

Kapitel 2

Clustermodelle

Es gibt verschiedene Ansätze zur Modellierung von Festkörperoberflächen. Von den zwei gebräuchlichsten Methoden entstammt die eine konzeptionell aus der Festkörpertheorie und die andere aus der Quantenchemie.

Im sogenannten Superzellen-Ansatz wird die Oberfläche als periodische Anordnung von unendlich ausgedehnten, zweidimensional periodischen Schichten modelliert, die durch einen Zwischenraum, meist Vakuum, getrennt sind, so dass sich Translationssymmetrie in alle drei Raumrichtungen ergibt. Der Name rührt von der großen Einheitszelle her, die in der Richtung senkrecht zu den Schichten sowohl alle Atomlagen als auch den Zwischenraum umfassen muss. Mit diesem Ansatz lassen sich Oberflächen mit herkömmlichen DFT-Programmen für periodische Strukturen behandeln. Solche Programme basieren in der Regel auf einer Darstellung der KS-Orbitale (KS = Kohn-Sham) durch ebene Wellen oder Mischungen aus ebenen Wellen und atomartigen Funktionen.

Alternativ lassen sich Oberflächen auch mithilfe von sogenannten Oberflächenclustern modellieren (siehe Abb. 2.1). Ein Oberflächencluster stellt einen endlichen Ausschnitt der Oberfläche dar. Er kann mit denselben theoretischen Methoden behandelt werden wie Atome, Moleküle oder freie Cluster. Im Besonderen bieten sich hier lokalisierte Basissätze zur Beschreibung der Kohn-Sham-Orbitale an.

Durch das Herausschneiden eines endlichen Konglomerats von Atomen aus einer stabilen Oberfläche können jedoch Randeﬀekte auftreten, die die elektronische Struktur beeinflussen. Um diese Randeﬀekte zu verkleinern, werden die Oberflächencluster in eine möglichst realistische Umgebung eingebettet. Die Art der Einbettung hängt von der vorherrschenden chemischen Bindung ab. Ist die Oberfläche ionisch gebunden, lassen sich Randeﬀekte durch Einbetten des Clusters in eine Matrix aus Punktladungen unterdrücken. (Die fehlende elektronische Abstoßung an den Rändern führt dort jedoch häufig zu unphysikalischen Polarisierungserscheinungen. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems findet sich in [49].) Bei einem eher kovalent gebundenen System lassen sich unabgesättigte Bindungen an der Clusterperipherie durch Anfügen von Wasserstoffatomen absättigen. Dabei muss die Stöchiometrie des Clusters sowie die Anzahl der Wasserstoffzentren so gewählt sein, dass die Oxidationszahlen der Clusteratome denen der zu modellierenden Oberfläche entspricht.

Generell gilt bei Clustermodellen: je größer der Oberflächencluster ist, desto besser ist die Näherung an die unendliche Oberfläche. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Clustergrößenkonvergenz. Clustergrößenkonvergenz kann bezüglich bestimmter elektronischer Kenngrößen, wie Atomladungen und Bindungsordnungen, nachgewiesen werden. Zwar sind verlässliche Aussagen über die Energetik von chemischen Reaktionen erst mit großen Clustern möglich, qualitative Aussagen aber lassen sich schon mit relativ kleinen Clustern gewinnen. So ist es z.B. ratsam eine aufwändige Geometrieoptimierung zunächst mit kleinen Clustern durchzuführen, um die Startgeometrie für größere Cluster an der so gewonnenen optimierten Geometrie der kleinen Cluster auszurichten.

Ein Nachteil des Clustermodell-Ansatzes ist die fehlende Translationssymmetrie der realen

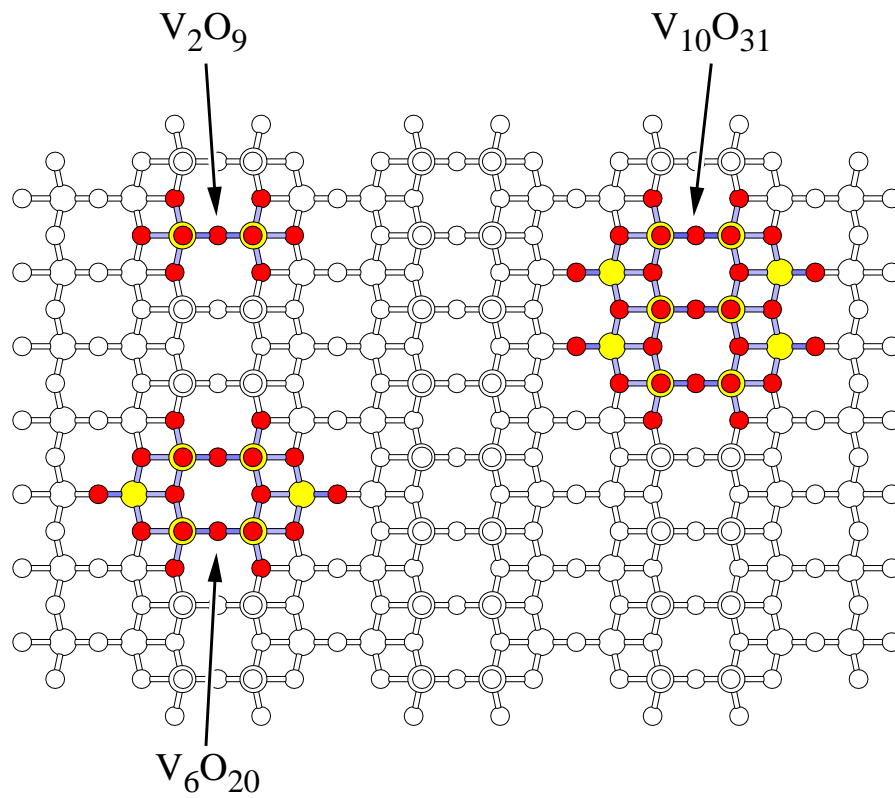


Abbildung 2.1: Oberflächencluster als Ausschnitte aus der $V_2O_5(010)$ -Oberfläche.

Oberfläche. Dies macht z.B. die Interpretation der Vibrationsmoden des Gesamtclusters im Hinblick auf reale Schwingungsmoden der Oberfläche schwierig, da Atomzentren, die auf der Oberfläche wegen der Translationssymmetrie die gleiche Umgebung besitzen, auf dem Cluster eine unterschiedliche Umgebung haben (siehe Abschnitt 6.5).