

Geometrische, elektronische und vibronische
Eigenschaften der reinen und defektbehafteten
 $V_2O_5(010)$ -Oberfläche und deren Wechselwirkung
mit Adsorbaten:
Theoretische Untersuchungen

Im
Fachbereich Physik
der
Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von
Christoph Friedrich

Februar 2004

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen August 2000 und Februar 2004 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der Leitung von Prof. Dr. Klaus Hermann angefertigt.

Referent: Prof. Dr. Klaus Hermann
Korreferent: Prof. Dr. Frank Forstmann

Tag der mündlichen Prüfung: 2.6.2004

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	7
II	Theorie	11
1	Dichtefunktionaltheorie	13
1.1	Einleitung	13
1.2	Hohenberg-Kohn-Theorem	13
1.3	Kohn-Sham-Formalismus	14
1.4	Austausch- und Korrelationsfunktionale	16
1.5	Darstellung der Kohn-Sham-Orbitale	17
2	Clustermodelle	21
3	Chemische Konzepte	23
3.1	Einleitung	23
3.2	Atomladungen	25
3.2.1	Mulliken-Analyse	25
3.2.2	Bader-Analyse	26
3.2.2.1	Theorie	26
3.2.2.2	Implementierung in <i>StoBe</i>	28
3.3	Bindungsordnungen	30
3.4	Orbitalkopplung	33
3.5	Fukui-Funktionen	36
3.5.1	Einleitung	36
3.5.2	Aufteilung der Fukui-Funktion	37
3.5.3	Grenzorbitalterm in der Fukui-Funktion	37
3.5.4	Relaxationsterm in der Fukui-Funktion	40
4	Geometrieoptimierung	45
4.1	Einleitung	45
4.2	Newton-Raphson-Methode	46
4.3	Pseudo-Newton-Raphson-Methode	46
5	Vibrationsanalyse	49
5.1	Einleitung	49
5.2	Gruppentheoretische Grundlagen	50
5.2.1	Anwendung der Gruppentheorie auf Vibrationsmoden	50
5.2.2	Anzahl und Typ der Moden	51
5.2.3	Symmetrieadaptierte Koordinaten	51
5.3	Implementierung in <i>StoBe</i>	52
5.3.1	Bestimmung der Basisvektoren	52
5.3.2	Bestimmung der Vibrationsmoden und Vibrationsfrequenzen	55

5.3.3	Berechnung der Anharmonizität	56
5.4	Kombination von Vibrationsanalyse und PNR-Optimierung	57
III Ergebnisse		59
6	Die reine V₂O₅-Oberfläche	61
6.1	Geometrische Struktur	61
6.2	Konstruktion der Oberflächencluster	63
6.3	Details zur Berechnung	64
6.4	Elektronische Struktur	67
6.4.1	Modellcluster VO(OH) ₄ ⁻	68
6.4.1.1	Geometrische und elektronische Parameter	69
6.4.1.2	Zustandsdichte	69
6.4.1.3	Orbitalanalyse	70
6.4.2	Oberflächencluster V ₁₀ O ₃₁ H ₁₂	74
6.4.2.1	Elektronische Parameter	74
6.4.2.2	Zustandsdichte	75
6.4.2.3	Randeffekte	77
6.4.3	Clustergrößenkonvergenz	78
6.4.4	Clusteranregung Singulett→Triplet	79
6.5	Vibronische Eigenschaften	80
6.5.1	Einleitung	80
6.5.2	Details der Berechnung	80
6.5.3	Relaxationseffekte	82
6.5.4	Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment	85
7	Die defektbehaftete V₂O₅-Oberfläche	93
7.1	Einleitung	93
7.2	Details zur Berechnung	94
7.3	„Eingefrorene“ Leerstellen	94
7.3.1	Leerstellenbildungsenergien	95
7.3.2	Ladungsumverteilung	96
7.4	Relaxationseffekte	98
7.4.1	Details zur Berechnung	98
7.4.2	Einfluss auf die Energetik	99
7.4.3	Geometrische Strukturveränderungen	101
7.4.4	Auswirkungen auf Elektronenstruktur	104
7.4.5	Auswirkungen auf Vibrationsfrequenzen	106
8	Wechselwirkung mit CO	119
8.1	Details der Berechnung	119
8.2	Reine Oberfläche	120
8.2.1	CO ₂ -Oberflächenspezies	121
8.2.1.1	Gleichgewichtszustände	121
8.2.1.2	Übergangszustände	129
8.2.2	CO ₃ -Oberflächenspezies	148
8.2.2.1	Gleichgewichtszustände	149
8.2.2.2	Übergangszustände	153
8.3	Defektbehaftete Oberfläche	158
8.3.1	Ergebnisse an den Einlagenclustern V ₁₀ O ₃₁ H ₁₂ und V ₆ O ₂₀ H ₁₀	158
8.3.2	Ergebnisse am Zweilagencluster V ₁₂ O ₄₀ H ₂₀	162

9 Wechselwirkung mit H und H₂	163
9.1 Adsorption von atomarem Wasserstoff	164
9.1.1 Gleichgewichtszustände	164
9.1.2 Übergangszustände	168
9.2 Dissoziative Adsorption von molekularem Wasserstoff	169
IV Zusammenfassung / Summary	173
V Anhang	179
A Berechnung der Orbitalmatrix der chemischen Härte	181
B Gekoppelte Schwingungen	183

Danksagungen

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Klaus Hermann für die fachliche Unterstützung und sein Interesse am Fortschritt der Arbeit danken. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Matthias Scheffler für die freundschaftliche Aufnahme in seine Abteilung.

Herrn Prof. Dr. Frank Forstmann gebührt für die bereitwillige Übernahme des Korreferats ebenfalls großer Dank.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen in der Theorie-Abteilung für die kollegiale Arbeitsatmosphäre, besonders bei Dr. Christine Kolczewski, Dipl.-Ing. Isabela Czekaĵ und Dr. Xilin Yin, mit denen ich die Ehre hatte, das Büro sowie Kaffee, Kuchen und Krówki zu teilen. Die Einarbeitung durch meinen Vorgänger Dr. Rok Družinić hat den Start an meiner neuen Wirkungsstätte wesentlich vereinfacht. Vielen Dank.

Für verschiedene hilfreiche Diskussionen, Denkanstöße und Hilfestellungen bedanke ich mich bei Dr. Christine Kolczewski (danke für das Korrekturlesen), Dipl.-Ing. Isabela Czekaĵ, Dipl.-Phys. Sixten Boeck, Dipl.-Chem. Jörg Behler, Dr. Norbert Magg, Fritz Rammer, Dr. Arno Schindlmayr, Mgr. Veronika Brázdová, Prof. Dr. Małgorzata Witko, Mgr. Robert Gryboś, Dr. Artur Michalak, Prof. Dr. Alberto Vela und Dr. Helmut Kuhlenbeck sowie bei allen Kollegen im Sonderforschungsbereich 546.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 546 „Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“ gewährte finanzielle Unterstützung.

Ich danke meinen Eltern für die jahrelange (moralische und materielle) Unterstützung während meines Studiums.

Außerdem bedanke ich mich bei den süßen kleinen Vögelchen und Eichhörnchen, die den Blick aus dem Bürofenster sehr unterhaltsam gestalteten.

Lebenslauf

Christoph Friedrich

02.11.1973 geboren in Leverkusen

Schulausbildung

08/1980 – 06/1984 Grundschule *Am Dhünnberg* in Leverkusen
08/1984 – 06/1993 Gymnasium *Freiherr-vom-Stein-Gymnasium* in Leverkusen
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

Studium

06/1993 – 07/2000 Studium der Physik an der Universität zu Köln
14.6.1995 Vordiplom
07/1999 – 07/2000 Diplomarbeit am *Institut für Festkörperforschung*
im *Forschungszentrum Jülich*
in der Arbeitsgruppe *Elektronische Eigenschaften*
von Prof. Dr. Wolfgang Eberhardt,
Titel: *Erhöhung der Massenauflösung einer bestehenden Clusterstrahl-
Apparatur zur Untersuchung von H-adsorbierten Clustern*
seit 08/2000 Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe
Cluster Studies on Metal Oxides and Surface Crystallography
von Prof. Dr. Klaus Hermann
am *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft* in Berlin