

Theoretische Beschreibung der Sauerstoffredoxchemie in Alkali/Sauerstoff-Batteriematerialien

DISSERTATION VORGELEGT VON

ALEKSANDR ZAICHENKO

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

DOCTOR RERUM NATURALIUM

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN

GIESSEN

DEUTSCHLAND

2020

1. Gutachter: Prof. Dr. Doreen Mollenhauer
2. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Janek

Theoretische Beschreibung der Sauerstoffredoxchemie in Alkali/Sauerstoff-Batteriematerialien

Die Chemie der Alkali-Sauerstoff-Batterien nimmt heute eine zentrale Funktion in der Entwicklung effizienterer Technologien zur Energiespeicherung ein. Experimentelle Arbeiten demonstrieren eindrucksvoll die inhärente Komplexität der Batterieprozesse am Beispiel verschiedener Reaktionen, die während der Ladung und Entladung der Batterien ablaufen. Die Motivation für die vorliegende Arbeit ist daher die Modellierung von Alkali-Sauerstoff-Batteriereaktionen, anhand unterschiedlicher Modellsysteme, adressiert durch zueinander komplementäre theoretische Methoden, mit dem Ziel aus einer reichen Informationsdichte zu schöpfen. Für die praktische Anwendung eröffnet ein solcher multiskaliger Ansatz neue Interpretationsmöglichkeiten in der Beschreibung der Metall-Sauerstoff-Chemie. Einzelne Elektronenzustände kleinskaliger Modellsysteme werden durch Multireferenzmethoden erfasst, während ausgedehnte Modellsysteme im Rahmenwerk der Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden.

In dieser Arbeit wurde die Bindung des reaktiven Singulett-Sauerstoffs mit kleinskaligen, molekularen Modellsystemen beschrieben und hieraus Erklärungsansätze erarbeitet. Der Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten molekularer Systeme demonstrierte hierbei eine gute Übereinstimmung der Größenordnung zwischen den analytisch erfassten und den berechneten Dissoziationsenergien. Das aus der theoretischen Beschreibung heraus gezeichnete, mechanistische Bild einer barrierefreien Reaktion des Sauerstoffmoleküls mit der metallischen Oberfläche ist im Einklang mit dem experimentell dokumentierten Verhalten molekularer Modellsysteme und ist am Besten charakterisiert als „Harpunen-Mechanismus“ der Reaktion zwischen Alkalimetall und Sauerstoff. Folglich kann die Sauerstoffinterkalation in die metallische Oberfläche als rein thermodynamisch definierter Prozess unter Erhaltung der O-O-Bindung beschrieben werden.

ABSTRACT

Theoretical description of oxygen redox chemistry in alkali/oxygen battery materials

The discussion of alkali/oxygen battery chemistry is of utmost importance with respect to the search for an efficient energy storage technology. Experimental investigations demonstrate an inherent complexity of underlying battery processes, vividly depicted by a variety of possible reactions during charge and discharge of the battery system. The motivation for the presented work thus lies in providing a quantum-chemical modeling ansatz for alkali-oxygen battery reactions through model systems at different length scale and complementary levels of theoretical description in order to formulate an extensive and rich mechanistic picture. On one hand, the individual electronic states are accurately described in the framework of multireference wavefunction-based methods. On the other hand, theoretical investigations by density functional theory calculations allow for the description of extended, periodic model systems.

The formation of the highly reactive singlet oxygen was described via small-scale molecular model systems. Here the comparison of calculated dissociation energies with experimental data sets for molecular systems in the gas phase demonstrates considerable agreement in the order of magnitude. The presented mechanistic picture of a barrier-free reaction of oxygen with the metallic surface is in line with analytical results obtained for the molecular model systems and implies the presence of an underlying "harpooning mechanism" characterizing the reaction between alkaline metal and oxygen. Subsequently, the intercalation of oxygen into the metallic surface can be understood as a purely thermodynamic process with the conservation of the O-O bond.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Doreen Mollenhauer für die interessante Zusammenarbeit während meiner Promotion, bei der ich viele neue wissenschaftliche Kenntnisse und Erfahrungen gesammelt habe.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens bin ich Prof. Dr. Jürgen Janek sehr dankbar. Die Teilnahme von Prof. Dr. Herbert Over und Dr. Daniel Schröder an den wissenschaftlichen Diskussionen war auch sehr wichtig während meiner Arbeit.

Die Mitarbeiter von LaMa und DFG RTG 2204 des Graduiertenkollegs, Prof. Dr. Bernd Smarsly und Herr Dr. Martin Güngerich haben große organisatorische Unterstützung bei der Arbeit geleistet und mir die Möglichkeit zur Promotion verschafft – ohne ihre Hilfe wäre diese Forschungsdurchführung unmöglich gewesen. Für den technischen Support habe ich ebenso großen Dank an die HRZ-Gruppe, die YACANA-Administratoren und Dr. Michael Feldmann zu sagen.

Außerdem möchte ich Dennis S. Pietruschka für die interessanten Bemerkungen und Diskussionen und Pascal Henkel für die organisatorische Hilfe danken.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND FRAGESTELLUNGEN	5
2.1	ALKALI-SAUERSTOFF-CHEMIE	6
2.2	SINGULETT-SAUERSTOFF	10
2.3	HARPUNEN-MECHANISMUS	12
3	THEORETISCHE METHODEN	13
3.1	MULTI-REFERENZ-METHODEN	14
3.1.1	HARTREE-FOCK-METHODE	14
3.1.2	MOLEKÜLORBITALE UND BASISSÄTZE	18
3.1.3	CASSCF	19
3.1.4	MRCI UND CASPT2	23
3.2	DICHTEFUNKTIONAL-METHODEN	27
3.2.1	GRUNDLAGEN DER DFT	27
3.2.2	AUSTAUSCH- UND KORRELATIONS-FUNKTIONAL	28
3.3	STRUKTUROPTIMIERUNG	30
3.4	LÖSUNGSMITTELMODELL	32
3.5	ANALYSE DER CHEMISCHEN BINDUNGEN	32
4	RECHENDETAILS	34
4.1	MULTIREFERENZ-WELLENFUNKTIONSRECHNUNGEN	35
4.2	DICHTEFUNKTIONALTHEORIE	42
5	ERGEBNISSE	46
5.1	BERECHNUNG VON SUPEROXID-MODELLSYSTEMEN	47
5.1.1	STRUKTUR DER MOLEKULAREN MODELLSYSTEME	47
5.1.2	DISSOZIATION DES MOLEKULAREN MODELLSYSTEMS	57
5.1.3	MRCI-RECHNUNG DES LiO_2	78
5.1.4	BERECHNUNG DES LiO_2^+ -IONS	79
5.1.5	MÖGLICHKEIT DER SPIN-BAHN-KONTROLLE	80
5.1.6	EINBEZIEHUNG DES LÖSUNGSMITTELS	82
5.2	BERECHNUNG VON PEROXID-MODELLSYSTEMEN	85
5.2.1	STRUKTUR DER MOLEKULAREN MODELLSYSTEME	85
5.2.2	DISSOZIATION DES MOLEKULAREN MODELLSYSTEMS	89
5.3	DFT-BERECHNUNGEN DER MOLEKÜLE UND OBERFLÄCHEN	99
5.3.1	VERGLEICH DER METHODEN AM MOLEKULAREN MODELLSYSTEM	99
5.3.2	DIE WECHSELWIRKUNG VON O_2 MIT METALLISCHEN OBERFLÄCHEN	102

6	DISKUSSION	111
6.1	VERGLEICH DER MOLEKULAREN SYSTEME MIT DEM FESTKÖRPER	112
6.2	VERGLEICH DER CHEMIE DER MOLEKÜLE MIT DEN OBERFLÄCHEN	114
7	ZUSAMMENFASSUNG	117
	ANHANG A RECHNUNGEN DER SUPEROXIDE	123
	ANHANG B RECHNUNGEN DER PEROXIDE	140
	ANHANG C DFT-RECHNUNGEN	151
	LITERATURVERZEICHNIS	162

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

CASPT2	–	engl. <i>complete active-space second order perturbation theory</i>
CASSCF	–	engl. <i>complete active space self-consistent field</i>
CG	–	engl. <i>conjugate gradients</i>
CI	–	engl. <i>configuration interaction</i>
COSMO	–	engl. <i>conductor-like screening model</i>
DFT	–	Dichtefunktionaltheorie
EPR	–	Elektronenspinresonanz
FC	–	Franck-Condon
GGA	–	verallgemeinerte Gradientennäherung (engl. <i>generalized gradient approximation</i>)
HF	–	Hartree-Fock
HOMO	–	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
KS	–	Kohn-Sham
LCAO	–	Linearkombination von Atomorbitalen (engl. <i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LDA	–	lokale Dichtenäherung (engl. <i>local density approximation</i>)
LUMO	–	tiefstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	–	ein Metallatom
MCSCF	–	engl. <i>multi-configurational self-consistent field</i>
MR	–	engl. <i>multireference</i>
MRCI	–	engl. <i>multireference configuration interaction</i>
NBO	–	engl. <i>natural bond orbital</i>
OER	–	engl. <i>oxygen evolution reaction</i>
ORR	–	engl. <i>oxygen reduction reaction</i>
PAW	–	engl. <i>projector augmented wave</i>
PBE	–	Perdew-Burke-Ernzerhof
PEC	–	Potentialenergiekurve (engl. <i>potential energy curve</i>)
PES (BOS)	–	Potentialenergieoberfläche (engl. <i>potential energy surface, Born-Oppenheimer surface</i>)
pw	–	Ebene Welle (engl. <i>plane wave</i>)
RASSCF	–	engl. <i>restricted active space self-consistent field</i>
RFO	–	engl. <i>rational function optimization</i>
SA	–	engl. <i>state average</i>
SCF	–	engl. <i>self-consistent field</i>
UCCSD(T)	–	engl. <i>unrestricted coupled cluster single double with triple correction</i>

1

Einleitung

Die Chemie von Alkali-Luft-Batterien nimmt heute eine wichtige Bedeutung in der Entwicklung effizienterer Technologien von Energiespeichersystemen ein^{1,2}. Theoretische Modelle von Oxidations- und Reduktionsreaktionen der Alkalimetalle mit Sauerstoff, auf denen sich das Funktionsprinzip der Batterien gründet, sind damit für ein fundamentales Verständnis der Ladungs- und Entladungsprozesse der Zellen notwendig.

Die Batterie setzt sich aus der metallischen Anode (Li, Na oder K), der korrespondierenden Gasphase einer Sauerstoff-Kathode sowie einem Elektrolyt zusammen. Es existieren sowohl Batterien mit wässrigen als auch wasserfreien Elektrolyten. In der Redoxchemie wässriger Systeme spielen außer den direkten Metall-Sauerstoff-Reaktionen Intermediate, wasserstoffhaltige Verbindungen und Radikale eine wichtige Rolle^{3,4}. Eine schematische Alkali-Sauerstoff-Zelle ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sind auf wasserfreie Systeme beschränkt. Trotzdem sind einige Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen für den Vergleich und als mögliche unerwünschte Nebenprodukte im wasserfreien System modelliert. Ein Vergleich der Chemie der Alkali-Sauerstoff-Prozesse mit entsprechenden Reaktionen des Wasserstoffs ist ebenfalls interessant, weil wasserstoffbasierte Brennstoffzellen eine zweite wichtige Entwicklungsrichtung von elektrochemischen Energiequellen darstellen. Weiter besitzen diese Systeme auch für Wasserstoffhaltige Batterien Relevanz.

Experimentelle Arbeiten zeigen die Komplexität der Batterie-Prozesse anhand einer Vielfalt möglicher Produkte, die während der Ladung und Entladung der Zellen entstehen². Diese sind mit entsprechenden Zwischenstufen in den Batteriereaktionen verbunden. Theoretische Arbeiten betrachten die Stabilität einiger Zwischenstufen anhand ihrer thermodynamischen Phasenstabilität⁵ und stellen Vermutungen über zugrundeliegende Reaktionsmechanismen auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie^{6,7} auf. Diese theoretischen Arbeiten zur Thematik betrachten aber weder elektronische Zustände während der ablaufenden Reaktionen noch berücksichtigen sie die angeregten Produktzustände. Die theoretische Betrachtung der Prozesse in Alkali/Sauerstoff-Batterien sollte daher mit Modellsystemen realisiert werden, die unterschiedliche Beschreibungsebenen in der Hierarchie der Batterieprozesse je nach Niveau adäquat adressieren. Auf der einen Seite wird die Betrachtung der elektronischen Zustände während der Reaktionen benötigt; als Motivation dafür ist die experimentelle Entdeckung der metastabilen, angeregten Singulett-Sauerstoff-Moleküle im Batteriesystem anzugeben, was in den Veröffentlichungen von

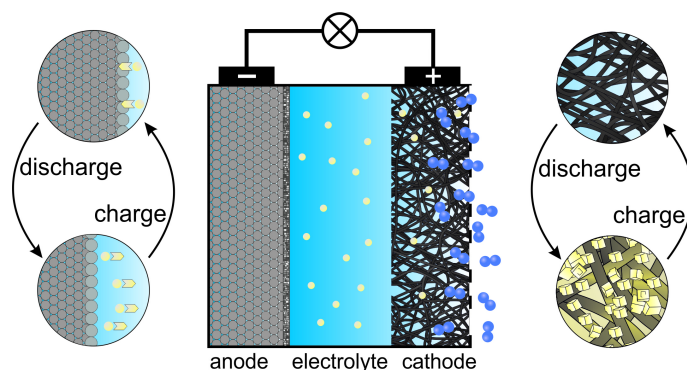


Abbildung 1.1: Schematische Illustration einer Alkali-Sauerstoff-Batterie⁴ (Image provided by Conrad L. Bender and Daniel Schröder from JLU Gießen and adapted with permission from publication).

Wandt⁸ und Schafzahl⁹ nachgewiesen und diskutiert wurde. Auf der anderen Seite existiert in einer realen Batterie die reduzierte metallische Phase einer Elektrode, die spezifische Energiebeiträge im Rahmen der Thermodynamik der Reaktion geben kann. Die Reaktion von Sauerstoff mit der kondensierten metallischen Phase ist auch für aktuelle experimentelle Arbeiten im Bereich der Alkali-Sauerstoff-Chemie interessant¹⁰.

Die Beschreibung der Reaktionen zwischen einem einzelnen Sauerstoff-Molekül und Metallatomen, welche elektronische Übergänge mit entsprechendem Ladungstransfer einschließt, kann nur auf dem Niveau kleiner Modellsysteme mit hoher Methodengenauigkeit erfolgen. Für Dissoziationsreaktionen, welche eine gleichzeitige Beschreibung unterschiedlicher Zustände bzw. Wellenfunktionen erfordern, wurden bekannte Multireferenz-Methoden der Quantenchemie wie MCSCF (*multi-configurational self-consistent field*) oder CASSCF (*complete active space SCF*) entwickelt. Diese basieren auf Verwendung der Zustandssuperposition von Wellenfunktionen des Systems, um die entsprechende statische Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. Aufgrund der Tatsache, dass es nicht möglich ist, alle Zustände in der Wellenfunktion zu berücksichtigen, findet eine Begrenzung des Aktivraumes als Vereinfachung statt.

CASSCF stellt die meist verwendete Referenzfunktion für Multireferenzrechnungen dar. In diesem Fall werden sämtliche mögliche Elektronenkonfigurationen im Aktivraum berücksichtigt. Diese Methode beschreibt jedoch noch keine Effekte der dynamischen Elektronenkorrelation, weshalb eine zusätzliche Korrektur der Ergebnisse mit multireferenten Korrelationsmethoden wie CASPT2 (*complete active-space perturbation second-order theory*) oder MRCI (*multireference configuration interaction*) notwendig ist – erneut jedoch zum Preis einer steigenden Rechenkom-

plexität. Die Wellenfunktionsmethoden eignen sich hervorragend zur Untersuchung der genauen Elektronenstruktur kleiner Systeme, zusammengesetzt nur aus einigen Atomen und den entsprechenden ablaufenden Elementarreaktionen.

Die meisten theoretischen Arbeiten der Vergangenheit zu molekularen Alkali-Sauerstoff-Systemen nutzten Single-Referenz-Methoden auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus – von Hartree-Fock¹¹ bis UCCSD(T)¹²⁻¹⁴ – und berücksichtigten Effekte der statischen Korrelation überhaupt nicht. Studien mit Multireferenz-Rechnungen der Alkali-Sauerstoff-Moleküle in der Gasphase betrachteten keine dynamische Korrelation und waren ohne korrelationskonsistente Basissätze durchgeführt¹⁵. Experimentelle Messungen der Reaktionsenergie der molekularen Alkali-Sauerstoff-Systeme sind in der Literatur zu finden¹⁶⁻²², es werden aber keine elektronischen Zustände des Sauerstoff-Moleküls in den Elementarreaktionen diskutiert. Außerdem ist die Genauigkeit der kinetischen Messungen nicht hoch und kann signifikante Fehler in den Energiewerten enthalten.

Multireferenz-Methoden eignen sich jedoch nicht zur Untersuchung von Reaktionen in kondensierten Phasen. Um die kondensierte Phase und entsprechende Oberflächen zu modellieren, wird meist auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zurückgegriffen, welche eine akzeptable Rechenzeit aufweist – einhergehend mit Einbußen in der Genauigkeit. Weiter wird mit der DFT teilweise keine gute Beschreibung der einzelnen Elektronenzustände erhalten.

Die Motivation der vorliegenden Arbeit ist die genaue Modellierung der Prozesse in Alkali-Sauerstoff-Batterien mit unterschiedlichen Modellsystemen und Theorieniveaus, um vielfältige Informationen über diese für die praktische Anwendung hochinteressanten und bedeutenden Systeme zu erhalten. Die einzelnen Elektronenzustände kleiner, molekularer Modellsysteme werden hierbei mit Multireferenz-Rechnungen beschrieben, während ausgedehnte Modellsysteme mittels DFT berechnet werden. Die genauen Fragestellungen dieser Arbeit sind im Kapitel 2 angegeben.

2

Theoretische Grundlagen und Fragestellungen

2.1 ALKALI-SAUERSTOFF-CHEMIE

Im allgemeinen Fall gehen die Alkalimetalle mannigfaltige Verbindungen mit Sauerstoff ein. Die wichtigsten hieraus sind die bekannten Oxide M_2O , Peroxide M_2O_2 , Superoxide MO_2 sowie die gemischt oxidierten Formen M_xO_y ²³, wobei die Bezeichnung M für ein Alkalimetall steht. Die Chemie der genannten Verbindungen, ohne die gemischten Phasen, ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt, wobei die Reaktionen mit R bezeichnet und durchnummeriert werden. Es existieren zudem weitere sauerstoffreiche Formen wie Ozonide, die aber in der Batteriechemie im Bereich gängiger Arbeitspotentiale nicht detektiert wurden. Die schweren Alkalimetalle Rb, Cs und Fr werden ebenfalls nicht betrachtet, weil die leichteren Alkalimetalle Li, Na und K die Entwicklung der Batterietechnologie dominieren^{1,24-27}. Aus bereits durchgeführten Untersuchungen zu Alkali-Sauerstoff-Batterien folgt, dass die Reaktionen R1, R2 und R3 größte Bedeutung haben, während die Oxide keine wichtige Rolle in der Alkali-Sauerstoff-Batteriechemie einnehmen^{5,27-32}. Existierende theoretische Studien betrachten Modellsysteme zu Batteriematerialien lediglich auf dem DFT-Niveau und bieten damit keine ausreichende Beschreibung der Elektronenstruktur oder gebildeter metallischer Phasen. Untersuchungen zu Reaktionen, welche in Batterien Relevanz besitzen, auf dem Niveau des kleinsten denkbaren molekularen Modellsystems bis hin zur Reaktion des Sauerstoffs mit einer metallischen Phase sind Ziel dieser Arbeit.

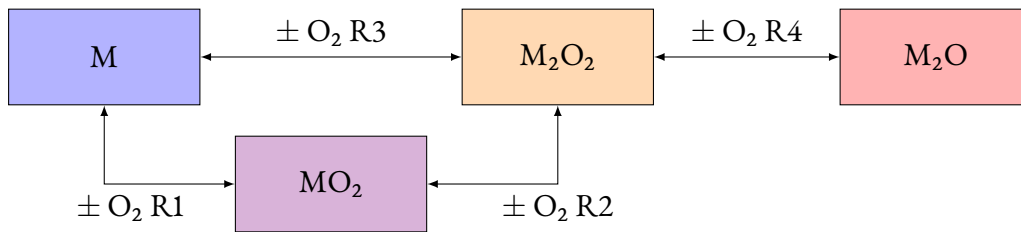
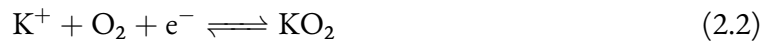


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Reaktionen von Alkalimetallen mit Sauerstoff.

Alkali-Superoxide können sowohl als Reaktanden in der Sauerstoffentwicklungsreaktion [engl. *oxygen evolution reaction* (OER)] als auch als Produkte in der Sauerstoffreduktionsreaktion [engl. *oxygen reduction reaction* (ORR)] betrachtet werden. Außerdem sind Alkali-Superoxide Intermediate in Reaktionen, welche zusätzliche, reduzierte Peroxidformen des Sauerstoffs als Teilnehmer aufweisen. Alkali-Superoxide sind die beobachteten Produkte für Batteriereaktionen mit Natri-

um und Kalium²:

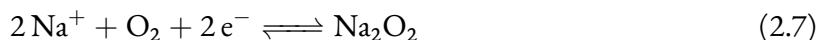
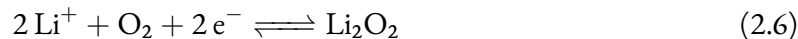


Jedoch existieren auch Na/O₂-Systeme, die das Peroxid Na₂O₂ als Endprodukt enthalten². Kalium weist die Tendenz zur Bildung eines stabilen Superoxids^{23,27} auf, deshalb ist es in diesem Fall sinnvoll, nur die Reaktion R1 zu betrachten. In den Lithium-Sauerstoff-Batterien wird das Superoxid LiO₂ normalerweise nicht als Produkt beobachtet, sondern in einigen Arbeiten als Intermediat der OER und ORR mit experimentellen EQCM-Methoden (engl. *electrochemical quartz crystal microbalance*), AFM-Oberflächenmorphologieentwicklungsuntersuchungen (engl. *atomic force microscopy*) und Cyclovoltammetrie beschrieben³²⁻³⁵.

Die größte Energiedichte und praktische Bedeutung haben heute Batterien mit Lithium und Natrium, weshalb sich die größte Aufmerksamkeit der Arbeit auf diese Systeme richtet. Die Metallatome wurden in den betrachteten Reaktionen aufgrund der elektrochemischen Natur des Systems mit entsprechendem Elektronenübertrag in elektrochemischen Zellen als separierte Elektronen und Metallionen dargestellt. An dieser Stelle und im Folgenden werden die folgenden Bezeichnungen für die Alkalimetalle verwendet:



Die Peroxide Li₂O₂ und Na₂O₂ wurden als Produkte der Reaktionen in Batterien detektiert, während NaO₂ für einige Systeme ebenfalls relevant ist. LiO₂ ist normalerweise zu instabil, um eine stabile Phase des Produkts in Batterien zu bilden, obwohl Daten über eine mögliche Batterie mit LiO₂ als Produkt auf speziellen Graphenkathoden auch in der Literatur existieren³². Die Gesamtreaktionen (R3) zum Alkali-Peroxid wird wie folgt beschrieben:



Reaktionen, die Superoxide als Intermediate enthalten, weisen zwei Reaktionspfade auf: Sie können zum einen in der Form einer Reaktion des Superoxids mit Metallatomen (Gleichung 2.8) und zum anderen durch eine Disproportionierung beschrieben werden (Gleichung 2.9)³³.



Der Reaktion geht die Bildung des instabilen LiO_2 voraus:



Die OER-Reaktion verläuft in reziproker Ordnung relativ zur ORR-Reaktion und entspricht den beschriebenen Gleichungen von rechts nach links, als Rückreaktion. Die Reaktionen der molekularen Modellsysteme können mithilfe von Multireferenz-Post-Hartree-Fock-Wellenfunktionsmethoden berechnet werden.

Eine M/O_2 -Batteriezelle ist jedoch ein System, das sich durch die kondensierte Phase des Alkali-Metalls auszeichnet, und kann mit den Reaktionen auf dem molekularen Niveau nicht vollständig charakterisiert werden. Die genauen Wellenfunktionsmethoden benötigen eine hohe Rechenleistung und können für kondensierte Phasen praktisch nicht verwendet werden. Größere Systeme wie Kristalle und Oberflächen können aber mit dichtefunktionaltheoretischen Rechenmethoden effizient modelliert werden. Die Modellierung der Reaktionen des Sauerstoffs mit metallischen Oberflächen wurde auf diese Art realisiert.

Die Methoden beruhen auf einer Darstellung des Vielelektronenproblems als einzelne Elektronen in einem dichte-abhängigen Potential und sind im nachfolgenden Methoden-Kapitel detaillierter diskutiert. Die Berechnungen von großen Systemen mittels DFT erfolgt jedoch ohne

genaue Beschreibung der Elektronenstruktur. Die DFT-Elektronenstruktur schließt auch keine korrekte Beschreibung der angeregten Zustände ein. Die schematische Betrachtung der theoretischen Methoden im Kontext der Alkali-Sauerstoff-Batterienchemie ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Die DFT-Berechnungen können daher lediglich Informationen über Struktur und Reaktion der kondensierten Phase und entsprechenden Oberflächen geben, nicht aber über genaue Elektronenzustände. Einige bereits erfolgte theoretische Arbeiten über die Alkali-Sauerstoff-Chemie enthalten Berechnungen der Energie von Alkali-Superoxidclustern bestehend aus Sauerstoff und Metallatomen als Modellsysteme^{6,7}, die einen dazwischenliegenden Skalierungsschritt der Reaktion zwischen Molekül und Oberfläche darstellen. Die Berechnungen periodischer Oberflächen erfolgt mit dem Hintergrund der Abschätzung von Einflüssen der kondensierten Phase auf die OER-ORR Reaktionen und sind für den direkten Vergleich mit experimentellen Arbeiten der Oberflächenchemie von Alkali-Sauerstoff-Systemen von Interesse. Der Großteil veröffentlichter theoretischer Studien der kondensierten Phase von Batteriematerialien widmet sich den unterschiedlich reduzierten Phasen des Sauerstoffs, wie kristallinen Alkali-Superoxiden und -Peroxiden, und konzentriert sich vordergründig auf die Thermodynamik der Phasen³⁶ und der OER-Reaktion^{37,38} bei Oxidation. Weitere Arbeiten berechnen Prozesse mit Molekülen auf Oberflächen von Trägern wie Graphit^{39,40}. Aus der Literatur lässt sich schließen, dass es durchaus ein wertbringendes Vorhaben ist, die Reaktionen auf einer metallischen Oberfläche zu modellieren. In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen anhand der Li(110) und Na(110)-Oberflächen betrachtet, die als stabile Oberfläche für Na in experimentellen Arbeiten beschrieben sind¹⁰. Die Li-Oberfläche wurde aufgrund der strukturellen Vergleichbarkeit mit Na(110) ausgewählt.

So werden in der vorliegenden Arbeit zwei methodologisch verschiedene Betrachtungsweisen kombiniert: das kleinste molekulare Modellsystem gibt Informationen über die mikroskopischen Prozesse und die größeren Modellsysteme mit metallischer Oberfläche dienen der Skalierung im Grenzfall der metallischen Phase. Die beiden Zugänge ergänzen einander.

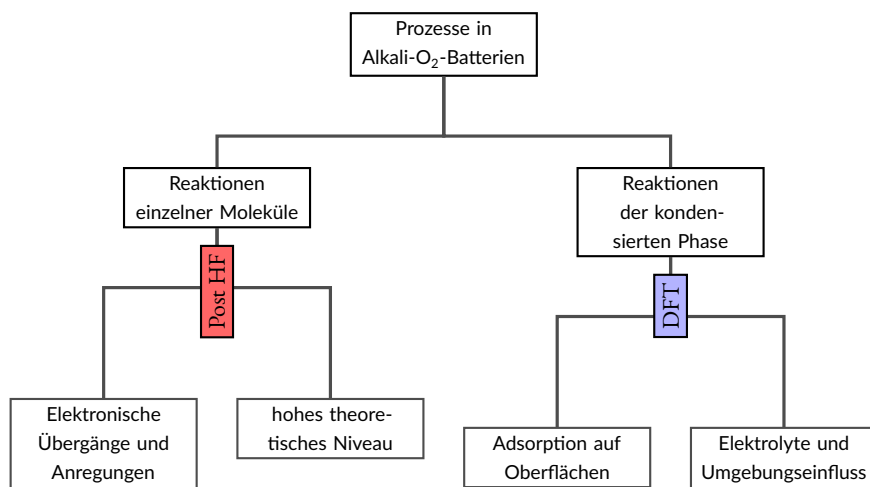


Abbildung 2.2: Schema zur Komplementierung der theoretischen Methoden.

2.2 SINGULETT-SAUERSTOFF

Detaillierte Untersuchungen möglicher Reaktionswege und Intermediate sind für ein Verständnis von Elektronenzuständen der Produkte im OER-Prozess von Bedeutung. Aktiver Singulett-Sauerstoff wurde beim Ladungsprozess experimentell mit Zeit- und Spannungsauflösender EPR-Spektroskopie (engl. *electron paramagnetic resonance*) detektiert^{8,9}. Die aktiven Sauerstoffmolekülformen sind in den elektrochemischen Batteriezellen unerwünscht, da sie eine Brandgefahr darstellen, erhöhte Toxizität aufweisen und sich wegen ihrer hohen Reaktivität destruktiv auf das Gesamtsystem auswirken können. Als Beispiel für eine Reaktion mit Produkten unterschiedlicher Elektronenzustände kann die Lithiumsuperoxid-Dissoziation angeführt werden:



${}^3\text{O}_2$ ist der Grundzustand des Sauerstoff-Moleküls mit dem Elektronenterm ${}^3\Sigma_g^-$ im Triplett-Zustand (Gleichung 2.11). ${}^1\text{O}_2$ ist ein metastabiler Singulett-Sauerstoff mit dem Termsymbol ${}^1\Delta_g$ (Gleichung 2.12). Die Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen sind nach den Auswahlregeln des elektrischen Dipolmoments verboten (magnetisch erlaubt), weshalb der ${}^1\Delta_g$ -Elektronenzustand des Moleküls langlebig ist. Ein Molekülorbital-Diagramm des Sauerstoff-Mole-

küls im Grundzustand ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Der Energieunterschied zwischen den $^3\Sigma_g^-$ und $^1\Delta_g$ -Zuständen des Sauerstoffs beläuft sich auf den experimentellen Wert von 0,98 eV⁴¹. Qualitativ können zwei entartete $^1\Delta_g$ Zustände als doppelt besetzte π_{OO}^* -Orbitale beschrieben werden. Die Entartung ist eine Folge der axialen Symmetrie um das Zentrum des O₂-Moleküls in der Punktgruppe D_{∞h}. Bei genaueren theoretischen Betrachtungen haben diese Energiezustände eine zusätzliche Feinstruktur aufgrund der Spin-Spin- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen und dem Drehimpuls des Moleküls. Diese Kopplungen sind jedoch um ein vielfaches kleiner in ihrem Betrag als die Singulett-Triplett-Aufspaltung und deshalb nicht wesentlich bei der Betrachtung der Reaktionsenergie.

Jedoch sind die schwachen Kopplungen wichtig für das Verständnis verbotener Übergänge, die für ein Erlöschen des Singulett-Zustands und Prozesse der Wellenpaketdynamik in Prädissoziations-Prozessen des Superoxid-Moleküls, sowie für elektronische Übergänge während der Dissoziation verantwortlich sind.

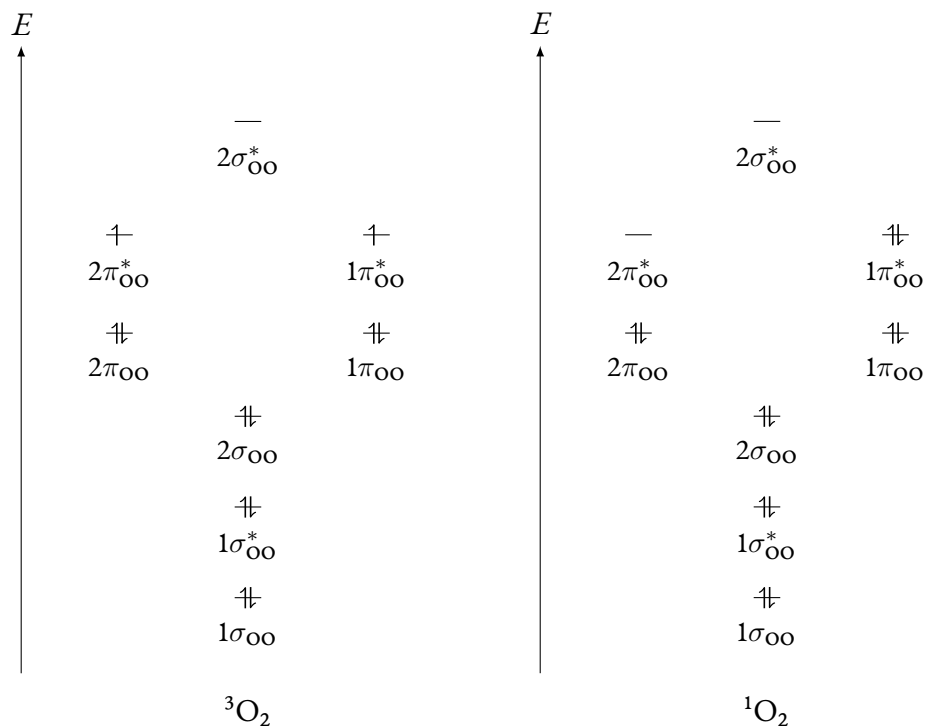


Abbildung 2.3: Molekülorbitalschemata des Sauerstoff-Moleküls im $^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand und im angeregten $^1\Delta_g$ -Zustand.

Alkali-Sauerstoff-Moleküle sind gut geeignete Modellsysteme zur Berechnung der Elektronenzustände und Batteriereaktionen auf hohem theoretischem Niveau mit akkuraten wellenfunkti-

onsbasierten Methoden. Diese Rechnungen können im selben Atemzug unterschiedliche Sauerstoffzustände in der OER erklären. Die Multireferenz-Methoden ermöglichen, die Potentialenergieoberflächen von Grund- und angeregten Zuständen zu berechnen, welche genaue Informationen über Thermodynamik, Elektronenzustände und mögliche Übergänge in Kreuzungspunkten von den Zuständen unterschiedlicher Symmetrie und Multiplizität geben können. Die entsprechenden Rechnungen adressieren die Frage nach der Bildung des Singulett-Sauerstoffs in molekularen Alkali-Sauerstoff-Systemen.

2.3 HARPUNEN-MECHANISMUS

Der Reaktionsmechanismus ist ein wesentlicher Bestandteil des Verständnisses der Alkali-Sauerstoff-Chemie auf fundamentalem Niveau der Elementarreaktionen. Ein sogenannter „Harpunen-Mechanismus“ (engl. „*harpooning mechanism*“) beschreibt eine Reaktionssequenz zwischen neutralen Molekülen oder Atomen, in der ein langreichweitiger elektronischer Übergang vorhanden ist und welcher durch eine beträchtliche Verringerung des Abstands zwischen Donor- und Akzeptorstellen infolge der elektrostatischen Anziehung von erzeugten Ionen erfolgt. Der Mechanismus ist normalerweise spezifisch für Reaktionen von Alkalimetallen bei einem Übergangsabstand von einigen Angström zum Reaktionspartner^{42,43} und kann für die Reaktionen von Alkalimetallen mit Sauerstoff in Betracht gezogen werden. Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen zwischen Zuständen an Kreuzungspunkten lassen sich mit der Landau-Zener-Formel abschätzen:

$$\omega = \exp \left\{ -\frac{2\pi V^2}{v\hbar|F_2 - F_1|} \right\} \quad (2.13)$$

dabei sind F_i die Kräfte zwischen den Kernen, $v = \frac{dx}{dt}$ und V ist das Matrixelement der Wechselwirkung. Eine Kreuzung von Potentialenergieoberflächen bei bestimmten Reaktionskoordinaten wird als Hinweis auf diesen Mechanismus verwendet. Die Berechnung der Potentialenergieoberflächen für molekulare Modellsysteme und die Ladungsverteilung entlang des Reaktionspfads mit Oberflächen wurden daher zur Begründung dieses Mechanismus durchgeführt.

3

Theoretische Methoden

3.1 MULTI-REFERENZ-METHODEN

3.1.1 HARTREE-FOCK-METHODE

Alle nicht-relativistischen quantenmechanischen Probleme können über die Schrödinger-Gleichung formuliert werden. In der Operatorform kann diese Gleichung für stationäre Zustände wie folgt geschrieben werden:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (3.1)$$

\hat{H} ist hierbei der Hamilton-Operator, welcher aus den Summen der kinetischen \hat{T} und potentiellen Energieoperatoren \hat{V} besteht.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3.2)$$

Im Fall der Beschreibung von Molekülen enthalten diese Operatoren die kinetische Energie der Elektronen und Kerne in \hat{T} , und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen allen Teilchen des Systems gehen in \hat{V} ein. Meistens Situationen wird die Koordinatendarstellung der Operatoren verwendet. Die Operatoren sind hierbei

$$\hat{T}(r_i) = -\frac{\hbar}{2m_i}\nabla_i^2, \quad (3.3)$$

$$\hat{V}(r_i, r_j) = \frac{e^2 z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.4)$$

wobei \hbar die Planck-Konstante in der Dirac-Form dargestellt, m die Masse der Teilchen, $\nabla_i^2 = \Delta_i$ ist der Laplace-Operator, e die Elektronenladung, z_i stellt die Ladung des Teilchens i dar, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und r_i die Ortskoordinaten des Teilchens i . In der Quantenchemie werden oft atomare Einheiten zur Vereinfachung von Formeln benutzt. Dabei werden die Konstanten $\hbar, m_e, e, 4\pi\epsilon_0 = 1$ gesetzt. Die atomaren Einheiten werden für nachfolgende Formeln verwendet.

Allgemein beruht die nicht-relativistische Quantenchemie auf der Lösung der Schrödinger-Gleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung für Elektronen im Feld der Kerne, die unbeweglich fixiert sind. Wegen der großen Masse und der langsamen Bewegung der Atomkerne ist diese Näherung für die Betrachtung von vielen Problemen sinnvoll und ermöglicht, die Schrödinger-

Gleichung für die Elektronenbewegung und Kernbewegung zu trennen. Das Kernproblem kann getrennt gelöst werden, zumal die Kerne in vielen Situationen als klassische Teilchen betrachtet werden können. Die Gleichung für den elektronischen Anteil der Näherung nimmt allgemein die folgende Form an:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2(\vec{r})\Psi(\vec{r}) + V_{ek}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}, \vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (3.5)$$

wobei $\Psi(\vec{r}) = \Psi(r_1, \dots, r_N)$ die Wellenfunktion des Systems, $V_{ek}(\vec{r}, \vec{R})$ die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen (mit Koordinaten R_I), $V_{ee}(\vec{r}, \vec{r})$ die Elektronenwechselwirkung miteinander, N die Anzahl der Elektronen und E die Energie des Systems darstellen. Für weitere Formeln werden die Koordinaten der einzelnen Teilchen nur noch mit einem Zähler bezeichnet, so dass $\Psi(\vec{r}) = \Psi(1, \dots, N)$ geschrieben werden kann.

Die Wellenfunktion des Systems, zusammengesetzt aus einzelnen Fermionen, muss entsprechend dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch sein (Gl. 3.6). Die Vertauschung der zwei Komponenten des fermionischen Systems kann nicht zur gleichen Situation führen, jedes Elektron befindet sich in einem einzigartigen Zustand. Mathematisch ist diese Eigenschaft eng mit der Spinor-Algebra und Spin-Operatoren [Lie-Gruppe $SU(2)$] verbunden.

$$\Psi(1, \dots, i, j, \dots, N) = -\Psi(1, \dots, j, i, \dots, N) \quad (3.6)$$

In der Quantenchemie wird üblicherweise die Slater-Determinante als Wellenfunktion dafür benutzt, weil diese Konstruktion die Symmetrieeigenschaften und Normierungsbedingung erfüllt:

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \dots & \psi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N) & \dots & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (3.7)$$

$\psi_i(i)$ ist hierbei die Einelektronenwellenfunktion des Elektrons i mit den Ortskoordinaten des Elektrons r_i und einem gegebenen Spin.

Die grundlegende Methode zur Lösung des Problems in der Quantenchemie ist die Hartree-Fock-Methode⁴⁴, welche sich auf der Bewegung einzelner Elektronen im Feld der übrigen grün-

det – einem selbstkonsistenten Feld (SCF) (engl. *self consistent field*). Der Hamilton-Operator \hat{H} eines Moleküls ergibt sich dafür explizit als:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{z_I}{r_{i,I}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{i,j}}, \quad (3.8)$$

wobei $r_{i,I} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|$, $r_{i,j} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ hierbei Abstände zwischen Elektron i und Kern I oder einem Elektron j usw sind. Für die Gesamtenergie E des Systems folgt also:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.9)$$

Diese kann als Summe zweier Teile geschrieben werden:

$$E_{(1)} = - \sum_i \langle \psi_i | \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{z_I}{r_{i,I}} | \psi_i \rangle, \quad (3.10)$$

$$E_{(2)} = \sum_{i<j} \{ \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \}, \quad (3.11)$$

bei welcher die Bezeichnung $\langle ab | cd \rangle$ wie folgt definiert ist:

$$\langle ab | cd \rangle = \langle \psi_a \psi_b | \frac{1}{r_{k,l}} | \psi_c \psi_d \rangle = \int \psi_a^*(k) \psi_b^*(l) \frac{1}{r_{k,l}} \psi_c(k) \psi_d(l) d\tau_k d\tau_l. \quad (3.12)$$

In Gleichung 3.11 ist der erste Term die Summe der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen und der zweite Term die sogenannte Austauschwechselwirkung, welche als Folge der Antisymmetriebedingung der Elektronenwellenfunktion auftritt. Um das Problem zur Optimierung zu führen, werden zwei neue Operatoren eingeführt, die als Coulomb- (Gl. 3.13) und Austauschoperator (Gl. 3.14) bezeichnet werden.

$$\hat{J}_j \psi_a(1) = \left[\int \frac{\psi_j(2) \psi_j(2)}{r_{1,2}} d\tau_2 \right] \psi_a(1) \quad (3.13)$$

$$\hat{K}_j \psi_a(1) = \left[\int \frac{\psi_j(2) \psi_a(2)}{r_{1,2}} d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad (3.14)$$

Mit den Gleichungen 3.10, 3.11 und den Operatoren wird schließlich der Fock-Operator einge-

führt (Gl. 3.5).

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.15)$$

Unter Nutzung des Variationsprinzips bei Forderung des Energieminimums $\delta E = 0$ werden anschließend die Hartree-Fock-Gleichungen formuliert.

$$\hat{F}\psi_j = \epsilon_j\psi_j \quad (3.16)$$

Die Eigenvektoren ψ_j des Fock-Operators definieren einen Satz kanonischer Hartree-Fock-Orbitale. Ihre Eigenwerte ϵ_j entsprechen den Orbitalenergien. Daraus ergibt sich die gesamte Hartree-Fock-Energie:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \psi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \psi_i \rangle. \quad (3.17)$$

Der erste Term in Gleichung 3.17 enthält die Summe der Orbitalenergien, der zweite Term subtrahiert hiervon den Doppelbeitrag der Elektronenwechselwirkung. Wenn mit ψ_i unterschiedliche Ortsfunktionen für jede Spinorientierung benutzt werden, wird dies als Unrestricted-Hartree-Fock-(UHF-)Methode bezeichnet. Wenn $\psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \psi_i^\beta(\mathbf{r})$ und eine entsprechende Doppelbesetzung auftritt, wird die Methode Restricted Hartree-Fock-(RHF-)Methode genannt. Die Spineigenschaften der Wellenfunktionen mit entsprechenden Operatoren sind nachfolgend angegeben.

$$\hat{S}^2\Psi = S(S+1)\Psi \quad (3.18)$$

$$\hat{S}_z\Psi = M_s\Psi \quad (3.19)$$

\hat{S} ist hierbei der Operator des Gesamtspins, \hat{S}_z der Operator der Gesamtspinprojektion auf die ausgewählte z -Achse. Für die einzelne Wellenfunktion gilt:

$$\hat{s}_z\psi^\sigma = \pm\frac{1}{2}\psi^\sigma \quad (3.20)$$

wobei $+$ oder $-$ dem α - oder β -Spin entsprechen. In UHF-Rechnungen können Wellenfunktionen entstehen, die keine Eigenfunktionen des Gesamtspinoperators \hat{S}^2 sind. Dies ist die Folge der Unterscheidung räumlicher Komponenten der Eielektronenwellenfunktionen ψ_i^α und ψ_i^β

eines vollbesetzten Orbitals und konsequent daraus ist die Überlappmatrix keine Einheitsmatrix mehr ist. Die Abweichung wird als Spinkontaminierung bezeichnet.

$$\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{korrekt}} = \sum_i^{\min(N_\alpha, N_\beta)} 1 - \sum_{i,j}^{N_\alpha, N_\beta} |\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle|^2 \quad (3.21)$$

Wenn diese Abweichung groß ist, kann sie auf die Richtigkeit von Rechenergebnissen Einfluss nehmen und nicht ohne Weiteres ignoriert werden. Das Problem der Spinkontaminierung kann nicht nur für HF sondern auch für andere uneingeschränkte Methoden eintreten.

3.1.2 MOLEKÜLORBITALE UND BASISFUNKTIONEN

Die Einelektronenwellenfunktionen ψ_i sind für die meisten Systeme in ihrer genauen Form unbekannt, deshalb werden sie mit spezifischen Näherungsfunktionen beschrieben⁴⁴. Die wichtigste Näherung hierbei ist die Darstellung der Orbitale in einem Molekül als Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) der Atome, die das Molekül bilden. Ein Molekülorbital ergibt sich dann als

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_p C_{pi} \phi_p(\mathbf{r}), \quad (3.22)$$

$\phi_p(\mathbf{r})$ sind hierbei entsprechende Atomorbitale, aus deren Kombination, gewichtet mit Orbitalkoeffizienten C_{pi} , sich das Molekülorbital zusammensetzt. Aber nur für das Wasserstoffatom und einige elementare Systeme sind die genauen Atomorbitale bekannt, weshalb für die Konstruktion der Atomorbitale im allgemeinen Fall Basisfunktionen mit entsprechender Symmetrie und ihre Kombinationen verwendet werden. Für die allgemeine Beschreibung des Atomorbitals $\phi(\mathbf{r})$ wird auf eine Entwicklung (Gl. 3.23) (Kontraktion) jedes Atomorbitals über Gauss-Funktionen $\chi_k(\mathbf{r})$ (Gl. 3.24) zurückgegriffen.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_k c_{k,i} \chi_k(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

$$\chi_k(\mathbf{r}) = N_k x^{k_x} y^{k_y} z^{k_z} e^{-\zeta_k r^2} \quad (3.24)$$

Dabei sind N_k Normierungsfaktoren, ζ_k Exponenten, $x^{k_x} y^{k_y} z^{k_z}$ stellen die Symmetrie der Wel-

lenfunktion entsprechend der l -Quantenzahl mit der Summe $k_x + k_y + k_z = l$ in kartesischen Koordinaten dar und $c_{k,i}$ sind Kontraktionskoeffizienten. Während der Kontraktion werden nur Wellenfunktionen mit gleichem l summiert. Die Anzahl der Funktionen $\chi_k(\mathbf{r})$ in der Gleichung 3.23 wird als die Näherung für ein Atomorbital als ζ -Basis bezeichnet. Diese ζ -Näherung kann in vielen Fällen nur für Valenzorbitale (engl. „*valence- ζ* “) verwendet werden. Normalerweise hängt die Anzahl der primitiven Funktionen vom gewählten Kontraktionsschema ab.

Weiterhin können die Atomorbitale in einem Molekül polarisiert sein. Um eine Polarisation p zu beschreiben, werden zusätzliche Basisfunktion mit $l + 1$ Charakter hinzugenommen, in Folge derer die s-Orbitale Polarisationsfunktionen mit p-Charakter, p-Orbitale Polarisationsfunktionen mit d-Charakter usw. erhalten. Die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten werden aus der Minimierung der Gesamtenergie in einer Grundzustandsrechnung des Atoms definiert. Wenn die Koeffizienten in Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation definiert wurden, wird die Basis „korrelationskonsistent“ (cc) genannt. In Dunning-Basissätzen⁴⁵ wird die Korrelationsrechnung mit CISD (engl. *configuration interaction single and double*) durchgeführt. Die Dunning-Basissätze sind mit der Addition der Schalenfunktionen zur Hartree-Fock-optimierten Kernbasis konstruiert. Zum Beispiel enthält der Basissatz cc-pV5Z für Atome der zweiten Periode Polarisationsfunktionen, und jedes Valenzorbital ist mit 5 Funktionen (auch bei höheren l , gerade wegen der Polarisation) dargestellt. Weiterhin ist diese gewählte Basis hierbei korrelationskonsistent. Insgesamt enthält der Basissatz (14s8p) primitive Gauss-Funktionen und [6s5p4d3f2g1h] kontrahierte Gauss-Funktionen für die Elemente der zweiten Periode. In Systemen mit einer Anionenladungsverteilung oder Rydberg-Zuständen ist es notwendig, zusätzliche Funktionen mit kleinen Exponenten ζ_k zu addieren, welche dabei helfen, eine diffuse Elektronenverteilung zu modellieren.

3.1.3 CASSCF

Die Hartree-Fock-Methode beschreibt ein quantenmechanisches System nur als grobe Näherung und dies sogar bei theoretisch unendlichem Basissatzlimit, dem sogenannten *HF-Limit*. Die Hartree-Fock-Methode enthält nicht entfernbare Fehler, die eine Folge der fehlenden Elektronenkorrelation sind. Genauer sind es Folgen des Vielteilchenproblems. Die Teilchen sind bei der Wechselwirkung untereinander stets im Einzelnen zu berücksichtigen und können daher nicht

einfach zu einem Einteilchenproblem im äußeren Feld reduziert werden. Bei der Elektronenkorrelationen wird unterschieden zwischen statischer und dynamischer Korrelation. Die statische Korrelation wird in Systemen mit unterschiedlichen Zuständen, zum Beispiel bei Dissoziationsreaktionen oder entarteten Zuständen benötigt. In diesem Fall müssen die Konfigurationen von allen beteiligten Zuständen optimiert werden. Die dynamische Korrelation wird relevant, wenn die Anregung von stark besetzten Zuständen in schwach besetzte Zustände Stabilisierung aufgrund der Elektronenwechselwirkung erfährt⁴⁴.

Für die Arbeit mit mehreren Wellenfunktionen und Anregungen besteht die elegante Möglichkeit, zur zweiten Quantisierung (Besetzungszahldarstellung) überzugehen. In der zweiten Quantisierung werden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} eingeführt, welche im Fock-Raum wirken. Der Raum enthält sämtliche Wellenfunktionen mit sämtlichen möglichen Besetzungen und Konfigurationen, die aus Eielektronenwellenfunktionen konstruiert werden können. Der Grundzustand dieses Raums enthält keine Elektronen und wird als Vakuumzustand $|0\rangle$ bezeichnet.

$$\hat{a}_i^\dagger |0\rangle = |i\rangle \quad (3.25)$$

$$\hat{a}_i |i\rangle = |0\rangle \quad (3.26)$$

Die Operatoren der Gleichungen 3.25 und 3.26 sind antikommutativ:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0 \quad \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad (3.27)$$

Der Antikommutator drückt hier die Eigenschaft der Wellenfunktionsasymmetrie aus. Operatoren eines Teilchens in der Ortsdarstellung (Gl. 3.28 und Gl. 3.29) bzw. andere Operatoren lassen sich über Feldoperatoren definieren.

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) \hat{a}_i^\dagger \quad (3.28)$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_p(i) \hat{a}_i \quad (3.29)$$

Für die Beschreibung der statischen Korrelation kann die Wellenfunktion Ψ als Superpositi-

on der Konfigurationswellenfunktionen Φ_I mit den Konfigurationskoeffizienten (CI) C_I ausgedrückt werden. Als Konfigurationswellenfunktionen (CSF) werden oft nicht die einzelnen Slater-Determinanten, sondern die Spin-angepasste Summe von Determinanten verwendet. Die Konstruktion von komplizierten CSF-Wellenfunktionen erfolgt heute mit der GUGA-Methode (engl. *Graphical Unitary Group Approach*) oder der SGA-Methode (engl. *Symmetric Group Approach*), damit die korrekten Spin- und Ortskomponenten gebildet werden. Die CSF-Wellenfunktionen ermöglichen es, Probleme der Spinkontamination zu vermeiden^{44,46}. Multikonfigurationszustände ergeben sich als:

$$|\Psi\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle, \quad (3.30)$$

mit:

$$\sum_I |C_I|^2 = 1. \quad (3.31)$$

Die Matrixelemente von Eielektronenoperatoren in der Koordinatendarstellung mit den Feldoperatoren sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{b}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_1 | \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) \hat{a}_i^\dagger \hat{b}(\mathbf{r}) \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) \hat{a}_j | \Psi_2 \rangle = \\ &= \sum_{ij} \langle \psi_i | \hat{b} | \psi_j \rangle \langle \Psi_1 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Psi_2 \rangle = \sum_{ij} \langle \psi_i | \hat{b} | \psi_j \rangle \langle \Psi_1 | \hat{E}_{ij} | \Psi_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

und die Zweielektronenoperatoren mit Matrixelementen $\langle ij|kl\rangle$ (Gl. 3.12) ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) | \Psi_2 \rangle &= \\ = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi_1 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_l | \Psi_2 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi_1 | \hat{E}_{ik,jl} | \Psi_2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Die Anregungsoperatoren definieren Übergänge zwischen den Elektronenzuständen mit den unterschiedlichen Eielektronenfunktionen und sind hierbei:

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (3.34)$$

und

$$\hat{E}_{ik,jl} = \hat{E}_{ik} \hat{E}_{jl} - \delta_{kj} \hat{E}_{il} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_l. \quad (3.35)$$

Der Hamilton-Operator entspricht

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (3.36)$$

mit $h_{ij} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle$ und $g_{ijkl} = \langle ik | jl \rangle$. Schließlich ist die Energie E gegeben als:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} P_{ijkl}, \quad (3.37)$$

D_{ij} und P_{ijkl} sind dabei Ein- und Zweielektronen-Dichtematrizen, die wiederum die Information der CI-Koeffizienten enthalten.

CASSCF bezeichnet eine Methode, bei der die Multireferenz-Wellenfunktion sämtliche mögliche Konfigurationen für eine gegebene Anzahl von Elektronen und Orbitalen (Aktivraum) enthält. Werden die Anregungen hierbei begrenzt, nennt sich die Methode RASSCF (engl. *restricted-active-space self-consistent-field*)^{44,46}. Die Energieoptimierung (Gl. 3.37) für die CASSCF-Methode begründet sich in der unitären Transformationen des Multi-Konfigurationszustands:

$$|\Psi'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |\Psi\rangle. \quad (3.38)$$

Die Operatoren \hat{T} und \hat{S} entsprechen der Orbitalrotation (Gl. 3.22) und der Grundzustandsrotation (Gl. 3.30):

$$\hat{T} = \sum_{i<j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}), \quad (3.39)$$

$$\hat{S} = \sum_K S_{0K} (|\Psi_K\rangle \langle \Psi| - |\Psi\rangle \langle \Psi_K|), \quad (3.40)$$

dabei sind T_{ij} und S_{0K} - die Transformationskoeffizienten, die Variationsparameter in der Matrixform sind $\lambda^T = (T^T, S^T)$. Die Gleichung für den Energiewert nach der Wellenfunktionstransformation lässt sich mit den Gleichungen 3.41 und 3.42 ausdrücken.

$$E = \langle \Psi | e^{-\hat{T}} e^{-\hat{S}} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} | \Psi \rangle \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned}
E(T, S) &= \langle \Psi | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + [\hat{H}, \hat{S}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}] \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{S}] \hat{S}] + \dots | \Psi \rangle = \\
&= E^0 + \begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} g^o \\ g^c \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} H^{oo} & H^{oc} \\ H^{co} & H^{cc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T \\ S \end{pmatrix} + \dots
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Bei Berechnung der angeregten Zustände in einem System ist es oftmals sinnvoll, zustandsgemittelte SA-MCSCF-Methode (engl. *state average multi-configurational self-consistent field*) wie die SA-CASSCF- oder SA-RASSCF-Methode zu verwenden⁴⁴, weil sich die Rechnungen für angeregte Zustände deutlich stabiler verhalten. Die Orbitale werden für einige der gemittelten Zustände optimiert, und die Energie ergibt sich als

$$E^{SA} = \frac{1}{N} \sum_i^N E_i, \tag{3.43}$$

wobei E_i - die Energie eines Zustands darstellt. Der gesamte Ausdruck lautet dann schließlich

$$E^{SA} = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij}^{SA} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} P_{ijkl}^{SA}. \tag{3.44}$$

3.1.4 MRCI UND CASPT2

Um die dynamische Korrelation zu berücksichtigen, werden die Wellenfunktionen mit angeregten Zuständen konstruiert. In den Methoden wird als Startwellenfunktion eine optimierte Hartree-Fock-Wellenfunktion gewählt oder im Fall von Multireferenz-Rechnungen ein optimierter CASSCF-Zustand.

Es liegen nun zwei prinzipielle Möglichkeiten vor: 1) Die Addition von zusätzlichen Konfigurationen mit den Anregungen der Funktionen aus Gleichung 3.30 und Optimierung zusätzlicher CI-Koeffizienten mit der Variationsmethode; oder 2) Verwendung der Störungstheorie, die in vielen Fällen effizient und weniger rechenaufwendig als die Variationsmethode ist.

Eine der bekanntesten Variationsmethoden ist MRCI⁴⁶ (engl. *Multireference Configuration Interaction*). Die Wellenfunktion im Fall der MRCI ist gegeben durch:

$$|\Psi\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle + \sum_I \sum_{ia} C_{Ii}^a |\Phi_{Ii}^a\rangle + \sum_I \sum_{i<j, a<b} C_{Iij}^{ab} |\Phi_{Iij}^{ab}\rangle + \dots \tag{3.45}$$

Die Summen über I entsprechen der Multi-Referenz-Wellenfunktion, über $i, j, \dots; a, b, \dots$ die Anregungen von Orbitalen i, j, \dots nach a, b, \dots beschreiben die dynamische Korrelation. Dann folgt für die CI-Konfigurationen:

$$|\Phi_{ii}^a\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |\Phi_I\rangle, \quad (3.46)$$

$$|\Phi_{ii}^a\rangle = \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i |\Phi_I\rangle. \quad (3.47)$$

Einige Anregungen können identisch zu den Referenz-Wellenfunktionen $|\Phi_I\rangle$ sein. Diese sind anschließend aus der MRCI-Wellenfunktion zu entfernen. Die Korrelationsenergie für jeden Referenz-Zustand folgt aus der Schrödinger-Gleichung (Gl. 3.48).

$$\begin{aligned} & \langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_I \rangle + \sum_{ck} C_{Ik}^c \langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Ik}^c \rangle + \sum_{k<l,c<d} C_{Ikl}^{cd} \langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Ikl}^{cd} \rangle + \\ & + \sum_{k<l<m,c<d<e} C_{Ikml}^{cde} \langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Ikml}^{cde} \rangle + \sum_{k<l<m<n,c<d<e<f} C_{Iklmn}^{cdef} \langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Iklmn}^{cdef} \rangle = \\ & = C_{ij}^{ab} \Delta E_I, \end{aligned} \quad (3.48)$$

dabei ist:

$$\Delta E = \sum_I \sum_{i<j,a<b} C_{ij}^{ab} \langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_I \rangle. \quad (3.49)$$

Die Gesamtenergie ist $E = E_0 + \Delta E$, wobei E_0 der CASSCF-Energie entspricht. In den meisten Fällen wird die CI-Entwicklung bis zur zweiten Anregung betrachtet. In diesem Fall wird die Methode als MRCISD bezeichnet, wobei die Korrelationsbeiträge bei C_{Ikmln}^{cdef} sich in der gleichen Größenordnung wie bei $C_{ij}^{ab} \Delta E_I$ bewegen. Unter Nutzung des Slater-Condon-Prinzips ergibt sich:

$$\langle C_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Ikmln}^{cdef} \rangle = \delta_{in} \delta_{jm} \delta_{ae} \delta_{bf} \langle \Phi_I | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Ikl}^{cd} \rangle. \quad (3.50)$$

Für die Koeffizienten wird auf eine Näherung aus der Coupled-Cluster-Theorie zurückgegriffen:

$$C_{Iijkl}^{abcd} \approx C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd}. \quad (3.51)$$

Die Summe der Anregungsterme vierter Ordnung in der Korrelationsenergie ergibt sich nun als:

$$\sum_{\substack{\neq ij, ab \\ k>l, c>d}} C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} \langle \Phi_I | \hat{H} - E_0 | \Phi_{Ikl}^{cd} \rangle, \quad (3.52)$$

weil Vierfach-Anregungen des gleichen Elektrons doppelt gezählt nicht berücksichtigt werden. Die Näherung wird als CEPA (engl. *Coupled Electron Pair Approximation*) bezeichnet.

Weiterhin wird das MRCI-Problem zu einer Eigenwertgleichung reduziert und mit Berechnung der Gradienten der CI-Koeffizienten zum Energieminimum optimiert.

Die zweite Methode für eine Berechnung der dynamischen Korrelation beruht auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie^{44,47}, in welcher der Hamilton-Operator als die Summe von zwei Teilen separiert werden kann.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (3.53)$$

\hat{H}_0 ist hierbei ein ungestörter Operator, dessen Eigenfunktionen bekannt sind. \hat{H}_1 bezeichnet diejenige Störung, welche die dynamische Korrelation berücksichtigt. Die Schrödinger-Gleichung mit dem Operator aus Gleichung 3.53 wird wie folgt formuliert:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\Psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\Psi_\lambda\rangle, \quad (3.54)$$

wobei sich die Lösung nach einer Reihenentwicklung ergibt:

$$|\Psi_\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\Psi_n\rangle \lambda^n, \quad E_\lambda = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \lambda^n, \quad (3.55)$$

$$\begin{cases} E_{2n} = \langle \Psi_n | \hat{H}_0 | \Psi_n \rangle \\ E_{2n+1} = \langle \Psi_n | \hat{H}_1 | \Psi_n \rangle \\ (\hat{H}_0 - E_0) |\Psi_{n+1}\rangle = -(\hat{H}_1 |\Psi_n\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_k |\Psi_{n-k}\rangle) \end{cases}, \quad (3.56)$$

$|\Psi_0\rangle$ ist eine ungestörte CASSCF-Wellenfunktion, und die Normierungsbedingung lautet $\langle \Psi_n | \Psi_0 \rangle = 0$ für $n > 0$. In den meisten Fällen wird die Entwicklung nur bis zur 2. Ordnung berücksichtigt; die Theorie wird als RS2 und im Fall von Multi-Referenz-Rechnungen CASPT2 (engl. *CAS Perturbation Theory through second order*) bezeichnet. In der zweiten Ordnung gilt:

$$(\hat{H}_0 - E_0) |\Psi_1\rangle = -\hat{H}_1 |\Psi_0\rangle. \quad (3.57)$$

Die Wellenfunktion der ersten Ordnung $|\Psi_1\rangle$ kann als Linearkombination der Funktionen 0. Ordnung des Fock-Raumes dargestellt werden:

$$|\Psi_1\rangle = \sum_n c_n |\Psi_{0n}\rangle. \quad (3.58)$$

Nach der Transformation kann die Energiekorrektur der zweiten Ordnung ausgedrückt werden:

$$E_2 = \sum_{n>0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_{0n} \rangle|^2}{E_0 - E_{0,n}}, \quad (3.59)$$

\hat{H}_0 kann mithilfe eines Projektions-Operators \hat{P} und mit einem verallgemeinertem Fock-Operator \hat{F} definiert werden:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD}, \quad (3.60)$$

$$\hat{F} = \sum_{pq} F_{pq} \hat{E}_{pq}, \quad (3.61)$$

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} (\langle pq|rs\rangle - \frac{1}{2} \langle ps|rq\rangle) D_{rs}. \quad (3.62)$$

Aus den Gleichungen 3.58, 3.60 und 3.61 bei Berechnung der Matrixelemente mit $\langle \Psi_1 |$ von Gleichung 3.57 folgt die CASPT2-Matrixgleichung:

$$(F - E_0 S)c = -R \quad (3.63)$$

$$F - E_0 S = \langle \Psi_1 | \hat{F} - E_0 | \Psi_1 \rangle \quad (3.64)$$

$$R = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle, \quad (3.65)$$

dabei ist S die Überlappmatrix und c ist Vektor der c_n Koeffizienten. Die Gleichung weist eine Blockstruktur je nach Anregungsart auf; es existieren acht Anregungsarten in CASPT2, die durch Separation in drei Bereiche (aktive, inaktive und virtuelle Orbitale) des Rechnungsraums unterteilt sind. Die Lösung der Gleichungen ermöglicht, die Energiekorrektur in Gleichung 3.59 der zweiten Ordnung zu berechnen.

3.2 DICHTEFUNKTIONAL-METHODEN

3.2.1 GRUNDLAGEN DER DFT

Die Dichtefunktionaltheorie wurde von W. Kohn und Mitarbeitern entwickelt und gründet sich auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen^{48,49}. Die Grundannahme der Theorie besteht darin, dass ein nicht entarteter Grundzustand eines Systems mit N Elektronen und äußerem Potential $V(r)$ nur einer einzelnen Elektronendichteverteilung $n(r)$ entspricht⁵⁰. Die BO-Näherung sowie die Annahme eines selbstkonsistenten Feldes führen in der DFT zu der Hartree-Fock-artigen Kohn-Sham-Gleichungen 3.66. Der Unterschied zum Hartree-Fock-Formalismus ist hierbei, dass das Vielelektronenproblem bis zum Einelektronenproblem über die Dichtefunktionale vereinfacht ist.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + u([n]; r) + v_{xc}([n]; r) \right) \psi_k(r) = \varepsilon_k \psi_k(r). \quad (3.66)$$

Darin sind die Bezeichnungen: $v(r)$ – das externe Potential, welches durch das Kernfeld entsteht, $u([n]; r)$ – ein klassisches Hartree-Potential, das die Elektron-Elektron-Columb-Abstoßung beschreibt und konstant ist, $v_{xc}^\alpha([n]; r)$ – das Austausch-Korrelations-Potential, das die quantenmechanische Austausch-Wechselwirkung und die Korrelationseffekte berücksichtigt, r – die Koordinaten, n – die Elektronendichte, $\psi_k(r)$ – das k -te Kohn-Sham-Orbital (KS) und ε_k – die Energie des k -ten Kohn-Sham-Orbitals. Die Elektronendichte kann aus den KS-Orbitalen konstruiert werden:

$$n(r) = \sum_k \theta(\mu - \varepsilon_k) |\psi_k(r)|^2, \quad (3.67)$$

hier entspricht μ dem chemischen Potential und $\theta(\mu - \varepsilon_k)$ ist die Heaviside-Funktion.

$$u([n]; r) = \int d^3r' \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.68)$$

Das Funktional der Gesamtenergie ergibt sich wie folgt

$$E = T_s[n] + \int d^3r n(r)v(r) + U[n] + E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow], \quad (3.69)$$

wobei sich T_s als der Operator der kinetischen Energie für ein System ohne Wechselwirkung darstellt:

$$T_s[n] = \sum_k \theta(\mu - \varepsilon_k) \langle \psi_k | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_k \rangle. \quad (3.70)$$

Der Hartree-Term beschreibt die interne elektrostatische Abstoßung der Elektronendichte.

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.71)$$

Der letzte Term ist die Austausch-Korrelation-Energie, welche die Wechselwirkungskorrektur zur kinetischen Energie der Elektronen enthält und mit den kollektiven Eigenschaften des Mehr-elektronensystems verbunden ist. Die Form des Austausch-Korrelations-Funktional ist nicht bekannt, weshalb hierfür spezielle Näherungen genutzt werden, die im nachfolgenden Abschnitt der Korrelationseffekte diskutiert werden.

$$v_{xc}([n]; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.72)$$

Es ist zu erkennen, dass sich die Gleichung (3.66) nicht-linear zu $\psi_k(\mathbf{r})$ verhält. Die Gleichung kann mittels Iterationsmethoden gelöst werden. Im allgemeinen Fall führt die Berechnung der Gesamtenergie aus Gleichung (3.66) und (3.69) zur Lösung eines Variationsproblems, weil die Dichte der Grundzustandsenergie gefunden werden muss. Dieses lässt sich formulieren als

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.73)$$

3.2.2 AUSTAUSCH- UND KORRELATIONS-FUNKTIONAL

Das Austausch-Korrelations-Funktional ist eine fundamentale Näherung der DFT, die sich in analytischer Form auf Ansätze der Vielteilchentheorie in der Reduktion von Elektronenpropagatoren zur Dichte gründet. Zwei der wichtigsten analytischen Funktionale sind LDA (engl. *local density approximation*)⁵¹ und GGA (engl. *general gradient approximation*)⁵². Die LDA-Näherung folgt direkt aus der Beschreibung eines homogenen Elektrongases - in diesem Modell

hängt v_{xc} lediglich von der Dichte $n(\mathbf{r})$ ab.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) e_{xc}(n) \quad (3.74)$$

Die Näherung lässt sich jedoch nicht auf molekulare Systeme anwenden, in denen die Elektronendichte inhomogen verteilt ist. Für diese Fälle entwickelten Perdew und Mitarbeiter einen Satz der gradientenabhängigen Funktionale, welche den Einfluss der Elektronendichtegradienten auf die Energie berücksichtigen. In allgemeiner Form sind die Energiebeiträge für den Austausch- und Korrelationsteil mit der Abhängigkeit der Gradienten gegeben:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) e_x^{\text{hom}} F_{xc}(n, |\nabla n|). \quad (3.75)$$

Die Gradientendarstellung wurde in allgemeiner Form von J. Perdew und Y. Wang hergeleitet. In vielen praktischen Anwendungen wird weiterhin die GGA-Näherung noch auf größere Abstände vereinfacht, resultierend im entsprechenden Funktional GGA-PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof)⁵². Die PBE-Näherung wird normalerweise für Rechnungen mit kondensierten Phasen verwendet. Die Funktionale berücksichtigen nur schwache Korrelation, da sie auf dem Modell eines homogenen Elektronengases basieren. Für Systeme, die stark korrelierte Elektronen enthalten, sind zusätzliche Näherungen notwendig.

DFT-Wellenfunktionen können als Startpunkt für die Lösung des Vielteilchenproblems in unterschiedlichen Näherungen verwendet werden. In diesem Fall werden als erste Näherung die Matrizen der Kohn-Sham-Orbitale zur Formulierung der Elektronenpropagatoren verwendet. Die bekannteste Näherung ist hier GW (G – Elektronenpropagator, W – Wechselwirkung mit Abschirmungseffekten). Eine Analyse der Dyson-Gleichung beim Übergang zur Wellenfunktion ergibt die Quasiteilchengleichung^{53,54}:

$$\hat{H}_0 \psi^{QP}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E_n^{QP}) \psi^{QP}(\mathbf{r}') = E_n^{QP} \psi^{QP}(\mathbf{r}), \quad (3.76)$$

dabei ist Σ die Selbstenergie, welche Austausch- und Korrelationskomponenten enthält. In vielen Fällen wird die Selbstenergie über eine Näherung beschrieben. In der GW-Näherung ist $\Sigma = GW$. Diese Gleichung beschreibt die Korrelationseffekte und liefert für gewöhnlich eine realistischere Beschreibung der Energie für den HOMO-LUMO-Bereich als DFT, weil die Korrelation

mit Störungsreihen berücksichtigt ist. Die DFT ohne die zusätzliche Korrelation enthält das sogenannte „DFT-Bandlückenproblem“ mit einer Unterschätzung der HOMO-LUMO-Aufspaltung in Halbleitern. Außerdem kommt den Wellenfunktionen von Quasiteilchen $\psi^{QP}(r)$ physikalische Bedeutung bei, im Kontrast zu den KS-Orbitalen. Die Quasiteilchenrechnungen sind aber deutlich aufwendiger und setzen eine höhere Rechenleistung und -zeit voraus, verglichen mit konventioneller DFT.

3.3 STRUKTUROPTIMIERUNG

Für die Strukturoptimierung wurden Gradientenverfahren entwickelt. Molekulare Systeme werden über die rationale Funktionsoptimierungsmethode (RFO)⁵⁵ optimiert, die sich auf der quadratischen Näherung von Potentialenergieoberflächen gründet. Außerdem skaliert die RFO-Methode mit der Matrixgröße von S (die Skalierungsmatrizen), welche wiederum von der Schrittgröße x (die Änderung der Koordinaten) abhängt. Die Energie eines nächsten Schritts ergibt sich als:

$$E(x) = E_0 - \frac{f^T x - \frac{1}{2} x^T H x}{1 + x^T S x}, \quad (3.77)$$

hier ist f die Kräfte matrix, H die Hesse-Matrix, gebildet aus den zweiten Ableitungen der Energie nach der Verschiebung von Kernkoordinaten. Die Kräfte für die nächste Iteration sind:

$$f(x) = \frac{f - Hx}{1 + x^T S x} + \frac{2f^T x - x^T H x}{(1 + x^T S x)^2} Sx. \quad (3.78)$$

Im stationären Zustand gibt es keine Kräfte $f(x) = 0$. Es existiert ein Zusammenhang der Energieänderung mit dem Optimierungsschritt nach:

$$E(x) - E_0 = \frac{1}{2} f^T x \quad (3.79)$$

mit

$$x = (H + \lambda S)^{-1} f \quad (3.80)$$

$$\lambda = f^T x. \quad (3.81)$$

Die Lösung der Gleichung 3.80 wird iterativ bis hin zur Konvergenz der λ Parameter durchgeführt. Die Minimierungsbedingung ist hier über eine positiv definierte Matrix $(H + \lambda S)$ formuliert, aus der folgt:

$$\lambda \geq \max(0, -\varepsilon_{\min}) \quad (3.82)$$

mit ε_{\min} als Energieminimum (wenn $S = I$).

Für die Optimierung von Systemen in DFT-Rechnungen wird generell das Verfahren der konjugierten Gradienten (CG) verwendet. Aus der quadratischen Darstellung einer Funktion von Koordinaten x folgen ihre Gradienten:

$$\nabla E(x) = Hx - b. \quad (3.83)$$

Die Optimierungsbedingung entspringt dem Energieextremum $\nabla E(x) = 0$, mit dem Residuum (Kräfte) vom k -tem Schritt. Der Schritt ergibt sich als:

$$f_k = b - Hx_k \quad (3.84)$$

Die Gradienten sind im Verfahren miteinander konjugiert, und aus ihnen lässt sich die Richtung p_k für den nächsten Schritt ableiten:

$$p_k = f_k - \sum_{i < k} \frac{p_i^T H f_k}{p_i^T A p_i} p_i \quad (3.85)$$

Die Koordinaten der nächsten Iteration sind folglich:

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k \quad (3.86)$$

mit

$$\alpha_k = \frac{p_k^T f_k}{p_k^T H p_k}. \quad (3.87)$$

Diese Methode ist auch für Systeme mit vielen Atomen zuverlässig.

3.4 LÖSUNGSMITTELMODELL

Um Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen, wurde das COSMO-Verfahren (engl. *conductor like screening model*)⁵⁶ verwendet. Rechnungen wurden auf dem Hartree-Fock-Niveau durchgeführt, um den Einfluss des Lösungsmittels qualitativ zu betrachten. COSMO basiert auf der Berechnung der elektrostatischen Effekte der vom polarisierten Medium abgeschirmten Ladungen mit $f(\varepsilon)$ als Abschirmfaktor. Die dielektrische Konstante ε der Umgebung, welche als das leitende Medium betrachtet wird, ist letztlich der entscheidende Hauptparameter des Modells.

$$f(\varepsilon) \approx \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 0.5} \quad (3.88)$$

Als Lösungsmittel für die Rechnungen in dieser Arbeit wurde Diglyme mit $\varepsilon = 7,23$ ⁵⁷ verwendet.

3.5 ANALYSE DER CHEMISCHEN BINDUNGEN

Zur Analyse der Elektronendichteverteilung werden die Basisfunktionen bzw. Orbitale eines Atoms transformiert. Die Methoden sind für die Betrachtung der Elektronenstruktur von chemischer Seite von Bedeutung. Die Transformation kann durch Analyse der Molekülorbitale durchgeführt werden. Die Orbitale können aus den Basisfunktionen als natürliche Bindungorbitale (NBO engl. *natural bond orbitals*) konstruiert werden. Die NBO-Methode basiert auf der Transformation der atomaren Basisfunktionen zu lokalisierten, orthogonalen, natürlichen Atomorbitalen (NAO engl. *natural atomic orbitals*) Θ_k^a . Die Besetzung p_k^a der Atomorbitale ist als Eigenwert des Dichteoperators $\hat{\Gamma}$ beschrieben und lautet wie folgt:

$$\hat{\Gamma} \Theta_k^a = p_k^a \Theta_k^a. \quad (3.89)$$

Aus den NAO können die partiellen Ionenladungen berechnet werden. Mit Linearkombinationen h_a der NAO (engl. *natural hybrid orbitals*) der Atome können die NBOs Ω_{ab} konstruiert werden, die sich zur Darstellung chemischer Elektronenstrukturen sehr gut eignen.

$$h_a = \sum_k c_k^a \Theta_k^a, \quad (3.90)$$

$$\Omega_{ab} = c_a h_a + c_b h_b, \quad (3.91)$$

$$\Omega_{ab}^* = c_a h_a - c_b h_b, \quad (3.92)$$

c_i sind hier die Koeffizienten. Die isolierten Elektronenpaare entsprechen den besetzten Hybridorbitalen h_a . Während der Analyse werden Orbitale und Bindungen konstruiert, die der maximalen Besetzung mit Elektronenpaaren entsprechen.

4

Rechendetails

4.1 MULTIREFERENZ-WELLENFUNKTIONSRECHNUNGEN

Die Komplexität der Rechnungen, basierend auf Multireferenz-Methoden, steigt rapide mit der Anzahl der Elektronen und Orbitale, welche berücksichtigt werden, weil jede denkbare Verteilung der Elektronen in den Orbitalen einen Zustand, eine CI-Wellenfunktion, darstellt, die in der Beschreibung der Korrelation einfließen. Es ist festzuhalten, dass die Anzahl der Orbitale in modernen CASSCF(m, n) Rechnungen heute auf $m \leq 15$ mit $n \leq 15$ Elektronen begrenzt ist.

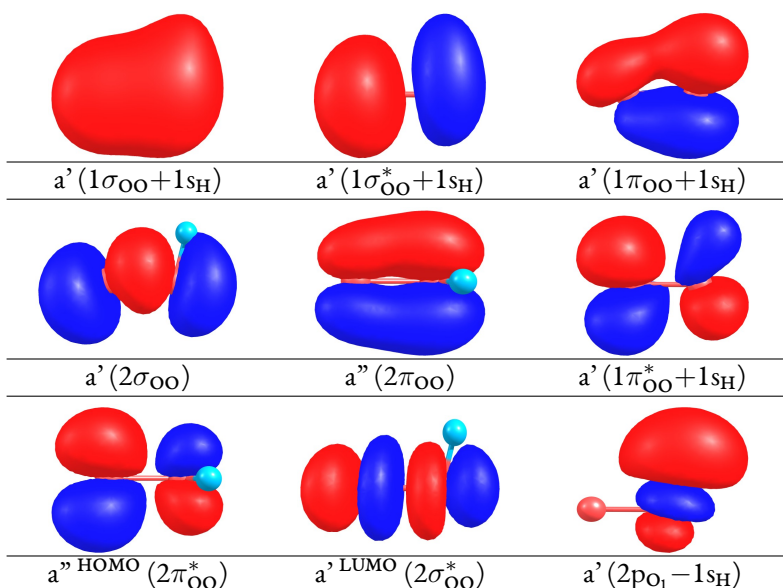
Das kleinste mögliche Modellsystem der Superoxide ist ein dreiatomiges Molekül, das für Multireferenz-Rechnungen benutzt wurde. Die molekularen Modellsysteme HO₂, LiO₂, NaO₂ und KO₂ enthalten drei Kerne und entsprechend 17, 19, 27 und 35 Elektronen. Die Rechnungen können aus praktischen Gründen nicht alle Elektronen berücksichtigen, weswegen folgende Aktivräume gewählt wurden: 13 Elektronen in 9 Orbitalen (13,9) für HO₂ und KO₂, 13 Elektronen in 12 Orbitalen (13,12) für LiO₂ und NaO₂. Elektronen energetisch tiefer liegender Schalen wie etwa das 1s-Orbital des Sauerstoffs sind aus den Aktivräumen ausgeschlossen, stattdessen sind mehrere virtuelle Orbitale berücksichtigt, welche eine bessere Korrelationsbeschreibung gewährleisten. Die Aktivräume wurden aus Gründen der Systemnatur, Rechenstabilität und Rechenleistung ausgewählt. Eine Untersuchung der Superoxide konzentriert sich auf die relevantesten Batterie-Systeme LiO₂ und NaO₂. HO₂ und KO₂ werden als Vergleichssysteme betrachtet.

Alle beschriebenen Wellenfunktionsrechnungen wurden mit dem Programm MOLPRO⁵⁸⁻⁶² der Version 2015.1 durchgeführt. Q-Zeta- und 5-Zeta-Basissätze def2-QZVPD⁶³, cc-pV5Z, aug-cc-pV5Z⁴⁵ wurden für die Superoxide verwendet. Der Basissatz def2-QZVPD musste für die Rechnungen mit KO₂ benutzt werden, da keine Dunning-Basissätze für Kalium verfügbar sind. Zudem wurde er aber auch für NaO₂ (Anhang Abbildung A.1) getestet, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu demonstrieren. Die Superoxide HO₂, LiO₂, NaO₂ sind mit den 5-Zeta-Basissätzen modelliert. Zwischen Ergebnissen mit cc-pV5Z und aug-cc-pV5Z Basissatz wurden keine wesentlichen Unterschiede für die Superoxide beobachtet, die aus der Berechnung der geometrischen Struktur oder Testrechnungen zur Dissoziation folgen. Für Rechnungen mit schweren Elementen wie Cs wurde für alle Elemente die Basis ANO-RCC verwendet^{64,65}.

Der Aktivraum des HO₂-Moleküls mit den entsprechenden irreduziblen Darstellungen ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Es sind hier bindende und antibindende Orbitale zu unterscheiden. Die Bindungsnatur kann als kovalente, polare Bindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eingeschätzt

werden. Eine Vergrößerung des Aktivraums für HO₂ bis (13,12) brachte keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse.

Tabelle 4.1: Aktivraum des HO₂ in CASSCF(13,9)/cc-pV5Z-Rechnungen. Die Orbitale sind in energetischer Reihenfolge angegeben.

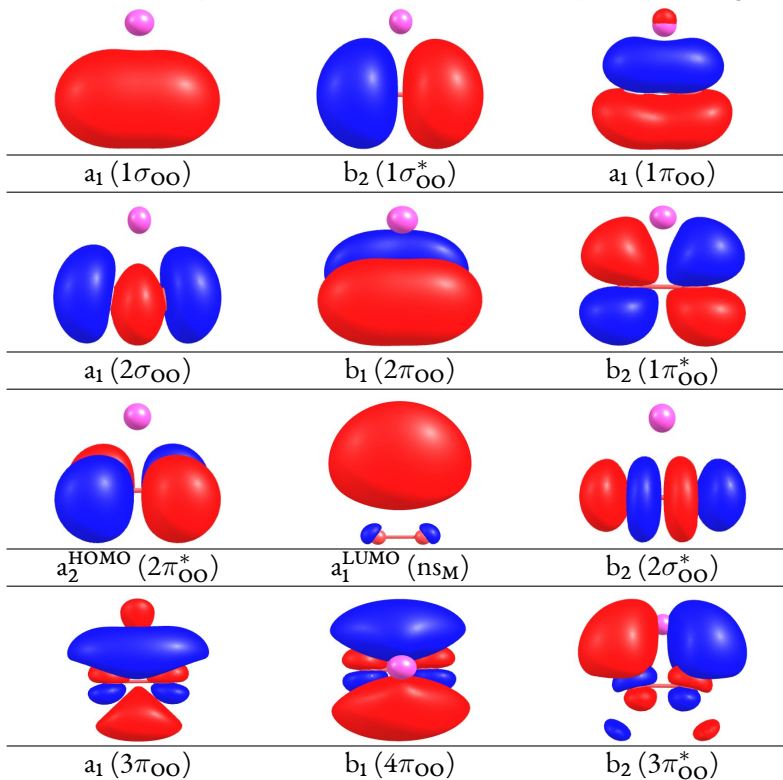


Der Aktivraum der LiO₂⁻, NaO₂⁻ und KO₂⁻-Superoxide ist in Tabelle 4.2 am Beispiel des LiO₂ dargestellt. Für KO₂ wurden die höchsten drei Rydberg-Orbitale ($3\pi_{OO}$, $4\pi_{OO}$ und $3\pi_{OO}^*$) aus Stabilitätsgründen nicht in den Aktivraum eingeschlossen. In den Aktivräumen lassen sich bindende und antibindende Orbitale des Sauerstoff-Moleküls unterscheiden. Der Aktivraum enthält keine Hybridorbitale der s-Orbitale der Metallatome und der Orbitale des Sauerstoffs, weshalb die ionische Struktur aus einem vollständigen Elektronenübertrag resultieren muss.

In den Reaktionen HO₂ → H + O₂ und MO₂ → M + O₂ wurden als Koordinaten der PEC-Rechnungen (engl. *potential energy curve*) die O-H-Bindungslänge für das HO₂-System und die Länge des Normalvektors der O-O-Bindung zwischen Metallatom und Zentrum der O-O-Bindung für die Superoxide ausgewählt. Alle berechnete Zustände werden in den entsprechenden Abbildungen dargestellt. Bei PES-Rechnungen (engl. *potential energy surface*) von Strukturen mit C_s-Symmetrie wurden die O-O-Abstände fixiert und die Alkali-Sauerstoff-Bindungslänge und der Winkel θ_{O-O-M} variiert. Wegen ihrer hohen Energie wurde die O-O-Bindung in vielen Rechnungen als fixierter Parameter verwendet. Der Einfluss der Bindungsdeformation wurde in zusätzlichen Rechnungen untersucht und hat nur einen quantitativen Beitrag. Es ist zu erwähnen,

dass eine starke Deformation der O-O-Bindung in vielen Fällen zur Instabilität der Rechnungen und des gewählten Aktivraums führt, was die Untersuchung der Potentialenergieoberflächen erschwert. Aus diesem Grund erfolgte die Variation des gewählten Parameters in einigen Rechnungen anhand linearer Interpolation oder einer getrennten Berechnung der Deformationseffekte. Die Optimierung eines Energieminimums der molekularen Strukturen wurde mit der rationalen Funktionsoptimierung (RFO) durchgeführt. Das Energieminimum wurde mit den Schwingungsfrequenzrechnungen bestätigt.

Tabelle 4.2: Aktivraum der Superoxide (LiO_2 in CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Rechnungen als Beispiel).



Bei der Berechnung der Dissoziationskurven mit linear interpolierten O-O-Abständen wurden die Punkte mit vollständig relaxierten O-O-Abständen des O_2 -Moleküls bei einem Wert $R_{\text{OO-M}}$ von $4,0 \text{ \AA}$ für LiO_2 und $4,5 \text{ \AA}$ für NaO_2 ausgewählt, weil hier die Energie der Elektronenzustände stabilisiert ist und die Reaktion als beendet angesehen wird. Der Bereich der Kurven um die Gleichgewichtsabstände $R_{\text{O-O}}[R_{\text{OO-Li}}(\text{GS})] = R_{\text{O-O}}(\text{GS})$ bis zum Zustand des freien Sauerstoff-Moleküls O_2 mit einer Bindungslänge $R_{\text{O-O}}(\infty) = 1,21 \text{ \AA}$ beruht auf der linearen In-

terpolationsformel (Gleichung 4.1):

$$R_{\text{O-O}}(n+1) = R_{\text{O-O}}(n) + \frac{R_{\text{O-O}}(\text{GS}) - R_{\text{O-O}}(\infty)}{N} \quad (4.1)$$

wobei die Bezeichnungen n die Punktnummer und N die gesamte Punktezahl darstellen.

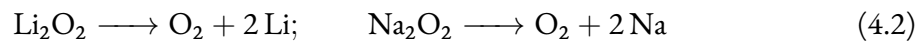
$R_{\text{O-O}}(\text{GS}) > R_{\text{O-O}}(\infty)$ ist in allen betrachteten Strukturen. Die Berechnung für das System KO_2 war problematisch, da in diesem Fall der Aktivraum sehr instabil und empfindlich gegenüber der Änderung der O-O-Abstände war. Außerdem entstanden Konvergenzprobleme bei den CAS-SCF/CASPT2-Rechnungen, was mit der Nutzung des Basissatzes def2-QZVPD verbunden sein kann. Aus diesen Gründen wurde also die Bindungslänge $R_{\text{O-O}} = 1,43 \text{ \AA}$ für KO_2 fixiert, was eine Bindungslänge größer als jene des Gleichgewichtsabstands im KO_2 dargestellt. Damit war es trotz dieser Schwierigkeiten möglich, SA-CASSCF-Born-Oppenheimer-Oberflächen im Bereich der Oberflächenkreuzungen für diese molekularen Superoxide zu berechnen.

Für eine Beschreibung der dynamischen Korrelation wurden SA-CASSCF/CASPT2- (engl. *state average complete active space self-consistent field* und *complete active space second order perturbation theory*)⁶⁶⁻⁶⁹ und SA-CASSCF/MRCI-Methoden (engl. *multi-reference configuration interaction*)⁷⁰ mit entsprechenden Aktivräumen ausgewählt. CASSCF/MRCI wurde als Referenzmethode verwendet, um die SA-CASSCF/CASPT2-Rechnungen zu validieren. Als imaginäre Verschiebung der Energie bei SA-CASSCF/CASPT2-Rechnungen wurde ein Wert von 0,3 eV für eine bessere Konvergenz ausgewählt. Bei Vielzustandsrechnungen wurde die zustandsgemittelte SA-CASSCF-Methode mit gleichem Gewicht aller beteiligten Zustände genutzt. Die Oberflächen der Potentialenergie (PES) wurden auf SA-CASSCF-Niveau berechnet. Für Potentialenergiekurven (PEC) wurde dazu die dynamische Korrelation mit der CASPT2-Methode eingeschlossen. Die Berechnung des Einflusses eines Schweratomfelds auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Superoxiden wurde durchgeführt und diskutiert. Als schwere Kerne wurden ein neutrales Rn-Atom und Fr^+ - bzw. Cs^+ -Ionen verwendet.

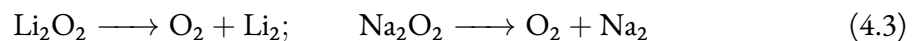
Als Modellsysteme für Peroxide wurden die molekularen Systeme Li_2O_2 und Na_2O_2 ausgewählt. Peroxide enthalten natürlicherweise mehr Atome und Orbitale als Superoxide, weshalb die SA-CASSCF/CASPT2-Rechnungen komplizierter und aufwendiger sind. Außerdem kann eine Gruppe von vier Kernen eine Vielzahl möglicher Strukturen während der Reaktionen und Deformationen bilden. Große Aktivräume mit 14 und 16 Orbitalen sind wegen technischer Be-

grenzungen in Folge der reduzierten Symmetrie problematisch. Deswegen wurden die meisten Rechnungen bei einem reduzierten (14, 12)-Aktivraum mit vorheriger Validierung durch Systeme mit größerer Anzahl von aktiven Orbitalen durchgeführt. Eine Vergrößerung des Aktivraums in Rechnungen mit dynamischer Korrelation erfordert die Reduktion des Basissatzes um eine akzeptable Rechenzeit zu erreichen. Außerdem sind die Aktivräume der Peroxide tendenziell weniger stabil und die vollständige Beschreibung einiger Prozesse war problematisch, obwohl qualitative Abschätzungen der Elektronenstruktur während der Reaktionen trotzdem durchgeführt werden konnten. Zusätzliche Dissoziationsrechnungen für Li_2O_2 mit anderen Aktivräumen und Basissätzen wurden zur Validierung durchgeführt (Kapitel 5.2.2 und Anhang B). Die Dissoziationsenergie sowie ausgewählte Strukturen für größere Aktivräume mit 16 Orbitalen und cc-pVTZ- sowie aug-cc-pVTZ-Basissätzen wurden berechnet. Im Fall von getrennten, isolierten Peroxid-Anionen O_2^{2-} liefern diese Basissätze mit diffusen aug-Funktionen deutlich bessere Ergebnisse für O-O-Abstände, weshalb der aug-cc-pV5Z-Basissatz für die meisten Rechnungen mit den Peroxiden bevorzugt verwendet wurde. Für Referenzrechnungen mit großem Aktivraum (14, 16) wurde die Basissatzgröße bis hin zu cc-pVTZ reduziert. Dieses Vorgehen war sinnvoll, um die Effekte der Aktivraumvariation abzuschätzen, obwohl verständlicherweise gleichsam die Beschreibungs-genauigkeit der Atome und Ionen unvermeidlich abnahm.

Das molekulare Modellsystem der Peroxide kann in drei Reaktionen betrachtet werden, die Sauerstoff-Moleküle als Produkt liefern. Die erste Reaktion ist die Dissoziation des Peroxids in ein Sauerstoff-Molekül und freie Metallatome als Produkt:

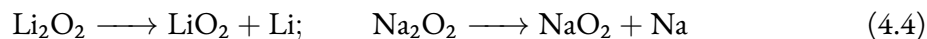


Die zweite Reaktion beinhaltet neben der Bildung des Sauerstoff-Moleküls die Bindungsformation zwischen Li-Atomen, welches der Bildung einer metallischen Phase entspricht:

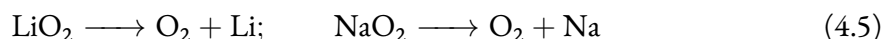


Die dritte Reaktion besteht aus zwei Schritten. Der erste Schritt ist ein einatomiger Prozess mit

Superoxidformation:



gefolgt von der bereits betrachteten Superoxiddissoziation:



Die zweiatomigen Prozesse sind statistisch weniger wahrscheinlich. Erste Abschätzungen der Energie mit SA-CASSCF haben zudem demonstriert, dass die erste Reaktion 4.2 energetisch benachteiligt ist. So sind die einatomigen Reaktionen von größerem Interesse. Genauer wird die Frage im entsprechenden Kapitel diskutiert. Bei der Berechnung der drei beschriebenen Reaktionen wurde der Reaktionspfad entlang der Symmetrieachsen ausgewählt, so dass das System während der Reaktion maximale Symmetrie aufweist. Die Symmetrie und das entsprechende Koordinatensystem sind in Tabelle 4.3 und Abbildung 4.1 gezeigt. Die Reaktionen 4.3 sind energetisch günstiger als die Reaktion 4.2, aber auch weniger wahrscheinlich im Vergleich zur Dissoziation bis hin zu den Superoxiden (Reaktionen 4.6 und 4.7). So sind die Reaktionen mit den Superoxidintermediaten besonders interessant. Die Beschreibung der Reaktionen 4.3 ist außerdem mit Rechenschwierigkeiten verbunden, weil die Produkte Li_2 und O_2 eigene und verschiedene Aktivräume benötigen, die sich auch vom Aktivraum des gebundenen Moleküls unterscheiden. Die Reaktionen wurden je nach Möglichkeit mit PEC auf SA-CASSCF-Niveau und für die Abschätzung der Reaktionsenergie auf SA-CASSCF/CASPT2 bei einzelnen Rechnungen betrachtet. Die partielle Dissoziation bis hin zum Superoxid ist statistisch am wahrscheinlichsten und weist keine Aktivraumkompatibilitätsprobleme auf. Deshalb ist dieser Reaktionsweg von größter Bedeutung für die Betrachtung. Hier entspricht die Reaktionsachse der Symmetrieachse der Superoxide. Das lineare Interpolieren des O_2 -Fragments in den PEC-Rechnungen wurde auf gleichem Weg wie für die Superoxide durchgeführt (Gleichung 4.1).

Tabelle 4.3: Symmetrie der Peroxiddissoziationsreaktionen.

Reaktion	Symmetrie	Achse
$\text{M}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{M}$	D_{2h}	z
$\text{M}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{M}_2$	C_{2v}	x
$\text{M}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MO}_2 + \text{M}$	C_{2v}	z

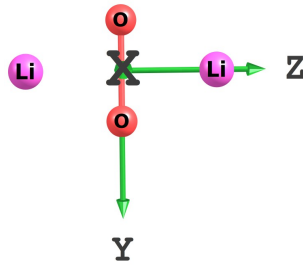
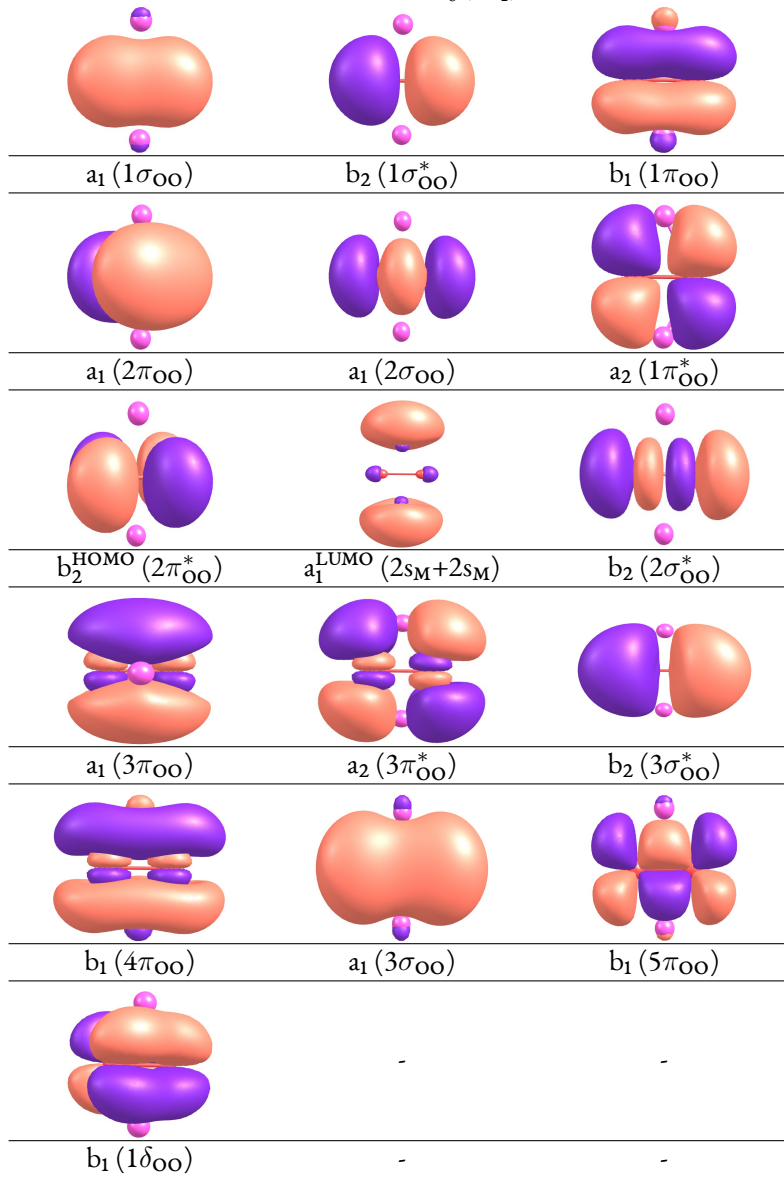


Abbildung 4.1: Koordinatensystem der Peroxide.

Tabelle 4.4: Gesamter Aktivraum des Li_2O_2 -Moleküls in CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Rechnungen für den Grundzustand S_0 (1A_1).



Der Aktivraum der molekularen Peroxide ist am Beispiel des Li_2O_2 in Tabelle 4.4 demonstriert. Irreduzible Darstellungen der C_{2v} -Gruppe entsprechen der x-Symmetrieachse senkrecht zur Molekülebene. Änderungen des Aktivraums, die zur Instabilität während der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Li}_2 + \text{O}_2$ führen, sind im Anhang B aufgeführt (Tabellen B.5, B.6 und B.7). Der Aktivraum des Grundzustands weist auf einen ionischen Charakter der Verbindungen wie bereits im Falle der Superoxide hin.

Die Dissoziationsenergie E_{D} wird im allgemeinen Fall mit der Formel 4.6 in verschiedenen Varianten berechnet.

$$E_{\text{D}} = E^i(\infty) - E^0(R^{\text{GS}}). \quad (4.6)$$

Dabei ist $E^i(\infty)$ die Energie des Zustands i im dissoziierten System, und $E^0(R^{\text{GS}})$ ist die Energie des Systems im Grundzustand.

Zur Visualisierung der Orbitale, Strukturen und PES (PEC) wurden die Programme Chemcraft 1.8⁷¹ und gnuplot 5.0⁷² verwendet. Die NBO-Analyse der Zustände wurde mit dem Programm NBO6.0⁷³ durchgeführt.

4.2 DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Für Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde das Programm VASP 5.4.1 (engl. *Vienna Ab initio Simulation Package*)⁷⁴⁻⁷⁶ verwendet. Die Rechnungen sind mit PAW-Potentialen (engl. *projected augmented wave*)^{77,78} und einem Basissatz der ebenen Wellen mit einer begrenzten kinetischen Energie durchgeführt. Implementierte LDA-⁵¹ und GGA(PBE)-Austausch-Korrelationsfunktionale⁵² wurden in den Rechnungen verwendet. Bei der Energie der ebenen Wellen wurde nach der Konvergenzprüfung 500 eV für Volumen und Oberflächenrechnungen und 550 eV für die molekularen Superoxid-Modellsysteme ausgewählt. Die Werte entsprechen nur einer geringen Oszillation der Energie. Die Ergebnisse der Konvergenztests mit dem PBE-Funktional sind in den Abbildungen 4.2-4.4 für die (110)-Einheitszellen des metallischen Li bzw. Na und für ein Sauerstoff-Molekül im Triplettzustand gezeigt. Die Konvergenztests für die LDA-Funktionale demonstrieren auch eine Konvergenz der Gesamtenergie unterhalb der ausgewählten Grenzwerte. In Rechnungen mit der eingeschlossenen Dispersionswechselwirkung wurde die D3-Korrektur⁷⁹ für das PBE Funktional verwendet.

Für alle Rechnungen wurde ein Wert von $\sigma = 0,2 \text{ eV}$ für die Gauss-Verbreiterung verwendet.

Die Zellen für die Oberflächenrechnungen wurden aus Volumenzellen durch Basistransformation erstellt. Die Elementarzelle von Li(110) und Na(110)-Oberflächen enthält 4 Atome. In den Rechnungen der O_2 -Wechselwirkung mit den (110)-Oberflächen wurde eine Superzelle aus $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen mit 32 Atomen und für die Periodizität das reziproke Monkhorst-Pack-Gitter (MP) mit $6 \times 6 \times 1$ k -Punkten verwendet. Der Oberflächenvektor entspricht der z -Richtung. Die Elementarzellen der Li- und Na-Volumenphase wurden mit einem reziproken MP-Gitter $10 \times 10 \times 10$ voroptimiert; danach wurden die Atome der Superzelle mit konstant gehaltenen Gittervektoren und Vakuum zusätzlich relaxiert. Das Vakuum wurde als 14 \AA Leerbereich über der Superzelle modelliert. Die Optimierungsgenauigkeit beläuft sich auf 10^{-7} eV der Gesamtenergie.

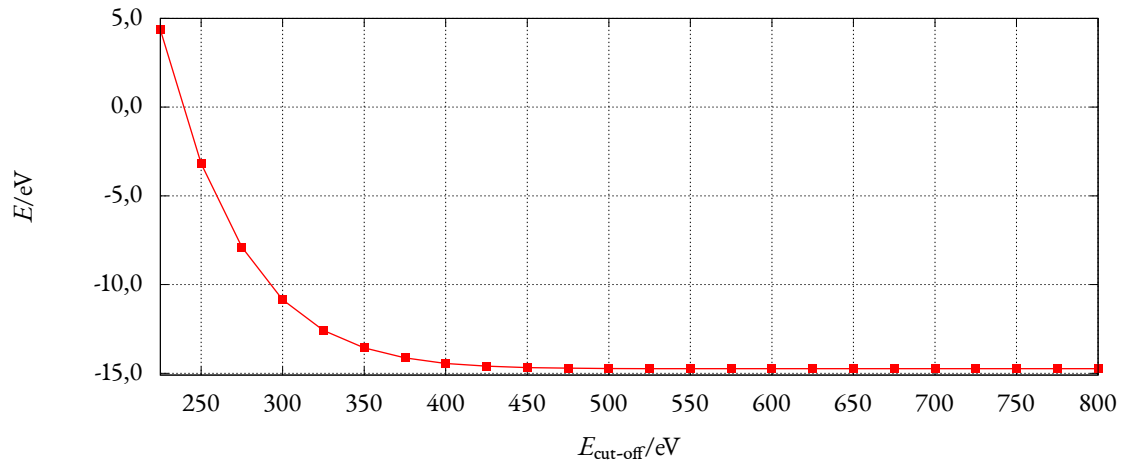


Abbildung 4.2: Veränderung der PBE-Energie für eine Li(110)-Oberfläche in Abhängigkeit der maximalen kinetischen Energie der ebenen Wellen ($E_{\text{cut-off}}$).

Die Elementarzelle der (111)-Oberflächen enthält 24 Atome und wurde auch als Superzelle erstellt. Das reziproke Gitter für die Adsorption besteht aus $8 \times 8 \times 1$ Superzellen. Der Vakuumbereich ist hier mit 15 \AA über der Oberfläche in z -Richtung modelliert. Die Voroptimierung der Elementarzelle wurde mit einem $8 \times 8 \times 8$ -MP-Gitter im reziproken Raum durchgeführt. Die Optimierungsgenauigkeit ist hier ebenso mit 10^{-7} eV der Gesamtenergie eingestellt.

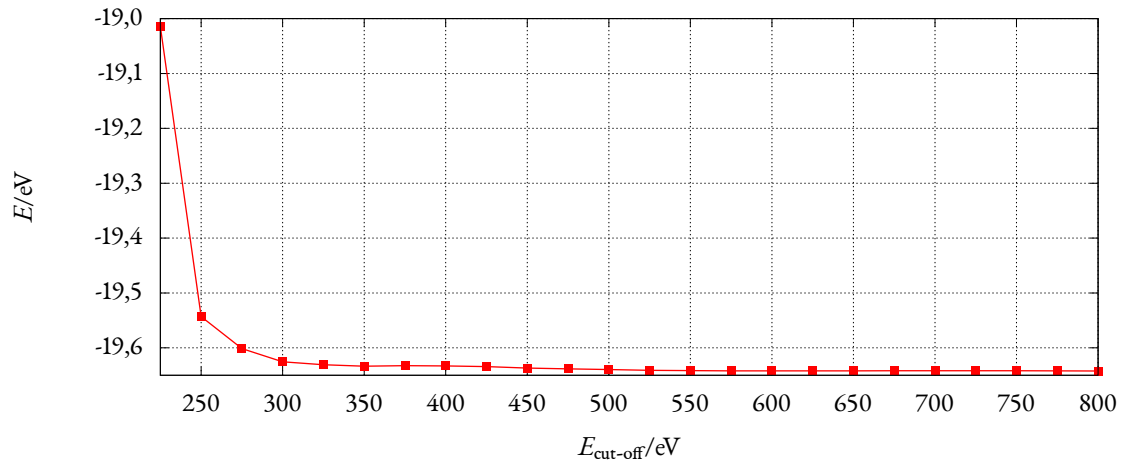


Abbildung 4.3: Veränderung der PBE-Energie für eine Na(110)-Oberfläche in Abhängigkeit der maximalen kinetischen Energie der ebenen Wellen ($E_{\text{cut-off}}$).

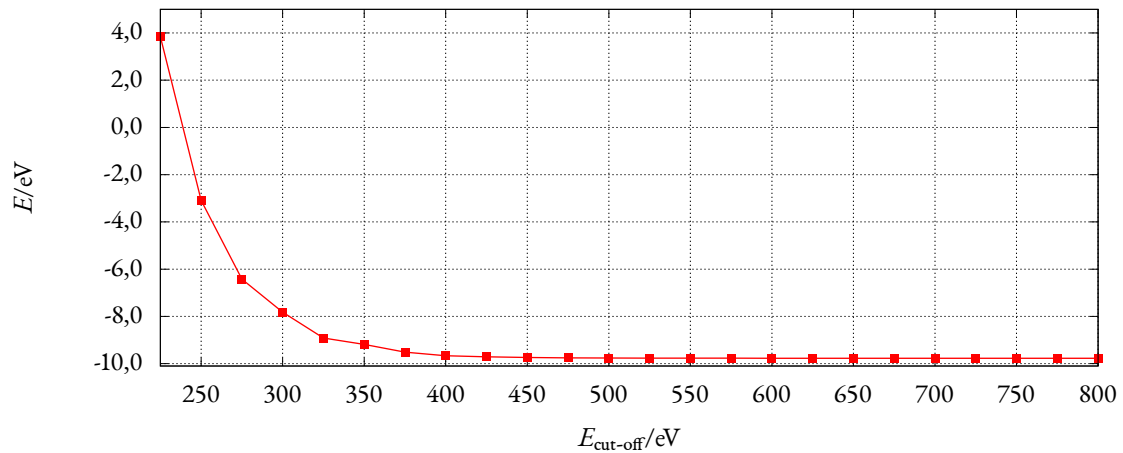


Abbildung 4.4: Veränderung der PBE-Energie für das O₂-Molekül in Abhängigkeit der maximalen kinetischen Energie der ebenen Wellen ($E_{\text{cut-off}}$).

Eine genauere Berechnung der Elektronenkorrelationen der molekulare Modellsysteme wurde mit Hilfe der iterativen GW-Methode in fünf Iterationen getestet. Die Gauss-Verbreiterungsgröße für die GW-Rechnungen wurde mit $\sigma = 0,05$ eV ausgewählt. Die Polarisierungseffekte der Korrelation sind mit der RPA-Näherung (engl. *Random-Phase Approximation*) berücksichtigt. Für die Berechnung des Dielektrizitätstensors wurden 96 Bänder auf 50 Punkten des Frequenzgitters verwendet. Die Ergebnisse wurden mit DFT- und CASSCF-Energiewerten verglichen. Die Moleküle wurden in einer einzelnen $10 \times 10 \times 10$ Å Superzelle berechnet.

Einige Referenzrechnungen für molekulare Superoxide wurden mittels DFT unter Verwendung eines cc-pV5Z-Basissatzes in MOLPRO mit GGA, LDA und B3LYP^{80,81} Funktionalen durchgeführt.

5

Ergebnisse

5.1 BERECHNUNG VON SUPEROXID-MODELLSYSTEMEN

5.1.1 STRUKTUR DER MOLEKULAREN MODELLSYSTEME

Um relevante Reaktionen der Superoxidstrukturen zu betrachten, ist eine genaue Definition der Molekülstrukturen erforderlich. Der erste Schritt ist hierbei die Suche nach Strukturen der Verbindungen mit der chemischen Summenformel MO_2 , die Minima der Energiefläche entsprechen. In den nachfolgenden Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 sind die Daten der Strukturoptimierung mittels der RFO-Methode auf unterschiedlichen Theorieniveaus abgebildet. Die Rechnungen mit statischer (CASSCF) und dynamischer Korrelation (CASSCF/CASPT2 bzw. MRCI) demonstrieren einen Einfluss der Korrelationseffekte auf Bindungslängen und Winkel, ändern allerdings die erhaltenen Strukturen qualitativ nicht. Die Berücksichtigung der statischen Korrelation führt sowohl bei HO_2 als auch bei den MO_2 -Systemen zur O-O-Bindungsverlängerung im Vergleich zur Hartree-Fock-Rechnung entsprechend einer Destabilisierung der Bindung aufgrund partieller Besetzung der antibindenden Orbitale. Dynamische Korrelationseffekte wiederum stabilisieren die Bindung und die Bindungslänge O-O verkleinert sich hier wieder um 0,01 Å.

Es ist in Abbildung 5.1 zu erkennen, dass das Hydroperoxyl-Radikal (Wasserstoffsuperoxid) und die Superoxide der Alkali-Metalle unterschiedliche Symmetrie aufweisen. Die Überlappung des 1s-Orbitals des Wasserstoffs mit Sauerstofforbitalen führt zu einer Symmetrie, die durch den Überlappungsvektor definiert ist. Die Metallverbindungen sind hingegen ionisch, die Metall-Sauerstoffbindungen ungerichtet, und die Struktur weist eine höhere elektrostatisch definierte Symmetrie auf, während die H-O-Bindung durch den kovalenten Beitrag definiert und somit gerichtet ist. Auf größere Ionizität der Metallverbindungen weist auch der O-O Abstand hin, der für die Metallsuperoxide ($R_{\text{O-O}} \approx 1,35 \text{ \AA}$) größer als für HO_2 ($R_{\text{O-O}} = 1,33 \text{ \AA}$) ist, weil es eine stärkere Lokalisierung negativer Ladungen auf dem Sauerstoff und größere elektrostatische Abstoßungen gibt. Diese Tatsache demonstriert bereits der Unterschied zwischen der Sauerstoffchemie des Wasserstoffs und der Alkalimetalle und lässt sich aus dem Charakter der chemischen Bindungen erklären. Die O-O-Abstände stimmen mit den experimentellen Daten gut überein, während die Abweichung der O-M-Bindungslänge mit der Atomzahl steigt.

Tabelle 5.1: Optimierte Struktur des HO₂ (Punktgruppe C_s) auf unterschiedlichen Theorieniveaus.

Methode	Basis	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{O-H}}/\text{Å}$	$\theta_{\text{O-O-H}}/^\circ$
HF	cc-pVTZ	1,305	0,946	105,95
HF	cc-pV5Z	1,302	0,945	106,15
CASSCF(13,9)	cc-pVTZ	1,351	0,948	103,80
CASSCF(13,9)	cc-pV5Z	1,349	0,974	103,29
CASSCF(13,9)/CASPT2	cc-pV5Z	1,331	0,973	104,32
CASSCF(13,9)/CASPT2	aug-cc-pV5Z	1,331	0,973	104,37
CASSCF(13,9)/MRCI	aug-cc-pV5Z	1,332	0,969	104,06
Experiment ⁸²	-	1,335	0,977	104,10

Für KO₂ tritt kein wesentlicher Unterschied der O-O-Abstände für verschiedene Aktivräume auf dem CASSCF-Niveau auf. Zu hohe Werte der O-O-Bindungslänge für den vergrößerten (19,12)-Aktivraum auf dem CASPT2-Niveau können damit erklärt werden, dass der verwendete Basissatz für energetisch tief liegende Orbitale nicht optimiert ist und seine Verwendung eine fehlerhafte Korrelationsrechnung mit sich bringt.

Tabelle 5.2: Optimierte Struktur des LiO₂ (Punktgruppe C_{2v}) auf unterschiedlichen Theorieniveaus.

Methode	Basis	LiO ₂		
		$R_{\text{O-Li}}/\text{Å}$	$\theta_{\text{O-Li-O}}/^\circ$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$
HF	cc-pV5Z	1,729	43,47	1,281
CASSCF(13,12)	cc-pV5Z	1,766	45,40	1,363
CASSCF(13,12)/CASPT2	cc-pV5Z	1,766	45,08	1,353
CASSCF(13,12)/CASPT2	aug-cc-pV5Z	1,766	45,07	1,353
CASSCF(13,12)/MRCI	aug-cc-pV5Z	1,763	45,13	1,353
Experiment ⁸³	-	1,77±0,07	-	1,33±0,06

Tabelle 5.3: Optimierte Struktur des NaO₂ (Punktgruppe C_{2v}) auf unterschiedlichen Theorieniveaus.

Methode	Basis	NaO ₂		
		$R_{\text{O-Na}}/\text{Å}$	$\theta_{\text{O-Na-O}}/^\circ$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$
HF	cc-pV5Z	2,116	35,28	1,283
CASSCF(13,12)	cc-pV5Z	2,159	36,92	1,367
CASSCF(13,12)/CASPT2	cc-pV5Z	2,165	36,39	1,352
CASSCF(13,12)/CASPT2	aug-cc-pV5Z	2,157	36,65	1,357
CASSCF(13,12)/MRCI	aug-cc-pV5Z	2,155	36,69	1,356
Experiment ⁸⁴	-	2,07	-	1,33±0,06

Tabelle 5.4: Optimierte Struktur des KO_2 (Punktgruppe C_{2v}) auf unterschiedlichen Theorieniveaus.

Methode	Basis	KO_2		
		$R_{\text{O-K}}/\text{\AA}$	$\theta_{\text{O-K-O}}/^\circ$	$R_{\text{O-O}}/\text{\AA}$
HF	def2-QZVPD	2,437	30,42	1,279
CASSCF(13,9)	def2-QZVPD	2,467	32,13	1,366
CASSCF(19,12)	def2-QZVPD	2,470	32,13	1,366
CASSCF(13,9)/CASPT2	def2-QZVPD	2,480	31,72	1,355
CASSCF(19,12)/CASPT2	def2-QZVPD	2,385	34,90	1,430
CASSCF(13,9)/MRCI	def2-QZVPD	2,469	31,77	1,352
Experiment ⁸⁵	-	2,10±0,14	37±2	1,33

Die Alkalimetall-Superoxidstrukturen besitzen alle die gleiche Punktgruppe C_{2v} , und eine Vergrößerung der O-M Abstände geht einher mit einer Verkleinerung der Winkel $\theta_{\text{O-M-O}}$. Dies kann mit Änderung des Ionenradius von Li zu K bei einer nahezu konstanten O-O-Bindungslänge (Änderung in dritter Stelle nach dem Komma) im Superoxid-Ion O_2^- erklärt werden. Der Ionenradius steigt um 0,26 Å von Li zu Na und abermals um 0,36 Å von Na zu K²³. Aus den Tabellen 5.2-5.4 wird auch ersichtlich, dass die dynamische Korrelation nur einen geringen Einfluss auf die geometrischen Strukturen besitzt.



Abbildung 5.1: Stabile Grundzustandsstrukturen a) HO_2 b) MO_2 optimiert auf dem CASSCF/CASPT2-Niveau (Wasserstoff – weiß, Sauerstoff – rot, Metall (Li) – blau).

Für die Betrachtung weiterer möglicher Strukturen und den Nachweis der Optimierungsdaten aller berechneter Superoxide wurden Potentialenergiekurven mit Winkelvariation bei fixierten Bindungslängen und dreidimensionale Born-Oppenheimer-Oberflächen berechnet. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Rechnungen bezüglich der Variation der O-O-Bindungslänge wurden die Rechnungen mit einem fixiertem O-O-Abstand und einer Variation des Winkels $\theta_{\text{O-O-M}}$ sowie der $R_{\text{O-M}}$ -Abstände realisiert. Eine starke Deformation (Kontraktion) der O-O-

Bindungslänge führte zur Zerstörung des Aktivraums und zu Konvergenzproblemen bei den Rechnungen.

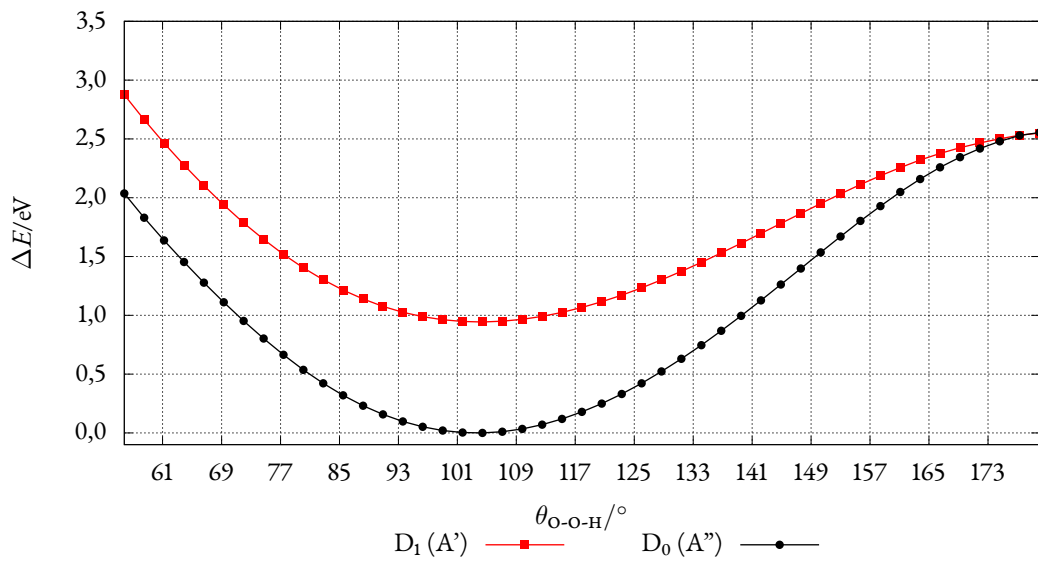


Abbildung 5.2: Potentialenergiekurven der HO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels $\theta_{\text{O-O-H}}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/CASPT2/cc-pV5Z (fixierte Größen: $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$, $R_{\text{O-H}} = 0,95 \text{ \AA}$).

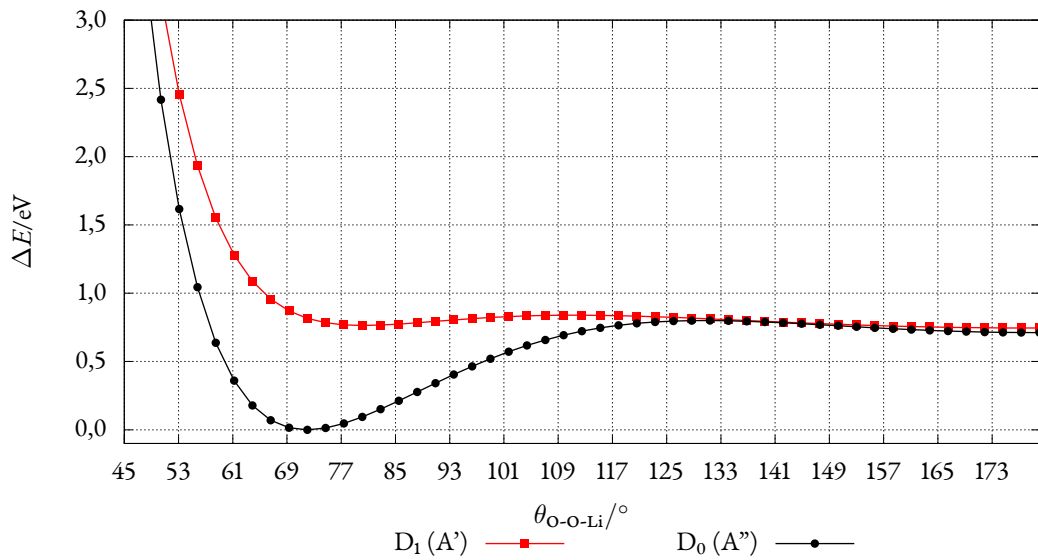


Abbildung 5.3: Potentialenergiekurven der LiO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels $\theta_{\text{O-O-Li}}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z (fixierte Größen: $R_{\text{O-O}} = 1,30 \text{ \AA}$, $R_{\text{O-Li}} = 1,61 \text{ \AA}$).

Im Fall der Alkalimetall-Superoxide kann die fixierte O-O-Bindung auch mit der Anionstabilität beim ungerichteten Bindungscharakter begründet werden. Wenn der Abstand zwischen Kation und Anion nicht zu stark variiert, ist die Umverteilung der Elektronendichte zwischen den Ionen

unwahrscheinlich. In der symmetriereduzierten C_s -Darstellung der Alkali-Superoxide weisen alle Systeme einen Grundzustand der Symmetrie A'' (D_0) auf und die ersten angeregten Zustände besitzen eine Symmetrie A' (D_1). Dies wird mit der Betrachtung der antibindenden Orbitale π_{OO}^* deutlich, die $1\pi_{OO}^*$ -Orbitale liegen in der Symmetrieebene und die $2\pi_{OO}^*$ -Orbitale senkrecht dazu.

Die PEC (Abbildungen 5.2 und 5.3) stimmen für die Strukturen der C_{2v} - und C_s -Symmetrie für die Metallsuperoxide und das Wasserstoffsuperoxid überein. Die gerichtete kovalente, polare O-H-Bindung definiert die Struktur und den Winkel θ_{O-O-H} von 105° , während die ungerichtete Ionenbindung zu den elektrostatisch definierten hoch symmetrischen C_{2v} -Strukturen mit entsprechenden Winkeln $\theta_{O-M-O} = (180 - \theta_{O-O-M})/2$ führen.



Abbildung 5.4: Lineare Struktur des LiO_2 optimiert auf dem CASSCF/CASPT2-Niveau (Sauerstoff – rot, Lithium – blau).

Eine Besonderheit tritt für LiO_2 auf. Die Kurven der Abbildung 5.3 enthalten hier ein lokales Minimum für den A'' -Grundzustand, welches einer linearen Struktur des Moleküls entspricht (siehe auch Abb. 5.4). Diese lineare Konfiguration befindet sich im absoluten Energieminimum für den angeregten A' -Zustand, während für alle anderen Alkali-Superoxid-Moleküle die Minima der A' -Zustände in der Nähe der Grundzustandskonfigurationen liegen. Die Potentialenergiekurven für die Superoxide mit Na und K sind in Anhang A (Abbildungen A.3-A.8) angegeben. Die Kurven der NaO_2 - und KO_2 -Systeme enthalten lediglich ein Minimum, welches dem Grundzustand entspricht. Berechnete Born-Oppenheimer-Oberflächen für die vier energetisch niedrigsten Dublett-Zustände (Abb. 5.5 und 5.6) demonstrieren die gleichen Strukturen für Grund- und angeregte Zustände wie die PEC der Superoxid-Moleküle und stimmen zudem mit den RFO-Optimierungen überein. Potentialenergieoberflächen des HO_2 demonstrieren gleichartige Strukturen für alle vier Zustände (Abb. 5.5) mit einer geringen Verschiebung des Minimums je nach Anregung.

Die PES der Alkali-Metalle-Superoxide (Abb. 5.6 und Anhang A A.9-A.10) geben weitere Ein-

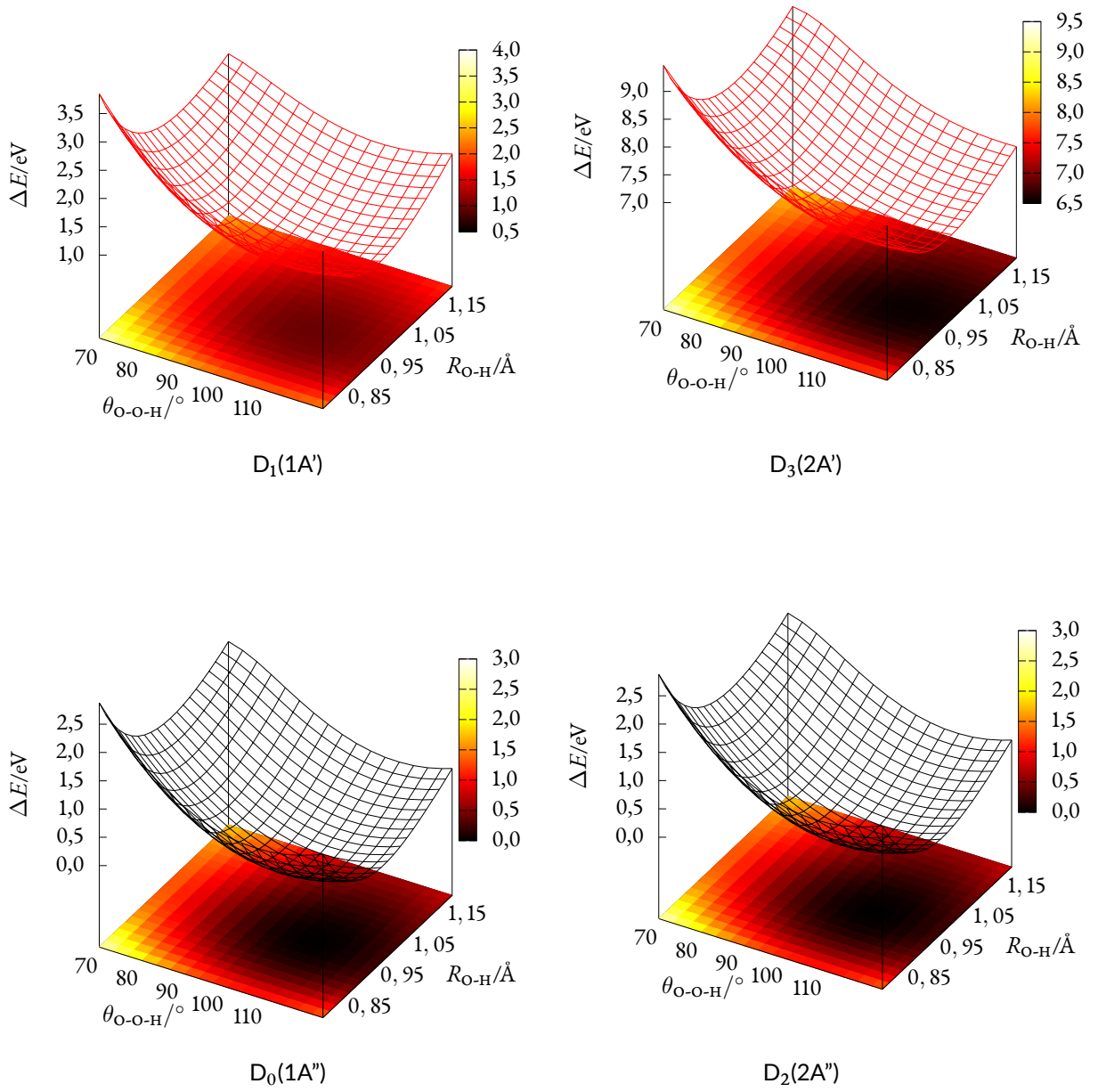
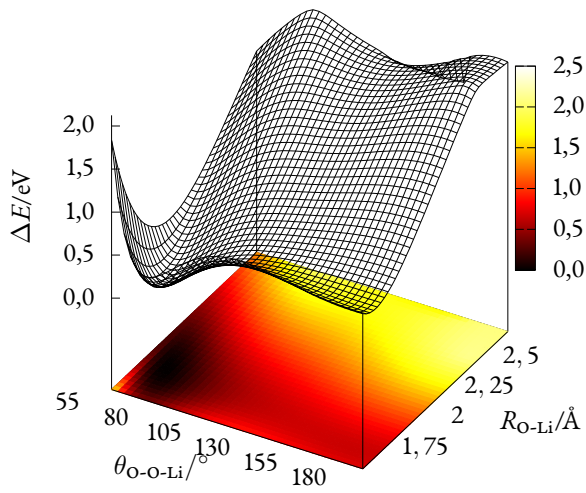
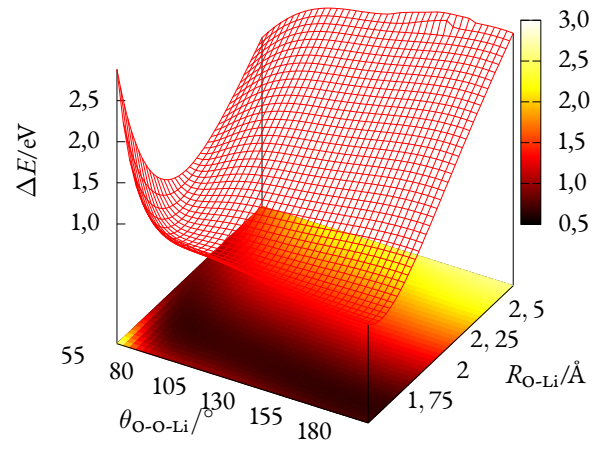


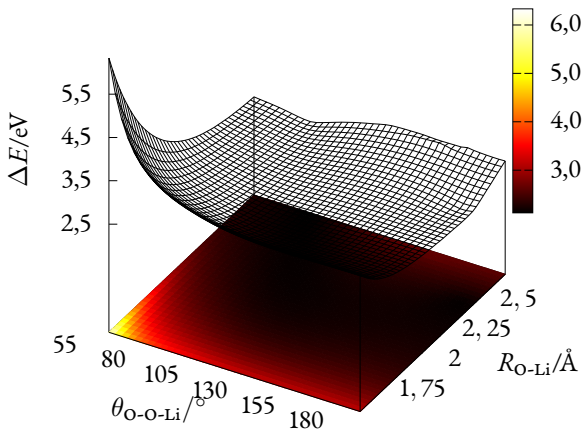
Abbildung 5.5: Potentialenergieoberflächen für das HO₂-Molekül bei fixierten $R_{O-O} = 1,35 \text{ Å}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/cc-pV5Z.



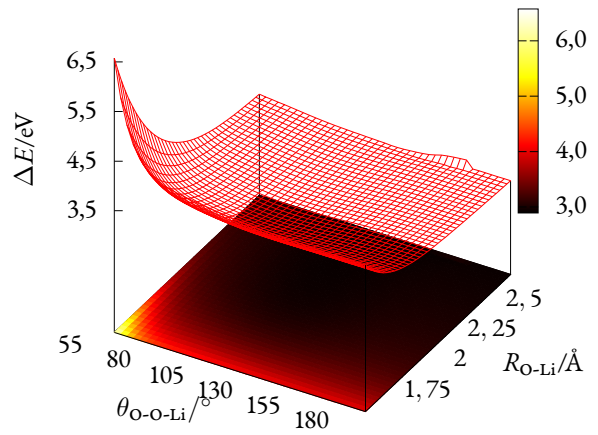
D₀(1A'')



D₁(1A')



D₂(2A'')



D₃(2A')

Abbildung 5.6: Potentialenergieoberflächen für das LiO₂-Molekül bei fixiertem $R_{O-O} = 1,35 \text{ \AA}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z.

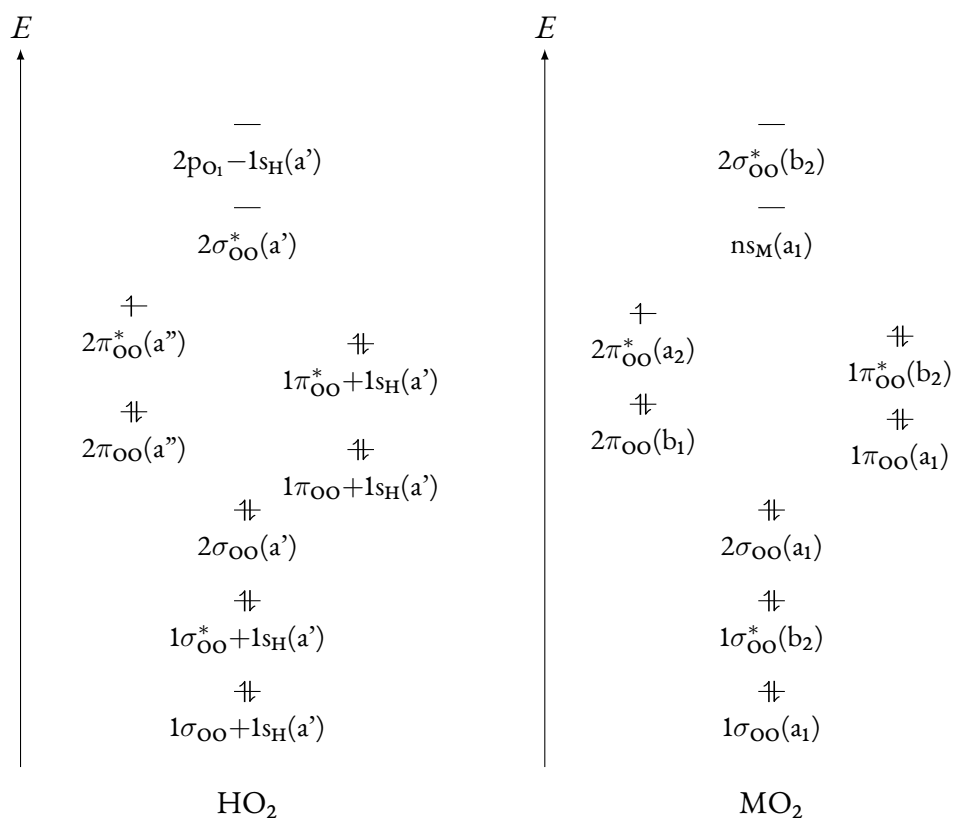


Abbildung 5.7: Die Molekülorbital-Schemata des HO_2 -Moleküls und des Superoxids MO_2 mit $M = \text{Li, Na, K}$.

blicke in das System. Die ersten beiden Zustände der LiO_2 - und NaO_2 -Systeme enthalten je ein Minimum, welches bereits in den vorherigen PEC betrachtet wurde. Die höheren Zustände weisen jedoch keine Minimumsstruktur auf und entsprechen folglich den dissoziativen Zustand, bei welchem das Metallatom und das Sauerstoff-Molekül nicht mehr aneinander gebunden sind. Die PES bestätigen einzelne Strukturen der NaO_2^- , KO_2^- , HO_2 -Moleküle und weiterhin die lineare, metastabile Struktur des LiO_2 .

Aus den Strukturrechnungen folgt, dass die molekularen Superoxid-Modellsysteme der Alkalimetalle die gleiche Symmetrie aufweisen, wie die ungerichteten ionischen Bindungen zwischen Metallatomen und Sauerstoff-Molekülen. Diese symmetrischen Strukturen können deshalb für ein weiteres Modellieren der Reaktionen verwendet werden und sind als Ausgangspunkt ausgewählt. HO_2 weist eine andere Struktur niedriger Symmetrie aufgrund des kovalenten Charakters der gerichteten H-O-Bindung auf. Die in diesem Kapitel diskutierten Strukturen dienen im folgenden als Startpunkt für die Untersuchung der Dissoziation.

Für die Betrachtung der Dissoziationsreaktion ist es wichtig, die Elektronenstruktur und die

Natur der Elektronenzustände zu verstehen. Daher müssen die entsprechende elektronische Anregungen betrachtet werden. Die Molekülorbital-Schemen der Grundzustände der molekularen Superoxide mit Wasserstoff und den Alkalimetallen sind in der Abbildung 5.7 gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass die Elektronenstruktur vor allem vom Sauerstoff-Molekül bestimmt wird. Die entsprechenden Orbitalenergien in den Grundzustandsstrukturen sind in den Tabellen A.1 und A.2 angegeben. Es fällt hierbei auf, dass HO_2 eine wesentlich größere Aufspaltung der $1\pi_{\text{OO}}^*$ und $2\pi_{\text{OO}}^*$ -Orbitale des Sauerstoffs und der HOMO-LUMO $2\pi_{\text{OO}}^*$ und n_{M} zeigt, dass dies für die metallischen Superoxide der Fall ist. Dies kann mit dem kovalenten Bindungscharakter und der Orbitalüberlappung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff erklärt werden.

Die Struktur der Elektronenzustände kann aus den Konfigurationen der CASSCF-Rechnungen mit unterschiedlichen Anregungen entnommen werden. Die CI-Vektoren der CASSCF-Zustände aus der Franck-Condon (FC)-Region sind in den Tabellen A.3 und A.4-A.6 für HO_2 und MO_2 des Anhangs A angegeben. Die CI-Vektoren des HO_2 -Moleküls enthalten Anregungen mit besetzten Bindungsorbitalen, welche die Stabilität der Elektronenstruktur der O-H-Bindung und den Charakter der berechneten BO-Oberflächen erklären. Eine Berechnung der Ladungsverteilung für die ersten beiden Zustände D_0 und D_1 mit unterschiedlicher Symmetrie und die nachfolgende Bindungsanalyse demonstriert den partiell geladenen Charakter des Systems (Tabelle 5.6). Dies stimmt ebenfalls mit der Interpretation der CI-Vektoren überein (Tabelle A.3).

Die Elektronenstruktur der Alkalimetall-Superoxide enthält keine Zustände mit Orbitalüberlappung zwischen Sauerstoff und dem Metallatom, weshalb alle Anregungen wie elektronische Übergänge in zwei Fragmente mit O_2^- oder O_2 sowie dem Metallatom oder Ion betrachtet werden können. Die Alkalimetall-Superoxid-Moleküle im Grundzustand gehören zur C_{2v} -Punktgruppe; deswegen können die Anregungen zwischen Zuständen in der FC-Region über die irreduziblen Darstellungen der C_{2v} -Gruppe klassifiziert werden. Die Zustände mit den entsprechenden Anregungen sind in der Tabelle 5.5 gezeigt. Erkennbar ist, dass die entsprechenden elektronischen Übergänge, die aus dem Aktivraum und den Konfigurationszuständen folgen, mit ionischen oder unterschiedlichen molekularen Zuständen des Sauerstoff-Moleküls identifiziert werden können. Die Bezeichnungen und gewählten Farben aus der Tabelle werden im nachfolgenden Kapitel weiterhin verwendet.

In dieser Anschauung sind die sechs energetisch niedrige Zustände für die Reaktionen gegeben. Einige Anregungen entsprechen dem Ladungsübergang vom O_2^- -Anion zum Metallkation

Tabelle 5.5: Elektronenzustände und entsprechende Anregungen für die MO₂-Superoxid-Moleküle mit den Ionenladungen q_i der Atome.

Zustand		O ₂ -Termsymbol*	Einfach besetzte Orbitale und Anregungen	O	M
D ₀	1A ₂	² Π _g	2π _{OO} [*]	-q ₁ /2	+q ₁
D ₁	1B ₂	² Π _g	1π _{OO} [*] → 2π _{OO} [*]	-q ₂ /2	+q ₂
D ₂	1B ₁	³ Σ _g ⁻	1π _{OO} [*] → n _{sM}	0,00	0,00
D ₃	1A ₁	¹ Δ _g	2π _{OO} [*] → n _{sM}	0,00	0,00
D ₄	2B ₁	¹ Δ _g	1π _{OO} [*] → n _{sM}	-	-
D ₅	2A ₁	¹ Σ _g ⁺	1π _{OO} [*] → n _{sM} 1π _{OO} [*] → 2π _{OO} [*]	-	-

* – nach der Dissoziation.

– genauer geht ein Elektron der Sauerstofforbitale auf das s-Orbital des Alkalimetalls über. Diese Übergänge ergeben ein Metallatom und den molekularen Sauerstoff in verschiedenen Zuständen. Die Termsymbole des Sauerstoff-Moleküls sind ebenso in der Tabelle 5.5 gegeben. Die Betrachtung der ionischen und molekularen Zustände ist besonders wichtig für die Batteriechemie, weil diese Übergänge der OER bzw. ORR mit dem entsprechenden Ladungsübergang darstellen. Die Konfigurationszustände stimmen mit den Elektronenstrukturen der ionischen und molekularen Zustände überein. Besetzungszahl- und Bindungsanalyse der Alkali-Superoxidzustände unterschiedlicher Symmetrie bestätigen eine ionische Bindung zwischen dem Sauerstoff-Molekül und den Metallen, die von Li bis K zunehmend schwächer wird (Tabelle 5.8).

Die zweifach und dreifach angeregten Zustände sind nicht mehr ionisch und entsprechen dem ungebundenen Sauerstoff und einem Metallatom. Dies stellt eine Erklärung für den dissoziativen Charakter der BO-Oberflächen dar. Die Daten der Ladungs- und Besetzungsanalyse sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 dargestellt. Die Ionenladung steigt geringfügig im Grundzustand D₀ (1A₂) von Li hin zu K an und ist gleich null für die molekularen Zustände D₂ und D₃ (1B₁ und 1A₁). Die O-O-Bindung ist stärker für die molekularen Zustände, weil keine Destabilisierung des zusätzlichen Elektrons auf den antibindenden π_{OO}^{*}-Orbitalen und keine innere elektrostatische Abstoßung in den entsprechenden Elektronenkonfigurationen mehr auftritt.

Für KO₂ entsprechen aufgrund der stark deformierten O-O-Bindung die zwei höheren BO-Oberflächen in der Symmetriedarstellung keinen molekularen Anregungen in reduzierter C_s-Symmetrie, das System wird nicht korrekt beschrieben. Jedoch entsprechen die vier energetisch niedrigsten Zustände der C_{2v}-Punktgruppe den richtigen Elektronenkonfigurationen trotz der gestreckten O-O-Bindung.

Tabelle 5.6: Atomladungen (q) und atomare Wiberg-Bindungsindizes (WBI) aus der Bindungsanalyse verschiedener Zustände des HO₂-Moleküls berechnet auf dem CASSCF(13,9)/cc-pV5Z-Theorieniveau.

Zustand	H		O1		O2	
	q/e	WBI	q	WBI	q/e	WBI
D ₁ (² A')	0,44	0,75	-0,43	1,72	-0,01	0,98
D ₀ (² A'')	0,42	0,78	-0,32	1,81	-0,10	1,06

Tabelle 5.7: Atomladungen aus der Bindungsanalyse verschiedener Zustände der MO₂-Moleküle berechnet auf dem CASSCF-Theorieniveau.

Zustand	LiO ₂		NaO ₂		KO ₂	
	Li	O	Na	O	K	O
D ₃ (² A ₁)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	-0,01
D ₂ (² B ₁)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	-0,02
D ₁ (² B ₂)	0,94	-0,47	0,96	-0,48	0,96	-0,48
D ₀ (² A ₂)	0,92	-0,46	0,94	-0,47	0,96	-0,48

Tabelle 5.8: Wiberg-Bindungsindizes zwischen den verschiedenen Atomen der MO₂-Moleküle berechnet auf dem CASSCF-Theorieniveau.

Zustand	LiO ₂		NaO ₂		KO ₂	
	Li-O	O-O	Na-O	O-O	K-O	O-O
² A ₁	0,036	1,559	0,023	1,549	0,026	2,007
² B ₁	0,034	1,290	0,022	1,288	0,028	1,504
² B ₂	0,043	1,125	0,032	1,122	0,027	1,248
² A ₂	0,068	1,132	0,042	1,136	0,025	1,090

Die diskutierten Elektronenzustände der molekularen Alkali-Sauerstoff-Modellsysteme liefern die wesentlichen Informationen über die elektronischen Übergänge, welche während der ORR- und OER-Reaktionen relevant sind. Diese Zustände müssen entlang der Reaktionspfade betrachtet werden, um Informationen über Ladung und Entladung im System zu erhalten, den Mechanismus genauer zu untersuchen und schließlich die Bildung des Sauerstoff-Moleküls im angeregten Zustand zu verstehen.

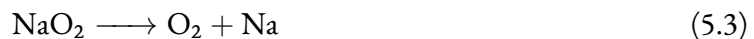
5.1.2 DISSOZIATION DES MOLEKULAREN MODELLSYSTEMS

In diesem Kapitel werden Superoxid-Reaktionen durch Berechnung verschiedener Elektronenzustände entlang eines Reaktionspfades modelliert, um die Dissoziationsenergie der Reak-

tion und den Reaktionsmechanismus zu ermitteln sowie die Bildung des Singulett-Sauerstoff-Moleküls zu erklären. Dafür wurden die Dissoziationskurven des elektronischen Grundzustandes und der angeregten Zustände auf dem CASSCF/CASPT2-Niveau berechnet. Die entscheidende Rolle in elektrochemischen Prozessen spielen die stattfindenden elektronischen Übergänge während der Reaktion. In dem verwendeten Modellsystem wird die Dissoziation der Superoxide HO_2 und MO_2 zu einem Sauerstoff-Molekül und einem Metall-/Wasserstoffatom betrachtet. Die OER-Reaktion läuft beim Ladungsprozess der Alkalimetall-Sauerstoff-Batterie ab. Die Reaktion wird ausgehend vom Superoxid HO_2 und MO_2 , welche als Zwischenprodukte auftreten, verfolgt.

Zur Untersuchung der Dissoziation wurden die Potentialenergieoberflächen verschiedener elektronischer Zustände bei verschiedenen Bindungslängen zwischen dem Metall- oder Wasserstoffatom und dem Sauerstoffgerüst bei konstantem O-O-Abstand oder bei einer Variation des O-O-Abstands während der Reaktion berechnet. Dabei wurde so vorgegangen, dass zunächst die O-O-Bindung auf der Gleichgewichtslänge des entsprechenden Superoxid-Systems fixiert und nur eine Reaktionskoordinate betrachtet wurde. Anschließend wurde der Einfluss des O-O-Abstandes auf die PEC untersucht.

Die betrachtete Dissoziation entspricht den folgenden Reaktionen:



Die Energieniveaudiagramme der Systeme nach der Reaktion im Grundzustand sind in Abbildung 5.8 festgehalten. Die MO-Diagramme entsprechen dem separierten Molekül Sauerstoff im Grundzustand ${}^3\Sigma_g^-$ und dem Wasserstoff- oder Metallatom.

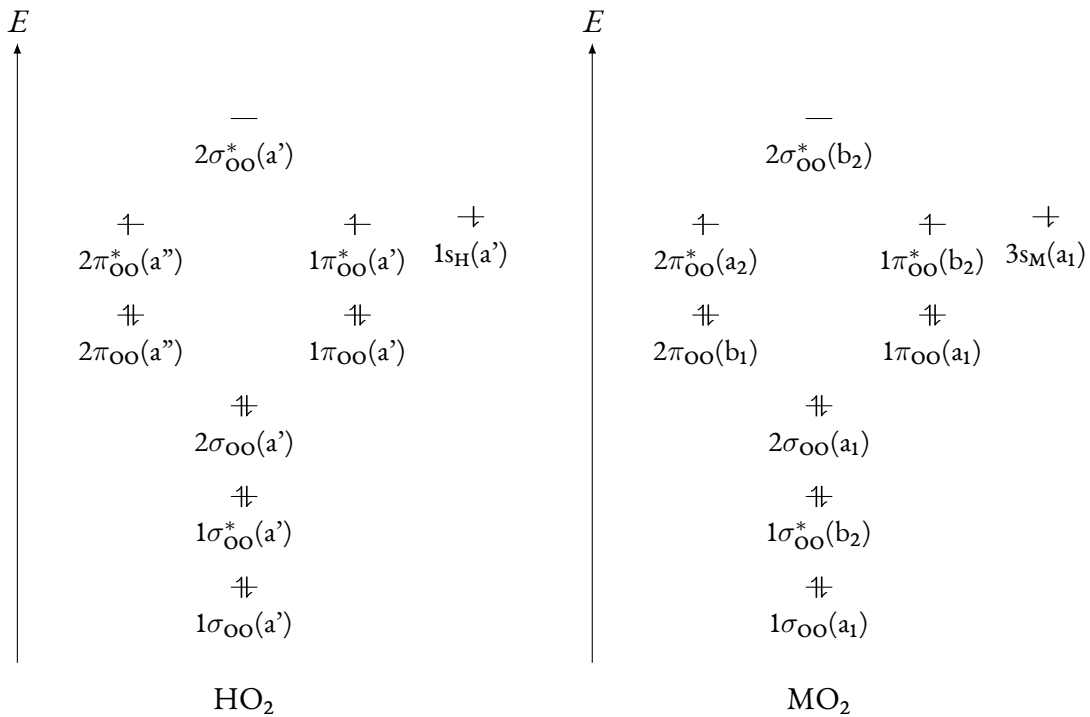


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des MO-Diagramms der MO_2^- - und HO_2^- -Superoxide nach der Dissoziation.

Die Potentialenergiekurven des Wasserstoffsuperoxids berechnet auf CASSCF(13,9)- und CASSCF(13,9)/CASPT2-Niveau sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 zu finden. Erkennbar ist, dass die mit CASPT2 berechnete Potentialkurve, welche dynamische Korrelationseffekte beinhaltet, keine qualitativen Unterschiede mit sich bringt, wobei sich jedoch die Energie der Zustände unterscheidet. Der Energieunterschied ist mit zwei Effekten verbunden: 1) Die CASPT2-Rechnungen wurden nicht für gemittelte Zustände durchgeführt, sondern für getrennte Zustände, weshalb keine Störungen der Energie durch höhere Zustände auftreten. 2) Die Effekte der dynamischen Korrelation, die mit der Störungsrechnung berücksichtigt sind, beeinflussen das System maßgeblich.

Die Potentialenergiekurve des $^2\text{A}''$ -Grundzustands des HO_2^- -Moleküls zeigt keine Kreuzungen mit anderen Zuständen entlang des Dissoziationspfades. Testrechnungen mit dem aug-cc-pV5Z-Basissatz demonstrieren hier nur geringe Energieunterschiede durch Berücksichtigung diffuser Basisfunktionen (Anhang A.2).

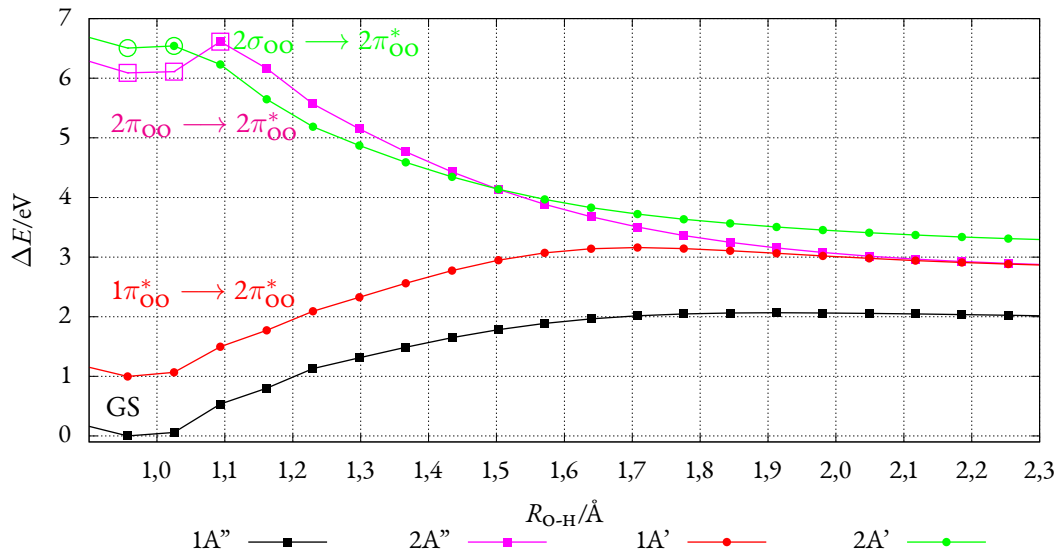


Abbildung 5.9: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände entlang des Dissoziationspfades des HO₂-Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/cc-pV5Z bei fixierten $\theta_{\text{O-O-H}} = 103,80^\circ$ und $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

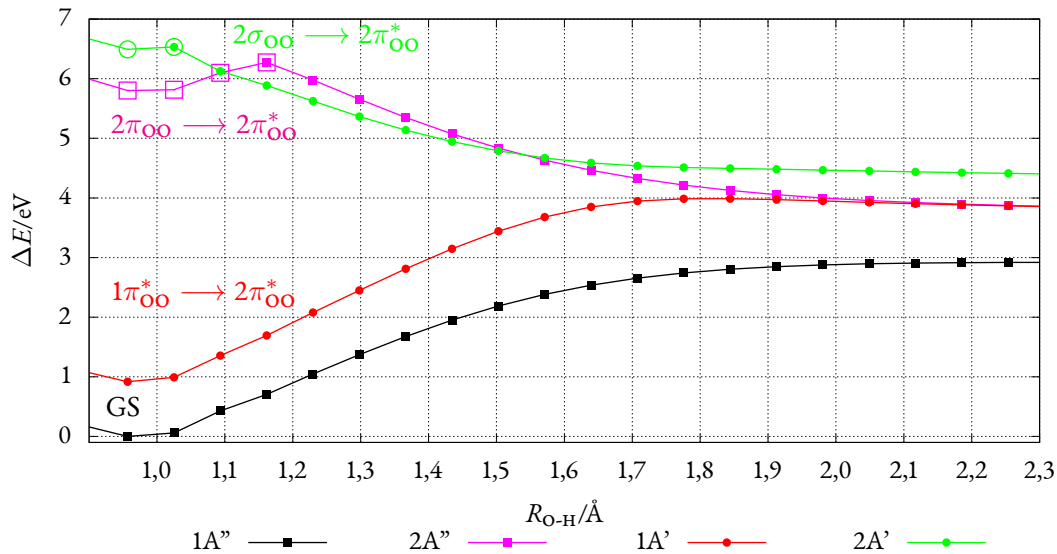


Abbildung 5.10: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände entlang des Dissoziationspfades des HO₂-Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/CASPT2/cc-pV5Z bei fixierten $\theta_{\text{O-O-H}} = 103,80^\circ$ und $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

Deshalb wurden die CI-Vektoren der CASSCF-Zustände und die Besetzungsanalysen nur mit dem cc-pV5Z-Basissatz wie auch im vorherigen Unterkapitel bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.6 und A.3 gezeigt. Aus den CI-Vektoren und der Orbitaldarstellung des Aktivraums (Tab. A.2) lässt sich auf die Struktur der Zustände mit verschiedener Symmetrie (irreduziblen Darstellungen) schließen. Die Gesamtzustände 1A' und 1A'' des HO₂-Moleküls sind partiell

geladene Zustände, und es existieren keinen reinen molekularen Zustände in der FC-Region, die ungebundenen O₂- und H-Fragmenten entsprechen. Aus der Struktur der CI-Vektoren nach der Dissoziation und den entsprechenden Orbitalen ist ersichtlich, dass die Produkte des Grundzustandes dem $^3\Sigma_g^-$ -Triplett-Sauerstoff-Molekül und im 1A'-angeregten Zustand dem $^1\Delta_g$ -Singulett-Sauerstoff-Molekül entsprechen. Einen weiteren Einfluss nimmt in der FC-Region der zweite angeregte Zustand 2A'', welche im Dissoziationslimit entartet mit dem ersten angeregten Zustand vorliegt. Die Bildung nicht geladener Moleküle beruht auf der Änderung der MO-Koeffizienten entlang des Reaktionspfades. Während der Reaktion ändern sich die Orbital- und CI-Koeffizienten kontinuierlich und es kommt zu einer homolytischen Spaltung der O-H- Bindung.

Die Dissoziation der Metallsuperoxide sieht qualitativ völlig anders aus als die des HO₂-Moleküls. Dies liegt vor allem an der unterschiedlichen elektronischen Struktur der Systeme. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen auf SA-CASSCF- und CASPT2-Theorieniveau ist ausgeprägter als im Fall des HO₂-Moleküls, aber auch nur quantitativer Natur. Rechnungen mit CASPT2 beschreiben die Elektronenkorrelation besser und ergeben genauere Energiewerte für die verschiedenen Elektronenzustände aufgrund der eingeschlossenen dynamischen Korrelation, die für die Ionenstabilisierung besonders wichtig ist. Die Potentialenergiekurven des LiO₂-Systems sind in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellt, für NaO₂ in den Abbildungen 5.13 und 5.14 und für KO₂ in 5.15 und 5.16. Eine qualitativ ähnliche Situation der Anordnung und Änderung der Elektronenzustände während der Dissoziation für die drei Alkali-Superoxide lässt sich erkennen. Im KO₂-Superoxid mit deformierter O-O-Bindung liegt der SA-CASSCF-gebundene Zustand energetisch derartig hoch, dass das Molekül instabil wird. Die SA-CASSCF/CASPT2-Rechnungen hingegen demonstrieren dieses Problem mit der Stabilität des Grundzustands nicht (Abbildungen 5.15 und 5.16). In den anderen Superoxid-Systemen LiO₂ und NaO₂ führt die dynamische Korrelation ebenso zu einer erhöhten Stabilität der Moleküle. Die Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes anstelle des cc-pV5Z bewirkt nur einen geringen Einfluss auf die Energie, und es treten keine qualitativen Unterschiede auf. Es ist wichtig, dass die Struktur der Multireferenz-Zustände auch für die gebundenen Systeme in der FC-Region (Tabelle A.4) solche CI-Vektoren enthält, die die Elektronenstruktur des Systems nach der Dissoziation charakterisieren. Dies führt sowohl zu einem gemeinsamen Aktivraum als auch zum gleichen Satz von relevanten CI-Vektoren für die Reaktionsprodukte und Ausgangsmoleküle. Die Beschreibung der elektronischen Zustände und

entsprechenden Anregungen, welche in den PEC angegeben sind, wurden bereits in der Tabelle 5.5 zusammen mit der Beschreibung der Elektronenstruktur angegeben. Die entsprechenden CI-Vektoren der Moleküle NaO_2 und KO_2 sind in den Tabellen (Anhang A A.5 und A.6) gegeben.

Die Struktur und der Charakter der Elektronenzustände in der C_{2v} -Darstellung für die drei metallischen Superoxide weisen keine qualitativen Unterschiede in den elektronischen Übergängen während der Reaktionen auf, weil sämtliche betrachteten Metallatome ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Die wichtigste Besonderheit der Dissoziationskurven der Alkalisuperoxide ist eine Kreuzung zwischen den verschiedenen Zuständen entlang des Reaktionspfades. Besonders interessant sind die Kreuzungen des Grundzustandes, weil diese zur Dissoziation von Produkten in verschiedene Elektronenzuständen führen können. Die Kreuzungen sind bei der Dissoziation aller Metallsuperoxide zu finden, und nur der Kreuzungsbereich und die Energie der Kreuzungspunkte ändert sich aufgrund des unterschiedlichen Charakters der Alkalimetalle. Weil kein ausgeprägtes Maximum der Kurven im Fall der Rechnungen mit reduzierter Symmetrie während der Reaktion zu finden ist, waren Versuche Übergangszustände zu finden nicht erfolgreich. Die Optimierung führte zu einem Zerfall der Moleküle in Sauerstoff und ein Alkalimetallatom.

Um die Relevanz der Rechnungen mit dem def2-QZVPD-Basissatz für KO_2 abzuschätzen, wurde eine Dissoziationsrechnung für NaO_2 mit diesem Basissatz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung des Anhangs A.1 gezeigt und weisen nicht auf qualitative Abweichungen im Vergleich zu cc-pV5Z- und aug-cc-pV5Z-Basissätzen hin.

Eine detaillierte Betrachtung der Elektronenzustände mittels der CI-Vektoren und den Daten der NBO-Analyse (Tabellen 5.5, 5.7, 5.8) zeigen, dass im Molekül die Zustände $1A_1$ und $1B_1$ nicht-ionische Zustände und die Zustände $1A_2$ und $1B_2$ geladene Zustände darstellen. Die CI-Vektoren der zwei A_1 - und zwei B_1 - Zustände enthalten Beiträge, die den $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ -Singulett und $^3\Sigma_g^-$ -Triplett-Zuständen des molekularen Sauerstoffs nach der Dissoziation entsprechen. Aus dem nicht-ionischen und ungebundenen Charakter der Zustände geht hervor, dass sie den Zerfall der Superoxid-Moleküle beschreiben und einem Übergang vom angeregten Molekül in die Prädissoziation entsprechen. Die höher angeregten Zustände im weiteren Abschnitt der Reaktionskoordinaten ergeben eine Dissoziation hin zu Ionen und höher angeregten Zuständen des Sauerstoffs, welche nicht weiter betrachtet werden. Der $1B_2$ -Zustand unterscheidet sich vom $1A_2$ -Zustand, weil die antibindenden π_{OO}^* -Orbitale des Sauerstoff-Gerüst im Superoxid-Grundzustand aufgrund

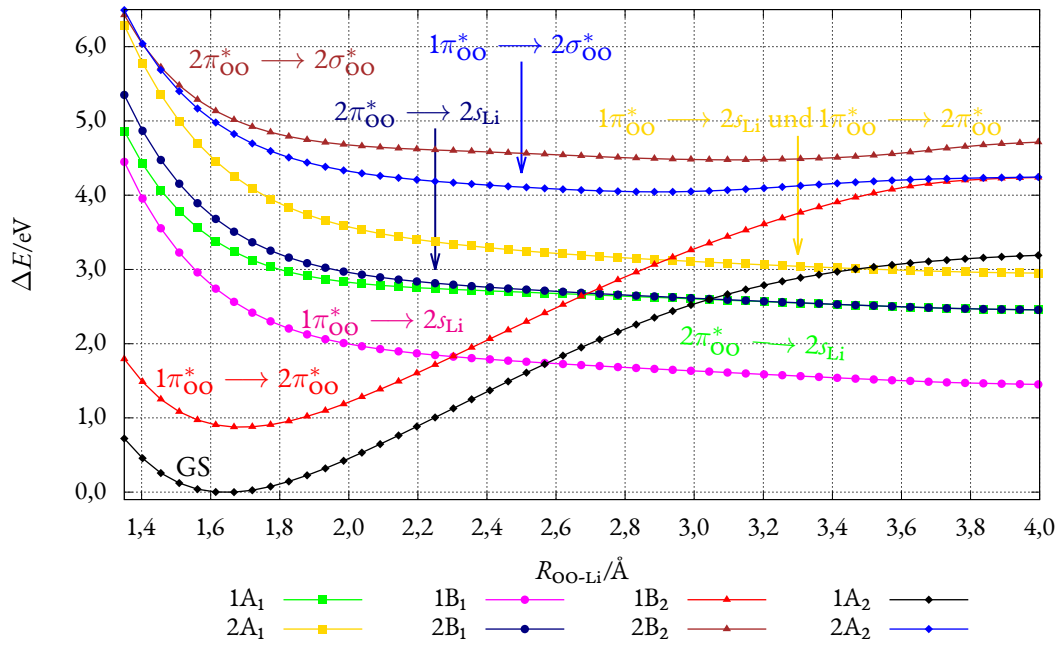


Abbildung 5.11: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

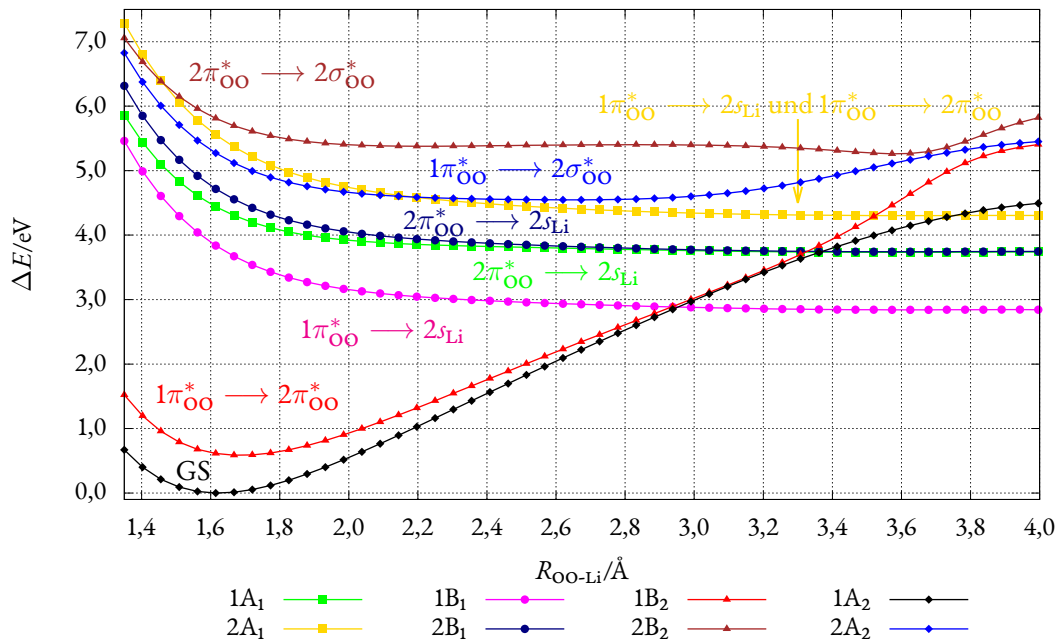


Abbildung 5.12: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

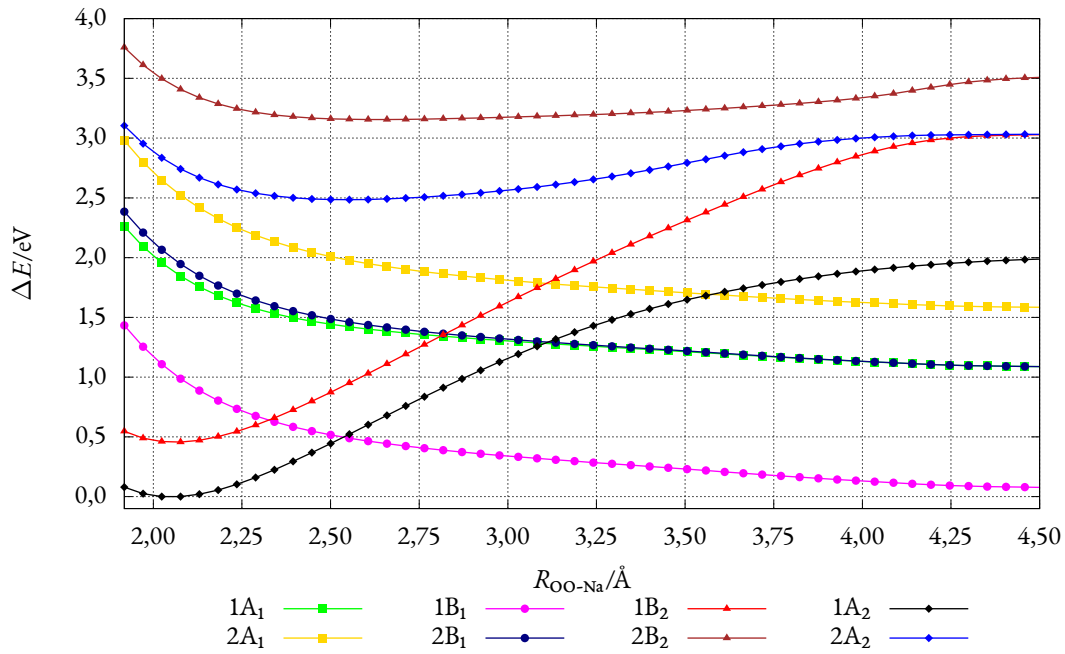


Abbildung 5.13: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des NaO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

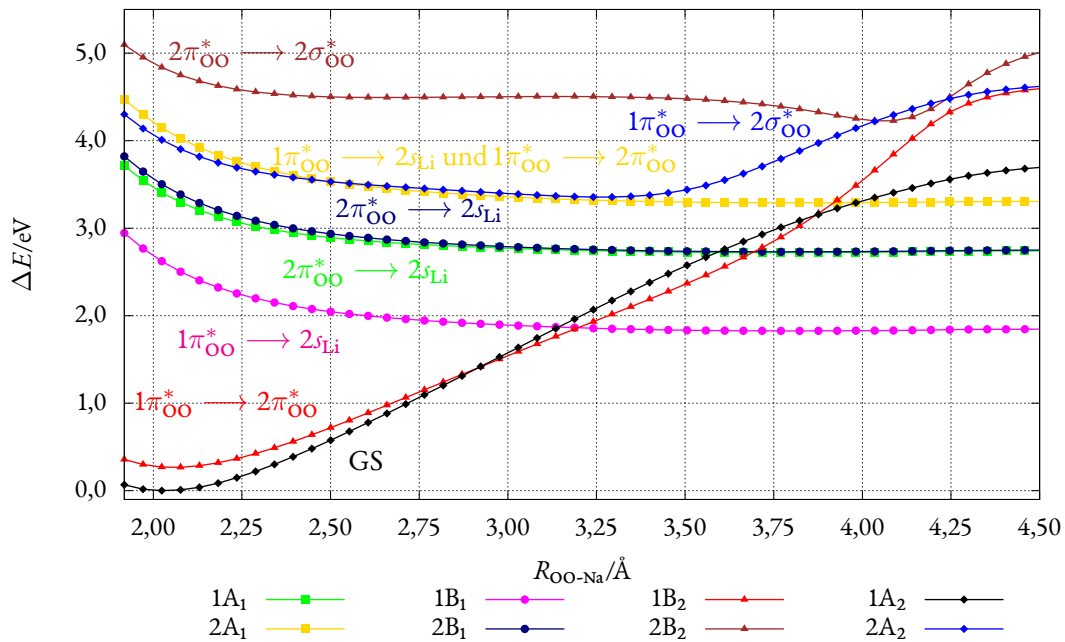


Abbildung 5.14: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des NaO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

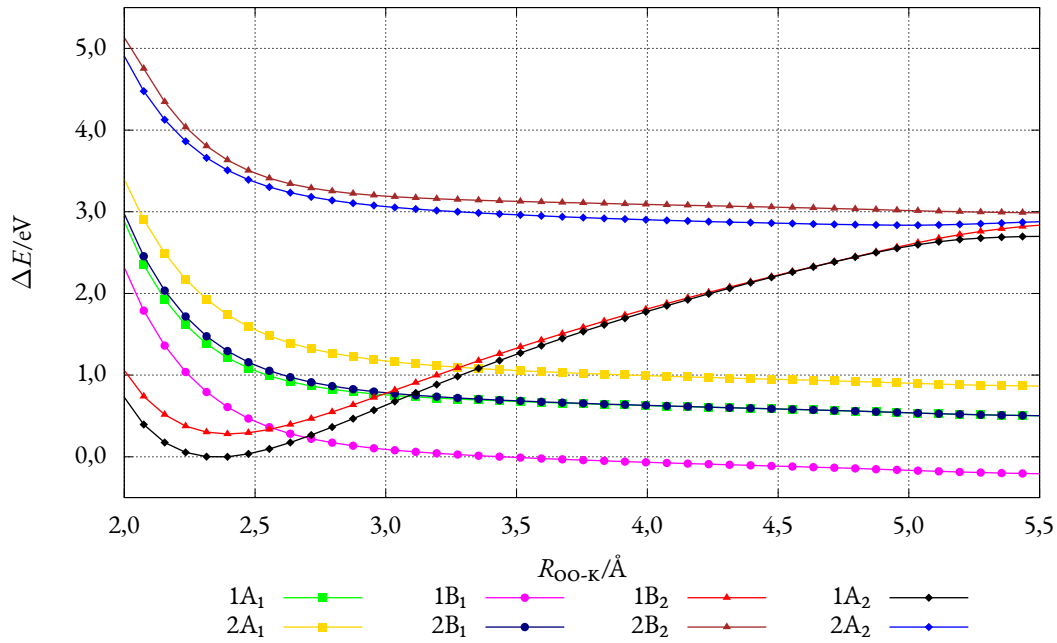


Abbildung 5.15: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des KO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,43 \text{ \AA}$.

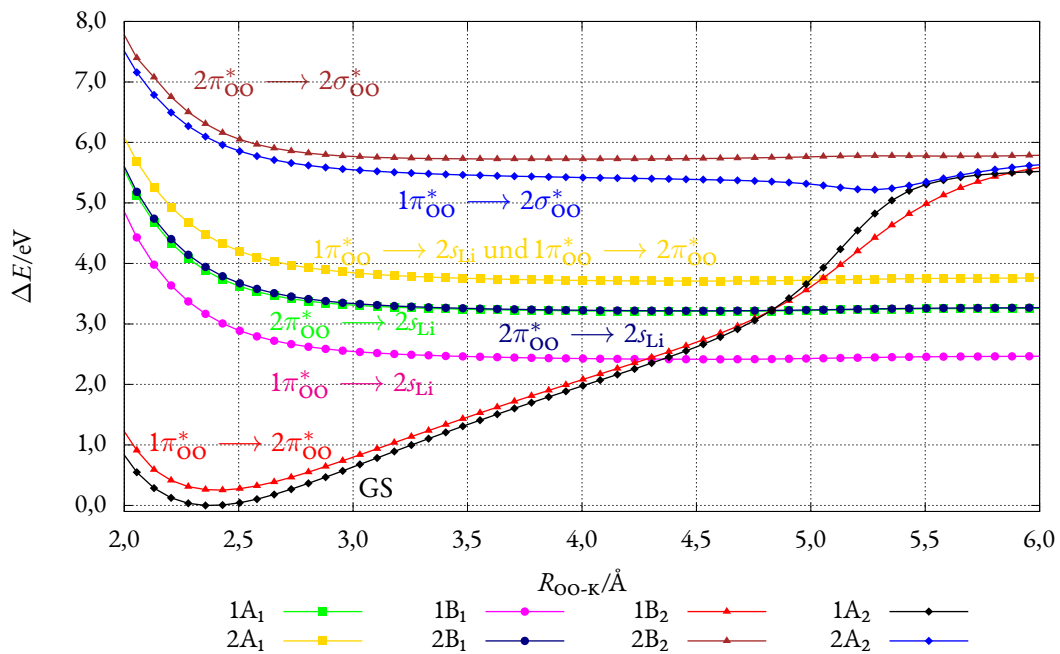


Abbildung 5.16: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des KO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/CASPT2/def2-QZVPD und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,43 \text{ \AA}$.

des Ionenfeldes nicht mehr entartet vorliegen, obwohl die Zustände ${}^2\Pi$ im freien O_2^- -Ion äquivalent sind. Der $1B_1$ -Zustand entspricht dem elektronischen Übergang vom O_2^- -Ion zu einem Li-, Na- oder K-Atom mit dem entsprechenden Ladungstransfer, dabei ergibt sich das ungeladene O_2 -Fragment im Triplett-Zustand ${}^3\Sigma_g^-$ im Dissoziationslimit. Die $1A_1$ und $2B_1$ Zustände entsprechen ähnlichen Übergängen, die sich mit dem Grundzustand im zweiten Kreuzungspunkt treffen. Dabei resultiert das O_2 -Fragment als Singulett-Zustand ${}^1\Delta_g$. Die Konfigurationen dieser Zustände ergeben sich als stark gemischt in den CI-Vektoren. Die Kreuzungen ermöglichen die Bildung des Sauerstoff-Moleküls im Grundzustand und eines aktiven Singulett-Sauerstoff-Moleküls im angeregten Zustand als Reaktionsprodukte. Ebenfalls identifizierbar ist der ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand des Sauerstoff-Moleküls als $2A_1$ -Zustand im Dissoziationslimit. Die Berechnung des Quartett-Spinzustands für $1B_1$ zeigt keinen Unterschied zum Dublett $1B_1$ -Zustand in den gebildeten Produkten, weil die Elektronenschalen des Sauerstoffs und der Metallatome keine Wechselwirkung aufzeigen. Die Kurven mit dem Quartett-Zustand sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

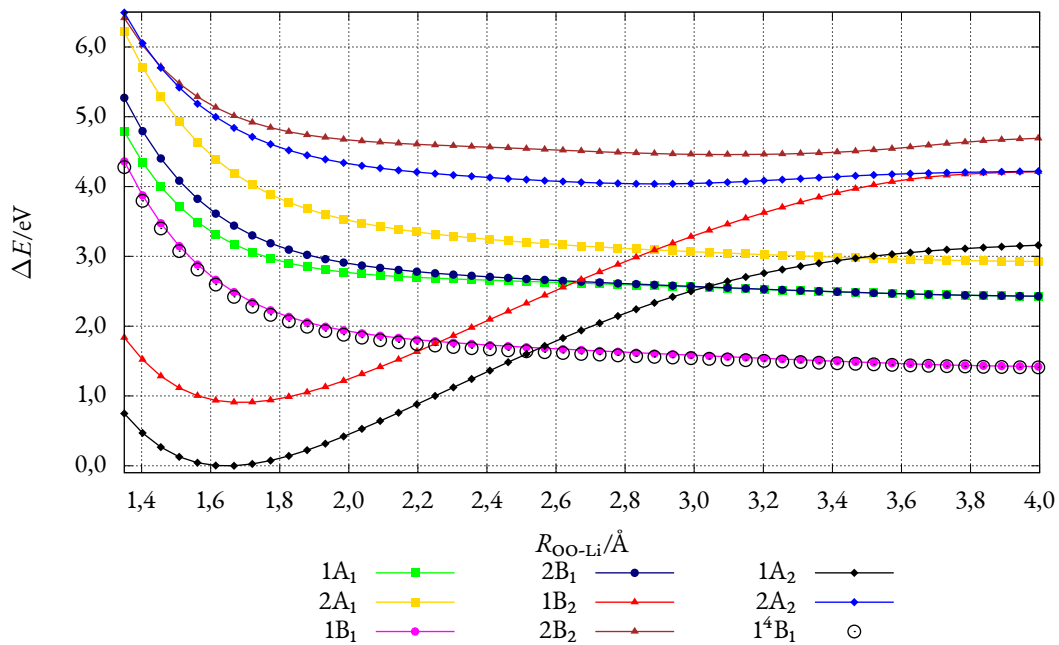


Abbildung 5.17: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände und des 1^4B_1 -Quartett-Zustandes während der Dissoziation des LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

Aufbauende Rechnungen wurden durchgeführt, um den Einfluss der O-O-Bindungsdeformation während der Reaktionen zu betrachten. Die Ergebnisse zeigen, dass der O-O-Abstand das Dissoziationsbild qualitativ nicht ändert, obwohl dieser Einfluss auf die Energie und die Position der Kreuzungspunkte (KP) entlang der Reaktion nimmt. Die resultierenden Kurven mit linear interpolierter O-O-Bindungslänge für LiO_2 und NaO_2 sind in den Abbildungen 5.18 und 5.19 gezeigt. Der einzige Unterschied im Vergleich zur PEC mit fixierter Sauerstoff-Bindungs-länge liegt in der starken Mischung der Zustände $1A_1$ und $2A_2$ bei NaO_2 , welche Komponenten der $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$ -Zustände der Sauerstoff-Moleküle enthalten.

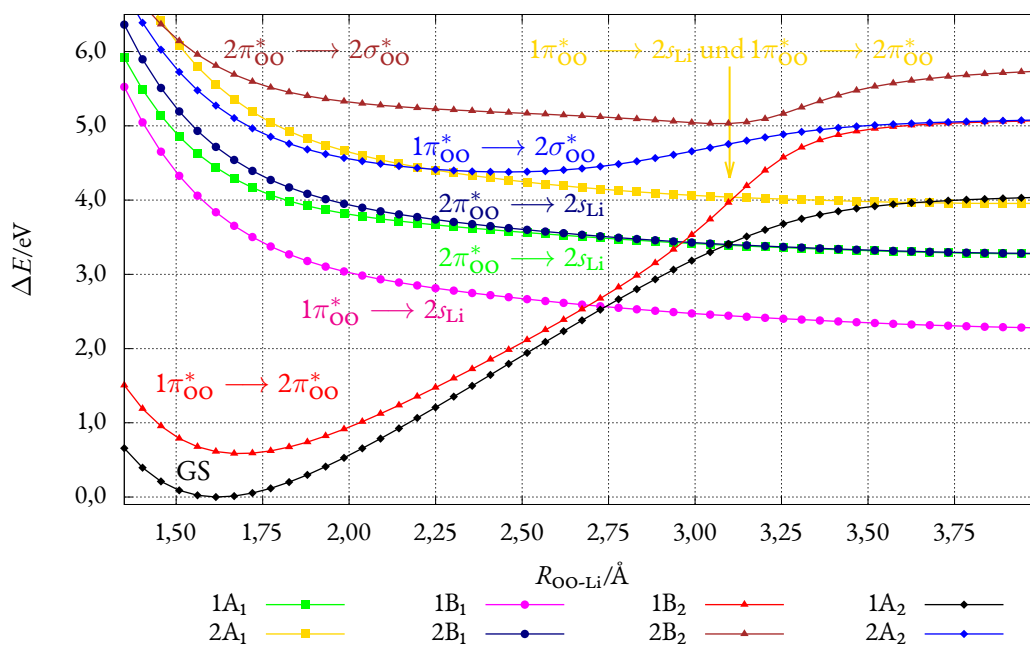


Abbildung 5.18: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z und linear interpoliertem O-O-Abstand.

Die Potentialenergieoberflächen (PES) wurden innerhalb der Kreuzungspunktsregion berechnet. In den Abbildungen 5.20 und 5.21 ist zu erkennen, dass die PES nichts anderes als ein Raumbündel der Dissoziationskurven (PEC) mit den O-O-PES (z. B. Abb. 5.22) in jedem Punkt des Pfades ist. Dies erklärt die Verschiebung der Kreuzungen und die verschiedenen Werte der Dissoziationsenergie bei unterschiedlichen O-O-Parametern. Ebenfalls tritt keine qualitative Änderung der Kurven mit Variation des O-O-Abstands auf. Darüber hinaus zeigt die PES, dass das

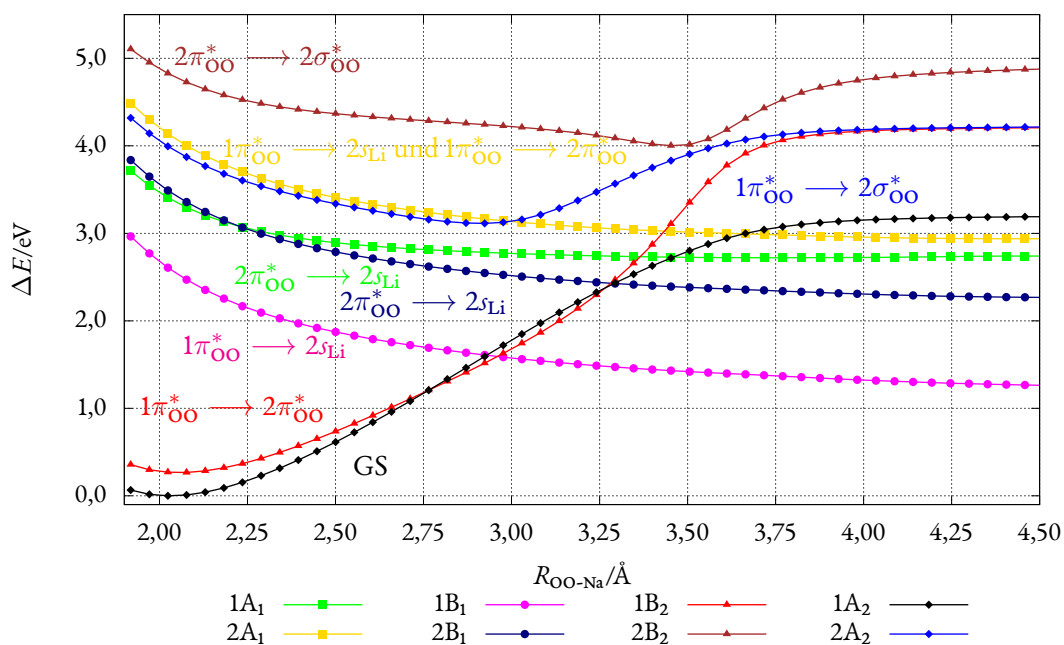


Abbildung 5.19: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des NaO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z und linear interpoliertem O-O-Abstand.

Dissoziationsproblem mittels zweier Variablen separiert werden kann, in die O-O-Bindung einerseits und den (O-O)-M-Abstand andererseits. Bei der Berechnung der Reaktionsenergie können diese Beiträge in guter Näherung separat ermittelt werden. Aus den Daten folgt zudem, dass die Position der Kreuzungspunkte sich gerade bei einem O-O-Abstand befindet, welcher nicht mit linear interpolierten Koordinaten beschrieben werden kann, weshalb die Abhängigkeit zwischen den Abständen O-M und O-O in Folge nicht linear entlang des Reaktionspfads sein kann. Die PES für NaO_2 und KO_2 sind im Anhang A.11, A.12 dargestellt und durch eine ähnliche Struktur wie für das LiO_2 -System charakterisiert. Die Koordinaten R_{KP} und die Energie E_{KP} der Kreuzungspunkte sind für die Potentialenergiekurven auf dem SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z- bzw. dem SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD-Niveau in der Tabelle 5.9 angegeben. Für LiO_2 und NaO_2 sind diese Werte vergleichbar mit den Daten aus den SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Potentialenergieoberflächen (Tab. 5.10), welche die Deformation der O-O-Bindung berücksichtigen. Der Einfluss der dynamischen Korrelation auf die Kreuzungspunktkoordinaten ist wesentlich stärker als der Einfluss der Deformation der O-O-Bindung, wie in Tabelle 5.11 zu erkennen ist.

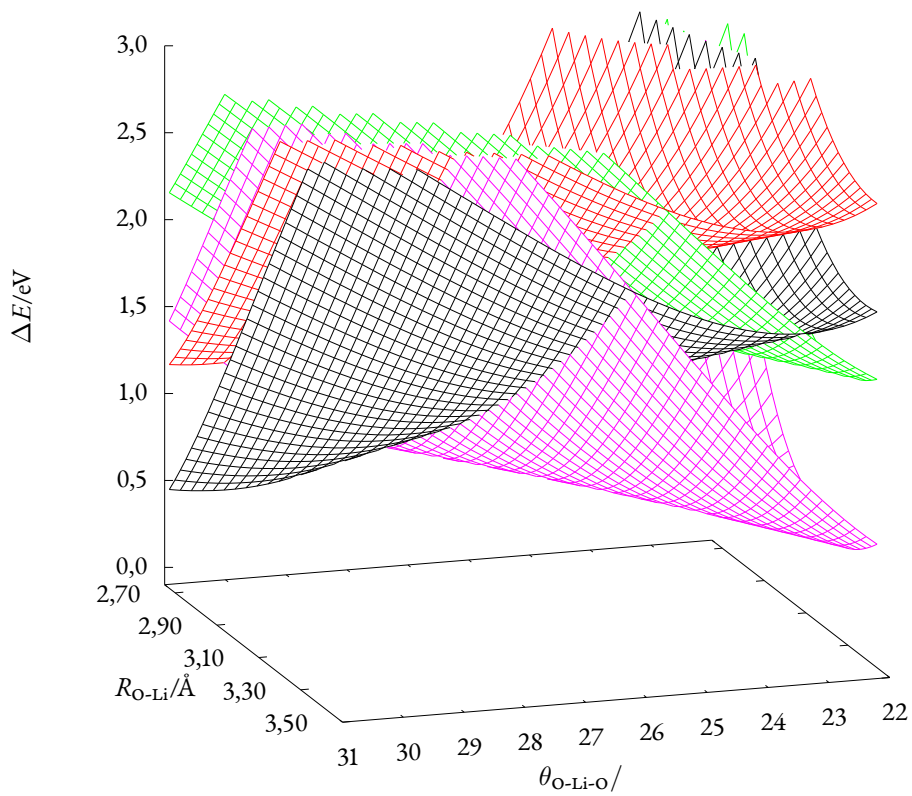


Abbildung 5.20: BO-Oberflächen nahe der Kreuzungspunkte (KP) des LiO_2 -Systems berechnet auf dem SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau.

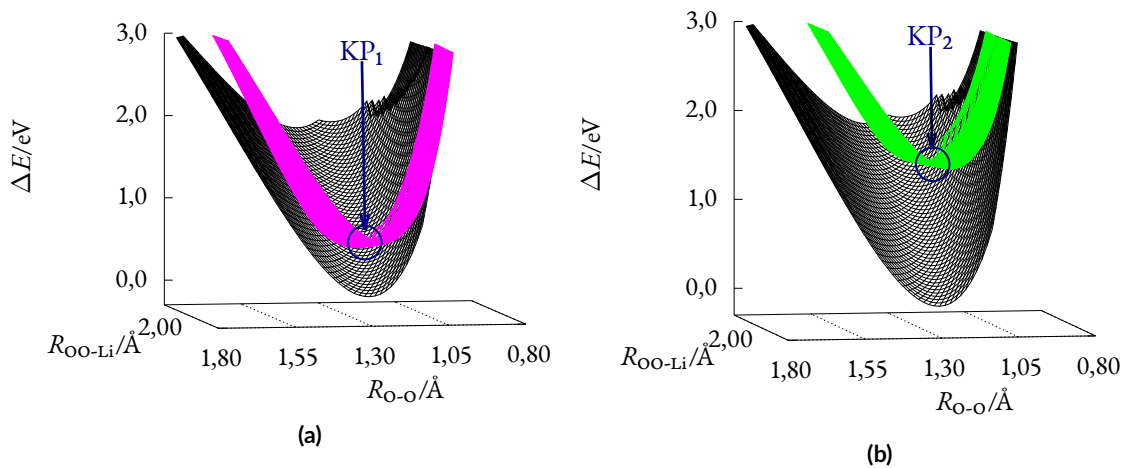


Abbildung 5.21: BO-Oberflächen nahe der Kreuzungspunkte (KP) des LiO_2 -Systems berechnet auf dem SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau. Kreuzung des Grundzustands A_2 (schwarz) mit B_1 (magenta) (a) und mit A_1 (grün) (b).

Die Berechnung der BO-Oberflächen nahe der Kreuzungspunkte hat gezeigt, dass eine Variation der O-O-Bindungslänge energetisch durchaus signifikant ist, obwohl sie keine qualitative Änderung mit sich bringt und die Abhängigkeit der Energie des O-O-Abstandes sich vergleichbar mit einem harmonischem Potential ergibt.

Diese Beobachtung entspricht der Energie-Abstands-Abhängigkeit des Sauerstoff-Moleküls, welche im begrenzten Bereich parabolisch ist (Abbildung 5.22). Der Abstand in den PEC zwischen dem Grundzustandspunkt und der Kreuzungspunkte mit und ohne Berücksichtigung der O-O-Bindungsdeformation beträgt für alle Moleküle mehr als 1,0 Å, besonders große Abstände ergeben sich für den zweiten Kreuzungspunkt. Aus den PEC und PES kann der elektronische Tunnelübergang zusammen mit einer Ionisierung bei einem relativ großem Abstand zwischen O₂ und M beobachtet werden, der für den Harpunen-Reaktionsmechanismus charakteristisch ist.

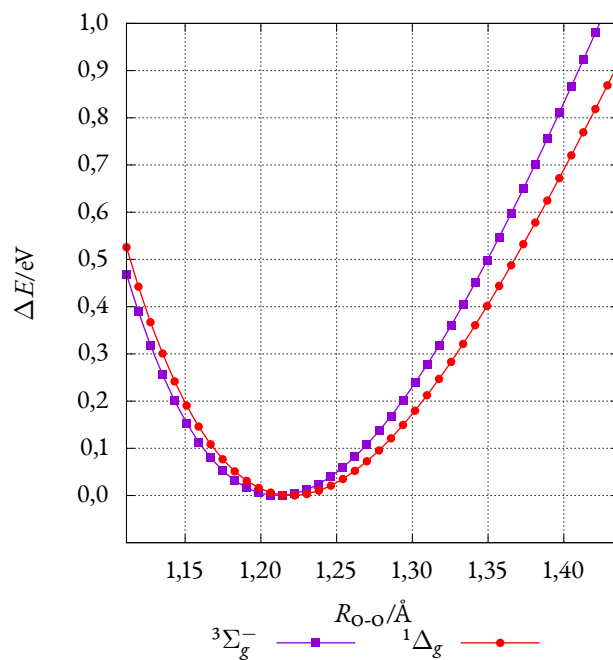


Abbildung 5.22: Energieänderung relativ zum O-O-Abstand eines O₂-Moleküls im Triplett- und Singulett-Zustand (Theorieniveau: SA-CASSCF(12,8)/CASPT2/cc-pV5Z).

Tabelle 5.9: Relative Energie der Kreuzungspunkten (KP) und Koordinaten der Kreuzungspunkte der berechneten PEC auf SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z (LiO₂, NaO₂) bzw. SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD-Theorieniveau und fixierter O-O-Bindung.

System	$R_{KP1}/\text{\AA}$	E_{KP1}/eV	$R_{KP2}/\text{\AA}$	E_{KP2}/eV
LiO ₂	2,56	1,69	3,06	2,56
NaO ₂	2,54	0,48	3,09	1,29
KO ₂	2,81	0,23	3,09	0,79

Tabelle 5.10: Relative Energie der Kreuzungspunkte und Koordinaten der Kreuzungspunkte der berechneten PES auf SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau.

System	$R_{O-M}/\text{\AA}$	$R_{O-O}/\text{\AA}$	E_{KP1}/eV	$R_{O-M}/\text{\AA}$	$R_{O-O}/\text{\AA}$	E_{KP2}/eV
LiO ₂	2,62	1,26	0,61	2,91	1,23	1,49
NaO ₂	2,75	1,27	0,68	3,31	1,28	1,53

Tabelle 5.11: Relative Energie der Kreuzungspunkten und Koordinaten der Kreuzungspunkte der berechneten PEC auf CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z-Theorieniveau für LiO₂ und NaO₂ bzw. CASSCF(13,9)/CASPT2/def2-QZVPD-Theorieniveau für KO₂ und fixierter O-O-Bindung.

System	$R_{KP1}/\text{\AA}$	E_{KP1}/eV	$R_{KP2}/\text{\AA}$	E_{KP2}/eV
LiO ₂	2,95	2,89	3,35	3,74
NaO ₂	3,19	1,81	3,62	2,70
KO ₂	4,31	2,42	4,82	3,21

Außer der Struktur in C_{2v} -Symmetrie kann LiO₂ auch eine lineare Konfiguration mit der Punktgruppe $C_{\infty v}$ annehmen. Im folgenden wird die Dissoziationsreaktion ebenso aus dieser Struktur betrachtet. Dafür wurden Dissoziationskurven berechnet, in welchen die Reaktionskoordinate dem Abstand O1-Li in einer linearen Konfiguration entspricht. Im Anhang A.13 und A.14 sind die Elektronenzustände entlang der Dissoziation auf dem CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z-Niveau dargestellt. Es treten auch hier Kreuzungen zwischen den Kurven wie bei der C_{2v} -Struktur des Moleküls auf, die zu Produkten mit verschiedenen elektronischen Zuständen führen können. Dabei liegt der Grundzustand jedoch energetisch deutlich höher aufgrund der ungünstigen linearen Konfiguration. Eine Tendenz zur Entkopplung der entarteten Zustände während der Reaktion erklärt sich aus der Mischung der Zustände mit höheren angeregten Beiträgen. Die Entartung des Grundzustands kann aus der $C_{\infty v}$ -Symmetrie des Systems geschlossen werden,

wenn es keine Aufspaltung mehr zwischen den antibindenden π_{OO}^* -Orbitalen des Sauerstoffs bei der symmetrischen Position im Feld des Li-Ions gibt.

Die Elektronenzustände der Reaktionsprodukte besitzen praktische Bedeutung, da sie die Aktivität des erzeugten Sauerstoff-Moleküls erklären. Für eine Abschätzung der Übergänge in den Kreuzungspunkten müssen Effekte der inneren Konversion der Energie berücksichtigt werden, die mit dem benutzten Born-Oppenheimer-Hamilton-Operator nicht beschrieben sind. Dies führt zu Umgebungseffekten, die einer Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegungszuständen oder relativistischen Effekten entsprechen können.

Wird das Modellsystem als ein Schritt für die weitere Betrachtung kondensierter Phasen ausgewählt, ist es irrelevant, Fragen der Kopplung der Rotation des Moleküls in dieser Arbeit zu betrachten. Asymmetrische Schwingungen der Kerne können zu einer Symmetriereduktion des deformierten Moleküls bis hin zur C_s -Punktgruppe führen und zudem Übergänge induzieren. Diese Betrachtung liefert jedoch keine vernünftige Beschreibung für Oberflächenprozesse, in denen die Symmetrie der Phononen berücksichtigt werden muss. Die Berechnung der PEC bei reduzierter C_s -Symmetrie demonstriert die Wechselwirkung zwischen BO-Zuständen und deren entsprechender Übergangsmöglichkeit. Spin-Bahn-Effekte führen weiterhin zu einer Wechselwirkung zwischen den PEC, und es ist von Interesse, den Einfluss der Umgebungseffekte zu betrachten, weil äußere Schweratome einen Beitrag zur Aufspaltung leisten und entsprechende Übergänge induzieren können⁸⁶⁻⁸⁸. Diese Frage wird weiter diskutiert.

Die Übergangswahrscheinlichkeit kann als eine Störung der vorliegenden Symmetrie mit Betrachtung der Matrixelemente zwischen den kreuzenden Zuständen durch einen Tensor mit entsprechenden Eigenschaften abgeschätzt werden. Den größten Einfluss üben hier Störungen aus, die der Symmetrie eines polaren Vektors bzw. elektrischen Dipolübergängen entsprechen. Die Matrixelemente müssen für den Raumtensor bei gleicher Spinmultiplizität des Systems betrachtet werden, ansonsten führen die Spinfunktionen zum Verschwinden der Werte aufgrund der Orthogonalitätsbedingung. Die Matrixelemente wurden für LiO_2 in der FC-Region und zwischen den Kreuzungspunkten auf dem SA-CASSCF(13,12)-Theorieniveau berechnet. Alle Daten sind in der Tabelle 5.12 gegeben.

Es ist erkennbar, dass die Übergangswahrscheinlichkeit an den Kreuzungspunkten deutlich größer als an anderen Punkten ist. Die Matrixelemente mit Symmetrie des z -Vektors ((O-O)-Li-

Bindungsrichtung) wurden hier nicht betrachtet, weil die Störung in diesem Fall der Symmetrie des ungestörten Hamilton-Operators entspricht und nicht zur Wechselwirkung zwischen kreuzenden Eigenzuständen führen kann. Außerdem wurden keine Übergänge betrachtet, die nicht die inhärente Symmetrie eines ionischen Zustandes aufweisen und daher keine Rolle im Ladungs- oder Entladungsprozess spielen. Aus den betrachteten Übergängen \hat{x} und \hat{y} zeigen die \hat{y} -Matrixelemente die größten Werte. Diese entsprechen einer Störung der Kernbewegung bei asymmetrischer Deformation bzw. den jeweiligen Schwingungen der BO-Näherung. Die Kopplung zwischen dem Grundzustand und dem Zustand, welcher den Triplett-Sauerstoff charakterisiert, ($\langle 1^2 A_2 | \hat{y} | 1^2 B_1 \rangle$) ist fast zweimal stärker als die Kopplung mit dem Zustand, welcher den Singulett-Sauerstoff charakterisiert ($\langle 1^2 B_2 | \hat{y} | 1^2 A_1 \rangle$). Deshalb muss die Bildungswahrscheinlichkeit des Triplett-Sauerstoff unter auftretender Störung größer als die des Singulett-Sauerstoffs sein. Außerdem beschreiben die Matrixelemente mögliche Übergänge zwischen den Zuständen entsprechend den „Goldenen Regeln“ Fermis.⁸⁹

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung verändert die Symmetrie des Hamilton-Operators, und alle wechselwirkenden Zustände sind nicht mehr zur Kreuzung untereinander fähig. Dies führt zur Kreuzungsumgehung, in welcher sich Abstände zwischen Zuständen im Kreuzungspunkt in Größenordnungen der Energie vergleichbar mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung bewegen. Die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer Kreuzung kann aus der Störungstheorie abgeschätzt werden, weil die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung für das System relativ ähnlich zu den Abständen zwischen den ungestörten Zuständen ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich als:

Tabelle 5.12: Übergangsmatrixelemente für LiO₂ in der FC-Region und zwischen den Kreuzungspunkten auf SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z, in Debye.

Matrixelement	FC-Region	Kreuzungsregion
$\langle 1^2 A_2 \hat{y} 1^2 B_1 \rangle$	1,657	3,878
$\langle 1^2 A_2 \hat{y} 2^2 B_1 \rangle$	-0,819	-1,082
$\langle 1^2 B_2 \hat{y} 1^2 A_1 \rangle$	0,336	1,777
$\langle 1^2 A_2 \hat{x} 1^2 B_2 \rangle$	0,028	-0,053

$$\omega = \exp \left\{ -\frac{2\pi V^2}{v\hbar |F_2 - F_1|} \right\} \quad (5.5)$$

F_i sind hier Kräfte zwischen den Kernen, $v = \frac{dr}{dt}$ und V ein Matrixelement der Wechselwirkung. Die Formel beschreibt den Übergang beim Durchgang der Kerne am Kreuzungspunkt. Die Si-

tuation entspricht der Dissoziation, aber keiner Prädissoziation, wenn der doppelte Durchgang bei Kernschwingungen bzw. Wellenpaketoszillation berücksichtigt werden muss.

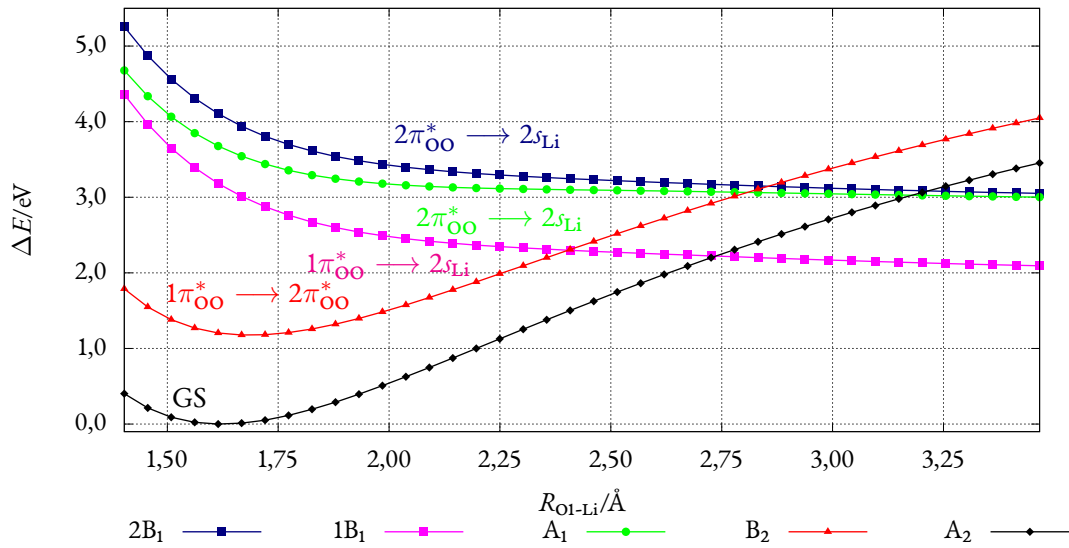


Abbildung 5.23: Dissoziationskurven auf SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau für LiO_2 ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

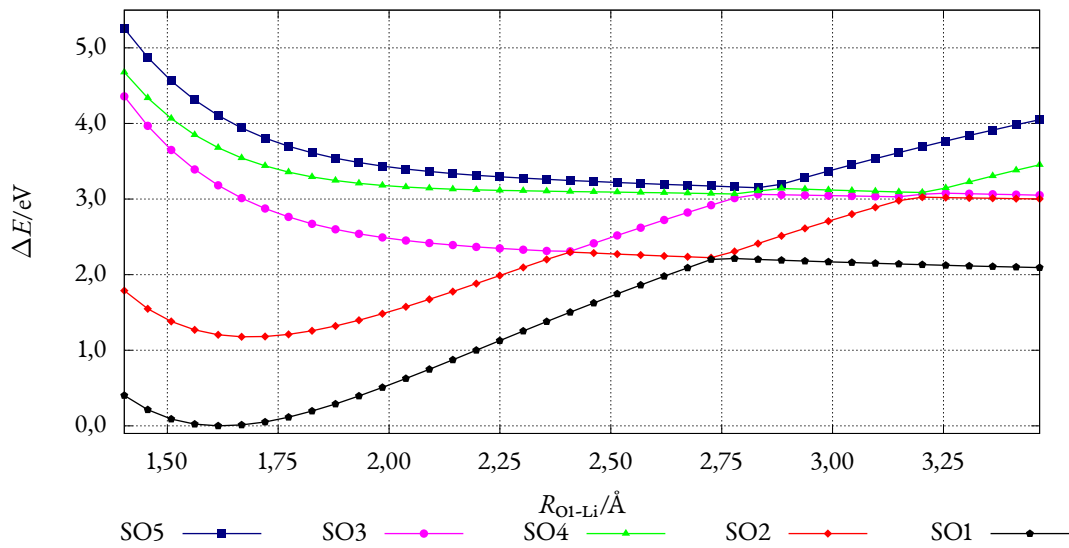


Abbildung 5.24: Dissoziationskurven auf SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau für LiO_2 mit Spin-Bahn-Wechselwirkung bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

Die Berechnung von Zuständen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung führt zu qualitativen Änderungen der Elektronenzustände aufgrund einer neuen Symmetrie des Hamilton-Operators, was in der nachfolgenden Abbildung 5.24 gezeigt ist. Die Zustände ohne Spin-

Bahn-Wechselwirkung sind in Abbildung 5.23 gezeigt. Einige Spin-Bahn-Zustände demonstrieren deutlichen Bindungscharakter dort, wo es für Zustände ohne Wechselwirkung nur ungebundene Kurven gibt. Aus der Größe der Aufspaltungen folgt, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung ähnliche Größenordnung für Kreuzungen sowohl des Grundzustandes $(1A_2)-1B_1$ als auch $1A_1-2B_1$ und $1A_1$ besitzen. Die Gradienten der BO-Kurven unterscheiden sich in den beiden Kreuzungspunkten nicht stark, obwohl zusätzlich eine Abschätzung der Geschwindigkeiten der Kernbewegung nötig ist. Als erste Näherung kann hier die Geschwindigkeit der schwingenden Metallkerne entlang der Symmetrieachse gewählt werden. Die Rechnungen zeigen, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung sowohl zur Bildung des $^3\Sigma_g^-$ -Tripletts als auch des $^1\Delta_g$ -Singulett-Sauerstoffs führen kann und somit eine mögliche Erklärung der experimentellen Befunde ist. Die Aufspaltung ist sehr gering, deshalb ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen allen ungestörten Zuständen hoch. So können die Übergänge über innere und äußere Störungen kontrolliert werden.

Die Berechnung der Dissoziationsenergie hin zu einem Wasserstoff-/Metallatom und Sauerstoff im Tripletts- oder Singulett-Zustand aus den Dissoziationskurven liefert die in Tabelle 5.13 gezeigten Ergebnisse. Die Energiewerte in der ersten Spalte sind direkt aus den diskutierten Dissoziationskurven berechnet und berücksichtigen nicht die Deformation der O-O-Bindung:

$$ED_0 = E^i(\infty) - E^0(R_{\text{OO-M}}^{\text{GS}}). \quad (5.6)$$

Dabei ist $E^i(\infty)$ die Energie des Zustands i im dissoziierten System, und $E^0(R_{\text{OO-M}}^{\text{GS}})$ ist die Energie des Moleküls im Grundzustand. Die zweite Spalte beinhaltet die Energien (ED_{LII}) aus den berechneten Kurven, welche mit linearer Interpolation erstellt wurden. Diese linear interpolierten PEC beschreiben die Dissoziationsenergie in guter Näherung und zeigen eine Stabilität der Zustände während der Reaktion. Die dritte Spalte ist letztlich die korrigierte Dissoziationsenergie, die getrennt berechnete Energiebeiträge aus der Relaxation der O-O-Bindung zum Sauerstoff-Molekül berücksichtigt:

$$ED_{\text{O}_2\text{corr}} = E^i(\infty) - E^0(R_{\text{OO-M}}^{\text{GS}}) - E_{\text{O-O}}, \quad (5.7)$$

wobei $E_{\text{O-O}}$ die Energie der O-O-Bindungskontraktion darstellt. Diese korrigierten Dissoziationsenergien stellen die verlässlichsten Werte dar. Die Dissoziationsenergie des LiO_2 zum Singulett-Sauerstoff-Molekül liegt ca. 0,9 eV höher als zum Tripletts-Sauerstoff, was dem Energieunterschied zwischen den Zuständen $^3\Sigma_g^-$ und $^1\Delta_g$ des Sauerstoff-Moleküls entspricht. Die Dissoziationsen-

ergie mit Berücksichtigung einer thermodynamischen Korrektur ΔG_{298} wurde mittels der Vibrationszustandssummen berechnet. Den Hauptbeitrag liefert hier vor allem die starre O-O-Bindung.

Ein Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten Dissoziationsenergien zeigt, dass diese den Dissoziationsenergien der $^1\Delta_g$ -Singulett-Sauerstoff-Molekülerzeugungen entsprechen (siehe Tabelle 5.14). Bei den Dissoziationsenergien der Flammenexperimente ist festzustellen, dass experimentellen Energien gewöhnlich zu niedrig sind und hier große Abweichungen auftreten können²². Andere theoretische Arbeiten liefern für die

Tabelle 5.13: Dissoziationsenergien in eV berechnet auf dem SA-CASSCF(13,12)/CASPT2-Theorieniveau (cc-pV5Z, def2-QZVPD (13,9)).

Verbindung	ED ₀	ED _{LII}	ED _{O₂corr}
HO ₂	2,92	2,25	2,43
LiO ₂	2,84	2,28	2,24
NaO ₂	1,86	1,26	1,26
KO ₂	2,47	-	1,04

Systeme HO₂, LiO₂ und NaO₂ die gleiche energetische Reihenfolge wie in dieser Arbeit. Ergebnisse basierend auf CCSD(T)-Rechnungen für KO₂ liefern zu hohe Werte für die Dissoziationsenergien im Vergleich zu den Rechnungen dieser Arbeit, was mit der zunehmenden Bedeutung der statischen Korrelation von Li zu K zusammenhängen kann¹³. Der vollständige Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den bekannten Literaturdaten ist in der Tabelle 5.14 gegeben.

Aus den erhaltenen Daten der Dissoziation der molekularen Superoxide folgt, dass die Erzeugung des Singulett-Sauerstoff-Moleküls bereits auf dem Niveau dieses Modellsystems erklärt werden kann. Die Kreuzungspunkte charakterisieren die elektronischen Übergänge bei Ladung und Entladung der Ionen und die Koordinatenabstände der Übergänge entsprechen dem Harpunen-Mechanismus der Alkali-Sauerstoff-Reaktionen. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt hierbei von der Dynamik der elektronischen Wellenfunktion und entsprechenden Störungen ab.

Tabelle 5.14: Dissoziationsenergien ($ED_{O_2,corr}$) in eV auf CASPT2-Theorieniveau (cc-pV5Z(13,12), def2-QZVPD (13,9)) zusammen mit experimentellen Werten (eV).

Compound	${}^3ED_{O_2,corr}$	ΔG_{298}	${}^1ED_{O_2,corr}$	Methode (Lit.)	ED_{exp}	Methode (Lit.)	ED_{theo}
HO ₂	2,43	-	-	-	-	CASSCF/CI/ANO	2,25 ⁹⁰
LiO ₂	2,24	2,21	3,14	Gasphasenexperiment	3,17 ¹⁹	UMP4/6-311G	3,07 ¹⁹
				Flammenexperiment	2,30 ⁹¹	QZ2P+R+fUMP4(SDTQ)	2,56 ¹⁵
				-	-	CCSD(T)/CBS-DTQ	2,59 ¹³
NaO ₂	1,26	1,30	2,16	Gasphasenexperiment	2,09 ¹⁹	UMP4/6-311G	1,92 ¹⁹
				Flammenexperiment	2,43 ⁹¹	CCSD(T)/CBS-DTQ	1,58 ¹³
				Flammenexperiment	1,69 ¹⁸	-	-
				Flammenexperiment	1,80 ¹⁶	-	-
KO ₂	1,04	-	1,83	CPFAAS*	1,88 ²²	CCSD(T)/aug-cc-pwCV5Z	1,85 ²²
				Flammenexperiment	1,80 ¹⁸	CCSD(T)/CBS-DTQ	1,79 ¹³
				Flammenexperiment	1,76 ¹⁶	-	-
				Molekularstrahl-Methode	1,95 ¹⁷	-	-

* – engl. *collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy*.

5.1.3 MRCI-RECHNUNG DES LiO_2

Die durchgeführten CASSCF/CASPT2-Rechnungen der Superoxide wurden mit der genaueren Korrelationsmethode MRCI verifiziert. Obwohl CASPT2 prinzipiell weniger Rechenleistung benötigt und schneller ist, sind die Methoden basierend auf der Störungstheorie in einigen Fällen weniger zuverlässig als CI-Rechnungen. Für die Verifikation wurden Potenzialenergiekurven der LiO_2 -Dissoziationsreaktion auf dem SA-CASSCF(13,12)/MRCI/cc-pV5Z-Theorieniveau berechnet. Die PEC sind in Abbildung 5.25 aufgeführt. Es tritt kein wesentlicher Unterschied zwischen den energetischen Werten oder der Lage der Kreuzungspunkte im Vergleich zu den Daten der SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z-Rechnung (Abb. 5.12) auf. Nur hoch angeregte Zustände entlang des Reaktionspfades der durchgeführten MRCI-Rechnungen zeigen sich stabiler. Die Daten bestätigen die Relevanz der CASPT2-Methode für die Untersuchung der Zustände, welche in dieser Arbeit verwendet wurde. Sowohl die Koordinaten der Kreuzungspunkte als auch die Dissoziationsenergien der relevanten Produkte gleichen einander in der CASPT2- und der MRCI-Methode (${}^3\text{ED}_0 = 2,84 \text{ eV}$, ${}^1\text{ED}_0 = 3,74 \text{ eV}$).

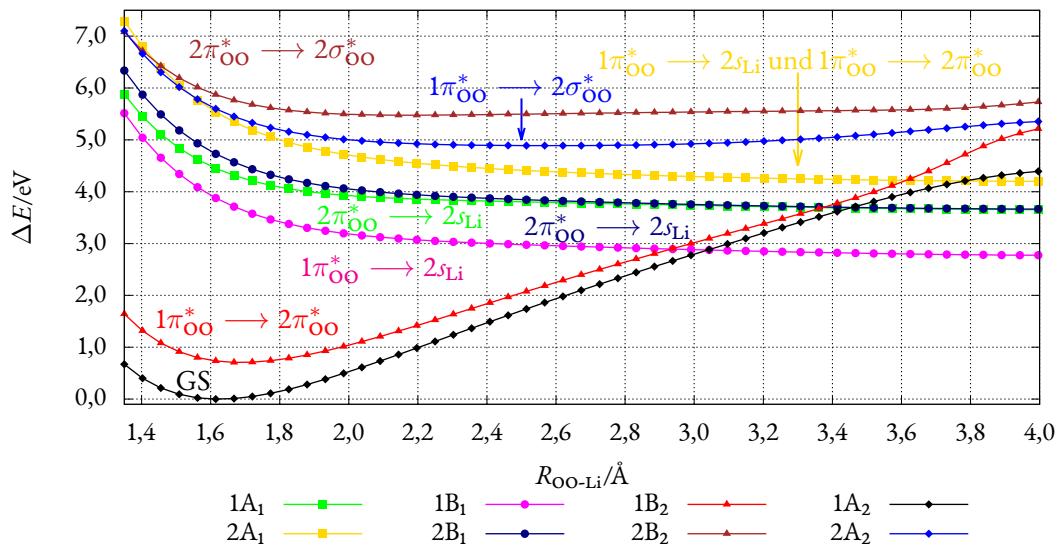


Abbildung 5.25: Dissoziationskurven der Dublett-Zustände des LiO_2 berechnet auf SA-CASSCF(13,12)/MRCI/cc-pV5Z-Theorieniveau mit fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

5.1.4 BERECHNUNG DES LiO_2^+ -IONS

Eine weitere interessante Frage stellt sich in der Betrachtung des geladenen Systems LiO_2^+ , welches in elektrochemischen Prozessen während der Oxidation entstehen kann. Außerdem ist dieses Ion aufgrund seiner Elektronenstruktur und den möglichen elektronischen Übergängen interessant. Für das molekulare LiO_2^+ -System wurde die PEC auf SA-CASSCF(12,12)/cc-pV5Z-Niveau berechnet. Die LiO_2^+ -Dissoziation verläuft zum Li-Ion und molekularem Sauerstoff O_2 (Abb. 5.26); also Bestandteilen, die nur sehr schwach mit weitreichenden Wechselwirkungen verbunden sind. Es gibt keine Kreuzungspunkte zwischen den Elektronenzuständen, die vor allem nur den Anregungen des Sauerstoff-Moleküls (Tabelle 5.5) und dem freien Li^+ -Ion entsprechen. Die angeregten Zustände des Sauerstoffs wurden bereits im Kapitel 5.1.2 diskutiert.

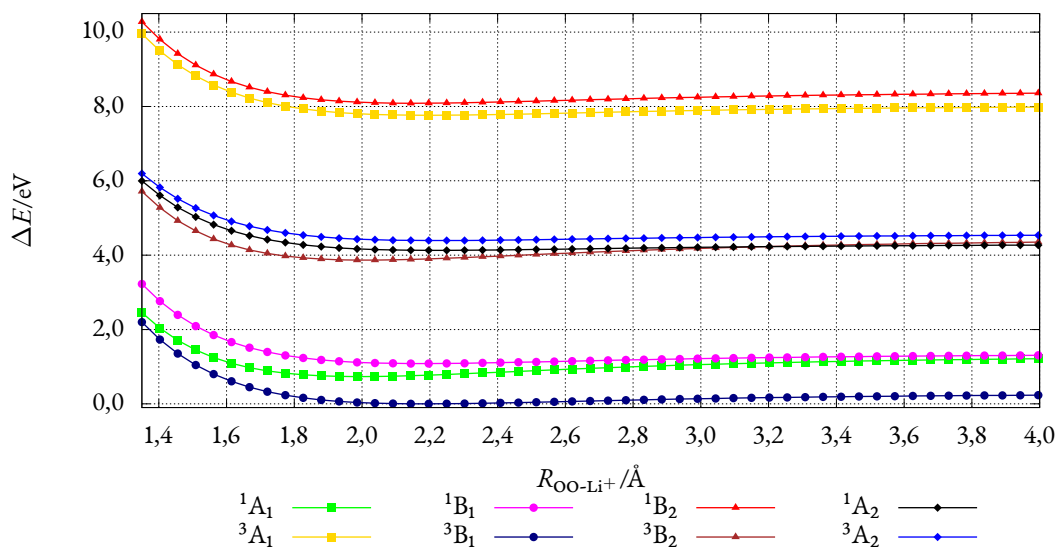


Abbildung 5.26: Dissoziationskurven des LiO_2^+ -Systems zu Singulett- und Triplett-Zuständen des Sauerstoff-Moleküls berechnet auf dem SA-CASSCF(12,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau und mit fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

5.1.5 MÖGLICHKEIT DER SPIN-BAHN-KONTROLLE

Für die praktische Anwendung ist es interessant, elektronische Zustände der erzeugten Produkte während des Verlaufs der Reaktion zu kontrollieren, um die Erzeugung des unerwünschten Singulett-Sauerstoffs zu vermeiden. Untersuchungen zum Einfluss von Schweratomen, welche keine chemische Bindung zum System besitzen und nur als Umgebungseinfluss auftreten, beziehen sich experimentell sowie theoretisch auf die Rolle der relativistischen Effekte, wie beispielsweise die Phosphoreszenz der Zwischensystemkreuzungen⁸⁶⁻⁸⁸. Die Möglichkeit des elektronischen Übergangs bei Präsenz eines Schweratoms über die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Superoxid-System zu initiieren wird im Weiteren realisiert. Eine Vergrößerung der Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen den zwei niedrigsten Spin-Bahn-Zuständen (Abb. 5.24) sollte zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit führen, dass das System bei dem entsprechenden Kreuzungspunkt in den Triplett-Zustand des Sauerstoff-Moleküls übergeht bzw. auf dem niedrigen SB-Zustand bleibt. Die Rechnungen wurden mit symmetrischen C_{2v} -Strukturen auf dem SA-CASSCF(13,13)-Niveau bei Verwendung eines ANO-RCC-Basissatzes durchgeführt, wobei ein schweres Atom oder Ion räumlich entgegen zum Li^+ fixiert wurde. Die Rechnungen mit Rn, Fr^+ und Cs^+ als schwere Atome bzw. Ionen führten zu anormal hohen Energieänderungen während der Dissoziation (Abb. 5.27). Außerdem ist es besonders für Rn und Fr^+ sehr problematisch, die korrekten CI-Anregungen zu finden, weil diese eine hohe Zustandsdichte der Energie für die äußeren Elektronen aufweisen. Für Cs^+ konnten die korrekten CI-Zustände ermittelt werden; die Dissoziation allerdings konnte aufgrund der energetischen Anomalie nicht korrekt beschrieben werden.

Tabelle 5.15: Spin-Bahn-Matrixelemente in den LiO_2 - und $CsLiO_2^+$ -Systemen (cm^{-1}).

Spin-Bahn-Matrixelement	ohne Cs^+	mit Cs^+
$\langle 1A_1 \hat{L}_Y 1A_2 \rangle$	-50	-8,42
$\langle 2A_1 \hat{L}_Y 1A_2 \rangle$	-80	-
$\langle 1A_1 \hat{L}_Z 1A_2 \rangle$	-	-5,80i
$\langle 1B_1 \hat{L}_X 1A_2 \rangle$	4	-60,0i
$\langle 2B_1 \hat{L}_X 1A_2 \rangle$	4	-

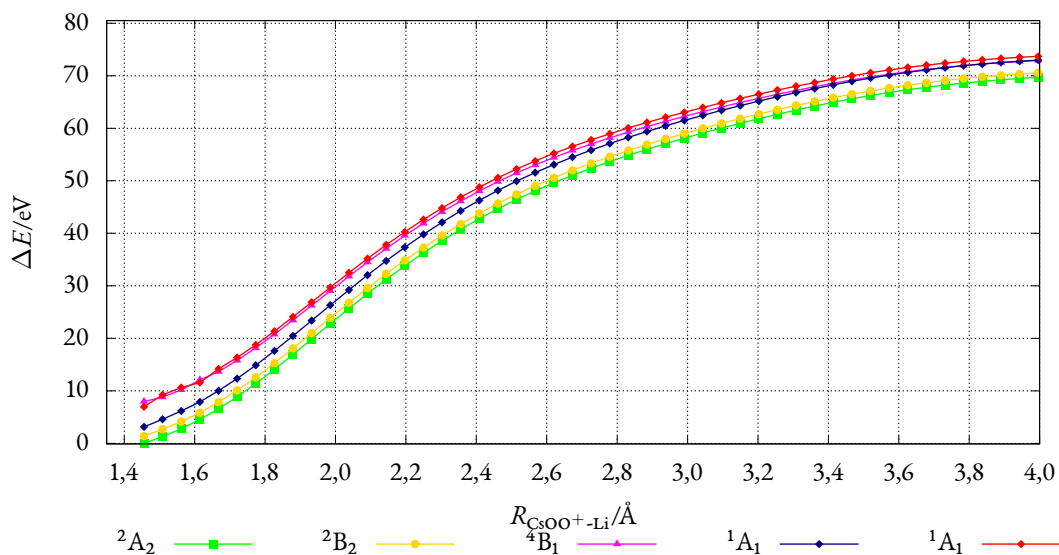


Abbildung 5.27: Dissoziationskurven der elektronischen Dublett-Zustände des CsLiO_2^+ -Systems berechnet auf dem SA-CASSCF(13,13)/ANO-RCC-Theorieniveau bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

Die Matrixelemente der Spin-Bahn-Wechselwirkung für CsLiO_2^+ in voraussichtlichen Kreuzungsregionen sind in Tabelle 5.15 gegeben. Deutlich erkennbar ist, dass das Cs^+ -Ion qualitativen Einfluss auf die Wechselwirkung zum LiO_2 mit sich bringt. Besonders interessant ist hierbei der starke Anstieg des absoluten Wertes des Matrixelements $\langle 1B_1 | \hat{L}S_X | 1A_2 \rangle$, welcher der Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand und dem Zustand der Triplet-Sauerstoffmolekül-Erzeugung entspricht. Diese Daten sind jedoch wegen der unerwarteten Energieänderung während der Reaktion nicht belastbar.

Die Struktur der Zustände ist anhand der CI-Vektoren gut erkennbar (Tab. A.9). Der Aktivraum (Tab. A.7) von CsLiO_2^+ enthält auch keine anormalen Orbitale und enthält vor allem Orbitale des O_2 mit entsprechenden Kombinationen. Weder der Aktivraum und die Orbitalenergien (Tab. A.8) noch die CI-Vektoren zeigen Besonderheiten, welche die sehr starke Energieänderung erklären könnten.

Falsche Energiewerte als Folge des Basissatzes wurden mit einer PEC-Testrechnung für das molekulare LiO_2 mit dem ANO-RCC-Basissatz ohne Schweratom ausgeschlossen. Die Potentialenergiekurven sind in Abbildung A.15 dargestellt und enthalten keine anormal hohe Änderungen der Energiewerte entlang des Dissoziationsweges.

Somit lieferten die Rechnungen dieser Arbeit leider keine Anhaltspunkte für die Formulierung korrekter Modelle zur Untersuchung der Kontrolle der Übergangswahrscheinlichkeit mit

schweren Atomen oder Ionen. Die Frage bedarf damit zusätzlicher Untersuchung.

5.1.6 EINBEZIEHUNG DES LÖSUNGSMITTELS

Der Einfluss der Umgebung durch ein Lösungsmittel wurde auf dem Hartree-Fock-Niveau der vier energetisch tiefsten Zustände qualitativ abgeschätzt. Die PEC auf dem HF-Niveau ist ohne Lösungsmittelmodell in Abbildung 5.28 gezeigt und qualitativ ähnlich den korrespondierenden CASSCF-Zuständen mit identischen Kreuzungen. Die Energiewerte werden jedoch ohne Berücksichtigung von Korrelationseffekten nicht korrekt beschrieben. Ergebnisse der Dissoziationsuntersuchung berechnet mit der Lösungsmittelmodell COSMO sind für das oft in Batterien verwendete Lösungsmittel Diglyme und unterschiedlichen Modellparametern in den Abbildungen 5.29-5.30 dargestellt. Erkennbar ist, dass der Einfluss des Lösungsmittels die Bildung der Produkte in nicht geladene Zustände ausschließt und die Erzeugung des Singulett-Sauerstoff-Moleküls im Elektrolytvolumen in diesem Modell nicht möglich ist. Rechnungen unter Nutzung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes liefern identische Ergebnisse. Diese Situation entspricht der elektrolytischen Dissoziation $\text{LiO}_2 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{O}_2^-$ im Elektrolytvolumen ohne elektronische Übergänge, welche zur Reaktion des Triplett-Sauerstoff-Moleküls führen. So beeinflusst das dielektrische Medium die Systemstabilität und die Elektronenzustände.

Andere DFT-basierte theoretische Arbeiten haben ebenfalls hinweise auf eine Erzeugung von Ionenpaaren im Lösungsmittel gegeben⁹². Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Lösungsmittel-Koordination der Kationen berücksichtigt werden sollte⁹³.

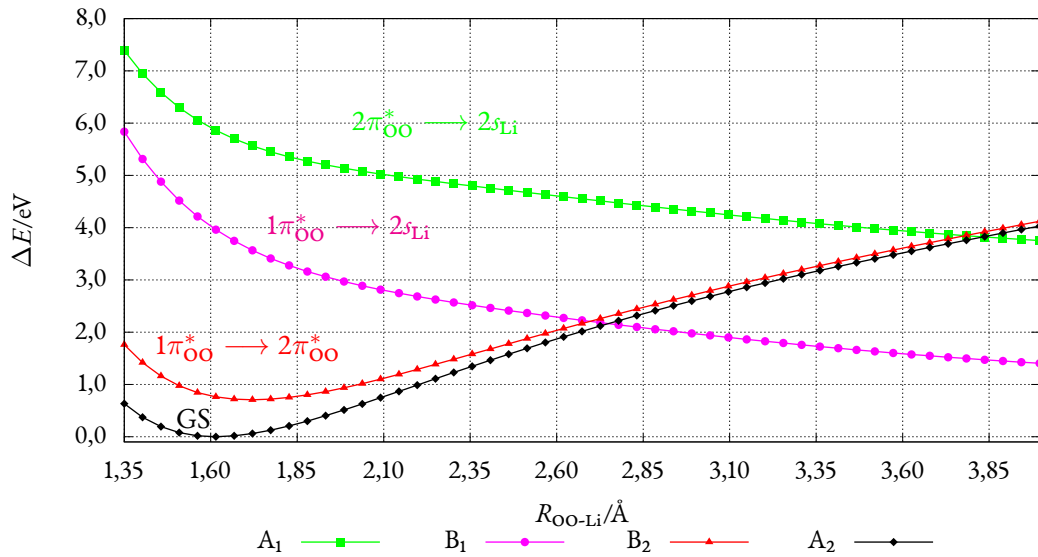


Abbildung 5.28: Dissoziationskurven des LiO_2 -Systems berechnet auf dem HF/cc-pV5Z-Theorieniveau bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

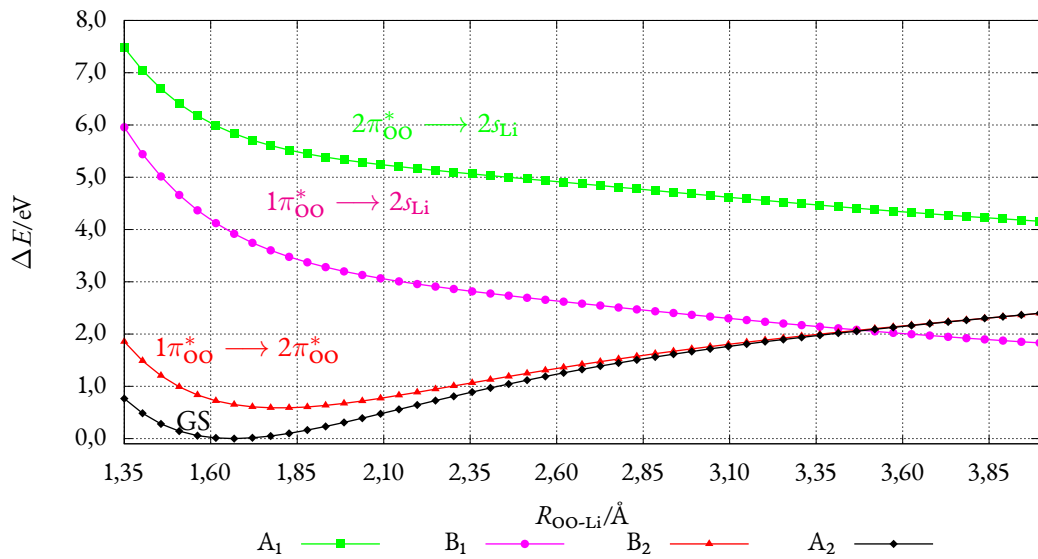


Abbildung 5.29: Dissoziationskurven des LiO_2 -Systems berechnet auf dem HF/cc-pV5Z-Theorieniveau mit Diglyme-Umgebung und dem Ionenradius im Modell $r_{\text{Li}} = 2,57 \text{ \AA}$ bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

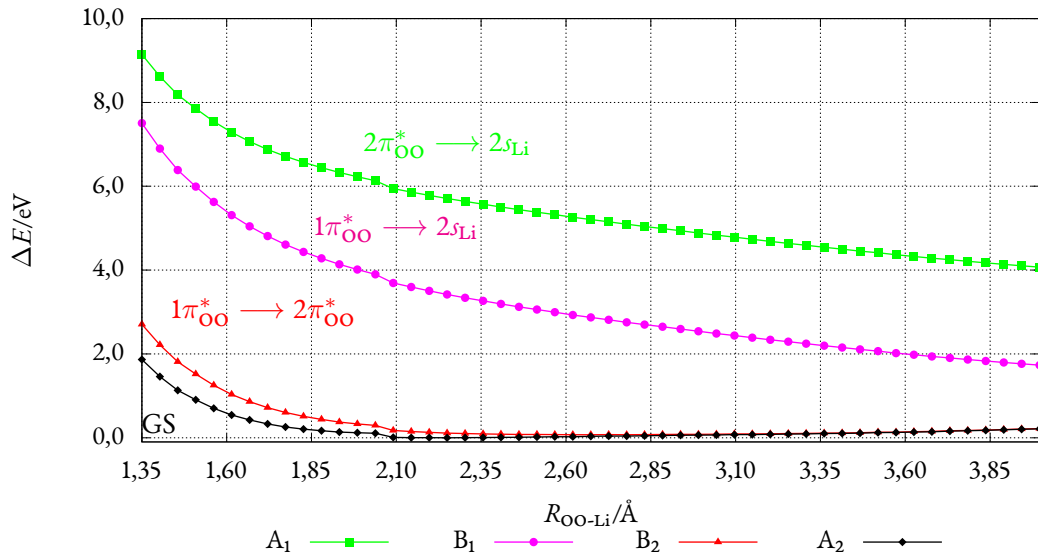


Abbildung 5.30: Dissoziationskurven des LiO_2 -Systems berechnet auf dem HF/cc-pV5Z-Theorieniveau mit Diglyme-Umgebung und dem van-der-Waals-Radius im Modell $r_{\text{Li}} = 0,76 \text{ \AA}$ bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

5.2 BERECHNUNG VON PEROXID-MODELLSYSTEMEN

5.2.1 STRUKTUR DER MOLEKULAREN MODELLSYSTEME

Die bisher untersuchten Alkali-Metall-Superoxide sind Produkte oder Zwischenprodukte in den Batteriereaktionen. Für die Untersuchung der gesamten ORR OER-Reaktionen der molekularen Modellsysteme ist der Startpunkt der Modellierung für die Alkalimetall-Peroxid-Struktur.

Somit wurde eine Strukturoptimierung von Li_2O_2 - und Na_2O_2 -Molekülen auf verschiedenen Methodenniveaus mit einer symmetrischen D_{2h} -Konfiguration durchgeführt. Die Systeme besitzen wie auch schon die Superoxide einen ionischen Charakter, welcher die hohe Symmetrie der geometrischen Struktur zur Folge hat. Das kovalent gebundene H_2O_2 -Molekül wurde zum Vergleich berechnet und zeigt polare kovalente O-H-Bindungen wie im Fall des HO_2 -Moleküls. Der kovalente Bindungscharakter bewirkt im Molekül eine niedrigere Symmetrie mit verschiedenen Konformationen, die der Rotation der O-O-Bindung entsprechen. Aus der H_2O_2 -Struktur ($R_{\text{O-H}} = 0,964 \text{ \AA}$, $R_{\text{O-O}} = 1,453 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{O-O-H}} = 99,97^\circ$, berechnet auf dem CASSCF(14,19)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau) mit gerichteten O-H-Bindungen folgt, dass die unimolekulare Reaktion mit direkter H_2 -Bildung wegen des großen H-H-Abstandes und kleinem H^+ -Ionenradius unwahrscheinlich ist. Eine Reaktion zu HO_2 -Radikalen erscheint möglich, wobei diese Frage in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet wird.

Das H_2O_2 -Molekül ist für die Alkali-Sauerstoff-Batterie nicht von Bedeutung und wird deshalb nicht weiter betrachtet; trotzdem kann aus der Struktur ein ähnlicher Unterschied wie in den bereit betrachteten Superoxiden zwischen metallischen und wasserstoffhaltigen Molekülen abgeleitet werden. Die berechneten molekularen Strukturen sind in Abbildung 5.31 gezeigt.



Abbildung 5.31: Stabile Grundzustandsstrukturen für die Moleküle a) H_2O_2 und b) Li_2O_2 optimiert auf dem CASSCF/CASPT2-Niveau (Wasserstoff – weiß, Sauerstoff – rot, Metall (Li) – blau).

Tabelle 5.16: Optimierte D_{2h} -Grundzustandsstrukturen der Li_2O_2 und Na_2O_2 -Moleküle auf verschiedenem Theorieniveau.

Methode	Basissatz	Li_2O_2		Na_2O_2	
		$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{Li-Li}}/\text{Å}$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{Na-Na}}/\text{Å}$
CASSCF(14,16)	cc-pV5Z	1,608	3,084	1,628	3,875
CASSCF(14,16)	aug-cc-pV5Z	1,608	3,083	1,628	3,876
CASSCF(14,13)/CASPT2	cc-pV5Z	1,595	3,089	1,613	3,881
CASSCF(14,13)/CASPT2	aug-cc-pV5Z	1,595	3,090	1,614	3,882
CASSCF(14,12)/CASPT2	aug-cc-pV5Z	1,605	3,084	-	-

Die Strukturdaten der Li_2O_2 - und Na_2O_2 -Moleküle sind in der Tabelle 5.16 angegeben. Genauso wie im Fall der entsprechenden Superoxide zeigt die dynamische Korrelation keinen dominanten Einfluss auf die Struktur. Im allgemeinen benötigen die Alkalimetall-Peroxide einen größeren Aktivraum zur genauen Beschreibung, was aber aufgrund technischer Begrenzungen nur auf dem CASSCF-Niveau mit einer geringen Anzahl von Zuständen realisierbar ist. Die CASSCF-Rechnungen mit einem gewähltem Aktivraum (14,16) wurden als Referenzwert für weitere Strukturoptimierungen verwendet. In der Tabelle 5.31 ist deutlich zu erkennen, dass die Aktivraumvariation nur einen geringen Einfluss auf die Grundzustandsstruktur hat. Genauso wie bei den entsprechenden Superoxid-Modellsystemen steigen die Metall-Sauerstoff-Abstände von Li zu Na als Folge der Vergrößerung des Ionenradius an.

Aus der Struktur der Peroxidmoleküle können einige Dissoziationspfade zu anderen Verbindungen in Betracht gezogen werden, die in Abbildung 5.32 gezeigt sind. Um die Potentialenergieoberflächensteigung und Stabilität der Strukturen abzuschätzen, wurden die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes berechnet. Die PES-Krümmung wurde auch als Hinweis verwendet Dissoziationspfade in der Nähe der Grundzustandsstruktur zu berechnen, weil die Atomverschiebungen bzw. Schwingungseigenvektoren mit kleineren Energieeigenwerten eine energetisch günstige Molekülsdeformationen beschreiben. Eine Analyse der Li_2O_2 -Schwingungsmoden demonstriert weiche Deformationsschwingungen und härtere Streckschwingungen (Tabelle B.1). Härtere Moden enthalten jedoch immer auch die Deformation der O-O-Bindung. Die Verschiebung der Li-Atome ist in allen Fällen günstig. Obwohl diese Analyse auf die wahrscheinlichsten Richtungen der Atombewegung hinweist, können die Schwingungsmoden nicht dazu dienen ganze Dissoziationspfade vollständig zu charakterisieren.

Für Alkali-Sauerstoff-Batterien ist das Li_2O_2 besonders relevant, weil diese Verbindung in Li/O_2 -

Systemen entsteht⁴⁰. Weitere theoretische Untersuchungen sind deshalb vor allem auf das molekulare Li_2O_2 -Modellsystem konzentriert.

Die Elektronenstruktur der molekularen Alkali-Metall-Peroxide ist komplizierter als die der entsprechenden Superoxide, weil nicht nur Einelektronenanregungen sondern auch Zweielektronenanregungen, welche Übergänge von zwei Elektronen seitens des O_2^{2-} -Ions auf die Li- bzw. Na-Atome bei der Entladung der Ionen entsprechen, die modellistisch molekulare OER-Reaktion charakterisieren. Die Zweielektronenanregungen können in mehreren Spinzuständen wie etwa im Singulett-, Triplett- und Quintettzustand, mit unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen vorkommen. Die Orbitalbezeichnungen und Besetzungszahlen der 8 energetisch tiefsten liegenden Li_2O_2 -Elektronenzustände in der FC-Region sind in Tabelle B.2 auf dem SA-CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau angegeben. Die entsprechenden CI-Vektoren sind der Tabelle B.3 zu entnehmen. Es lässt sich erkennen, dass in der FC-Region keine Anregungen mit niedriger Energie existieren, die beide Elektronen auf Li-Orbitale verteilen bzw. dem nicht geladenen System entsprechen. Also, gibt es keine wesentlichen Beträgen der CI-Vektoren, die eine entladene Konfiguration beschreiben können. Die Zustände sind bei reduzierter Symmetrie (C_{2v} -Punktgruppe) berechnet. Die Energie der Molekülorbitale und das korrespondierende MO-Diagramm sind in Tabelle B.2 und in der Abbildung 5.33 gegeben. Die irreduziblen Darstellungen der Orbitale können sich für eine andere Orientierung des Moleküls im Raum unterscheiden. Die irreduziblen Darstellungen entsprechen der C_{2v} -Darstellung des Moleküls, wobei sich die C_2 -Achse entlang der x -Achse befindet (siehe Abb. 4.1).

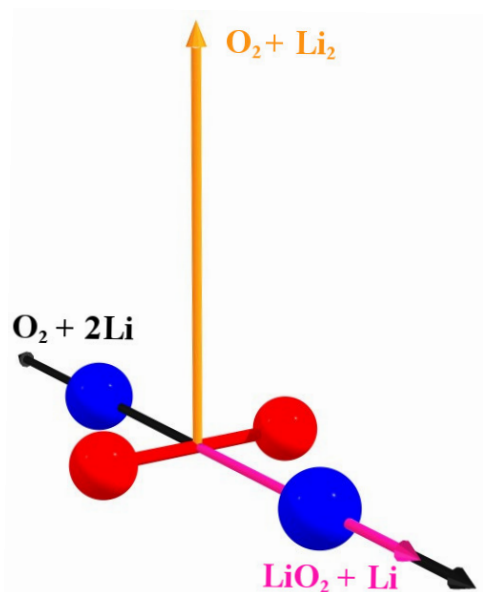


Abbildung 5.32: Die verschiedenen Dissoziationswege der Li_2O_2 -Moleküle: Symmetrische Dissoziation zu O_2 -Fragment und zwei Li-Atomen (schwarze Pfeile). Dissoziation zu LiO_2 und Li-Fragmenten (roter Pfeil). Dissoziation zu O_2^- und Li_2 -Fragmenten (orangefarbener Pfeil).

Das Na_2O_2 -Molekül zeigt eine qualitativ gleichwertige Elektronenstruktur zum Li_2O_2 -Molekül. Der Kern der Elektronenstruktur ist im wesentlichen gleich dem der Superoxide; die π -Orbitale des O_2 -Fragments sind wegen des Ionenfelds aufgespalten, unbesetzte Orbitale der Metallatome liegen über den doppelt besetzten π_{OO}^* antibindenden Orbitalen. Der Einelektronenübergang vom HOMO zum LUMO entspricht der Bildung des Superoxids und eines nicht geladenen freien Metallatoms.

Eine Ladungs- und Bindungsanalyse der vier energetisch niedrigsten Zustände unterschiedlicher Symmetrie in der FC-Region demonstriert, dass die Zustände den geladenen Atomen bzw. den Anregungen im Peroxidmolekül entsprechen. Die Daten für das Li_2O_2 -System sind in Tabelle 5.17 gegeben. Die WBI zeigen für die Peroxide eine den Superoxiden ähnliche Situation, die Sauerstoffatome sind miteinander kovalent gebunden, während die Li-Ionen eine ionische Bindung mit dem Sauerstoffatome eingehen. Die Ladungsanalyse liefert nur für den Grundzustand ein korrektes Ergebnis, weil die CASSCF-Berechnung der einzelnen angeregten Zustände

ohne eine Zustandsmittlung die CI-Vektorenstruktur destabilisiert und falsche Ergebnisse für den Ladungstransfer erhalten werden. Die Analyse ist also nur für den Grundzustand des Moleküls relevant. Die O-H-Bindungen zeigen einen WBI von 0,776. Dieser ist wesentlich größer als für die O-M-Bindung und vergleichbar mit einer O-O-Bindung. Weiter entspricht die absolute Ladung aller Atome im H_2O_2 -Molekül 0,420 e , was ebenso einer polaren, nicht ionischen O-H-Bindung entspricht. So liegt eine ähnliche Situation wie bei den Superoxid-Molekülen mit einer

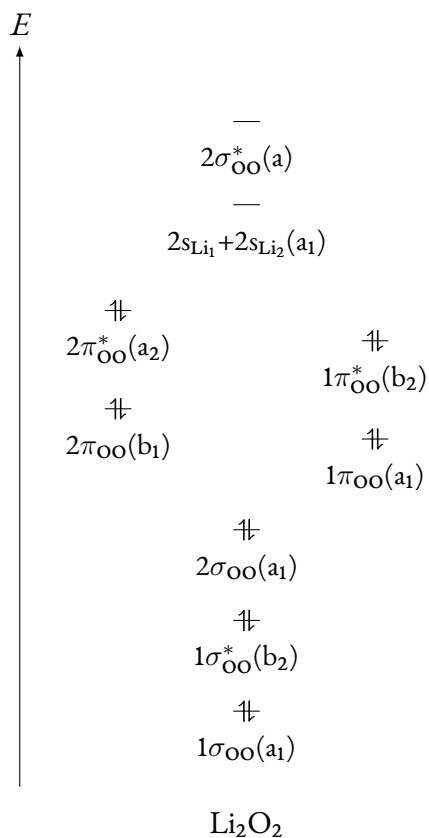


Abbildung 5.33: MO-Diagramm des Li_2O_2 -Modellsystems in reduzierter C_{2v} -Symmetriedarstellung mit x als C_{2v} -Achse.

kovalenten polaren O-H- und einer ionischen O-M-Bindung vor.

Die optimierten Li- und Na-Peroxid-Strukturen wurden als Startpunkt der Modellierung der Dissoziationsreaktionen benutzt. Die Elektronenstruktur zeigt, dass die Zustände in der FC-Region keine Konfiguration der entladenen Reaktionsprodukte bei den niedrigen Anregungen beinhalten, deshalb entsprechen die entladenen Zustände anderen CI-Vektoren. Die Berechnung einer stabilen und stetigen PEC war aufgrund dieses Umstandes erschwert.

Tabelle 5.17: Ionenladungen (q) und Wiberg-Bindungsordnung (WBI) des Li_2O_2 -Moleküls berechnet auf dem CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

Zustand	q_{Li}/e	q_{O}/e	WBI _{O-O}	WBI _{O-Li}	WBI _{Li-Li}
S ₀	0,95	-0,95	0,84	0,04	0,00
T ₁	0,96	-0,95	0,12	0,03	0,00
T ₃	0,96	-0,96	0,40	0,03	0,00
T ₄	0,95	-0,95	0,43	0,03	0,00

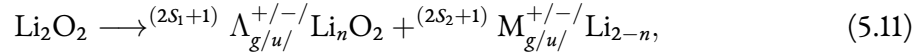
5.2.2 DISSOZIATION DES MOLEKULAREN MODELLSYSTEMS

Aus der Strukturanalyse wurden drei Reaktionspfade modelliert, welche symmetrischen Strukturen entlang der Reaktionskoordinaten entsprechen, und dazugehörige Energieberechnungen vorgenommen. Die festgestellte Symmetrie ist nicht nur relevant für die Analyse, sondern verbessert auch die Aktivraumstabilität und reduziert gleichzeitig die notwendige Rechenleistung. Die möglichen und betrachteten Dissoziationsreaktionen für Li_2O_2 sind:



Na_2O_2 besitzt eine identische Struktur, und die betrachteten Reaktionen sind analog zum Li_2O_2 -Molekül. Zusätzlich können die Produkte in unterschiedlichen elektronischen Zuständen aus der Reaktion hervorgehen. Somit kann beispielweise neben dem Triplett- O_2 auch Singulett- O_2 auftreten. Zu überlegen sind ebenfalls mögliche Anregungen in den metallischen Dimeren.

Im allgemeinen Fall lassen sich die Reaktionen 5.10 und 5.8 wie folgt schreiben.



wobei die Anzahl der Li-Atome in den Produkten $n \in \{0, 1\}$ ist. ${}^{(2S_1+1)}\Lambda_{g/u/}^{+/-/}$ und ${}^{(2S_2+1)}\text{M}_{g/u/}^{+/-/}$ sind die Terme der entsprechenden Elektronenzustände.

Zur Untersuchung der Dissoziation des Peroxid-Moleküls wurden die Potentialenergiekurven analog zu den Superoxid-Molekülen berechnet. Das Peroxid-System mit vier Atomen weist jedoch mehr Freiheitsgrade und Variationsparameter auf als das Superoxid-Molekül, welches nur aus drei Atomen besteht. Bei der Berechnung der PEC wurde die Anzahl der Parameter durch die Betrachtung symmetrischer Prozesse reduziert. So existieren für die drei Reaktionen 5.8, 5.9 und 5.10 je nach Symmetrie zwei (D_{2h}) oder drei (C_{2v}) Parameter, die entsprechend $(R_{\text{Li-Li}}, R_{\text{O-O}})$, $(R_{\text{Li-O}}, R_{\text{Li}_2\text{-O}}, R_{\text{O-O}})$ und $(R_{\text{Li-O}}, R_{\text{Li-Li}}, R_{\text{O-O}})$ sind. Die drei Dissoziationspfade verlaufen nach $R_{\text{Li-Li}} \rightarrow \infty$, $R_{\text{Li}_2\text{-O}} \rightarrow \infty$ und $R_{\text{Li-O}} \rightarrow \infty$, während andere Parameter eine endliche Variation im Vergleich zum Energieminimum erfahren.

Die einatomige Reaktion 5.8 von Li_2O_2 zu LiO_2 wurde als Erstes betrachtet. In den Abbildungen 5.34 und 5.35 sind die berechneten Dissoziationskurven auf dem SA-CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-V5Z-Theorieniveau dargestellt. Die PEC in Abbildung 5.34 wurde mit fixierten Parametern $R_{\text{Li-O}}$ und $R_{\text{O-O}}$ aus der Grundzustandsstruktur berechnet. Die $R_{\text{Li-O}}$ -Abstände im Li_2O_2 -Molekül nehmen eine Größe an, welche ungefähr dem Bindungsabstand im Lithium-Superoxid entspricht. Außerdem folgt aus dem vorherigen Kapitel, dass die Li-O-Bindungen nur wenig starr sind und eine kleine Änderung der Abstände nur geringfügige Energieänderungen bewirkt. Der größte Energiebeitrag bei Variation des Parameters $R_{\text{Li}_2\text{-O}}$ ergibt sich aus der Deformation der O-O-Bindung und muss zuerst durch lineare Interpolation berücksichtigt werden. Es lässt sich auch die Instabilität einiger Zustände in den Dissoziationskurven (Abbildung 5.34) erkennen, weil die Elektronenstrukturbeschreibung bei der stark deformierten O-O-Bindung aufgrund starker Änderung der CI-Zustände instabil ist.

Die Rechnungen auf dem CASSCF/CASPT2-Niveau liefern stabilere Zustände als eine reine SA-CASSCF-Rechnung (Anhang B.1-B.2). Diese Instabilitäten und Störungen aufgrund der Bindungsdeformation der OO-Bindung wurden auch schon in den Alkalimetall-Superoxiden beobachtet. Die PEC in Abbildung 5.35 berücksichtigt die Kontraktion der O-O-Bindung $R_{\text{O-O}}$,

nicht jedoch den Abstand zwischen dem Sauerstoff und dem zweitem Li-Atom. Referenzrechnungen ergaben nur eine geringe Änderung der Energie, wenn zusätzlich der $R_{\text{Li}-\text{O}}$ -Abstand interpoliert wurde. Die Zustände entlang des Dissoziationspfades mit interpoliertem $R_{\text{O}-\text{O}}$ sehen deutlich stabiler im Vergleich zur fixierten O-O-Bindung aus. Lediglich bei Berechnungen mit mehreren Zuständen treten für die hoch angeregten Zustände Instabilitäten auf (Anhang B.1-B.4), die aus dem Beitrag unterschiedlicher CI-Vektoren herrühren. In Tabelle B.3 ist zu sehen, dass die CI-Anregungen der Energieminima in der FC-Region diejenigen Anregungen enthalten, welche direkt den Elektronenkonfigurationen der Produkte LiO_2 und der Li-Atome nach der Dissoziation entsprechen. Die ersten beiden Kreuzungen des Grundzustands mit $1A_2$ - und $1B_2$ -Zuständen sind nichts anderes als der Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO ($2s$ Li-Orbitale) mit partiellem Ladungstransfer. So kann Li_2O_2 zu LiO_2 und einem nicht geladenem Li-Atom reagieren. Die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen an den Kreuzungspunkten sind mit zusätzlichen Wechselwirkungen bzw. der Dynamik des Systems verbunden, die zu Teilen bereits im vorherigen Kapitel diskutiert wurden. Die weitere Dissoziation des Lithium-Superoxids zum Sauerstoff-Molekül und Li-Atom wurde bereits im vorherigen Kapitel 5.1 detailliert betrachtet.

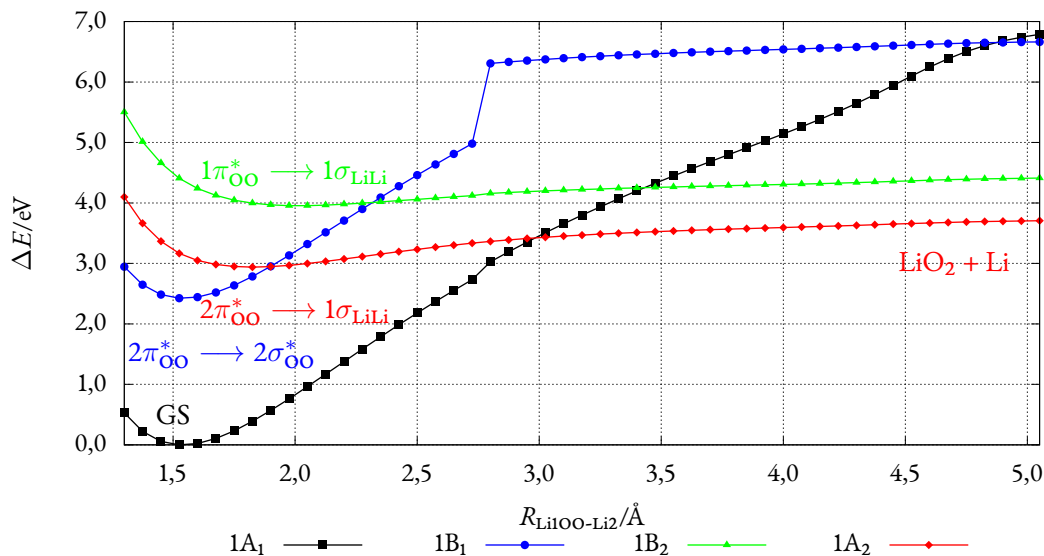


Abbildung 5.34: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ berechnet bei fixierten $R_{\text{O}-\text{O}} = 1,605 \text{ \AA}$ und $R_{\text{O}-\text{Li}_1} = 1,739 \text{ \AA}$ auf dem SA-CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Die Kurveninstabilität des $1B_1$ -Zustandes ist Folge der CI-Instabilität.

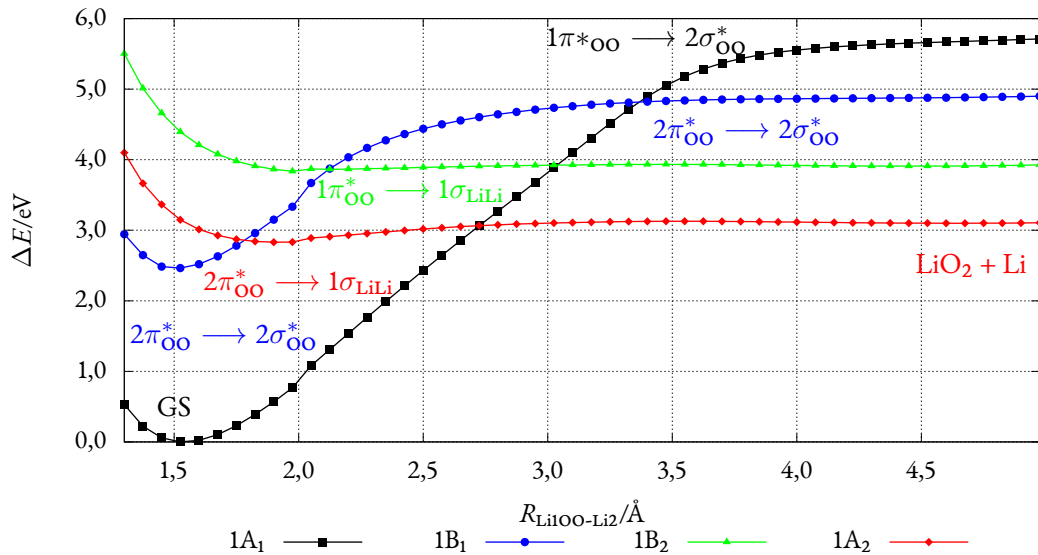


Abbildung 5.35: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ berechnet bei linear interpolierten $R_{\text{O-O}}$ und $R_{\text{O-Li}} = 1,739 \text{ \AA}$ auf dem SA-CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

Die Wahrscheinlichkeit eines unimolekularen Prozesses ist statistisch höher als die eines bimolekularen, aber es ist dennoch wichtig, die Energiebarriere auch für zweiatomige Reaktionen abzuschätzen. Der zweite Dissoziationsweg ist der Zerfall des Li_2O_2 -Moleküls zu einem O_2 -Fragment und zwei freien Li-Atomen. Die durchgeführten SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Rechnungen ergeben bereits auf diesem Niveau eine sehr hohe Dissoziationsenergie und auftretende Instabilitäten der Zustände bei nicht korrekter Elektronenkonfiguration in der CI-Vektoren. Die Modellierung der Systeme kann auch mit dem definierten Aktivraum für das Li_2O_2 -Molekül aus den gleichen Gründen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dennoch wäre die Reaktion mit einer zusätzlichen Energie für die Dissoziation des Li_2 -Dimers energetisch ungünstig. Auf diese Weise ist der Pfad von geringer Bedeutung für weitere Betrachtungen.

Der dritte Weg ist eine Dissoziation des Li_2O_2 -Moleküls zu zwei Dimeren, O_2 und Li_2 . Obwohl ein zweiatomiger Prozess stets weniger wahrscheinlich als ein einatomiger ist, stellt dieser Weg ein interessantes Modellsystem für die direkte Peroxiddissoziation unter Bildung einer metallischen Phase dar. In Abbildung 5.36 (B.5 Anhang) sind berechnete SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Dissoziationskurven dargestellt, die mindestens zwei Instabilitätspunkte entlang des Dissoziationspfades aufweisen. In diesen Kurven wurden die O-O- und Li-Li-Abstände wie für die optimierte Grundzustandsstruktur fixiert. Die zweite PEC wurde mit linear interpolierten O-O- und Li-Li-Abständen berechnet und zeigt eine deutlich niedrige Energie für die entstehenden

Produkte. Der Energiegewinn begründet sich sowohl aus der Relaxation der O-O-Bindung als auch aus der Bildungsenergie der Li₂-Dimers.

Obwohl eine ausreichend genaue Beschreibung aus den berechneten Dissoziationskurven nicht möglich ist, erlauben sie eine Abschätzung des Energiebereiches des Prozesses, besonders unter Berücksichtigung der Relaxation der Fragmente. Diese Betrachtung hilft zu verstehen, ob dieser Dissoziationspfad energetisch wahrscheinlich ist. Der qualitative Vergleich der Energien der unterschiedlichen Dissoziationspfade wurde mit Rechnungen einzelner relevanter Punkte der Dissoziationskurve auf einem höchstem theoretischem Niveau (CASPT2) überprüft, um die vermutete Tendenz zu bestätigen.

Natürlich sind die Instabilitäten der Rechnungen entlang des Dissoziationspfades, die zu vielen Unstetigkeiten führen, praktisch nicht entfernbar, weil das Problem nicht nur mit einer qualitativen Änderung der CI-Vektoren entlang des Reaktionspfades einhergeht, sondern auch mit dem Aktivraum, der als Unterräume besetzte und korrelierte Orbitale aller drei Systeme Li₂O₂, O₂ und Li₂ enthalten muss. Eine genauere Betrachtung des Aktivraums und Versuche, die gegebene Problematik zu verbessern, sind im Folgenden dargestellt.

Die PEC enthalten zwei Kreuzungspunkte des Grundzustands mit anderen Zuständen entlang des Reaktionspfades. Der erste Kreuzungspunkt entspricht dem elektronischen Übergang vom O₂²⁻-Ion zum Li₂²⁺. Die beiden tiefsten Zustände nach dem ersten Kreuzungspunkt bei $R_{\text{LiLi-OO}} > 1,0 \text{ \AA}$ beschreiben das partiell geladene System O₂⁻ + Li₂⁺, charakterisiert durch die einzelnen besetzten $1\pi_{\text{OO}}^*$ und $2\pi_{\text{OO}}^*$ antibindenden Orbitale des Sauerstoff-Moleküls, was auch aus der Symmetrie der Zustände B₂ und A₂ mit unterschiedlicher Spinmultiplizität ersichtlich ist. Der zweite Kreuzungspunkt bei $R_{\text{LiLi-OO}} = 2,75 \text{ \AA}$ korrespondiert zur Kreuzung mit denjenigen Zuständen, die dem Triplet $^3\Sigma_g^-$ - und den Singulett- $^1\Delta_g$ -Zuständen des Sauerstoff-Moleküls in den Reaktionsprodukten entsprechen. Die Zustände sind mit der irreduziblen Darstellung 3B_1 entsprechen der Erzeugung des Triplet-Sauerstoff-Moleküls ($^3\Sigma_g^-$) und 1B_1 der Erzeugung des Singulett-Sauerstoff-Moleküls ($^1\Delta_g$). Der Zustand 1A_1 enthält die Energie des O₂-Moleküls im $^3\Sigma_g^-$ Zustand und außerdem des Li₂-Dimers im angeregten Zustand, welche jedoch aufgrund der fehlenden Korrelation nicht korrekt beschrieben werden.

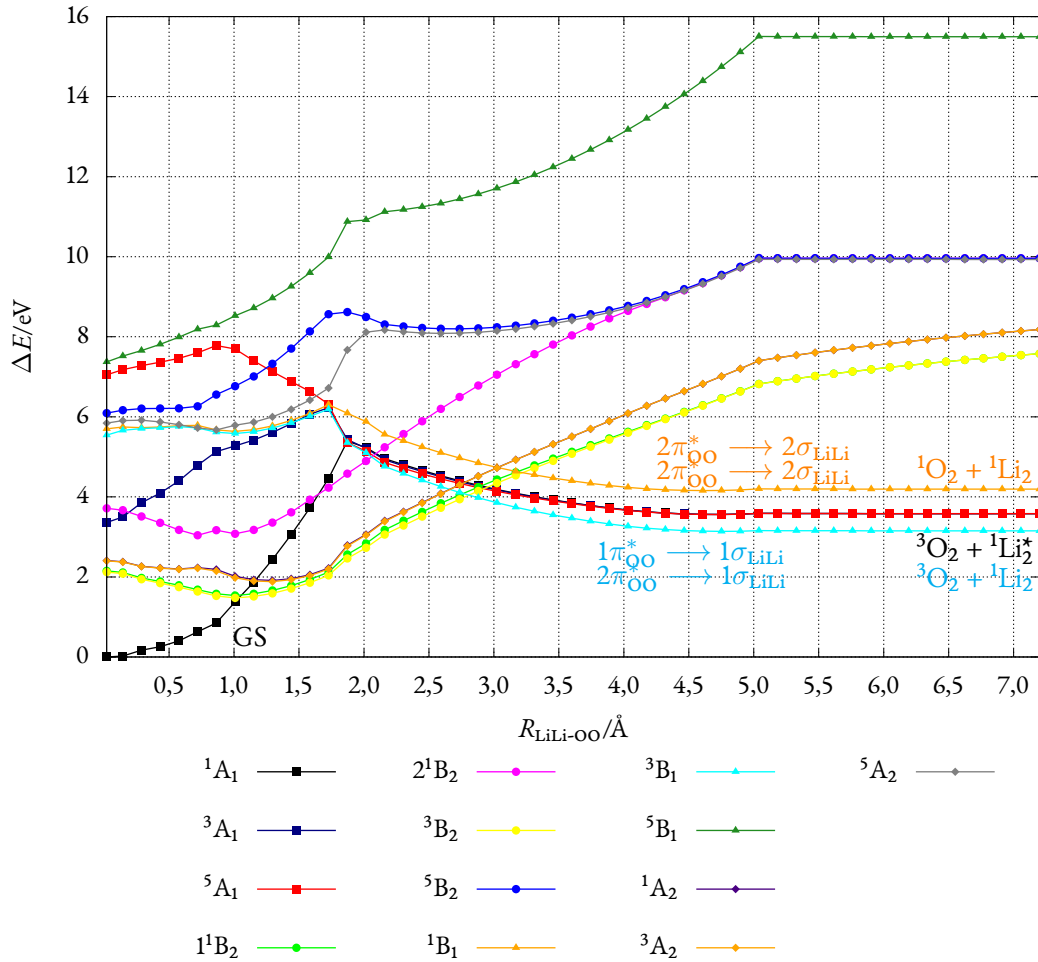


Abbildung 5.36: Dissoziationskurven der symmetrischen Dissoziation von Li_2O_2 zu O_2 - und Li_2 -Fragmenten bei linear interpolierten O-O- und Li-Li-Abständen berechnet auf dem SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

Die Vergrößerung des Aktivraums zu 14 und 16 Orbitalen gewährt keine Stabilisierung der Elektronenzustände während der Dissoziation. Die Abbildungen des Aktivraums mit 16 Orbitalen auf unterschiedlichen Punkten entlang des linear interpolierten Reaktionspfads $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Li}_2 + \text{O}_2$ (Tabellen 4.4 und B.5-B.7 im Anhang) zeigen, dass es qualitativ unterschiedliche Orbitale im Aktivraum während der Reaktion gibt. Das bedeutet für die verschiedene chemische Natur der Produkte und das Peroxid-Molekül, dass sie unterschiedliche Orbitale für eine korrekte Beschreibung der Elektronenkorrelation benötigen. Innerhalb des Aktivraums ändern sich die drei und vier bindenden π_{OO} - und antibindenden π_{OO}^* -Orbitale qualitativ und energetisch stark. Außerdem zeigt sich ein Einfluss der Lithium-Orbitale in der Elektronenstruktur. Diese Problematik des Aktivraums begründet sich auch durch fehlende Korrelationsorbitale des Lithiums.

Weiter wurden die Moleküle O_2 und Li_2 getrennt berechnet. Die Aktivräume der Moleküle O_2 und Li_2 entsprechen den Orbitalen σ , σ^* , π , π^* (usw.) eines zweiatomiges Moleküls. Die Li-Korrelationsorbitale des Li_2O_2 -Moleküls sind teilweise gemischt mit Rydbergorbitalen vom O_2 -Molekül oder liegen außerhalb des Li_2O_2 Aktivraumes und sind folglich an der Bildung des Li_2 -Dimers fast nicht beteiligt. Eine Reduktion des Aktivraums der Peroxid-Struktur bis (14,19) und (12,19), was den Ausschluss aller höheren Rydberg-Orbitale bedeutet, führt zu Instabilitäten der CASSCF-Rechnungen entlang des Reaktionspfades. Umgekehrt treten für die Reaktion $Li_2O_2 \longrightarrow LiO_2 + Li$ mit linear interpolierten Parametern keine Effekte auf, die mit der Instabilität des Aktivraums verbunden sind. Die un stetigen Punkte höherer Zustände stammen aus unterschiedlichen CI-Vektoren und können in einigen Fällen durch Variation der Rechenparameter stabilisiert werden. Die unterschiedlichen Rechnungsvarianten der PEC sind in Anhang B dokumentiert.

Na_2O_2 weist eine qualitativ gleichwertige Elektronenstruktur zu Li_2O_2 auf, und die Rechnungen der unterschiedlichen Dissoziationsreaktionen stoßen auf die gleichen Probleme der Stabilität des Aktivraums. Die PEC wurden nur für die Bildungsreaktionen der Superoxide mit dem kleinen Aktivraum (14,12) berechnet:



Diese Potentialenergiekurven sind in den Abbildungen 5.37 und 5.38 gezeigt. Die Kurven, die mit fixierten Strukturparametern berechnet wurden, demonstrieren eine bessere Stabilität als im Fall des Li_2O_2 -Moleküls. Jedoch ergeben sich hohe Energiewerte der Produkte aufgrund der stark gestreckten O-O-Bindung. Die zusätzliche Deformation der O-Na-Bindung in dem fixierten Superoxid-Fragment nach der Dissoziation bringt nur eine sehr geringe Änderung der Energie (10^{-2} eV) mit sich wie im Fall des Li_2O_2 -Moleküls. Bei den PEC, welche mittels linearer Interpolierung erzeugt wurden, ergeben sich niedrige Energiewerte für die Zustände der Produkte. Diese Werte entsprechen der Dissoziationsenergie. Die angeregten Zustände der Produkte beschreiben die Anregungen des NaO_2 -Moleküls analog den entsprechenden angeregten Zuständen des LiO_2 -Moleküls bei der Dissoziation des Li_2O_2 -Moleküls.

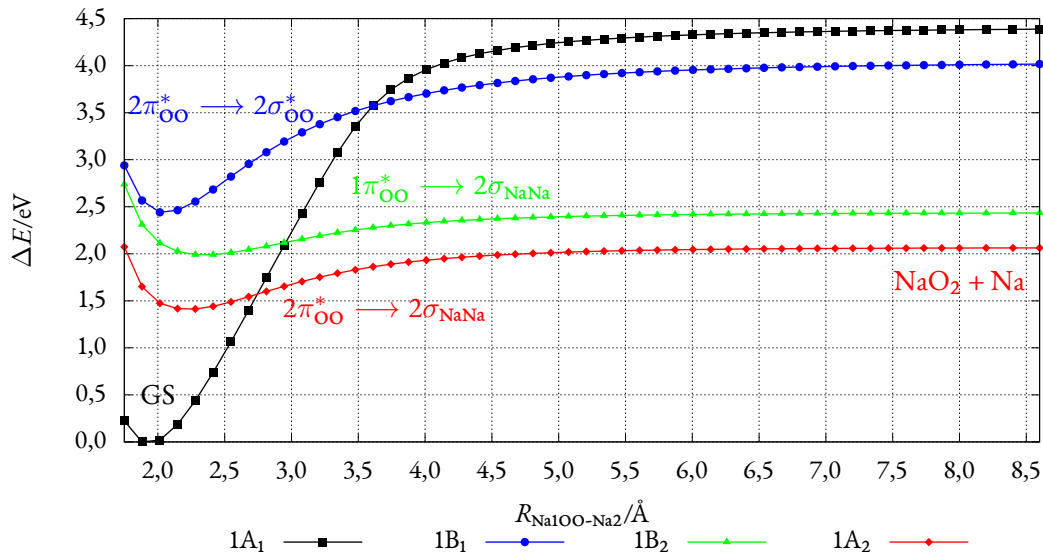


Abbildung 5.37: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2 + \text{Na}$ bei fixierten $R_{\text{O-O}} = 1,614 \text{ \AA}$ und $R_{\text{O-Na1}} = 2,102 \text{ \AA}$ berechnet auf dem SA-CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

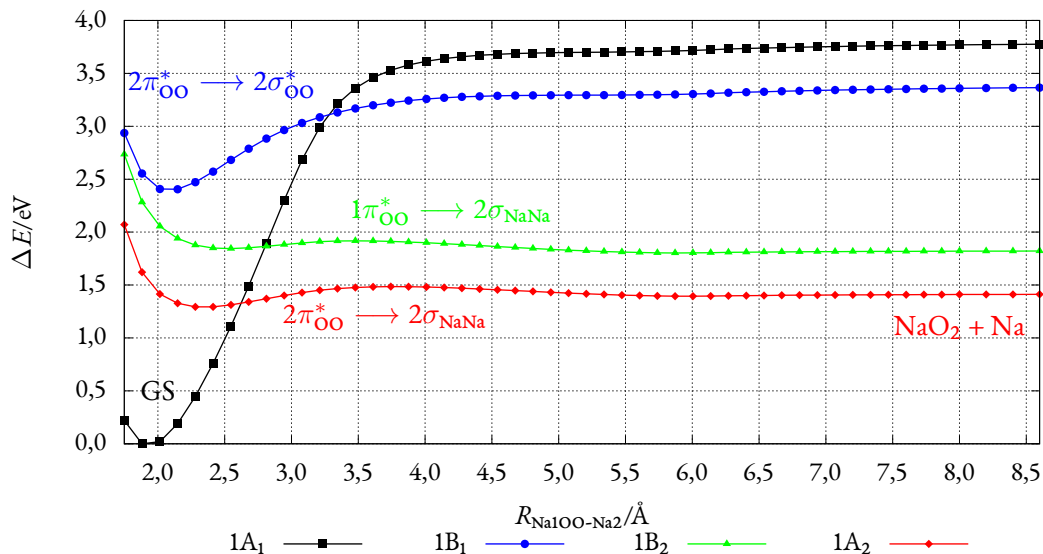


Abbildung 5.38: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2 + \text{Na}$ bei linear interpolierten $R_{\text{O-O}}$ berechnet auf dem SA-CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

Die berechneten Werte für die Reaktion $\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2 + \text{Na}$ stimmen gut mit theoretischen Literaturwerten überein, obwohl dort die Dissoziation mit einem Na-Cluster bestehend aus mehreren Atomen betrachtet wurde. Aus dieser Situation sollte ein zusätzlicher Energiebeitrag durch die metallische Na-Na-Bindung folgen. Für die Reaktion $\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Na}_2$ unter Formation des freien Sauerstoffs ist die ermittelte Dissoziationsenergie näher dem Wert, welcher

für die Bildung des angeregten Singulett-Sauerstoffs $^1\text{O}_2$ benötigt wird, als dem der für die Bildung des Triplett-Sauerstoffs $^3\text{O}_2$ nötig ist (Tab. B.4). Dies legt eine ähnliche Tendenz offen, wie schon im Vergleich von berechneten und experimentellen Werten der Superoxide.

Tabelle 5.18: Die Dissoziationsenergien E_D für unterschiedliche Dissoziationswege der Li_2O_2 und Na_2O_2 -Moleküle, erhalten aus Single-Point-Rechnungen.

Reaktion	Methode	E_D/eV
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow ^3\text{O}_2 + \text{Li}_2$	CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	5,23
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow ^3\text{O}_2 + \text{Li}_2$	CASSCF(14,16)/CASPT2/cc-pVTZ	4,53
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$	CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	6,55 (3,11*)
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$	CASSCF(14,16)/CASPT2/cc-pVTZ	3,82
$\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2 + \text{Na}$	CASSCF(14/12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	1,82 (1,41*)
$\text{Na}_n\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_{(n-1)}\text{O}_2 + \text{Na}$	Lit. DFT ⁹⁴	1,71
$\text{Na}_n\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Na}_n$	Lit. DFT ⁹⁴	4,27

* – Der Wert wurde der PEC berechnet auf SA-CASSCF/CASPT2-Theorieniveau entnommen.

Die Dissoziationsenergien wurden für alle drei Reaktionspfade auch mittels Single-Point-Rechnungen für das System Li_2O_2 mit dem gesamten Aktivraum und einzelnen Elektronenzuständen abgeschätzt. Die Werte dazu sind in Tabelle 5.18 gegeben. Diese Werte wurden für das gesamte System mit einzelnen Zuständen der Produkte und Peroxide berechnet, unter der Annahme, dass der charakterisierende Parameter der Dissoziation $R_D \rightarrow \infty$ ist. Andere Parameter entsprechen dem Energieminimum im Punkt der entsprechenden Struktur. Die energetischen Unterschiede zwischen den zwei betrachteten Punkten (Peroxid und vollständig dissoziiertes System) liefern dann die Dissoziationsenergie E_D . In der Tabelle 5.18 sind ebenso die Werte aus den PEC mit linear interpolierten $R_{\text{O-O}}$ (Abbildungen 5.35 und 5.38) in Klammern angegeben, die mit SA-Rechnungen und mehreren Zuständen berechnet wurden und eine höhere Aktivraumstabilität aufweisen. Der große Unterschied zwischen den Werten für die Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ ist mit der Destabilisierung des Aktivraums in der Rechnung der einzelnen Zustände ohne Zustandsmittelung verbunden. Die Werte aus der PEC werden in jedem Fall als zuverlässigere Werte eingeschätzt.

Der Aktivraum wurde in den Rechnungen variiert, um Referenzwerte zu bestimmen. Aufgrund des höheren Rechenaufwandes bei Berücksichtigung der dynamischen Korrelation wurde der Basissatz auf cc-pVTZ beim Aktivraum mit 16 Orbitalen reduziert. Die Referenzwerte für Aktivräume mit 12 und 16 Orbitalen und den entsprechenden aug-cc-pV5Z- und cc-pVTZ-Basisätzen für die Reaktionen $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Li}_2$ und $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ zeigen eine Abwei-

chung von ca. 0,7 eV. Einige durch Single-Point-Rechnungen ermittelte Dissoziationsenergien unterscheiden sich wesentlich von den Dissoziationsenergien (Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$), welche aus den Dissoziationskurven gewonnen wurden. Der Grund dafür liegt im verwendeten Aktivraum der CASSCF-Rechnungen. Für große Aktivräume bei der Berechnung der PEC und unter der Annahme, dass eine vergleichbare Optimierung der Elektronenzustände gleichzeitig vorliegt, resultieren die genauesten und am besten untereinander vergleichbaren Energien. Im Fall der Single-Point-Rechnungen wurden einzelne CASSCF-Zustände für Peroxide und Produkte verwendet bzw. der Aktivraum wurde unterschiedlich für jeden Zustand optimiert. Die Dissoziationsenergien aus den berechneten Potentialenergiekurven sind zuverlässiger, weil sie durch gemittelte Zustände bei kontinuierlicher Änderung der Orbitale im Aktivraum berechnet wurden.

Die Tabelle B.4 enthält weitere Energiewerte für die Reaktionen $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Li}_2$ und $\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Na}_2$, die aus getrennt berechneten Peroxid-Molekülen und Produkten unterschiedlicher Elektronenzustände mit separierten Aktivräumen berechnet wurden. Die Aktivräume der Systeme unterscheiden sich voneinander, aber die erhaltenen Energiewerte ermöglichen es, die Anordnung der Anregungen der Produkte abzuschätzen. Außerdem stimmt der Wert für $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Li}_2$ gut mit dem entsprechenden Referenzwert für die Dissoziationsenergie aus Tabelle 5.18 bei gewähltem Aktivraum (14,16) und dem Basissatz cc-pVTZ für das ganze System überein, obwohl die Werte nicht als zuverlässige betrachtet werden können und nur als Abschätzung der energetischen Reihenfolge mit unterschiedlichen Elektronenzuständen dienen können.

Die Ergebnisse der Dissoziationsuntersuchung von Li_2O_2 - und Na_2O_2 -Systemen liefern einen Einblick in der Dissoziation der kleinen, aber komplizierten Modellsystemen. Die Berechnung der Dissoziationsenergie der Peroxid-Moleküle deuten darauf hin, dass die am stärksten energetisch bevorzugte Reaktion die Bildung der Superoxide LiO_2 und NaO_2 als Zwischenprodukte darstellt. Außerdem zeigt die qualitative Analyse der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Li}_2 + \text{O}_2$ auch die Möglichkeit der Bildung des $^1\Delta_g$ -Singulett-Sauerstoff-Moleküls auf. Der Mechanismus dieser Reaktion schließt zudem zwei konsistente elektronische Übergänge wie im Falle des Superoxid-Zwischenproduktes ein.

5.3 DFT-BERECHNUNGEN DER MOLEKÜLE UND OBERFLÄCHEN

5.3.1 VERGLEICH DER METHODEN AM MOLEKULAREN MODELLSYSTEM

Für die Berechnung von ausgedehnten Systemen sind die Multireferenz-Methoden nicht anwendbar und es muss auf die Dichtefunktionaltheorie zurückgegriffen werden. Diese beiden Methoden sind grundverschieden, wie eingangs erläutert, deshalb ist es wichtig, zu wissen, wie sich die Strukturen sowie die Energie der Reaktionen bei beiden Methoden unterscheiden und wie relevant DFT-Rechnungen damit für das System sind. Als Testsysteme wurden die molekularen Modellsysteme NaO_2 und LiO_2 ausgewählt, weil für sie die genauesten Ergebnisse aus den vorherigen wellenfunktionsbasierten Rechnungen erhalten wurden. Die Berechnungen der Molekülstrukturen und der Dissoziationsenergie wurde mit dem cc-pV5Z-Basisatz für die Reaktionen 5.13 und 5.14 und unterschiedlichen Dichtefunktionalen durchgeführt.



Die genauen Daten der Berechnungen der Dissoziationsenergien mit den unterschiedlichen Methoden und dem cc-pV5Z Basissatz sind in Tabelle 5.20 gegeben. Die Energien der Single-Point-PBE/PW(PAWP)-Rechnungen sind die Energiewerte für die Dissoziation mit dem Sauerstoff im Triplett-Zustand ${}^3E_D^{\text{PBE/PW(PAWP)}}(\text{LiO}_2) = 2,62 \text{ eV}$ und ${}^3E_D^{\text{PBE/PW(PAWP)}}(\text{NaO}_2) = 1,57 \text{ eV}$ und etwas höher, als in CASSCF(13,12)/CASPT2-Rechnungen (E_D^{MR}) ermittelt wurde (siehe Tabelle 5.14).

Tabelle 5.19: Berechnete Molekularstrukturen der Superoxide auf dem DFT/cc-pV5Z- bzw. DFT/PW(PAW-P)-Theorieniveau.

E_{XC}	LiO_2			NaO_2		
	$R_{\text{O-O}}/\text{\AA}$	$R_{\text{O-Li}}/\text{\AA}$	θ°	$R_{\text{O-O}}/\text{\AA}$	$R_{\text{O-Na}}/\text{\AA}$	θ°
PBE	1,356	1,760	45,3	1,361	2,147	37,0
B3LYP	1,343	1,747	45,2	1,347	2,132	36,8
PBE/(PAW-P)	1,363	1,780	45,0	1,367	2,182	36,5
CASSCF/CASPT2	1,353	1,766	45,1	1,352	2,165	36,4

Rechnungen mit dem LDA-Funktional wurden mit auf CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z-

Theorieniveau optimierten Strukturen durchgeführt; für alle anderen Funktionale wurden die die Strukturen der Moleküle zusätzlich auf dem entsprechenden DFT-Niveau optimiert. Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 5.19 gegeben. Die PBE-Funktionale lieferten hier vergleichbare Ergebnisse zu den Multireferenz-Rechnungen bei akzeptabler Rechenzeit.

Die Dissoziation zum Singulett-Zustand von O₂ zeigte in allen Fällen der DFT-Berechnungen zu hohe Energiewerte (Tabelle C.1), was eine Folge der wahrscheinlich fehlerhaften Elektronenkonfigurationen der Zustände darstellt. Diese hängen mit den konstruierten KS-Orbitalen zusammen. Die Verwendung des PBE-Funktional in Kombination mit ebenen Wellen (PW) und PAW-Pseudopotentialen ergibt eine gute Übereinstimmung der Strukturdaten und Dissoziationsenergien mit den Rechnungen auf CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z-Theorieniveau mit atomarem Basissatz. Berechnungen mit dem B3LYP-Funktional ergeben ebenso Strukturparameter und Dissoziationsenergien mit guter Übereinstimmung zu den CASPT2-Rechnungen, jedoch ist hier die Rechenzeit deutlich höher. Die Energiewerte der Dissoziation zum Triplett-Sauerstoff sind in PBE/PW(PAW-P)-Rechnungen um etwa 0,4 eV für LiO₂ und 0,3 eV für NaO₂ größer als bei CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z-Rechnungen. Für die Berechnung der ausgedehnten Systeme mit metallischer Alkalimetall-Oberfläche wurde aufgrund der Rechenzeit, Rechenstabilität und Genauigkeit der Ergebnisse die PBE/PW(PAW-P)-Methode ausgewählt.

Tabelle 5.20: Berechnete Dissoziationsenergien der molekularen Superoxide zum Triplett-Sauerstoff und Metallatom auf dem CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z (MR) und DFT/cc-pV5Z- beziehungsweise DFT/PW(PAW-P)-Theorieniveau (in eV).

Molekül	${}^3 E_D^{\text{MR}}$	${}^3 E_D^{\text{LDA}}$	${}^3 E_D^{\text{PBE}}$	${}^3 E_D^{\text{B3LYP}}$	${}^3 E_D^{\text{PBE/PW}}$
LiO ₂	2,24	2,81	2,47	2,54	2,62
NaO ₂	1,26	1,66	1,38	1,41	1,57

Zum Vergleich der Beschreibung der Elektronenstruktur wurde die Bandenergie der unbeschränkten DFT-Rechnung und der GW-Methode in der RPA-Näherung sowie der CASSCF(13, 12)/cc-pV5Z-Rechnung verglichen. In den Abbildungen 5.39 und 5.40 sind alle Bandenergien angegeben. Es ist zu erkennen, dass die Energiewerte für die DFT- und GW-Methode bis hin zur HOMO-LUMO-Region in der Größenordnung vergleichbar mit den natürlichen Orbitalenergien aus der CASSCF-Rechnung sind. Bei den Energiewerten der höheren Niveaus stimmen weder die DFT-Werte noch GW-Werte mit den CASSCF-Werten überein. Dieses Verhalten ist vermutlich mit dem Ladungstransfer bei den Anregungen verbunden und erklärt, warum DFT-basierte

Methoden keine genauen Werte für angeregte Systemzustände liefern können. Gleichzeitig können die DFT/PBE-Rechnungen jedoch mit wenig Bedenken für die Strukturmodellierung und die Berechnung der Energien in den Grundzuständen des Systems verwendet werden und einen qualitativen Einblick in die chemischen Prozesse geben. Auf diese Ergebnisse berufend, wurde die DFT/PBE/PW-Methode für die Berechnung der periodischen ausgedehnten Systeme und die anschließende Modellierung der Reaktion des Sauerstoff-Moleküls mit den metallischen Alkali-Oberflächen ausgewählt.

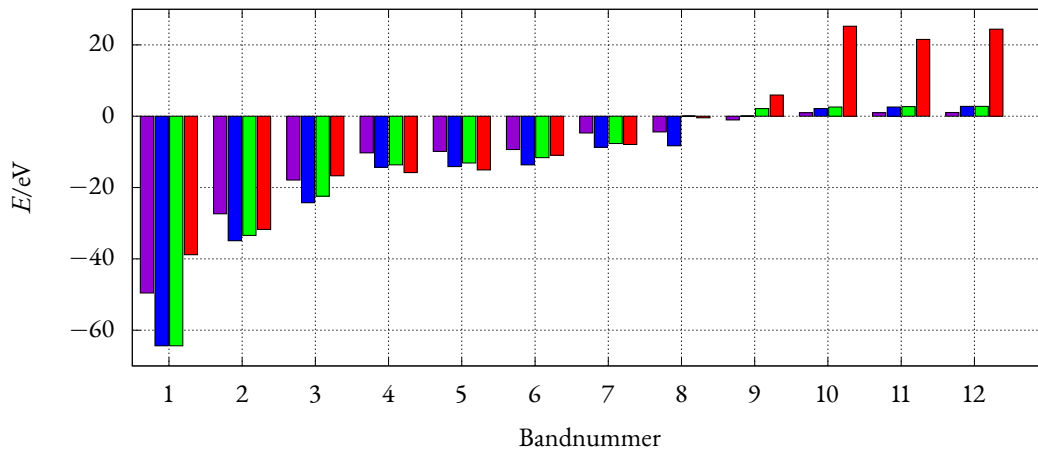


Abbildung 5.39: Berechnete Bandenergien mit den Methoden PBE/PW (PAWP) (violett) und RPA-GW/PW (PAWP) (blau und grün für unterschiedliche Spinorientierung) sowie berechneten Orbitalenergien (rot) mit der Methode CASSCF(13,12)/cc-pV5Z des molekularen LiO₂.

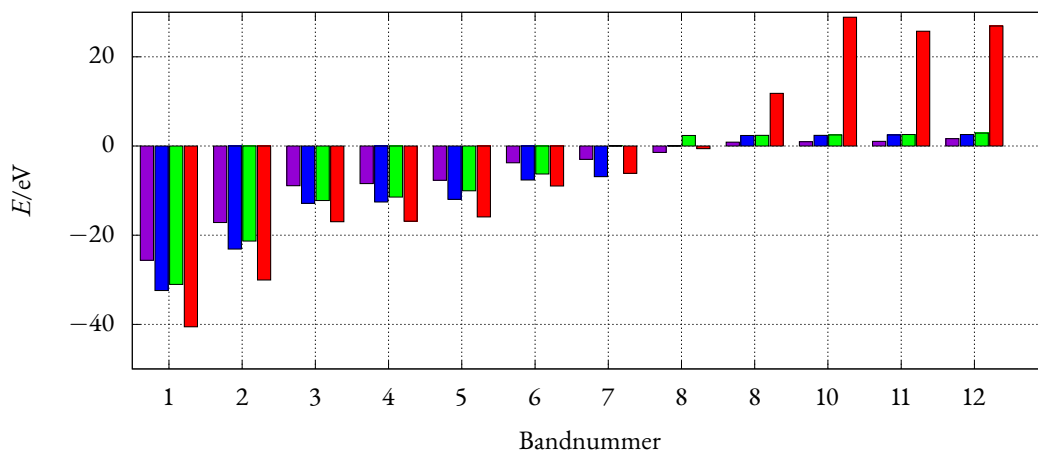


Abbildung 5.40: Berechnete Bandenergien mit den Methoden PBE/PW (PAWP) (violett) und RPA-GW/PW (PAWP) (blau und grün für unterschiedliche Spinorientierung) sowie berechneten Orbitalenergien (rot) mit der Methode CASSCF(13,12)/cc-pV5Z des molekularen NaO₂.

Zusammenfassend wurde beim Methodenvergleich festgestellt, dass die geometrische Struktur und die Reaktionsenergie der $\text{LiO}_2/\text{NaO}_2$ -Moleküle zum Triplett-Sauerstoff-Molekül und Alkalimetall-Atom (Grundzustandspfad) qualitativ vergleichbar für die DFT- und Post-Hartree-Fock-Methoden sind. Berechnete Elektronenstrukturen, welche höhere Zustände enthalten und für die Beschreibung der entsprechenden Korrelation wichtig sind, sind unter Verwendung der DFT fehlerhaft. Dies muss für die weiteren Berechnungen der ausgedehnten Systeme berücksichtigt werden. Als passende Methode wurde die DFT/PBE mit dem PW-Basissatz und dem PAW-Potential für alle weiteren Berechnungen ausgewählt.

5.3.2 DIE WECHSELWIRKUNG VON O_2 MIT METALLISCHEN OBERFLÄCHEN

In diesem Schritt der Modellierung wurde die metallische Phase des Alkalimetalls eingeführt. Die metallische Phase wird als Grenzfall des ausgedehnten metallischen Systems in der Reihe M , M_2 und M -Oberflächen der Metall-Sauerstoff Reaktionen betrachtet. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit den kleineren genau beschriebenen Modellsystemen auf molekularem Niveau verglichen. In diesem Kapitel werden die Reaktionen des Sauerstoff-Moleküls mit Alkalimetall-Oberflächen modelliert und die entsprechenden Reaktionsstrukturen und -energien berechnet. Der Weg der direkten Reaktion wurde statt der Dissoziation betrachtet, weil die Strukturen der Reaktionsprodukte unbekannt sind und gefunden werden sollten. Die Energien der Reaktion und der Dissoziation haben den gleichen absoluten Wert. Die Untersuchung beschränkt sich auf die Fragestellung nach dem Einfluss der metallischen Phase auf die Reaktionsenergien. Dabei werden die Strukturen nur ausschnittsweise und qualitativ betrachtet.

Für die Oberflächenrechnungen mit der Natrium-Oberfläche wurde eine experimentell relevante Natrium-Oberflächenstruktur¹⁰ betrachtet, welche in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Over unseres Instituts als stabil charakterisiert wurde. Die $\text{Na}(110)$ -Oberflächenstruktur ist in Abbildung 5.41 gezeigt. Theoretische Untersuchungen mittels DFT weisen auf eine höhere Stabilität der (100) -Oberfläche für Li hin⁹⁵, aber aus Gründen der Vergleichbarkeit der ausgedehnten Strukturen wurde die $\text{Li}(110)$ -Oberfläche für die Berechnungen ausgewählt. Die experimentell relevante Na-Oberfläche besitzt eine (110) -Ebene¹⁰, wobei bei genauerer Betrachtung eine Oberflächenrekonstruktion mit hexagonaler Struktur vorliegt, welche eher der (111) -Oberfläche ähnelt. Damit wurden die meisten Rechnungen der Reaktion des Sauerstoff-Moleküls mit (110) -

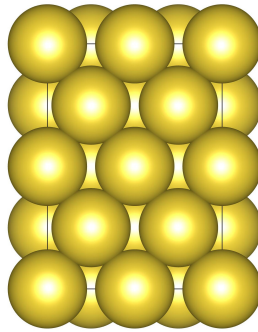


Abbildung 5.41: Relaxierte Oberflächenstruktur der Na(110)-Oberfläche auf dem PBE/PW(PAWP)-Theorieniveau. Die Struktur der Li(110)-Oberfläche ist qualitativ identisch.

Oberflächen und nur wenige Testrechnungen mit einer Na(111)-Oberfläche durchgeführt. Die Strukturparameter der metallischen Zellen nach der Optimierung sind in der Tabelle C.2 gezeigt. Die ersten zwei Atomlagen der insgesamt vier Atomlagen der Lithium- und Natrium-Oberflächen wurden optimiert. Über den Oberflächen befindet sich ein Vakuumbereich von 14 Å. LDA- und PBE-Funktionale führten zu qualitativ ähnlichen Oberflächenstrukturen.

Zur Untersuchung der Adsorption beziehungsweise Reaktion von einem Sauerstoff-Molekül mit der optimierten metallischen Oberfläche wurde ein Sauerstoff-Molekül in den Vakuumbereich direkt über der Oberfläche eingebracht und das gesamte System im Anschluss optimiert. Um die günstigste Adsorptionsposition des O₂-Moleküls zu finden, wurden verschiedene O₂-Orientierungen sowohl in einem bestimmtem Abstand zur Oberfläche als auch nahe bereits gefundenen Minimumstrukturen als Startstrukturen der Optimierung gewählt. Aus der Symmetrie der Oberflächen sind dabei prinzipiell zwei Orientierungen des Sauerstoff-Moleküls möglich: 1) Parallel zur Oberfläche und 2) senkrecht zur Oberfläche. Im ersten Fall liegt die O-O-Bindung in der xy -Ebene der Oberfläche (ab in der Bezeichnung der Kristallbasis), im zweiten entlang der z -Achse und folglich senkrecht zu ihr. Die x - und y -Richtungen (a und b in der Bezeichnung der Kristallbasis) in der Superzelle sind für die Oberflächen nicht äquivalent, deshalb muss die Orientierung auch für die gegebenen Startstrukturen berücksichtigt werden. Um optimale Strukturen zu finden, wurden die Atompositionen der unterschiedlichen Startstrukturen in der Superzelle mit der CG-Methode optimiert. Die zwei untersten Atomlagen der Oberfläche in den Superzellen wurden fixiert, die Position der O-Atome und der beiden oberen Oberflächenlagen nahe des Sauerstoff-Moleküls relaxiert.

In der Abbildung 5.42 ist die optimierte Struktur für die Li(110)-Oberfläche in Wechselwir-

kung mit dem O_2 -Molekül gezeigt. Dabei liegt die O-O-Bindung in der Oberflächenebene. Erkennbar ist sofort, dass das O_2 -Molekül leicht in die Oberfläche gezogen wurde. Eine ähnliche Situation ergibt sich für die Wechselwirkung des O_2 -Moleküls mit der Na(110)-Oberfläche (Abbildung 5.43), wobei hier die Oberflächenrekonstruktion kleiner ausfällt. Als Folge des größeren Natrium-Atomradius ist der Freiraum zwischen den Atomen der (110)-Oberfläche ausreichend groß, um eine vollständige Interkalation des Sauerstoff-Moleküls in die Na-Oberfläche zu ermöglichen. Die Li-Atome weisen einen kleineren Radius auf und die Oberflächenrekonstruktion ist wesentlich stärker im Vergleich zur Natriumbohrfläche, zwei Li-Atome nahe der O-O-Bindung verlassen partiell um ca. $1,5 \text{ \AA}$ die Oberflächenebene. Die Interkalation des Sauerstoff-Moleküls passiert in allen Fällen barrierefrei ohne ein vorhergehendes van-der-Waals-Minimum zu durchlaufen, wie dies für Systeme in vorherigen Rechnungen für die molekularen Modellsysteme gefunden wurde⁹⁶. Bei Verwendung von Dispersionskorrekturen ergibt sich kein Unterschied zu den PBE-optimierten Systemen und die Optimierung führt zu qualitativ gleichen Strukturen.

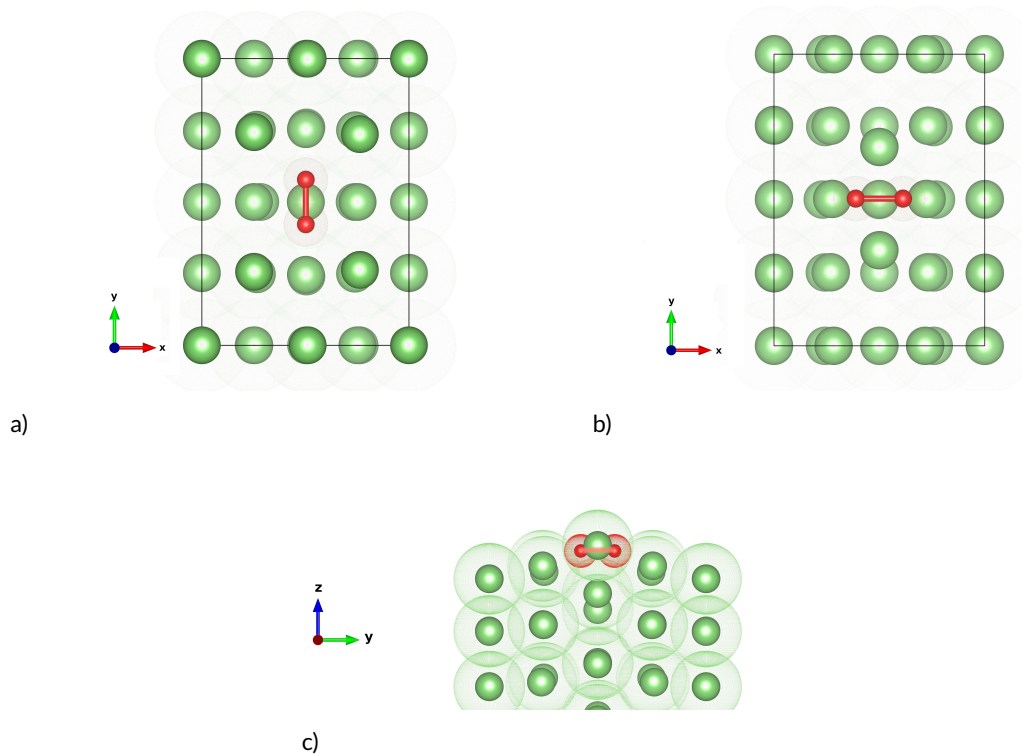


Abbildung 5.42: Li(110)-Oberflächenstrukturen mit dem adsorbierten O_2 -Molekül nach der Optimierung. Die O-O-Bindung ist parallel zur Oberfläche angeordnet: a) entlang der y -Achse und b) entlang der x -Achse, Ansicht aus der z -Richtung, c) entlang der y -Achse, Ansicht aus der x -Richtung (Lithium – grün, Sauerstoff – rot).

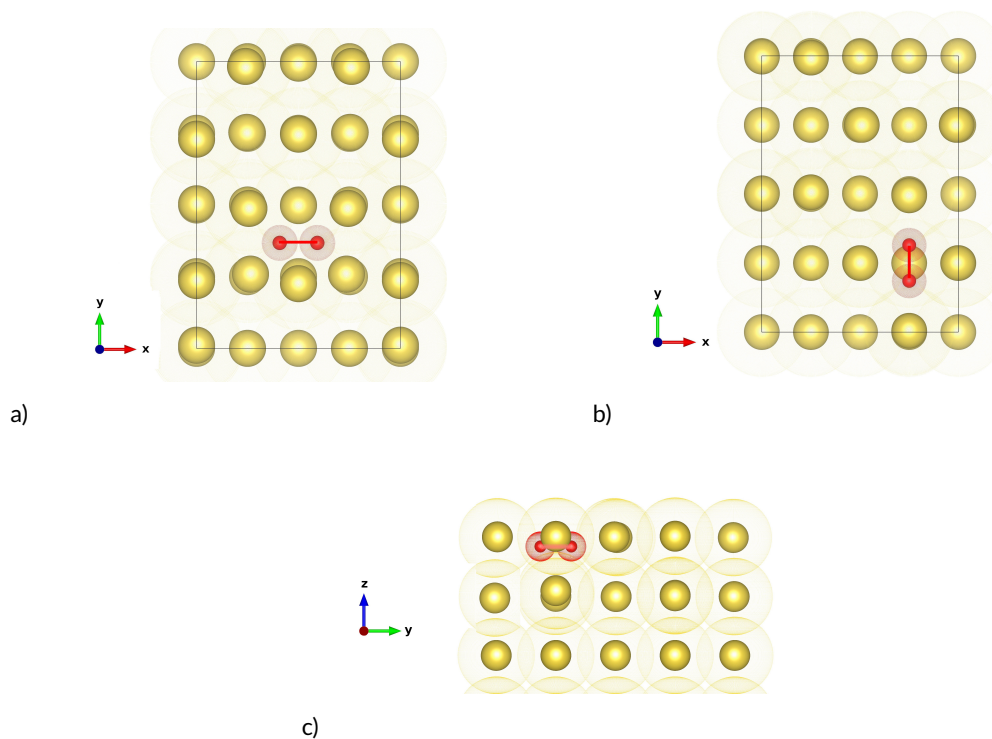


Abbildung 5.43: Na(110)-Oberflächenstrukturen mit dem adsorbierten O₂-Molekül nach der Optimierung. Die O-O-Bindung ist parallel zur Oberfläche angeordnet: a) Entlang der x -Achse und b) entlang der y -Achse, Ansicht aus der z -Richtung, c) entlang der y -Achse, Ansicht aus der x -Richtung (Natrium – gelb, Sauerstoff – rot).

Eine weitere wichtige Besonderheit ist, dass während der Reaktionen die O-O-Bindung nicht gebrochen wird; ihre Stabilität ist ein Zeichen der Superoxid- bzw. Peroxidbildung. Eine Rotation zwischen den x - und y -orientierten Positionen des Sauerstoff-Ions kann nicht stattfinden. Berechnungen lieferten hier keine neuen oder relevanten Strukturen aufgrund der Dissoziation der O-O-Bindung wegen einer zu hohen Spannung in den Oberflächenstrukturen.

Die Orientierung des O₂-Moleküls senkrecht zur Oberfläche (entlang der z -Achse oder c in der Kristallbasis) führt auch zur Interkalation bei der Na(110)-Oberflächenstruktur (Abbildung 5.44). Für die Li(110)-Oberfläche ist diese Orientierung ungünstig, und die Optimierungsversuche resultieren in derartig gespannten Strukturen, dass die O – O-Bindung instabil wird und zu dissoziieren beginnt. Wegen des kleinen Radius des Lithiums wäre eine zu starke Rekonstruktion im Modellsystem notwendig; somit konnte kein lokales Minimum gefunden werden. Die senkrechte Orientierung des Sauerstoff-Moleküls auf der Li(110)-Oberfläche führt zu keinem relevantem Reaktionsweg, der eine Erhaltung der O-O-Bindung garantieren könnte.

In experimentellen Messungen wurde die hexagonale Rekonstruktion der (110)-Oberfläche beobachtet¹⁰. Die in y -Richtung deformierte Zelle wurde erstellt, um die Reaktion dieser Oberflä-

che mit O_2 zu betrachten. Die optimierten Strukturen sind in Abbildung 5.45 gezeigt. Als Folge der gestreckten b -Gitterkonstante wurde die Position des Sauerstoff-Moleküls in der yz -Ebene erhalten. Die Restspannung im Modellsystem kann nicht vollständig reduziert werden, und somit konnte die Strukturoptimierung nicht zu vollständiger Konvergenz gebracht werden. Andere Versuche der Zellendeformation mit einer Änderung der a und b Gitterkonstanten demonstrieren keine qualitativ neuen Ergebnisse.

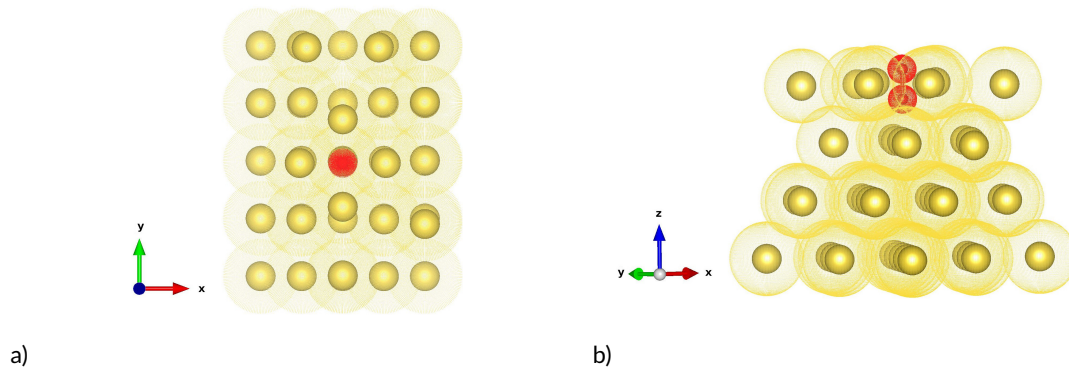


Abbildung 5.44: Na(110)-Oberflächenstruktur mit dem adsorbierten O_2 -Molekül nach der Optimierung. Die O-O-Bindung ist senkrecht zur Oberfläche orientiert. a) Ansicht entlang der z -Achse, b) Ansicht aus der xy -Richtung (Natrium – gelb, Sauerstoff – rot).

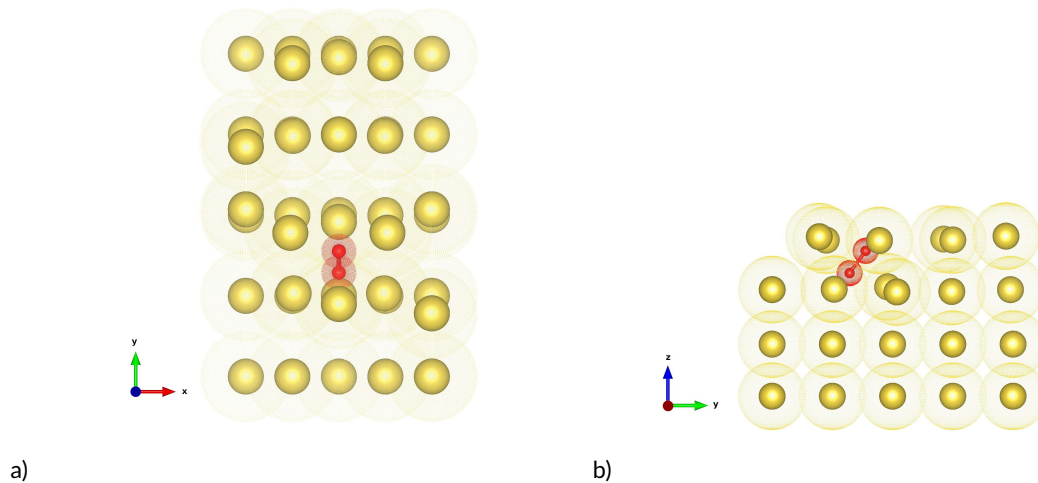


Abbildung 5.45: Deformierte bis hexagonal symmetrische Na(110)-Oberflächenstruktur mit dem adsorbierten O_2 -Molekül nach der Optimierung (nicht konvergiert). Die O-O-Bindung ist senkrecht zur Oberfläche orientiert. a) Ansicht entlang der z -Achse, b) Ansicht aus der x -Richtung (Natrium – gelb, Sauerstoff – rot).

Die Reaktion des O_2 -Moleküls mit der Na(111)-Oberfläche führt zu einer ähnlichen Adsorptionsposition wie bei den hexagonal deformierten Na(110)-Strukturen (Abbildung 5.46). Eine

stärkere Oberflächenrekonstruktion als für die Na(110)-Oberflächen findet wegen der höheren Oberflächenenergie statt, und die Struktur mit eingelagertem O₂-Molekül ist entsprechend gespannter und folglich energetisch ungünstiger. Die (111)-Oberflächen des metallischen Natriums sind auch im allgemeinen Fall ungünstig^{10,97}.

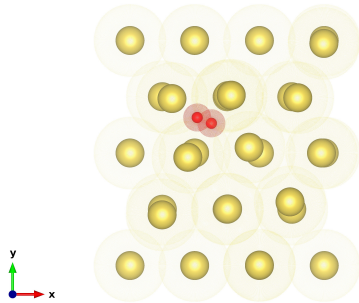


Abbildung 5.46: Na(111)-Oberflächenstruktur mit adsorbiertem O₂-Molekül nach der Optimierung. Die O-O-Bindung ist senkrecht zur Oberfläche orientiert (Natrium – gelb, Sauerstoff – rot).

Weiterhin wurde die Berechnung der Wechselwirkung von mehreren Sauerstoff-Molekülen mit Besetzungsdichte 0,04 Å⁻² (4 Sauerstoff-Moleküle) zu einer ungeordneten Phase auf der Na(110)-Oberfläche durchgeführt (Abbildung 5.47). Die Sauerstoff-Moleküle besetzen die Positionen, die für die Reaktion eines Sauerstoff-Moleküls mit der Oberfläche bereits diskutiert wurden. Dabei wird die Oberfläche entsprechend rekonstruiert. Ähnliche Untersuchungen für die Wechselwirkung mehrerer Sauerstoff-Moleküle mit einer Li(110)-Oberfläche zeigen aufgrund der hohen Spannung durch die Beschränkung des Modellsystems in *x*- und *y*-Richtung eine Dissoziation der Moleküle. Wenn das System zu gespannt vorliegt, ist das Modellsystem nicht in der Lage, geeignete Strukturen vorherzusagen, und es kommt zu O-O-Bindungsbrüchen oder die Rechnung zeigt keine Konvergenz.

Eine Zusammenfassung der Reaktionsenergien aller berechneten O₂-Molekülorientierungen auf den Oberflächen in kartesischer Basis ist in Tabelle 5.21 angegeben (Gl. 4.6). Die Reaktionsenergien für die Triplett (³E)- und Singulett (¹E)-Sauerstofferzeugung wurde mit dem Sauerstoff-Molekül im Vakuumbereich und fixierter Magnetisierung des Moleküls auf 2 oder 0 Spin-einheiten berechnet. Für den Fall der Berechnung unterschiedlicher metallischer Oberflächenreaktionen mit

dem Sauerstoff-Molekül im Triplett-Zustand zeigten sich diese Reaktionsenergien als stark spin-kontaminiert. Deshalb liegt die Energiedifferenz bei der Singulett-Triplett-Aufspaltung um etwa 0,3 eV erniedrigt vor. Daraus folgt, dass die Werte für den Singulett-Zustand nicht mehr

dem Sauerstoff-Molekül im Triplett-Zustand zeigten sich diese Reaktionsenergien als stark spin-kontaminiert. Deshalb liegt die Energiedifferenz bei der Singulett-Triplett-Aufspaltung um etwa 0,3 eV erniedrigt vor. Daraus folgt, dass die Werte für den Singulett-Zustand nicht mehr

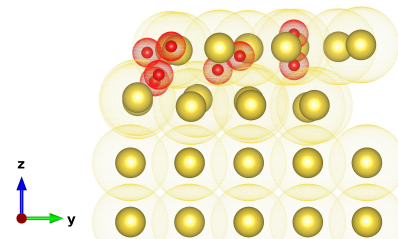


Abbildung 5.47: Na-(110)-Oberflächenstruktur mit vier interkalierten O₂-Molekülen nach der Optimierung (Natrium – gelb, Sauerstoff – rot).

zuverlässig sind und die Aufspaltung kann als zusätzliche Energieaddition zur zuverlässigeren Reaktionsenergie für das Singulett-System ohne kontaminierte Zustände berücksichtigt werden. Dabei ist die Reaktionsenergie für den Reaktionspfad zu Tripletstrukturen zu höheren Werten verschoben. Die Instabilität des Triplet-Spin-Zustands des Sauerstoffs resultiert aus der Spin-Kontaminierung (siehe Abbildung C.1 und ein linear interpolierter Reaktionspfad). Für die Na(110)-Oberfläche sind die drei Orientierungen des O₂ energetisch nahezu gleich günstig, der Energieunterschied für die drei Positionen beträgt lediglich 10⁻²-10⁻³ eV. Die O-O-Bindungslänge hängt nur schwach von der Orientierung und dem Modellsystem ab, steigt aber von Lithium zu Natrium. Es ist zu sehen, dass die energetisch günstigsten Strukturen die γ -Orientierung des Sauerstoffs enthalten.

Tabelle 5.21: Absolutwerte der Reaktionsenergie des Sauerstoff-Moleküls mit den metallischen Oberflächen.

System	O-O Achse	$R_{OO}/\text{Å}$	$ ^3E /\text{eV}$	$ ^1E /\text{eV}$
Na(110) + O ₂	\vec{x}	1,553	3,39	4,06
Na(110) + O ₂	\vec{y}	1,530	3,40	4,07
Na(110) + O ₂	\vec{z}	1,541	3,40	4,07
Na(110) ^{HEX} + O ₂ *	\vec{z}	1,555	-	3,13
Na(111) + O ₂	\vec{z}	1,558	-	2,94
Li(110) + O ₂	\vec{y}	1,491	5,23	5,87
Li(110) + O ₂	\vec{x}	1,547	4,77	5,41

* – keine Konvergenz erreicht (Oszillationen von ca. 10⁻³ eV liegen vor).

Um die Reaktionspfade der Interkalation des Sauerstoff-Moleküls aus dem Vakuumbereich in die Alkalimetalloberfläche zu optimieren, wurden cNEB-Rechnungen (engl. „*climbing nudged elastic band*“) durchgeführt. Als Endstruktur wurde die günstigste Struktur mit der O-O-Bindung entlang der γ -Achse in der Oberfläche verwendet. Diese Rechnungen gelangen nur mit einer Genauigkeit von 10⁻³ eV zur Konvergenz der Energie aufgrund der bereits diskutierten Restspannung in der Superzelle. Die erhaltenen Daten dienen der qualitativen Analyse und bestätigen, dass die Reaktion keine Energiebarriere aufweist. Die barrierefreie Interkalation des Sauerstoff-Moleküls in die Lithium- oder Natrium- Oberfläche entspricht der vorgefundenen barrierefreien Reaktion in den molekularen Modellsystemen, die in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde. Als Reaktionskoordinate d wurde der Abstand zwischen dem Zentrum des Sauerstoff-Moleküls, welches sich in einem willkürlichen Abstand über der Oberfläche befindet, und der Position des Sauerstoff-Moleküls im interkalierten System (Abbildungen 5.42a und

5.43b) ausgewählt, die $d = 0 \text{ \AA}$ entspricht. Die Daten der cNEB-Rechnungen sind in Abbildung 5.48 dargestellt. Der elektronische Übergang geht mit einem starkem Energieabfall entlang des Reaktionspfades einher. Der elektronische Ladungstransfer (δ) wurde durch Berechnung der Bader-Ladungen entlang des Reaktionspfades analysiert. Diese Daten sind in Tabelle 5.22 zusammengefasst.

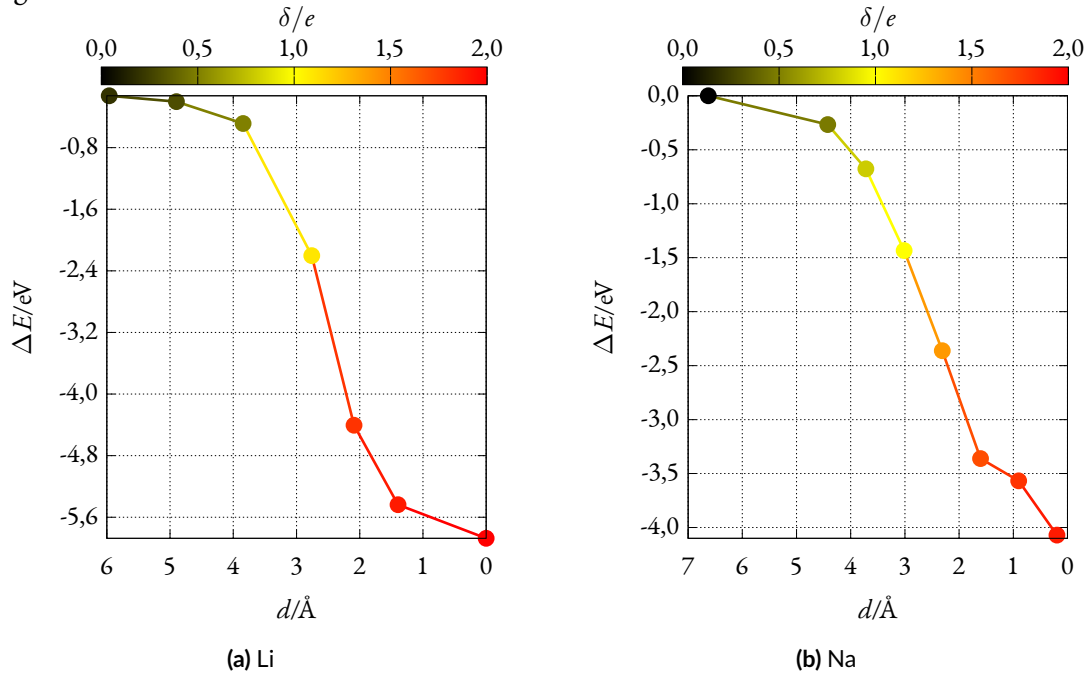


Abbildung 5.48: Reaktionspfad der Interkalation eines O_2 -Moleküls in eine a) Li(110)- und b) Na(110)-Oberfläche (Orientierung entlang der y -Achse) ermittelt durch cNEB-Rechnungen. Das Konvergenzkriterium von 10^{-3} eV in der Energie wurde für die Berechnung festgelegt. Das Theorieniveau ist PBE/PW(PAW-P).

Tabelle 5.22: Bader-Ladungsverteilung des O_2 -Moleküls entlang des Reaktionspfads mit der Li/Na(110)-Oberfläche berechnet auf dem PBE/PW(PAW-P)-Theorieniveau im Singulett-Zustand. Die Orientierung ist entlang der y -Achse gewählt.

(a) Interkalation in Li(110)-Oberfläche.

$d/\text{\AA}$	$\delta(\text{O}_2)/e$	$ E /\text{eV}$
5,96	0,2	0,13
4,90	0,3	0,20
3,84	0,5	0,49
2,76	1,1	2,20
2,09	1,8	4,41
1,40	1,9	5,44
0,0	2,0	5,87

(b) Interkalation in Na(110)-Oberfläche.

$d/\text{\AA}$	$\delta(\text{O}_2)/e$	$ E /\text{eV}$
4,42	0,5	0,27
3,72	0,8	0,04
3,01	1,0	1,44
2,31	1,4	2,36
1,61	1,7	3,36
0,90	1,8	3,56
0,0	1,9	4,07

Der partielle Ladungsübertrag beginnt bereits bei einem Abstand von größer als $2,50 \text{ \AA}$, mit einer Ladungsdichte auf dem O_2 -Molekül von mehr als $1,0 e$, welche der Ladungsverteilung im

Superoxidion O_2^- entspricht. Danach, bei einer Distanz von größer als $1,50 \text{ \AA}$ ist die Ladungsverteilung nur wenig verschieden vom Peroxidion O_2^{2-} . Der O-M-Abstand bei der Ladungsverteilung $\delta \approx 1e$ und entsprechenden d stimmt gut mit dem Abstand der molekularen Superoxidstruktur aus dem vorherigen Kapitel überein, hier beträgt beispielsweise $R_{\text{ONa}}=2,24 \text{ \AA}$. Die entsprechenden Energiewerte der Pfadpunkte sind ebenfalls in der Tabelle 5.22 angegeben.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel der Einfluss der kondensierten metallischen Phasen auf das Metall-Sauerstoff-System mit Hilfe der DFT untersucht. Die Bildung von Superoxid beziehungsweise Peroxidionen mit dem konsequenten Übergang der ein oder zwei Elektronen vom Metall auf das Sauerstoff-Molekül während der barrierefreen Reaktion konnte gezeigt werden. Die Reaktionsenergien wurden berechnet und diskutiert. Die Erhaltung der O-O-Bindung bei Wechselwirkung des Sauerstoff-Moleküls mit Na- und Li-Oberflächen war das Ergebnis der Rechnungen; dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Reaktionsprodukten und der Erhaltung der O-O-Bindung in Alkali-Sauerstoff-Batterien.

6

Diskussion

6.1 VERGLEICH DER MOLEKULAREN SYSTEME MIT DEM FESTKÖRPER

Ein Vergleich der optimierten Strukturen der molekularen Alkalimetallsuperoxide mit experimentellen Kristallstrukturen der Alkalimetall-Superoxide ist in der nachfolgenden Tabelle 6.1 gegeben. In Abbildung 6.1 ist zu sehen, dass die Symmetrie der angeordneten orthorhombischen (OR) LiO_2 - und NaO_2 -Strukturen niedriger ist als die der entsprechenden molekularen Systeme. Bei höheren Temperaturen geht die OR-Phase des NaO_2 -Superoxids in die Pyrit- und weiter in eine pseudo-NaCl-Phase mit ungeordneter Struktur über. Dies ist eine Konsequenz der Rotation der O_2 -Moleküle²³. Die Bildung der ungeordneten Phase mit niedrigerer Symmetrie der O_2 -Koordination wurde im vorherigen Kapitel bei der Reaktion mit der Na(110)-Oberfläche demonstriert.

Das KO_2 kristallisiert in einer stabilen Verbindung mit tetragonaler (TET) Struktur⁹⁸. Wegen der unterschiedlichen Anordnungen der O_2 -Moleküle im Festkörper können die Abstände M-O nicht direkt verglichen werden und als Vergleichsparameter der Festkörperstrukturen wurden jeweils die kürzesten M-O-Abstände ausgewählt. Die O-O-Abstände erscheinen jedoch als zuverlässigere Vergleichsparameter. Die Metall-Sauerstoff-Abstände sind in allen experimentellen Kristallstrukturen größer als in den molekularen Modellsystemen und die O-O-Abstände sind kleiner, die Ausnahme bildet hier das LiO_2 , bei welchem der O-O-Abstand nahe dem des molekularen Modellsystems ist. Dieser Strukturunterschied kann sowohl mit einer Delokalisierung der Elektronen auf den Metallatomen im Kristall als auch mit der Begrenzung der Packungsdichte von Strukturelementen aufgrund der wesentlich größeren Atomradien von Na- und K-Ionen verbunden sein.

Tabelle 6.1: Die Abstände zwischen Atomen der kristallinen Superoxid-Phasen und den optimierten Modellsystemen der Alkalimetall-Superoxide berechnet auf dem CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z- und CASSCF(13,9)/CASPT2/def2-QZVPD-Theorieniveau. Als MO-Abstände sind die kürzesten angegeben.

	Kristallstruktur		Molekulare Struktur	
	$R_{\text{M-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{M-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$
$\text{LiO}_2(\text{OR})$	2,095	1,344	1,776	1,353
$\text{NaO}_2(\text{OR})$	2,394	1,283	2,165	1,352
$\text{KO}_2(\text{TET})$	2,710	1,280	2,480	1,355

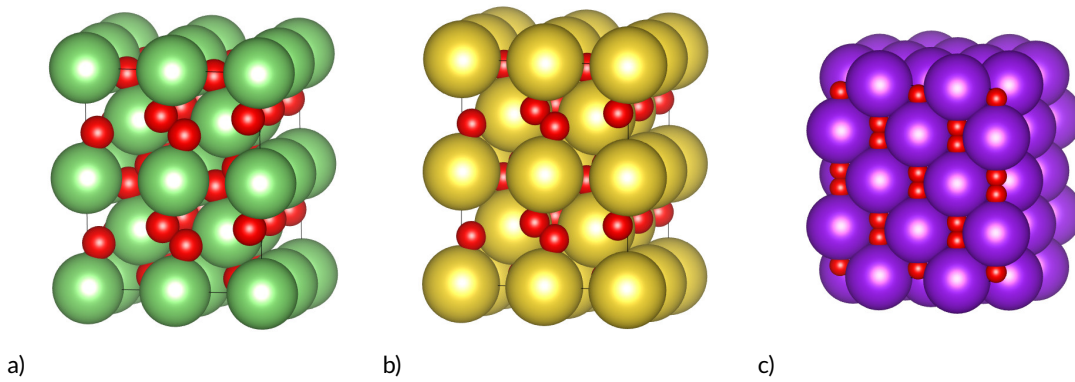


Abbildung 6.1: Kristallographische Strukturen der a) orthorhombischen Phase des $\text{LiO}_2(\text{Pnmm})$ ⁹⁹ der b) orthorhombischen Phase des $\text{NaO}_2(\text{Pnmm})$ ¹⁰⁰ und der c) tetragonalen Phase des $\text{KO}_2(\text{I4/mmm})$ ⁹⁸ (Lithium: grün, Natrium: gelb, Kalium: violett, Sauerstoff: rot).

Im Unterschied zu den Alkalimetall-Superoxiden besitzen die Kristallstrukturen der Alkalimetall-Peroxide eine höhere Symmetrie und zählen zum hexagonalen Kristallsystem. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Ein Vergleich der berechneten molekularen Modellsysteme mit diesen Kristallstrukturen offenbart die Tendenz zur Verkürzung der O-M-Abstände und Verlängerung der O-O-Bindungen in den molekularen Systemen. Dabei weist der O-O-Abstand des Li_2O_2 fast keinen Unterschied beim Vergleich der Molekularstruktur mit der kristallinen Phase auf. Ähnliche Erklärungsansätze wie bereits für die Unterschiede beim LiO_2 sind dahingehend möglich, dass wegen des kleinen Ionenradius die Struktur mit Lithium dichter gepackt vorliegt und die Elektronendichte stärker auf den Li-O-Bindungen konzentriert ist.

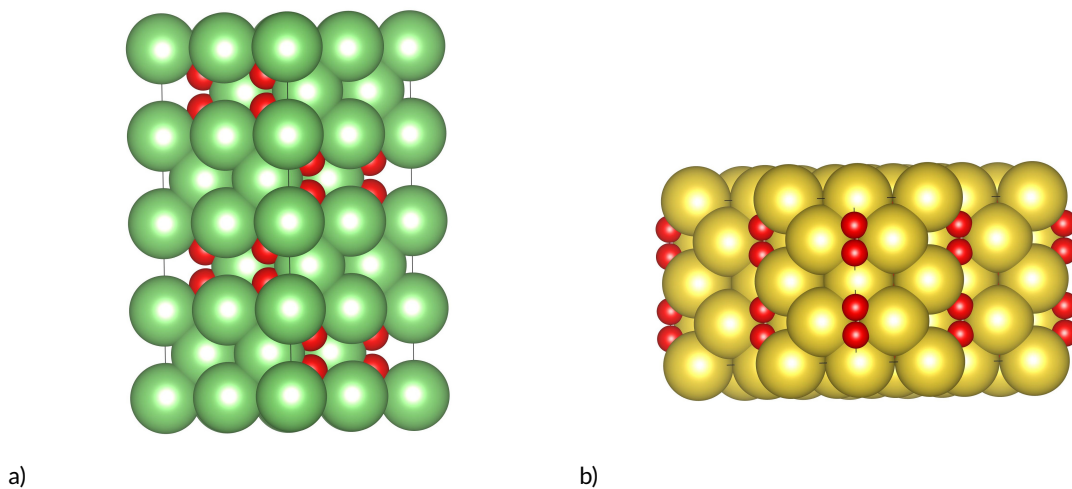


Abbildung 6.2: Kristallographische Strukturen der a) hexagonalen Phase des $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{P6}_3/\text{mmc})$ und der b) hexagonalen Phase des $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{P6}_2\text{m})$ (Lithium: grün, Natrium: gelb, Sauerstoff: rot).

Tabelle 6.2: Abstände zwischen den Atomen in den kristallinen Peroxid-Phasen und den optimierten Modellsystemen der Alkalimetall-Superoxide berechnet auf dem CASSCF(14,16)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Als MO-Abstände sind die kürzesten angegeben.

	Kristallstruktur		Molekulare Struktur	
	$R_{M-O}/\text{\AA}$	$R_{O-O}/\text{\AA}$	$R_{M-O}/\text{\AA}$	$R_{O-O}/\text{\AA}$
Li_2O_2	1,995	1,605	1,735	1,605
Na_2O_2	2,355	1,499	2,102	1,614

Der Vergleich der molekularen Strukturdaten mit Festkörperstrukturdaten demonstriert Unterschiede in der Koordination und den Bindungslängen. Die Oberflächenstrukturen der modellierten Alkali-Metalle mit interkaliertem Sauerstoff können sich jedoch von den kristallinen Volumenphase der Peroxide und Superoxide unterscheiden. Deshalb wird die Position und Koordination der Sauerstoff-Moleküle an den metallischen Oberflächen im nächsten Abschnitt genauer untersucht.

6.2 VERGLEICH DER CHEMIE DER MOLEKÜLE MIT DEN OBERFLÄCHEN

Als letzter Punkt werden die Rechenergebnisse der molekularen Systeme mit denen der Oberflächen verglichen. Die Zusammenfassung der Dissoziationsreaktionenergien ist in Tabelle 6.3 angegeben. Für die molekularen Systeme wurden die Werte der Dissoziationsreaktion der Alkalimetall-Peroxide über die Superoxide sowie für die direkte Dissoziation zum Sauerstoff-Molekül und metallischen Dimer angegeben. Bezüglich der Dissoziationenergien des Sauerstoff-Moleküls aus der metallischen Oberfläche ist der energetisch bevorzugte Reaktionsweg mit einer O_2 -Orientierung entlang der \vec{y} -Achse auf Oberflächen dargestellt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Eigenschaften der metallischen Phase mit einer Elektronendelokalisierung und den einzelnen Metallatomen in Wechselwirkung mit einem O_2 -Molekül sowie methodischen Ungenauigkeiten bei den DFT-Rechnungen kann der Unterschied zwischen den Dissoziationsenergien aus den Oberflächen und in den molekularen Modellsystemen von 0,5 eV als realistischer systemabhängiger Wert angesehen werden. Ein Energiegewinn wegen der stärkeren Elektronen- und Ladungsdelokalisierung in den Systemen mit Oberflächen muss eine niedrigere Reaktionsenergie ergeben.

Tabelle 6.3: Berechnete Dissoziationsenergien des molekularen Modellsystems ausgehend vom $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{O}_2$ sowie die Reaktionsenergien des Sauerstoff-Moleküls mit der Alkalimetall-Oberfläche (absoluter Wert).

Modellsystem		Methode	$^3E/\text{eV}$	$^1E/\text{eV}$
I	$\text{LiO}_2 + \text{Li}$	CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	3,11	
	$\text{O}_2 + \text{Li}$	CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z	2,24	3,14
	Summe		5,35	6,25
II	$\text{O}_2 + \text{Li}_2$	CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	4,61	5,57
III	$\text{Li}(110) + \text{O}_2$	DFT/PBE/PW500eV	4,77	5,41
I	$\text{NaO}_2 + \text{Na}$	CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	1,41	
	$\text{O}_2 + \text{Na}$	CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z	1,26	2,16
	Summe		2,67	3,57
II	$\text{O}_2 + \text{Na}_2$	CASSCF(14,13)/CASPT2/aug-cc-pV5Z	2,46	3,42
III	$\text{Na}(110) + \text{O}_2$	DFT/PBE/PW500eV	3,40	4,07

Die Reaktionsenergetik und die aus den PEC, PES und cNEB Rechnungen vorgefundenen barrierefreien Reaktionspfade ermöglichen es, den gleichen Reaktionsmechanismus, nämlich den Harpunen-Mechanismus, einhergehend mit einem elektronischen Übergang vom Alkali-Metall auf das O_2 -Molekül in einiger Entfernung von der Oberfläche, zu schlussfolgern. Weiterhin kann die Bildung der unterschiedlichen Singulett- und Triplett-Elektronenzustände des Sauerstoff-Moleküls auch für die Oberflächenreaktion in Betracht gezogen werden.

Tabelle 6.4: Abstände zwischen den Atomen der berechneten molekularen Modellsysteme berechnet auf dem CASSCF(13, 12)/CASPT2/cc-pV5Z- und CASSCF(14, 16)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau sowie der günstigsten Oberflächenwechselwirkungsstrukturen auf dem PBE/PW(PAWP)-Theorieniveau.

	Molekulares Modellsystem		(110) Oberfläche	
	$R_{\text{M-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{M-O}}/\text{Å}$	$R_{\text{O-O}}/\text{Å}$
LiO_2	1,776	1,353	1,799	1,491
Li_2O_2	1,735	1,605		
NaO_2	2,165	1,352	2,186	1,530
Na_2O_2	2,102	1,614		

Ein Vergleich der Strukturen der molekularen Systeme mit den Oberflächensystemen ist in Tabelle 6.4 gegeben. Die Abstände zwischen dem Metallion und dem Sauerstoff-Molekül der Oberflächensysteme stimmen gut mit den Bindungslängen in den molekularen Modellsystemen überein. Die O-O-Bindung des interkalierten Moleküls in der Oberfläche bewegt sich zwischen den Werten für das molekulare Superoxid und Peroxid. Die Ladungsverteilung (Tab. 5.22) des interkalierten Sauerstoff-Moleküls in der Oberfläche demonstriert einen geringeren Wert als für

ein vollständig geladenes Peroxidion ($< 2e$). Dies kann durch eine stärkere Delokalisierung der Elektronen im Kristall erklärt werden, die zu einer kleineren anionischen Ladung als in molekularen Modellsystemen führt. Die Delokalisierung der Elektronen des O_2^{2-} -Anions reduziert die Abstoßung innerhalb der O-O-Bindung wegen einer kleineren Elektronendichte zwischen den O-Atomen. Daraus lässt sich der kürzere O-O-Abstand auf Oberflächen im Vergleich zu molekularen Peroxiden durch eine stärkere Delokalisierung der Ionenladung erklären.

Die Strukturen der Modellsysteme der metallischen Oberflächen mit interkaliertem O_2 -Molekül sind den molekularen Modellsystemen ähnlicher als die Kristallstrukturen, welche im vorherigen Kapitel diskutiert werden. Die berechneten Energiewerte demonstrieren den Unterschied zwischen den molekularen Modellsystemen und Oberflächensystemen. Dieser fällt jedoch nicht hoch aus und gibt Hinweise auf den qualitativ ähnlichen Charakter.

7

Zusammenfassung

Theoretische Modelle der Oxidations- und Reduktionsreaktionen zwischen Alkalimetallen und Sauerstoff sind essenziell zur Formulierung eines tiefgreifenden Verständnisses der Ladungs- und Entladungsprozesse der Alkali-Sauerstoff-Batterien. In dieser Arbeit wurden fundamentale, in Alkali-Sauerstoff-Batteriematerialien ablaufende chemische Prozesse und Reaktionen von theoretischer Seite beleuchtet. Dafür wurden zum einen molekulare Modellsysteme der Alkalimetall-Superoxide und Peroxide formuliert und auf dem hochgenauen theoretischen Niveau der Multireferenzmethoden CASSCF/CASPT2 untersucht. Weiterhin wurden DFT-Rechnungen der Reaktion zwischen einem Sauerstoff-Molekül und einer metallischen Oberfläche durchgeführt, um eine komplementäre Beschreibung des Systems auf einer ausgedehnten Skala zu erreichen und auf diese Weise ein besseres Verständnis über die Alkali-Sauerstoffchemie zu gewinnen. Die Betrachtung konzentrierte sich vor allem auf die Alkalimetalle Lithium und Natrium, da diese Metalle in der gegenwärtigen Technologieentwicklung der Alkali-Sauerstoff-Batterien den Schwerpunkt darstellen. Die Ergebnisse der Arbeit liefern ein tiefes Verständnis der chemischen Reaktionen der Alkali-Sauerstoff-Batterien auf unterschiedlichen Niveaus theoretisch-chemischer Beschreibung. Hierbei wurden mit kleinskaligen Modellsystemen Übergänge einzelner Elektronen im Prozess der Ladung bzw. Entladung des Sauerstoff-Moleküls in der Batteriereaktion betrachtet sowie anschließend mit größeren, ausgedehnten Modellsystemen die Grundlagen der Chemie ausgedehnter Systeme untersucht. Die Analyse der einzelnen Zustände entlang der Dissoziation der molekularen Alkali-Sauerstoff-Modellsysteme liefert einen Erklärungsansatz für die Bildung reaktiver Sauerstoff-Spezies bei der Batterieladung, während die Rechnungen ausgedehnter Systeme eine gute Skalierbarkeit der metallischen Phase unter Erhaltung der qualitativen Natur der Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung demonstrieren.

Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchung der molekularen Superoxide zeigen anschaulich qualitative Unterschiede sowohl in geometrischer und in elektronischer Struktur als auch in Dissoziationsprozessen zwischen HO_2 und den Superoxiden der Alkalimetalle LiO_2 , NaO_2 und KO_2 , die vor allem mit den chemischen Eigenschaften der vorliegenden Elemente sowie ihrer Bindungsnatur mit dem Sauerstoff-Molekül zusammenhängen. Eine ausgeprägt hohe C_{2v} -Symmetrie der Alkalimetall-Sauerstoff-Verbindungen veranschaulicht deutlich den fundamental isotropen Charakter der ionischen Bindung, wohingegen eine niedrigere C_s -Symmetrie des Wasserstoffsuperoxids den kovalenten Beitrag der O-H-Bindung repräsentiert. Die molekularen Strukturen reproduzieren eine andere Symmetrie, als sie für Festkörperstruktureinheiten beobachtet

wird.

Die Dissoziation der molekularen Alkalisuperoxide führt direkt zu Sauerstoff-Molekülen und einem Metallatom. Die Betrachtung der berechneten Potentialenergieoberflächen beleuchtet hier die Möglichkeit der Sauerstoffherzeugung in unterschiedlichen elektronischen Zuständen, die durch Übergänge in Kreuzungspunkten zwischen den Systemzuständen ermöglicht werden. Die Elektronenstrukturbetrachtung unterschiedlicher Zustände entlang der Dissoziationskoordinate bietet eine geeignete Grundlage zur Modellierung der elementaren Reaktion und erlaubt tiefgehende Einblicke in die elektronischen Transferprozesse in Alkali-Sauerstoff-Batterien auf dem Niveau molekularer Modellsysteme. Die Berechnungen demonstrieren, dass bei ablaufender Dissoziation der LiO_2 -, NaO_2 - und KO_2 -Modellsysteme aus dem molekularen Grundzustand heraus prinzipiell Sauerstoff-Moleküle in verschiedenen Elektronenzuständen, einschließlich des reaktiven Singulett-Sauerstoffs, generiert werden können. Im Unterschied hierzu zeigen die Potentialenergiekurven der HO_2 -Dissoziation keinerlei Kreuzungspunkte; folglich kann in einem spin-erlaubten Vorgang daher nur Triplett-Sauerstoff aus dem Grundzustand heraus erzeugt werden. Mit den Untersuchungen der molekularen Alkali-Superoxide ist es aus diesem Grund möglich, die experimentellen Befunde zur Bildung des aktiven $^1\Delta_g$ -Sauerstoff-Moleküls mit den Kreuzungen zwischen den Elektronenzuständen entlang der Dissoziationsachse zu rationalisieren, wobei die offene Frage der Relation zwischen der Population der Produktzustände eine weitere, tiefergehende Betrachtung der elektronischen Reaktionsdynamik umfassen muss. Die Kreuzungspunkte der Potentialenergiekurven befinden sich in einem hinreichenden Abstand zwischen den Reaktionspartnern, weshalb die Hypothese eines Harpunen-Mechanismus für die Reaktion der molekularen Modellsysteme formuliert werden kann. Aus den Ergebnissen der Dissoziationsrechnung heraus ergeben sich keine Gründe, die Bildung von Singulett-Sauerstoff aus dem Wasserstoff-Superoxid als Nebenprodukt kontaminierender Wasser-Spezies im Inneren einer Alkali-Sauerstoff-Batterie als wesentlich beitragend anzusehen.

Ein Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit experimentellen Daten für molekulare Alkali-Superoxid-Systeme in der Gasphase demonstriert angemessene Vergleichbarkeit in der Größenordnung zwischen den berechneten und analytisch erfassten Dissoziationsenergien. Eine Limitierung des molekularen Modellsystems ist in der Tatsache gegeben, dass keine Umgebungseinflüsse des Festkörpers, wie sie im Batteriesystem vorhanden sind, berücksichtigt werden.

Die Berechnung molekularer Alkalimetall-Peroxide stellt eine Erweiterung des Superoxid-Mo-

dellensystems durch ein zusätzliches zweites Metallatom dar. Die Peroxidmodellssysteme entfalten ähnliche Struktur Tendenzen, wie sie bereits für die Superoxide vorgefunden wurden, d. h. kovalente, polare Bindungen im Falle des H_2O_2 mit unterliegender C_2 -Symmetrie und ionische hoch-symmetrische D_{2h} -Strukturen für die Alkalimetallverbindungen Li_2O_2 und Na_2O_2 . Die Untersuchung der verschiedenen elektronischen Zustände anhand der Potentialenergiekurven der betrachteten Dissoziationsreaktionen ist für die Peroxide aufgrund der herausfordernden Aktivraum- und CI-Stabilität sowie der daraus resultierenden Rechenkomplexität erschwert. Dennoch liefern ausgewählte, berechnete Reaktionspfade qualitative und teils auch quantitative Information über die chemische Entwicklung beitragender Elektronenzustände während der Dissoziationsreaktion. Die quantenchemische Berechnung der unimolekularen Reaktionen der Alkali-Peroxide zu Alkali-Superoxiden konnten hinreichend anhand statischer Potentialenergiekurven beschrieben werden und die Energiewerte der Dissoziation unter Berücksichtigung entsprechender elektronischer Übergängen zeichnet die Reaktionen als statistisch begünstigte aus, eben aufgrund der hier präsentierten, niedrigen Energiebarriere. Bimolekulare Reaktionen mit direkter Bildung metallischer Dimere und einem Sauerstoff-Molekül sind aufgrund ihrer inliegenden Komplexität und Extension im Rahmen wellenfunktionsbasierter Methoden erschwert und wurden nur in ausgewählten Rechnungen der einzelnen Elektronenzustände qualitativ betrachtet. Die Reaktionen sind statistisch und energetisch als geringer beitragend zu vermuten, jedoch wesentlich zur Verallgemeinerung der Betrachtung auf mehrere Metallatome und für die Demonstration der entsprechenden relativen Änderungen im Vergleich zu den unimolekularen Dissoziationsprozessen. Die qualitative Untersuchung der Potentialenergiekurven auf dem SA-CASSCF-Theorieniveau zeigte auch die Kreuzungspunkte zwischen den Zuständen auf, die letztlich zu einer wahrscheinlichen Bildung des Sauerstoff-Moleküls im Grund- und Singulett-Zustand führen. Die optimierten Strukturen und Dissoziationsreaktionen der Alkali-Peroxide demonstrieren im direkten Vergleich zu den Superoxiden eine gute Skalierbarkeit des Modellsystems an sich. Hier wurde keine qualitative Änderung der ionischen Natur des Systems zwischen beiden Modellsätzen beobachtet.

Die DFT-Ergebnisse der Metalloberflächenchemie des Sauerstoff-Moleküls mit den Alkalimetall-Oberflächen stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen molekularer Modellsysteme bezüglich geometrischer und elektronischer Struktur, den Dissoziationsenergien und

des chemischen Charakters. Die Interkalationsprodukte gebildet aus dem Sauerstoff-Molekül und den Natrium- und Lithium-Oberflächen weisen eine symmetrische Struktur mit ionischen M-O-Bindungen auf, dabei ist die anionische Ladung des Sauerstoffions stärker delocalisiert als im Fall eines molekularen System. Der Ladungstransfer vom Alkalimetall hin zum Sauerstoff-Molekül beginnt bereits bei relativ großem intermolekularem Abstand zwischen dem Sauerstoff-Molekül und der Metalloberfläche. Als Folge dessen wird das Sauerstoff-Molekül anschließend kontinuierlich in die Oberfläche hineingezogen, ohne das eine zusätzliche Energiebarriere oder ein van-der-Waals-Minimum während der Interkalationsreaktion beobachtet werden. Diese Beobachtung ist in Formulierung des Harpunen-Mechanismus der Interkalationsreaktionen festgehalten, auftretend bei großer intermolekularer Distanz zwischen den Reaktionspartnern beim Elektronen- und Ladungsübergang mit einem konsekutiv barrierefreien Reaktionsverlauf des Sauerstoffions in die metallische Oberfläche unter Erhaltung der O-O-Bindung. Die prinzipiell barrierefreie Reaktion des Sauerstoff-Moleküls mit der metallischen Oberfläche steht im Einklang mit den Datensätzen, gewonnen unter Betrachtung molekularer Modellsysteme.

Die O-O-Bindung besteht in sämtlichen betrachteten Modellsystemen der Oberflächen-Sauerstoff-Wechselwirkung, welche keine unnatürliche Spannung aufgrund der Modellbeschränkung aufweisen. Die Reaktionsenergie der mittels DFT berechneten Sauerstoff-Interkalation für den Fall der Alkalimetall-Oberflächen bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie die Reaktionsenergie der molekularen Peroxidmodellssysteme und zeigt Abweichungen um lediglich 15 %. Dieser Unterschied ist nicht nur zwingend mit der Nutzung unterschiedlicher theoretisch-chemischer Methoden verbunden, sondern begründet sich auch in der Verwendung unterschiedlich-skaliger Modellsysteme. Zwischen den molekularen und ausgedehnten Modellsystemen ergeben sich Unterschiede vor allem aufgrund einer unterschiedlich stark ausgeprägten Delocalisierung der Elektronen auf den metallischen Fragmenten. Der Hauptbeitrag der Gesamtreaktionsenergie rührt jedoch aus der Ionisierung des Sauerstoff-Moleküls und der chemischen Natur der Metallatome her.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit Modellsysteme verschiedener, zueinander komplementärer Größenskala für die Untersuchung der Alkali-Sauerstoff-Batteriechemie auf unterschiedlichen Theorieniveaus vorgestellt und untersucht. Mit den molekularen Modellsystemen konnte eine neuartige Rationalisierung der experimentell beobachteten Bildung des Singulett-

Sauerstoffs gezeigt und die Rolle der hierzu beitragenden elektronischen Prozesse während der Sauerstoff-Entwicklung detailliert beleuchtet werden. In Ergänzung dazu konnte durch die Fokussierung ausgedehnter Systeme eine gute Skalierbarkeit der betrachteten Prozesse und die Erhaltung der essentiellen chemischen Natur des Systems auf verschiedenen Längenskalen und Niveaus theoretisch-chemischer Beschreibung demonstriert werden. Diese Kombination der verschiedenen Methoden und Längenskalen präsentiert einen einzigartigen und wertvollen Weg zur umfassenden theoretischen Untersuchung der Batteriechemie. Weitere Untersuchungen können besonders bei den kleinskaligen Modellsystemen die Reaktionsdynamik zur Formulierung einer quantitativen Abschätzung der Bildung des Singulett-Sauerstoff-Moleküls einschließen und eine Berechnung der Bildung der kondensierten Phasen von Superoxiden und Peroxiden beinhalten.



Rechnungen der Superoxide

ELEKTRONENSTRUKTUR DER SUPEROXIDE

Tabelle A.1: Energie in eV und Besetzungszahl (BZ) der natürlichen HO₂-Orbitale berechnet auf dem CASSCF(13,9)/cc-pV5Z-Theorieniveau.

Orbital	ϵ/eV	BZ
a' (1 σ_{OO} +1s _H)	-42,44	1,99
a' (1 σ_{OO}^* +1s _H)	-31,93	1,99
a' (1 π_{OO} +1s _H)	-20,91	1,98
a' (2 σ_{OO})	-17,74	1,95
a'' (2 π_{OO})	-17,00	1,98
a' (1 π_{OO}^* +1s _H)	-13,60	1,99
a'' ^{HOMO} (2 π_{OO}^*)	-5,77	1,02
a' ^{LUMO} (AS) (2 σ_{OO}^*)	11,93	0,06
a' (2p _{O1} -1s _H)	20,37	0,02

Tabelle A.2: Energie in eV und Besetzungszahl (BZ) der natürlichen Orbitale der LiO₂-, NaO₂- und KO₂-Superoxid-Moleküle berechnet auf dem CASSCF(13,12)/cc-pV5Z*-Theorieniveau.

Orbital	LiO ₂		NaO ₂		KO ₂	
	ϵ/eV	BZ	ϵ/eV	BZ	ϵ/eV	BZ
a ₁ (1 σ_{OO})	-38,81	1,99	-40,56	1,99	-39,03	1,99
b ₂ (1 σ_{OO}^*)	-31,72	1,99	-30,05	1,99	-30,13	2,00
a ₁ (1 π_{OO})	-16,68	1,95	-16,98	1,96	-16,06	1,96
a ₁ (2 σ_{OO})	-15,81	1,90	-16,85	1,94	-15,84	1,92
b ₁ (2 π_{OO})	-15,05	1,86	-15,90	1,93	-15,10	1,92
b ₂ (1 π_{OO}^*)	-10,95	1,52	-8,98	1,47	-9,23	1,49
a ₂ ^{HOMO} (2 π_{OO}^*)	-7,89	1,13	-6,13	1,09	-6,56	1,13
a ₁ ^{LUMO} (ns _M)	-0,42	0,48	-0,60	0,50	-0,38	0,50
b ₂ (2 σ_{OO}^*)	5,98	0,11	11,82	0,07	9,44	0,09
a ₁ (3 π_{OO})	25,26	0,02	28,88	0,02	-	-
b ₁ (4 π_{OO})	21,55	0,02	25,76	0,02	-	-
b ₂ (3 π_{OO}^*)	24,44	0,02	26,93	0,01	-	-

* - CASSCF(13,9)/def2-QZVPD für KO₂.

Tabelle A.3: CI-Vektoren des HO₂-Moleküls für die Grundzustandsstruktur berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/cc-pV5Z. Es sind nur die Konfigurationen mit C > 0,10 angegeben.

Orbitale		C
$1\sigma_{OO}1\sigma_{OO}^*1\pi_{OO}2\sigma_{OO}1\pi_{OO}^*2\sigma_{OO}^*1\sigma_{OH}$	$2\pi_{OO}2\pi_{OO}^*$	
a'	a''	C
D ₀ (A ¹)		
2 2 2 2 α 0 0	2 2	0,978
2 2 2 0 α 2 0	2 2	-0,136
D ₂ (A ²)		
2 2 2 2 2 0 0	2 α	0,974
2 2 2 0 2 2 0	2 α	-0,124
2 2 2 β 2 α 0	α 2	0,101

Tabelle A.4: CI-Vektoren des LiO₂-Moleküls für die Grundzustandsstruktur berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z. Es sind nur die Konfigurationen mit C > 0,10 angegeben.

Orbitale					C
$1\sigma_{OO}1\pi_{OO}2\sigma_{OO}n_{SM}3\pi_{OO}$	$2\pi_{OO}4\pi_{OO}$	$1\sigma_{OO}^*1\pi_{OO}^*2\sigma_{OO}^*3\pi_{OO}^*$	$2\pi_{OO}^*$		
a ₁	b ₁	b ₂	a ₂		C
D ₀ (A ₂)					
2 2 2 0 0	2 0	2 2 0 0	α		0,957
2 2 β 0 0	α 0	2 2 α 0	2		0,108
2 2 0 0 0	2 0	2 2 2 0	α		-0,108
D ₁ (B ₂)					
2 2 2 0 0	2 0	2 α 0 0	2		0,960
2 α β 0 0	2 0	2 2 α 0	2		-0,106
2 2 0 0 0	2 0	2 α 2 0	2		-0,106
D ₂ (B ₁)					
2 2 2 β 0	2 0	2 α 0 0	α		0,769
2 2 2 α 0	2 0	2 α 0 0	β		-0,401
2 2 2 α 0	2 0	2 β 0 0	α		-0,369
2 α 2 β 0	α 0	2 2 0 0	2		0,124
D ₃ (A ₁)					
2 2 2 α 0	2 0	2 2 0 0	0		0,908
2 2 2 α 0	0 0	2 2 0 0	2		-0,259
2 2 2 α 0	2 0	2 0 0 0	2		-0,172
2 2 0 α 0	2 0	2 2 2 0	0		-0,105

ZUSÄTZLICHE PEC MIT ANDEREN BASISSETZEN

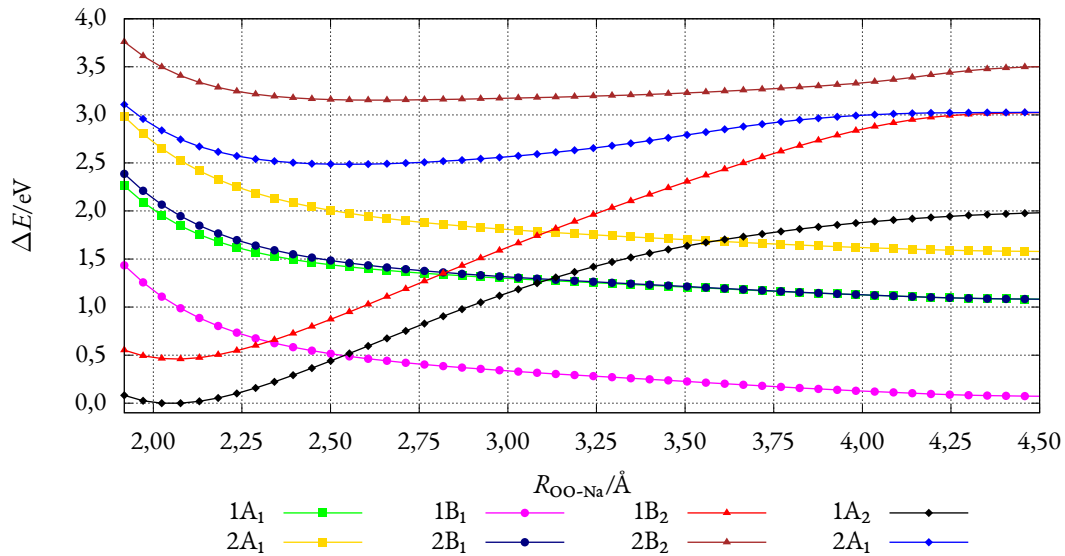


Abbildung A.1: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des NaO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/def2-QZVPD und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

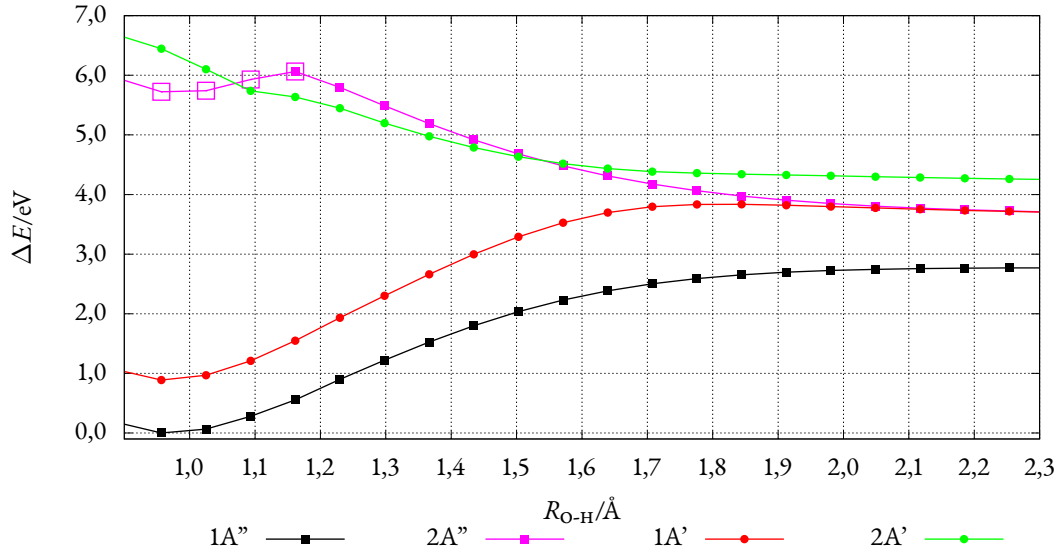


Abbildung A.2: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände entlang des Dissoziationspfades des HO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/CASPT2/aug-cc-pV5Z bei fixierten $\theta_{\text{O-O-H}} = 103,80^\circ$ und $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

POTENTIALENERGIEKURVEN DER SUPEROXIDE BEI WINKELVARIATION

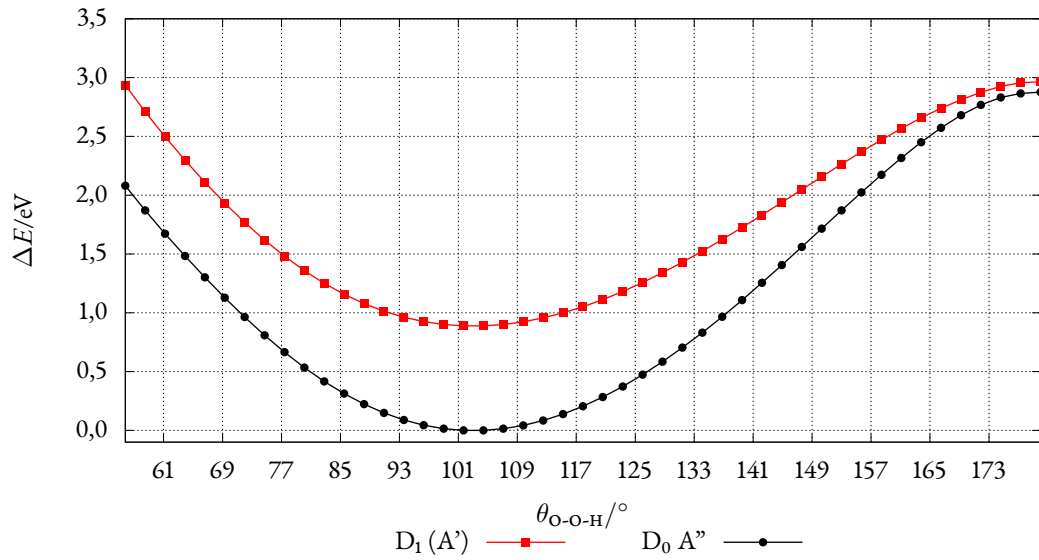


Abbildung A.3: Potentialenergiekurven der HO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels $\theta_{\text{O-O-H}}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/cc-pV5Z (fixierte Größen: $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$ $R_{\text{O-H}} = 0,95 \text{ \AA}$).

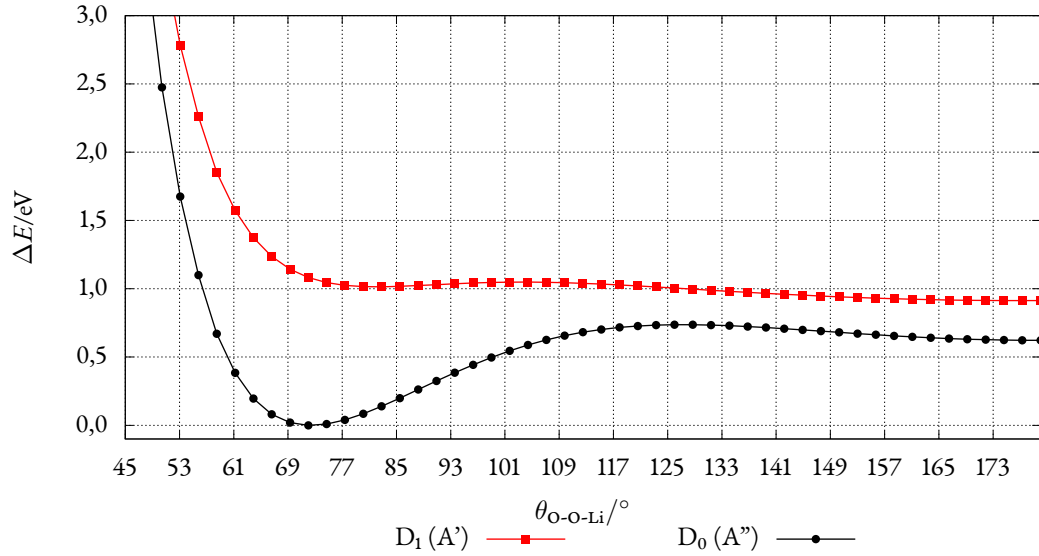


Abbildung A.4: Potentialenergiekurven der LiO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels $\theta_{\text{O-O-Li}}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z (fixierte Größen: $R_{\text{O-O}} = 1,30 \text{ \AA}$ $R_{\text{O-Li}} = 1,61 \text{ \AA}$).

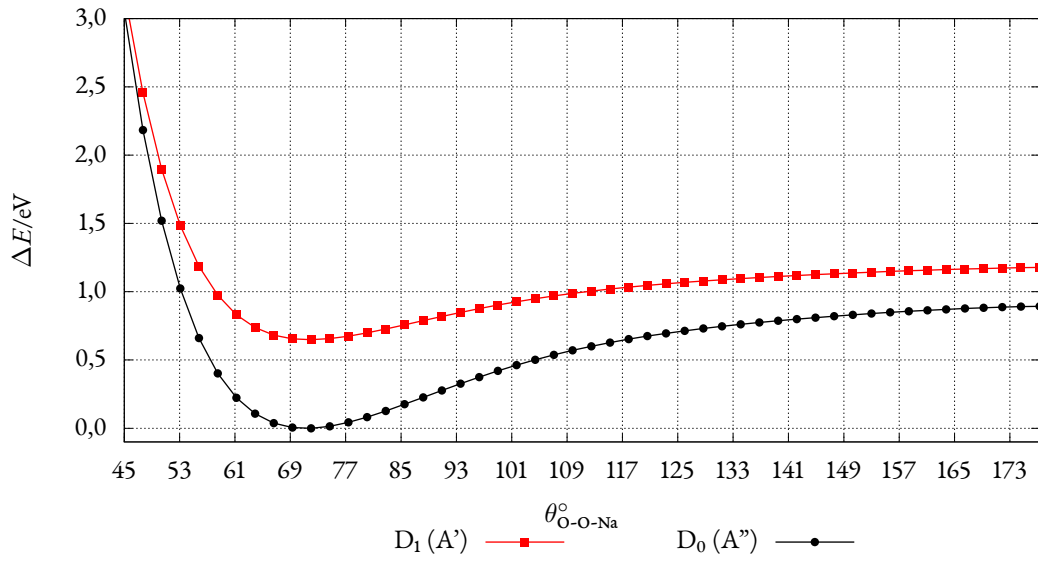


Abbildung A.5: Potentialenergiekurven der NaO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels θ_{O-O-Na} berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z (fixierte Größen: $R_{O-O} = 1,30 \text{ \AA}$ $R_{O-Li} = 2,17 \text{ \AA}$).

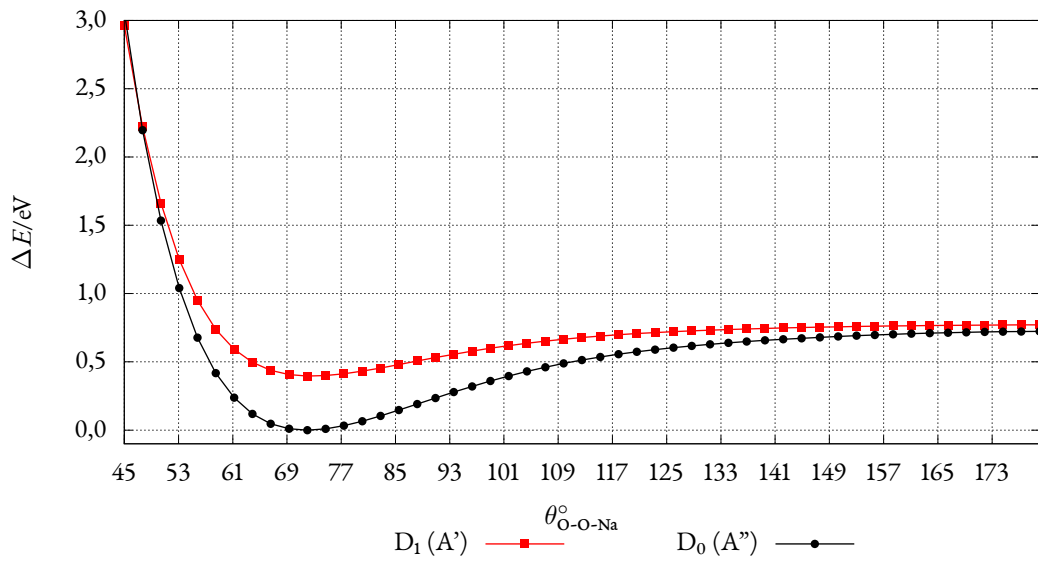


Abbildung A.6: Potentialenergiekurven der NaO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels θ_{O-O-Na} berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z (fixierte Größen: $R_{O-O} = 1,30 \text{ \AA}$ $R_{O-Li} = 2,17 \text{ \AA}$).

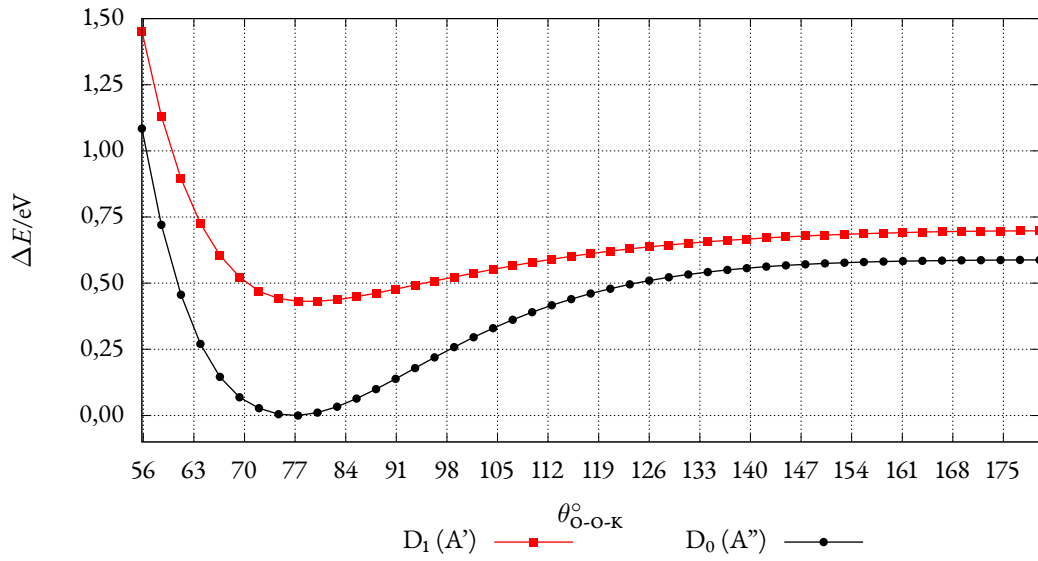


Abbildung A.7: Potentialenergiekurven der KO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels θ_{O-O-K} berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD (fixierte Größen: $R_{O-O} = 1,43 \text{ \AA}$ $R_{O-Li} = 2,38 \text{ \AA}$).

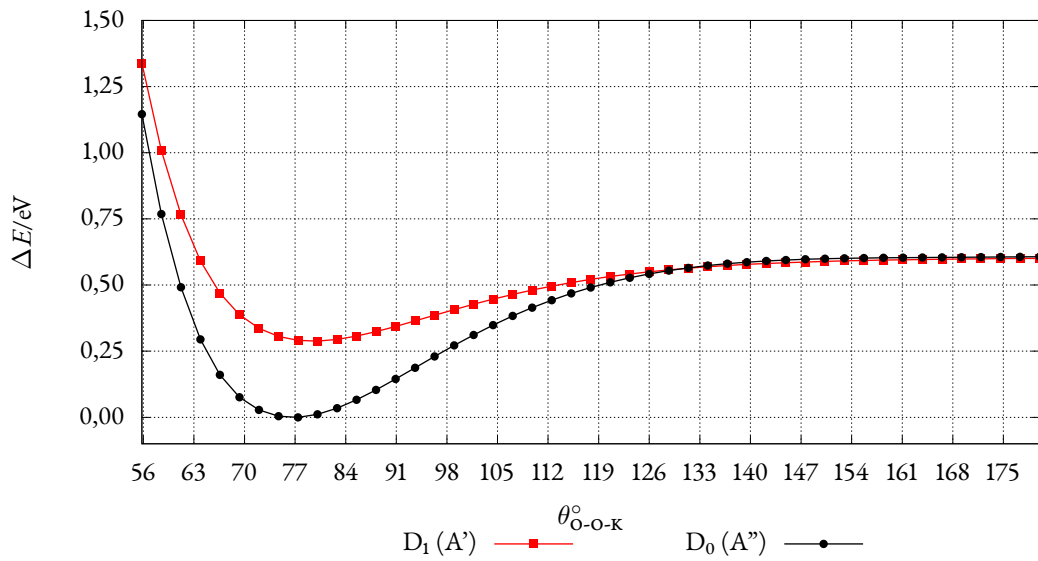


Abbildung A.8: Potentialenergiekurven der KO_2 -Elektronenzustände bei Variation des Winkels θ_{O-O-K} berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/CASPT2/def2-QZVPD (fixierte Größen: $R_{O-O} = 1,43 \text{ \AA}$ $R_{O-Li} = 2,38 \text{ \AA}$).

POTENTIALENERGIEOBERFLÄCHEN ZUR BESTÄTIGUNG DER STRUKTUREN

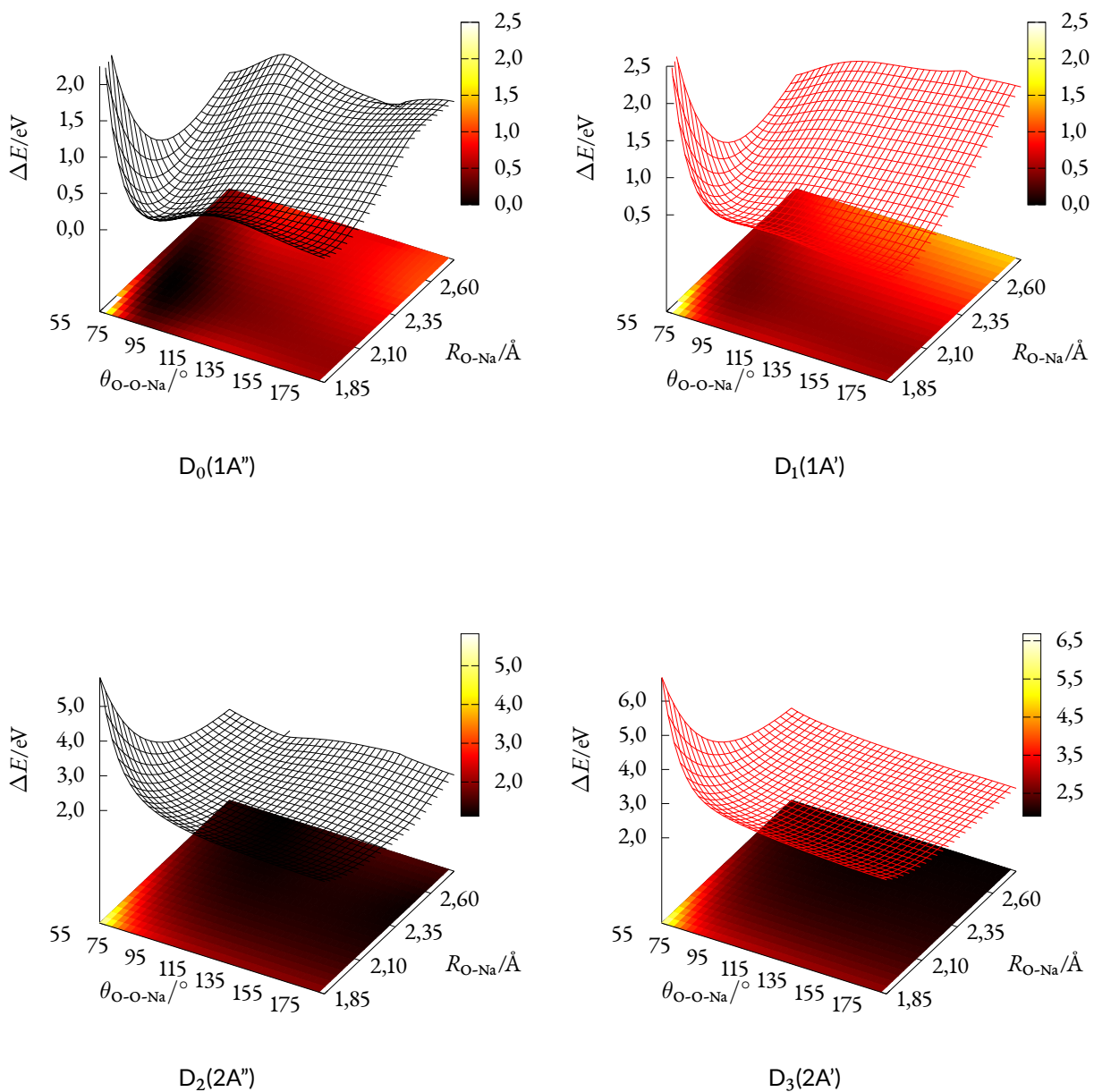


Abbildung A.9: Potentialenergieoberflächen für das NaO_2 -Molekül bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z.

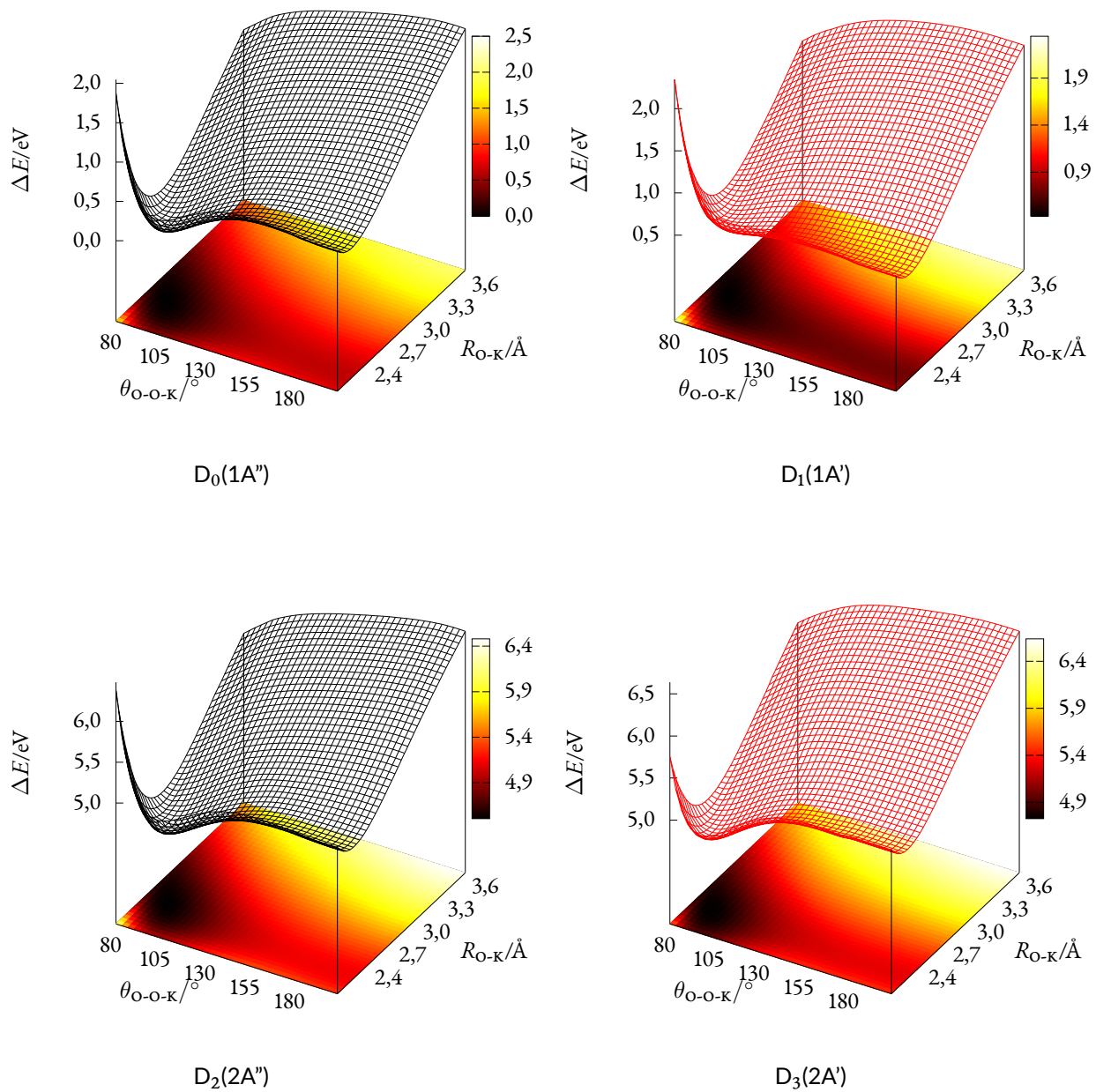


Abbildung A.10: Potentialenergieoberflächen für das KO_2 -Molekül bei fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1.43 \text{ \AA}$ berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD.

Tabelle A.5: CI-Vektoren des NaO₂-Moleküls für die Grundzustandsstruktur berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z. Es sind nur die Konfigurationen mit C > 0,10 angegeben.

Orbitale				
1σ _{OO} 1π _{OO} 2σ _{OO} 3s _{Na} 3π _{OO}	2π _{OO} 4π _{OO}	1σ _{OO} *1π _{OO} *2σ _{OO} *3π _{OO} *	2π _{OO} *	
a ₁	b ₁	b ₂	a ₂	C
D ₀ (A ₂)				
2 2 2 0 0	2 0	2 2 0 0	α	0,958
2 2 β 0 0	α 0	2 2 α 0	2	0,104
D ₁ (B ₂)				
2 2 2 0 0	2 0	2 α 0 0	2	0,958
2 α β 0 0	2 0	2 2 α 0	2	-0,102
D ₂ (B ₁)				
2 2 2 β 0	2 0	2 α 0 0	α	0,768
2 2 2 α 0	2 0	2 α 0 0	β	-0,394
2 2 2 α 0	2 0	2 β 0 0	α	-0,373
2 α 2 β 0	α 0	2 2 0 0	2	0,127
D ₃ (A ₁)				
2 2 2 α 0	2 0	2 2 0 0	0	0,888
2 2 2 α 0	0 0	2 2 0 0	2	-0,255
2 2 2 α 0	2 0	2 0 0 0	2	-0,252

Tabelle A.6: CI-Vektoren des KO_2 -Moleküls für die Grundzustandsstruktur berechnet mit SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD. Es sind nur die Konfigurationen mit $C > 0,10$ angegeben.

Orbitale				
$1\sigma_{\text{OO}}1\pi_{\text{OO}}2\sigma_{\text{OO}}4s_{\text{K}}$	$2\pi_{\text{OO}}$	$1\sigma_{\text{OO}}^*1\pi_{\text{OO}}^*2\sigma_{\text{OO}}^*$	$2\pi_{\text{OO}}^*$	
a_1	b_1	b_2	a_2	C
D ₃ (A ₁)				
2 2 2 α	2	2 2 0	0	0,860
2 2 2 α	2	2 0 0	2	-0,320
2 2 2 α	0	2 2 0	2	-0,290
2 0 2 α	2	2 2 2	0	-0,127
D ₂ (B ₁)				
2 2 2 β	2	2 α 0	α	0,766
2 2 2 α	2	2 α 0	β	-0,382
2 2 2 α	2	2 β 0	α	-0,384
2 2 α β	α	2 2 0	2	0,172
2 0 2 β	2	2 α 2	α	-0,101
D ₀ (A ₂)				
2 2 2 0	2	2 2 0	α	0,964
2 β 2 0	α	2 2 α	2	0,153
2 0 2 0	2	2 2 2	α	-0,129
2 α 2 0	α	2 2 β	2	-0,124
D ₁ (B ₂)				
2 2 2 0	2	2 α 0	2	0,963
2 β α 0	2	2 2 α	2	0,153
2 0 2 0	2	2 α 2	2	-0,129
2 α α 0	2	2 2 β	2	-0,124

KREUZUNGSBEREICH DER PES FÜR DIE NaO_2 UND KO_2 -MOLEKÜLE

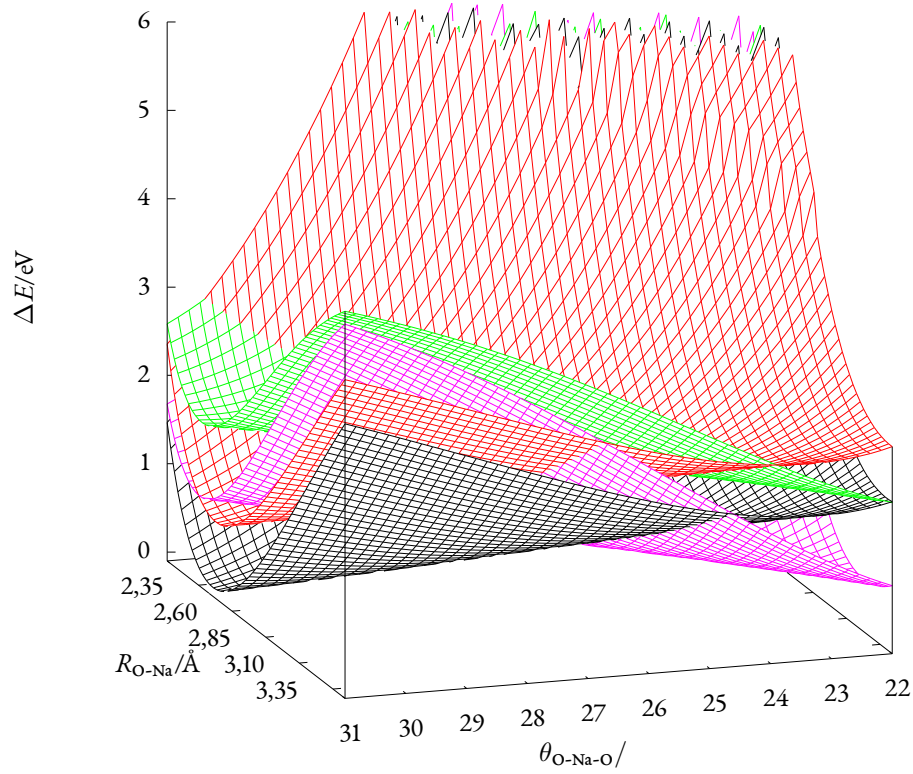


Abbildung A.11: BO-Oberflächen nahe der Kreuzungspunkte des NaO_2 -Systems berechnet auf dem SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z-Theorieniveau.

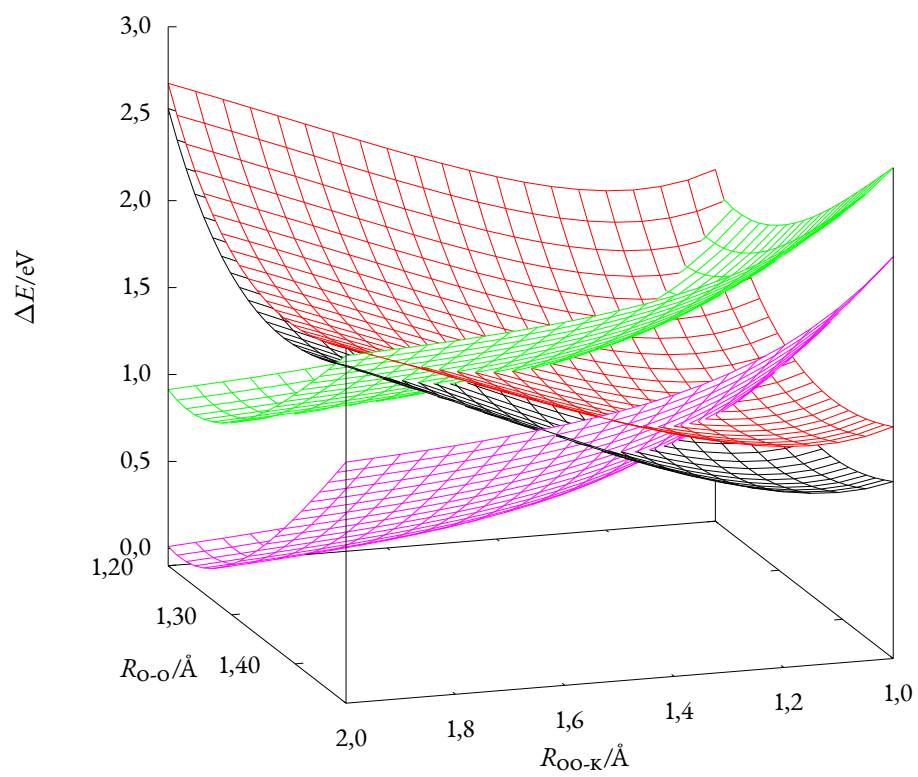


Abbildung A.12: BO-Oberflächen nahe der Kreuzungspunkte des KO_2 -Systems berechnet auf dem SA-CASSCF(13,9)/def2-QZVPD-Theorieniveau.

POTENTIALENERGIEKURVEN FÜR DIE REAKTION $\text{LiO}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Li}$ MIT EINEM LINEAREM LiO_2 -MOLEKÜL ALS AUSGANGSSTRUKTUR

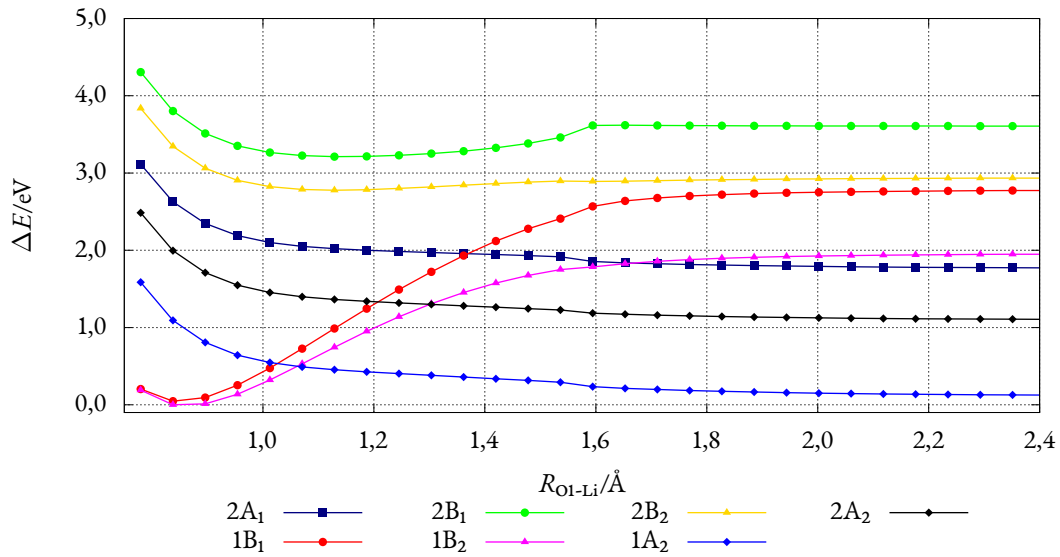


Abbildung A.13: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des linearen LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,29 \text{ \AA}$.

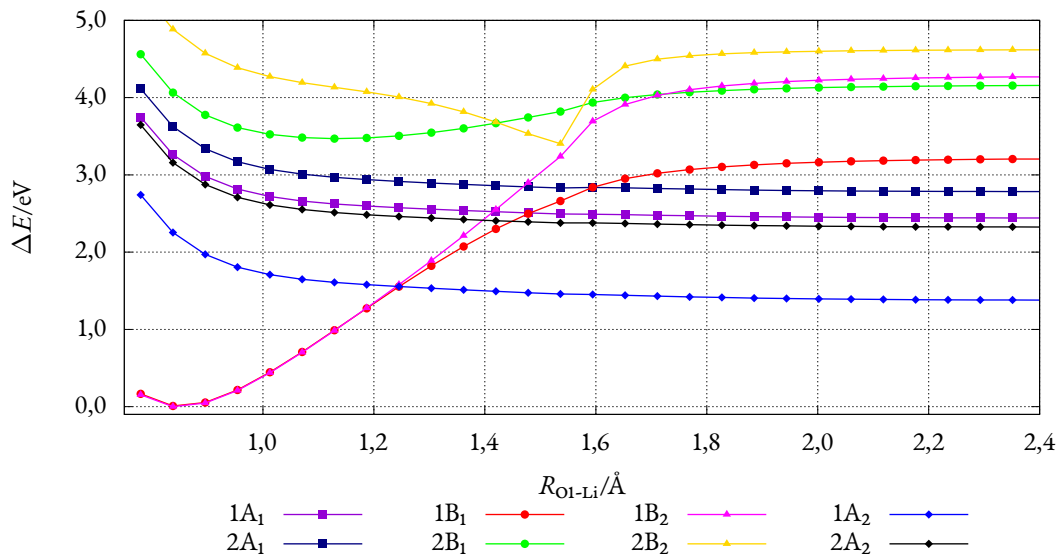
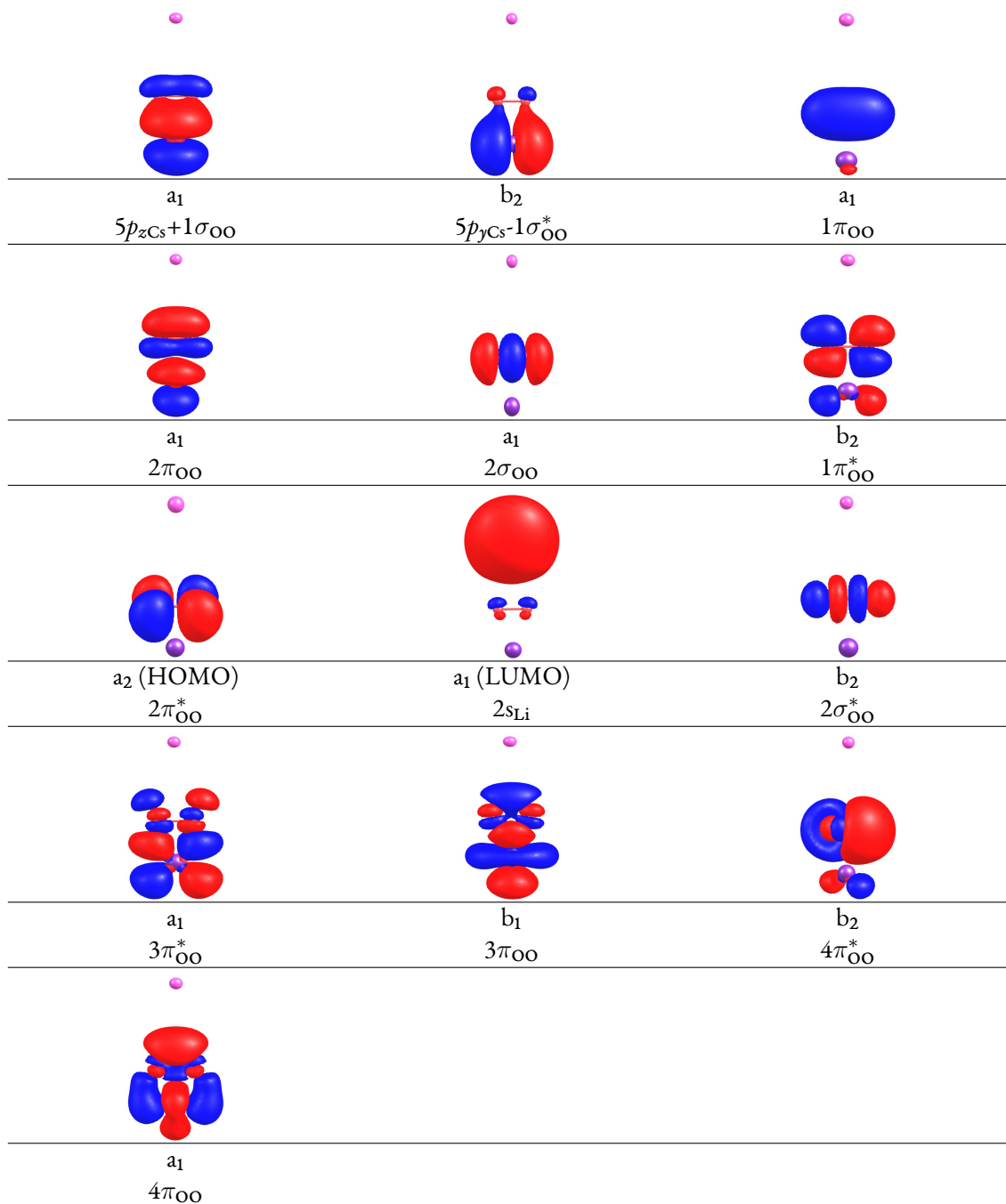


Abbildung A.14: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des linearen LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,29 \text{ \AA}$.

ELEKTRONENSTRUKTUR VON LiO_2 MIT Cs^+

Tabelle A.7: Aktivraum des LiO_2Cs^+ in CASSCF(13,13)/ANO-RCC-Rechnungen.



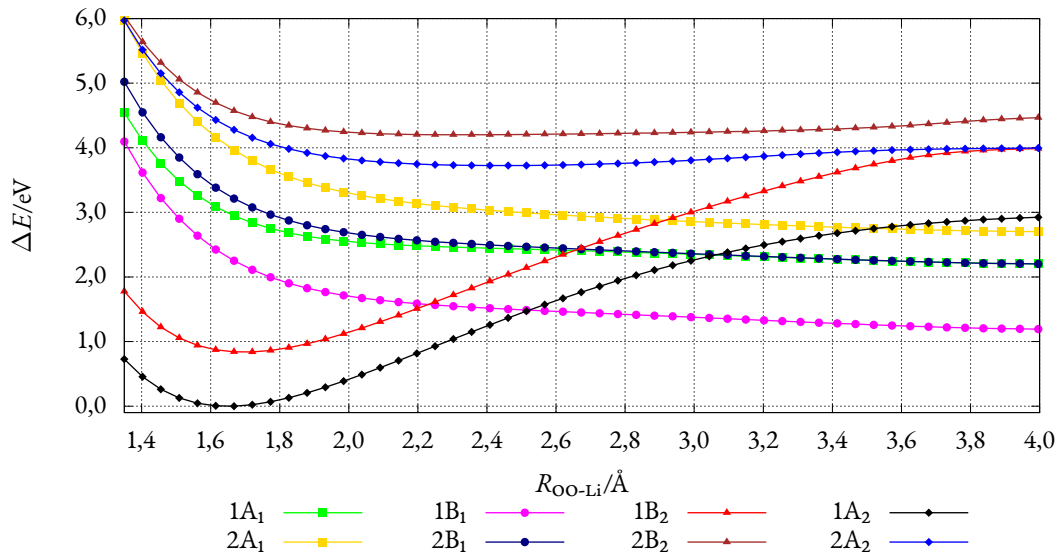


Abbildung A.15: Die PEC der elektronischen Dublett-Zustände während der Dissoziation des LiO_2 -Moleküls berechnet mit SA-CASSCF(13,12)/ANO-RCC und fixiertem $R_{\text{O-O}} = 1,35 \text{ \AA}$.

Tabelle A.8: Energie und Besetzungszahl (BZ) der Orbitale des LiO_2Cs^+ -System berechnet auf dem CASSCF(13,13)/ANO-RCC-Theorieniveau.

	Orbital	E/eV	BZ
1	$a_1 5p_{z\text{Cs}}-1\sigma_{\text{OO}}$	-26,44	1,99
2	$b_2 5p_{y\text{Cs}}-1\sigma_{\text{OO}}^*$	-22,93	1,99
3	$b_1 (1\pi_{\text{OO}})$	-23,38	1,97
4	$a_1 (2\pi_{\text{OO}})$	-22,09	1,75
5	$a_1 (2\sigma_{\text{OO}})$	-18,20	1,78
6	$b_2 (1\pi_{\text{OO}}^*)$	-15,79	1,60
7	$a_2 \text{HOMO} (2\pi_{\text{OO}}^*)$	-16,15	1,59
8	$a_1 \text{LUMO} (2s_{\text{Li}})$	-3,03	0,20
9	$b_2 (2\sigma_{\text{OO}}^*)$	6,15	0,06
10	$a_1 (3\pi_{\text{OO}}^*)$	13,69	0,02
11	$a_2 (3\pi_{\text{OO}})$	19,97	0,02
12	$b_2 (3\sigma_{\text{OO}}^*)$	16,62	0,02
13	$b_1 (4\pi_{\text{OO}})$	19,91	0,01

Tabelle A.9: CI-Vektoren des LiO_2Cs^+ -System für die Grundzustandsstruktur berechnet mit SA-CASSCF(13,13)/ANO-RCC. Es sind nur die Konfigurationen mit $C > 0,10$ angegeben.

Orbitale				
$1\sigma_{\text{OO}}1\pi_{\text{OO}}2\sigma_{\text{OO}}2s_{\text{Li}}3\pi_{\text{OO}}$	$2\pi_{\text{OO}}4\pi_{\text{OO}}$	$1\sigma_{\text{OO}}^*1\pi_{\text{OO}}^*2\sigma_{\text{OO}}^*3\pi_{\text{OO}}^*$	$2\pi_{\text{OO}}^*$	
a_1	b_1	b_2	a_2	C
State D_0 (A_2) E = -7414,28212015 Ha				
2 2 2 0 0 0	2 0	2 2 0 0	α	0,957
2 0 2 0 0 0	2 0	2 2 2 0	a	-0,109
2β 2 0 0 0	α 0	2 2 α 0	2	-0,102
State D_1 (B_2) E = -7414,25037584 Ha				
2 2 2 0 0 0	2 0	2 α 0 0	2	0,955
2 0 2 0 0 0	2 0	2 α 2 0	2	-0,108
State D_2 (4B_1) E = -7414,16383742 Ha				
2 2 2 α 0 0	2 0	2 α 0 0	α	0,933
2 2 α α 0 0	α 0	2 2 0 0	2	-0,174
2 0 2 α 0 0	2 0	2 α 2 0	α	-0,105
State D_3 ($1A_1$) E = -7414,16102241 Ha				
2 2 α 0 0 0	2 0	2 2 0 0	2	0,925
2 2 2 α 0 0	2 0	2 0 0 0	2	-0,182
2β 2 0 0 0	2 0	2 α α 0	2	0,109
2 2 α 0 0 0	2 0	2 α 0 β	2	0,106
2 0 α 0 0 0	2 0	2 2 2 0	2	-0,104
State D_4 ($2A_1$) E = -7414,13470273 Ha				
2 2 2 α 0 0	2 0	2 2 0 0	0	0,814
2 2 2 α 0 0	2 0	2 0 0 0	2	0,404
2 2 2 α 0 0	0 0	2 2 0 0	2	0,234
2 2 0 α 0 0	2 0	2 2 0 0	2	-0,124
2 2 α 0 0 0	2 0	2 2 0 0	2	0,109

B

Rechnungen der Peroxide

SCHWINGUNGSMODEN DES Li_2O_2

Tabelle B.1: Schwingungsmoden und Normalkoordinaten (in Å) des Li_2O_2 -Moleküls berechnet auf dem CASSCF(14, 12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z.

Mode	B_{3u}	B_{2u}	B_{3g}	A_g	B_{1u}	A_g
ν / cm^{-1}	79,96	444,68	598,42	613,20	768,84	787,20
$x_{\text{Li}1}$	0,224	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$y_{\text{Li}1}$	0,000	0,224	0,166	0,000	0,000	0,000
$z_{\text{Li}1}$	0,000	0,000	0,000	-0,149	0,224	0,223
$x_{\text{Li}2}$	0,224	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$y_{\text{Li}2}$	0,000	0,224	-0,166	0,000	0,000	0,000
$z_{\text{Li}2}$	0,000	0,000	0,000	0,149	0,224	0,223
$x_{\text{O}1}$	-0,097	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$y_{\text{O}1}$	0,000	-0,097	0,000	0,147	0,000	0,098
$z_{\text{O}1}$	0,000	0,000	0,139	0,000	-0,097	0,000
$x_{\text{O}2}$	-0,097	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$y_{\text{O}2}$	0,000	-0,097	0,000	-0,147	0,000	-0,098
$z_{\text{O}2}$	0,000	0,000	-0,139	0,000	-0,097	0,000

ELEKTRONENSTRUKTUR DES Li_2O_2 -MOLEKÜLS

Tabelle B.2: Molekülorbitalenergien und Besetzungszahlen der natürlichen Li_2O_2 -Molekülorbitale des Aktivraums berechnet auf dem CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

Orbital	E/eV	BZ
$a_1(1\sigma_{\text{OO}})$	-36,50	1,99
$b_2(1\sigma_{\text{OO}}^*)$	-30,52	1,98
$b_1(1\pi_{\text{OO}})$	-15,20	1,95
$a_1(2\pi_{\text{OO}})$	-14,62	1,96
$a_1(2\sigma_{\text{OO}})$	-14,19	1,90
$b_2(1\pi_{\text{OO}}^*)$	-10,54	1,57
$a_2^{\text{HOMO}}(2\pi_{\text{OO}}^*)$	-9,39	1,57
$a_1^{\text{LUMO}}(2s\text{Li}+2s\text{Li})$	-0,35	0,57
$b_2(2\sigma_{\text{OO}}^*)$	2,76	0,38
$a_1(3\pi_{\text{OO}})$	20,80	0,03
$a_2(3\pi_{\text{OO}}^*)$	23,05	0,02
$b_2(3\sigma_{\text{OO}}^*)$	26,37	0,02
$b_1(4\pi_{\text{OO}})$	26,86	0,02
$a_1(3\sigma_{\text{OO}})$	30,56	0,01
$b_1(5\pi_{\text{OO}})$	42,37	0,01
$b_1(1\delta_{\text{OO}})$	55,82	0,00

Tabelle B.3: Berechnete CI-Vektoren der Zustände in der FC-Region des Li₂O₂-Moleküls auf dem SA-CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Es sind nur Konfigurationen mit $C > 0,1$ angegeben.

Orbitale				
$1\sigma_{00}2\pi_{00}2\sigma_{00}2 \times 2s_{Li}3\pi_{00}3\sigma_{00}$	$1\pi_{00}4\pi_{00}5\pi_{00}1\delta_{00}$	$1\sigma_{00}^*1\pi_{00}^*2\sigma_{00}^*3\sigma_{00}^*$	$2\pi_{00}^*3\pi_{00}^*$	
a_1	b_1	b_2	a_2	C
Zustand S ₀ (¹ A ₁)				
2 2 2 0 0 0	2 0 0 0	2 2 0 0	2 0	0,946
2 2 0 0 0 0	2 0 0 0	2 2 2 0	2 0	-0,172
Zustand T ₂ (³ A ₁)				
2 2 2 0 0 0	2 0 0 0	2 α α 0	2 0	0,942
2 α α 0 0 0	2 0 0 0	2 2 2 0	2 0	-0,159
Zustand S ₃ (¹ B ₁)				
2 2 2 0 0 0	2 0 0 0	2 2 β 0	α 0	0,659
2 2 2 0 0 0	2 0 0 0	2 2 α 0	β 0	-0,659
2 2 β 0 0 0	α 0 0 0	2 2 2 0	2 0	-0,164
2 2 α 0 0 0	β 0 0 0	2 2 2 0	2 0	0,164
Zustand T ₄ (³ B ₁)				
2 2 2 0 0 0	2 0 0 0	2 2 α 0	α 0	0,942
2 2 α 0 0 0	α 0 0 0	2 2 2 0	2 0	-0,174
Zustand S ₁ (¹ B ₂)				
2 2 2 β 0 0	2 0 0 0	2 α 0 0	2 0	0,657
2 2 2 α 0 0	2 0 0 0	2 β 0 0	2 0	-0,657
2 α β β 0 0	2 0 0 0	2 2 α 0	2 0	-0,108
2 β α α 0 0	2 0 0 0	2 2 β 0	2 0	-0,108
2 2 0 β 0 0	2 0 0 0	2 α 2 0	2 0	-0,105
2 2 0 α 0 0	2 0 0 0	2 β 2 0	2 0	0,105
Zustand T ₁ (³ B ₂)				
2 2 2 α 0 0	2 0 0 0	2 α 0 0	2 0	0,930
2 α β α 0 0	2 0 0 0	2 2 α 0	2 0	-0,153
2 2 0 α 0 0	2 0 0 0	2 α 2 0	2 0	-0,148
2 α α α 0 0	2 0 0 0	2 2 β 0	2 0	0,110
Zustand S ₂ (¹ A ₂)				
2 2 2 β 0 0	2 0 0 0	2 2 0 0	α 0	0,658
2 2 2 α 0 0	2 0 0 0	2 2 0 0	β 0	-0,658
2 2 β β 0 0	α 0 0 0	2 2 α 0	2 0	-0,113
2 2 α α 0 0	β 0 0 0	2 2 β 0	2 0	-0,113
2 2 0 β 0 0	2 0 0 0	2 2 2 0	α 0	-0,101
2 2 0 α 0 0	2 0 0 0	2 2 2 0	β 0	0,101
Zustand T ₃ (³ A ₂)				
2 2 2 α 0 0	2 0 0 0	2 2 0 0	α 0	0,931
2 2 β α 0 0	α 0 0 0	2 2 α 0	2 0	-0,159
2 2 0 α 0 0	2 0 0 0	2 2 2 0	α 0	-0,143
2 2 α α 0 0	α 0 0 0	2 2 β 0	2 0	0,113

POTENTIALENERGIEKURVEN FÜR DIE REAKTION $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$

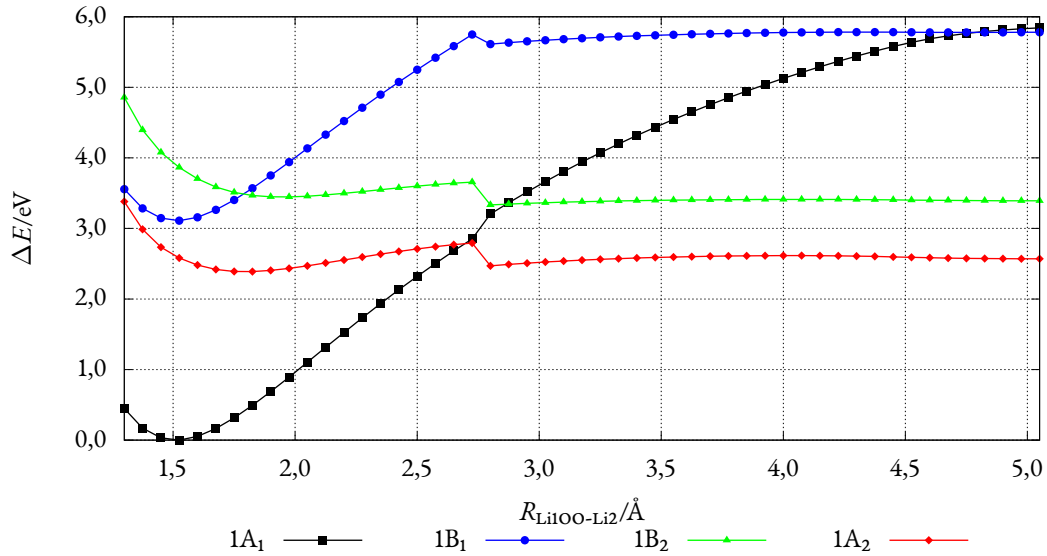


Abbildung B.1: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ berechnet bei fixierten $R_{\text{O-O}} = 1,605 \text{ \AA}$ und $R_{\text{O-Li}_1} = 1,739 \text{ \AA}$ auf dem SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Die Kurveninstabilität des $1B_1$ -Zustandes ist Folge der CI-Instabilität.

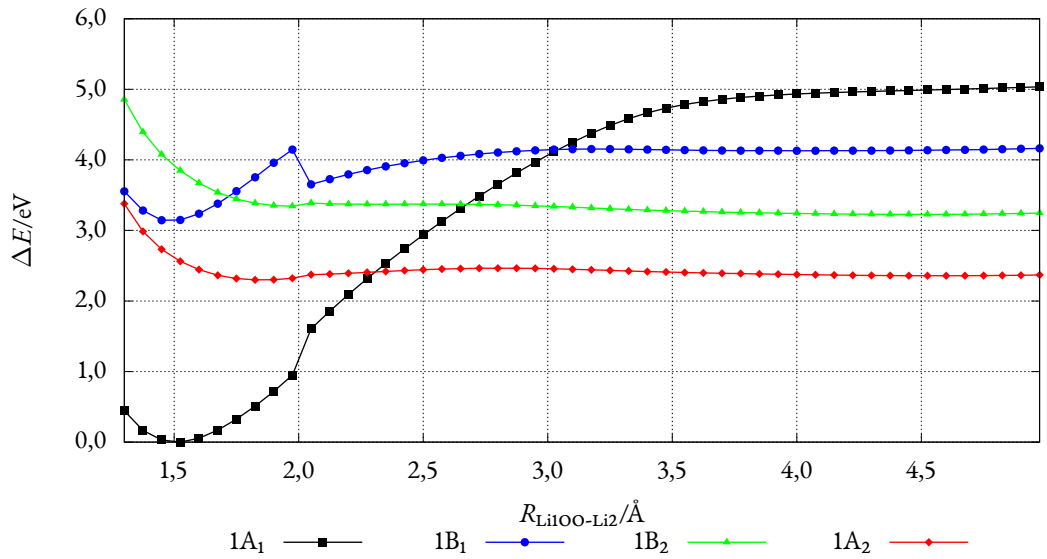


Abbildung B.2: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ berechnet bei linear interpolierten $R_{\text{O-O}}$ und $R_{\text{O-Li}_1} = 1,739 \text{ \AA}$ auf dem SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Die Kurveninstabilität des $1B_1$ -Zustandes ist Folge der CI-Instabilität.

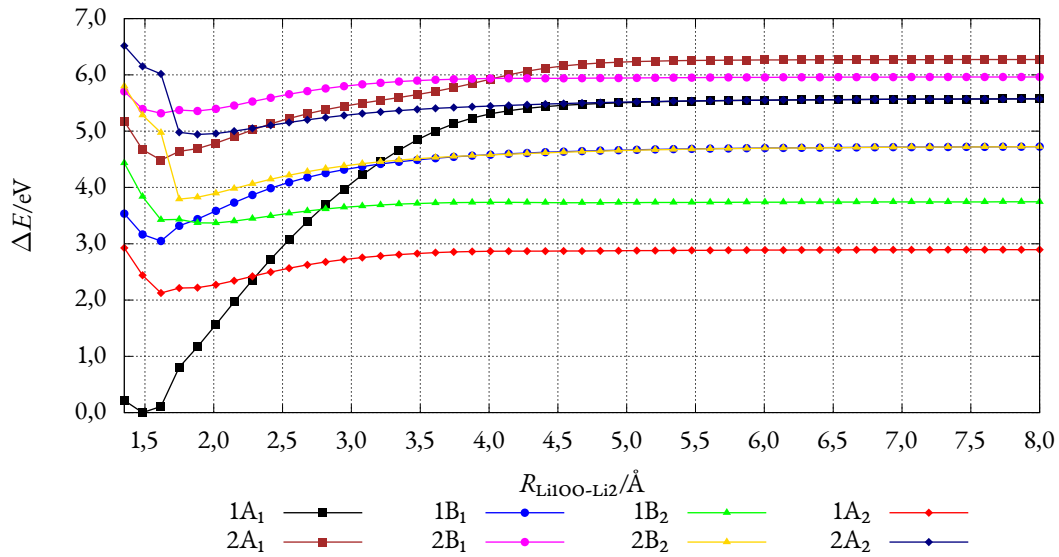


Abbildung B.3: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ berechnet bei fixierten $R_{\text{O-O}} = 1,605 \text{ \AA}$ und $R_{\text{O-Li}_1} = 1,739 \text{ \AA}$ auf dem SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Die Kurveninstabilität des $1B_1$ -Zustandes ist Folge der CI-Instabilität.

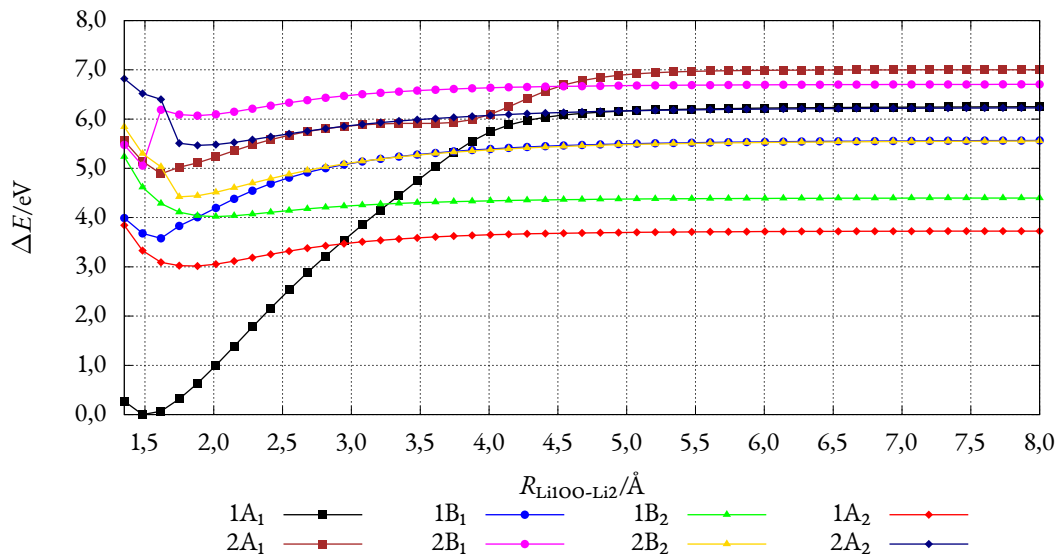


Abbildung B.4: Dissoziationskurven der Reaktion $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2 + \text{Li}$ berechnet bei fixierten $R_{\text{O-O}} = 1,605 \text{ \AA}$ und $R_{\text{O-Li}_1} = 1,739 \text{ \AA}$ auf dem SA-CASSCF(14,12)/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau. Die Kurveninstabilität des $1B_1$ -Zustandes ist Folge der CI-Instabilität.

POTENTIALENERGIEKURVEN UND AKTIVRAUM FÜR DIE REAKTION $\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow$

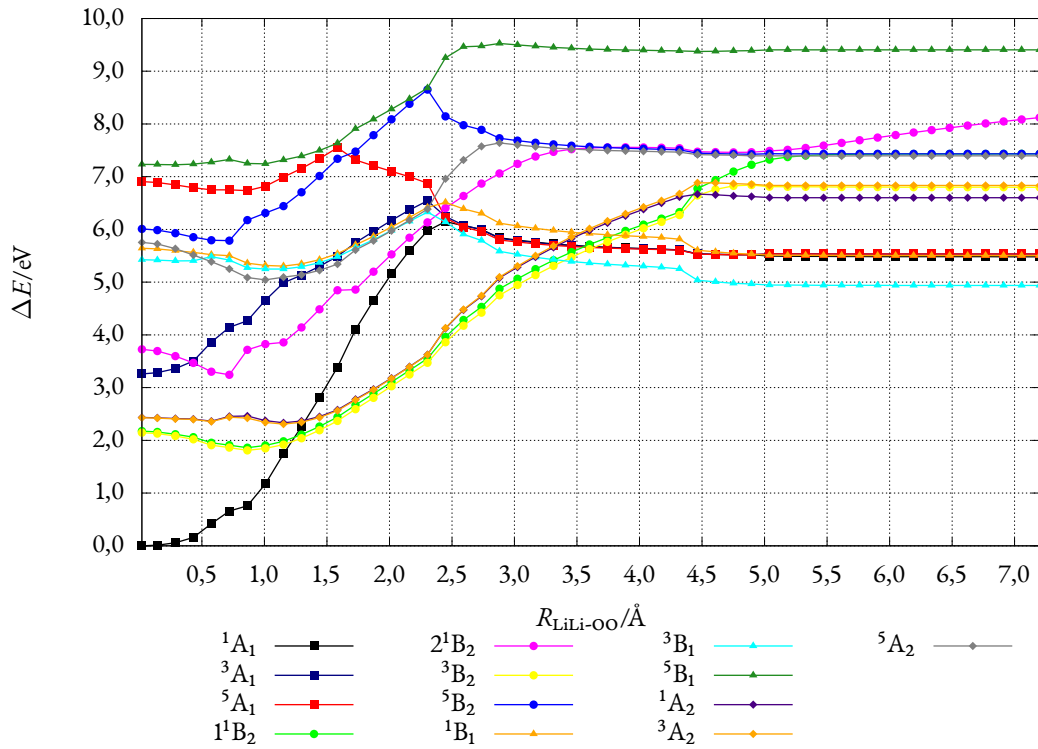
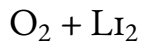


Abbildung B.5: Dissoziationskurven der symmetrischen Dissoziation von Li_2O_2 zu O_2 - und Li_2 -Fragmenten bei fixierten $R_{\text{O-O}} = 1,605 \text{ Å}$ und $R_{\text{Li-Li}} = 3,084 \text{ Å}$ berechnet auf dem SA-CASSCF(14,12)/aug-cc-pV5Z-Theorieniveau.

SINGLE-POINT-DISSOZIATIONSENERGIE

Tabelle B.4: Single-Point-Energie auf CASSCF/CASPT2/aug-cc-pV5Z-Niveau mit Aktivräumen: (14,12) für Li_2O_2 , (14,13) für Na_2O_2 , (12,8) für O_2 und (2,8) für Li_2 , Na_2 .

Reaktion	E_D/eV
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^3\text{O}_2 + {}^1\text{Li}_2$	4,61
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^1\text{O}_2 + {}^1\text{Li}_2$	5,57
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^3\text{O}_2 + {}^3\text{Li}_2$	5,61
$\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^1\text{O}_2 + {}^3\text{Li}_2$	6,58
$\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^3\text{O}_2 + {}^1\text{Na}_2$	2,46
$\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^1\text{O}_2 + {}^1\text{Na}_2$	3,42
$\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^3\text{O}_2 + {}^3\text{Na}_2$	3,16
$\text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow {}^1\text{O}_2 + {}^3\text{Na}_2$	4,13
$\text{O}_2 + \text{Na}_n$ ^{lit. 94}	4.27

Tabelle B.5: Gesamter Aktivraum von Li_2O_2 in CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Rechnungen für den Grundzustand $S_0 (^1A_1)$ bei $R_{\text{LiLi-OO}} = 1,45 \text{ \AA}$.

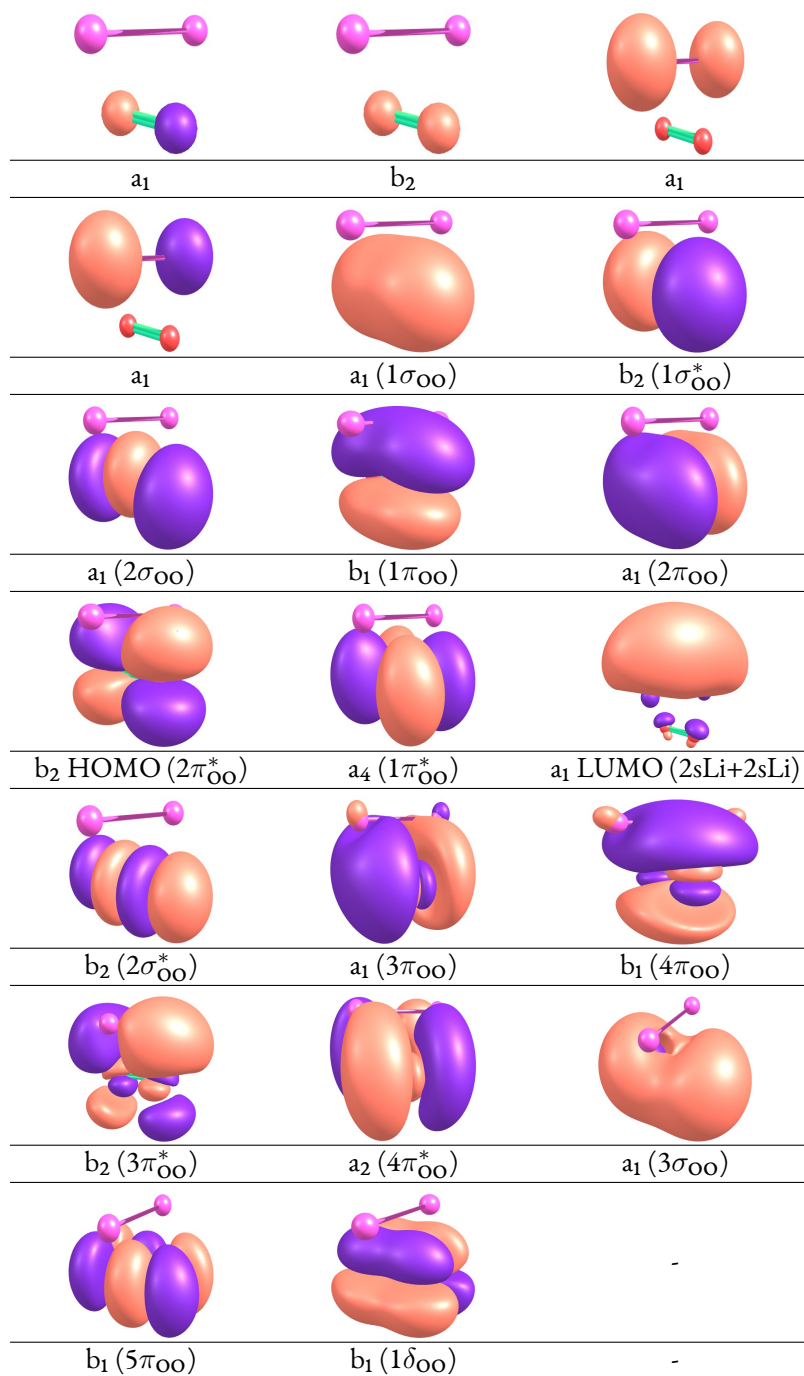


Tabelle B.6: Gesamter Aktivraum von Li_2O_2 in CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Rechnungen für den Grundzustand $S_0 (^1A_1)$ bei $R_{\text{LiLi-OO}} = 3,5 \text{ \AA}$.

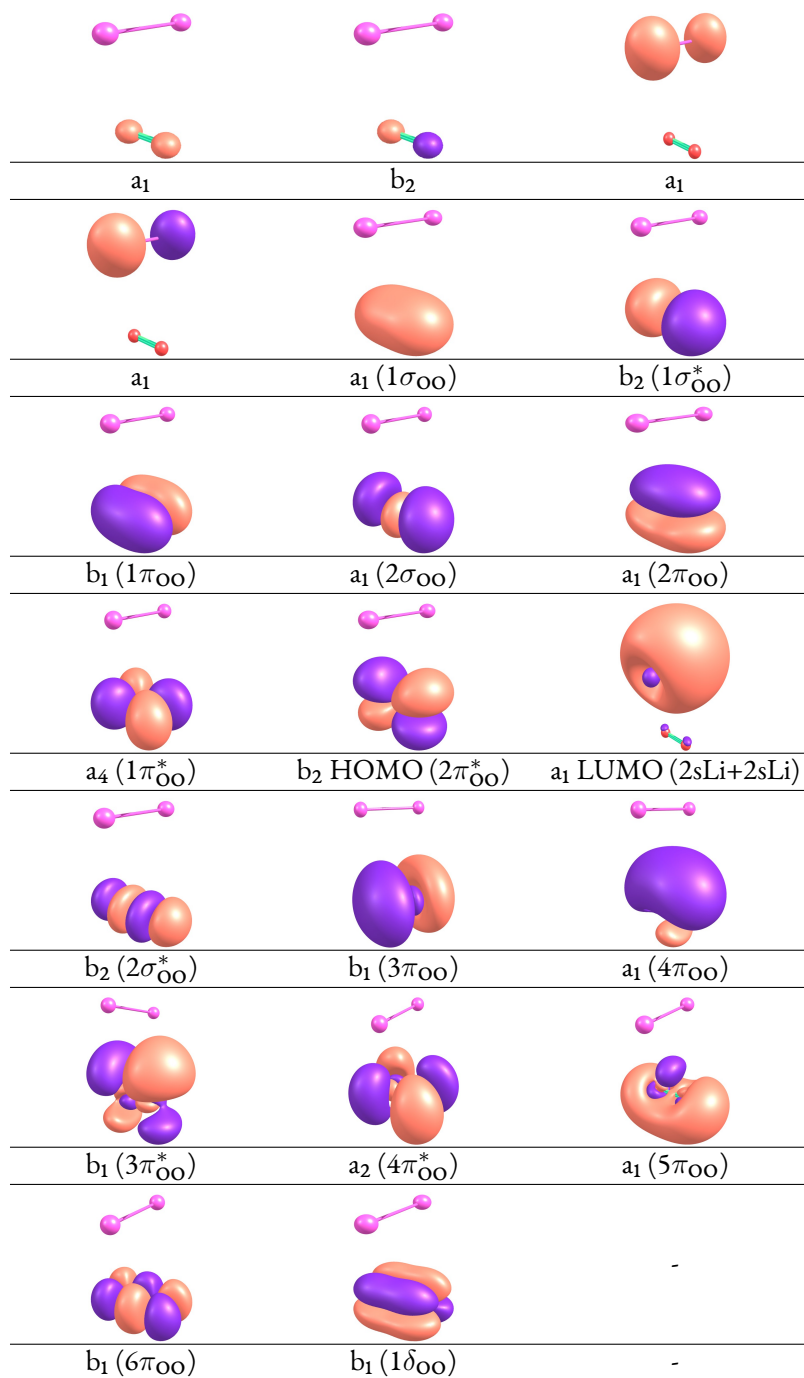
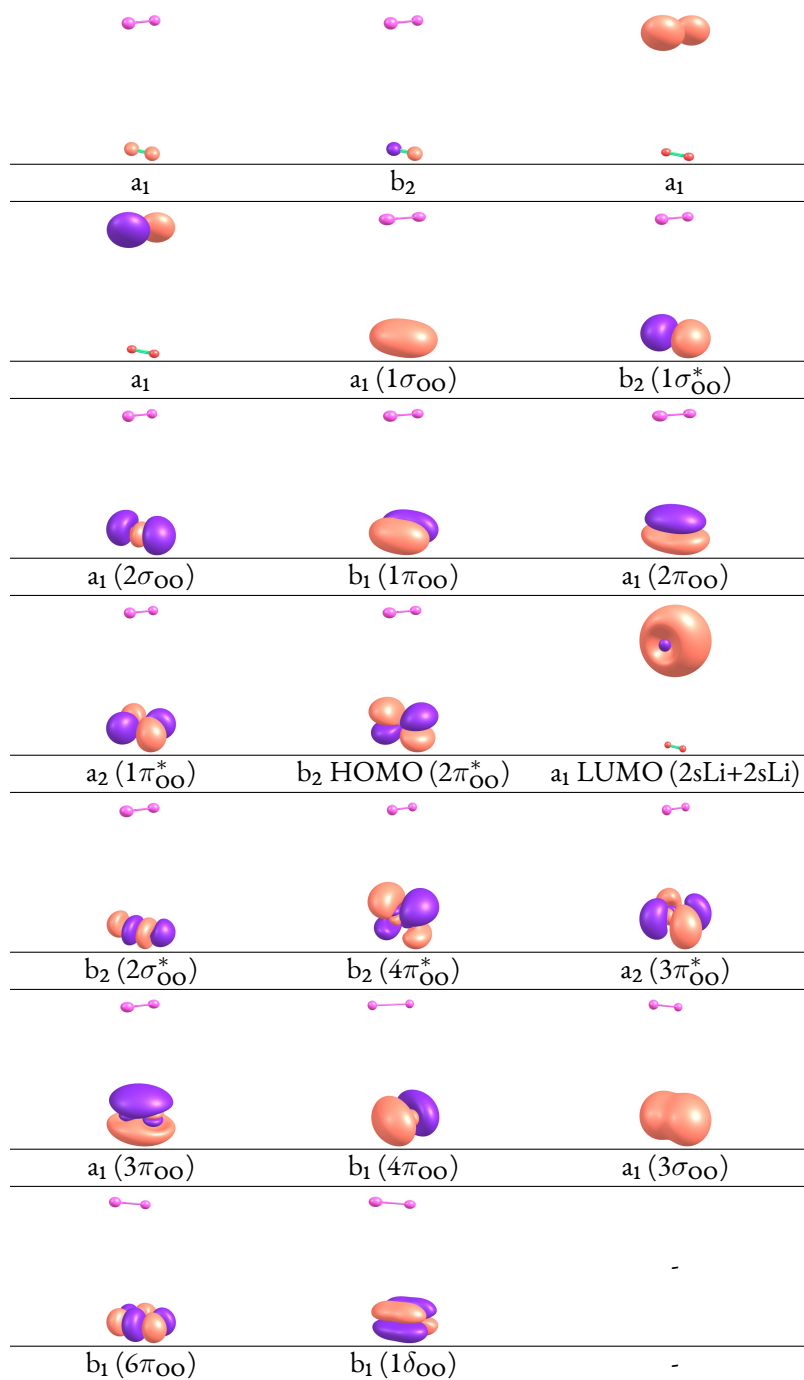


Tabelle B.7: Gesamter Aktivraum von Li_2O_2 in CASSCF(14,16)/aug-cc-pV5Z-Rechnungen für den Grundzustand $S_0 (^1A_1)$ bei $R_{\text{LiLi-OO}} = 7,2 \text{ \AA}$.





DFT-Rechnungen

Tabelle C.1: Berechnete Dissoziationsenergien der molekularen Superoxide auf dem CASSCF(13,12)/CASPT2/cc-pV5Z und DFT/cc-pV5Z-Theorieniveau (in eV).

Compound	${}^1E_D^{\text{MR}}$	${}^1E_D^{\text{LDA}}$	${}^1E_D^{\text{PBE}}$	${}^1E_D^{\text{B3LYP}}$
LiO ₂	3,14	11,61	10,60	12,19
NaO ₂	2,16	10,86	9,99	11,91

Tabelle C.2: Die Strukturparameter der metallischen Zellen berechnet auf dem PBE/PW(PAWP)-Theorieniveau.

	Li(110)	Li(111)
a	3,45	8,35
b	4,77	9,61
c	4,77	5,87
	Na(110)	Na(111)
a	4,21	10,27
b	5,91	11,88
c	5,91	7,24

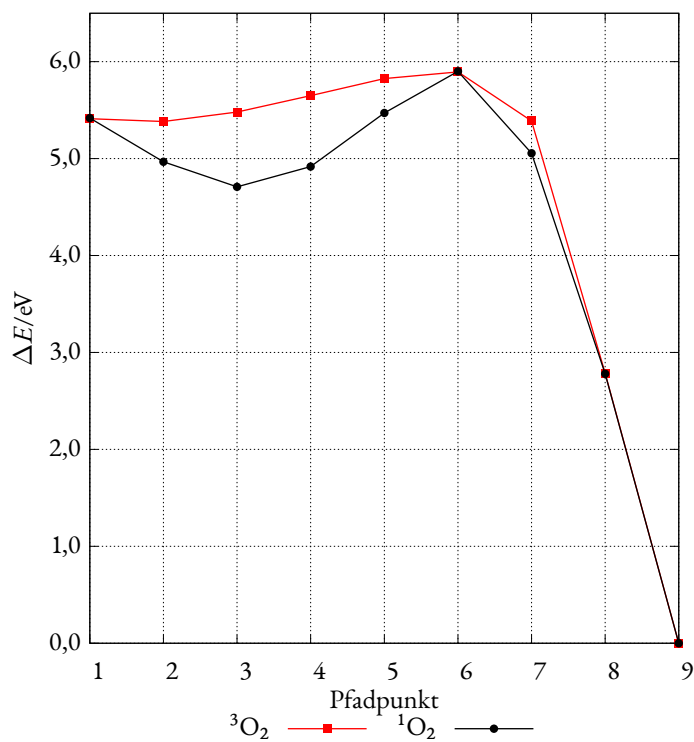


Abbildung C.1: Linear interpolierter Reaktionsweg der Interkalation des O₂-Moleküls in die Li(110)-Oberfläche berechnet mit unterschiedlichen Spinzuständen auf dem UPBE/PW(PAWP)-Theorieniveau. Beim Pfadpunkt 9 ist die vollständige Interkalation erreicht. Die Barriere ist Folge der ungünstigen Struktur bei einer linearen Interpolation ohne Pfadoptimierung an den entsprechenden Pfadpunkten.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Adelhelm, P. Hartmann, C. L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek “From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries” *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1016–1055 (2015)
- [2] X. Zhang, X.-G. Wang, Z. Xie, Z. Zhou “Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries” *Green Energy & Environment* 1, 1, 4–17 (2016)
- [3] C. Xia, R. Fernandes, F. H. Cho, N. Sudhakar, B. Buonacorsi, S. Walker, M. Xu, J. Baugh, L. F. Nazar “Direct evidence of solution-mediated superoxide transport and organic radical formation in sodium-oxygen batteries” *Journal of the American Chemical Society* 138, 35, 11219–11226 (2016)
- [4] C. L. Bender, D. Schröder, R. Pinedo, P. Adelhelm, J. Janek “One- or two-electron transfer? the ambiguous nature of the discharge products in sodium-oxygen batteries” *Angewandte Chemie International Edition* 55, 15, 4640–4649 (2016)
- [5] B. Lee, D.-H. Seo, H.-D. Lim, I. Park, K.-Y. Park, J. Kim, K. Kang “First-principles study of the reaction mechanism in sodium–oxygen batteries” *Chemistry of Materials* 26, 2, 1048–1055 (2014)
- [6] U. Das, K. C. Lau, P. C. Redfern, L. A. Curtiss “Structure and stability of lithium superoxide clusters and relevance to Li–O₂ batteries” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 5, 813–819 (2014)
- [7] O. Arcelus, C. Li, T. Rojo, J. Carrasco “Electronic structure of sodium superoxide bulk, (100) surface, and clusters using hybrid density functional: Relevance for NaO₂ batteries” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, 11, 2027–2031 (2015)

- [8] J. Wandt, P. Jakes, J. Granwehr, H. A. Gasteiger, R.-A. Eichel “Singlet oxygen formation during the charging process of an aprotic lithium-oxygen battery” *Angewandte Chemie* 128, 24, 7006–7009 (2016)
- [9] L. Schafzahl, N. Mahne, B. Schafzahl, M. Wilkening, C. Slugovc, S. M. Borisov, S. A. Freunberger “Singlet oxygen during cycling of the aprotic sodium-O₂ battery” *Angewandte Chemie International Edition* 56, 49, 15728–15732 (2017)
- [10] C. C. Sack Justus-Liebig-Universität Gießen IPC (2014)
- [11] J. Peslak “An ab initio molecular orbital study of Li₂O₂ and LiO₂H” *Journal of Molecular Structure* 12, 2, 235–239 (1972)
- [12] V. S. Bryantsev, M. Blanco, F. Faglioni “Stability of lithium superoxide LiO₂ in the gas phase: Computational study of dimerization and disproportionation reactions” *The Journal of Physical Chemistry A* 114, 31, 8165–8169 (2010)
- [13] M. Vasiliu, S. Li, K. A. Peterson, D. Feller, J. L. Gole, D. A. Dixon “Structures and heats of formation of simple alkali metal compounds: Hydrides, chlorides, fluorides, hydroxides, and oxides for Li, Na, and K” *The Journal of Physical Chemistry A* 114, 12, 4272–4281 (2010)
- [14] H. Partridge, C. W. Bauschlicher, M. Sodupe, S. R. Langhoff “Theoretical determination of the alkali-metal superoxide bond energies” *Chemical Physics Letters* 195, 2-3, 200–206 (1992)
- [15] W. D. Allen, D. A. Horner, R. L. DeKock, R. B. Remington, H. F. Schaefer “The lithium superoxide radical: Symmetry breaking phenomena and potential energy surfaces” *Chemical Physics* 133, 1, 11–45 (1989)
- [16] D. E. Jensen “Alkali-metal compounds in oxygen-rich flames. a reinterpretation of experimental results” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 78, 9, 2835 (1982)
- [17] H. Figger, W. Schrepp, X. hui Zhu “Chemiluminescent reaction between alkali dimers and oxygen molecules” *The Journal of Chemical Physics* 79, 3, 1320–1325 (1983)

- [18] A. J. Hynes, M. Steinberg, K. Schofield “The chemical kinetics and thermodynamics of sodium species in oxygen-rich hydrogen flames” *The Journal of Chemical Physics* 80, 6, 2585–2597 (1984)
- [19] J. M. C. Plane, B. Rajasekhar, L. Bartolotti “Theoretical and experimental determination of the lithium and sodium superoxide bond dissociation energies” *The Journal of Physical Chemistry* 93, 8, 3141–3145 (1989)
- [20] J. M. C. Plane, B. Rajasekhar, L. Bartolotti “Kinetic study of the reaction potassium + oxygen + M (M = nitrogen, helium) from 250 to 1103 k” *The Journal of Physical Chemistry* 94, 10, 4161–4167 (1990)
- [21] E. P. Lee, T. G. Wright “The ionization energy of $\text{KO}_2(\text{X}_2\text{A}_2)$ and dissociation energies of KO_2 and KO_2^+ ” *Chemical Physics Letters* 363, 1-2, 139–144 (2002)
- [22] T. Sorvajärvi, J. Viljanen, J. Toivonen, P. Marshall, P. Glarborg “Rate constant and thermochemistry for $\text{K} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{KO}_2 + \text{N}_2$ ” *The Journal of Physical Chemistry A* 119, 14, 3329–3336 (2015)
- [23] N. N. Greenwood, A. Earnshaw *Chemistry of the Elements* Butterworth-Heinemann (1997)
- [24] P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm “A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO_2) battery” *Nature materials* 12, 3, 228–232 (2013)
- [25] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon “Li– O_2 and Li–S batteries with high energy storage” *Nature Materials* 11, 1, 19–29 (2011)
- [26] J. Kim, H.-D. Lim, H. Gwon, K. Kang “Sodium–oxygen batteries with alkyl-carbonate and ether based electrolytes” *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 10, 3623 (2013)
- [27] X. Ren, Y. Wu “A low-overpotential potassium–oxygen battery based on potassium superoxide” *Journal of the American Chemical Society* 135, 8, 2923–2926 (2013)
- [28] S. Kang, Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder “A facile mechanism for recharging Li_2O_2 in Li– O_2 batteries” *Chemistry of Materials* 25, 16, 3328–3336 (2013)

- [29] N. A. Galiote, D. C. de Azevedo, O. N. Oliveira, F. Huguenin “Investigating the kinetic mechanisms of the oxygen reduction reaction in a nonaqueous solvent” *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 38, 21995–22002 (2014)
- [30] R. Black, J.-H. Lee, B. Adams, C. A. Mims, L. F. Nazar “The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries” *Angewandte Chemie International Edition* 52, 1, 392–396 (2012)
- [31] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Ashok, B. B. Praveen, K. Dholaikia, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce “The role of LiO_2 solubility in O_2 reduction in aprotic solvents and its consequences for Li- O_2 batteries” *Nature Chemistry* 6, 12, 1091–1099 (2014)
- [32] J. Lu, Y. Jung Lee, X. Luo, K. Chun Lau, M. Asadi, H.-H. Wang, S. Brombosz, J. Wen, D. Zhai, Z. Chen, et al. “A lithium-oxygen battery based on lithium superoxide” *Nature* 529, 7586, 377–382 (2016)
- [33] M. del Pozo, W. R. Torres, S. E. Herrera, E. J. Calvo “New evidence of LiO_2 dismutation in lithium-air battery cathodes” *ChemElectroChem* 3, 10, 1537–1540 (2016)
- [34] J. S. Hummelshøj, A. C. Luntz, J. K. Nørskov “Theoretical evidence for low kinetic overpotentials in Li- O_2 electrochemistry” *The Journal of Chemical Physics* 138, 3, 034703 (2013)
- [35] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson “Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications” *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 46, 20127–20134 (2009)
- [36] G. Yang, Y. Wang, Y. Ma “A stable, magnetic, and metallic Li_3O_4 compound as a discharge product in a Li-air battery” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 15, 2516–2521 (2014)
- [37] Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder “First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery” *Physical Review B* 84, 20 (2011)
- [38] S. Li, J. Liu, B. Liu “First-principles study of the charge transport mechanisms in lithium superoxide” *Chemistry of Materials* 29, 5, 2202–2210 (2017)

- [39] K.-H. Yun, Y. Hwang, Y.-C. Chung “Effective catalytic media using graphitic nitrogen-doped site in graphene for a non-aqueous Li/O₂ battery: A density functional theory study” *Journal of Power Sources* 277, 222–227 (2015)
- [40] T. Zhang, C. Ling, Q. Xue, T. Wu “The effect of oxygen molecule on the hydrogen storage process of Li-doped graphene” *Chemical Physics Letters* 599, 100–103 (2014)
- [41] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I: Spectra of Diatomic Molecules. Second Edition* D. Van Nostrand (1950)
- [42] P. R. Brooks, P. W. Harland, L. F. Phillips, H. S. Carman “Collision dynamics of alkali-metal atoms with oriented symmetric-top molecules” *The Journal of Physical Chemistry* 96, 4, 1557–1561 (1992)
- [43] D.-K. Liu, K.-C. Lin “State-specific reaction and product energy disposal of electronically excited potassium with hydrogen molecule” *The Journal of Chemical Physics* 107, 11, 4244–4252 (1997)
- [44] B. O. Roos, R. Lindh, P. Åke Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark *Multiconfigurational Quantum Chemistry* Wiley (2016)
- [45] T. H. Dunning “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen” *The Journal of Chemical Physics* 90, 2, 1007–1023 (1989)
- [46] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard “Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications” *Chemical Reviews* 112, 1, 108–181 (2011)
- [47] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski “Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function” *The Journal of Physical Chemistry* 94, 14, 5483–5488 (1990)
- [48] P. Hohenberg, W. Kohn “Inhomogeneous electron gas” *Physical Review* 136, 3B, B864–B871 (1964)

- [49] W. Kohn, L. J. Sham “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” *Physical Review* 140, 4A, A1133–A1138 (1965)
- [50] R. M. Martin *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods (Vol 1)* Cambridge University Press (2004)
- [51] J. P. Perdew, Y. Wang “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy” *Physical Review B* 45, 23, 13244–13249 (1992)
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof “Generalized gradient approximation made simple” *Physical Review Letters* 77, 18, 3865–3868 (1996)
- [53] M. S. Hybertsen, S. G. Louie “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies” *Physical Review B* 34, 8, 5390–5413 (1986)
- [54] M. Shishkin, G. Kresse “Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework” *Physical Review B* 74, 3 (2006)
- [55] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard “Search for stationary points on surfaces” *The Journal of Physical Chemistry* 89, 1, 52–57 (1985)
- [56] A. Klamt, G. Schüürmann “COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient” *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 5, 799–805 (1993)
- [57] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition (CRC Handbook of Chemistry & Physics)* CRC Press (2006)
- [58] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz “Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2, 2, 242–253 (2011)
- [59] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison “Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions” *The Journal of Chemical Physics* 96, 9, 6796–6806 (1992)

- [60] D. E. Woon, T. H. Dunning “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. the atoms aluminum through argon” *The Journal of Chemical Physics* 98, 2, 1358–1371 (1993)
- [61] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning “Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. the classical barrier height of the $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction” *The Journal of Chemical Physics* 100, 10, 7410–7415 (1994)
- [62] D. E. Woon, T. H. Dunning “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. calculation of static electrical response properties” *The Journal of Chemical Physics* 100, 4, 2975–2988 (1994)
- [63] D. Rappoport, F. Furche “Property-optimized gaussian basis sets for molecular response calculations” *The Journal of Chemical Physics* 133, 13, 134105 (2010)
- [64] B. O. Roos, V. Veryazov, P.-O. Widmark “Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers” *Theoretical Chemistry Accounts* 111, 2-6, 345–351 (2003)
- [65] B. Roos, R. Lindh, P. Åke Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark “Main group atoms and dimers studied with a new relativistic basis set” *The Journal of Physical Chemistry Part A: Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment and General Theory* 108, 15, 2851–2858 (2004) the information about affiliations in this record was updated in December 2015. The record was previously connected to the following departments: Chemical Physics (S) (011001060), Theoretical Chemistry (S) (011001039)
- [66] P. J. Knowles, H.-J. Werner “An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions” *Chemical Physics Letters* 115, 3, 259–267 (1985)
- [67] H.-J. Werner, P. J. Knowles “A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence” *The Journal of Chemical Physics* 82, 11, 5053–5063 (1985)
- [68] P. Celani, H.-J. Werner “Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions” *The Journal of Chemical Physics* 112, 13, 5546–5557 (2000)

- [69] H.-J. Werner “Third-order multireference perturbation theory the CASPT3 method” *Molecular Physics* 89, 2, 645–661 (1996)
- [70] H.-J. Werner, P. J. Knowles “An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method” *The Journal of Chemical Physics* 89, 9, 5803–5814 (1988)
- [71] <http://www.chemcraftprog.com> (2019)
- [72] <http://www.gnuplot.info/> (2019)
- [73] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold “NBO 6.0 : Natural bond orbital analysis program” *Journal of Computational Chemistry* 34, 16, 1429–1437 (2013)
- [74] G. Kresse, J. Hafner “Ab initio molecular dynamics for liquid metals” *Physical Review B* 47, 1, 558–561 (1993)
- [75] G. Kresse, J. Furthmüller “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set” *Computational Materials Science* 6, 1, 15–50 (1996)
- [76] G. Kresse, J. Furthmüller “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set” *Physical Review B* 54, 16, 11169–11186 (1996)
- [77] P. E. Blöchl “Projector augmented-wave method” *Physical Review B* 50, 24, 17953–17979 (1994)
- [78] G. Kresse, D. Joubert “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method” *Physical Review B* 59, 3, 1758–1775 (1999)
- [79] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-d) for the 94 elements H–Pu” *The Journal of Chemical Physics* 132, 15, 154104 (2010)
- [80] A. D. Becke “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” *Physical Review A* 38, 6, 3098–3100 (1988)

- [81] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density” *Physical Review B* 37, 2, 785–789 (1988)
- [82] Y. Beers, C. J. Howard “The spectrum of DO₂ near 60 GHz and the structure of the hydroperoxyl radical” *The Journal of Chemical Physics* 64, 4, 1541–1543 (1976)
- [83] L. Andrews “Infrared spectrum, structure, vibrational potential function, and bonding in the lithium superoxide molecule LiO₂” *The Journal of Chemical Physics* 50, 10, 4288–4299 (1969)
- [84] L. Andrews “Infrared spectra and bonding in the sodium superoxide and sodium peroxide molecules” *The Journal of Physical Chemistry* 73, 11, 3922–3928 (1969)
- [85] B. Tremblay, L. Manceron, P. Roy, A.-M. LeQuéré, D. Roy “Vibrational spectra and structure of the KO₂ complex in solid argon. a far-infrared study” *Chemical Physics Letters* 228, 4-5, 410–416 (1994)
- [86] Y. Shimizu, T. Azumi “Mechanism of external heavy atom effect on intersystem crossing in fluid solutions. analysis based on fluorescence decay data” *The Journal of Physical Chemistry* 86, 1, 22–26 (1982)
- [87] G. W. Suter, A. J. Kallir, U. P. Wild, T. Vo-Dinh “External heavy-atom effect in room-temperature phosphorescence” *Analytical Chemistry* 59, 13, 1644–1646 (1987)
- [88] R. Pellow, M. Vala “The external heavy atom effect: Theory of spin-orbit coupling of alkali and noble metals in rare gas matrices” *The Journal of Chemical Physics* 90, 10, 5612–5621 (1989)
- [89] H. C. W. Hermann Haken *Molekülphysik und Quantenchemie* Springer Berlin Heidelberg (2006)
- [90] S. P. Walch, C. M. Rohlfing, C. F. Melius, C. W. Bauschlicher “Theoretical characterization of the minimum energy path for the reaction H+O₂ → HO₂* → HO+O” *The Journal of Chemical Physics* 88, 10, 6273–6281 (1988)
- [91] G. Dougherty, M. McEwan, L. Phillips “Some photometric observations of trace additives in dry carbon monoxide flames” *Combustion and Flame* 21, 2, 253–259 (1973)

- [92] J. Scheers, D. Lidberg, K. Sodeyama, Z. Futera, Y. Tateyama “Life of superoxide in aprotic Li/O₂ battery electrolytes: simulated solvent and counter-ion effects” *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 15, 9961–9968 (2016)
- [93] M. D. Bhatt, J. S. Lee “Density functional theory (DFT) study for role of ion-conducting lithium salts regarding the oxygen reduction reaction (ORR) kinetics in Li-air O₂ batteries” *Electrochimica Acta* 182, 1124–1131 (2015)
- [94] S. D. Elliott, R. Ahlrichs, O. Hampe, M. M. Kappes “Auto-ionised products from the reaction of sodium clusters with dioxygen: Theory and experiment” *Physical Chemistry Chemical Physics* 2, 15, 3415–3424 (2000)
- [95] D. Gaissmaier, D. Fantauzzi, T. Jacob “First principles studies of self-diffusion processes on metallic lithium surfaces” *The Journal of Chemical Physics* 150, 4, 041723 (2019)
- [96] T. Schloder, D. Pietruschka, D. Mollenhauer *unveröffentlicht* (2020)
- [97] S. Zahn “Natriumoberfläche”
- [98] S. Abrahams, J. Kalnajs “The crystal structure of α -potassium superoxide” *Acta Crystallographica* 8, 8, 503–506 (1955)
- [99] T. Farley, W. Hayes, S. Hull, M. Hutchings, M. Vrtis “Investigation of thermally induced Li⁺ ion disorder in Li₂O using neutron diffraction” *Journal of Physics: Condensed Matter* 3, 26, 4761 (1991)
- [100] G. F. Carter, D. Templeton “Polymorphism of sodium superoxide” *Journal of the American Chemical Society* 75, 21, 5247–5249 (1953)

LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN

1. Structural analysis and electrochemical characterization of the cation-substituted lithium ion conductor $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), P. Hofmann, J. Ariai, A. Zaichenko, J. Janek, D. Mollenhauer, W. G. Zeier, *Solid State Ionics* 319, 170–179 (2018). DOI: 10.1016/j.ssi.2018.01.049
2. Influence of the Fe:Ni Ratio and Reaction Temperature on the Efficiency of $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$ Electrocatalysts Applied in the Hydrogen Evolution Reaction, S. Piontek, C. Andronescu, A. Zaichenko, B. Konkena, K. j. Puring, B. Marler, H. Antoni, I. Sinev, M. Muhler, D. Mollenhauer, B. R. Cuenya, W. Schuhmann, U.-P. Apfel, *ACS Catal.* 8 (2), 987-996 (2018). DOI: 10.1021/acscatal.7b02617
3. Peering into the Mechanism of Low-Temperature Synthesis of Bronze-type TiO_2 in Ionic Liquids, P. Voepel, C. Seitz, J. M. Waack, S. Zahn, T. Leichtweiß, A. Zaichenko, D. Mollenhauer, H. Amenitsch, M. Voggenreiter, S. Polarz, B. M. Smarsly, *Cryst. Growth Des.* 17 (10), 5586-5601 (2018). DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01231
4. Pathways to triplet or singlet oxygen during the dissociation of alkali superoxides—Insights by multireference calculations of molecular model systems, A. Zaichenko, D. Schröder, J. Janek, D. Mollenhauer, *Chem. Eur. J.* 26, 2395 (2020). (Hot Paper, Inside Cover Article). DOI: 10.1002/chem.201904110

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Antiplagiatssoftware.

Datum

Unterschrift