den Grundzustand mit der angepeilten Genauigkeit anzupassen, ebenso sieben Kombinationen für den Ladungstransferzustand. Auch wenn allgemeine Aussagen schwierig abzuleiten sind, ist es auffällig, dass alle Netze eine Dropoutrate von 0.00 haben. Des Weiteren ist als bevorzugte Fehlerfunktion der MAE zu finden, sowie der Tangens Hyperbolicus als Aktivierungsfunktion. Ein Trend in der Anzahl an Neuronen oder Schichten ist dagegen nicht zu erkennen.

Auch für alle dieser Kombinationen soll in einer Kreuzvalidierungsstudie untersucht werden, ob sie lediglich durch eine günstige Verteilung der Trainings- und Testdaten solch gute Ergebnisse erzielen konnten. Die jeweils zwei besten künstlichen neuronalen Netze für den Grund- und Ladungstransferzustand sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Tabelle 5.9.: Ergebnisse der Kreuzvalidierungsstudie der 3D PES. Das neuronale Netz ist über die Kombination Fehlerfunktion/Aktivierungsfunktion/Neuronen/Schichten/Dropout kodiert. Dargestellt ist der mittlere Fehler der Kreuzvalidierung sowie die Standardabweichung.

Neuronales Netz	Trainingsdaten / meV		Testdaten / meV	
	RMSE	MAE	RMSE	MAE
Grundzustand				
MAE/TanH/ 128/3/0.00	14.0 ± 2.9	1.6 ± 0.3	18.4 ± 3.8	3.8 ± 0.7
MAE/TanH/ 256/3/0.00	13.0 ± 3.1	1.4 ± 0.5	16.9 ± 6.6	4.3 ± 0.9
Ladungstransferzustand				
MSE/TanH/ 64/4/0.00	24.1 ± 12.2	9.9 ± 4.8	36.2 ± 15.7	13.2 ± 4.7
MAE/TanH/ 32/4/0.00	32.6 ± 0.2	6.2 ± 0.5	44.4 ± 15.0	9.2 ± 1.5

Anhand dieser Ergebnisse ist erkennbar, dass die Netze nicht nur im genetischen Algorithmus, sondern auch in der Kreuzvalidierung gute Ergebnisse liefern. Vor allem die Standardabweichung ist sehr gering. Auch bei diesen Netzen fällt auf, dass der Fit des Ladungstransferzustandes nicht die gleiche Qualität besitzt wie für den Grundzustand, was auf die verschiedenen Topologien zurückzuführen ist. Zusätzlich zu dem RMSE und MAE ist in Tabelle 5.10 das Bestimmtheitsmaß für die Trainings- und Testdaten angegeben. Diese unterstreichen die gute Qualität des Fits.

Tabelle 5.10.: Gemittelttes Bestimmtheitsmaß der Kreuzvalidierungsstudie der 3D PES. Zusätzlich ist die Standardabweichung dargestellt.

Neuronales Netz	Trainingsdaten R^2	Testdaten R^2
Grundzustand		
MAE/TanH/128/3/0.00	0.9998 ± 0.0001	0.9997 ± 0.0003
MAE/TanH/256/3/0.00	0.9998 ± 0.0001	0.9997 ± 0.0002
Ladungstransferzustand		
MSE/TanH/64/4/0.00	0.9998 ± 0.0002	0.9995 ± 0.0004
MAE/TanH/32/4/0.00	0.9996 ± 0.0000	0.9992 ± 0.0005

Bereits angesprochen wurde das Problem des verschwindenden Gradienten, welcher das Training der Netze durchaus erschweren kann. Moderne Netzwerkarchitekturen, wie sie in Residual Networks (ResNet) und Dense Nets

(DenseNet) gefunden werden, zielen darauf ab, dieses Problem zu umgehen. Abschließend werden ausgewählte Netze auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht, einen guten Fit für die 3D PES zu finden und mit den konventionellen, aber bereits optimierten neuronalen Netzen verglichen.

Da das Training eines solchen Netzes viele Ressourcen beanspruchen kann, vor allem in Hinblick auf Grafikspeicher und Zeit, wurde die Struktur des ResNets fixiert und lediglich die Anzahl an Neuronen variiert und bei den DenseNets sowohl die Struktur als auch die Neuronenanzahl fixiert. Des Weiteren wurde die Dropoutrate auf 0.00 gesetzt, da sich gezeigt hat, dass dieser Wert in der 3D-Studie für die geringsten Testfehler gesorgt hat. Damit verblieben als Hyperparameter die Aktivierungs- und Fehlerfunktion für beide Netzarchitekturen sowie zusätzlich die Anzahl an Neuronen bei dem Residual Network.

Ein Residual Network wird aus mehreren Blöcken zusammengesetzt. Einer dieser Blöcke ist folgendermaßen aufgebaut:

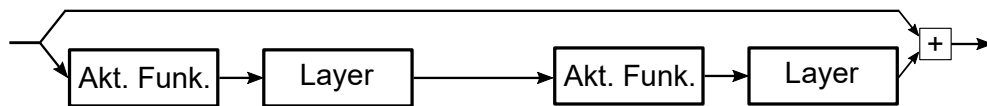


Abbildung 5.11.: Aufbau eines Blocks innerhalb der Residual Networks. Die Abkürzung oben wird additiv mit dem unteren Weg verknüpft.

In Abbildung 5.11 wurden zwei Einheiten pro Block verwendet, wobei die Anzahl prinzipiell beliebig erweiterbar ist. Im Unterschied hierzu sind in DenseNets die Einheiten pro Block nicht hintereinander platziert, sondern unabhängig voneinander. Deshalb werden die Einheiten sowie die Abkürzung über den Verknüpfungsoperator $\oplus$ verkettet, womit sich folgender Aufbau eines Blocks ergibt:

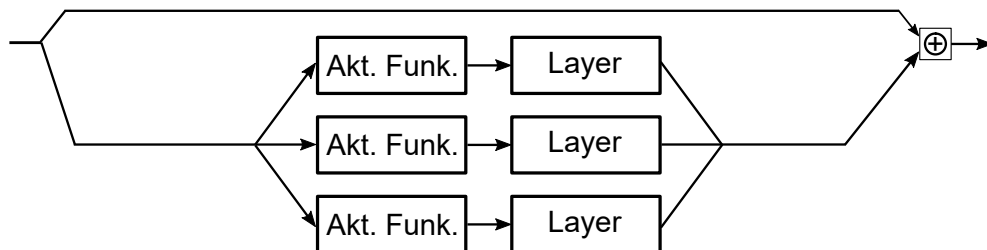


Abbildung 5.12.: Aufbau eines Blocks innerhalb der Dense Networks. Alle Wege werden über einen Verknüpfungsoperator $\oplus$ verkettet.

In dieser Studie wurden die Architekturen der beiden Netze fixiert. Ein ResNet besteht demnach aus acht Blöcken, wobei jeder Block aus zwei Einheiten besteht. Die Anzahl an Neuronen steigt in jedem zweiten Block mit einem um 1 inkrementierten Faktor, beginnend bei 1, an. Die Gesamtanzahl an Parametern wird bei den jeweiligen Netzen zusätzlich genannt. Ein DenseNet besteht hingegen aus vier Blöcken, wobei der erste Block 6 Einheiten, der zweite Block 10 Einheiten, der dritte Block 18 Einheiten und der vierte Block 12 Einheiten beinhaltet. Die Anzahl an Neuronen pro Einheit in einem Block steigt ebenso mit einem um 1 inkrementierten Faktor, beginnend bei 1, an. Die Anzahl an Neuronen pro Block beginnt mit 12 für Block 1, 24 für Block 2, 48 für Block 3 und 96 für Block 4. Die letzte Schicht besteht aus 192 Neuronen bei 768 Outputs, womit sich eine Gesamtanzahl von 1640352 zu trainierenden Parametern ergibt. In Tabelle 5.11 sind die besten zehn Residual Networks für den Grund- und Ladungstransferzustand, bezogen auf den Testfehler, aufgelistet. Dieser ergibt sich additiv aus dem MAE und RMSE. Darüber hinaus ist in Tabelle 5.12 eine analoge Aufstellung für die DenseNets gegeben.

Tabelle 5.11.: Resultate der ResNets für Grund- und Ladungstransferzustand der 3D PES.

Neuro- nen	Aktivierungs- funktion	Fehler- funktion	Trainings- fehler / eV	Test- fehler / eV
Grundzustand				
128	RReLU	MAE	0.01868	0.02070
128	Tanhshrink	MSE	0.00678	0.02063
128	Tanhshrink	Log-Cosh	0.02043	0.02014
32	Tanhshrink	Log-Cosh	0.01967	0.01901
128	RReLU	MSE-Huber	0.01432	0.01888
128	CELU	Log-Cosh	0.01755	0.01824
32	CELU	MSE	0.00483	0.01823
64	Tanhshrink	MSE-Huber	0.00771	0.01723
64	CELU	MAE	0.01691	0.01682
32	TanH	Log-Cosh	0.00801	0.01534
Ladungstransferzustand				
64	Tanhshrink	Log-Cosh	0.03689	0.04354
64	RReLU	MSE-Huber	0.03276	0.04353
64	Tanhshrink	MSE-Huber	0.03907	0.04353
32	CELU	MSE	0.01039	0.04269
64	RReLU	MAE	0.04205	0.04227
64	ReLU	MAE	0.03287	0.03977
128	TanH	MAE	0.04098	0.03916
32	Tanhshrink	MSE-Huber	0.01999	0.03902
128	Tanhshrink	MSE-Huber	0.03631	0.03730
128	CELU	MAE	0.03533	0.03558

Tabelle 5.12.: Resultate der DenseNets für Grund- und Ladungstransferzustand der 3D PES.

Aktivierungs- funktion	Fehler- funktion	Trainings- fehler / eV	Test- fehler / eV
Grundzustand			
TanH	MSE-Huber	0.01582	0.03780
Leaky ReLU	MSE-Huber	0.02192	0.03622
RReLU	MSE-Huber	0.02761	0.03511
RReLU	MAE	0.02070	0.03223
Leaky ReLU	MSE	0.00391	0.02860
CELU	MSE	0.02039	0.02471
CELU	Log-Cosh	0.00966	0.02193
TanH	MSE	0.00426	0.02010
CELU	MSE-Huber	0.01062	0.01950
CELU	MAE	0.01862	0.01940
Ladungstransferzustand			
ReLU	Log-Cosh	0.04085	0.06433
Leaky ReLU	Log-Cosh	0.02740	0.06336
RReLU	MSE	0.04048	0.06237
RReLU	MAE	0.05726	0.06149
CELU	MAE	0.03743	0.05510
Leaky ReLU	MSE	0.01573	0.05381
CELU	Log-Cosh	0.05209	0.05263
CELU	MSE	0.03237	0.04727
CELU	MSE-Huber	0.04278	0.04566
Leaky ReLU	MAE	0.03245	0.03704

Ein Vergleich zwischen den ResNets und DenseNets Ergebnissen zeigt, dass erstgenannte sowohl für den Grundzustand als auch den Ladungstransferzustand geringfügig bessere Ergebnisse liefern. Dies mag darin begründet sein, dass bei den ResNets ein zusätzlicher Parameter variiert wurde. Ein Vergleich mit den Ergebnissen des genetischen Algorithmus aus Tabelle 5.8 zeigt, dass die Resultate des ResNets für den Grundzustand bis hierhin in einem sehr ähnlichen Bereich liegen. Lediglich der Ladungstransferzustand wird mit den konventionellen ANNs genauer erfasst. Die DenseNets hingegen können weder im Grund- noch im Ladungstransferzustand mit der Genauigkeit der konventionellen ANNs mithalten. Im letzten Schritt wurden alle gelisteten ResNets und DenseNets einer Kreuzvalidierungsstudie unterzogen, um eine abschließende Aussage zur Güte der Fits treffen zu können. Diese Ergebnisse der jeweils zwei besten Netze sind in Tabelle 5.13 aufgeführt.

Aus den Ergebnissen der Kreuzvalidierungsstudie ist ersichtlich, dass auch hier die ResNets bessere Ergebnisse liefern als die DenseNets, auch wenn der Unterschied nicht hoch ist. Diese sind sogar in der Lage die konventionellen

Tabelle 5.13.: Ergebnisse der Kreuzvalidierungsstudie der ResNets und DenseNets der 3D PES. Das neuronale Netz ist über die Kombination Aktivierungsfunktion/Fehlerfunktion/Neuronen für die ResNets und Aktivierungsfunktion/Fehlerfunktion für die DenseNets kodiert. Dargestellt ist der mittlere Fehler der Kreuzvalidierung sowie die Standardabweichung.

	Neuronales Netz	Trainingsdaten / meV		Testdaten / meV	
		RMSE	MAE	RMSE	MAE
Grundzustand					
ResNet	CELU/MAE/64	13.4 ± 4.0	2.1 ± 0.2	14.9 ± 6.0	4.7 ± 0.7
	CELU/MSE/32	4.2 ± 2.7	2.7 ± 1.9	16.5 ± 7.6	6.0 ± 2.3
DenseNet	CELU/MAE	14.4 ± 2.7	2.8 ± 0.3	22.8 ± 16.0	5.6 ± 1.4
	Leaky ReLU/MSE	7.6 ± 4.5	4.5 ± 2.5	26.6 ± 9.0	10.9 ± 3.6
Ladungstransferzustand					
ResNet	ReLU/MSE/64	8.7 ± 8.7	4.8 ± 4.3	43.4 ± 8.5	15.2 ± 3.6
	Tanhshrink/MSE/32	30.6 ± 6.6	10.9 ± 2.6	39.6 ± 13.2	13.1 ± 1.4
DenseNet	RReLU/MAE	36.2 ± 11.2	11.4 ± 4.8	52.5 ± 11.6	16.5 ± 4.1
	RReLU/MSE-Huber	26.4 ± 1.7	12.1 ± 1.1	42.5 ± 8.1	17.3 ± 1.8

Netze für den Grundzustand hinsichtlich der Genauigkeit auf den Testsatz unterbieten zu können. Der Ladungstransferzustand bleibt jedoch weiterhin mit den über einen genetischen Algorithmus optimierten konventionellen ANNs am genauesten gefittet. Als beste Kombinationen wurden die Netze ausgewählt, die den geringsten Fehler auf den Testsatz aufwiesen, nach Abwägung von RMSE und MAE. Zusammenfassend ergeben sich damit die neuronalen Netzwerke in Tabelle 5.14 als am besten geeignet zum Fitten der 3D-Potenzialflächen. Das Verhalten dieser beiden neuronalen Netze bezüglich der Qualität des Fits in Abhängigkeit des Energiebereichs ist in Abbildung 5.13 für den Grundzustand und Ladungstransferzustand dargestellt.

Aus den beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass die Datenpunkte fast alle direkt auf der Geraden liegen und damit sehr gut beschrieben werden. Es finden sich lediglich zwei Ausreißer für den Grundzustand, welche jedoch

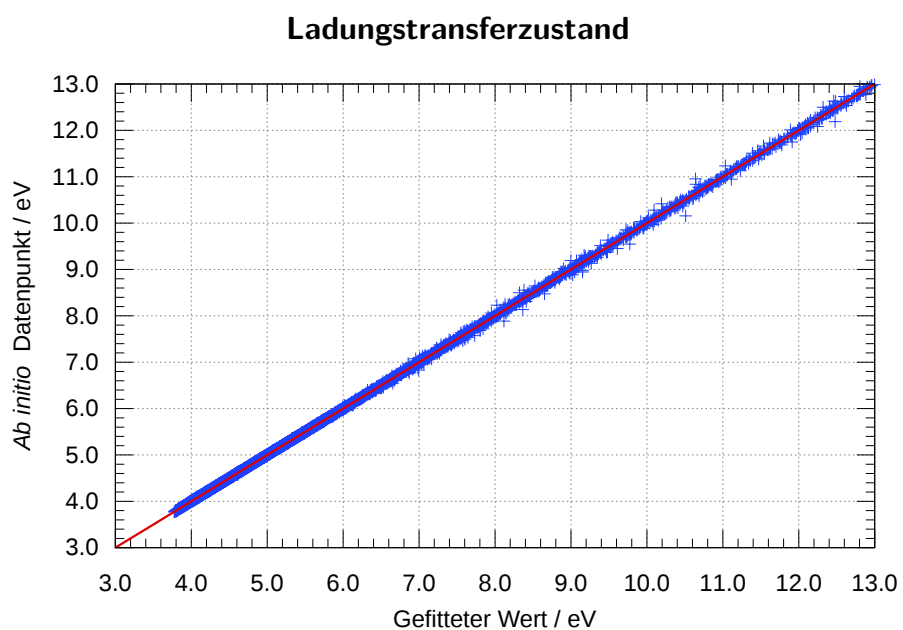
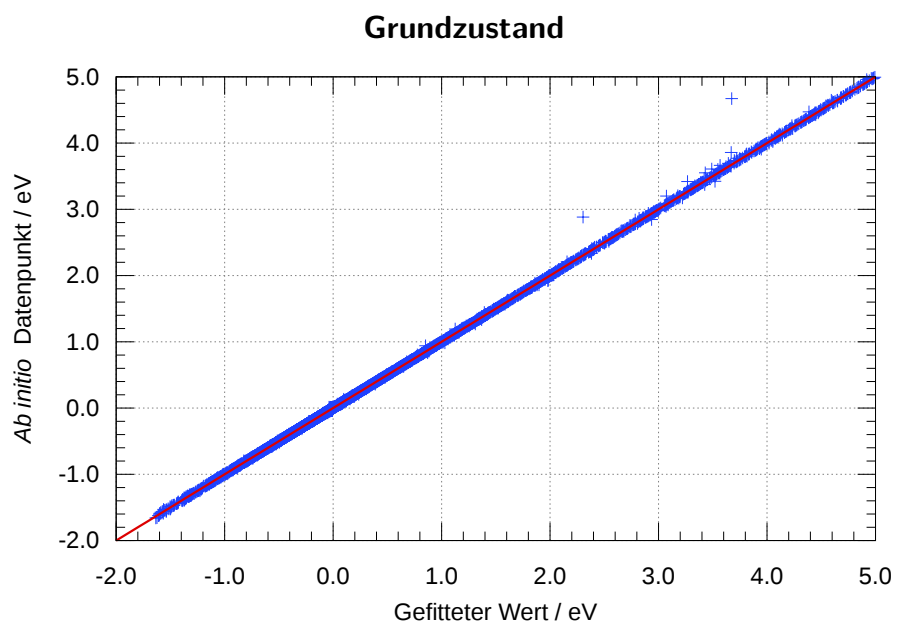


Abbildung 5.13.: Unterschied zwischen den berechneten *ab initio* Datenpunkten und gefitteten Energiewerten für den Grundzustand (oben) und Ladungstransferzustand (unten) der 3D PES. Die rote Linie symbolisiert einen optimalen Fit.

Tabelle 5.14.: Hyperparameter der besten neuronalen Netze für die dreidimensionalen PES. Die Gesamtanzahl an Parametern ergibt sich aus allen Neuronen und dem Bias.

Parameter	Grundzustand	Ladungstransferzustand
Art	Residual Network	konv. ANN
Schichten	-	4
Neuronen	64	64
Anzahl Parameter	556416	123904
Aktivierungsfunktion	CELU	TanH
Fehlerfunktion	MAE	MSE
Dropoutrate	0.00	0.00

bei höheren Energien liegen. Ähnlich ist für den Ladungstransferzustand zu erkennen, dass der Fit für höhere Energiewerte leicht ungenauer wird. Bei diesen Energien handelt es sich jedoch bereits um den repulsiven Bereich, der nicht nur von einem quantenchemischen Standpunkt aus ungenauer ist (da mit CASCI berechnet), sondern auch für quantendynamische Studien irrelevant ist. Die Fits zeigen jedoch, dass jene für die Wellenpaketdynamik wichtigen Punkte, nämlich alle Werte bei geringer Energie, besonders gut getroffen wurden.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden quantendynamische Studien. Hierfür sollen zunächst die Grundlagen zur Wellenpaketdynamik erläutert werden, um die Photodesorption zu untersuchen. Danach wird zuerst eine zweidimensionale Dynamik in Z und ϑ durchgeführt, um den Einfluss von BSSE-Korrektur und Elektronenkorrelation auf den Photodesorptionsprozess zu zeigen. Anschließend wird in einer ausführlichen dreidimensionalen Studie in Y , Z und ϑ der Einfluss der lateralen Koordinate Y auf den Desorptionsmechanismus untersucht, sowie der Einfluss von Temperatur- und Isotopeneffekten analysiert. Den Abschluss bilden erste Untersuchungen der Photodesorption von dissoziiertem Wasser. Alle Berechnungen werden mit dem arbeitsgruppeninternen Programm Dyn7D durchgeführt, welches von Jan Mitschker, aufbauend auf dem Programm Dyn5D, geschrieben und von Thorben Petersen erweitert sowie parallelisiert wurde [143]. Alle verwendeten Parameter für die Studien sind im Anhang B aufgeführt. Aufgrund von fehlenden experimentellen Ergebnissen sind die in diesem Kapitel aufgeführten Resultate als Vorhersage zukünftiger Experimente zu verstehen.

6.1 Methoden

6.1.1 Die zeitabhängige Schrödingergleichung und deren Lösung

Die Grundlage der durchgeführten quantendynamischen Studien bildet die zeitabhängige Schrödingergleichung, welche in ihrer allgemeinen Darstellung in Gleichung 56 gegeben ist.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (56)$$

Der Hamiltonoperator $\hat{H}$ setzt sich in seiner zeitunabhängigen Darstellung, also im Schrödinger-Bild der Quantenmechanik, folgendermaßen zusammen:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (57)$$

mit $\hat{T}$ als Operator der kinetischen Energie und $\hat{V}$ als potenzieller Energieoperator. Diese Operatoren können noch weiter unterteilt werden:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_{\text{el}}} - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\hat{T}_{\text{nuc}}} \\ & - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}}_{\hat{V}_{\text{el, nuc}}} + \underbrace{\sum_{i < j}^{N_{\text{el}}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{el, el}}} + \underbrace{\sum_{\alpha < \beta}^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|}}_{\hat{V}_{\text{nuc, nuc}}} \end{aligned} \quad (58)$$

In Gleichung 58 sind der Einfachheit halber alle Operatoren in atomaren Einheiten formuliert. Der Operator $\hat{T}_{\text{el}}$ bezieht sich auf die kinetische Energie der Elektronen und $\hat{T}_{\text{nuc}}$ die der Kerne. Innerhalb dieser beiden Operatoren tritt der Nabla-Operator auf, welcher folgendermaßen definiert ist:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (59)$$

Es treten somit die partiellen Ableitungen der Funktion nach allen Raumkoordinaten innerhalb von ∇ auf.

Für stationäre Zustände ist die Wellenfunktion, im Gegensatz zum Hamiltonoperator, explizit zeitabhängig und kann in einen orts- und zeitabhängigen Term separiert werden, wie in Gleichung 60 dargestellt ist.

$$\Psi(x, t) = \underbrace{\exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)}_{\text{zeitabhängiger Term } \psi(t)} \cdot \underbrace{\varphi(x)}_{\text{ortsabhängiger Term}} \quad (60)$$

Durch diese Separation wird nach Einsetzen von φ in Gleichung 56 die Schrödingergleichung zeitunabhängig.

$$\hat{H} |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle \quad (61)$$

An dieser Stelle muss eine Näherung eingeführt werden, soll die Anwendung des Hamiltonoperators nicht auf Ein-Elektronensysteme beschränkt bleiben. Da aufgrund der deutlich größeren Masse der Kerne im Vergleich zu den Elektronen die Zeitskalen der jeweiligen Bewegungen entkoppelt werden können, kann die Wellenfunktion des Systems als Produkt einer Kern- und elektronischen Wellenfunktion entsprechend Gleichung 62 dargestellt werden.

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi_{\text{nuc}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{\text{nuc}}})\rangle \cdot |\Phi_{\text{el}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_{\text{el}}}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{\text{nuc}}})\rangle \quad (62)$$

Dieses Vorgehen ist als Born-Oppenheimer-Näherung bekannt [144]. Es ist zu beachten, dass die elektronische Wellenfunktion Φ_{el} weiterhin parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt, was auch dazu führt, dass eine elektronische Strukturrechnung bei starrer Kerngeometrie möglich ist. Durch Einsetzen von 62 in 56 ergeben sich folgende zwei Gleichungen:

$$\hat{H}_{\text{el}} |\Phi_{\text{el}}\rangle = (\hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el,nuc}} + \hat{V}_{\text{el,el}}) |\Phi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}} |\Phi_{\text{el}}\rangle \quad (63)$$

$$\hat{H}_{\text{nuc}} |\Psi_{\text{nuc}}\rangle = (\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}) |\Psi_{\text{nuc}}\rangle = E_{\text{nuc}} |\Psi_{\text{nuc}}\rangle \quad (64)$$

mit

$$\hat{V} = E_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nuc,nuc}} \quad (65)$$

Gleichung 65 wird über quantenchemische elektronische Strukturrechnungen gelöst und die Ergebnisse dazu sind in Form der PES bereits in Kapitel 4 präsentiert worden. Diese Ergebnisse sind die Grundlage für die quantendynamischen Wellenpaketsstudien.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Jacobi-Koordinaten Vorteile innerhalb der quantendynamischen Rechnungen birgt. Dies liegt in einer Umformulierung des Hamiltonoperators nach der Koordinatentransformation aus dem kartesischen ins Jacobikoordinaten-System begründet, wie in Gleichung 66 gezeigt wird:

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2M} \nabla_{\text{cm}}^2 - \frac{1}{2m} \nabla_m^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_\mu^2 + \hat{V}(X, Y, Z, R, D, \vartheta, \phi, \gamma, \chi) \quad (66)$$

mit

$$-\frac{1}{2m} \nabla_m^2 = -\frac{1}{2mR^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{2mR} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \quad (67)$$

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{\mu}^2 = -\frac{1}{2\mu D^2} \left(\frac{1}{\sin^2\gamma} \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} + \frac{1}{\sin\gamma} \frac{\partial}{\partial\gamma} \sin\gamma \frac{\partial}{\partial\gamma} \right) - \frac{1}{2\mu D} \frac{\partial^2}{\partial D^2} D \quad (68)$$

$$-\frac{1}{2M}\nabla_{cm}^2 = -\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \quad (69)$$

Die entsprechenden Massen M , m und μ [145] ergeben sich nach

$$M = m_A + m_B + m_C \quad (70)$$

$$m = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (71)$$

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} \quad (72)$$

Da die Koordinaten X , R , D , ϕ , γ und χ in den quantenchemischen Studien fixiert sind, reduziert sich $\hat{H}_{\text{nuc}}$ auf

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2M}\nabla_{cm}^2 - \frac{1}{2m}\nabla_m^2 + \hat{V}(Y, Z, \vartheta) \quad (73)$$

womit, da $R = \text{const.}$, ausschließlich die kinetische Rotationsenergie $\hat{T}_{\text{rot}}$ aus Gleichung 74 betrachtet werden muss:

$$\hat{T}_{\text{rot}} = -\frac{1}{2mR^2} \left(\frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) \quad (74)$$

Der Hamiltonoperator ist zeitunabhängig und die Wellenfunktion, wie in Gleichung 60 gezeigt, zeitabhängig. Dies führt zur formalen Lösung von Gleichung 56

$$|\Psi(x, t)\rangle = \hat{U}(t) |\Psi(x, t_0)\rangle = \exp[-i\hat{H}(t - t_0)] |\Psi(x, t_0)\rangle \quad (75)$$

Bei dem neu eingeführten Operator $\hat{U}$ in Gleichung 75 handelt es sich um den Zeitentwicklungsoperator, welcher den Zustand der Wellenfunktion zum

Zeitpunkt t aus der Wellenfunktion bei t_0 entwickelt. Der Operator $\hat{U}$ erfüllt die exakte Zeitumkehrinvarianz, was in Gleichung 76 dargestellt ist:

$$\hat{U}(t_0, t) \hat{U}(t, t_0) = \hat{1} \quad (76)$$

bzw.

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{1} \quad (77)$$

An dieser Stelle wird die Wellenfunktion $|\Psi(x, t_0)\rangle$ in Eigenfunktionen des Hamiltonoperators entwickelt. Die Exponentialfunktion mit dem Hamiltonoperator als Exponent wird formal über die Spektraldarstellung von $\hat{H}$ gelöst.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n \exp(-iE_n t) |\Psi_n(0)\rangle \quad (78)$$

Zur Lösung von Gleichung 78 werden numerische Propagatoren verwendet, welche das Wellenpaket auf einem Gitter propagieren.

6.1.2 Gitterdarstellung

Die angesprochene Gitterdarstellung wird sowohl für die Zeit als auch den Ortsraum durchgeführt [146–148]. Um die Zeit zu diskretisieren, wird Gleichung 79 herangezogen.

$$\hat{U}(t, t_0) = \prod_{i=1}^N \hat{U}(t_0 + i \cdot \Delta t, t_0 + (i-1) \cdot \Delta t) \quad (79)$$

Dabei sollte der Zeitschritt Δt so klein gewählt werden, dass der Hamiltonoperator im betrachteten Zeitintervall nahezu konstant ist.

Die Diskretisierung des Ortsraumes erfolgt durch Angabe eines Start- und Endpunktes des Gitters in jeder Koordinate C , womit auch die Länge des Gitters L_C bekannt ist. Es werden hierfür der entsprechenden Jacobi-Koordinate angepasste Gitter verwendet.

Über die diskrete Variablendarstellung (engl. *discrete variable representation*, DVR [149]) kann die Wellenfunktion in einer Koordinate C am Gitterpunkt C_j nach Gleichung 80 entwickelt werden.

$$\Psi(C_j) = \sum_{k=-\left(\frac{N_C}{2}-1\right)}^{\frac{N_C}{2}} a_k \cdot \exp\left(2i\pi \frac{kC_j}{L_C}\right) \quad (80)$$

Der Entwicklungskoeffizient a_k wird über die diskrete Fourier-Transformation der Wellenfunktion Ψ am Gitterpunkt C_j erhalten.

$$a_k = \frac{1}{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \Psi(C_j) \cdot \exp\left(-i2\pi \frac{kC_j}{L_C}\right) \quad (81)$$

Der Entwicklungskoeffizient a_k kann hierbei als Amplitude der Wellenfunktion im Impulsraum interpretiert werden. Der Impulsraum hat die Auflösung $\Delta k = 2\pi/L$ im Intervall $[k_{min}, k_{max}]$, wobei der maximale Impuls mit ΔC über folgende Beziehung verknüpft ist:

$$\Delta C = \frac{\pi}{|k_{max}|} \quad (82)$$

Die Unterteilung in Orts- und Impulsraum bietet die Möglichkeit, quantendynamische Studien numerisch effizient zu gestalten. Dies liegt darin begründet, dass Operatoren, die nur von Raumkoordinaten abhängig sind (als Beispiel sei hier der Operator der potenziellen Energie $\hat{V}$ genannt) im Ortsraum multiplikativ sind, ebenso wie der Operator der kinetischen Energie T multiplikativ im Impulsraum wirkt. Der Wechsel zwischen den Räumen ergibt sich, wie gezeigt, durch die Fourier-Transformation, welche, implementiert als schnelle Fourier-Transformation (engl. *Fast-Fourier-Transformation*, FFT), eine Laufzeit von $\mathcal{O}(N_C \cdot \log(N_C))$ hat. Diese Laufzeit wird auch als quasilinear bezeichnet und gilt als numerisch äußerst effizient.

6.1.3 Propagation

6.1.3.1 Propagatoren

Wie bereits angesprochen, wird die Lösung von Gleichung 78 durch Propagatoren realisiert. In dieser Arbeit wurde dafür der Split-Propagator verwendet, welcher nachfolgend näher erläutert werden soll. Erstmals beschrieben von Feit und Fleck, wird der Hamiltonoperator gemäß seiner Definition in Gleichung 57 multiplikativ aufgeteilt [148, 150–152].

$$\exp(-i\hat{H}\Delta t) \approx \exp(-i\hat{T}\Delta t) \cdot \exp(-i\hat{V}\Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t)^2 \quad (83)$$

Da jedoch $[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0$ gilt, führt die in Gleichung 83 dargestellte Spaltung zu einem Fehler in zweiter Ordnung von t . Durch eine alternative Spaltung kann der Fehler auf die dritte Ordnung erhöht werden. Dadurch ergibt sich der Split-Propagator nach:

$$\exp(-i\hat{H}\Delta t) \approx \exp\left(-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t\right) \cdot \exp(-i\hat{V}\Delta t) \cdot \exp\left(-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t\right) + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \quad (84)$$

Hier kann ausgenutzt werden, dass der Fehler $\mathcal{O}(\Delta t)^3$ klein ist, wenn der Zeitschritt hinreichend klein gewählt wird. Bedingt durch diesen Fehler ist es allerdings nicht möglich, innerhalb eines Zeitschrittes eine globale Propagation durchzuführen. Jedoch handelt es sich bei dem Split-Propagator um einen numerisch sehr effizienten Propagator, was vor allem an dem schnellen Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum liegt, in denen $\hat{V}$ beziehungsweise $\hat{T}$ multiplikativ auf die Wellenfunktion wirken. In der technischen Anwendung liegt innerhalb eines Zeitschrittes die Wellenfunktion zunächst im Impulsraum vor und wird dort, abgebildet durch dessen Eigenwertspektrum, mit der Wellenfunktion multipliziert. Im nächsten Schritt erfolgt die Transformation in den Ortsraum, gefolgt von der Multiplikation mit $\hat{V}$. Abschließend wird die Wellenfunktion wieder in den Impulsraum zurücktransformiert und die Wirkung von $\hat{T}$ erneut berechnet. Da die einzelnen multiplikativen Schritte jeweils von der Ordnung $\mathcal{O}(n)$ sind, ist der zeitbestimmende Schritt die FFT. An dieser Stelle ist zu beachten, dass dies nicht für ϑ gilt, da hier eine Legendre-Transformation mit der Ordnung $\mathcal{O}(n^2)$ durchgeführt wird. Da in

dieser Koordinate jedoch deutlich weniger Gitterpunkte vorliegen, wird die FFT effektiv häufiger durchgeführt.

Eine Alternative zum Split-Propagator stellt der Chebyshev-Propagator dar [148, 153–155]. Dieser ermöglicht es zwar die Wellenfunktion global und ohne Zeitschritt zu propagieren, ist jedoch numerisch äußerst ineffizient. Aus diesem Grund wurden sämtliche Studien mit dem Split-Propagator durchgeführt.

6.1.3.2 Propagation in imaginärer Zeit

Von Kosloff *et al.* wurde die Methode der imaginären Zeitpropagation eingeführt [155]. Hiermit besteht die Möglichkeit den Eigenzustand des zu untersuchenden Systems zu bestimmen. Der Name dieser Methode leitet sich von der Substitution der Realzeit t durch die Imaginärzeit τ ab, wobei gilt

$$\tau = i \cdot t \quad (85)$$

Damit ergibt sich folgende Modifikation aus Gleichung 78:

$$\begin{aligned} |\Psi(\tau)\rangle &= \exp(-\hat{H}\tau) |\Psi(0)\rangle \\ &= \sum_n c_n \exp(-E_n\tau) |\Psi_n(0)\rangle \end{aligned} \quad (86)$$

Dies führt dazu, dass nun, bedingt durch den Exponentialterm, bei hinreichend langer Propagationszeit alle Summanden gegen 0 streben. Da die Grundzustandswellenfunktion energetisch am tiefsten liegt, verbleibt dieser Zustand am längsten. Wird diese herausprojiziert, kann durch Anwendung des modifizierten Hamiltonoperators $\hat{H}_n$ der nächsthöhere Zustand erlangt werden. Dieses Vorgehen ist rekursiv fortführbar. Es ist zu beachten, dass die Wellenfunktion in jedem Schritt erneut normiert werden muss.

$$\hat{H}_n = \left(\hat{1} - \sum_{i=0}^{n-1} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right) \hat{H} \left(\hat{1} - \sum_{i=0}^{n-1} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right) \quad (87)$$

Auch die Verwendung des Split-Propagators ist mit dieser Methode problemlos möglich, da lediglich in Gleichung 84 die imaginäre Zeit eingeführt werden muss:

$$\exp(-\hat{H}\tau) \approx \exp\left(-\frac{\hat{T}}{2}\tau\right) \cdot \exp(-\hat{V}\tau) \cdot \exp\left(-\frac{\hat{T}}{2}\tau\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau)^3 \quad (88)$$

6.1.4 Simulation der Photodesorption

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, steht insbesondere das Verständnis der photochemischen Anregung und die sich daraus ergebenden Folgereaktionen im Vordergrund dieser Arbeit. Die nötigen Vorarbeiten wurden bereits in den Kapiteln 3, 4 und 5 durchgeführt, sodass sich dieses Kapitel nun der zeitabhängigen Simulation von photochemischen Prozessen widmet. Eine elementare Reaktion aus dieser Klasse bildet die Photodesorption.

Initiiert wird die Photodesorption durch eine Anregung aus dem Grundzustand in einen beliebigen angeregten Zustand. Dieser kann entweder innerhalb des Adsorbats vorliegen, also eine direkte Anregung des Adsorbats sein [8–10], oder durch den Transfer von Elektronen zustande kommen [7, 97]. In dieser Arbeit handelt es sich um den Transfer eines Elektrons aus dem Wassermolekül zum WO_3 . Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Desorptionsmechanismen: dem Menzel-Gomer-Redhead-Mechanismus [156, 157] (MGR, siehe in Abbildung 6.1 links) und dem Antoniewicz-Mechanismus [158] (rechte Seite von Abbildung 6.1).

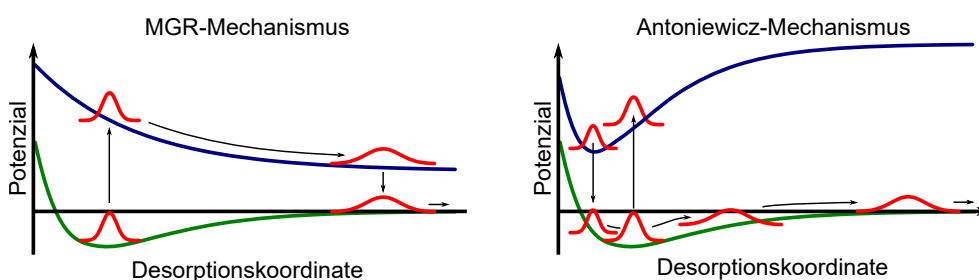


Abbildung 6.1.: Darstellung des MGR- und des Antoniewicz-Mechanismus. Die grüne Kurve symbolisiert den Grundzustand, während der angeregte Zustand durch die dunkelblaue Kurve gezeigt ist. Die Verwendung von Wellenpaketen deutet die Analogie zum tatsächlichen Adsorbat an. Das Startwellenpaket befindet sich im Minimum des Grundzustandes. Es ist jeweils nur eine Trajektorie exemplarisch gezeigt.

Wie zu erkennen ist, liegt der Hauptunterschied zwischen den beiden Mechanismen in der Topologie des angeregten Zustands (dunkelblaue Kurve in Abbildung 6.1). Beim MGR-Mechanismus ist dieser repulsiv, wodurch sich das Wellenpaket nach einer Franck-Condon Anregung aus dem Minimum des Grundzustandes von der Oberfläche entfernt. Nach Relaxation wurde genügend kinetische Energie gewonnen, um von der Oberfläche zu desorbieren. Der Antoniewicz-Mechanismus hingegen geht von einer attraktiven Topologie des angeregten Zustandes aus, wodurch sich das Wellenpaket nach einer Franck-Condon Anregung zunächst der Oberfläche annähert. Nachdem das Wellenpaket dann zurück auf den Grundzustand relaxiert, kann es auch hier, bedingt durch die repulsive Topologie des Grundzustandes bei nahen Distanzen zur Oberfläche, genug kinetische Energie aufnehmen, um die Desorptionsbarriere zu überwinden.

Diese beiden Mechanismen beruhen jeweils nur auf einer Dimension und sind deshalb stark vereinfacht, da bereits im Falle eines zweiatomigen Moleküls die Anzahl an Freiheitsgraden sechs beträgt. Dass die Inkludierung von weiteren Dimensionen durchaus einen Einfluss auf den Desorptionsmechanismus haben kann, konnten Spieker *et al.* zeigen, welche für die Desorption von CO auf einer Rutil-TiO₂(110) Oberfläche eine Kombination der beiden gezeigten Mechanismen in Abhängigkeit der Rotation in ϑ fanden [8].

Um nun den Desorptionsprozess zu beschreiben, wird folgendes Vorgehen gewählt:

- 1.) Generation des Startwellenpakets: Durch Propagation in imaginärer Zeit im Grundzustand wird der Eigenzustand lokalisiert, welcher dann als Startwellenpaket dient.
- 2.) Vertikale Anregung in den CT-Zustand: Das Wellenpaket wird dann in den CT-Zustand transferiert und dort in realer Zeit propagiert.
- 3.) Relaxation auf den Grundzustand: Nach der *jumping wave packet*-Methode [159, 160] wurde das Wellenpaket nach ausgewählten Zeitschritten auf den Grundzustand relaxiert und dort bis zur Konvergenz der Erwartungswerte propagiert. Überschreitet das Wellenpaket einen Wert in Z , erfolgt der kontinuierliche Gitterwechsel auf das Analysegitter.

- 4.) Das auf das Analysegitter übertragene Wellenpaket kann schlussendlich hinsichtlich Geschwindigkeitsverteilung und Desorptionsrate untersucht werden.

Der in Punkt 3.) eingeführte Gitterwechsel resultiert aus folgender Problemstellung: Damit das Wellenpaket desorbieren kann, muss das Ortsgitter eine entsprechende Länge aufweisen, um nicht nur die asymptotische Annäherung in den potenzialfreien Raum zu gewährleisten, sondern auch so lang sein, dass das Wellenpaket nicht an den Rand gelangt. Ansonsten transferiert die FFT, bedingt durch periodische Randbedingungen, das Wellenpaket wieder an den Anfang. Dies erfordert nicht nur sehr lange Gitter, sondern auch eine extrem hohe Anzahl an Gitterpunkten, was letztendlich zu einer längeren Rechenzeit führt. Um dieses Problem zu umgehen, haben Heather und Metiu die Methode des Gitterwechsels vorgeschlagen [161]. Diese sieht eine Aufteilung der Wellenfunktion dahingehend vor, dass der Teil von $|\Psi(x, t)\rangle$, welcher sich auf dem nicht-wechselwirkenden Potenzial (asymptotischer Bereich, A) befindet, getrennt vom Teil auf dem wechselwirkenden Potenzial W propagiert wird.

$$|\Psi(x, t)\rangle = |\Psi^W(x, t)\rangle + |\Psi^A(x, t)\rangle \quad (89)$$

$|\Psi(x, t)^A\rangle$ kann über die FFT in den Impulsraum überführt werden. Eine Ortsraumdarstellung ist nicht weiter erforderlich, da das Potenzial null ist. Die Anwendung des kinetischen Operators ist im Impulsraum multiplikativ und kann nach Gleichung 90 durchgeführt werden.

$$|\Psi^A(k, t + \Delta t)\rangle = \exp\left(-\frac{ik^2}{2M}\Delta t\right) \cdot |\Psi(k, t)^A\rangle \quad (90)$$

Die Desorption geschieht in der Desorptionskoordinate Z und wird, um einen glatten Übergang zu gewährleisten, über eine Transferfunktion f_{trans} vollzogen.

$$f_{\text{trans}} = \frac{1}{1 + \exp(\alpha \cdot (Z - Z_0))} \quad (91)$$

Die Transferfunktion entspricht einer Sigmoidfunktion und nimmt den Wertebereich $f_{\text{trans}} \in [0, 1]$ an. Bei Z_0 nimmt f_{trans} den Wert 0.5 an, womit der Gitterwechsel kurz vorher initiiert wird. Der Parameter α bestimmt die Steigung der Funktion am Punkt Z_0 . Die Wellenfunktion wird nun in je-

dem Zeitschritt Δt mit der Transferfunktion multipliziert, sodass sich die „desorbierte“ Wellenfunktion nach

$$|\Psi^A(t)\rangle = f_{\text{trans}}(Z) \cdot |\Psi(t)\rangle \quad (92)$$

und der übrige Anteil über

$$|\Psi^I(t)\rangle = (1 - f_{\text{trans}}(Z)) \cdot |\Psi(t)\rangle \quad (93)$$

ergibt. Die Norm der Wellenfunktion auf dem Analysegitter kann direkt als Anteil desorbierter Moleküle interpretiert werden. Folglich muss die Propagation zwingend bis zur Konvergenz der Norm durchgeführt werden.

Die in Punkt 3.) aufgezeigte *jumping wave packet*-Methode wurde von Gazuk entwickelt [159, 160] und berücksichtigt durch ein empirisches Verfahren, dass die Lebenszeit eines Moleküls im angeregten Zustand einer Verteilung folgt. Für das Gadzuk-Verfahren konnte Saalfrank zeigen, dass es ein äquivalentes Ergebnis zur Liouville-von-Neumann-Gleichung unter Annahme einer konstanten Zerfallsrate liefert [162]. Um dieses Verfahren anzuwenden, wird das Wellenpaket nach bestimmten Residenzlebensdauern τ_n auf den Grundzustand relaxiert und dort bis zur Konvergenz der Norm auf dem Analysegitter propagiert. Somit wird eine spezifische Desorptionsrate pro Residenzlebensdauer erhalten, für welche Erwartungswerte gemäß Gleichung 94 gebildet werden können.

$$\langle \hat{\Omega}(t; \tau_n) \rangle = \langle \Psi^A(t; \tau_n) | \hat{\Omega} | \Psi^A(t; \tau_n) \rangle \quad (94)$$

Von Gadzuk wurde nun die semi-empirische Resonanzlebensdauer τ eingeführt, welche als spektroskopische Lebensdauer interpretiert und auch experimentell gemessen werden kann. Die Erwartungswerte $\langle \hat{\Omega}(t; \tau_n) \rangle$ werden mit einer exponentiellen Mittelung von τ_n gewichtet.

$$\langle \hat{\Omega}(t; \tau) \rangle = \frac{\sum_{n=1}^N \langle \hat{\Omega}(t; \tau_n) \rangle \cdot \exp\left(-\frac{\tau_n}{\tau}\right)}{\sum_{n=1}^N \exp\left(-\frac{\tau_n}{\tau}\right)} \quad (95)$$

Der Summengrenze N bezeichnet hier die Anzahl an Residenzlebensdauern τ_n . Es versteht sich, dass für eine qualitativ gute Studie der Desorptionsprozess hinreichend lange, also mit entsprechend vielen Residenzlebensdauern,

untersucht werden muss. Die Desorptionswahrscheinlichkeit ergibt sich nach:

$$\langle P_{\text{des}}(\tau) \rangle = \frac{\sum_{n=1}^N \langle P_{\text{des}}(\tau_n) \rangle \cdot \exp\left(-\frac{\tau_n}{\tau}\right)}{\sum_{n=1}^N \exp\left(-\frac{\tau_n}{\tau}\right)} \quad (96)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Moleküle ergibt sich analog dazu. Für die Resonanzlebensdauer muss entweder ein experimenteller Wert genommen [163, 164] oder dieser in aufwendigen Studien berechnet werden [165].

Die Population höherer Rotationsschwingungszustände kann über Gleichung 97 berechnet werden. Die Besetzungen sind hier temperaturabhängig, was im Vergleich mit Experimenten von großer Bedeutung ist und ergibt sich für einen Zustand n nach:

$$N_{\text{pop},n} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}{\sum_{k=1}^K \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)} \quad (97)$$

mit K als Anzahl aller Zustände und der Boltzmann-Konstante k_B . Die Temperaturabhängigkeit von Observablen ergibt sich dann nach

$$\langle \hat{\Omega}(t; \tau) \rangle = \frac{\sum_{k=1}^K \langle \hat{\Omega}_k(t; \tau_n) \rangle \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}{\sum_{k=1}^K \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)} \quad (98)$$

6.2 2D-Dynamik des molekularen Wassers

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Elektronenkorrelation und BSSE-Korrektur auf die Photodesorption anhand der zweidimensionalen Potenzialflächen in Z und ϑ , welche in Kapitel 4 vorgestellt wurden, untersucht. Die verwendeten Potenzialflächen für den Grundzustand sind in den Abbildungen 4.14, 4.15, 4.16 und 4.17 auf den Seiten 72, 73, 74 und 75 dargestellt und die des Ladungstransferzustandes in den Abbildungen 4.25, 4.26, 4.27 und 4.28 auf den Seiten 82, 82 und 83.

6.2.1 Propagation im Grundzustand

Der erste Schritt von quantendynamischen Studien besteht in der Generierung des Startwellenpakets. Die entsprechende imaginäre Zeitpropagation wurde auf den Potenzialflächen des Grundzustandes durchgeführt. Das Wellenpaket wurde hierfür in der Nähe des Minimums platziert und anschließend für $10\,000 \hbar/E_h$ mit $\Delta t = 10 \hbar/E_h$ propagiert. An dieser Stelle wird nur der rovibronische Grundzustand betrachtet. In Abbildung 6.2 sind die Startwellenpakete abgebildet.

Alle Startwellenpakete können als gaußförmig mit sehr ähnlicher Gestalt beschrieben werden. Einzig fällt auf, dass das Startwellenpaket der DCD-CS(4,3) und der DCD-CS(4,3)-BSSE PES etwas breiter in ϑ sind. Die zu den Wellenpaketen zugehörigen Ortserwartungswerte $\langle Z \rangle$ und $\langle \vartheta \rangle$ sowie die Energien $\langle H \rangle$ sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Energieerwartungswerte sind bereits um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert.

Tabelle 6.1.: Erwartungswerte der Startwellenpakete für verschiedene Potenzialflächen in Z und ϑ .

Potential	$\langle Z \rangle / \text{\AA}$	$\langle \vartheta \rangle / ^\circ$	$\langle H \rangle / \text{eV}$
CAS(4,3)	2.22	52.38	-1.73
DCD-CAS(4,3)	2.27	51.98	-2.19
CAS(4,3)-BSSE	2.22	51.50	-1.28
DCD-CAS(4,3)-BSSE	2.31	53.22	-1.41

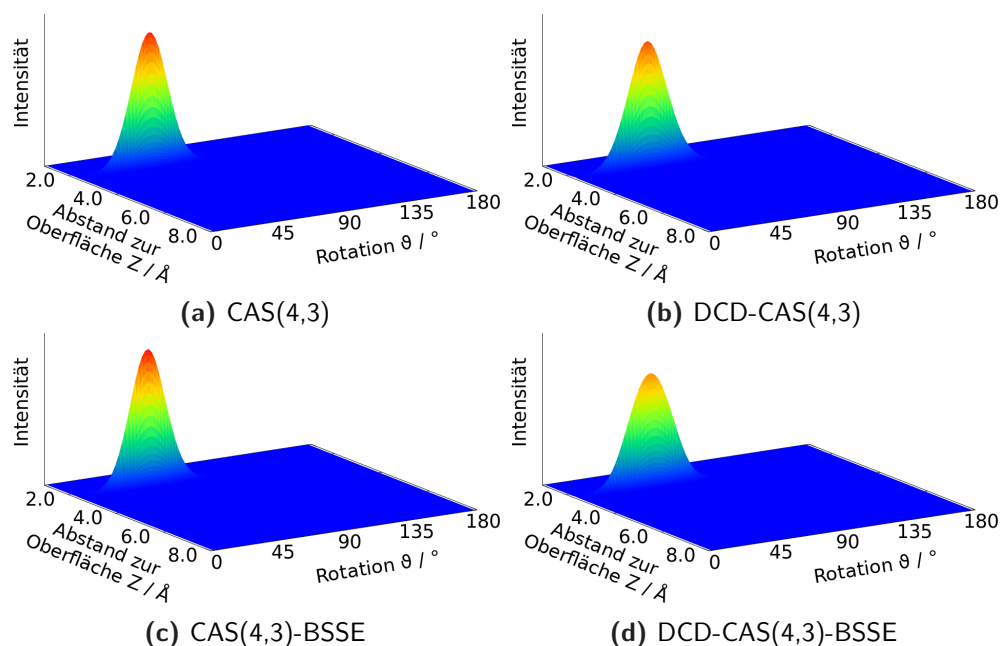


Abbildung 6.2.: Startwellenpakete im rovibronischen Grundzustand der 2D-Potenzialflächen CAS(4,3), DCD-CAS(4,3), CAS(4,3)-BSSE und DCD-CAS(4,3)-BSSE.

Für $\langle Z \rangle$ werden sehr ähnliche Werte mit maximal $0.09 \text{ \AA}$ Differenz untereinander gefunden. Durch die Korrektur um die Nullpunktsschwingungsenergie sind die Wellenpakete etwas weiter von der Oberfläche entfernt lokalisiert, als die Betrachtung der PES in Kapitel 4 vermuten ließ. Diese beträgt maximal 0.13 eV . Auch für $\langle \vartheta \rangle$ können nahezu identische Werte mit lediglich 1.72° Unterschied gefunden werden.

6.2.2 Propagation im Ladungstransferzustand

Da, wie bereits in Abbildung 4.19 gezeigt wurde, der Ladungstransferzustand in großen Abständen rücktreibend wird, erfolgt keine Desorption des Wassermoleküls in diesem Zustand. Dies wird noch dadurch unterstützt, dass die Lebenszeit des Ladungstransferzustands unterschiedlicher Moleküle auf verschiedenen Metalloxiden mit $15\text{--}36 \text{ fs}$ bestimmt wurde [166–172]. Die ungefähre Bewegung des Moleküls von der Oberfläche weg beträgt innerhalb dieser Zeitspanne nur wenige Ångström. Zwar gibt es keine experimentellen Daten für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3(001)$, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass sich hier die Lebenszeit des Ladungstransferzustands nicht drastisch unterscheidet.

Über die entsprechenden 2D-PES kann nun die Propagation des Wellenpakets im Ladungstransferzustand untersucht werden. Dazu wurde das Wellenpaket nach der Franck-Condon Anregung mit einem Zeitschritt von $\Delta t = 1.0 \hbar/E_h$ propagiert. Der geringere Zeitschritt war notwendig, um die Konvergenz des Energieerwartungswertes sicherzustellen, welche bei höheren Zeitschritten nicht mehr gewährleistet war. Die Propagation wurde abgebrochen, sobald das Wellenpaket an den Rand des Gitters in Z gelangt ist. Eine weitere Propagation hätte artifizielle Fehler zur Folge. In Abbildung 6.3 ist die zeitliche Entwicklung des Energieerwartungswertes und der Ortserwartungswerte in Z und ϑ für die vier Potenzialflächen dargestellt.

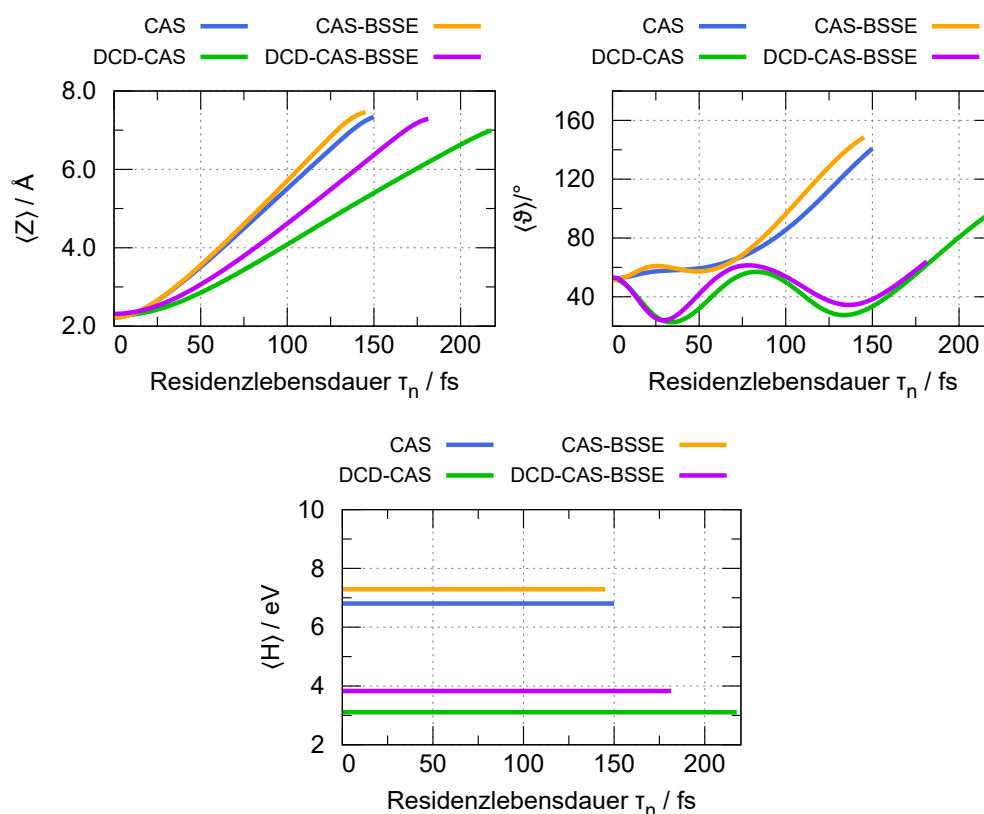


Abbildung 6.3.: Zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte im angeregten Zustand verschiedener zweidimensionaler Potenzialflächen.

Zunächst zeigt sich, dass die Propagationsdauer stets deutlich über den bisher ermittelten Lebensdauern von Adsorbaten auf Metalloxiden liegt, weshalb eine genauere Analyse möglich ist. Hier offenbart der Erwartungswertes in Z , dass sich das Wellenpaket aufgrund des repulsiven Charakters der CT PES kontinuierlich von der Oberfläche entfernt. Die Kurven unterscheiden sich in ihrem Verlauf nur unwesentlich. Nur die DCD-Erwartungswerte in Z zeigen eine etwas geringere Steigung, was auf den größeren rücktreibenden

Gradienten in der PES zurückzuführen ist. Der Erwartungswert in Z der BSSE-korrigierten Potenziale unterscheidet sich von den nicht korrigierten nur in einer geringfügig höheren Steigung. Dass $\langle Z \rangle$ zunächst für alle Potenziale ansteigt, ist ein Hinweis darauf, dass die Desorption nach dem MGR-Mechanismus verläuft.

Im Gegensatz zu Z zeigen die Erwartungswerte in ϑ deutlich größere Abweichungen für die DCD-CAS und CAS-Potenziale. Die DCD-Kurven zeigen ein frühes Minimum bei ungefähr 30 fs und $\langle \vartheta \rangle = 25^\circ$ gefolgt von einem Maximum bei 75 fs und $\langle \vartheta \rangle = 60^\circ$. Danach folgt wieder ein Minimum bei 140 fs und $\langle \vartheta \rangle = 30^\circ$. Der CAS- $\langle \vartheta \rangle$ hingegen steigt bis 150 fs nahezu kontinuierlich an. Die zeitliche Entwicklung der Energie zeigt sich stets konstant, was als Indiz dafür gewertet wird, dass der Zeitschritt nicht zu groß gewählt wurde.

In Abbildung 6.4 ist die Wellenfunktion bei verschiedenen Resonanzlebenszeiten im Ladungstransferzustand des CAS(4,3)-Potenzials und in Abbildung 6.5 für das DCD-CAS(4,3)-Potenzial gezeigt. Hier sind gravierende Unterschiede festzustellen. Die CAS(4,3)-Wellenfunktion desorbiert kontinuierlich, wie es auch aus $\langle Z \rangle$ in Abbildung 6.3 ersichtlich ist. Mit fortschreitender Residenzlebenszeit verbreitert sich die Gestalt des Wellenpakets und bei $\tau_n = 97$ fs erstreckt es sich bis $\langle \vartheta \rangle = 135^\circ$. Bei $\tau_n = 145$ fs liegt es zum Großteil bei hohen $\langle \vartheta \rangle$ vor. Im Gegensatz dazu findet der Desorptionsprozess des Wellenpakets auf dem DCD-CAS(4,3) nicht sofort statt. Vielmehr verharnt es bis $\tau_n = 48$ fs bei einem nahezu identischen Abstand von der Oberfläche, verbreitert sich jedoch in $\langle \vartheta \rangle$. Dabei ist zu erkennen, dass sich ein Teil des Wellenpakets löst. Erst bei $\tau_n = 97$ fs ist zu erkennen, dass ein Desorptionsprozess eintritt, wobei sich zwei Maxima im Wellenpaket zeigen. Bei $\tau_n = 145$ fs hat sich der Großteil wieder zu kleinen $\langle \vartheta \rangle$ -Werten verschoben, allerdings bleibt das Wellenpaket gespalten. Außerdem sind kleine Anteile auch bei hohen $\langle \vartheta \rangle$ -Werten auszumachen. Der Desorptionsprozess findet auf der DCD-CAS(4,3) PES sichtbar langsamer statt, als auf der CAS(4,3) PES. Inwiefern dieses unterschiedliche Verhalten einen Einfluss auf den Photodesorptionsprozess hat, gilt es nun herauszustellen.

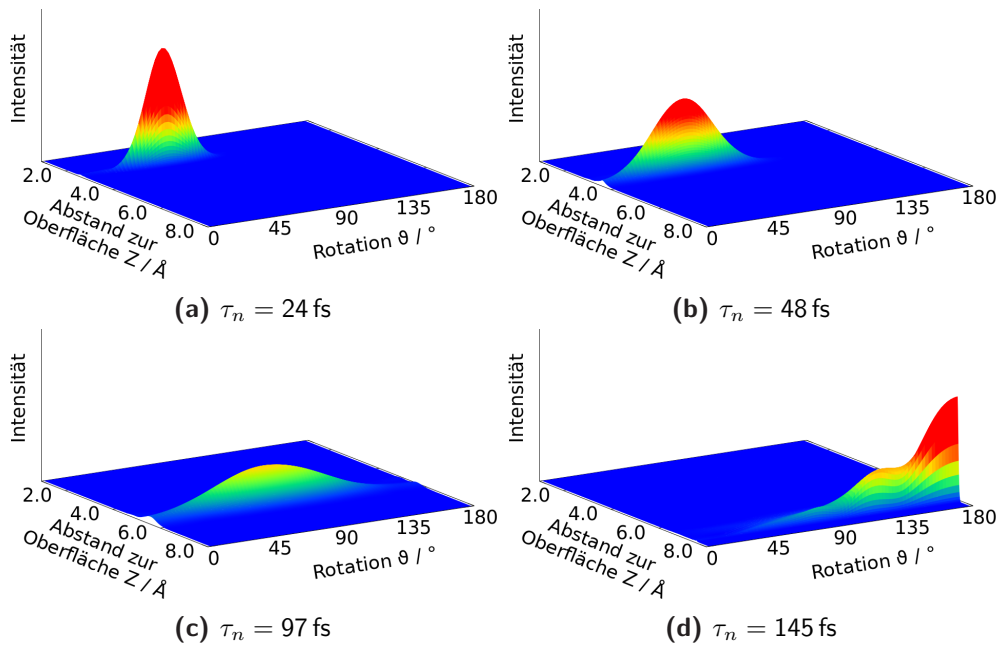


Abbildung 6.4.: Zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion im Ladungstransferzustand des CAS(4,3)-Potenzials bei verschiedenen Residenzlebenszeiten.

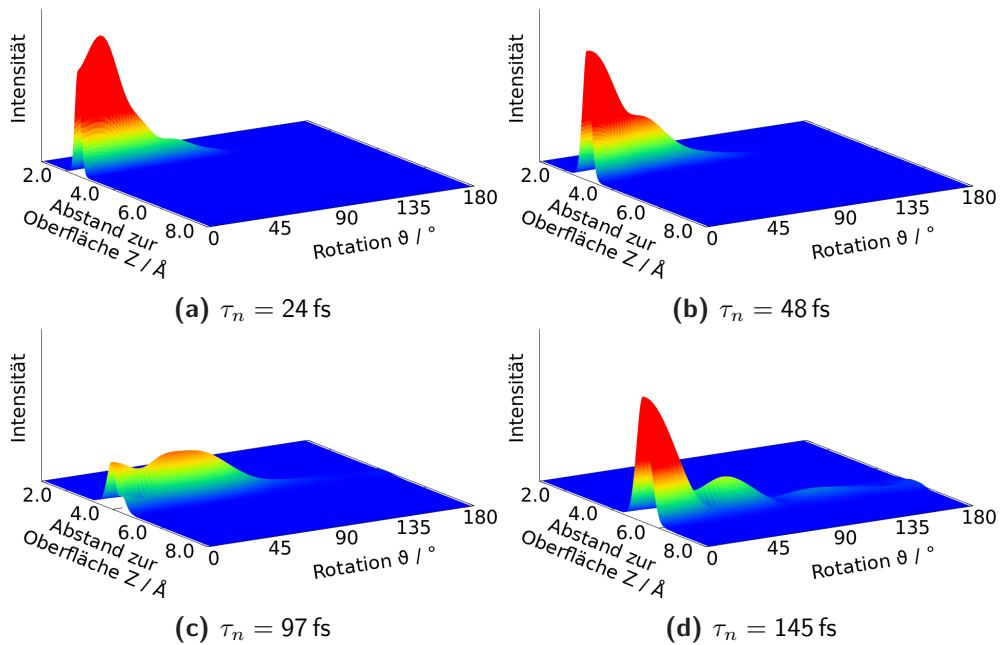


Abbildung 6.5.: Zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion im Ladungstransferzustand des DCD-CAS(4,3)-Potenzials bei verschiedenen Residenzlebenszeiten.

6.2.3 Simulation der Photodesorption

Über die Analyse der Wellenfunktionspropagation im CT-Zustand und der Topologie der korrespondierenden Potenzialhyperflächen wurde postuliert, dass trotz der signifikanten Unterschiede zwischen den Wellenfunktionen aus den Abbildungen 6.4 und 6.5 die Auswirkungen auf das Desorptionsgeschehen gering sein dürften. Dies gilt es nun über die *jumping wave-paket* Methode zu verifizieren, sowie danach mittels der Gadzuk-Analyse Aussagen zur Desorptionsrate und zur Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Moleküle zu treffen. Hierfür wurde im äquidistanten Abstand von 2.4 fs das Wellenpaket aus dem CT-Zustand auf den Grundzustand relaxiert und anschließend bis zur Konvergenz der Norm propagiert. Der Transfer auf das Analysegitter wurde über die bereits erwähnte Transferfunktion realisiert, deren Parameter im Anhang B aufgeführt sind.

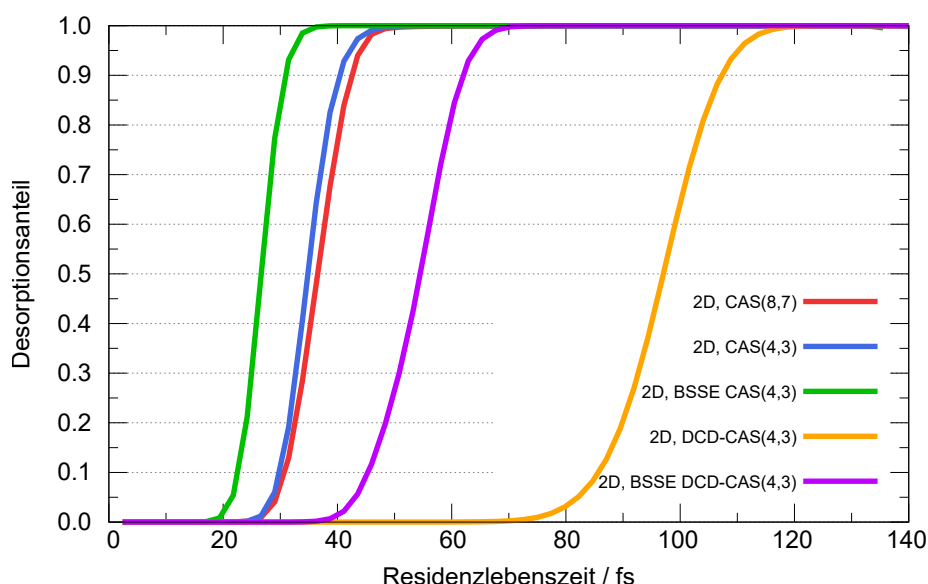


Abbildung 6.6.: Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Residenzlebenszeit verschiedener 2D PES. Zum Vergleich ist zusätzlich zum CAS(4,3) der zugehörige 2D-Schnitt aus der 3D PES der CAS(8,7) PES gezeigt. Aufgetragen ist die Norm der jeweiligen Wellenfunktion auf dem Analysegitter, welche direkt als Desorptionsanteil des Wellenpakets interpretierbar ist.

Zunächst ist in Abbildung 6.6 die Abhängigkeit der desorbierten Moleküle von der Residenzlebenszeit dargestellt. Bereits auf den ersten Blick ist klar ersichtlich, dass der Verlauf aller Kurven von der Form her annähernd identisch ist, jedoch mit unterschiedlichen Startpunkten, an denen die Desorption einsetzt. Am frühesten setzt die Desorption auf der BSSE-CAS(4,3) PES mit

19 fs und am spätesten auf der DCD-CAS(4,3) PES mit 75 fs ein.⁸ Dies war insofern zu erwarten, als dass die beiden Flächen jeweils die schwächste bzw. die stärkste Wechselwirkung im Minimum aufweisen und das Wellenpaket dementsprechend wenig bzw. viel Zeit benötigt, um zu desorbieren. Auffällig ist, dass nachdem die Desorption initiiert wurde, innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums die Desorptionsrate auf 100% hochschnellt.

Über der Gadzuk-Mittelung in Gleichung 96 kann die Lebenszeit im CT-Zustand durch Einführung der Resonanzlebenszeit berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich folgende Auftragung in Abbildung 6.7 mit den konvergierten Desorptionswahrscheinlichkeiten in Tabelle 6.2.

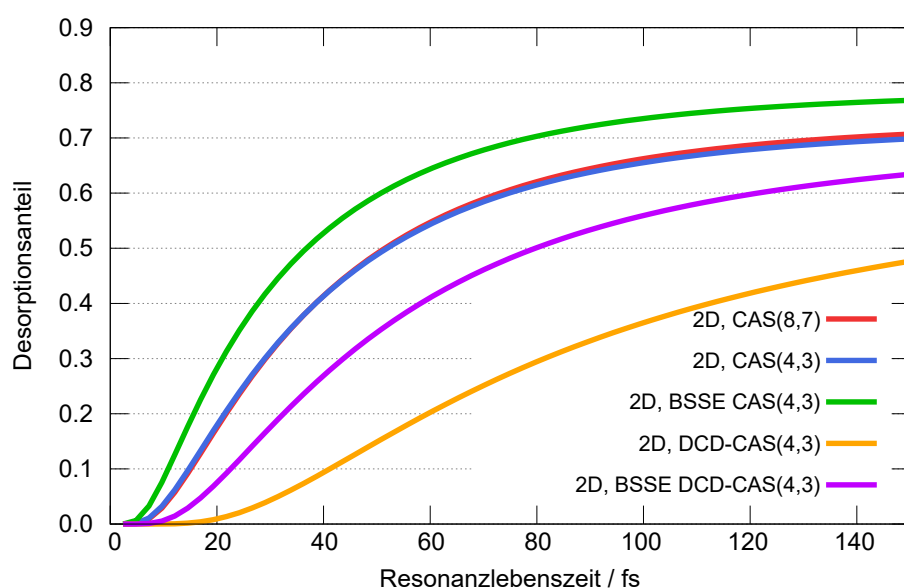


Abbildung 6.7.: Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebenszeit verschiedener 2D PES. Zum Vergleich ist zusätzlich zum CAS(4,3) der zugehörige 2D-Schnitt aus der 3D PES der CAS(8,7) PES gezeigt. Aufgetragen ist die Norm der jeweiligen Wellenfunktion auf dem Analysegitter, welche direkt als Desorptionsanteil des Wellenpakets interpretierbar ist.

Aus dem Graphen 6.7 ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf stets gegen einen individuellen Wert strebt, jedoch die Steigungen unterschiedlich sind. Die beiden CAS PES zeigen ein nahezu identisches Verhalten, wohingegen die DCD-CAS(4,3) PES eine vergleichsweise flache Steigung aufweist. Bemerkenswert ist, dass die Kurvenverläufe der CAS PES und der BSSE-korrigierte

⁸Unter dem Einsetzen sei hier und im Folgenden der Zeitpunkt gemeint, an welchem 1 % des Wellenpakets desorbiert ist.

DCD-CAS PES relativ ähnlich sind. So beträgt die maximale Abweichung zwischen den Kurven nur 14%, was für den deutlich geringeren Aufwand zur Berechnung der CAS PES ein bemerkenswert gutes Ergebnis ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich in der Dynamik das Fehlen von Korrelationseffekten sowie die BSSE-Behaftung im Mittel gegenseitig kompensieren. Auf allen CAS PES wird der Desorptionsprozess relativ schnell initiiert, da bereits bei 7 fs mehr als 1% desorbiert sind. Diese Zeit beträgt auf der DCD PES 22 fs und auf der BSSE-DCD PES 12 fs, womit beide etwas größer sind. Bei einer Resonanzlebenszeit von 35 fs, welche experimentell für Metalloxide auftreten kann, betragen die Desorptionsraten 6% für die DCD PES, 21% für die BSSE-DCD PES, 35% für beide CAS PES und 47 % für die BSSE-CAS(4,3) PES. Aus diesen Ergebnissen zeigt sich auch, dass die ersten 100 fs entscheidend für den Desorptionsprozess sind, was verglichen mit der mittleren Lebenszeit der Löcher und Elektronen, welche im Millisekundenbereich liegt, deutlich schneller ist [51].

Über die Gadzuk-Summe ist außerdem die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Moleküle zugänglich, welche in Abbildung 6.8 darstellt ist. Das jeweilige Maximum ist in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die allgemeine Gestalt der Geschwindigkeitsverteilung ist für alle PES identisch, jedoch ist das Maximum sehr verschoben. Für kurze Lebenszeiten bis $\tau = 24$ fs ist eine uniforme Geschwindigkeitsverteilung zu erkennen. Erst für längere Resonanzlebensdauern von $\tau = 60$ fs kristallisiert sich ein Maximum heraus, welches in Tabelle 6.2 aufgeführt ist. Es hat sich herausgestellt, dass dieses Maximum eine sehr sensitive Eigenschaft der jeweiligen PES ist. So beträgt der Unterschied zwischen den CAS(4,3) und 2D-CAS(8,7), trotz quasi identischer Desorptionswahrscheinlichkeit und annähernd identischer Topologie fast 500 m s^{-1} . Somit ist die Geschwindigkeitsverteilung nur qualitativ zu bewerten. Wie zu erwarten war, ist die Desorptionsgeschwindigkeit der DCD-CAS PES mit circa 2340 m s^{-1} am geringsten, was auf die großen rücktreibenden Gradienten in Z zurückzuführen ist. Umgekehrt desorbiert Wasser auf der BSSE-korrierten CAS(4,3) PES mit fast 4500 m s^{-1} am schnellsten. Bemerkenswert ist jedoch die sehr gute Übereinstimmung der dominanten Desorptionsgeschwindigkeit zwischen CAS(8,7) und DCD-CAS(4,3)-BSSE mit einer Differenz von lediglich 60 m s^{-1} .

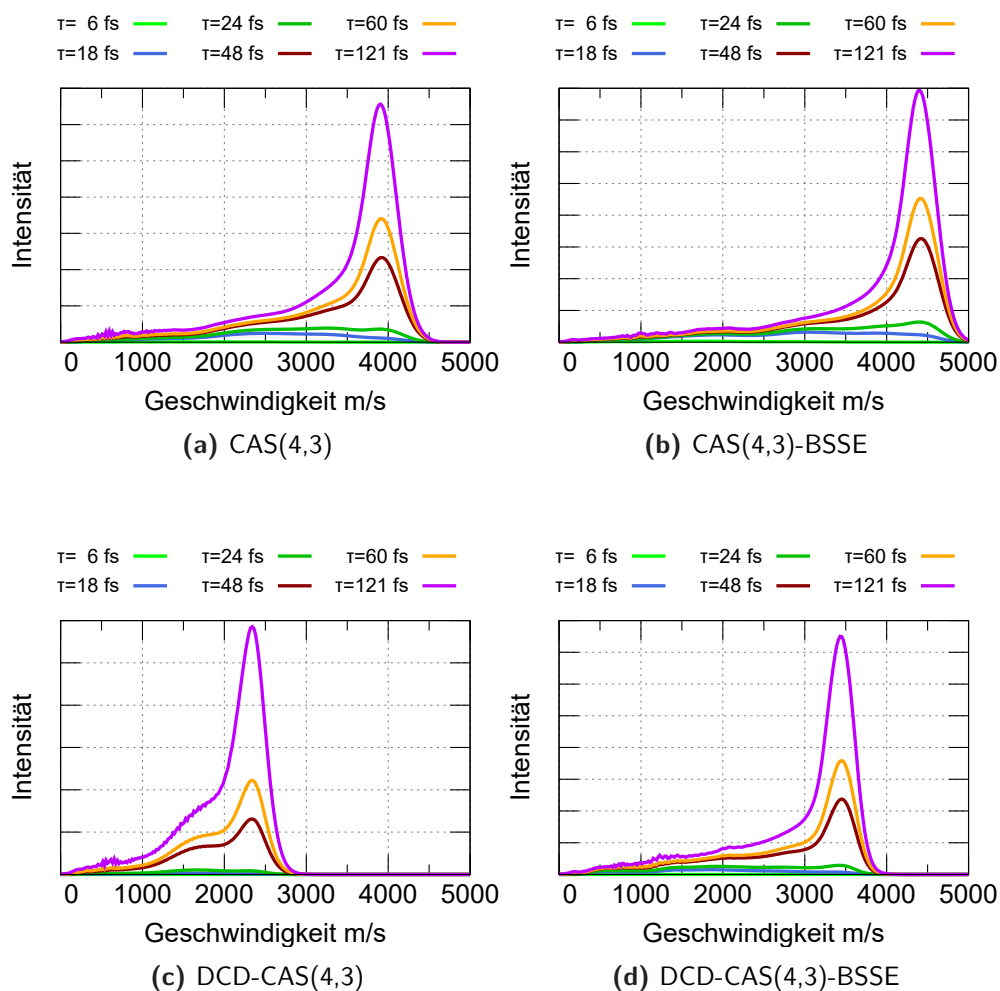


Abbildung 6.8.: Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für ausgewählte Resonanzlebensdauern und verschiedene 2D-Potenzialflächen.

Tabelle 6.2.: Konvergierte Desorptionswahrscheinlichkeiten und Geschwindigkeiten des Wellenpakets von der Resonanzlebenszeit verschiedener 2D PES. Zusätzlich ist zum Vergleich die 2D-CAS(8,7) PES aufgeführt.

Potential	Desorptionswahrscheinlichkeit bei 35 fs	Dominante Desorptionsgeschwindigkeit
2D-CAS(8,7)	35 %	3491 m s^{-1}
CAS(4,3)	35 %	3888 m s^{-1}
CAS(4,3)-BSSE	47 %	4384 m s^{-1}
DCD-CAS(4,3)	6 %	2341 m s^{-1}
DCD-CAS(4,3)-BSSE	21 %	3431 m s^{-1}

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Korrelationseffekte und der BSSE annähernd kompensieren. Dies ist zum Beispiel bei den Ortserwartungswerten im CT-Zustand erkennbar, welcher in $\langle Z \rangle$ nur wenige Unterschiede zeigt. Da die Winkelabhängigkeit als eher vernachlässigbar betrachtet werden kann, sind die größeren Unterschiede in $\langle \vartheta \rangle$ von untergeordneter Relevanz. Besonders zum Tragen kommt die Aufhebung von Korrelation und BSSE bei der Desorptionsrate, wo maximale Differenzen von 14 % festgestellt werden können. Selbst bei der Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung beträgt die Differenz der dominanten Geschwindigkeiten zwischen CAS(8,7) und DCD-CAS(4,3)-BSSE nur lediglich 60 m s^{-1} , was als hervorragende Übereinstimmung gewertet werden kann. Als Desorptionsmechanismus wurde für alle PES der MGR-Mechanismus festgestellt.

6.3 3D-Dynamik des molekularen Wassers

Die präsentierten 2D-Studien in Z und ϑ lassen vermuten, dass sich hinsichtlich experimentell zugänglicher Größen wie Desorptionswahrscheinlichkeiten und Geschwindigkeitsverteilungen Korrelationseffekte sowie der BSSE aufheben. Dementsprechend ist der CAS(8,7) geeignet genug, um einen Einblick in den Desorptionsmechanismus zu erlangen. Deshalb werden nun die 2D-Studien um die Translationskoordinate Y erweitert, was vor allem innerhalb des CT-Zustandes einen wichtigen Einfluss auf die Desorption erwarten lässt. Die entsprechenden PES sind in den Abbildungen 4.10, 4.12 und 4.11 für den Grundzustand und 4.21, 4.22 und 4.23 für den Ladungstransferzustand dargestellt. Außerdem sollen weiterführende Studien hinsichtlich höher besetzter Rotationsschwingungsniveaus sowie Isotopeneffekte durchgeführt werden. Das Ablaufschema bleibt dabei identisch zu den 2D-Studien.

6.3.1 Propagation im Grundzustand

Entsprechend des Vorgehens aus Kapitel 6.1 wird zunächst das Startwellenpaket generiert. Dazu wurde das Wellenpaket für $10\,000 \hbar/E_h$ mit $\Delta t = 10 \hbar/E_h$ propagiert. Zusätzlich wurden über die imaginäre Zeitpropagation höhere

Rotationsschwingungszustände ermittelt sowie deren Population untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 und Tabelle 6.3 gezeigt.

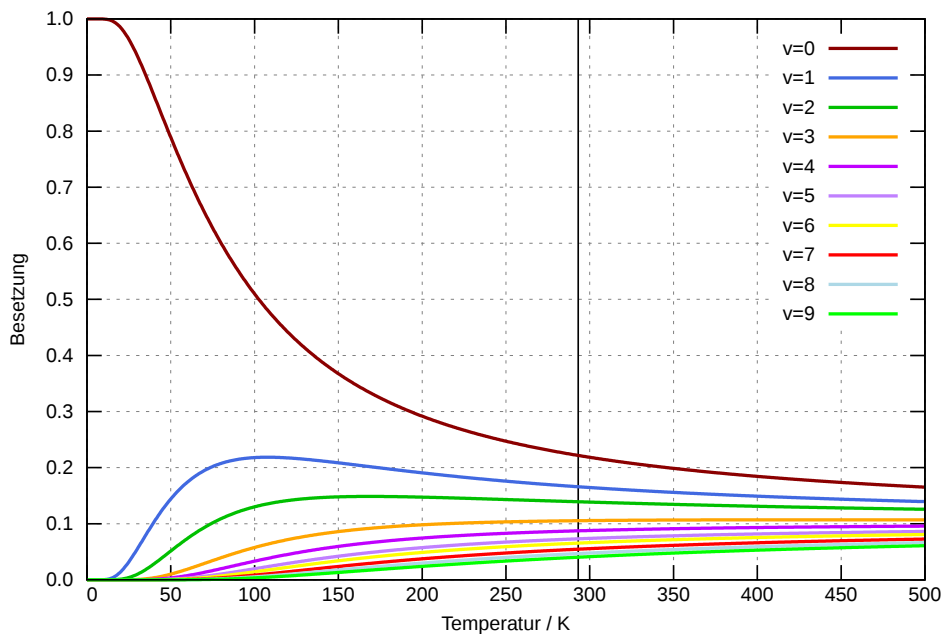


Abbildung 6.9.: Gemittelte Population des rovibronischen Grundzustandes $v=0$ sowie der Rotationsschwingungszustände $v=1$ bis $v=9$. Über einen vertikalen Strich ist die Raumtemperatur hervorgehoben.

In Abbildung 6.9 ist zu erkennen, dass höhere Rotationsschwingungszustände bei Raumtemperatur signifikant besetzt sind und folglich zur realistischen Simulation berücksichtigt werden müssen. Lediglich für sehr tiefe Temperaturen ist nur Zustand $v=0$ besetzt. Deshalb sind in Tabelle 6.3 die Population der Rotationsschwingungszustände bei Raumtemperatur aufgeführt und es zeigt sich, dass erst ab Zustand $v=8$ eine Besetzung unterhalb von 5% zu finden ist. Außerdem lässt sich sagen, dass alle höheren Rotationsschwingungszustände ab $v=1$ relativ gleichförmig sind, was in geringen Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Zuständen resultiert. Die jeweiligen Ortserwartungswerte sind für alle Zustände sehr ähnlich und liegen für $\langle Z \rangle$ im Bereich von maximal $0.04 \text{ \AA}$, für $\langle Y \rangle$ im Bereich von $0.02 \text{ \AA}$ und für $\langle \vartheta \rangle$ im Bereich von 0.61° .

Ein Blick auf die Knotenebenen der Wellenfunktion offenbart, dass sich bis $v=9$ keine Knoten in ϑ befinden. Eine Auflistung der Knoten ist in Tabelle 6.4 zu finden und eine exemplarische Visualisierung der Wellenfunktionen in Z und Y der ersten acht Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=7$ ist

in Abbildung 6.10 dargestellt. In dieser Abbildung sieht sind die einzelnen Knotenebenen besonders deutlich zu erkennen.

Tabelle 6.3.: Orts- und Energieerwartungswerte des rovibronischen Grundzustandes $v=0$ sowie der Rotationsschwingungszustände $v=1$ bis $v=9$. Zusätzlich ist die Energiedifferenz zum Grundzustand aufgeführt sowie die Besetzung des Zustandes bei Raumtemperatur (RT).

Schwingungs- zustand v	$\langle Z \rangle / \text{\AA}$	$\langle Y \rangle / \text{\AA}$	$\langle \vartheta \rangle / ^\circ$	$\Delta E / \text{eV}$	Population bei RT
0	2.29	0.39	54.34	—	22.18%
1	2.30	0.39	54.43	0.012	16.60%
2	2.31	0.39	54.18	0.019	13.92%
3	2.30	0.38	54.60	0.024	10.54%
4	2.31	0.39	54.30	0.031	8.74%
5	2.31	0.38	54.72	0.036	7.31%
6	2.33	0.40	54.12	0.040	6.55%
7	2.32	0.39	54.46	0.043	5.46%
8	2.31	0.38	54.73	0.047	4.68%
9	2.33	0.39	54.35	0.051	4.02%

Tabelle 6.4.: Knotenebenen der Wellenfunktion für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=9$.

Schwingungs- zustand v	Knoten in Y	Knoten in Z	Knoten in ϑ
0	0	0	0
1	1	0	0
2	0	1	0
3	2	0	0
4	1	1	0
5	3	0	0
6	0	2	0
7	2	1	0
8	4	0	0
9	1	2	0

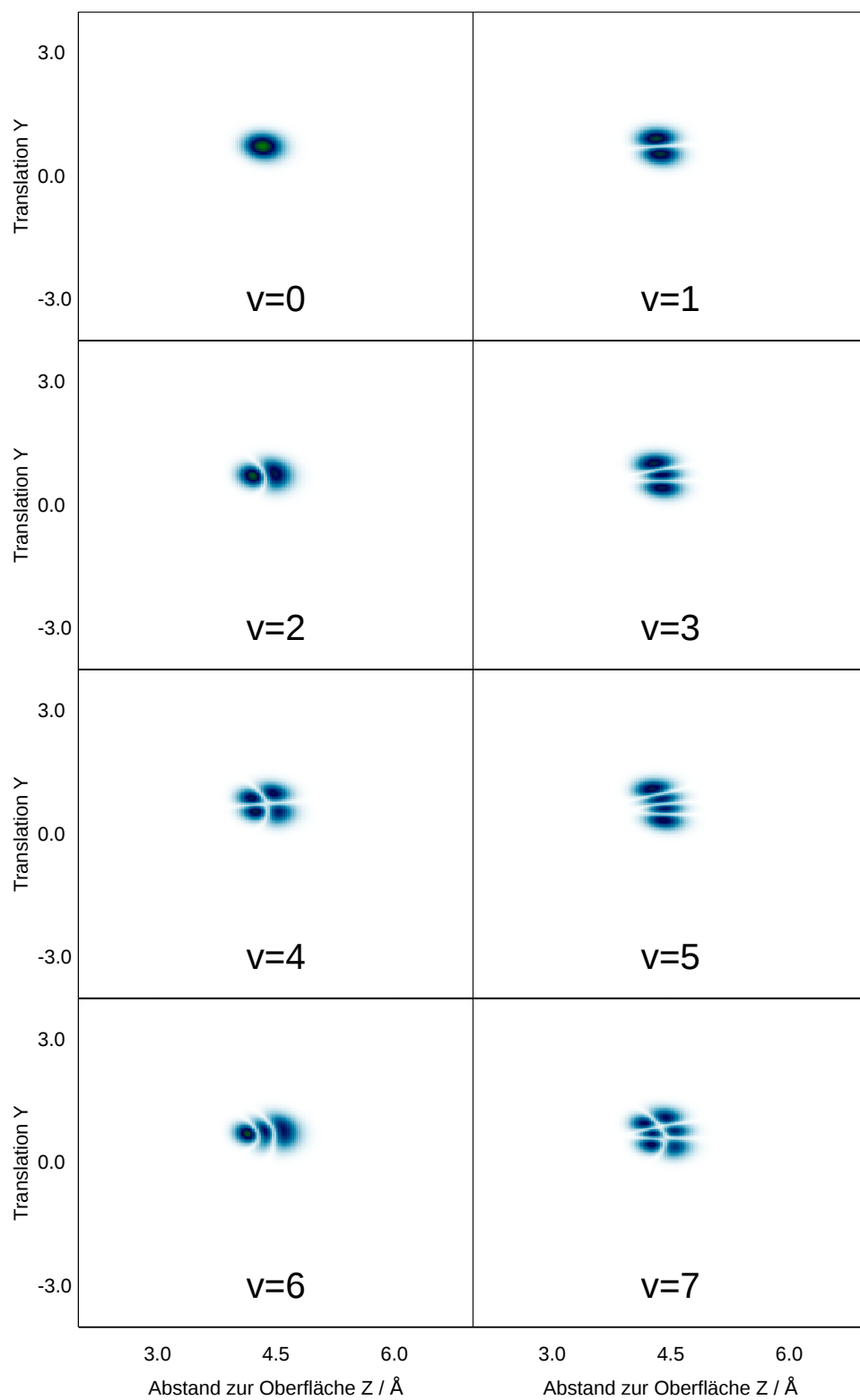


Abbildung 6.10.: Visualisierung der Knotenebenen der GS-Wellenfunktion der 3D PES für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=7$.

6.3.2 Propagation im Ladungstransferzustand

Nachdem die jeweiligen Startwellenfunktionen erstellt wurden, erfolgt für jeden Rotationsschwingungszustand eine Franck-Condon Anregung auf die CT PES.

Um zu verhindern, dass das Wellenpaket an die Ränder von Y gelangt und dadurch auf die andere Seite transferiert wird (was eine Symmetrie des Clustermodells implizieren würde, welche so nicht existiert), wurde das Potenzial in Y an den Rändern quadratisch ergänzt. Für diese Ergänzung wurden die Randpunkte vor der Erweiterung ermittelt und alle nachfolgenden Punkte durch eine Parabel der Form

$$Y(x) = 3 \cdot x^2 \quad (99)$$

ersetzt. Dieses Vorgehen wurde bereits erfolgreich von Mitschker durchgeführt [95]. Ansonsten gleicht sich das Vorgehen mit der Propagation auf der CT PES der 2D Studien. In Abbildung 6.11 sind die Orts- und Energieerwartungswerte im CT-Zustand in Abhängigkeit der Residenzlebensdauer für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=5$ aufgetragen.

Interessanterweise ergibt sich in Z ein sehr analoges Verhalten zur 2D-Dynamik in (Z, ϑ) , wie es in Abbildung 6.3 zu sehen ist. Abweichungen zwischen den Rotationsschwingungszuständen sind vernachlässigbar gering. Auch die Winkelabhängigkeit der verschiedenen Rotationsschwingungszuständen zeigt nur geringe Differenzen. So steigt mit fortschreitender Residenzlebensdauer der Erwartungswert in ϑ bis zu ungefähr 160° an. Der Ortserwartungswert der neu hinzugefügten Koordinate Y zeigt einen starken Gradienten zu negativen Y hin, was einer Translation des Wassermoleküls in Richtung der O_{1f} entspricht und wie es auch die Potenzialflächen des CT-Zustandes erwarten lassen. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den Rotationsschwingungszuständen marginal. Der Erwartungswert der Energie zeigt einen konstanten Wert, was zeigt, dass der Zeitschritt geeignet gewählt wurde.

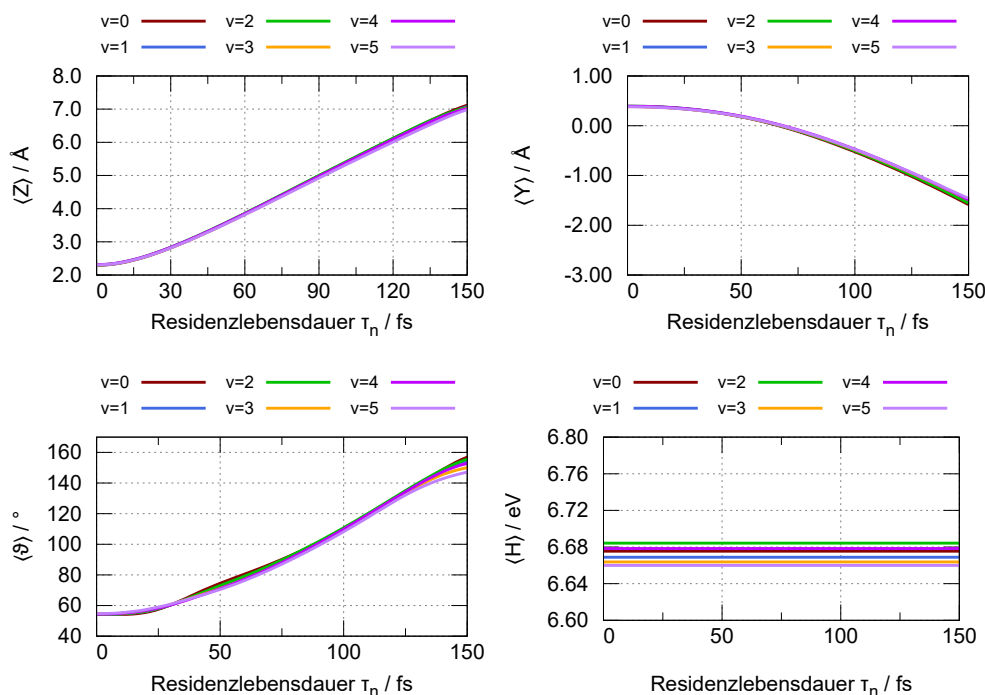


Abbildung 6.11.: Zeitliche Entwicklung der Orts- und Energieerwartungswerte im Ladungstransferzustand der 3D PES für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=5$.

6.3.3 Simulation der Photodesorption

Natürlich wäre es wünschenswert sehr viele Rotationsschwingungszustände zu untersuchen, um so die Realität möglichst genau abzubilden. Leider muss deren Anzahl beschränkt werden, da die Relaxationsstudien den größten Aufwand der quantendynamischen Studien ausmachen. In dieser Arbeit wurden deshalb die Zustände $v=0$ bis $v=5$ untersucht, innerhalb derer die aufsummierte Population bei Raumtemperatur 80 % beträgt. Dieser Prozentsatz steigt natürlich mit tieferen Temperaturen an, wie sie beispielsweise in UHV-Experimenten auftreten.

In Abbildung 6.12 ist die Abhängigkeit des Desorptionsanteils von der Resonanzlebensdauer aufgezeigt, welche analog zu derer in Kapitel 6.2.3 über die *jumping wave-paket* Methode berechnet wurde. Um Unterschiede deutlicher hervorzuheben, wurde außerdem der asymptotische Bereich vergrößert dargestellt.

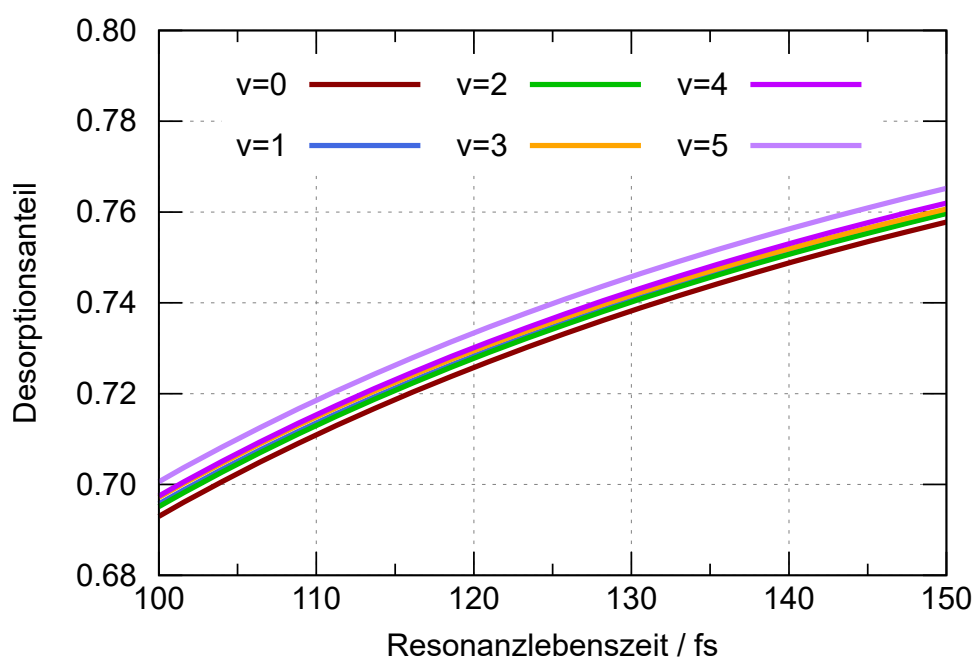
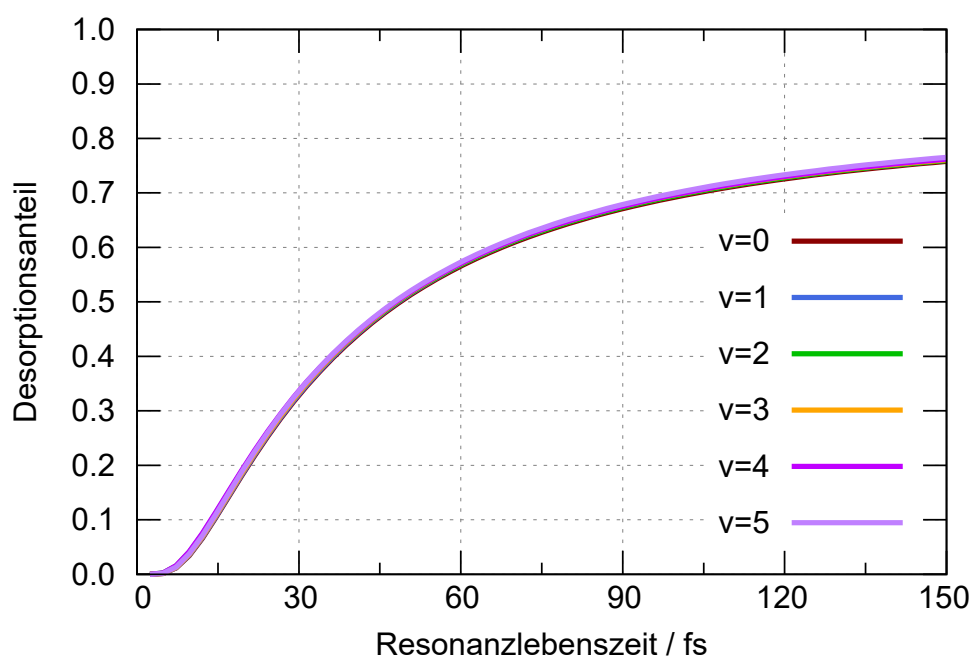


Abbildung 6.12.: Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebenszeit verschiedener Rotationsschwingungszustände (oben) inklusive einer vergrößerten Darstellung (unten). Aufgetragen ist die Norm der jeweiligen Wellenfunktion auf dem Analysegitter, welche direkt als Desorptionsanteil des Wellenpakets interpretierbar ist.

Es zeigt sich, dass die höchste Desorptionsrate zum Rotationsschwingungszustand $v=5$ gehört und 76.5 % in der Asymptote beträgt. Die geringste Rate findet sich bei Zustand $v=0$ mit 75.7 %. Diese Differenzen sind jedoch so gering, dass hier geschlussfolgert werden kann, dass sich alle Zustände nahezu identisch verhalten. Es ist weiterhin zu erkennen, dass bereits sehr kurze Resonanzlebenszeiten ausreichend sind, um den Desorptionsprozess zu initiieren. So sind bereits ab $\tau = 7$ fs in jedem Zustand 1% des Wellenpakets desorbiert und für $\tau = 14$ fs mehr als 10%. Bei einer Resonanzlebensdauer von 35 fs sind circa 38% des Wellenpakets desorbiert.

Über die Boltzmann-Mittlung in Gleichung 98 besteht ein Zugang zur Temperaturabhängigkeit des Desorptionsanteils. Dieses ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Es ist zu erwarten, dass der Temperatureinfluss auf die Desorptionsrate vernachlässigbar ist, da alle Rotationsschwingungszustände einen sehr ähnlichen Desorptionskurvenverlauf zeigen. Diese Vermutung wird in Abbildung 6.13 bestätigt.

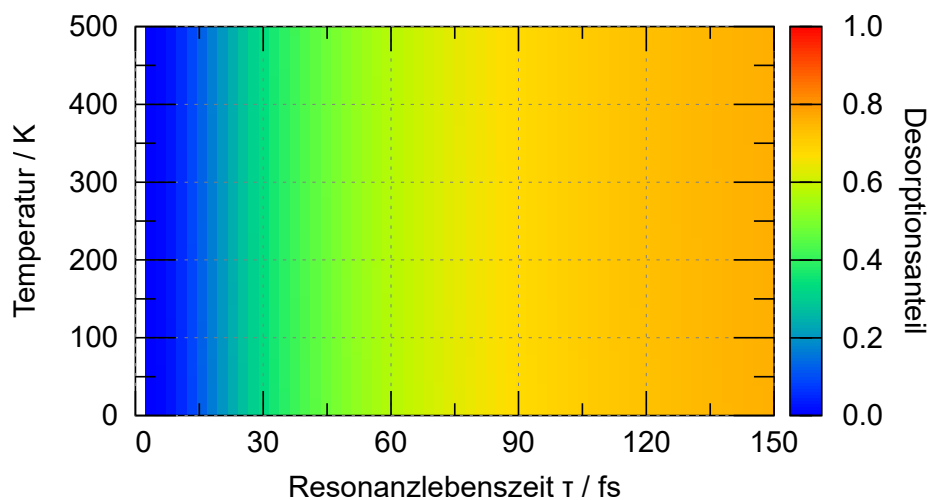


Abbildung 6.13.: Temperatur- und Resonanzlebenszeitabhängigkeit des Desorptionsanteils des Wellenpakets. Deutlich zu erkennen ist, dass die Temperaturabhängigkeit als nicht vorhanden eingestuft werden darf.

Da bereits gefunden wurde, dass die Desorptionsgeschwindigkeit sensibler auf Unterschiede in der Topologie reagieren kann als die Desorptionswahrscheinlichkeit, ist zu erwarten, dass es auch für die verschiedenen Rotationsschwingungszustände Unterschiede gibt. In Abbildung 6.14 sind die Desorptionsgeschwindigkeitsverteilungen für die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=5$ für ausgewählte Resonanzlebensdauern visualisiert.

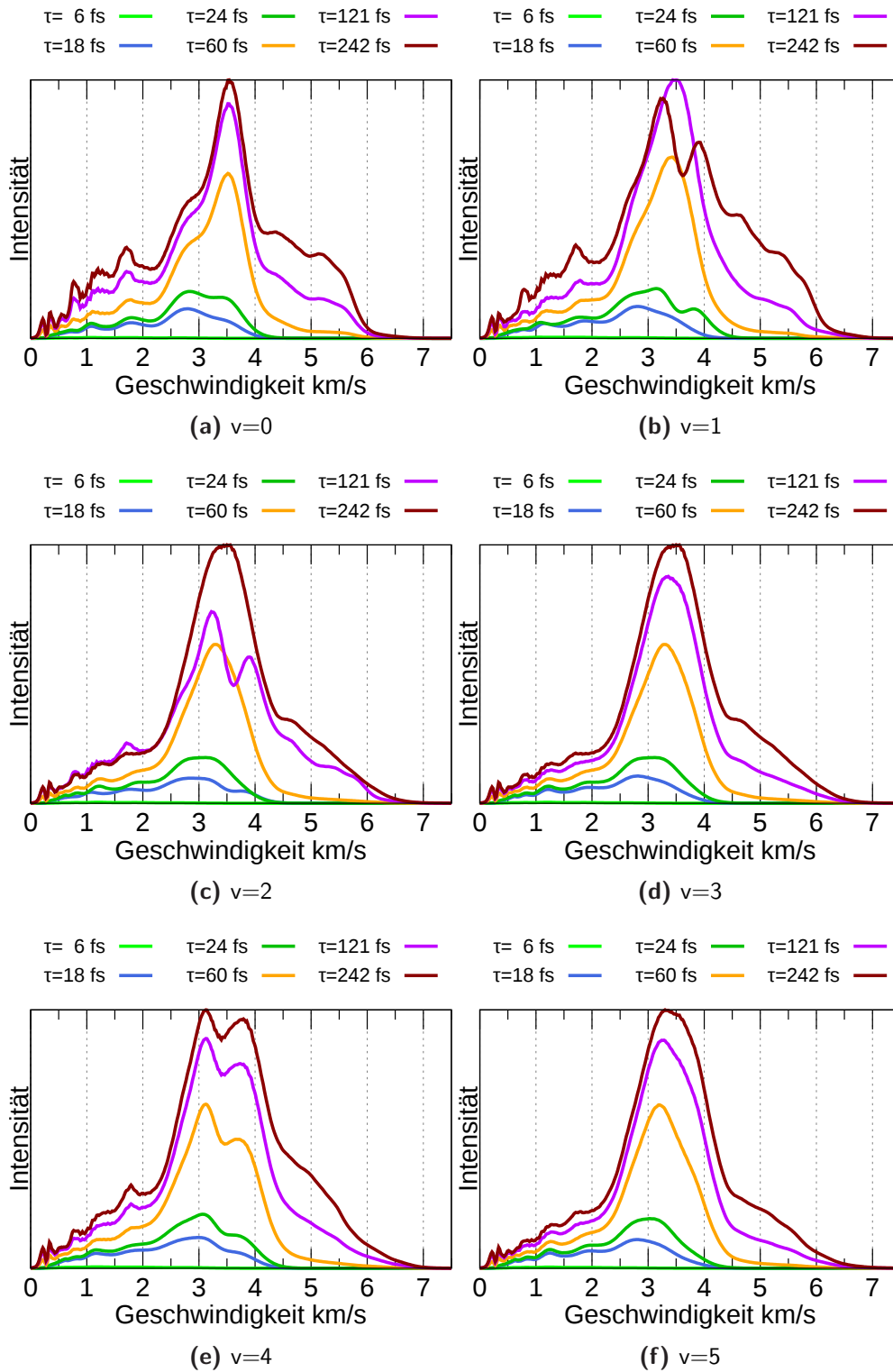


Abbildung 6.14.: Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für ausgewählte Resonanzlebensdauern von 6 fs bis 121 fs und die Rotationsschwingungszustände $v=0$ bis $v=5$. Die entsprechenden Knotenebenen können Abbildung 6.10 entnommen werden.

Im Gegensatz zu den Desorptionsraten zeigen die Desorptionsgeschwindigkeitsverteilungen in Abbildung 6.14 etwas größere Unterschiede. Zunächst fällt auf, dass alle Rotationsschwingungszustände für viele Geschwindigkeiten, vor allem im geringeren Bereich, Maxima zeigen, wohingegen sich für höhere Zustände lediglich ein dominierendes Maximum herauskristallisiert. Allen Zuständen gemein ist, dass kleine Resonanzlebensdauern bis 24 fs eine eher gleichförmig uniforme Verteilung zeigen, wohingegen längere Resonanzlebensdauern deutlichere Maxima ausbilden. Das dominierende Maximum liegt für alle Zustände bei ungefähr 3500 m s^{-1} . Der Vergleich zwischen den Desorptionsgeschwindigkeitsverteilungen von $v=0$ und $v=1$ zeigt, dass letztgenannter Zustand bei $\tau = 48 \text{ fs}$ zwei Maxima zeigt. Dabei handelt es sich um den ersten Zustand mit einer Knotenebene in Y , wie der Abbildung 6.10 entnommen werden kann. Als erster Rotationsschwingungszustand besitzt $v=2$ eine Knotenebene in Z und zeigt für $\tau = 121 \text{ fs}$ zwei Maxima in der Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung. Interessanterweise verstärkt sich dieser Effekt bei Rotationsschwingungszustand $v=4$, welcher für alle Resonanzlebensdauern ab $\tau = 60 \text{ fs}$ zwei Maxima zeigt. Als erster Zustand offenbart $v=4$ sowohl eine Knotenebene in Y als auch in Z . Alle weiteren Zustände zeigen jeweils nur ein signifikantes Maximum.

Neben der gemittelten Desorptionsgeschwindigkeit ist es auch möglich, rotatorische Anregungen sowie die Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der einzelnen Rotationsniveaus zu untersuchen. Da die Differenzen zwischen den Rotationsschwingungszuständen gering sind, beziehen sich die nachfolgenden Studien allesamt exemplarisch auf den Rotationsschwingungszustand $v=0$. Zunächst wird die Rotationsniveaubesetzung in Abhängigkeit von der Residenz- und Resonanzlebensdauer untersucht. Die zugehörigen Graphen sind in Abbildung 6.15 dargestellt.

Wie zu erkennen ist, sind nur die ersten Rotationsniveaus überhaupt populiert. Die Rotationsniveaubesetzung in Abhängigkeit der Residenzlebensdauer zeigt, dass ab Zustand $J=6$ die Besetzung unterhalb von 1% liegt. Für die Residenzlebenszeiten 24 fs, 48 fs und 60 fs ist Zustand $J=2$ am stärksten besetzt, wohingegen für 121 fs $J=1$ besonders stark populiert ist. Aus der Auftragung der Besetzung von der Resonanzlebensdauer zeigt sich, dass mehr Rotationsniveaus mit bis zu $J=15$ oberhalb von 1% besetzt sind. Die höchste Population zeigt sich für alle Resonanzlebensdauern bei $J=2$. Die Auftragungen legen den Schluss nahe, das rotatorische Anregungen kaum

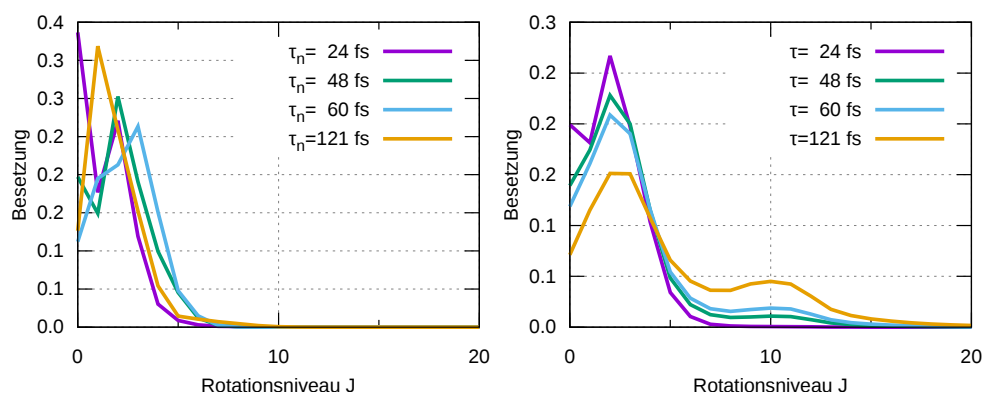
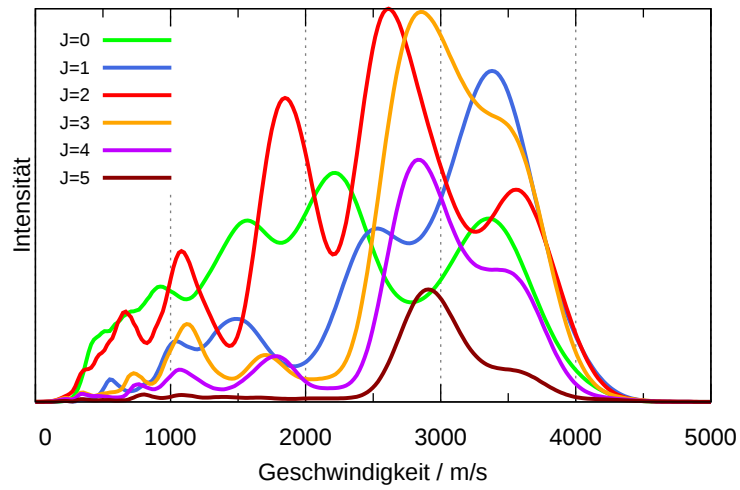


Abbildung 6.15.: Rotationsniveaubesetzung in Abhängigkeit der Residenzlebensdauer (links) und Resonanzlebensdauer (rechts).

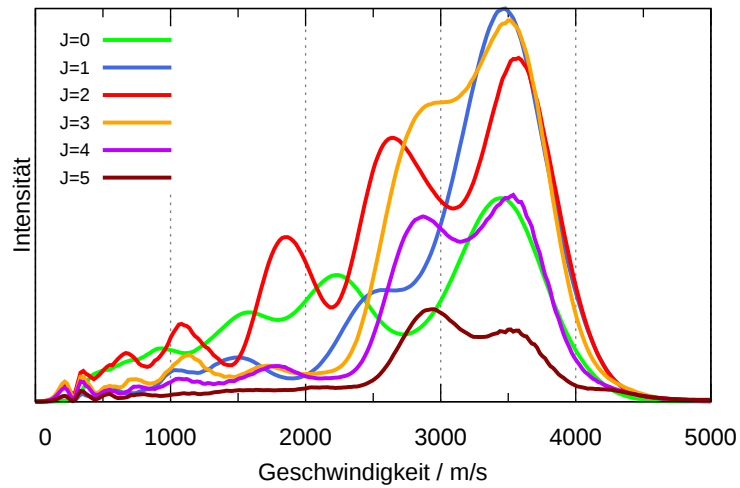
auftreten, was in der geringen Winkelabhängigkeit der PES begründet liegt. Ein sehr ähnliches Verhalten konnte auch Mitschker innerhalb des Systems H_2O –Rutil- $\text{TiO}_2(110)$ beobachten [95].

Im nächsten Schritt kann nun die Desorptionsgeschwindigkeit für die ersten besetzten Rotationsniveaus für ausgesuchte Resonanzlebensdauern untersucht werden. Die resultierenden Ergebnisse sind für Resonanzlebenszeiten von 24 fs, 48 fs und 121 fs in Abbildung 6.16 dargestellt.

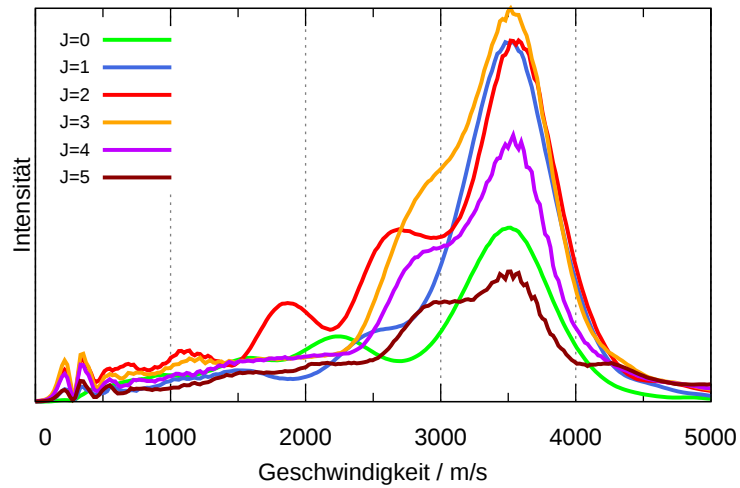
Zunächst zeigen die niedrigen Rotationsniveaus bei $\tau = 24$ fs vergleichsweise viele Maxima. So besitzt Zustand $J=0$ vier Hochpunkte mit einem dominierendem Peak bei 2200 m s^{-1} . Ähnliches Verhalten ist für $J=1$ und $J=2$ zu beobachten, jedoch mit einem deutlich größeren Maximum bei 3380 m s^{-1} bzw. 2614 m s^{-1} . Erst ab Zustand $J=3$ ist nur noch ein signifikantes Maximum zu beobachten, jedoch sind noch vereinzelt kleinere Peaks bei geringen Geschwindigkeiten zu verzeichnen. Das Maximum für $J=3$ liegt bei 2850 m s^{-1} , für $J=4$ bei 2830 m s^{-1} und für $J=5$ bei 2908 m s^{-1} . Ab $\tau = 48$ fs ändert sich die Verteilung geringfügig und die Maxima bei geringeren Geschwindigkeiten werden weniger. Damit einher geht eine Ausbildung eines dominierenden Maximums bei Geschwindigkeiten um 3500 m s^{-1} sowie einem Zusammenrücken der Maxima der jeweiligen Zustände. Dieses Maximum konnte auch für die Desorptionsgeschwindigkeiten der ersten sechs Rotationsniveaus beobachtet werden. Aus der Geschwindigkeitsverteilung bei $\tau = 121$ fs ist zu sehen, dass sich dieser Trend auch bei längeren Resonanzlebenszeiten bestätigt. Alle Zustände weisen hier ein Maximum bei ungefähr 3520 m s^{-1} auf.



(a) $\tau = 24$ fs



(b) $\tau = 48$ fs



(c) $\tau = 121$ fs

Abbildung 6.16.: Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung der ersten sechs Rotationsniveaus bei ausgewählten Resonanzlebenszeiten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Photodesorption für dieses System relativ komplex erscheint, vor allem für kurze Resonanzlebenszeiten. Durch den repulsiven Charakter der PES im Ladungstransferzustand und die resultierende Bewegung des Wellenpakets von der Oberfläche weg, durch den Ortserwartungswert in Z in Abbildung 6.11 ersichtlich, lässt sich der Desorptionsprozess dem MGR-Mechanismus zuordnen. Für die ersten sechs Rotationsschwingungszustände ist das Desorptionsverhalten relativ ähnlich. Bereits bei sehr kurzen Resonanzlebensdauern mit $\tau = 7$ fs wird der Desorptionsprozess initiiert. Die Hälfte des Wellenpakets ist bei $\tau = 38$ fs desorbiert. Es zeigt sich, dass rotatorische Anregungen kaum auftreten. Die Desorptionsgeschwindigkeiten zeigen einen dominierenden Peak bei 3500 m s^{-1} .

6.4 Isotopeneffekte des molekularen Wassers

Über die berechneten Potenzialhyperflächen besteht ein sehr einfacher Zugang zur Dynamik der Isotopologe von Wasser. Die relevanten Isotope sind die des Wasserstoffs in Form von Deuterium sowie die des Sauerstoffs in Form von ^{17}O und ^{18}O . Die PES bleiben dabei identisch und es müssen lediglich die Massen M und m aus Gleichung 72 angepasst werden. Gerade für Wasserstoff sind solche Studien interessant, da dieser bekannt dafür ist, deutliche Isotopeneffekte zu zeigen. Als prominentestes Beispiel sei hier der Tunneleffekt genannt. Es hat sich jedoch im Vorfeld der Studien als problematisch erwiesen, gemischte Isotope für Wasserstoff auszuwählen, wie sie beispielsweise in HDO auftreten. Dieses liegt in der Definition der reduzierten Massen aus Gleichung 72 begründet, da die jeweilige Zuordnung des Isotops zu m_A oder m_C unterschiedliche Ergebnisse liefern, welche sich auch in der Wellenpaketdynamik fortpflanzen. Es steht zwar zu vermuten, dass sich dieser Effekt bei einer vollständigen 9D PES egalisiert, da es sich jedoch nur um eine reduzierte 3D PES handelt, wurde auf diese Isotopologe verzichtet. Neben den bereits vorgestellten Ergebnissen für H_2^{16}O werden in diesem Kapitel deshalb folgende Isotopologe des Wassers untersucht: H_2^{17}O , H_2^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O und D_2^{18}O . Alle nachfolgenden Studien wurden auf derselben dreidimensionalen PES durchgeführt, wie die Studien in Kapitel 6.3.

6.4.1 Propagation im Grundzustand

Über die imaginäre Zeitpropagation wurde die Startwellenfunktion generiert. Konvergierte Orts- und Energieerwartungswerte sind in Tabelle 6.5 dargestellt. Das Wellenpaket wurde für $10\,000 \hbar/E_h$ mit $\Delta t = 10 \hbar/E_h$ propagiert.

Tabelle 6.5.: Orts- und Energieerwartungswerte des rovibronischen Grundzustandes $v=0$ verschiedener Isotopologe des Wassers.

Isotopomer	$\langle Z \rangle / \text{\AA}$	$\langle Y \rangle / \text{\AA}$	$\langle \vartheta \rangle / ^\circ$	E_{ads}/eV
H_2^{17}O	2.294	0.388	54.34	-1.438
H_2^{18}O	2.294	0.388	54.34	-1.440
D_2^{16}O	2.292	0.389	54.32	-1.453
D_2^{17}O	2.292	0.389	54.32	-1.453
D_2^{18}O	2.291	0.389	54.32	-1.454

Wie unschwer zu erkennen ist, gibt es nur unwesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Isotopologen. Leichte Abweichungen gibt es nur bei den um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigierten Adsorptionsenergien dahingehend, dass die Deuteriumverbindungen eine um ca. 0.01 eV stärkere Wechselwirkung zeigen. Innerhalb der Ortserwartungswerte gibt es keine nennenswerten Differenzen.

6.4.2 Propagation im Ladungstransferzustand

Auf der Ladungstransferfläche wurde im Anschluss das Startwellenpaket nach einer Franck-Condon-Anregung mit $\Delta t = 1 \hbar/E_h$ propagiert. Das Vorgehen gleicht sich mit der Propagation auf der CT PES der 3D Studien. Die zeitliche Entwicklung der Orts- und Energieerwartungswerte des Wellenpakets für die untersuchten Isotopologe des Wassers sind in Abbildung 6.17 visualisiert.

Die Erwartungswerte in Y und Z zeigen keine großen Isotopeneffekte. Wie durch die Topologie der PES und den Ergebnissen der 3D-Dynamik zu erwarten war, entfernt sich das Wellenpaket zunächst von der Oberfläche bzw. fließt in Richtung kleiner Y -Werte. Die Deuteriumverbindungen brauchen zwar durch die größere reduzierte Masse und die dadurch höhere benötigte kinetische Energie mehr Zeit für den Bewegungsvorgang, die Topologie der

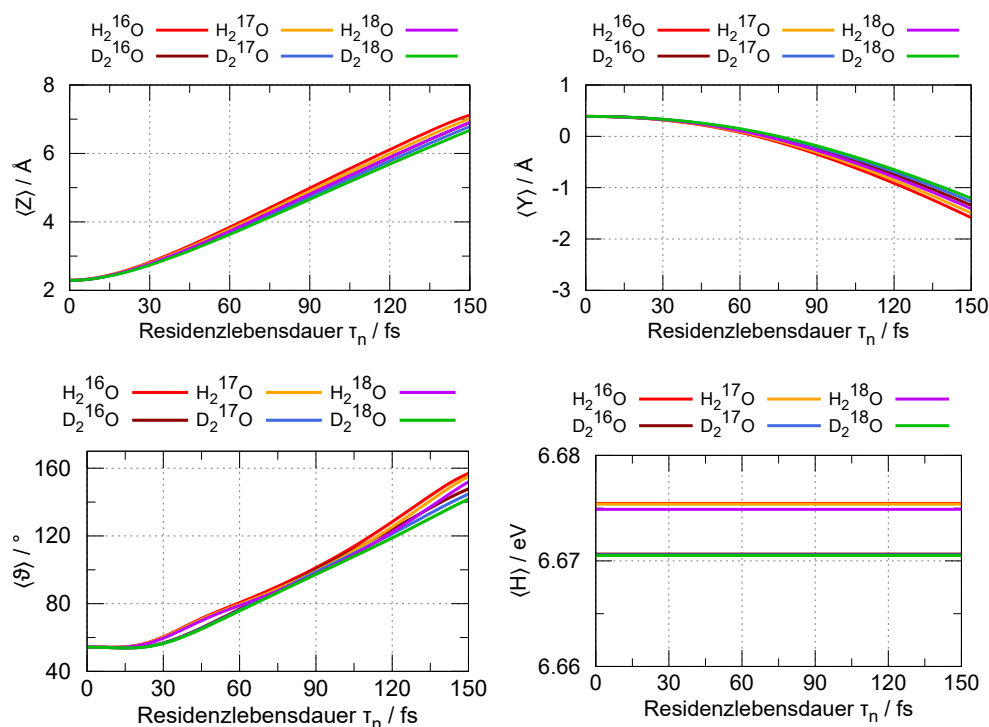


Abbildung 6.17.: Zeitliche Entwicklung der Orts- und Energieerwartungswerte im Ladungstransferzustand der 3D PES für verschiedene Isotopologe des Wassers.

Kurven ist jedoch identisch. Auch der Ortserwartungswert in ϑ zeigt nur geringfügige Unterschiede und verläuft mit fortschreitender Residenzlebensdauer zu höheren Winkeln von bis zu 160° . Der Anstieg der Kurven für die Deuteriumverbindungen verläuft dabei etwas weniger wellig als für die Wasserstoffverbindungen. Ein ähnliches Verhalten wurde von Mitschker gefunden, der diesen Befund auf die größeren Kräfte zur Bewegungsänderung der Deuteriumverbindungen zurückführt [95]. Der Energieerwartungswert zeigt sich bei dem verwendeten Zeitschritt als konstant, mit stärkeren Adsorptionsenergien für die Deuteriumverbindungen. Dieses ist identisch mit dem für den Grundzustand beobachteten Befund.

6.4.3 Simulation der Photodesorption

Die sehr ähnlichen Erwartungswerte im Ladungstransferzustand lassen vermuten, dass sich die Photodesorptionsraten nicht stark unterscheiden. Diese sind in Abhängigkeit der Resonanzlebensdauer in Abbildung 6.18 aufgetragen. Um Unterschiede deutlicher hervorzuheben, wurde zusätzlich der asymptotischen Bereich vergrößert dargestellt.

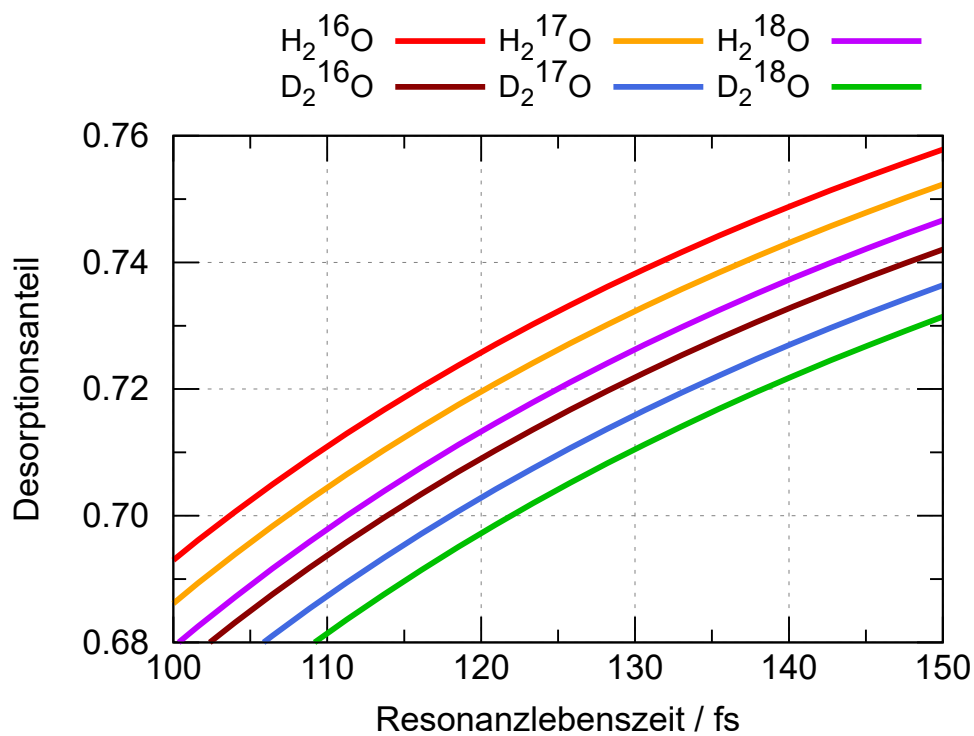
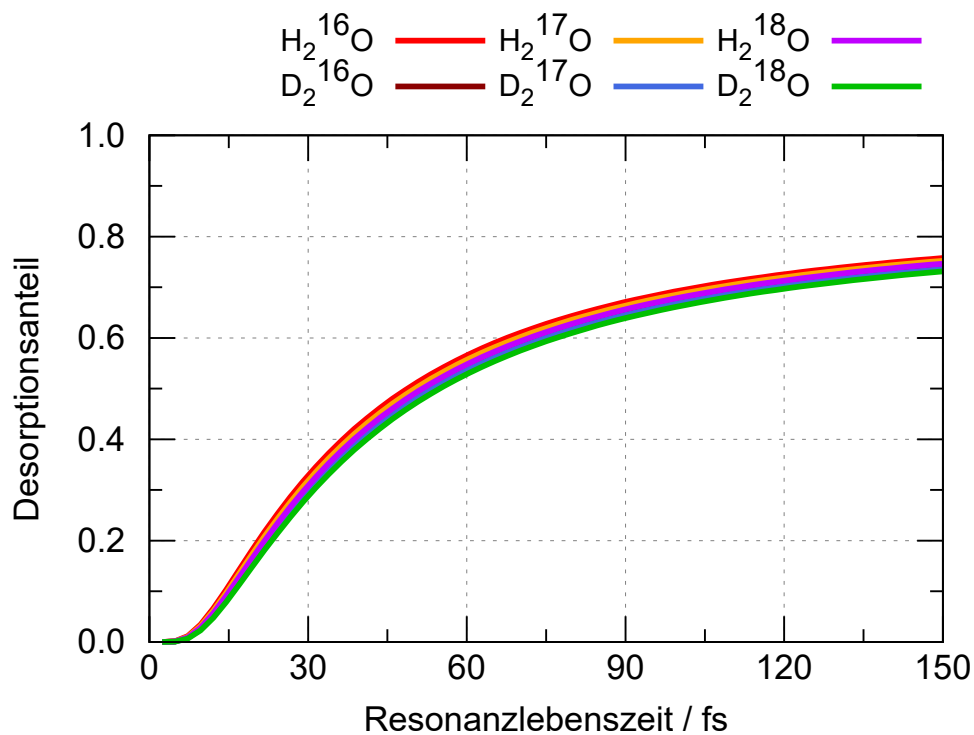


Abbildung 6.18.: Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebensdauer verschiedener Isotopologe des Wassers (oben) inklusive einer vergrößerten Darstellung des asymptotischen Bereichs (unten). Aufgetragen ist die Norm der jeweiligen Wellenfunktion auf dem Analysegitter, welche direkt als Desorptionsanteil des Wellenpakets interpretierbar ist.

Für alle betrachteten Isotopologe beginnt die Desorption mit 7 fs. Analog zu den höheren Rotationsschwingungszuständen ist die Topologie der Desorptionsanteile sehr ähnlich. In der vergrößerten Darstellung sind nun geringfügig unterschiedliche Desorptionsraten in der Asymptote zu erkennen. Der größte Desorptionsanteil der Isotopologe findet sich bei H_2^{17}O mit 75.7%. Dieses erscheint nicht verwunderlich, handelt es sich bei diesem Molekül doch um das leichteste betrachtete Isotopolog. Die geringste Desorptionsrate ist für D_2^{18}O , also dem schwersten Isotopolog, mit 73.1% zu finden. Bei einer Resonanzlebensdauer von 35 fs beträgt die Desorptionswahrscheinlichkeit ungefähr 34% für die Deuterium- und 37% für die Wasserstoffverbindungen.

Die Abhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für die verschiedenen Isotopologe ist in Abbildung 6.19 gegeben. Auf den ersten Blick sehen die Verteilungen allesamt sehr ähnlich aus. Es fällt jedoch auf, dass die Wasserstoff-Isotopologe für Resonanzlebenszeiten ab $\tau = 60$ fs eine Schulter bei circa 3 km s^{-1} zeigen, welche bei den Deuterium-Isotopologen nicht auftritt. Bei kleineren Lebenszeiten bis $\tau = 24$ fs hingegen zeigen die Wasserstoff-Isotopologe eine vergleichsweise breite Verteilung um 3 km s^{-1} , wohingegen die Deuterium-Isotopologe in diesem Bereich zwei Maxima bei 2.5 km s^{-1} und 3.5 km s^{-1} aufweisen. Die Position der dominierenden Peaks unterscheidet sich bei allen Graphen nur geringfügig. Die geringste dominierende Geschwindigkeit zeigt dabei das H_2^{16}O mit 3655 m s^{-1} und die höchste das D_2^{18}O mit 3871 m s^{-1} . Diese Unterschiede sind zwar nicht groß, allerdings ist es auf den ersten Blick kontraintuitiv, dass das schwerste Isotopolog die höchste dominierende Geschwindigkeit zeigt, wohingegen das leichteste langsamer desorbiert. Da jedoch die vertikale Anregung auf den Ladungstransferzustand in den repulsiven Bereich der PES erfolgt, kann vermutet werden, dass die schwereren Moleküle dadurch höhere Geschwindigkeiten aufnehmen können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die verschiedenen Isotopologe sich in ihren Desorptionsverhalten sehr ähneln. Geringe Unterschiede konnten jedoch in der Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung festgestellt werden, wo für die Deuteriumverbindungen eine geringfügig andere Verteilung berechnet wurde. Dieses ist vermutlich auf den Unterschied in der reduzierten Masse zurückzuführen, da sich die reduzierte Masse der Deuteriummoleküle nahezu verdoppelt (siehe Anhang B) und hat damit unmittelbaren Einfluss auf $\hat{T}_{\text{rot}}$ in Gleichung 74, wodurch die Rotation in ϑ stärker zum Tragen kommt.

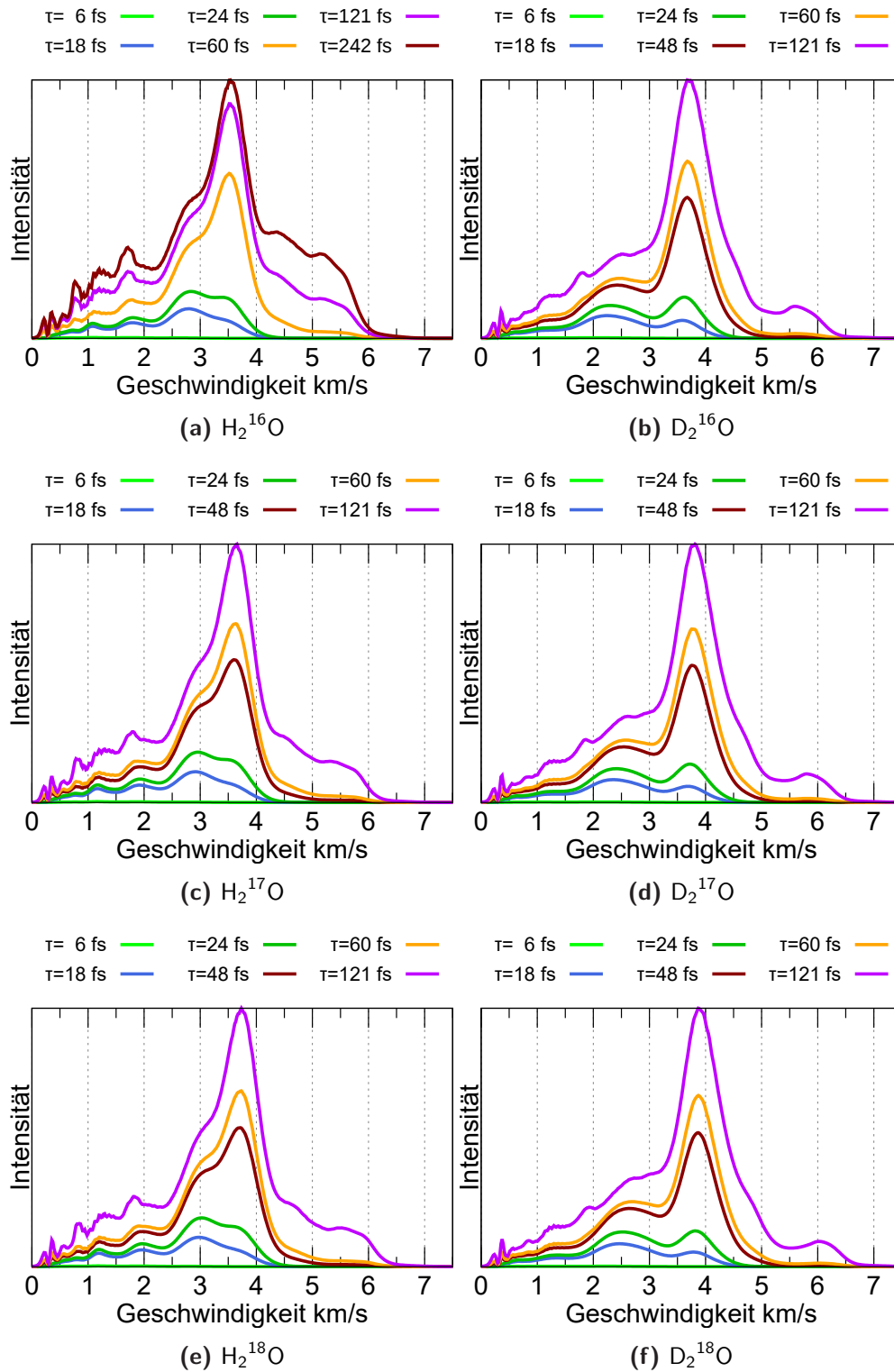


Abbildung 6.19.: Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung für ausgewählte Resonanzlebensdauern verschiedener Isotopologe des Wassers. Zum Vergleich zu den Isotopenverbindungen ist zusätzlich die Geschwindigkeitsverteilung von H_2^{16}O der 3D-Dynamikstudien aus Kapitel 6.3 gezeigt.

6.5 Dynamik des dissoziierten Wassers

Den Abschluss der quantendynamischen Studien stellen erste Betrachtungen der dissoziierten Wasserspezies OH auf $\text{H}-\text{WO}_3$ dar. Hierbei handelt es sich jedoch keinesfalls mehr um triviale Studien, da die Potenzialflächen eine vermiedene Überkreuzung aufweisen. Dieses bedingt einen Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung, womit die nicht-adiabatischen Kopplungsterme zwischen den Potenzialflächen relevant werden. In einer vollständigen nicht-adiabatischen Quantendynamik-Studie muss man korrekterweise diese Kopplungselemente berücksichtigen. Ein umfassender Überblick über diese komplexe Thematik ist in Referenz [173] zu finden.

Leider konnten die benötigten Kopplungselemente nicht berechnet werden, was entsprechende Dynamikstudien erschwert. Um trotzdem erste Einblicke in die Dynamik dieses komplexen Systems zu erhalten, wurden näherungsweise die Studien analog zu der des molekularen Wassers durchgeführt. Das Wellenpaket kann dabei entweder auf den Potenzialflächen des ersten und zweiten Zustands, dargestellt in den Abbildungen 4.33 und 4.34, propagiert werden (Variante 1) oder auf den entsprechenden zustandszugeordneten PES (Variante 2). Im ersten Fall erfolgt die Propagation auf Potenzialkurven analog zu Abbildung 4.31, letzterer Fall setzt jedoch eine „Diabatisierung von Hand“ der PES voraus, wie es in Abbildung 4.32 dargestellt ist. In diesem Fall beschreibt eine PES kontinuierlich das $\text{OH}^\bullet$ und die andere die OH^- -Spezies.

Der erste Schritt besteht in der Generierung des Startwellenpakets, welches für beide Varianten nahezu identisch⁹ ist und bei $\vartheta = 68.73^\circ$ und $Z = 1.76 \text{ \AA}$ mit einer Energie von -6.96 eV lokalisiert ist. Die darauffolgenden Propagationen im angeregten Zustand unterscheiden sich hingegen deutlich voneinander. In Variante 1 ist das Vorgehen analog zu den Studien des molekularen Wassers, indem das Wellenpaket auf der PES für einen Zeitraum von $15\,000 \hbar/E_h$ mit $\Delta t = 1 \hbar/E_h$ propagiert wird. Von dort relaxiert es dann nach definierten Zeitschritten auf die Grundzustandspotenzialfläche und wird dort zur Konvergenz der Norm propagiert. In Variante 2 hingegen findet die Desorption nur im angeregten Zustand statt, da nach einer Analyse der PES in weiten Abständen der $\text{OH}^\bullet$ -Zustand energetisch bevorzugt ist und

⁹Die geringen Differenzen kommen lediglich durch leicht unterschiedliche Fits zustande.

der OH^- -Zustand bei diesen Distanzen energetisch deutlich oberhalb dessen liegt.

In Abbildung 6.20 ist die zeitliche Entwicklung der Ortserwartungswerte in ϑ und Z gezeigt. Demnach entfernt sich das $\text{OH}^\bullet$ zunächst etwas von der Oberfläche, bewegt sich dann aufgrund des rücktreibenden Charakters der PES in weiten Abständen wieder auf die Oberfläche zu. Dieses Phänomen kann der im angeregten Zustand sehr starken Wechselwirkungsenergie von -1.81 eV zugeschrieben werden. Dieses steht in Kontrast zu dem Verhalten des molekularen Wassermoleküls, welches sich bereits im Ladungstransferzustand signifikant von der Oberfläche entfernte. Der Erwartungswert von ϑ oszilliert in dieser Zeitspanne um ungefähr 55° wobei die Amplituden mit fortschreitender Zeit geringer werden.

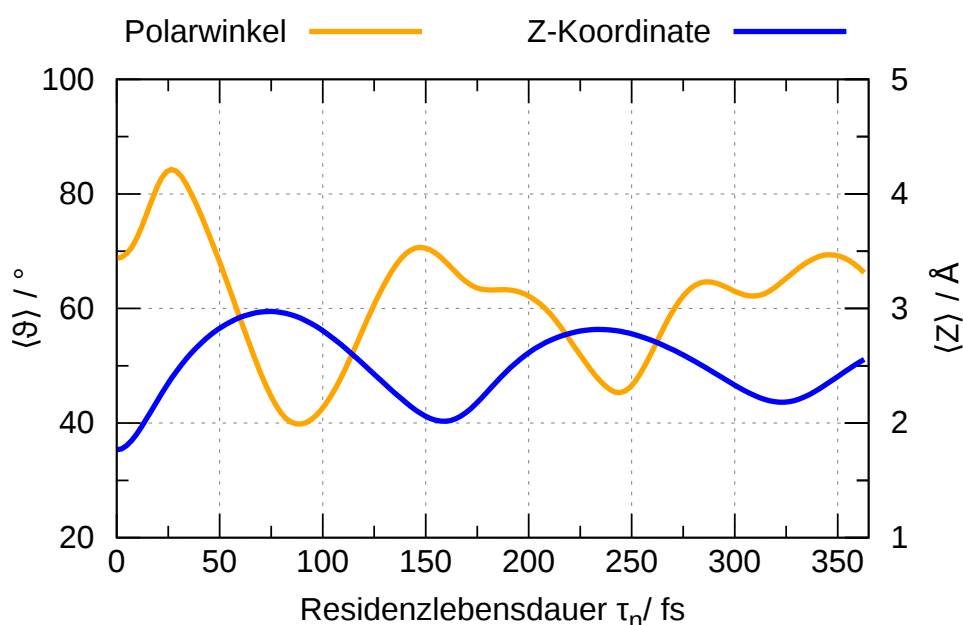


Abbildung 6.20.: Ortserwartungswerte des Wellenpakets des $\text{OH}^\bullet$ während der Realzeitpropagation für Variante 1. Deutlich ist in blau zu erkennen, dass sich das Wellenpaket kaum von der Oberfläche entfernen kann. Bei diesen Abständen kann weiterhin von einem OH-Radikal gesprochen werden, da die vermiedene Überkreuzung erst bei größeren Distanzen auftritt.

Die Relaxation auf den Grundzustand und einer folgenden Gadzuk-Mittlung der Norm des Wellenpakets auf dem Analyse-Gitter führt zu der Desorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Resonanzlebensdauer, welche in Abbildung 6.21 für Variante 1 dargestellt ist. Aus diesem Graphen geht hervor, dass der Desorptionsanteil zwar bereits nach 80 fs konvergiert ist, jedoch mit maximal $4 \cdot 10^{-4} \%$ extrem gering ist. Damit kann die Eingangshypothese,

dass die Photodesorption stark gehemmt ist, in der Photodesorptionsstudie nach Variante 1 bestätigt werden.

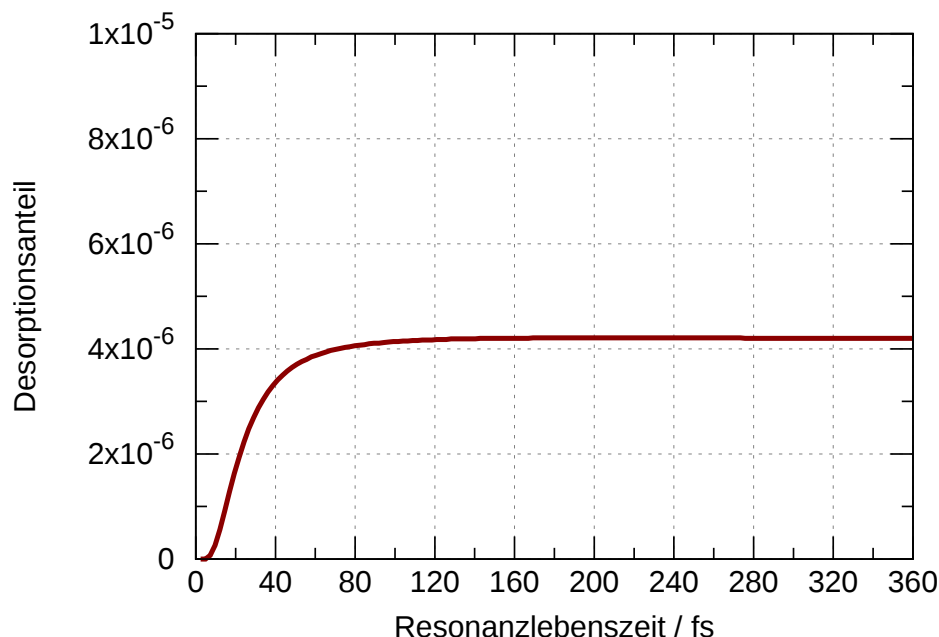


Abbildung 6.21.: Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets von der Resonanzlebensdauer für das OH• nach Variante 1. Aufgetragen ist die Norm der jeweiligen Wellenfunktion auf dem Analysegitter, welche direkt als Desorptionsanteil des Wellenpakets interpretierbar ist. Zu beachten ist die Größenordnung der Werte der Ordinate.

Da in Variante 2 die Desorption im angeregten Zustand stattfindet, muss der Gitterwechsel bereits im zweiten Schritt durchgeführt werden. Dieses hat den Vorteil, dass die Norm dann direkt analysiert werden kann und die Relaxation auf den Grundzustand nicht weiter durchgeführt werden muss. Die Abhängigkeit des Desorptionsanteils des Wellenpakets von der Residenzlebenszeit ist in Abbildung 6.22 dargestellt.

Bemerkenswert ist hier zunächst die sehr lange Residenzlebenszeit von insgesamt 50 ps. Außerdem ist in diesem Graphen ein deutlich weniger glatter Verlauf sichtbar, vor allem für die Zeitspanne bis etwa 10 ps. Dieses Verhalten konnte so bisher noch nicht gefunden werden, rührt aber wahrscheinlich aus dem Gitterwechsel im angeregten Zustand her, da die Gadzuk-Mittlung durch den Exponentialterm bereits intrinsisch eine Glättung verursacht. Des Weiteren steigt der Desorptionsanteil auf über 0.07 % an, was dem 175fachen der Desorptionsrate aus Variante 1 entspricht. Es handelt sich allerdings auch hier um einen äußerst geringen Desorptionsanteil, womit auch in Variante 2 die eingangs getroffene Hypothese bestätigt werden kann.

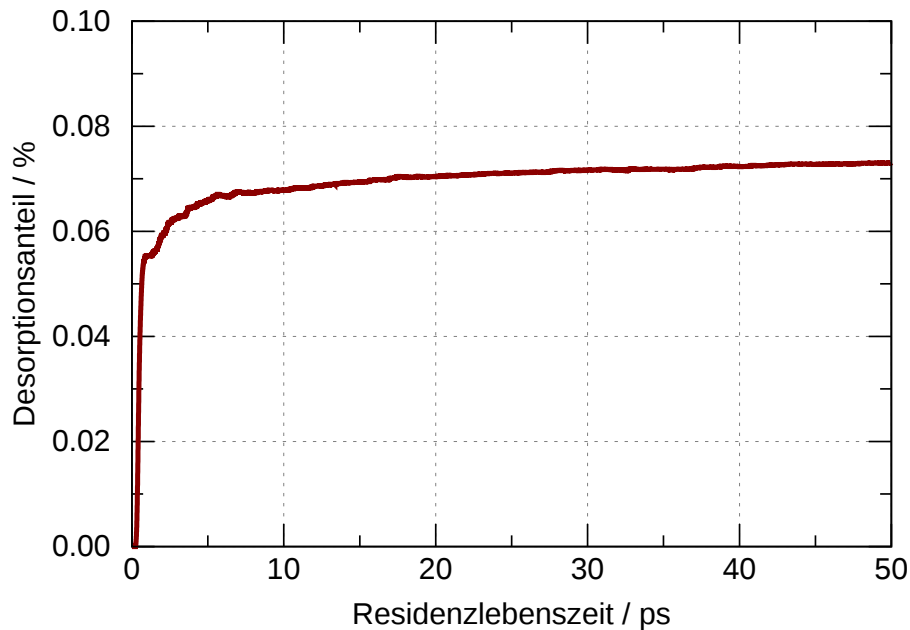


Abbildung 6.22.: Abhängigkeit der Norm des Wellenpakets in Prozent von der Residenzlebenszeit nach Variante 2. Aufgetragen ist die Norm der jeweiligen Wellenfunktion auf dem Analysegitter, welche direkt als Desorptionsanteil des Wellenpakets interpretierbar ist. Zu beachten sei, dass die Zeit nicht in Femto-, sondern in Picosekunden angegeben ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Photodesorption der OH-Spezies nicht präsent ist. Jedoch muss hervorgehoben werden, dass es sich hierbei lediglich um erste explorative Studien handelt und eine vollständige Analyse dieses Systems nicht nur einer adäquaten Behandlung der Kopplungselemente zwischen den Potenzialflächen bedarf, sondern auch mehr Freiheitsgrade berücksichtigen muss. Die Durchführung der dynamischen Studien unter Vernachlässigung der Kopplungselemente wird argumentativ jedoch dadurch bestärkt, dass die Desorptionsraten in beiden Varianten extrem gering sind und deshalb keine höheren Anteile bei vollständiger Berücksichtigung der Kopplung zu erwarten sind. Da es leider keine vergleichbaren experimentellen Studien hierzu gibt, ist auch dieses Ergebnis als Voraussage für Experimente zu verstehen, wie sie bereits für TiO_2 existieren [174, 175].

Um die Interaktion von Wasser mit der $\text{WO}_3(001)$ Oberfläche zu verstehen, bedarf es trotz des einfach anmutenden Systems großer Anstrengungen. Diese Arbeit trägt durch einen kombinierten Ansatz aus periodischen SI -abrechnungen, eingebetteten Clustermodellen, künstlicher Intelligenz und quantendynamischen Studien einen Teil zu diesem Verständnis bei. Dieses letzte Kapitel soll nun einen abschließenden Überblick über die wichtigsten Erkenntnisse liefern und weitere mögliche Untersuchungen aufzeigen, die an die Arbeit anknüpfen.

Kapitel 3 widmet sich zunächst anhand von Hybrid DFT-Berechnungen der Interaktion zwischen Wasser und der $\text{WO}_3(001)$ Oberfläche. Der Einsatz von periodischen Randbedingungen simuliert hier auf elegante Weise den Festkörper, welcher auf atomarer Ebene als nahezu unendlich groß betrachtet werden kann. Basierend auf experimentellen Ergebnissen zur Oberflächenstruktur wurde nach einer Optimierung der γ -monoklinen Kristallstruktur die (001)-Oberfläche mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion modelliert. Im Anschluss daran wurde Wasser in den Bedeckungsgraden 1 ML sowie 0.25 ML adsorbiert und jeweils zwei energetisch ähnliche Geometrien identifiziert. Die Adsorptionsenergie für geringe Bedeckungsgrade beträgt in der günstigsten Form -1.44 eV , beziehungsweise -1.14 eV nach einer BSSE-Korrektur. Neben der molekularen Adsorption wurde auch die dissoziative Spezies und der korrespondierende Übergangszustand bestimmt. Es zeigt sich, dass die molekulare Form für geringere Bedeckungsgrade bevorzugt ist, wohingegen höhere Bedeckungsgrade die dissoziative Spezies stabilisieren.

Neben dieser für den Wasserspaltungszyklus initiierenden Reaktion wurden des Weiteren noch für die genannten Bedeckungsgrade die stabilen Zwischenprodukte OH, O, OOH und O_2 sowie für eine Bedeckung von 1 ML die jeweiligen Dissoziationsprodukte und Reaktionsbarrieren analysiert. Die Wasserdissociation stellt sowohl energetisch als auch enthalpisch mit 0.30 eV die höchste Aktivierungsbarriere dar und ist damit der Schritt, den es am genauesten zu verstehen und zu optimieren gilt. Um einen experimentellen Vergleich zu ermöglichen, wurde über das CHE-Modell die Abhängigkeit der

Freien Enthalpie von einer extern angelegten Spannung untersucht, wobei eine Überspannung von 1.07 eV bestimmt werden konnte. Des Weiteren wurden die Aktivierungsbarrieren der einzelnen Reaktionen über mikrokinetische Studien berücksichtigt und der Temperatureinfluss auf die Gesamtreaktion untersucht. Als Ergebnis konnte festgehalten werden, dass die Wasserspaltung ohne externe Einflüsse wie elektrische Spannung, Temperatur oder Licht nicht stattfindet.

Um über den Grundzustand hinaus Einblicke in den Ladungstransferzustand zu erlangen, welcher der Wasserspaltung vorausgeht, wurde ein elektrostatisch eingebettetes Clustermodell verwendet. Basierend auf Geometrien aus den periodischen Slabrechnungen wurde die Oberfläche inklusive adsorbatinduzierter Relaxation modelliert. In einer umfangreichen Validierungsstudie wurde ein stöchiometrisches Modell aus einem $W_{12}O_{36}$ -Cluster, umgeben von 13 ECP(W) und eingebettet in 280959 Punktladungen als idealer Kompromiss aus Rechengenauigkeit und Rechenaufwand ausgemacht. Weiterhin konnte mit einer Kombination aus den Basissätzen Def2-TZVP(D)/Def2-TZVP/Def2-SVP eine geeignete Basis für die nachfolgenden Studien konstruiert sowie die Adsorptionsenergie mit *state-of-the-art* Methoden wie Coupled Cluster und Doppel-Hybrid Funktionalen bestimmt und mit der CASSCF Methode verglichen werden.

Mit Hilfe dieses Clustermodells wurde dann eine dreidimensionale Potenzi alhyperfläche für den Grund- und Ladungstransferzustand berechnet. Dabei beschreibt der Transfer eines Elektrons aus dem energetisch am höchsten besetzten Orbital des Wassermoleküls in ein einfach besetztes Orbital des Clusters den Ladungstransferzustand. Um über die gesamte PES den gleichen Zustand zu gewährleisten, wurde die zustandsgemittelte (SA)-CASSCF Methode verwendet. Damit diese beiden Zustände möglichst genau beschrieben werden, wurde ein aktiver Raum mit sechs Elektronen in fünf Orbitalen des Wassers und zwei Elektronen in zwei Orbitalen des Clusters, also zusammengenommen ein CAS(8,7), verwendet. Als Koordinatensystem wurden Jacobi-Koordinaten verwendet, welche nicht nur nachfolgende Dynamikstudien ermöglichen, sondern auch die wichtigsten Bewegungen des Wassermoleküls auf der Oberfläche repräsentieren. Diese bestehen in der Rotation des Wassermoleküls um den Polarwinkel ϑ , der Desorptions-/Adsorptionskoordinate Z und der Translation auf der Oberfläche mit Y , was insgesamt in einer dreidimensionalen PES resultiert.

Für den Grundzustand wurde das globale Minimum bei $\vartheta = 54.54^\circ$, $Z = 2.28 \text{ \AA}$ und $Y = 0.42 \text{ \AA}$ mit -1.63 eV gefunden. Die PES zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass das Minimum sehr dominiert und bereits kleine Bewegungen in Y oder die Desorption in einer energetischen Destabilisierung münden. Auch die Rotation ist nur in einem schmalen Bereich stabil. Demgegenüber zeigt die Topologie des Ladungstransferzustandes deutliche Unterschiede. So wird die Translation in Y , also eine Bewegung des Wassermoleküls zu den einfach-koordinierten Sauerstoffatomen an der Oberfläche, nun energetisch stark bevorzugt. Die Rotation des Moleküls zeigt nur noch geringe energetische Unterschiede. Eine Franck-Condon Anregung benötigt 8.30 eV und die diagonale Anregung 5.28 eV . Das globale Minimum der Ladungstransferpotenzialfläche wurde bei $Z = 2.65 \text{ \AA}$, $Y = -3.18 \text{ \AA}$ und $\vartheta = 168^\circ$ mit 3.78 eV gefunden.

Um den Einfluss von Elektronenkorrelation und des Basissatzsuperpositionsfehlers zu ergründen, wurden vier weitere zweidimensionale Potenzialhyperflächen in Z und ϑ berechnet. Dabei wurden Korrelationseffekte über die DCD-Methode berücksichtigt. Diese Methode bedingt jedoch eine Kontraktion des aktiven Raumes auf einen CAS(4,3), was zu großen Konvergenzproblemen führte, weshalb sie lediglich in zwei Dimensionen angewandt werden konnte. Die BSSE-Korrektur erfolgt über die Korrektur einer zustandsoptimierten CAS(4,3) PES bzw. DCD PES für den Grundzustand, welche für den Ladungstransferzustand adaptiert wurde. Es zeigt sich, dass die Potenzialflächen für beide Zustände energetisch durchaus signifikant unterschiedlich sind, die topologischen Unterschiede allerdings sehr gering ausfallen.

Da die periodischen Slabrechnungen gezeigt haben, dass der initiale Wasserdissoziationsschritt im kompletten Dissoziationszyklus die höchste Aktivierungsbarriere zeigt, wurde die dissoziierte Spezies OH auf $\text{H}-\text{WO}_3$ mithilfe des eingebetteten Clustermodells untersucht. Hierfür wurde ein CAS(8,8) herangezogen, wobei durch eine entsprechende Zustandsmittlung berücksichtigt wurde, dass das OH-Radikal in der Gasphase energetisch zweifach entartet ist. Außerdem wurde das gleiche Clustermodell wie für das molekulare Wasser, jedoch mit angepassten Relaxationswerten verwendet. Das dissoziierte Proton bleibt dabei auf dem Clustermodell fixiert, sodass lediglich die Freiheitsgrade der OH-Spezies untersucht werden. Bereits früh zeigt sich, dass dieses System äußerst komplex ist und eine vermiedene Überkreuzung zwischen den Zuständen $\text{H}-\text{WO}_3^+/\text{OH}^-$ und $\text{H}-\text{WO}_3/\text{OH}^\bullet$ aufweist. Bei kurzen Abständen

ist die OH^- Spezies bevorzugt, wohingegen bei weiten Distanzen von der Oberfläche der $\text{OH}^\bullet$ Zustand präferiert ist. Zwecks weiterer Untersuchungen wurden zwei Potenzialflächen für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand in den Dimensionen Z und ϑ berechnet. Dabei offenbart sich eine extrem starke Wechselwirkung zwischen OH^- und dem Clustermodell mit -6.96 eV. Die Adsorptionsenergie des OH-Radikals beträgt -1.81 eV und befindet sich damit im Bereich derer von molekularem Wasser.

Für nachfolgende quantendynamische Studien ist es erforderlich, die Potenzialflächen zu interpolieren. Bedingt durch die hohe Dimensionalität sowie ein schwierig generalisierbares Verhalten in der Koordinate Y ist eine Anpassung an analytische Funktionsausdrücke nicht mehr möglich. Stattdessen werden künstliche neuronale Netzwerke als Interpolationsmethode ausgewählt, welche in der Lage sind, auch hochdimensionale Probleme mit zum Teil beeindruckender Genauigkeit anzupassen. Die hierfür nötigen optimierten Hyperparameter der Netze werden jedoch häufig nur durch Ausprobieren ermittelt. Diesem Problem wird mit dem Einsatz von genetischen Algorithmen begegnet, welche den Aufwand bedeutend reduzieren. Um eine Überanpassung des Netzes auszuschließen, werden die besten Lösungen des genetischen Algorithmus weiterhin einer Kreuzvalidierungsstudie unterzogen. Für die zweidimensionalen PES stellt sich jedoch heraus, dass kein Netz die geforderte Genauigkeit liefern kann. Lediglich das Training des Netzes ohne Testdatensatz bewährt sich als alternativer Ansatz, was allerdings eine aufwändige händische Überprüfung des Fits unabdingbar macht. Mit dieser Methode können zwar exzellente Genauigkeiten unterhalb von 1 meV erzielt werden, jedoch ist dieses Verfahren für die dreidimensionale PES nicht mehr praktikabel. Allerdings findet der genetische Algorithmus hier gute Hyperparameterkombinationen, welche im Rahmen der geforderten Genauigkeit liegen. Eine Kreuzvalidierungsstudie bestätigt die gefundenen Resultate. Abschließend werden alternative Netzarchitekturen in Form von Residual Nets und DenseNets getestet, welche das allgemeine Problem des verschwindenden Gradienten umgehen. Die DenseNets können jedoch keine Verbesserung erzielen, wohingegen ein ResNet gefunden wurde, welches in der Lage ist, den Grundzustand genauer als das optimierte neuronale Netz zu fitten. Der Ladungstransferzustand bleibt jedoch mit den konventionellen neuronalen Netzen am genauesten angepasst.

Den Abschluss der Arbeit stellen umfangreiche quantendynamische Studien auf den berechneten Potenzialflächen dar. Insbesondere die Photodesorption

wird hierbei umfassend beleuchtet. Zunächst werden alle zweidimensionalen PES untersucht, um den Einfluss von Korrelationsenergie und BSSE-Korrektur auf das quantendynamische Verhalten zu studieren. Die BSSE-Korrektur zeigt dabei nur minimale Einflüsse auf das Verhalten des Wellenpakets im Ladungstransferzustand. Größere Unterschiede hinsichtlich der Photodesorption sind zwischen der CAS(4,3) und der DCD PES erkennbar. Aufgrund des Gradienten in Z , welcher für eine Entfernung des Wassermoleküls von der Oberfläche verantwortlich ist, sind die Desorptionswahrscheinlichkeiten davon jedoch wenig berührt. Das ähnlichste Verhalten zeigen die CAS PES und die BSSE-korrigierte DCD-CAS PES, was als Indiz dafür gewertet werden kann, dass sich Korrelationseffekte und BSSE im Mittel in den quantendynamischen Studien für dieses System aufheben. Es zeigt sich auch, dass die Desorption sehr früh eintritt, was wiederum dem repulsiven Gradienten in Z geschuldet ist. Während bei einer Resonanzlebenszeit von 7 fs die Desorption initiiert wird, sind bei 35 fs 35 % des Wellenpakets desorbiert. Leichte Unterschiede finden sich lediglich in der Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Moleküle, wobei auch hier die beste Übereinstimmung zwischen der CAS(8,7) und der BSSE-korrigierten DCD-CAS PES mit Differenzen von nur 60 m s^{-1} zu verzeichnen ist. Allen PES gemein ist eine monomodale Verteilung mit Maxima bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die Desorptionsgeschwindigkeit beträgt ungefähr 4000 m s^{-1} und liegt damit im Bereich der Desorptionsgeschwindigkeit von Wasser von Rutil(110) mit 4500 m s^{-1} [95]. Beide Desorptionsmechanismen sind dem MGR-Mechanismus zugeordnet.

Im nächsten Schritt wird die dreidimensionale PES zur Analyse des Einflusses der lateralen Bewegung des Moleküls auf der Oberfläche herangezogen sowie Unterschiede innerhalb der ersten fünf Rotationsschwingungsniveaus herausgearbeitet, womit auch der Einfluss von Temperatureffekten auf den Desorptionsprozess simuliert werden kann. Es zeigt sich bereits bei der Propagation im Ladungstransferzustand, dass die Unterschiede in den Ortserwartungswerten des Wellenpaketes gering sind. Dies spiegelt sich auch in den Desorptionswahrscheinlichkeiten wider, welche sich um nur 1 % unterscheiden, mit einem maximalen Desorptionsanteil von rund 76.5 %. Auch hier beginnt die Desorption bereits sehr früh bei Resonanzlebenszeiten von 7 fs. Bedingt durch das nahezu kongruente Verhalten der fünf Rotationsschwingungsniveaus wird die Temperaturabhängigkeit der Photodesorption als nahezu nicht vorhanden eingestuft. Auch in der Geschwindigkeitsverteilung ist eine Ähnlichkeit zu erkennen, mit einem dominierenden Maximum aller Verteilungen

bei circa 3500 ms^{-1} . Jedoch kann beobachtet werden, dass sich die monomodale Verteilung aus den zweidimensionalen Studien zu einem Spektrum mit mehreren lokalen Maxima verändert hat. Aus der Geschwindigkeitsverteilung ist außerdem ersichtlich, dass bestimmte Knotenebenen zur Ausbildung von zwei Maxima führen. Auch die Rotationsniveaubesetzung wird genauer untersucht, jedoch sind die Anregungen gering. Als Desorptionsmechanismus wird weiterhin der MGR-Mechanismus erkannt.

Zusätzlich wird auch die Desorption verschiedener Isotopologe von Wasser untersucht. Hinsichtlich der Photodesorption zeigen sich jedoch auch hier nur geringe Unterschiede, wobei das schwerste Isotopolog D_2^{18}O zwar mit dem geringsten Anteil desorbiert, jedoch die Desorptionsgeschwindigkeit mit rund 3871 ms^{-1} am höchsten ist. Gegensätzlich verhält es sich beim leichtesten Isotopolog H_2^{17}O , welches den höchsten Desorptionsanteil bei lediglich 3655 ms^{-1} Desorptionsgeschwindigkeit aufweist.

Abschließend wird das System $\text{OH}/\text{H}-\text{WO}_3$ hinsichtlich der Desorptionsdynamik quantendynamisch analysiert. Aufgrund der vermiedenen Überkreuzung sind diese Studien ohne Kopplungselemente zwischen den Zuständen nicht mehr exakt durchführbar und sollen deshalb nur als erster Anhaltspunkt dienen. Die Untersuchungen werden in zwei Varianten durchgeführt, welche zum einen die zustandszugeordneten und zum anderen die zwei adiabatischen Zustände der beschreibenden PES verwenden. Beide Studien zeigen jedoch so gut wie keine Desorption, was auch zu erwarten ist, da die Wechselwirkung zwischen OH^- und $\text{H}-\text{WO}_3$ extrem stark ist. Die Desorption als OH -Radikal im angeregten Zustand kann zu 0.07 % bestimmt werden, wobei dieser Wert erst nach sehr hohen Residenzlebenszeiten von 20 ps erreicht wird. Die Photodesorption kann als stark gehemmt vorhergesagt werden, was es jedoch noch durch experimentelle Studien zu verifizieren gilt.

Die schier unendlich anmutende Komplexität einer Reaktion wie der Wasserspaltung sorgt dafür, dass Näherungen unablässlich sind. Mit weiter fortschreitender Technik, nicht nur im Bereich schnellerer Rechensysteme, sondern auch auf algorithmischer Ebene, wird es jedoch möglich sein, sich immer weiter den ideal angenommenen Systemen zu entfernen und den realen Systemen anzunähern. Die in dieser Arbeit idealen Systeme sind experimentell nur mit Studien aus dem UHV-Bereich bei geringen Bedeckungsgraden vergleichbar, wobei jedoch ein Vergleich mit der flüssigen Phase wünschenswert wäre.

Hierfür muss der Bedeckungsgrad bis hin zu mehreren Monolagen erhöht werden, was in Studien mit periodischen Randbedingungen durchaus möglich ist, jedoch mit Einbußen der Ergebnisqualität durch Verwendung ungenauerer Funktionale einhergehen kann. Daneben gilt es, auch den Einfluss von Fehlstellen und Dopinglelementen zu untersuchen, da diese experimentell von höchster Bedeutung sind. Im Hinblick auf die Clusterstudien kann der Einsatz anderer, vielleicht realistischerer Einbettungsmethoden, zu genaueren Ergebnissen führen. Vor allem die Wellenfunktion-in-DFT Einbettung hebt sich hier hervor und konnte kürzlich am System CO/Rutil-TiO₂(110) erfolgreich validiert werden [176]. Das Einbeziehen weiterer Freiheitsgrade, vor allem der Dissoziationskoordinate, sowohl in den quantenchemischen als auch quantendynamischen Studien, ist sicherlich wünschenswert, jedoch auch mit enormem Aufwand verbunden.

Die Dringlichkeit einer Energiewende hin zu erneuerbaren Energien macht das Verständnis der entsprechenden chemischen Teilprozesse umso essenzieller. Die hier präsentierten Ergebnisse sollen deshalb in diesem riesigen Puzzle ein Stück dazu beitragen, um das Wissen zu vervollständigen und die unerlässliche Energiewende zu unterstützen.

Differentialgleichungen der mikrokinetischen Studien

Die nachfolgenden Differentialgleichungen wurden von dem Programm CATMAP [76] während der mikrokinetischen Modellierung gelöst. Die Nummerierung folgt den Reaktionsgleichungen. Alle Gleichungen wurden mit dem Programm CATMAP erstellt.

$$s = [0] \cdot 2 \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} s[0] = & 1.0 - \theta[0] - \theta[1] - \theta[2] - \theta[3] - \theta[4] \\ & - \theta[5] - \theta[6] - \theta[7] - \theta[8] - \theta[9] - \theta[10] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$s[1] = 0.0 \quad (\text{A.3})$$

$$r[0] = kf[0] \cdot [0] \cdots [0] - kr[0] \cdot \theta[0] \quad (\text{A.4})$$

$$r[1] = kf[1] \cdot \theta[0] - kr[1] \cdot \theta[2] \quad (\text{A.5})$$

$$r[2] = kf[2] \cdot \theta[2] \cdots [0] - kr[2] \cdot \theta[8] \cdot \theta[5] \quad (\text{A.6})$$

$$r[3] = kf[3] \cdot \theta[2] \cdot \theta[2] - kr[3] \cdot [1] \cdot \theta[8] \cdot \theta[8] \quad (\text{A.7})$$

$$r[4] = kf[4] \cdot \theta[8] - kr[4] \cdot \theta[4] \quad (\text{A.8})$$

$$r[5] = kf[5] \cdot \theta[4] \cdot \dots [0] - kr[5] \cdot \theta[10] \cdot \theta[5] \quad (\text{A.9})$$

$$r[6] = kf[6] \cdot \theta[4] \cdot \theta[4] - kr[6] \cdot [1] \cdot \theta[10] \cdot \theta[10] \quad (\text{A.10})$$

$$r[7] = kf[7] \cdot [0] \cdot \theta[10] - kr[7] \cdot \theta[7] \quad (\text{A.11})$$

$$r[8] = kf[8] \cdot \theta[7] - kr[8] \cdot \theta[1] \quad (\text{A.12})$$

$$r[9] = kf[9] \cdot \theta[1] \cdot \dots [0] - kr[9] \cdot \theta[9] \cdot \theta[5] \quad (\text{A.13})$$

$$r[10] = kf[10] \cdot \theta[1] \cdot \theta[1] - kr[10] \cdot [1] \cdot \theta[9] \cdot \theta[9] \quad (\text{A.14})$$

$$r[11] = kf[11] \cdot \theta[9] - kr[11] \cdot \theta[3] \quad (\text{A.15})$$

$$r[12] = kf[12] \cdot \theta[3] \cdot \dots [0] - kr[12] \cdot \theta[6] \cdot \theta[5] \quad (\text{A.16})$$

$$r[13] = kf[13] \cdot \theta[3] \cdot \theta[3] - kr[13] \cdot [1] \cdot \theta[6] \cdot \theta[6] \quad (\text{A.17})$$

$$r[14] = kf[14] \cdot \theta[6] - kr[14] \cdot [2] \cdot \dots [0] \quad (\text{A.18})$$

$$r[15] = kf[15] \cdot \theta[5] \cdot \theta[5] - kr[15] \cdot [1] \cdot \dots [0] \cdot \dots [0] \quad (\text{A.19})$$

$$d\theta/dt[0] = +1 \cdot r[0] - 1 \cdot r[1] \quad (\text{A.20})$$

$$d\theta/dt[1] = +1 \cdot r[8] - 1 \cdot r[9] - 2 \cdot r[10] \quad (\text{A.21})$$

$$d\theta/dt[2] = +1 \cdot r[1] - 1 \cdot r[2] - 2 \cdot r[3] \quad (\text{A.22})$$

$$d\theta/dt[3] = +1 \cdot r[11] - 1 \cdot r[12] - 2 \cdot r[13] \quad (\text{A.23})$$

$$d\theta/dt[4] = +1 \cdot r[4] - 1 \cdot r[5] - 2 \cdot r[6] \quad (\text{A.24})$$

$$d\theta/dt[5] = +1 \cdot r[2] + 1 \cdot r[5] + 1 \cdot r[9] + 1 \cdot r[12] - 2 \cdot r[15] \quad (\text{A.25})$$

$$d\theta/dt[6] = +1 \cdot r[12] + 2 \cdot r[13] - 1 \cdot r[14] \quad (\text{A.26})$$

$$d\theta/dt[7] = +1 \cdot r[7] - 1 \cdot r[8] \quad (\text{A.27})$$

$$d\theta/dt[8] = +1 \cdot r[2] + 2 \cdot r[3] - 1 \cdot r[4] \quad (\text{A.28})$$

$$d\theta/dt[9] = +1 \cdot r[9] + 2 \cdot r[10] - 1 \cdot r[11] \quad (\text{A.29})$$

$$d\theta/dt[10] = +1 \cdot r[5] + 2 \cdot r[6] - 1 \cdot r[7] \quad (\text{A.30})$$

Es sei angemerkt, dass sich r auf eine Reaktion und sich θ auf eine Spezies bezieht.

k_f = Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion

k_r = Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

θ = Bedeckung

p = Partialdruck

s = Adsorptionsplatz

Parameter der quantendynamischen Simulationen

Konstanten des H₂O-Moleküls

Masse $M = 32\,840.06\,m_e$

Bindungslänge $R = 1.83\,a_0$

Reduzierte Masse $m = 1734.66\,m_e$

Propagation in imaginärer Zeit

Propagationsdauer $t = 10\,000\,\hbar\,E_h^{-1}$

Zeitschritt $\Delta t = 10\,\hbar\,E_h^{-1}$

Propagation in realer Zeit

Elektronisch angeregter Zustand

Zeitschritt $\Delta t = 1\,\hbar\,E_h^{-1}$

Elektronischer Grundzustand

Propagationsdauer $t = 50\,000\,\hbar\,E_h^{-1}$

Zeitschritt $\Delta t = 0.5\,\hbar\,E_h^{-1}$

Gitterdarstellung

Gitter in der Z -Koordinate

Start	Z_{min}	$= 1.7 a_0$
Ende	Z_{max}	$= 23.0 a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	N_Z	$= 768$
Abstand der Gitterpunkte	ΔZ	$= 0.028 a_0$
Maximaler Impuls	$k_{z,max}$	$= 113.27 \hbar a_0^{-1}$
Impulsauflösung	Δk	$= 0.014 \hbar a_0^{-1}$

Gitter in der Y -Koordinate

Start	Y_{min}	$= -9.0 a_0$
Ende	Y_{max}	$= 6.0 a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	N_Y	$= 512$
Abstand der Gitterpunkte	ΔY	$= 0.029 a_0$
Maximaler Impuls	$k_{y,max}$	$= 107.23 \hbar a_0^{-1}$
Impulsauflösung	Δk	$= 0.42 \hbar a_0^{-1}$

Gitter im Winkel θ

Start	θ_{min}	$= 0.0^\circ$
Ende	θ_{max}	$= 180.0^\circ$
Anzahl der Gitterpunkte	N_θ	$= 60$

Asymptotisches Gitter

Transferfunktion

Position	Z_0	$= 18.0 a_0$
Breite	a	$= 4.0 a_0$

Gitter

Start	$Z_{2min} = 14.54 a_0$
Ende	$Z_{2max} = 35.81 a_0$
Anzahl der Gitterpunkte	$N_{Z_2} = 768$
Abstand der Gitterpunkte	$\Delta Z_2 = 0.032 a_0$
Maximaler Impuls	$k_{2max} = 113.43 \hbar a_0^{-1}$
Impulsauflösung	$\Delta k_2 = 0.30 \hbar a_0^{-1}$

Isotopenmassen des H₂O-Moleküls

Masse H ₂ ¹⁷ O	$M_{H_2^{17}O} = 34\,662.22 m_e$
Reduzierte Masse H ₂ ¹⁷ O	$m_{H_2^{17}O} = 1740.07 m_e$
Masse H ₂ ¹⁸ O	$M_{H_2^{18}O} = 36\,485.40 m_e$
Reduzierte Masse H ₂ ¹⁸ O	$m_{H_2^{18}O} = 1836.71 m_e$
Masse D ₂ ¹⁶ O	$M_{D_2^{16}O} = 36\,507.36 m_e$
Reduzierte Masse D ₂ ¹⁶ O	$m_{D_2^{16}O} = 3302.25 m_e$
Masse D ₂ ¹⁷ O	$M_{D_2^{17}O} = 38\,330.25 m_e$
Reduzierte Masse D ₂ ¹⁷ O	$m_{D_2^{17}O} = 3319.81 m_e$
Masse D ₂ ¹⁸ O	$M_{D_2^{18}O} = 40\,153.43 m_e$
Reduzierte Masse D ₂ ¹⁸ O	$m_{D_2^{18}O} = 3335.78 m_e$

Literatur

- [1] W. J. Ripple, C. Wolf, T. M. Newsome, P. Barnard, W. R. Moomaw, *BioScience* **2019**, 70, 8.
- [2] Bundesregierung Deutschland, Was tut die Bundesregierung für den Klimaschutz?, Zugriff am 14.02.2020, <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/bundesregierung-klimapolitik-1637146>.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), *Erneuerbare Energien in Zahlen* **2019**.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [5] T. L. Thompson, J. T. Yates, *Top. Catal.* **2005**, 35, 197.
- [6] P. P. González-Borrero et al., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 061909.
- [7] J. Mitschker, T. Klüner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 268.
- [8] H. Spieker, T. Klüner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 18743.
- [9] T. Klüner, *Prog. Surf. Sci.* **2010**, 85, 279.
- [10] M. Mehring, T. Klüner, *Mol. Phys.* **2013**, 111, 1612.
- [11] M. H. S. Segler, M. Preuss, M. P. Waller, *Nature* **2018**, 555, 604.
- [12] M. Rupp, A. Tkatchenko, K.-R. Müller, O. A. von Lilienfeld, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 058301.
- [13] J. Behler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 12828.
- [14] F. E. Osterloh, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 445.
- [15] F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2294.
- [16] E. S. Braslavsky in, *Bd. 79*, 3, **2007**, Kap. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), S. 293.

- [17] F. E. Osterloh in *Integrated Solar Fuel Generators*, The Royal Society of Chemistry, **2019**, S. 214–280.
- [18] A. Mills, S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *108*, 1.
- [19] A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, *29*, 189.
- [20] A. J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13061.
- [21] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141.
- [22] R. Memming, *Photoinduced charge transfer processes at semiconductor electrodes and particles*, (Hrsg.: J. Mattay), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1994**, S. 105–181.
- [23] M. G. Walter et al., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
- [24] L. M. Peter, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 753.
- [25] M. A. Butler, D. S. Ginley, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 1.
- [26] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520.
- [27] N. S. Lewis, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6900.
- [28] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20543.
- [29] N. A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7562.
- [30] J. M. Berak, M. Sienko, *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 109.
- [31] M. Butler, R. Nasby, R. K. Quinn, *Solid State Comm.* **1976**, *19*, 1011.
- [32] Q. Mi, A. Zhanaidarova, B. S. Brunschwig, H. B. Gray, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5694.
- [33] C. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201.
- [34] D. J. Smith, J. F. Vatelino, R. S. Falconer, E. L. Wittman, *Sens. Actuators B* **1993**, *13*, 264.
- [35] F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8345.
- [36] R. E. Tanner, E. I. Altman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, *19*, 1502.
- [37] Y. Xu, S. Carlson, R. Norrestam, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 123.
- [38] F. H. Jones et al., *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R14392.

- [39] F. Jones et al., *Surf. Sci.* **1996**, 359, 107.
- [40] F. Jones, R. Dixon, A. Brown, *Surf. Sci.* **1996**, 369, 343.
- [41] R. Dixon et al., *Surf. Sci.* **1998**, 399, 199.
- [42] M Li, E. Altman, A Posadas, C. Ahn, *Surf. Sci.* **2003**, 542, 22.
- [43] M. A. Langell, S. L. Bernasek, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 1584.
- [44] P. M. Oliver, S. C. Parker, R. G. Egdell, F. H. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2049.
- [45] I. Yakovkin, M. Gutowski, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 1481.
- [46] H. Jin et al., *Theo. Chem. Acc.* **2011**, 130, 103.
- [47] F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 10672.
- [48] Y. Ping, W. A. Goddard, G. A. Galli, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5264.
- [49] K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5858.
- [50] G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen, *Nature* **1976**, 260, 312.
- [51] S. Corby et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 16168.
- [52] S. Corby et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 5395.
- [53] S. Selim et al., *Chem. Sci.* **2019**, 10, 2643.
- [54] G. Zheng et al., *Nanoscale* **2019**, 11, 18968.
- [55] G. R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Appl. Catal. Gen.* **2001**, 205, 117.
- [56] D. Li et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 412.
- [57] M. Yang et al., *J. Chem. Phys. Lett.* **2019**, 10, 6159.
- [58] Á. Valdés, G.-J. Kroes, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 114701.
- [59] J. K. Nørskov et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17886.
- [60] R. Kishore, X. Cao, X. Zhang, A. Bieberle-Hütter, *Catal. Today* **2019**, 321-322, 94.
- [61] X. Zhang, A. Bieberle-Hütter, *ChemSusChem* **2016**, 9, 1223.
- [62] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, J. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 607, 83.

- [63] L. Zhang et al., *Comput. Mater. Sci.* **2018**, *150*, 484.
- [64] E. Albanese, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 23212.
- [65] R. Solarska et al., *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7780.
- [66] F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8901.
- [67] S. Corby, L. Francás, A. Kafizas, J. Durrant, *Chem. Sci.* **2020**, akzeptiert.
- [68] H. M. Le, N. H. Vu, B.-T. Phan, *Comput. Mater. Sci.* **2014**, *90*, 171.
- [69] H. Cheng, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 092101.
- [70] T. Teusch, T. Klüner, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28233.
- [71] F. Bloch, *Z. Phys.* **1929**, *52*, 555.
- [72] CRYSTAL17 User's Manual, **2017**.
- [73] R. Dovesi et al., *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [74] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [75] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *37*.
- [76] A. Medford et al., *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 794.
- [77] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [78] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [79] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224106.
- [80] A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104103.
- [81] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [82] A. J. Karttunen, *Private Kommunikation*.
- [83] A. J. Karttunen, T. Tynell, M. Karppinen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13105.
- [84] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. chim. acta* **1990**, *77*, 123.
- [85] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [86] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376.

- [87] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [88] N. Thoben, *Private Kommunikation*.
- [89] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 6158.
- [90] S. Siahrostami, G.-L. Li, V. Viswanathan, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1157.
- [91] T. Teusch, T. Klüner, *Photo-desorption Mechanism of Water on WO₃(001) - A Combined Embedded Cluster, Computational Intelligence and Wave Packet Approach*, eingereicht.
- [92] A. Kubas et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4207.
- [93] T. Petersen, T. Klüner, *Z. Phys. Chem.* **2019**, im Druck.
- [94] V. Staemmler in *Theoretical Aspects of Transition Metal Catalysis*, (Hrsg.: G. Frenking), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, S. 219–256.
- [95] J. Mitschker, „Quantenchemische und quantendynamische Untersuchungen zur Photochemie von Wasser auf einer Titandioxidoberfläche“, Dissertation, Universität Oldenburg, **2014**.
- [96] J. Mitschker, T. Klüner, *J. Theor. Comp. Chem.* **2016**, *15*, 1650013.
- [97] J. Mitschker, T. Klüner in *High Performance Computing in Science and Engineering '14*, (Hrsg.: W. E. Nagel, D. H. Kröner, M. M. Resch), Springer International Publishing, Cham, **2015**, S. 191–203.
- [98] M. Kick, H. Oberhofer, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 184114.
- [99] 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), **2007**, S. 123–146.
- [100] A. Domingo et al., *Theo. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1264.
- [101] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. Sigbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- [102] Orca 4.2.1 User's Manual, **2019**.
- [103] S. Pathak, L. Lang, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 234109.
- [104] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.
- [105] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587.
- [106] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 359.

- [107] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [108] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Comp. Chem.* **2013**, *34*, 2327.
- [109] T. Helgaker, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6430.
- [110] S. Oehmcke, T. Teusch, T. Petersen, T. Klüner, O. Kramer, *Modeling H₂O/Rutile-TiO₂(110) Potential Energy Surfaces with Deep Networks*, akzeptiert.
- [111] F. Rosenblatt, *Psychol. Rev.* **1958**, 65.
- [112] C. Nwankpa, W. Ijomah, A. Gachagan, S. Marshall, *Activation Functions: Comparison of trends in Practice and Research for Deep Learning* **2018**.
- [113] X. Glorot, A. Bordes, Y. Bengio in *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Artificial Intelligence and Statistics*, (Hrsg.: G. Gordon, D. Dunson, M. Dudík), Proceedings of Machine Learning Research, Fort Lauderdale, FL, USA, **2011**, S. 315–323.
- [114] V. Nair, G. E. Hinton in *Proceedings of the 27th International Conference on International Conference on Machine Learning*, ICML'10, Omnipress, Haifa, Israel, **2010**, 807–814.
- [115] A. L. Maas, A. Y. Hannun, A. Y. Ng in *Proc. ICML*, **2013**.
- [116] B. Xu, N. Wang, T. Chen, M. Li, *Empirical Evaluation of Rectified Activations in Convolutional Network* **2015**.
- [117] G. Klambauer, T. Unterthiner, A. Mayr, S. Hochreiter in *Advances in Neural Information Processing Systems 30*, (Hrsg.: I. Guyon et al.), Curran Associates, Inc., **2017**, S. 971–980.
- [118] J. Barron, *Continuously Differentiable Exponential Linear Units* **2017**.
- [119] P. J. Huber, *Ann. Math. Statist.* **1964**, *35*, 73.
- [120] N. Srivastava, G. E. Hinton, A. Krizhevsky, I. Sutskever, R. Salakhutdinov, *J. Mach. Learn. Res* **2014**, *15*, 1929.
- [121] K. Nader, G. E. Schafe, J. E. Le Doux, *Nature* **2000**, *406*, 722.
- [122] D. Schiller et al., *Nature* **2010**, *463*, 49.
- [123] G. E. Hinton, N. Srivastava, A. Krizhevsky, I. Sutskever, R. R. Salakhutdinov, *Improving neural networks by preventing co-adaptation of feature detectors* **2012**.

- [124] K. He, X. Zhang, S. Ren, J. Sun in *Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, IEEE, **2016**, S. 770–778.
- [125] K. He, X. Zhang, S. Ren, J. Sun in *European Conference on Computer Vision (ECCV)*, **2016**, S. 630–645.
- [126] A. M. Thomson in *Front. Neuroanat.* **2010**.
- [127] J. Martinez, R. Hossain, J. Romero, J. J. Little in *IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV)*, **2017**, S. 2640–2649.
- [128] G. Huang, Z. Liu, L. van der Maaten, K. Q. Weinberger in *Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, IEEE, **2017**, S. 2261–2269.
- [129] A. Paszke et al. in *NIPS Autodiff Workshop*, **2017**.
- [130] A. Paszke et al. in *Advances in Neural Information Processing Systems* 32, (Hrsg.: H. Wallach et al.), Curran Associates, Inc., **2019**, S. 8024–8035.
- [131] E. Stevens, L. Antiga, *Deep Learning with PyTorch* **2019**.
- [132] W. Meyer, P. Botschwina, P. Burton, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 891.
- [133] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization; (2nd Ed.)* Wiley-Interscience, USA, **1987**.
- [134] M. Schmidt, minFunc: unconstrained differentiable multivariate optimization in Matlab, Zugriff: 12.03.2020, **2005**.
- [135] O. T. Avery, C. M. MacLeod, M. McCarty, *J. Exp. Med.* **1979**, 149, 297.
- [136] C. Darwin, *On the Origin of Species by Means of Natural Selection or the Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*, Murray, London, **1859**.
- [137] J. H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, 2nd edition, **1992**.
- [138] O. Kramer, *Genetic Algorithm Essentials*, Springer Publishing Company, Incorporated, 1st edition, **2017**.
- [139] G. Syswerda in *Foundations of Genetic Algorithms*, (Hrsg.: L. D. Whitley), Foundations of Genetic Algorithms, Elsevier, **1993**, S. 239–255.

- [140] I. Rechenberg, *Evolutionstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*, Frommann-Holzboog, **1973**.
- [141] M. Jaderberg et al., *Population Based Training of Neural Networks*, **2017**.
- [142] R. Miikkulainen et al., *Evolving Deep Neural Networks*, **2017**.
- [143] T. Petersen, Hochdimensionale Quantendynamik zur Photochemie von Wasser auf Rutil(110), Masterarbeit, **2016**.
- [144] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457.
- [145] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Cambridge University Press, **1993**.
- [146] C. Leforestier et al., *J. Comp. Phys.* **1991**, 94, 59.
- [147] T. N. Truong et al., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 2077.
- [148] R. Kosloff, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1994**, 45, 145.
- [149] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 1400.
- [150] M. Feit, J. Fleck, A. Steiger, *J. Comp. Phys.* **1982**, 47, 412.
- [151] M. D. Feit, J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 301.
- [152] A. D. Bandrauk, E. Dehghanian, H. Lu, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 419, 346.
- [153] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2087.
- [154] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3967.
- [155] R. Kosloff, H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 127, 223.
- [156] D. Menzel, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3311.
- [157] P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **1964**, 42, 886.
- [158] P. R. Antoniewicz, *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 3811.
- [159] J. Gadzuk, L. Richter, S. Buntin, D. King, R. Cavanagh, *Surf. Sci.* **1990**, 235, 317.
- [160] J. Gadzuk, *Surf. Sci.* **1995**, 342, 345.
- [161] R. Heather, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 5009.
- [162] P. Saalfrank, *Chem. Phys.* **1996**, 211, 265.

- [163] T. Klüner, H.-J. Freund, V. Staemmler, R. Kosloff, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5208.
- [164] T. Mull et al., *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7108.
- [165] F. Habecker, R. Röhse, T. Klüner, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 134113.
- [166] R. Jaeger, K. Homann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 41.
- [167] M. Menges et al., *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3318.
- [168] T. Klüner, H. Freund, J. Freitag, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 10030.
- [169] S. Borowski, T. Klüner, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10367.
- [170] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1750.
- [171] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 117601.
- [172] S. Dittrich, H.-J. Freund, C. P. Koch, R. Kosloff, T. Klüner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024702.
- [173] B. F. E. Curchod, T. J. Martínez, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3305.
- [174] Z. Geng et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26807.
- [175] Q. Guo, Z. Ma, C. Zhou, Z. Ren, X. Yang, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11020.
- [176] L. Stelter, Studien zur Adsorption von CO auf Rutil(110): Anwendung verschiedener Einbettungsmethoden, Masterarbeit, **2019**.

Abkürzungsverzeichnis

Viele Abkürzungen entstammen der englischen Sprache, weshalb das Abkürzungsverzeichnis so strukturiert ist, dass die englische Vollform in kursiv geschrieben steht und wenn eine deutsche Übersetzung gebräuchlich ist, diese danach folgt.

ANN	<i>Artificial neural network</i> , künstliches neuronales Netz
B3LYP	Becke, 3-Parameter, Lee–Yang–Parr, Hybrid DFT-Funktional
BSSE	<i>Basis set superposition error</i> , Basissatzsuperpositionsfehler
CAS(m,n)	Aktiver Raum mit m Elektronen in n Orbitalen
CASSCF	<i>Complete active space SCF</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CHE	<i>Computational Hydrogen Electrode</i>
CI	<i>Configuration interaction</i> , Konfigurationswechselwirkung,
CSF	<i>Configuration state function</i>
CT	<i>Charge-transfer</i> , Ladungstransfer
D2	Dispersionskorrektur nach Grimme
DCD(-CAS)	<i>Dynamical Correlation Dressed (CAS)</i> , Elektronenkorrelationsmethode
Def2	<i>Default version 2</i> , Präfix einer Klasse von Basissätzen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLPNO	<i>Domain-based local pair natural orbital</i>
DOS	<i>Density of states</i> , Zustandsdichte
DSD-PBEB95	Doublehybrid-DFT Funktional

DVR	<i>Discrete Variable Representation</i> , Diskrete Variablendarstellung
ECP	<i>Effective core potential</i>
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i> , Elektronenspinresonanz
FFT	<i>Fast Fourier Transformation</i> , schnelle Fourier Transformation
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i> , DFT-Klasse
GPU	<i>Graphic processor unit</i> , Grafikkarte
GS	<i>Ground State</i> , Grundzustand
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Orbital
HSE06	<i>Heyd–Scuseria–Ernzerhof</i> , Hybrid DFT-Funktional
LBFGS	<i>Limited memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno</i> , Optimierungsalgorithmus
LB	Leitungsband
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i> , Linearkombination von Atomorbitalen
LDA	<i>Local-density approximation</i> , DFT Funktional
LEED	<i>Low-energy electron diffraction</i> , Niederenergetische Elektronenbeugung
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Orbital
MGR	Menzel-Gomer-Redhead
ML	Monolage
MLP	<i>Multilayer perceptron</i> , Mehrlagiges Perzeptron
MRCC	Multireferenz-CC
MRCI	Multireferenz-CI
MRPT	Multireferenz Störungstheorie
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> , Normalwasserstoffelektrode
$(\mu + \lambda)$ -GA	Genetische Algorithmen mit μ Eltern und λ Kindern
PAS	Photoakustische Spektroskopie

PBC	<i>Periodic boundary condition</i> , Periodische Randbedingungen
PBE0	Perdew–Burke–Ernzerhof, Hybrid DFT-Funktional
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof, GGA DFT-Funktional
PEC	<i>Potential energy curve</i> , Potenzialkurve
PES	<i>Potential energy surface</i> , Potenzialhyperfläche
PW91	Perdew-Wang, GGA DFT Funktional
PW	<i>Plane Wave</i> , Ebene Wellen
RHE	<i>Reversible hydrogen electrode</i> , Reversible Wasserstoffelektrode
RI	<i>Resolution of identity</i>
RT	Raumtemperatur
SA	<i>State-averaged</i> , zustandsgemittelt
SCF	<i>Self-consistent field</i> , Selbstkonsistentes Feld
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> , Rasterelektronenmikroskopie
SO	<i>State-optimized</i> , zustandsoptimiert
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> , Rastertunnelspektroskopie
SVP	<i>Split-valence polarized</i> , Basissatzqualität
TAS	<i>Transient absorption spectroscopy</i>
TDRS	<i>Transient diffuse reflectance spectroscopy</i>
TOF	<i>Turnover frequency</i> , Wechselzahl
TZVPD	<i>Triple-zeta valence polarized diffuse</i> , TZVP mit zusätzlichen diffusen Funktionen
TZVP	<i>Triple-zeta valence polarized</i> , Qualität der Basis
+U	Berücksichtigung des U-Parameters in DFT
UHV	Ultrahochvakuum
VB	Valenzband
xf	x-fach koordiniert, mit x=1-6
XRD	<i>X-Ray diffraction</i> , Röntgenbeugung,
ZPE	<i>Zero-point energy</i> , Nullpunktsenergie

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Menschen bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst gilt mein aufrichtiger Dank *Prof. Dr. Thorsten Klüner*, der mir nicht nur die Möglichkeit gegeben hat in seinem Arbeitskreis zu promovieren, sondern bei Problemen stets ein offenes Ohr zeigte und hilfreiche Ratschläge geben konnte. Weiterhin hatte ich das Privileg, viele internationale Tagungen besuchen zu dürfen, wofür ich ihm sehr dankbar bin. In diesem Zusammenhang möchte ich auch dem *Graduiertenkolleg QM3* aufrichtig für die Finanzierung danken.

Für die sofortige Zusage das Zweitgutachten für diese Arbeit zu erstellen, möchte ich mich herzlich bei *Prof. Dr. Katharina Al-Shamery* bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der *Arbeitsgruppe Theoretische Chemie* möchte ich für insgesamt sechs sehr schöne Jahre danken. Mein besonderer Dank gilt *Thorben Petersen* für die vielen fachlichen Diskussionen (und nicht selten auch darüber hinaus) sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Um die Computersysteme haben sich *Robert Röhse* und *Dr. Stefan Harfst* hervorragend gekümmert, wofür ich beiden meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Für eine hervorragende Zusammenarbeit bezüglich der Fitprozesse und der vielen fachlichen Diskussionen möchte ich mich bei *Prof. Dr. Oliver Kramer* und *Dr. Stefan Oehmcke* bedanken.

Zum Schluss möchte ich einen besonderen Dank an meine *Familie* und meine *Freundin* richten, die immer an meiner Seite standen und ohne die ich diese Arbeit nicht in dieser Form hätte durchführen können!

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Thomas Teusch
Geburtsdatum 30.04.1992
Geburtsort Oldenburg
Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

2017 – 2020 **Promotion**

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

9/2015 – 11/2015 **Auslandsaufenthalt**

University of KwaZulu-Natal, Durban,
Südafrika

Projekt: Theoretical and experimental
investigations about product recovery from a
reaction mixture and the solubility of
pharmaceuticals

2014 – 2016 **Masterstudium**

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Masterarbeit: Periodische *ab initio* und
DFT-Studien zur Adsorption von SO₂-Spezies
auf der Rutil-(110)-Oberfläche

Abschlussnote: 1.00

2011 – 2014 **Bachelorstudium**

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Bachelorarbeit: *Ab initio*-Studien zur
CO-Adsorption auf TiO₂-Anatas: Konstruktion
einer mehrdimensionalen Potentialfläche

Abschlussnote: 1.22

2011 **Abitur**

Herbartgymnasium Oldenburg

Abschlussnote: 1.8

Konferenzteilnahmen

- 08.10.2019 – 11.10.2019 CECAM Workshop, *Thinking outside of the box: Beyond machine learning for quantum chemistry*, Bremen, Deutschland (Poster)
- 22.09.2019 – 26.09.2019 55th Symposium on Theoretical Chemistry, Rostock, Deutschland (Poster)
- 11.07.2019 – 17.07.2019 10th Triennial Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Tromsø, Norwegen (Poster)
- 01.04.2019 – 05.04.2019 International Bunsen-Discussion-Meeting, Taormina, Italien (Poster)
- 11.03.2019 – 12.03.2019 Oldenburg Symposium on Chemical Bond Activation, Oldenburg, Deutschland (Vortrag)
- 04.02.2019 – 08.02.2019 CECAM Workshop, *Correlated electron physics beyond the Hubbard model*, Bremen, Deutschland (Poster)
- 22.10.2018 – 26.10.2018 nanoGe Fall Meeting, Torremolinos, Spanien (Poster)
- 18.06.2018 – 23.06.2018 16th International Congress of Quantum Chemistry, Menton, Frankreich (Poster)
- 05.03.2018 – 09.03.2018 APS March Meeting, Los Angeles, USA (Vortrag)
- 27.09.2017 – 29.09.2017 3rd Orca User Meeting, Mülheim, Deutschland (Poster)
- 11.09.2017 – 14.09.2017 6th International Conference on Semiconductor Photochemistry, Oldenburg, Deutschland (Poster)
- 27.08.2017 – 01.09.2017 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Munich, Deutschland (Vortrag)
- 19.03.2017 – 24.03.2017 DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland (Vortrag)
- 26.09.2016 – 29.09.2017 52th Symposium on Theoretical Chemistry, Bochum, Deutschland (Poster)

Stipendien & Auszeichnungen

- 2019 Reisestipendium GDCh
- 2018 Reisestipendium GDCh
- 2017 Auszeichnung des Instituts
Bester Masterstudent Chemie
- 2017 Preis der Fakultät
- 2015 PROMOS Stipendium
- 2015 Mobilitätsstipendium
- 2013/2014 Niedersachsenstipendium
- 2012 Erster Platz des Wettbewerbs *Forschergeist trifft MINT*
Forschungsthema: *Innovative Stromübertragung*
- 2010 – 2012 MINToring Programm der Stiftung der Deutschen Wirtschaft

Wissenschaftliche Publikationen

Thomas Teusch, Thorsten Klüner, Photodesorption mechanism of water on $\text{WO}_3(001)$ – a combined embedded cluster, computational intelligence and wave packet approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 19267-19274.

Tim Cofala, Lars Elend, Philip Mirbach, Jonas Prellberg, Thomas Teusch, Oliver Kramer, Evolutionary Multi-objective Design of SARS-CoV-2 Protease Inhibitor Candidates, In: Bäck T. *et al.* Parallel Problem Solving from Nature – PPSN XVI. PPSN **2020**. Lecture Notes in Computer Science, vol 12270. Springer, Cham.

Thomas Teusch, Thorsten Klüner, Understanding the Water Splitting Mechanism on $\text{WO}_3(001)$ —A Theoretical Approach, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123 (46), 28233-28240.

Luisa Stelter, Thomas Teusch, Jens Bielefeld, Sven Doye, Thorsten Klüner, Theoretical Studies on the Hydroaminoalkylation of Alkenes with Primary and Secondary Amines, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 12485-12489.

Pascal Böwer, Thomas Teusch, Suresh Ramsuroop, Jürgen Rarey, Deresh Ramjugernath, Development of a computational tool for the analysis and synthesis of crystallization processes, *Org. Process Res. Dev.*, **2018**, 22 (2), 219-217.

Thomas Teusch und Thorsten Klüner, Adsorption of SO₂ on the TiO₂ Rutile (110) Surface From First Principles, F. Kongoli, F. Marquis, N. Chikhradze, *Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition SIPS 2017 Vol. 5: Marquis Intl. Symp. / New and Advanced Materials and Technologies*. Montreal(Canada): FLOGEN Star Outreach, **2017**, 189-195.

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:

- T. Teusch, T. Klüner, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123 (46), 28233-28240.
- T. Teusch, T. Klüner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 19267-19274.

Oldenburg, der 28. September 2020

(Thomas Teusch)