

Teil III

Ergebnisse

Kapitel 6

Die reine V_2O_5 -Oberfläche

6.1 Geometrische Struktur

Vanadiumpentoxid ist ein orthorhombischer Schichtkristall mit großer Einheitszelle ($a = 21.75$ Bohr, $b = 8.26$ Bohr, $c = 6.73$ Bohr)¹ [82]. Die Einheitszelle enthält 14 Atomzentren, zehn Sauerstoff- und vier Vanadiumzentren (siehe Abbildung 6.1). Die Kristallstruktur ist aus verzerrten VO_6 -Oktaedern (siehe Abbildung 6.2) zusammengesetzt mit einem Vanadiumatom im Zentrum sowie sechs Sauerstoffatomen an den Ecken.² Die äquatorialen VO -Bindungslängen sind kurz (3.37, 3.55 und 3.82 Bohr). Die axialen VO -Bindungslängen sind kurz (3.00 Bohr) in (010)-Richtung und lang (5.27 Bohr) in der Gegenrichtung, wodurch sich eine Schichtstruktur entlang der (010)-Richtung ergibt. Die Bindungswinkel $\angle(OVO)$ der axialen und äquatorialen VO -Bindungen weichen von den Winkeln 90° und 180° um bis zu 15° ab.

Die Kristallstruktur kann durch Doppelreihen der Oktaeder entlang der (001)-Richtung beschrieben werden, die sich an den Eckpunkten berühren. Benachbarte Doppelreihen sind jeweils an der (010)-Ebene gespiegelt und an den Oktaeder-Kanten verbunden. Über und unter den so gebildeten (010)-Ebenen schließen sich weitere gleichgebaute Ebenen an, so dass sich die Ecken der VO_6 -Einheiten berühren (siehe Abbildung 6.3).

Wenn man eine verzerrte, tetragonale Pyramide VO_5 , die sich aus dem VO_6 -Oktaeder durch Weglassen des fernen Sauerstoffatomzentrums ergibt, als Struktureinheit anstelle des Oktaeders wählt, bleibt die Doppelreihen-Struktur erhalten. Dann berühren sich aber die aufeinanderfolgen-

¹In dieser Arbeit wird Bohr als Längeneinheit verwendet. Mit $1 \text{ Bohr} = 0.5292 \text{ \AA}$ kann in Ångstrom umgerechnet werden.

²Die Indizierung in $O(3)^k$ und $O(3)^l$ wird im Folgenden verwendet, wenn die $O(3)$ -Plätze in Bezug zu einem bestimmten Vanadiumzentrum unterschieden werden sollen. In analoger Weise wird gelegentlich von V^k und V^l die Rede sein, um die Vanadiumplätze ausgehend von einem $O(3)$ -Platz zu unterscheiden. Im V_2O_5 -Kristall sind diese Plätze wegen der Inversionssymmetrie symmetrieäquivalent.

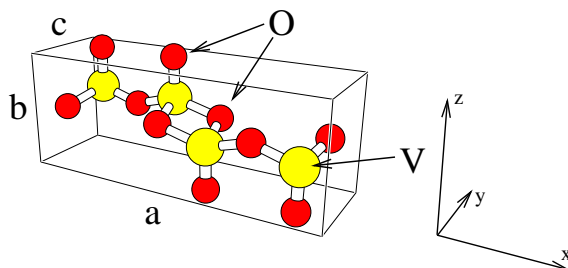


Abbildung 6.1: Einheitszelle von V_2O_5 mit dem in dieser Arbeit verwendeten Koordinatensystem. Die großen hellen Kugeln sind Vanadium- und die kleinen dunklen Kugeln Sauerstoffatome.

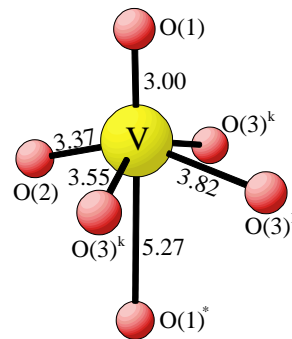


Abbildung 6.2: Oktaedrische Umgebung der Vanadiumzentren mit Sauerstoff. Die Indizes k und l beziehen sich jeweils auf die kurze und die lange $VO(3)$ -Bindung. Der Stern am unteren $O(1)^*$ bezeichnet die Zugehörigkeit zur zweiten physikalischen Lage.

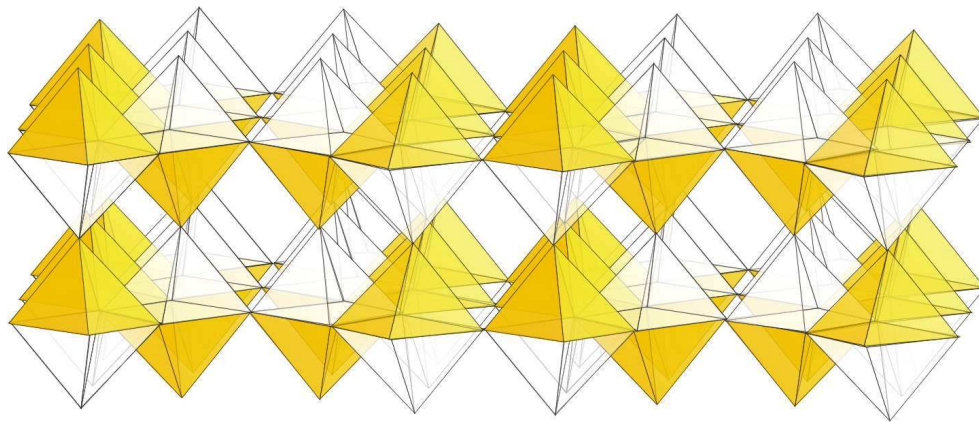


Abbildung 6.3: Aufbau des V_2O_5 -Kristalls aus VO_6 -Oktaedern, die an Ecken und Kanten miteinander verbunden sind. An der Spitze der hellen Pyramiden sitzt das am weitesten vom zentralen Vanadiumplatz entfernte Sauerstoffatom. (Abbildung von Isabela Czeka.j)

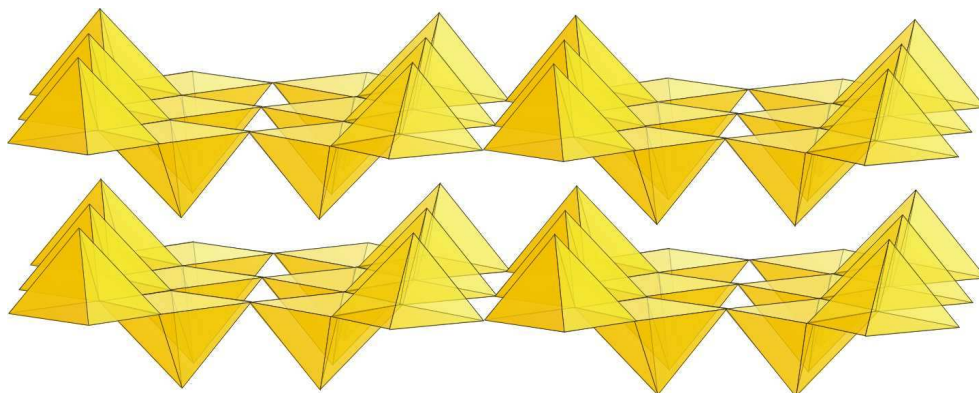


Abbildung 6.4: Aufbau des V_2O_5 -Kristalls aus bipyramidalen VO_5 -Einheiten. Diese Darstellung verdeutlicht die Schichtstruktur von V_2O_5 . Sie entspricht der Abbildung 6.3 ohne helle Pyramiden. (Abbildung von Isabela Czeka.j)

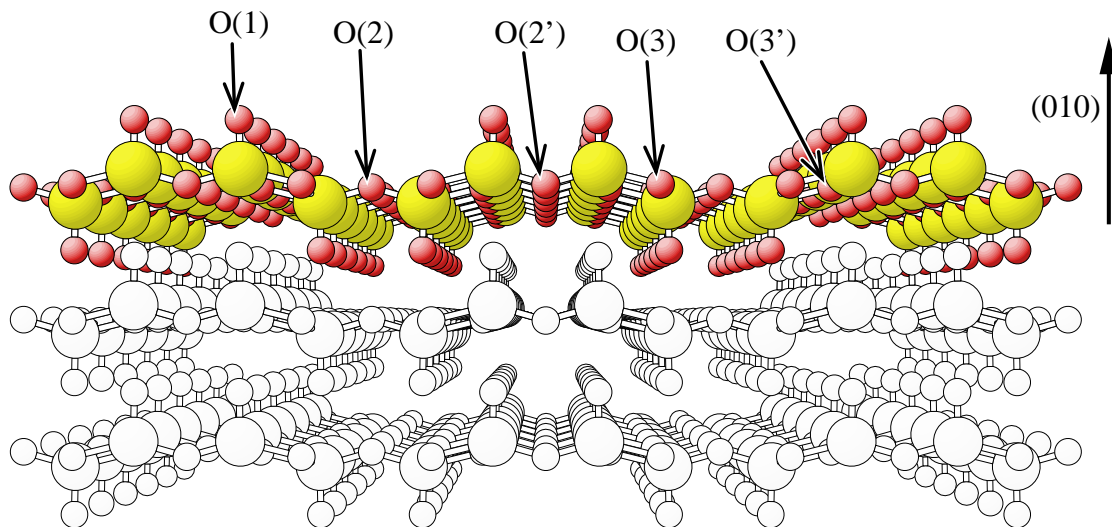


Abbildung 6.5: Unterschiedlich koordinierte Sauerstoffplätze auf der $V_2O_5(010)$ -Oberfläche. Die hellgrauen Kugeln sind Vanadiumatome.

den Lagen der VO_5 -Einheiten nicht mehr, wodurch sich die Schichtstruktur verdeutlicht (siehe Abbildung 6.4). Das Sauerstoffzentrum $O(1)$ an der Spitze der tetragonalen Pyramide ist in dieser Darstellung einfach zu einem Metallatom koordiniert, mit dem es eine Vanadyldoppelbindung ausbildet, während die vier Sauerstoffzentren an den Ecken ihrer Grundfläche zweifach ($O(2)$) oder dreifach ($O(3)$) koordiniert sind, je nachdem, ob sie zu zwei (Eckverbindungen) oder drei (Kantenverbindungen) Pyramiden gehören. Abschnitt 6.4.2.1 wird zeigen, dass diese geometrische Koordination sich auch in den chemischen Bindungen widerspiegelt. Im Besonderen bildet sich zwischen den Schichten keine starke chemische Bindung aus, wodurch sich die leichte Spaltbarkeit von V_2O_5 -Einkristallen entlang der (010) -Ebenen erklären lässt.

Die schwache Zwischenlagenwechselwirkung der (010) -Netzebenen [83] legt den Schluss nahe, dass die (010) -Oberfläche von V_2O_5 kaum rekonstruieren und in guter Näherung der idealen Festkörperterminierung entsprechen sollte. Dies bestätigen neuere STM-, AFM- und HREELS-Untersuchungen [84–87]. Daher wird die Geometrie in unserer Oberflächenmodellierung an die Parameter der Röntgenstrukturuntersuchungen des V_2O_5 -Kristalls angepasst. Wegen der abwechselnd orientierten Vanadyldoppelreihen, muss man noch zwischen jeweils zwei zweifach koordinierten ($O(2)$ und $O(2')$) und dreifach koordinierten ($O(3)$ und $O(3')$) Oberflächensauerstoffatomen unterscheiden (siehe Abbildung 6.5). (Demgegenüber gibt es nur eine Art von $O(1)$ - und V -Zentren an der Oberfläche.) Im Folgenden wird nur dann eine Unterscheidung zwischen den Plätzen gemacht, wenn nicht eindeutig aus dem Zusammenhang hervorgeht, welcher gemeint ist.

6.2 Konstruktion der Oberflächencluster

In dieser Arbeit werden Oberflächencluster verwendet, um die lokale Umgebung an der V_2O_5 -Einkristalloberfläche zu modellieren. Es handelt sich dabei um endliche Ausschnitte aus der Oberfläche, wobei die elektronische Struktur der unendlichen Oberfläche um so besser beschrieben wird, je größer der Oberflächencluster ist. Ebenso ist zu erwarten, dass die elektronische Struktur nahe dem Clusterzentrum derjenigen der Oberfläche am ähnlichsten ist, während zu den Rändern hin unerwünschte Clusterrandeffekte auftreten können.

Die an den Schnittstellen auftretenden unabgesättigten Bindungen lassen sich durch Wasserstoffatome abgesättigen, was einerseits Störungen der elektronischen Struktur an der Clusterperipherie verringert und andererseits gewährleistet, dass die formalen Oxidationszahlen der Cluste-

ratome derjenigen der Oberfläche entsprechen [88].

Ausgehend von der Oxidationszahl $-II$ für die Sauerstoffzentren in V_2O_5 folgt für die Vanadiumzentren die Oxidationszahl $+V$. Wegen der atomaren Elektronenkonfiguration $[Ar] 4s^2 3d^3$ ist dies die höchste Oxidationszahl, die Vanadium annehmen kann. Die Anzahl der angelagerten Wasserstoffatome N_H im Cluster $V_{N_V}O_{N_O}H_{N_H}$ ergibt sich dann aus der Valenzsummenformel

$$5N_V - 2N_O + N_H = 0 \quad (6.1)$$

zu

$$N_H = 2N_O - 5N_V, \quad (6.2)$$

woraus z.B. die Cluster-Summenformeln $V_2O_9H_8$, $V_6O_{20}H_{10}$, $V_{10}O_{31}H_{12}$, $V_{12}O_{40}H_{20}$ und $V_{20}O_{62}H_{24}$ folgen. Als OH -Bindungsabstand wird die Bindungslänge des freien OH -Radikals gewählt, während die OH -Bindung parallel zur entsprechenden VO -Bindung in V_2O_5 ausgerichtet wird.

Einige dieser Oberflächencluster sind in Abbildung 6.6 gezeigt (vgl. auch Abb. 2.1). Sie sind so konstruiert, dass entweder ein Brückensauerstoff $O(2)$ oder der Mittelpunkt zwischen zwei Brückensauerstoffen im Clusterzentrum liegt, so dass der entstehende Oberflächencluster die größtmögliche Punktsymmetrie besitzt, nämlich C_{2v} .³ Die Clustergeometrien sind durch die obigen Summenformeln nicht eindeutig definiert. So lassen sich z.B. für $V_{12}O_{40}H_{20}$ zwei unterschiedliche Zweilagencuster konstruieren, bei denen entweder zwei $V_6O_{20}H_{10}$ -Cluster oder ein $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster mit einem $V_2O_9H_8$ -Cluster kombiniert sind.

Wegen der ausgeprägten Schichtstruktur des V_2O_5 reicht es in den meisten Fällen aus, im Modell nur eine Lage zu berücksichtigen. Durch Sauerstoffleerstellen kann es jedoch lokal zu einer verstärkten Zwischenlagenwechselwirkung kommen [21, 89–91]. In diesen Fällen ist der Einfluss der zweiten Lage nicht vernachlässigbar. (Bei Oberflächenclustern mit Leerstellen muss die obige Regel der Valenzabsättigung nicht angewendet werden, da beim Bilden von Sauerstoffdefekten benachbarte Vanadiumatome reduziert werden und somit eine kleinere Oxidationszahl erhalten. Die Beibehaltung der Anzahl der terminierenden Wasserstoffzentren gewährleistet in diesem Fall die korrekte Beschreibung der lokalen elektronischen Struktur an den Leerstellen.)

Die Güte der Oberflächenbeschreibung mithilfe von Oberflächenclustern lässt sich durch den Vergleich von physikalischen Kenngrößen, wie z.B. Atomladungen, Bindungsordnungen, Energielücken, Austrittsarbeit, Bindungslängen etc., von unterschiedlich großen Clustern abschätzen. Dabei sollten diese bei größeren Clustern konvergieren („Clustergrößenkonvergenz“). Anhand des Konvergenzverhaltens kann man entscheiden, welche Clustergröße für eine verlässliche Modellierung der Oberfläche ausreicht. Diese Frage wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit ausführlich behandelt [21] und wird im Folgenden daher nur kurz im Abschnitt 6.4.3 im Anschluss an die Diskussion der elektronischen Struktur thematisiert.

Die Clustergeometrie ist an die Festkörperstruktur von V_2O_5 angepasst. Infolge der Clusternäherung sowie der Näherungen in der theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur führt eine Geometrieoptimierung, bei der die terminierenden Wasserstoffatomzentren fixiert werden, zu einer leicht geänderten Clusterstruktur. Die Bindungslängenänderungen liegen jedoch unterhalb von 0.1 Bohr [21, 92]. Auch bei einer Optimierung des Gesamtclusters bleibt die globale Clusterstruktur erhalten. Dies zeigt, dass die chemischen Bindungsverhältnisse in den Oberflächenclustern im Wesentlichen denen der unendlichen V_2O_5 -Oberfläche entsprechen. Es sollte betont werden, dass es sich um reine Oberflächencluster handelt, deren Geometrien nicht unbedingt denen der freien Cluster gleicher Zusammensetzung entsprechen müssen. Eine eingehendere Beschreibung der Clusterrelaxation findet sich in [21].

6.3 Details zur Berechnung

Die Elektronendichte der Cluster wurde mittels Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung der Funktionale SVWN und RPBE untersucht. Da man annimmt, dass gradientenkoriigierte Funktio-

³Der reale V_2O_5 -Einkristall enthält neben der Translationssymmetrie noch Inversionssymmetriepunkte innerhalb der Einheitszelle als zusätzliches Symmetrielement. Die Oberfläche enthält dagegen keine Inversionssymmetrie.

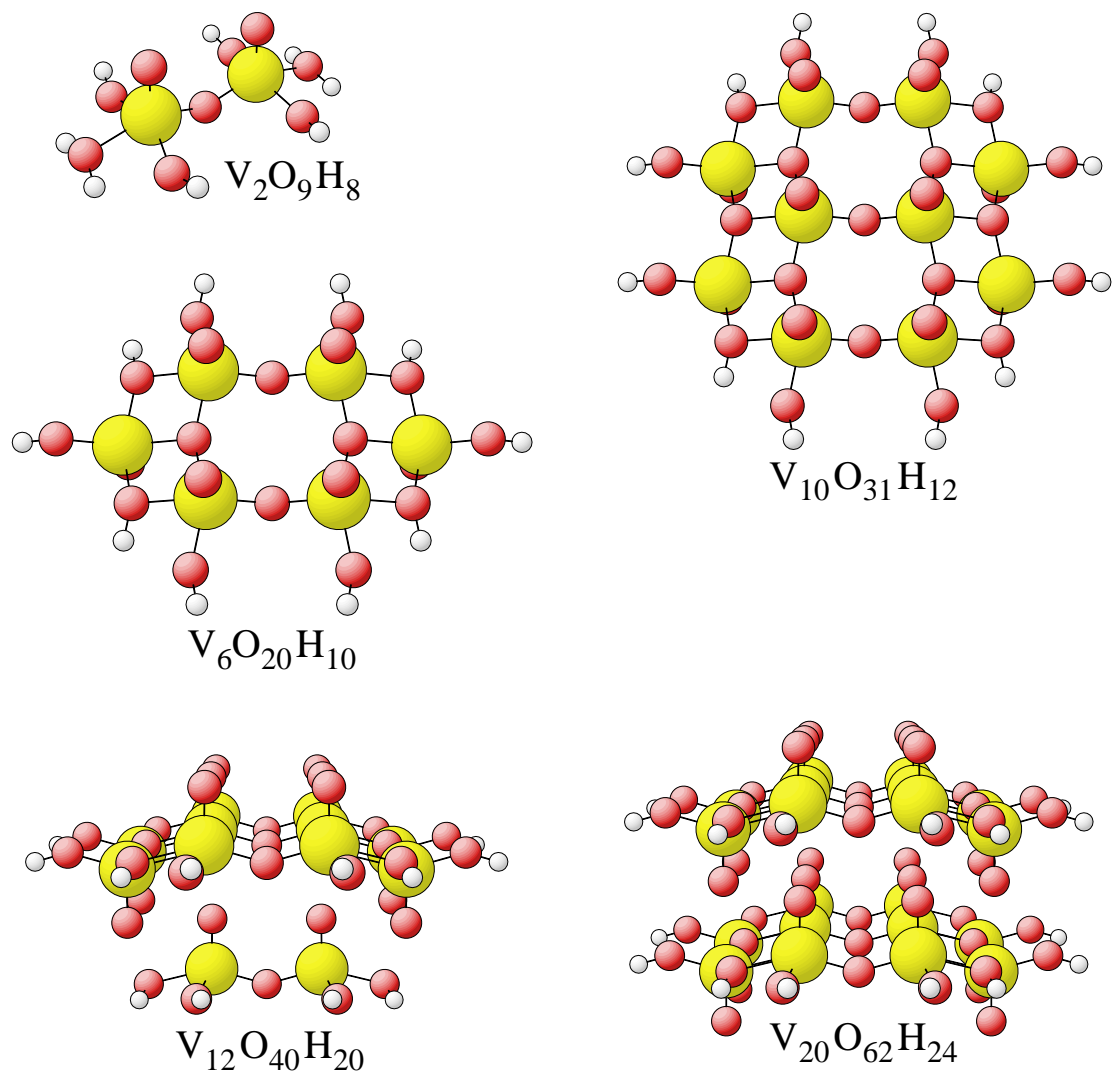


Abbildung 6.6: Beispiele von Oberflächenclustern für die $V_2O_5(010)$ -Oberfläche. Bei den Clustern $V_{12}O_{40}H_{20}$ und $V_{20}O_{62}H_{24}$ werden zwei physikalische Schichten modelliert. Die übrigen sind Einlagencluster.

| $V(63321/531*/41+)$ | | | $O(621/41/1*)$ | | |
|---------------------|----------------|--------------|----------------|---------------|--------------|
| l | α | c | l | α | c |
| s | 49145.26000000 | 0.001704865 | s | 5222.90200000 | 0.001936372 |
| | 7366.10100000 | 0.013068550 | | 782.53990000 | 0.014850670 |
| | 1669.96000000 | 0.065404360 | | 177.26740000 | 0.073318700 |
| | 468.43960000 | 0.225928600 | | 49.51669000 | 0.245116200 |
| | 150.82100000 | 0.470440300 | | 15.66644000 | 0.480284700 |
| | 51.25278000 | 0.367027300 | | 5.17936000 | 0.335942700 |
| s | 99.48018000 | -0.102716900 | s | 10.60144000 | -0.078805820 |
| | 11.21326000 | 0.607698000 | | 0.94231710 | 0.567695200 |
| | 4.47782500 | 0.466073100 | s | 0.27747460 | 1.000000000 |
| s | 7.99133500 | -0.214780900 | p | 33.42413000 | 0.017560330 |
| | 1.24681600 | 0.710904400 | | 7.62217100 | 0.107630000 |
| | 0.48739330 | 0.416270900 | | 2.23820900 | 0.323525500 |
| 0.69088900 | -0.149026000 | 0.68673000 | | 0.483222900 | |
| s | 0.09698655 | 0.633089700 | p | 0.19381350 | 1.000000000 |
| | 0.03676398 | 1.000000000 | d | 0.80000000 | 1.000000000 |
| p | 595.12710000 | 0.009158911 | $H(41)$ | | |
| | 140.00400000 | 0.067965660 | s | 50.99918000 | 0.009660476 |
| | 43.94138000 | 0.258899200 | | 7.48321800 | 0.073728860 |
| | 15.52695000 | 0.505011600 | | 1.77746800 | 0.295858100 |
| | 5.59921600 | 0.347344300 | | 0.51932950 | 0.715905300 |
| 2.88927200 | 0.319148600 | s | | 0.15411000 | 1.000000000 |
| p | 1.09088800 | 0.551836500 | | | |
| | 0.39812970 | 0.255242600 | | | |
| | 0.09510000 | 1.000000000 | | | |
| d | 16.22047000 | 0.061638650 | | | |
| | 4.25474300 | 0.266860800 | | | |
| | 1.26177100 | 0.484444300 | | | |
| | 0.33151450 | 0.511135500 | | | |
| d | 0.06400000 | 1.000000000 | | | |

Tabelle 6.1: Definition der verwendeten Orbitalbasis $\{g_i(\mathbf{r})\}$ (siehe Text).

nale (z.B. RPBE) im Bezug auf die Energetik bessere Resultate liefern, bezieht sich die Arbeit in den meisten Fällen auf RPBE-Ergebnisse.

Allen Rechnungen lag das Programmpaket *StoBe* [47] zugrunde, das eine Weiterentwicklung des quantenchemischen DFT-Programms *deMon* [70] ist. Hier stellt man Kohn-Sham-Orbitale als Linearkombinationen von kontrahierten kartesischen Gaußfunktionen dar unter Verwendung von sogenannten „split-valence double-zeta“-Basissätzen (VDZ)⁴ mit zusätzlichen d -Polarisationsfunktionen⁵ an den Sauerstoffzentren (VDZP) [93]. Die Koeffizienten c_{ij} und Exponenten α_{ij} in Tabelle 6.1 definieren die Gaußkontraktionen

$$g_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} (x - X_i)^{k_i} (y - Y_i)^{l_i} (z - Z_i)^{m_i} \exp\left(-\alpha_{ij} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2\right). \quad (6.3)$$

Dabei gibt $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$ die jeweilige Kernposition an, an der die Gaußkontraktion zentriert ist. Es gibt immer alle Kombination aus k_i , l_i und m_i mit $k_i + l_i + m_i = 0, 1, 2$ für s -, p - und

⁴Valenzorbitale werden mit jeweils zwei, die übrigen kernnahen Orbitale mit jeweils einer Gaußkontraktion beschrieben.

⁵Polarisationsfunktionen sind nicht direkt mit Atomorbitalen verknüpft, sondern sollen die Polarisation der Elektronendichte am jeweiligen Atom ermöglichen.

| $V(5, 5; 5, 5)$ | | |
|-----------------|-------------|-----------|
| l | Dichtebasis | XC-Basis |
| s | 42600.000 | 14100.000 |
| | 8500.000 | 2830.000 |
| | 2120.000 | 707.000 |
| | 532.000 | 177.000 |
| | 133.000 | 44.000 |
| s, p, d | 42.000 | 14.000 |
| | 8.320 | 2.800 |
| | 2.080 | 0.690 |
| | 0.520 | 0.170 |
| | 0.130 | 0.043 |
| $O(4, 3; 4, 3)$ | | |
| l | Dichtebasis | XC-Basis |
| s | 2000.000 | 667.000 |
| | 400.000 | 133.000 |
| | 100.000 | 33.300 |
| | 25.000 | 8.300 |
| s, p, d | 7.800 | 2.600 |
| | 1.560 | 0.520 |
| | 0.390 | 0.130 |
| $H(4, 0; 4, 0)$ | | |
| l | Dichtebasis | XC-Basis |
| s | 70.000 | 25.000 |
| | 10.000 | 3.000 |
| | 2.000 | 0.700 |
| | 0.200 | 0.070 |

Tabelle 6.2: Exponenten der verwendeten Hilfsbasissätze (siehe Text).

d -Funktionen. Es sei hinzugefügt, dass auf diese Weise sechs d -Funktionen entstehen, aus denen sich aber eine s -Funktion linear kombinieren lässt. Diese Linearkombination wird der Orbitalbasis entnommen, so dass nur noch fünf d -Funktionen übrig bleiben.

In *StoBe* wird die Elektronendichte zur Vermeidung von aufwändigen Vier-Zentren-Integralberechnungen durch einen Hilfsbasissatz angepasst. Gleiches gilt für die Austauschkorrelationsenergiedichte und die Austauschkorrelationspotentiale, um die numerische Integration des Austauschkorrelationsanteils an der Hamiltonmatrix in jedem Iterationsschritt zu umgehen [71, 72]. Die Hilfsbasissätze bestehen aus unkontrahierten kartesischen Gaußfunktionen, die in Tabelle 6.2 angegeben und durch s - sowie gemeinsamen s -, p -, d - Exponenten beschreibbar sind.

6.4 Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration des freien Vanadiumatoms ist $[Ar]4s^23d^3$ und die des Sauerstoffs $[He]2s^22p^4$. Die Elektronegativitäten nach Pauling, 1.63 bzw. 3.44, lassen bei der Bindung einen Ladungsfluss vom Vanadium zum Sauerstoff erwarten. Gleichzeitig entspricht die Differenz der Elektronegativitäten jedoch ungefähr denen der Bindungspartner in LiI , $LiBr$ und HF , die bereits einen deutlich kovalenten Bindungscharakter aufweisen (vergleiche Abb. 6.7). Auch die relative Nähe der Kohn-Sham-Orbitalenergien legen kovalente Bindungsbeiträge nahe. Dabei sollten $O2p$ -, $V4s$ - und $V3d$ -Elektronen die wesentliche Rolle spielen, während $O2s$ -Elektronen bereits zu stark gebunden sind. Die relativ offene Struktur von V_2O_5 ist ein deutlicher Hinweis auf einen starken kovalenten Bindungsbeitrag innerhalb der Schichten.

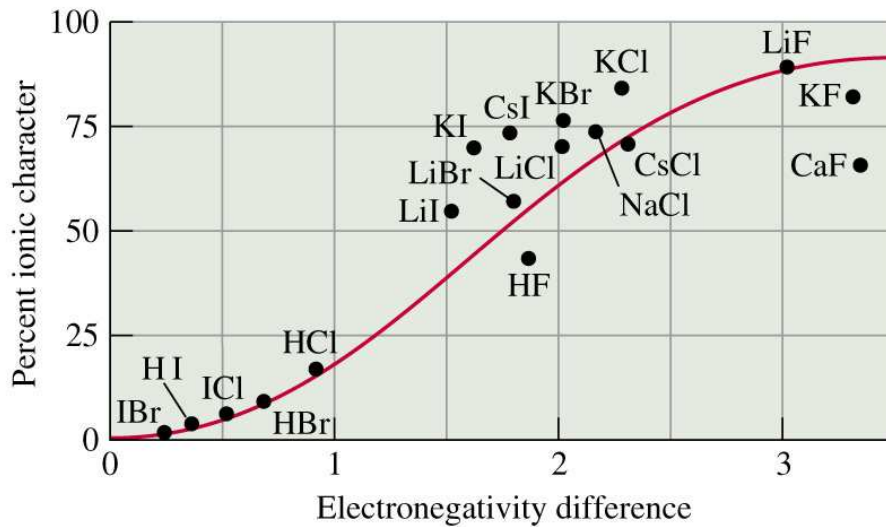


Abbildung 6.7: Aufteilung der Bindung ausgewählter Moleküle in ionische und kovalente Anteile [94]. Die Anteile sind aus dem experimentellen Dipolmoment bestimmt. Die durchgezogene Linie entspricht Paulings Definition des *prozentualen ionischen Bindungsanteils* $[1 - \exp(-\frac{1}{4}\Delta\chi^2)] \cdot 100$, wobei $\Delta\chi$ die Elektronegativitätsdifferenz bezeichnet [95].

6.4.1 Modellcluster $VO(OH)_4^-$

Um eine Annäherung an die elektronische Struktur von V_2O_5 zu erreichen, sollen zunächst die Bindungsverhältnisse anhand eines einfachen Modells der pyramidalen Umgebung des Vanadiums untersucht werden. Als ein solches Modell wird das Anion $VO(OH)_4^-$ gewählt, in dem V und O wie in V_2O_5 in den Oxidationsstufen +V und +II auftreten. Hier handelt es sich um einen Hilfscluster, der kein realistisches Pendant besitzt. Die mit dem RPBE-Funktional optimierte Geometrie ist in Abb. 6.8 dargestellt. Sie besitzt C_{4v} -Symmetrie, wobei die Positionen des terminalen Sauerstoffs und der OH-Gruppen (OH-Bindungsabstand entsprechend des freien OH-Radikals) relativ zum zentralen Vanadiumzentrum optimiert sind. Die Ausrichtung der $V(OH)$ -Bindung wurde dabei der $VO(2)$ -Bindung in V_2O_5 angepasst. Dies entspricht dem Vorgehen bei der H-Terminierung der Oberflächencluster (siehe Abschnitt 6.2). Im Folgenden bezeichnet (in Analogie zur Bezeichnungweise in Abbildung (6.5)) O(1) den terminalen Sauerstoffplatz und O(2) die äquatorialen Sauerstoffplätze.

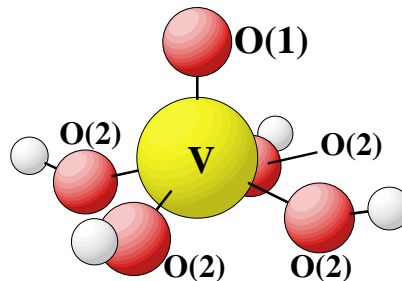


Abbildung 6.8: Modellcluster $VO(OH)_4^-$ in C_{4v} -Symmetrie.

| | $VO(OH)_4^-$ | | $V_{10}O_{31}H_{12}$ | |
|-----------------------|--------------|-------|----------------------|--------------|
| $d(VO(1))$ | 3.06 | | 3.00 | |
| $d(VO(2/3))$ | 3.59 | | ~ 3.6 | |
| $\angle(O(1)VO(2/3))$ | 108.3 | | ~ 105 | |
| $q(V)$ | +1.02 | +1.82 | +1.59 | +2.11 |
| $q(O(1))$ | -0.44 | -0.74 | -0.33 | -0.59 |
| $q(O(2/3))$ | -0.75 | -1.00 | ~ -0.75 | ~ -1.0 |
| $q(H)$ | +0.36 | +0.48 | $\sim +0.45$ | $\sim +0.55$ |
| $p(VO(1))$ | 1.88 | | 1.86 | |
| $p(VO(2/3))$ | 0.77 | | 0.16 – 0.7 | |
| $p(O(2/3)H)$ | 0.77 | | ~ 0.7 | |

Tabelle 6.3: Geometrische und elektronische Parameter von $VO(OH)_4^-$. Zum Vergleich sind entsprechende Werte von $V_{10}O_{31}H_{12}$ aufgeführt. Die Atomladungen sind unterteilt in Mulliken- (linke Spalte) und Bader-Ladungen (rechte Spalte). Längen sind in *Bohr*, Winkel in Grad ($^\circ$) angegeben.

6.4.1.1 Geometrische und elektronische Parameter, Vergleich mit $V_{10}O_{31}H_{12}$

Tabelle 6.3 listet geometrische (Bindungslängen und Bindungswinkel) und elektronische Parameter (Atomladungen nach Mulliken und Bader sowie Bindungsordnungen nach Mayer (vgl. Kap. 3)) von $VO(OH)_4^-$ sowie Vergleichswerte für den $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters auf. Im letzteren Fall sind die Bindungslängen und -winkel der idealen V_2O_5 -Kristallstruktur entnommen, während die elektronischen Parameter aus der Clusterrechnung stammen. Da $V_{10}O_{31}H_{12}$ einen geringeren Grad an Raumsymmetrie an den Vanadiumatomen besitzt⁶, sind teilweise nur mittlere Werte oder aber Wertebereiche angegeben, wobei sie sich stets auf zentrale Atomzentren beziehen.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind überraschend gut in $VO(OH)_4^-$ reproduziert. Das gleiche gilt für die Bindungsordnungen. Wie in $V_{10}O_{31}H_{12}$ ergibt sich für die Vanadylbindung eine Doppelbindung und für die *OH*-Bindungen ungefähr Einfachbindungen. Die Bindungsordnungen der äquatorialen *VO*-Bindungen entsprechen denen der *VO(2)*-Brückenbindungen ($p = 0.70$) in $V_{10}O_{31}H_{12}$, weichen jedoch deutlich von denen der *VO(3)*-Bindungen ($p = 0.16$ bis 0.39) ab, die bereits einen starken ionischen Bindungscharakter aufweisen.

Die Atomladungen weisen in den Absolutwerten zwar Unterschiede auf (die größten in der Vanadiumladung), stimmen qualitativ jedoch gut überein. So trägt der Vanadylsauerstoff nur eine geringe negative Ladung im Vergleich zu den äquatorialen Sauerstoffzentren, während bei den letzteren der Bindungscharakter stärker ionisch ist. Die terminalen Wasserstoffatome tragen in $VO(OH)_4^-$ und $V_{10}O_{31}H_{12}$ ähnliche Ladungen.

6.4.1.2 Zustandsdichte

Abb. 6.9 zeigt Gesamt- und Partialzustandsdichtediagramme von $VO(OH)_4^-$, für die die einzelnen elementaren Beiträge entsprechend dem Vorkommen der Elemente in V_2O_5 gewichtet wurden: zweifach für *V*, zweifach für den Vanadylsauerstoff *O(1)* und 0.75-fach für die übrigen Sauerstoffzentren *O(2)* und *O(3)*. Beiträge, die an den Wasserstoffzentren lokalisiert sind, sind unterdrückt. Die Energieniveaus wurden mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 0.7 eV verbreitert. Die HOMO-LUMO-Energielücke ist mit 1.7 eV der experimentellen Bandlücke in V_2O_5 von 2.3 eV [20] recht nahe⁷, während die Breite des Valenzbandbereiches mit 6.8 eV etwa 1.8 eV größer als in V_2O_5 ist [96].

Der Valenzbandbereich weist eine ausgeprägte Drei-Peak-Struktur auf. Im Zustandsdiagramm sind neben der gesamten Zustandsdichte (DOS) auch partielle, d.h. atomprojizierte, Zustandsdichten (PDOS) aufgetragen, die mittels Mulliken-Analyse berechnet wurden. Im Valenzbandbereich

⁶Die äquatorialen *VO*-Bindungen in V_2O_5 sind nicht äquivalent (vergleiche dazu die Abbildung 6.2).

⁷Die Energielücke von 2.3 eV erklärt die orangene Farbe von V_2O_5 .

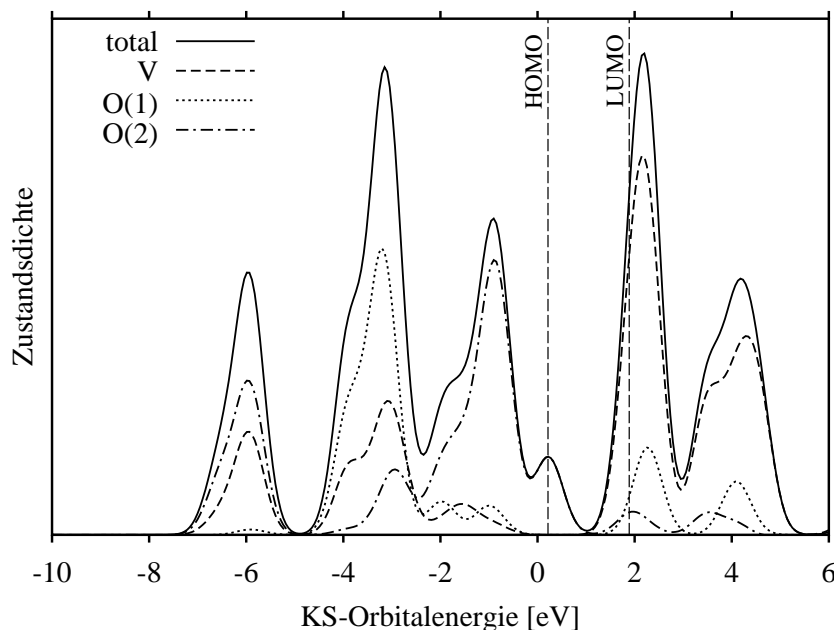


Abbildung 6.9: Gesamt- und Partialzustandsdichten von $VO(OH)_4^-$. Neben der gesamten Zustandsdichte („total“) sind noch partielle Zustandsdichten für V - und O -Zentren (oben) bzw. V -, $O(1)$ - und $O(2)$ -Zentren gezeigt. Die Orbitalenergien von HOMO und LUMO sind markiert.

tauchen im mittleren und starkbindenden Bereich deutliche Vanadiumbeiträge auf, die auf einen kovalenten Bindungsanteil hindeuten. Sauerstoffbeiträge dominieren den Bereich an der Oberkante des Valenzbandbereichs, während Vanadiumzustände die Zustandsdichte an der Unterkante des Leitungsbandbereichs bilden. Beim Vergleich der partiellen Zustandsdichtediagrammen von $O(1)$ und $O(2)$ wird auch eine unterschiedliche Verteilung von Beiträgen der beiden Sauerstofftypen offensichtlich. Während die $O(2)$ -Beiträge hauptsächlich im hoch- und niederenergetischen Peak liegen, bestimmen die Anteile des Vanadylsauerstoffs $O(1)$ den zentralen Peak.

6.4.1.3 Orbitalanalyse

Da das hier untersuchte Modellsystem wegen der geringen Anzahl von Atomen und der hohen Raumsymmetrie eine sehr einfache Orbitalstruktur besitzt, kann man die im Zustandsdiagramm auftauchenden Peaks bestimmten Molekülorbitalen zuordnen. In Abbildung 6.10 sind zusammen mit der Zustandsdichte auch die Positionen der Orbitalenergien im Valenzbandbereich angegeben. Die entsprechenden Orbitalbilder sind in den Abbildungen 6.11 und 6.12 dargestellt. Es gibt 15 (doppelt besetzte) Orbitale, was der Hälfte der Gesamtzahl der Valenzelektronen in V , O und H zuzüglich dem überzähligen Elektron entspricht. In Tabelle 6.4 sind die Molekülorbitale qualitativ beschrieben. Die letzte Spalte gibt die orbitalen Bindungsordnungen der jeweils stärksten Bindung (pro Orbital) nach Mayer an (siehe Abschnitt 3.3), wobei die Bindungsbeiträge zu den äquatorialen Sauerstoffen aufaddiert wurden.

Die ersten vier Molekülorbitale 1 – 4 sind für den niederenergetischen Peak verantwortlich. Ihre Orbitalenergien sind wegen der starken OH -Bindung gegenüber den anderen Orbitalen abgesenkt. Das erste Orbital ist (praktisch) ein reines Hydroxylorbital. Die folgenden drei Orbitale leiten sich von σ -Bindungen der Hydroxylorbitale mit den Vanadium- d -Orbitalen ab. An der Stelle der starken Hydroxylbindung befinden sich in V_2O_5 schwächere VO -Bindungen, wodurch die Energieabsenkung nicht so stark ist. Daher weist V_2O_5 einen weniger breiten Valenzbandbereich als $VO(OH)_4^-$ auf.

Der zentrale Peak in Abb. 6.10 wird durch die vier Orbitale 5 – 8 gebildet, wobei die ersten

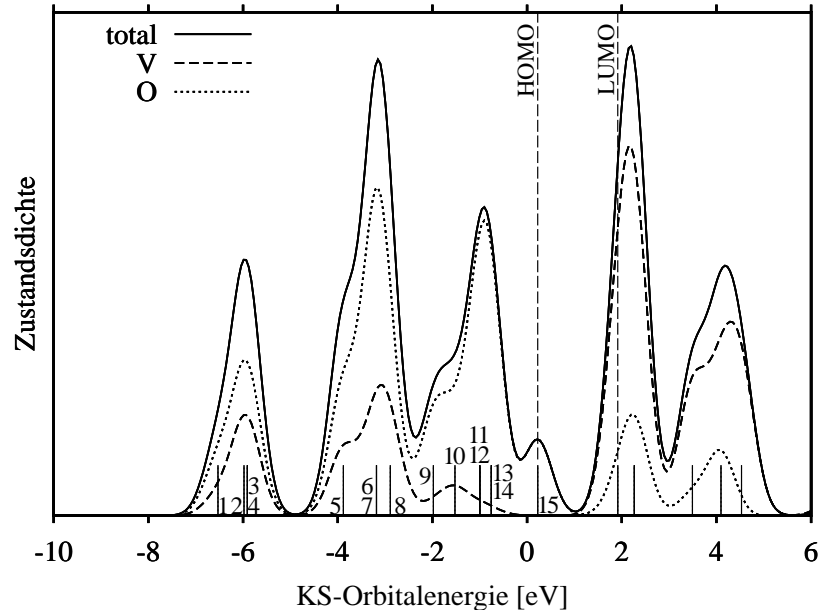


Abbildung 6.10: Zustandsdichtediagramm von $VO(OH)_4^-$. Die Orbitalenergien (ebenso HOMO- und LUMO-Energien) sind markiert und entsprechend der Tabelle 6.4 durchnummeriert.

| # | Sym. | Beschreibung | Mayer BO |
|----|-------|----------------------------------|----------|
| 1 | a_1 | $\sigma\{O(2)H\}$ | 0.488 |
| 2 | b_1 | $\sigma\{V[d_{x^2-y^2} O(2)H]\}$ | 0.505 |
| 3 | e | $\sigma\{V[d_{xz} O(2)H]\}$ | 0.281 |
| 4 | e | $\sigma\{V[d_{yz} O(2)H]\}$ | 0.281 |
| 5 | a_1 | $\sigma\{V[d_{z^2} O(1)]\}$ | 0.529 |
| 6 | e | $\pi\{V[d_{xz} O(1)]\}$ | 0.601 |
| 7 | e | $\pi\{V[d_{yz} O(1)]\}$ | 0.601 |
| 8 | b_1 | $\pi\{V[d_{xy} O(2)]\}$ | 0.847 |
| 9 | a_1 | $O(1)p, O(2)p$ | - |
| 10 | b_2 | $\sigma\{V[d_{x^2-y^2} O(2)]\}$ | 0.294 |
| 11 | e | $O(2)p, (O(1)p)$ | - |
| 12 | e | $O(2)p, (O(1)p)$ | - |
| 13 | e | $O(2)p$ | - |
| 14 | e | $O(2)p$ | - |
| 15 | a_2 | $O(2)p$ | - |

Tabelle 6.4: Qualitative Beschreibung der Molekülorbitale der Valenzelektronen von $VO(OH)_4^-$ zusammen mit entsprechenden orbitalen Bindungsordnungen nach Mayer.

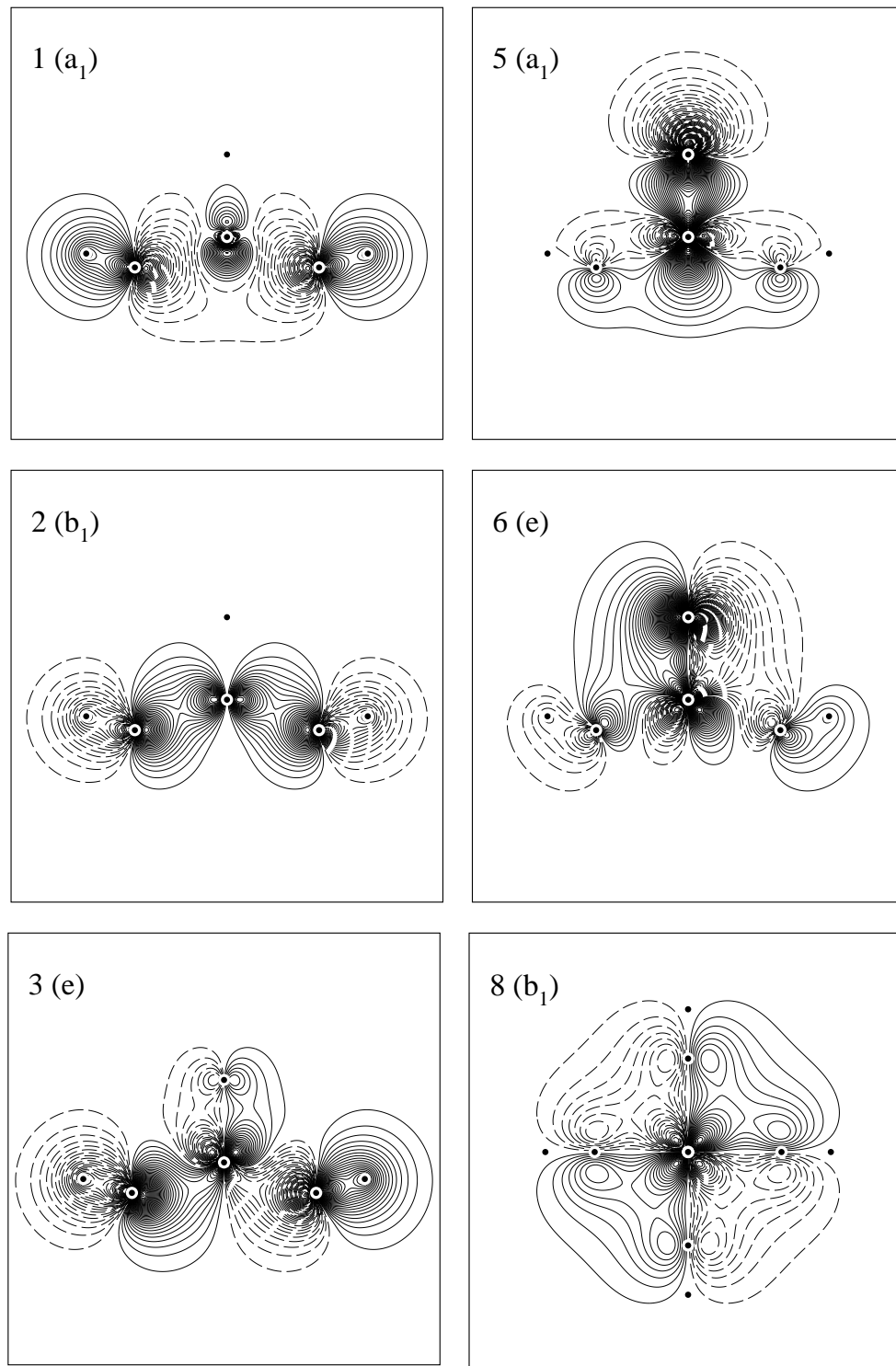


Abbildung 6.11: KS-Valenzorbitalbilder des Modellclusters $VO(OH)_4^-$. Die Nummerierung ist gemäß Tabelle 6.4 an. Dargestellt sind Schnitte entlang der xy -Ebene (Orbital 8) und entlang der xz -Ebene (alle übrigen). Die schwarzen Punkte markieren die Kernpositionen, die entweder genau auf der Schnittebene liegen (xz) oder sich in einem relativ kleinen Abstand von ihr befinden (xy). Von entarteten Orbitalen in e -Darstellung ist nur jeweils ein Vertreter gezeigt.

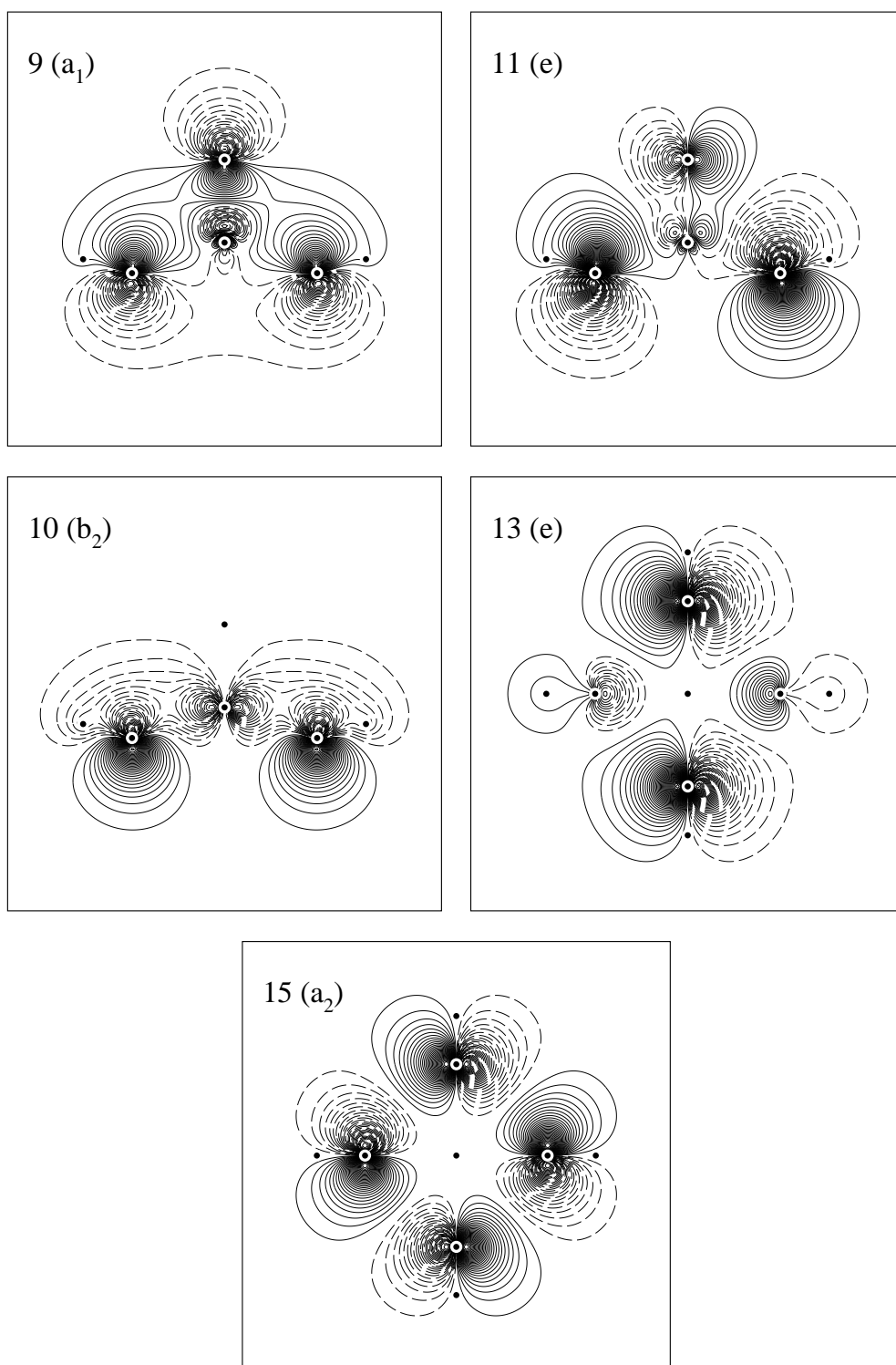


Abbildung 6.12: KS-Valenzorbitalbilder des Modellclusters $VO(OH)_4^-$ (Fortsetzung). Dargestellt sind Schnitte entlang der xy -Ebene (Orbitale 13 und 15) und entlang der xz -Ebene (Orbitale 9 bis 11).

drei im Wesentlichen für die Vanadyl-Doppelbindung verantwortlich sind und das vierte Orbital auf eine $VO(2)$ - π -Bindung (zwischen $O2p_{x/y}$ und $V3d_{xy}$) zurückzuführen ist.

Der hochenergetische Peak ergibt sich aus den folgenden sieben Molekülorbitalen 9–15. Orbital 10 hat schwach-bindenden σ ($VO(2)$) Charakter. Alle übrigen sind als reine Sauerstoff- p -Orbitale anzusehen, während der $O(1)$ -Beitrag immer weiter abnimmt.

In keinem der Molekülorbitale sind $V4s$ -Anteile zu erkennen. Auch eine Mulliken-Projektion der Zustandsdichte auf $V4s$ -Atomzustände ergibt keinen Beitrag. Offenbar gibt das Vanadium seine beiden $4s$ -Elektronen vollständig an den Sauerstoff ab, während es einen Teil der $V3d$ -Elektronen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen mit den $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs „nutzt“. Dieses einfache Bild vom Ladungsfluss von V nach O wird durch den Wert der Bader-Ladung auf dem Vanadium nahe $2+$ gestützt. Die Mulliken-Ladung weicht hingegen deutlich von diesem Wert ab.

6.4.2 Oberflächencluster $V_{10}O_{31}H_{12}$

6.4.2.1 Elektronische Parameter

Tabelle 6.5 gibt eine Übersicht über Atomladungen und Bindungsordnungen der zentralen Atomplätze des $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters (vgl. Abb. 6.6).

Sowohl Mulliken- als auch Bader-Ladungen ergeben eine Zunahme der Ionizität q des Sauerstoffs und damit des ionischen VO -Bindungsanteils bei steigender Koordination.

$$q(O(1)) < q(O(2)) < q(O(3)) \quad (6.4)$$

Die Nicht-Äquivalenz der chemischen Bindung wird auch durch die Mayer- VO -Bindungsordnungen reflektiert, die den Grad an Kovalenz der entsprechenden VO -Bindungen angeben. Folglich erhält man die umgekehrte Reihenfolge

$$p(VO(1)) > p(VO(2)) > p(VO(3)). \quad (6.5)$$

Wie im $VO(OH)_4^-$ -Anion erhält man im $V_{10}O_{31}H_{12}$ für die Vanadylbindung eine Doppelbindung. Das verbrückte Sauerstoffzentrum ist durch zwei Einfachbindungen an zwei Vanadiumplätze gebunden.

Die Bindungsordnungen und Bindungslängen verhalten sich in sehr guter Näherung gemäß der empirischen Beziehung

$$d(AB) = d_1(AB) - 2k \cdot \lg p(AB), \quad (6.6)$$

die auf Linus Pauling zurückgeht [95]. Bei dem Abstand $d_1(AB)$ ergibt sich genau eine Einzelbindung. k muss empirisch bestimmt werden. Eine Anpassung von (6.13) an die berechneten Bindungsordnungen mithilfe kleinster Fehlerquadrate ergibt $d_1(VO) = 3.23 \text{ Bohr}$ und $k = 0.40 \text{ Bohr}$ (siehe Abb. 6.13). Der erste Wert ist kleiner als die Summe der Einzelbindungsradien, $d_1(VO) = 3.56 \text{ Bohr}$, wofür der zusätzliche ionische VO -Bindungsbeitrag verantwortlich ist. Er liegt recht nahe an einer Schätzung von Wilhelmi et al. [97] für Vanadiumoxide,

| | | |
|------------------|-------------|-------|
| $q(V)$ | +1.59 | +2.11 |
| $q(O(1))$ | -0.33 | -0.59 |
| $q(O(2))$ | -0.69 | -0.93 |
| $q(O(3))$ | -0.87 | -1.08 |
| $p(VO(1))$ | 1.86 | |
| $p(VO(2))$ | 0.71 | |
| $p(VO(3)^{k/l})$ | 0.39 / 0.16 | |

Tabelle 6.5: Atomladungen (nach Mulliken linke Spalte und nach Bader rechte Spalte) und Bindungsordnungen des $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters.

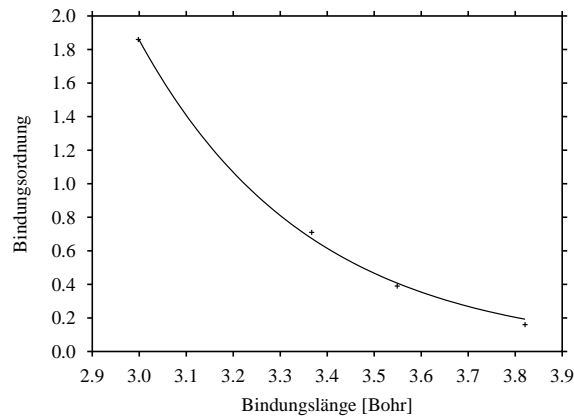


Abbildung 6.13: Anpassung von Paulings Beziehung (6.6) an die berechneten Bindungsordnungen von V_2O_5 .

$d_1(VO) = 3.38 \text{ Bohr}$, während der zweite abweicht, $k = 0.74 \text{ Bohr}$. Diese Abweichung ist in Übereinstimmung mit der Tendenz zum stärkeren ionischen Bindungscharakter bei größer werdender Koordination bzw. Bindungslänge (6.4).

6.4.2.2 Zustandsdichte

Die gute qualitative Übereinstimmung sowohl der geometrischen als auch der elektronischen Struktur von $VO(OH)_4^-$ mit der lokalen Vanadium-Umgebung von $V_{10}O_{31}H_{12}$ ermöglicht die Interpretation des Zustandsdichteprofiles von V_2O_5 bzw. der Oberflächencluster anhand der obigen Orbitalanalyse von $VO(OH)_4^-$. Eine solche Orbitalanalyse wäre für größere Oberflächencluster, z.B. $V_{10}O_{31}H_{12}$, wegen der starken Elektronendelokalisierung und der großen Anzahl von Orbitalen kaum durchführbar.

Abbildung 6.14 zeigt einen Vergleich der Zustandsdichte des $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters mit der Zustandsdichte des $VO(OH)_4^-$ -Anions. Wieder wurden die Atombeiträge entsprechend ihrer Konzentration in V_2O_5 gewichtet: V, O(1) und O(3) zweifach, O(2) einfach. Die Wasserstoffbeiträge sind wie oben unterdrückt. Um unerwünschte Randeffekte zu vermeiden und damit eine bestmögliche Annäherung an die reale Oberfläche zu erhalten, werden nur die Beiträge der zentralen Clusteratome zur Zustandsdichte berücksichtigt. Dies ist möglich, weil es zwar jeweils vier

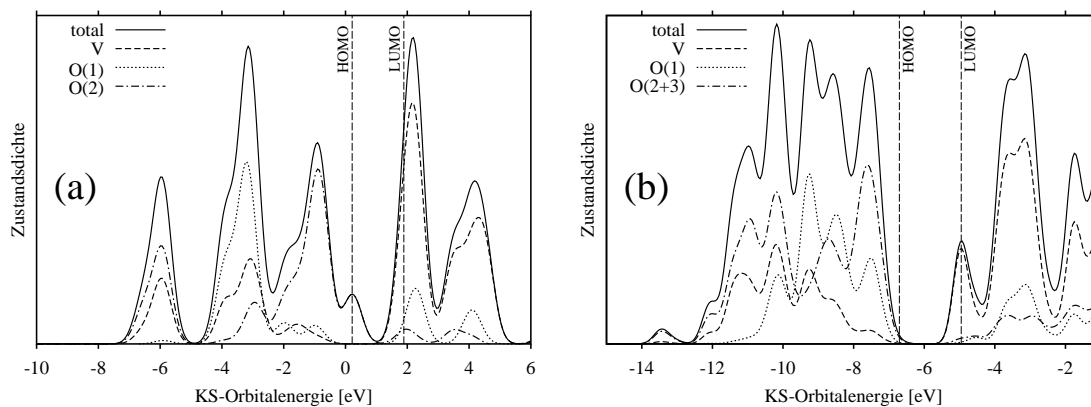


Abbildung 6.14: Vergleich der Zustandsdichten von $VO(OH)_4^-$ (a) und $V_{10}O_{31}H_{10}$ (b).

Vanadium-, $O(1)$ - und $O(3)$ - Plätze sowie zwei $O(2)$ -Zentren in der Einheitszelle gibt, die Vertreter desselben Typs jedoch wegen der vorhandenen Punktsymmetrien (C_{2v} + vier Inversionszentren) alle symmetrieäquivalent sind.

Mit zunehmender Clustergröße vergrößert sich die Zahl der Energieniveaus in Valenz- und Leitungsbandbereich.⁸ Um eine vergleichbare Variation der Zustandsdichte zu gewährleisten, wurde daher die Gaußverbreiterung beim Oberflächencluster auf 0.5 eV verkleinert. Die KS-Orbitalenergien des neutralen $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Clusters verschieben sich relativ zu denen des Anions $VO(OH)_4^-$ wegen der sich ändernden Gesamtladung zu größeren Bindungsenergien hin. Die Energielücke beträgt ebenso wie im Anion etwa 1.7 eV . Dieser Wert „unterschätzt“ die experimentelle Bandlücke um etwa 0.6 eV , was für DFT-basierte Rechnungen typisch ist und keine Schwäche des verwendeten Modells darstellt. Ebenso wie im Fall des $VO(OH)_4^-$ -Anions weist der Valenzbandbereich von $V_{10}O_{31}H_{12}$ eine Drei-Peak-Struktur auf, von denen zwei Peaks aufgespalten sind. Bei etwa -13.5 eV taucht ein kleiner Peak auf, der deutlich vom Rest des Valenzbandbereiches abgesetzt ist. Er ist im Wesentlichen durch die terminalen Hydroxylgruppen „induziert“ und ist deswegen ein Clusterartefakt. Damit verringert sich die „effektive“ Valenzbandbreite, wodurch der experimentelle Wert von etwa 5 eV [96] gut reproduziert wird. Der Absolutwert der KS-Orbitalenergie des höchsten besetzten Zustandes entspricht der Elektronenaustrittsarbeit des Oberflächenclusters. Er liegt mit 6.73 eV überraschend nahe am experimentellen Wert der Oberfläche von $6.4 \pm 0.7\text{ eV}$ [96] bzw. $6.7 \pm 0.1\text{ eV}$ [98].

Abbildung 6.14 enthält neben der gesamten Zustandsdichte noch partielle Zustandsdichten für V , $O(1)$ und $O(2+3)$ (Addition der $O(2)$ - und $O(3)$ -Beiträge). Wieder zeigen sich im mittleren und starkbindenden Teil des Valenzbandbereiches deutliche $V3d$ -Beimischungen, die auf einen kovalenten Bindungscharakter hinweisen. Der hochenergetische Teil des Valenzbandbereiches wird durch $O2p$ -Zustände dominiert, während die Unterkante des Leitungsbandbereiches in Übereinstimmung mit der Zustandsdichte von $VO(OH)_4^-$ im Wesentlichen $V3d$ -Charakter zeigt.

Das Aufschlüsseln des O -Anteils in $O(1)$ und $O(2+3)$ -Beiträge macht weitere Gemeinsamkeiten mit der Zustandsdichte von $VO(OH)_4^-$ offensichtlich. Der zentrale Peak besteht zum großen Teil aus von $O(1)$ abgeleiteten Zuständen, während $O(2)$ - und $O(3)$ -Zustände die hoch- und niederenergetischen Peaks besetzen. Wie schon in $VO(OH)_4^-$ enthält jedoch jeder Peak Beiträge von allen Sauerstofftypen. (Es ist natürlich auch eine Aufspaltung in $O(2)$ - und $O(3)$ -Beiträge möglich. Die entsprechenden PDOS-Diagramme sehen sich aber recht ähnlich, was ihre gemeinsame Beschreibung durch die äquatorialen Sauerstoffe in $VO(OH)_4^-$ nachträglich rechtfertigt.)

Die VO_5 -Struktureinheit (C_s -Symmetrie) von V_2O_5 ist relativ zur tetragonalen VO_5 -Pyramide (C_{4v} -Symmetrie) in $VO(OH)_4^-$ verzerrt. Dadurch wird die Entartung der e -Zustände 3 und 4 von $VO(OH)_4^-$ (siehe Tabelle 6.4) aufgehoben. Die geringere $VO(2)$ -Bindungslänge führt zu einer Absenkung der entsprechenden Orbitalenergien gegenüber den $VO(3)$ -Zuständen. (In Fortführung der obigen Schreibweise müsste man streng genommen $V(O(3)V)$ -Bindung schreiben.) Dies führt zur Aufspaltung des niederenergetischen Peaks in zwei Peaks (siehe Abb. 6.14 (b)). Der untere Peak ist zudem verbreitert, da auch das b_1 -Orbital 2 in $V_{10}O_{31}H_{12}$ leicht aufspaltet. Etwa bei -10 eV (Abb. 6.14 (b)) ist ein $O(1)$ -Beitrag zu erkennen, der sich bereits bei -6 eV im Zustandsdichtediagramm von $VO(OH)_4^-$ andeutet (Abb. 6.14 (a)). Er lässt sich auf einen $VO(1)$ - π -Bindungscharakter im Orbital 3 von $VO(OH)_4^-$ zurückführen (vgl. Orbital 3 in Abb. 6.11), der dort wegen der starken Hydroxylbindung nur schwach ausgeprägt ist.

Der mittlere Peak in Abb. 6.14 (b) ist leicht aufgespalten, was ebenfalls durch die Verzerrung der VO_5 -Pyramide zu erklären ist. Bereits in den Orbitalbildern 5 und 6 (Abb. 6.11) sind leichte Bindungsbeiträge zwischen den Vanadium- d - und den p -Orbitalen der äquatorialen Sauerstoffe zu erkennen. Die unterschiedlichen Bindungslängen $VO(2)$ und $VO(3)$ führen zur Entartung dieser Zustände. Der erste dieser Teilpeaks enthält zusätzlich noch Zustände, die sich aus dem a_1 -Orbital 5 ergeben. Der $O(2+3)$ -Beitrag zum mittleren Peak leitet sich aus dem b_1 -Orbital 8 ab.

In Übereinstimmung mit $VO(OH)_4^-$ wird der hochenergetische Peak der Zustandsdichte von $V_{10}O_{31}H_{12}$ hauptsächlich aus reinen $O2p$ -Orbitalen, den „lone pair“-Orbitalen, gebildet.

⁸Daran wird deutlich, wie die elektronische Struktur der Oberflächencluster bei zunehmender Clustergröße der Bandstruktur der realen Oberfläche immer ähnlicher wird.

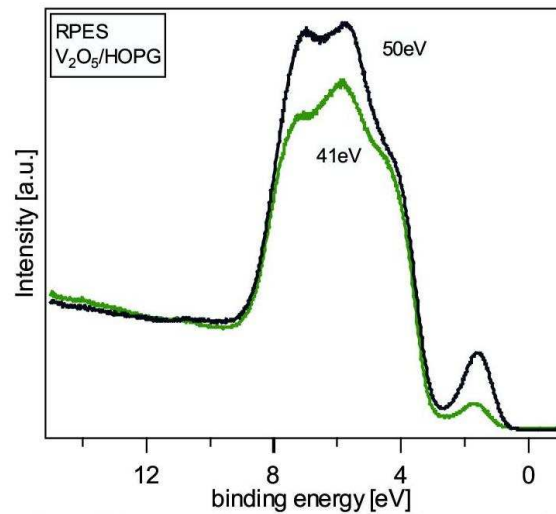


Abbildung 6.15: RPES-Spektrum von V_2O_5 aus [14]. Bei der Anregungsenergie von 50 eV werden V-Beiträge verstärkt.

Den Hauptanteil machen $O(2 + 3)$ -Zustände aus, während die $O(1)$ -Anteile jedoch nicht wie in $VO(OH)_4^-$ zu höheren Orbitalenergien hin kleiner werden. Die kleinen Vanadiumbeimischungen sind auf das b_2 -Orbital 10 zurückzuführen.

In Abbildung 6.15 ist ein RPES-Spektrum (Resonante Photoelektronenspektroskopie) [13, 14] eines dünnen Films von V_2O_5 (Dicke $\sim 65\text{ Bohr}$, was etwa acht physikalischen Lagen entspricht) gezeigt. Es weist einen Intensitätszuwachs im mittleren und niederenergetischen Teil des Valenzbandes auf, wenn das eingestrahlte Laserlicht in Resonanz mit einem elektronischen Übergang am Vanadium ist. Dieser Intensitätszuwachs ist daher auf $V3d$ -Zustände zurückzuführen. Die Beimischung der $V3d$ -Zustände wird in [14] auf 20% abgeschätzt, was sehr nahe an den theoretischen Werten 22% (Mulliken) und 19% (Bader) liegt.

Aus den RPES-Daten lässt sich außerdem der Ladungszustand des Vanadiums zu $+2.35$ ermitteln, was gut mit der Bader-Ladung von $+2.10$ und daher mit dem bereits geschilderten einfachen Modell des $V \rightarrow O$ -Ladungsflusses übereinstimmt. Offenbar entspricht der Ladungsfluss in V_2O_5 qualitativ demjenigen in $VO(OH)_4^-$. Auch in $V_{10}O_{31}H_{12}$ tauchen (in einer Mulliken-Analyse) keine $V4s$ -Beiträge im Valenzbandbereich auf. Die Mulliken-Ladung weicht allerdings mit $+1.59$ deutlich vom experimentellen Wert ab.

6.4.2.3 Randeffekte

Um den Einfluss von Randeffekten abzuschätzen, werden im Folgenden die Ladungen der inneren Clusteratomzentren mit denen der peripheren Zentren verglichen. Dazu wird eine Einteilung der unterschiedlichen Atomplätze in $V_{10}O_{31}H_{12}$ in Kategorien von a bis d vorgenommen, wobei die Zentren nahe der Clustermittle zur Kategorie a und Zentren an der Clusterperipherie den Kategorien c oder d zuzurechnen sind (siehe Abb. 6.16). Die Einteilung der V- und $O(1)$ -Plätze in die Kategorien b und c ist allerdings beliebig. Tabelle 6.6 zeigt entsprechende Mulliken- und Bader-Atomladungen. Die Werte bleiben von a bis c (d) erstaunlich konstant, was die Qualität der Einbettung mittels terminaler Hydroxylgruppen unterstreicht. Die Mulliken-Vanadiumladungen zeigen die größte Variation. Die Vanadiumplätze b und c „sehen“ eine vergleichbare Clusterumgebung wie die Vanadiumplätze in $V_6O_{20}H_{10}$ und tragen daher auch ähnliche Ladungen. Sowohl die Mulliken- als auch die Bader-Ladungen von $O(2)$ an den d-Plätzen liegen zwischen den $O(2)$ - und $O(3)$ -Ladungen, da sie einerseits zweifach koordiniert sind, sich andererseits aber auf Plätzen befinden, die in V_2O_5 von dreibindigem Sauerstoff besetzt sind.

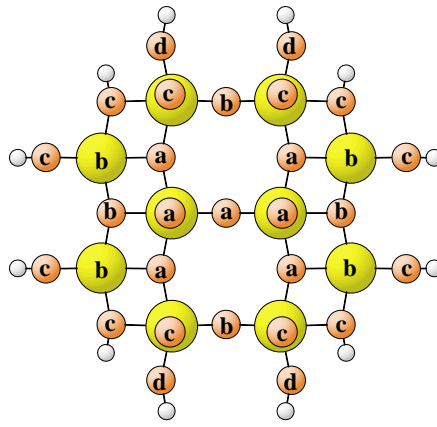


Abbildung 6.16: In Tabelle 6.6 benutzte „Kategorien“ a bis d von Clusteratomen in $V_{10}O_{31}H_{12}$. Vanadiumatome sind durch große, Sauerstoffatome durch kleine Kugeln dargestellt. Kleine helle Kugeln stellen terminierende Wasserstoffzentren dar.

| Mulliken | a | b | c | d | Bader | a | b | c | d |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| V | +1.59 | +1.42 | +1.38 | - | V | +2.11 | +2.12 | +2.11 | - |
| $O(1)$ | -0.33 | -0.33 | -0.34 | - | $O(1)$ | -0.59 | -0.61 | -0.60 | - |
| $O(2)$ | -0.69 | -0.67 | -0.71 | -0.79 | $O(2)$ | -0.93 | -0.92 | -0.97 | -1.05 |
| $O(3)$ | -0.87 | -0.84 | -0.85 | - | $O(3)$ | -1.08 | -1.08 | -1.11 | - |

Tabelle 6.6: Atomladungen aller Clusteratomzentren nach Mulliken und Bader (siehe Abbildung 6.16 für die Zuordnung der Kategorien).

6.4.3 Clustergrößenkonvergenz

Tabelle 6.7 listet Parameter der elektronischen Dichte (Atomladungen, Bindungsordnung) von Oberflächenclustern unterschiedlicher Größe: $V_1O_5H_5$, $V_2O_9H_8$, $V_3O_{11}H_7$, $V_6O_{20}H_{10}$, $V_{10}O_{31}H_{12}$,

| | $VO(OH)_4^-$ | $V_1O_5H_5$ | $V_2O_9H_8$ | $V_3O_{11}H_7$ | $V_6O_{20}H_{10}$ | $V_{10}O_{31}H_{12}$ | $V_{12}O_{40}H_{20}$ | $V_{14}O_{45}H_{20}$ |
|------------------|--------------|-------------|-------------|----------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $q_M(V)$ | +1.02 | +1.22 | +1.25 | +1.41 | +1.40 | +1.59 | +1.60 | +1.58 |
| $q_M(O(1))$ | -0.44 | -0.34 | -0.34 | -0.34 | -0.32 | -0.33 | -0.33 | -0.34 |
| $q_M(O(2))$ | -0.75 | -0.70 | -0.63 | -0.71 | -0.66 | -0.69 | -0.66 | -0.69 |
| $q_M(O(3))$ | (-0.75) | -0.82 | -0.82 | -0.84 | -0.87 | -0.87 | -0.87 | -0.88 |
| $q_B(V)$ | +1.82 | +2.14 | +2.12 | +2.12 | +2.12 | +2.11 | +2.12 | +2.11 |
| $q_B(O(1))$ | -0.74 | -0.64 | -0.63 | -0.60 | -0.60 | -0.59 | -0.60 | -0.59 |
| $q_B(O(2))$ | -1.00 | -0.99 | -0.90 | -0.98 | -0.91 | -0.93 | -0.91 | -0.92 |
| $q_B(O(3))$ | (-1.00) | -1.15 | -1.15 | -1.09 | -1.08 | -1.08 | -1.07 | -1.08 |
| $p(VO(1))$ | 1.88 | 1.93 | 1.87 | 1.91 | 1.86 | 1.86 | 1.87 | 1.86 |
| $p(VO(2))$ | 0.77 | 0.87 | 0.76 | 0.74 | 0.74 | 0.71 | 0.72 | 0.71 |
| $p(VO(3)^{k/l})$ | (0.77) | 0.34 | 0.37 | 0.43/0.36 | 0.40/0.29 | 0.39/0.16 | 0.34/0.13 | 0.42/0.18 |

Tabelle 6.7: Elektronische Parameter von $VO(OH)_4^-$ und Oberflächenclustern im Vergleich. q_M bezieht sich auf die Mulliken- und q_B auf die Bader-Analyse. Die beiden Werte für $p(VO(3))$ entsprechen jeweils den Bindungen parallel und senkrecht zu den Vanadyl-Doppelreihen, also $VO(3)^k$ und $VO(3)^l$.

$V_{12}O_{40}H_{20}$ und $V_{14}O_{45}H_{20}$ sowie dem $VO(OH)_4^-$ -Anion auf. Die Raumsymmetrien der Cluster sind entweder C_s ($V_1O_5H_5$, $V_3O_{11}H_7$) oder C_{2v} (alle übrigen). Daher sind nicht alle Atomzentren zwangsläufig in größeren Clustern besser als in kleineren beschrieben. So ist der zweifach verbrückte Sauerstoff in $V_2O_9H_8$ wie in V_2O_5 durch zwei Vanadylgruppen flankiert, in $V_3O_{11}H_7$ jedoch nicht, während dieser den $O(3)$ -Platz besser beschreibt als der $V_2O_9H_8$ -Cluster. Die Auswahl des $O(3)$ -Platzes ist bei kleineren Oberflächenclustern nicht eindeutig. Bei den beiden kleinsten Oberflächenclustern wurde jeweils der dreibindige Sauerstoff als $O(3)$ gewählt. Bei größeren Clustern kann auch zwischen $VO(3)$ -Bindungen parallel ($VO(3)^k$) und senkrecht ($VO(3)^l$) zu den Vanadyl-Doppelreihen unterschieden werden. Die Tatsache, dass $2 \cdot q(V)$ nicht exakt gleich $-2(q(O(1)) + q(O(3))) - q(O(2))$ ist (Ladungsneutralität), ist eine Folge der Clusternäherung.

Konvergenz der elektronischen Parameter stellt sich recht schnell ein und ist spätestens bei $V_{10}O_{31}H_{12}$ erreicht. Die Zunahme der zweiten Lage bei $V_{12}O_{40}H_{20}$ ändert kaum noch etwas an den Parametern, was die schwache Zwischenlagenwechselwirkung bestätigt, die zur Schichtstruktur von V_2O_5 führt. Variationen in der zweiten Kommastrichstelle der Atomladungen und Bindungsordnungen bei größeren Clustern sind numerischen Ungenauigkeiten zuzuschreiben und physikalisch ohne Bedeutung.

6.4.4 Clusteranregung Singulett \rightarrow Triplett

Das V_2O_5 -Volumensystem ist ein Halbleiter. Diese Eigenschaft spiegelt sich in den Clusterrechnungen in der relativ großen HOMO-LUMO-Energielücke von etwa 1.7 eV wieder. In einem solchen System mit geschlossenen Elektronenschalen treten die Elektronen in Paaren mit identischer Ortswellenfunktion und unterschiedlicher Spinausrichtung auf, so dass der Grundzustand ein Singulett ist. Der erste angeregte Zustand ist dann der Triplettzustand mit der niedrigsten Energie, bei dem ein Elektron von der Oberkante des Valenzbandbereichs in den Leitungsbandbereich transferiert und sein Spin umgedreht wird. Er liegt 1.967 eV höher als der Grundzustand und ist wegen des Gewinnes an Austauschenergie energetisch nur wenig tiefer als der erste angeregte Singulettzustand, zu dem man über eine 1.974 eV -Anregung gelangt.⁹ (Die Werte beziehen sich auf Rechnungen mit dem SVWN-Funktional, siehe Abschnitt 1.4.)

Abschnitt 6.4.2.2 zeigte, dass die Oberkante des Valenzbandbereiches durch $O2p$ - und die Unterkante des Leitungsbandbereiches durch $V3d$ -Zustände dominiert wird. Daher sollte die Anregung eines Elektrons vom Valenz- in den Leitungsbandbereich einen Netto-Ladungsfluss vom Sauerstoff zum Vanadium zufolge haben, wodurch Vanadiumzentren elektronisch reduziert werden. Lässt man Orbitalrelaxation außer Acht, ergibt sich der gesamte Ladungsfluss von Sauerstoff zu Vanadiumzentren bereits aus der Differenz der atomaren Projektion des HOMOs und LUMOs. Dieser Projektion kann man sowohl eine Mulliken- als auch eine Bader-Analyse zugrunde legen. Aus beiden folgt ein Ladungsfluss, dessen Größe etwa einer Elementarladung entspricht (siehe die erste Spalte in Tabelle 6.8).

| | φ_i unrelaxiert | φ_i relaxiert |
|---------------|-------------------------|-----------------------|
| $\Delta q(V)$ | -0.83 / -0.74 | -0.05 / -0.20 |
| $\Delta q(O)$ | +0.83 / +0.74 | +0.05 / +0.20 |

Tabelle 6.8: Ladungstransfer infolge der Singulett \rightarrow Triplett - Anregung des $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters. Die Werte beziehen sich auf Mulliken- / Bader-Analysen.

Die selbstkonsistente Lösung des Triplettzustandes führt jedoch zu Orbitalrelaxationen, die dem Ladungsfluss entgegenwirken. Insgesamt verschiebt sich die Elektronendichte in Richtung der durch die Anregung in den Sauerstoffzentren erzeugten effektiven positiven Ladung. Der Netto-Ladungsfluss beträgt nach Analyse der selbstkonsistenten Elektronendichten von Singulett- und

⁹Die Dichtefunktionaltheorie gilt streng genommen nur für die jeweils energetisch niedrigsten Zustände eines bestimmten Multipletts, so dass der erste angeregte Singulettzustand im Rahmen dieser Theorie nicht mehr exakt sein kann.

Triplettzuständen nur noch 0.20 und 0.05 Elementarladungen in Bader- bzw. Mulliken-Analyse. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden nur noch Bader-Ladungen diskutiert.

Da weder das HOMO noch das LUMO des Grundzustandes einen ausgeprägten bindenden oder antibindenden Charakter aufweisen, sollte der Ladungstransfer praktisch keinen Einfluss auf Bindungsstärken haben, was der Vergleich der Bindungsordnungen bestätigt. (Die größte Änderung in den Bindungsordnungen beträgt 0.14 und betrifft VO -Bindungen an der Clusterperipherie.) Wegen des offenbar geringen Einflusses auf die chemische Bindung wird von einer geometrischen Relaxation des Triplett-Clusters abgesehen.

6.5 Vibronische Eigenschaften

6.5.1 Einleitung

Aus der Bestimmung von experimentellen Vibrationsfrequenzen lassen sich (gegebenenfalls in Verbindung mit der verwendeten Polarisierung der elektromagnetischen Strahlung) Rückschlüsse auf die lokalen Bindungsverhältnisse ziehen. Das gesamte vibronische Spektrum kann dann durch den Vergleich mit theoretischen Berechnungen als „Fingerabdruck“ der realen Struktur dienen. Wegen der Empfindlichkeit der vibronischen Eigenschaften gegenüber Änderungen der Struktur und lokaler Bindungsstärken, können Vibrationsfrequenzen auch Aufschluss über die bei Reaktionen beteiligten Atomzentren geben. Voraussetzung hierfür ist, dass die Vibrationsfrequenzen eindeutig bestimmten Normalmoden des Systems zugeordnet werden können.

Die Raumgruppe des V_2O_5 Einkristalls ist $P_{mnn} (D_{2h}^{13})$. Es gibt acht Punktsymmetrioperationen, die sich aus den vier Symmetrioperationen der C_{2v} -Symmetrie und den vier Inversionssymmetriepunkten zusammensetzen. Die Inversionssymmetriepunkte befinden sich im Mittelpunkt der Raute, das durch die jeweils nächstbenachbarten V - und $O(3)$ -Plätze gebildet wird (vgl. z.B. Abb. 2.1). Da sämtliche dieser Punktoperationen jeweils einer eigenen Klasse angehören, gibt es acht irreduzible Darstellungen, die sich aus den vier irreduziblen Darstellungen von C_{2v} (a_1, a_2, b_1, b_2) sowie der Symmetrie an den Inversionszentren ($g =$ gerade oder $u =$ ungerade) ergeben. Entsprechend könnte man diese als $a_{1g}, a_{2g}, b_{1g}, b_{2g}, a_{1u}, a_{2u}, b_{1u}, b_{2u}$ bezeichnen. In der Praxis hat sich jedoch eine andere Bezeichnungsweise eingebürgert, nämlich (in derselben Reihenfolge) $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, B_{1u}, A_u, B_{3u}, B_{2u}$.

Die Einheitszelle enthält vierzehn Atome, was nach Subtraktion von drei Translationsfreiheitsgraden 39 optische Normalmoden ergibt, die sich auf sieben A_g -, drei B_{1g} -, sieben B_{2g} -, vier B_{3g} -, drei A_u -, sechs B_{1u} -, drei B_{2u} - und sechs B_{3u} -Moden verteilen [99]. „Optisch“ bedeutet hier, dass es sich um Schwingungen innerhalb der Einheitszelle handelt.¹⁰ Von diesen Moden sind die ersten vier Raman- und die letzten drei infrarotaktiv [99].¹¹

6.5.2 Details der Berechnung

Im Folgenden werden die vibronischen Eigenschaften der Oberflächencluster diskutiert. Eine vollständige Bestimmung der Vibrationseigenschaften erfordert die Modellierung mindestens einer Einheitszelle. Zwar enthält bereits der $V_6O_{20}H_{10}$ -Cluster eine vollständige Einheitszelle, eine befriedigende Einbettung ist aber erst mit dem $V_{14}O_{45}H_{20}$ -Oberflächencluster gewährleistet.¹² Dieser ist in Abbildung 6.17 dargestellt, zusammen mit den Abmessungen der Einheitszelle. Die Clusterzentren, die sich in der Einheitszelle befinden, sind die in der Vibrationsanalyse „schwingenden“ Atomzentren. Atome, deren Zentren auf gegenüberliegenden Seiten (und auf den Kanten) der Einheitszelle liegen, müssen als identisch angesehen werden und sind in der Vibrationsanalyse daher

¹⁰Durch Infrarot- und Raman-Spektroskopie können nur optische Phononen nachgewiesen werden. HREELS (hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie) besitzt für den spekulär reflektierten Elektronenstrahl dieselben Auswahlregeln wie die Infrarotspektroskopie. Für abweichende Reflektionswinkel des Elektronenstrahls existieren jedoch keine Auswahlregeln [100].

¹¹Sie sind wegen der Existenz der Inversionssymmetrie getrennt.

¹²Die Randzentren der in $V_6O_{31}H_{12}$ und $V_{10}O_{31}H_{12}$ enthaltenen Einheitszellen gehören jeweils zu terminalen OH -Gruppen und sind somit schlecht als Sauerstoffzentren von V_2O_5 beschrieben.

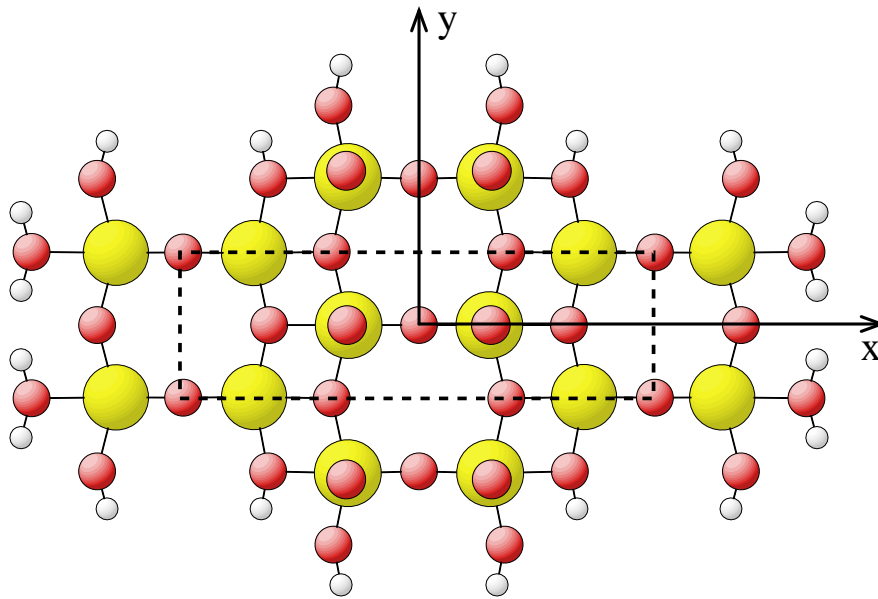


Abbildung 6.17: $V_{14}O_{45}H_{20}$ -Oberflächencluster mit den Abmessungen der Flächeneinheitszelle und dem in dieser Arbeit verwendeten Koordinatensystem.

zu Gruppen zusammengefasst. Diese Gruppen können sich wie einzelne Zentren in alle Richtungen bewegen, jedoch nicht rotieren. Dadurch werden sie wie ein einziges Atom behandelt. Insgesamt enthält die Einheitszelle sieben freie Atomzentren sowie sieben Atomgruppen, womit sich insgesamt die 14 elementige Einheitszelle ergibt.

Im Kristall sind optische Phononen (für $k = 0$) dadurch charakterisiert, dass Atomzentren, die durch einen Gittervektor voneinander getrennt sind, identische Schwingungen ohne Phasendifferenz ausführen. Um diesem Umstand in der Vibrationsanalyse Rechnung zu tragen, werden die symmetrisch äquivalenten Zentren in benachbarten Einheitszellen mitausgelenkt, so dass ein Atom in der Einheitszelle ein gleichermaßen ausgelenktes Atom in den benachbarten Zellen „sieht“. Die Kräfte, die auf die Atome außerhalb der Einheitszelle durch die Auslenkung wirken, gehen aber nicht in die Vibrationsanalyse ein.

Die hier aus praktischen Erwägungen gewählte Vorgehensweise ist eigentlich nicht vereinbar mit der in Kapitel 5 beschriebenen Vibrationsanalyse. Diese beruht auf der Entwicklung der Gesamtenergie in der Umgebung eines lokalen Minimums (bzw. stationären Punktes) der Energiefläche bis zur zweiten Ordnung. Die dabei verwendeten Parameter sind Verschiebungen der Atomzentren aus den zuvor optimierten Gleichgewichtspositionen. Eine zusätzliche Verschiebung von Atomzentren, die nicht optimiert wurden, ist deswegen eigentlich verboten. Die Alternative, die Geometrie des Gesamtclusters zu optimieren, führte jedoch zu starken Verzerrungen, die deutlich von der experimentellen Struktur von V_2O_5 wegführten.

Da sich die ebenfalls mitbewegten Randzentren nicht in ihren Gleichgewichtspositionen befinden, ist zu erwarten, dass ihre Auslenkungen Fehler in die Kräfte, die auf die Atome der Einheitszelle wirken, „einkoppeln“. Diese Fehler sollten hauptsächlich kleine Vibrationsfrequenzen betreffen, da eine vollständige Geometrieoptimierung zu Verzerrungen aber nicht zu grundlegenden Änderungen der Clustergeometrie führt [21]. Da Vibrationsmoden mit höheren Frequenzen grundsätzlich orthogonal zu diesen kleineren Moden sein müssen, ist zu erwarten, dass sie von der „Einkopplung von Randeckten“ nicht so stark betroffen sind. Die höherfrequenten Schwingungen liefern aber gerade die wesentlichen Strukturinformationen, da sie stark von den chemischen Bindungsverhältnissen beeinflusst sind.

Die hier angestellten Untersuchungen sind von grundsätzlicher Bedeutung, da bisher Vibra-

tionsanalysen von Festkörpern und Oberflächen nur mit periodischen Randbedingungen durchgeführt worden sind. Da es sich beim Oberflächencluster um ein finites System handelt, ist die Translationssymmetrie nicht mehr gegeben. Außerdem fallen Symmetriepunkte weg, die sich nicht im Clusterzentrum befinden. Im vorliegenden Fall weist der Oberflächencluster keine Inversionssymmetrie mehr auf, so dass es nur vier statt acht irreduzible Darstellungen gibt, in die die Schwingungsmoden eingeteilt werden können. Es stellt sich also die Frage, ob eine Zuordnung der Moden überhaupt noch möglich ist. Wegen des Wegfalls der Inversionssymmetrie lässt sich beim $V_{14}O_{45}H_{20}$ keine Unterteilung in ausschließlich Raman- und ausschließlich infrarotaktive Moden mehr vornehmen. Es wird sich jedoch zeigen, dass die Inversionssymmetrie zumindest partiell in den Vibrationsmoden erhalten bleibt.

Wie bereits mehrfach angesprochen, ist die Geometrieoptimierung eine Voraussetzung der Vibrationsanalyse. Die Auswirkungen der Relaxation auf den Gesamtcluster werden im nächsten Abschnitt besprochen.

Die Vibrationsanalyse wurde für die Funktionalkombinationen SVWN und RPBE durchgeführt (siehe Abschnitt 1.4). Während die SVWN-Schwingungsmoden ein besseres Symmetrieverhalten zeigen, liegen die RPBE-Frequenzen etwas näher an den experimentellen Werten.

6.5.3 Relaxationseffekte

Dieser Abschnitt soll als Vorbereitung zur Berechnung der vibronischen Eigenschaften im folgenden Abschnitt dienen. Die Relaxation der in der Vibrationsanalyse berücksichtigten „schwingenden“ Atomzentren ist Voraussetzung für die Vibrationsanalyse, da dieser eine Entwicklung zweiter Ordnung ausgehend von einem lokalen Minimum zugrunde liegt. Eine allgemeinere Analyse der Clusterrelaxation findet sich bereits in einer vorangegangenen Arbeit [21].

Wie im letzten Abschnitt dargelegt, werden nur die sich innerhalb der Einheitszelle befindenden Atomzentren in der Vibrationsanalyse berücksichtigt (siehe Abbildung 6.17). Alle anderen Clusterzentren sind fixiert. Sie bilden daher einen festen Rahmen, innerhalb dessen die inneren Atome relaxieren. Man könnte sie auch (ähnlich wie die Wasserstoffterminierung) als Einbettung in die unendliche Oberfläche betrachten. Die Geometrieoptimierung wurde in C_{2v} -Symmetrie durchgeführt.

Die Änderungen der Atompositionen sind in Tabelle 6.9 aufgelistet. Dabei wird zwischen Atomzentren (mit $x \geq 0$ und $y \geq 0$), die sich im Inneren der Einheitszelle (Index (i)), und denen, die sich auf dem Rand der Einheitszelle befinden (Index (r)), unterschieden (siehe dazu Abb. 6.17). Die meisten Atome zeigen eine Verschiebung in die negative z -Richtung. Ein ähnliches Aufwölben der Gesamtstruktur ergab sich bereits in [21], dort jedoch in die Gegenrichtung. Die Atomverschiebungen sind in der RPBE-Rechnung insgesamt stärker als in der SVWN-Rechnung.

| SVWN | Δx | Δy | Δz | RPBE | Δx | Δy | Δz |
|--------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|
| $V^{(i)}$ | -0.29 | — | -0.20 | $V^{(i)}$ | 0.00 | — | -0.59 |
| $V^{(r)}$ | +0.05 | -0.01 | -0.11 | $V^{(r)}$ | +0.06 | +0.06 | -0.42 |
| $O(1)^{(i)}$ | -0.21 | — | -0.25 | $O(1)^{(i)}$ | -0.04 | — | -0.33 |
| $O(1)^{(r)}$ | +0.22 | +0.04 | -0.06 | $O(1)^{(r)}$ | +0.32 | +0.35 | -0.40 |
| $O(2)^{(i)}$ | — | — | -0.37 | $O(2)^{(i)}$ | — | — | -0.52 |
| $O(2)^{(r)}$ | -0.04 | -0.03 | +0.04 | $O(2)^{(r)}$ | -0.08 | -0.01 | 0.00 |
| $O(3)^{(i)}$ | -0.03 | — | -0.12 | $O(3)^{(i)}$ | -0.01 | — | -0.59 |
| $O(3)^{(r)}$ | -0.04 | -0.03 | +0.04 | $O(3)^{(r)}$ | +0.04 | +0.02 | -0.42 |

Tabelle 6.9: Änderungen der absoluten Atompositionen (in *Bohr*) durch Relaxation der Atome im umrandeten Bereich (Einheitszelle) von Abb. 6.17. Es wird zwischen Atomzentren, die sich im Inneren der Einheitszelle (Index (i)), und denen, die sich auf dem Rand der Einheitszelle befinden (Index (r)), unterschieden.

| | SVWN | RPBE |
|--------------------------------|--------|--------|
| $\Delta d (V^{(i)}O(1)^{(i)})$ | -0.036 | +0.010 |
| $\Delta d (V^{(r)}O(1)^{(r)})$ | -0.033 | +0.011 |
| $\Delta d (V^{(i)}O(2)^{(i)})$ | +0.020 | +0.058 |
| $\Delta d (V^{(r)}O(2)^{(r)})$ | -0.037 | +0.011 |
| $\Delta d (V'O(2)^{(r)})$ | +0.048 | +0.078 |
| $\Delta d (V^{(i)}O(3)^{(r)})$ | +0.018 | +0.047 |
| $\Delta d (V^{(r)}O(3)^{(i)})$ | +0.006 | +0.031 |
| $\Delta d (V'O(3)^{(r)})$ | +0.046 | +0.116 |
| $\Delta d (V^{(i)}O(3)^{(i)})$ | -0.026 | +0.052 |
| $\Delta d (V^{(r)}O(3)^{(r)})$ | -0.044 | +0.023 |

Tabelle 6.10: Änderungen von Bindungslängen durch Relaxation (in *Bohr*). V' bezieht sich auf fixierte Vanadiumzentren außerhalb der Einheitszelle. Siehe auch Tabelle 6.9.

Tabelle 6.10 zeigt Bindungslängendifferenzen zwischen der optimierten und der Ursprungsgeometrie (die der experimentellen Struktur des Festkörpers entspricht). Es zeigen sich ähnlich starke Abweichungen zwischen den verschiedenen Vertretern desselben Bindungslängentyps in SVWN und RPBE. Während die Bindungslängendifferenzen bei der SVWN-Rechnung jedoch sowohl positiv als auch negativ werden, sind sie bei der RPBE-Rechnung durchweg positiv, so dass sich hier die Struktur offenbar stärker verzerrt.

Um die Abweichung der optimierten Geometrie von der Inversionssymmetrie quantitativ zu erfassen, soll im Folgenden die Standardabweichung von der idealen Inversionssymmetrie ermittelt werden. Dazu wird der Mittelpunkt aller Atomplätze in der Einheitszelle mit positiver x - und y -Koordinate ($x \geq 0$, $y \geq 0$, ausgehend vom Mittelpunkt der Einheitszelle, siehe Abb. 6.17) als genäherter Inversionspunkt \mathbf{R}_I definiert,

$$\mathbf{R}_I = \frac{\sum_{i=1}^n (\mathbf{r}_i^1 + \mathbf{r}_i^2)}{2n}, \quad (6.7)$$

wobei \mathbf{r}_i^1 und \mathbf{r}_i^2 die Ortsvektoren von jeweils zwei Atomen bezeichnen, die durch die Inversionssymmetrie zueinander in Beziehung stehen. (Es gibt vier von ihnen. Es handelt sich jeweils um Paare aus im Inneren (i) und auf dem Rand der Einheitszelle (r) befindlichen Zentren.) Die Standardabweichung Δr_I von der idealen Inversionssymmetrie ist dann gegeben durch

$$\Delta r_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (2\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i^1 - \mathbf{r}_i^2)^2}{n}}. \quad (6.8)$$

Für die beiden relaxierten Geometrien ergeben sich aus (6.7) und (6.8) die Werte $\Delta r_I = 0.048 \text{ Bohr}$ (SVWN) und $\Delta r_I = 0.264 \text{ Bohr}$ (RPBE). Die mit dem RPBE-Funktional optimierte Geometrie weist also in Übereinstimmung mit den vorherigen Beobachtungen eine deutlich größere Abweichung von der Inversionssymmetrie auf als die mit dem SVWN-Funktional optimierte Struktur, was sich auch in der Vibrationsanalyse bemerkbar machen wird.

Eine weitere Verbesserung der Normalmodenanalyse muss an der Verringerung von Cluster- randeffekten ansetzen, um bessere Symmetrieeigenschaften der Moden zu gewährleisten. Dies lässt sich einerseits mit einem größeren Oberflächencluster, andererseits möglicherweise auch mit einer anderen Clustergeometrie erreichen. So wäre es denkbar, dass man die Clustergeometrie an Gitterkonstanten und Bindungslängen aus periodischen Rechnungen mit demselben Funktional anpasst, um Verzerrungen der Einheitszelle infolge der Geometrieoptimierung zu vermeiden.

| Darstellung | | p_{\pm} [%] | | ω [cm^{-1}] | | | Beschreibung | |
|-------------|---------------|---------------|---------|------------------------|-------------|-------|---------------------|---|
| C_{2v} | D_{2h}^{13} | SVWN | RPBE | SVWN | RPBE | p. R. | | Exp. |
| a_1 | B_{1u} | 97 | 87 | $i\cdot77$ | $i\cdot65$ | — | — | $VO_5\bar{z}$ (kollektiv) |
| | A_g | 96 | 66 | 75 | $*i\cdot24$ | 137 | 107 | $VO_5\bar{z}$ |
| | B_{1u} | 90 | 64 | 125 | $*100$ | 248 | ** | $VO_5 \times \bar{y}$ |
| | A_g | 90 | 81 | 169 | 155 | 291 | 200 | $VO_4 \times \bar{y}$ |
| | B_{1u} | 98 | 68 | 285 | $*245$ | 329 | ** | $O(3)\bar{x} (+\bar{z}) \uparrow\uparrow V\bar{x}$ |
| | A_g | 95 | 71 | 289 | $*289$ | 383 | 310 | $O(3)\bar{z}$ |
| | B_{1u} | 96 | 95 | 386 | 358 | 439 | ** | $O(2)\bar{z} \uparrow\downarrow O(3)\bar{z}, O(1)\bar{x}$ |
| | A_g | 94 | 79 | 442 | 399 | 454 | 404 | $O(2)\bar{z}, O(1)\bar{x} \uparrow\downarrow V\bar{x}$ |
| | A_g | 95 | 85 | 507 | 469 | 484 | 483 | $O(3)\bar{x}$ |
| | B_{1u} | 87 | 74 | 539 | $*502$ | 481 | 473 | $O(2)\bar{z}$ |
| | A_g | 91 | 89 | 558 | 521 | 539 | 528 | $O(2)\bar{z}$ |
| | B_{1u} | 98 | 94 | 631 | 598 | 623 | ** | $O(3)\bar{x} \uparrow\downarrow V\bar{x}$ |
| | A_g | 85 | 58 | 1102 | $*1033$ | 1026 | 992 | $O(1)^{(r)}\bar{z}$ |
| B_{1u} | 69 | 54 | $*1108$ | $*1052$ | 1007 | 975.5 | $O(1)^{(i)}\bar{z}$ | |
| a_2 | A_u | 97 | 96 | $i\cdot12$ | $i\cdot31$ | 127 | — | $VO_4\bar{y}$ |
| | B_{1g} | 98 | 87 | 131 | 142 | 147 | 147 | $VO_3\bar{y}$ |
| | A_u | 95 | 72 | 229 | $*243$ | 297 | — | $O(1)\bar{y}$ |
| | B_{1g} | 95 | 69 | 266 | $*313$ | 290 | 290 | $O(1)\bar{y}$ |
| | A_u | 100 | 100 | 538 | 565 | 468 | — | $O(3)\bar{y}$ |
| | B_{1g} | 94 | 93 | 691 | 702 | 676 | 702 | $O(3)\bar{y} \uparrow\downarrow V\bar{y}$ |
| b_1 | B_{3u} | 97 | 96 | $i\cdot76$ | $i\cdot89$ | — | — | $VO_5\bar{x}$ (kollektiv) |
| | B_{3u} | 96 | 91 | $i\cdot57$ | $i\cdot45$ | 102 | 72.4 | $VO_5\bar{z}$ |
| | B_{2g} | 94 | 91 | 101 | 96 | 143 | ** | $VO_4\bar{z}$ |
| | B_{2g} | 96 | 89 | 179 | 163 | 259 | 201 | $O(1)\bar{x} (\uparrow\uparrow V\bar{x})$ |
| | B_{3u} | 95 | 77 | 256 | 230 | 327 | 261 | $O(1)\bar{x} (\uparrow\downarrow [VO(3)]\bar{x})$ |
| | B_{2g} | 97 | 83 | 289 | 289 | 385 | (315) | $O(3)\bar{z}$ |
| | B_{2g} | 96 | 78 | 352 | 326 | 388 | (315) | $O(3)\bar{z}, O(1)\bar{x}$ |
| | B_{3u} | 97 | 93 | 379 | 375 | 347 | 303 | $O(3)\bar{z}$ |
| | B_{2g} | 88 | 64 | 507 | $*454$ | 500 | 507 | $O(3)\bar{x}$ |
| | B_{3u} | 98 | 61 | 535 | $*526$ | 468 | 411 | $O(3)\bar{x}$ |
| | B_{3u} | 77 | 77 | 748 | 740 | 768 | 767.5 | $O(2)\bar{x}$ |
| | B_{2g} | 99 | 99 | 820 | 807 | 936 | ** | $O(2)\bar{x}$ |
| | B_{3u} | 57 | 57 | $*1088$ | $*1018$ | 1006 | 980.5 | $O(1)^{(r)}\bar{z}$ |
| B_{2g} | 54 | 54 | $*1092$ | $*1036$ | 1024 | 992 | $O(1)^{(i)}\bar{z}$ | |
| b_2 | B_{2u} | 98 | 97 | $i\cdot88$ | $i\cdot93$ | — | — | $VO_5\bar{y}$ (kollektiv) |
| | B_{3g} | 97 | 85 | 125 | 137 | 174 | 149 | $VO_4\bar{y}$ |
| | B_{2u} | 98 | 69 | 211 | $*231$ | 254 | 212 | $O(1)\bar{y}$ |
| | B_{3g} | 92 | 82 | 249 | 281 | 273 | 232 | $O(1)\bar{y}$ |
| | B_{3g} | 61 | 88 | $*378$ | 341 | 311 | 291 | $O(2)^{(i)}\bar{y}$ |
| | B_{2u} | 88 | 79 | 400 | 346 | 304 | 284 | $O(2)^{(r)}\bar{y}$ |
| | B_{2u} | 46 | 49 | $*673$ | $*683$ | 474 | 506.5 | $O(3)^{(r)}\bar{y}$ |
| B_{3g} | 54 | 56 | $*740$ | $*764$ | 676 | 702 | $O(3)^{(i)}\bar{y}$ | |

Tabelle 6.11: Vergleich der Vibrationsfrequenzen aus Clusterrechnungen (SVWN- und RPBE-Funktional) mit theoretischen (periodische Randbedingungen) [101] und experimentellen Werten [99]. Die dritte und vierte Spalte gibt jeweils die Projektion auf die jeweilige D_{2h}^{13} -Darstellung an (vgl. Text). Die Zuordnung des Ramansignals bei 315 cm^{-1} ist nicht eindeutig.

* Bei diesen Moden liegt die Projektion p_{\pm} auf die D_{2h}^{13} -Darstellung unter 75%,

** experimentell nicht gefunden.

6.5.4 Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment

Tabelle 6.11 gibt in der fünften und sechsten Spalte die mit dem SVWN- und RPBE-Funktional berechneten Vibrationsfrequenzen wieder. In der siebten und achten Spalte stehen Vergleichswerte aus periodischen Rechnungen mit dem PW91-Funktional [101] sowie aus Raman- und Infrarotmessungen [99, 102]. Die imaginären Schwingungsfrequenzen sind auf die im letzten Abschnitt angesprochenen Schwierigkeiten infolge der unvollständigen Geometrieoptimierung zurückzuführen.¹³ Die jeweils ersten imaginären a_1 -, b_1 - und b_2 -Moden beziehen sich auf die Translation des Gesamtkristalls in \vec{x} -, \vec{y} - und \vec{z} -Richtung und entsprechen daher keinen echten Schwingungen. Übrig bleiben zwei bzw. drei imaginäre Schwingungsmoden jeweils für SVWN und RPBE. (Bei der Berechnung der Referenzmoden in Abschnitt 7.4.5 wird sich für zwei dieser Moden eine ungefähre Abschätzung finden.)

In der letzten Spalte sind die Schwingungsmoden charakterisiert. Eine solche Beschreibung muss unvollständig sein, weil jede Schwingung im Allgemeinen alle Atome der Einheitszelle betrifft. In der Regel lässt sich aber zumindest der vorherrschende Charakter einer Schwingung beschreiben. Die hier gewählte Nomenklatur sei im Folgenden erläutert. VO_5 bezeichnet die bipyramidale Umgebung des Vanadiumzentrums, die sich während der jeweiligen Schwingung praktisch nicht verändert. Genauso bezeichnen VO_4 , VO_4^l und VO_3 dieselbe Teilstruktur jeweils ohne $O(3)^l$ - bzw. $O(2)$ - bzw. $O(3)^l$ und $O(2)$ -Platz. Die Angabe von \vec{x} , \vec{y} und \vec{z} bedeutet Schwingung in diese Richtungen, und $\times\vec{x}$, $\times\vec{y}$ und $\times\vec{z}$ bedeuten Rotationen (bzw. rotatorische Schwingungen) um die jeweiligen Achsen. Weil Sauerstoff eine geringere Masse als Vanadium besitzt, weisen die Sauerstoffzentren meist eine größere Amplitude als Vanadiumzentren auf.¹⁴ Bei größeren Amplituden der Vanadiumplätze sind auch diese angegeben. Die Symbole $\uparrow\uparrow$ und $\uparrow\downarrow$ bezeichnen gleichphasig und gegenphasig zueinander schwingende Zentren. Relativbewegungen, die sich bereits aus der zugeordneten Symmetriedarstellung ergeben, sind nicht angegeben. Da es wegen der fehlenden Inversionssymmetrie jeweils zwei symmetrieeinäquivalente Vertreter von V -, $O(1)$ -, $O(2)$ - und $O(3)$ -Plätzen in der auf dem Cluster definierten Einheitszelle gibt (mit (i) bzw. (r) indiziert), muss gelegentlich zwischen diesen unterschieden werden. In den meisten Fällen ist das aber nicht notwendig.

Da $V_{14}O_{45}H_{20}$ keine Inversionssymmetrie aufweist, können die Moden nicht in eindeutiger Weise in gerade und ungerade unterteilt werden. Jede der Vibrationsmoden wird stattdessen bezüglich des Inversionspunktes des V_2O_5 -Festkörpers Mischungen aus symmetrischen und antisymmetrischen Anteilen darstellen. Diese Anteile sollen im Folgenden abgeschätzt werden.

Eine Vibrationsmode \mathbf{z} lässt sich (näherungsweise) als Summe eines rein symmetrischen \mathbf{z}_+ und eines rein antisymmetrischen Anteils \mathbf{z}_- schreiben:

$$\mathbf{z} = \mathbf{z}_+ + \mathbf{z}_-. \quad (6.9)$$

Die Anwendung des Inversionsoperators \hat{I} ergibt in dieser Definition

$$\hat{I}\mathbf{z} = \mathbf{z}_+ - \mathbf{z}_-. \quad (6.10)$$

Damit lassen sich die symmetrischen und antisymmetrischen Anteile p_+ und p_- mit

$$p_{\pm} = \frac{\mathbf{z}_{\pm}^2}{\mathbf{z}_+^2 + \mathbf{z}_-^2} = \frac{\mathbf{z} \cdot (\mathbf{z} \pm \hat{I}\mathbf{z})}{2\mathbf{z}^2} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\mathbf{z} \cdot \hat{I}\mathbf{z}}{\mathbf{z}^2} \right) \quad (6.11)$$

berechnen.

¹³Wenn nur die Atome ausgelenkt werden, die vorher relaxiert worden sind, ergeben sich *keine* imaginären Frequenzen. Mit der Randbedingung fixierter Zentren außerhalb der Einheitszelle können jedoch keine Γ -Phononen berechnet werden.

¹⁴In der Tat wurde dies von Beattie und Gilson zum Anlass genommen, in Vibrationsanalysen von binären Oxiden nur die Sauerstoffzentren gegen ein Gitter aus unbeweglichen Metallionen schwingen zu lassen [103]. Dass die Vanadiumzentren im Vergleich zu den Sauerstoffzentren verhältnismäßig wenig zu den Schwingungsmoden beitragen, sieht man auch an den gemäß (5.21) berechneten Durchschnittsmassen, die im Bereich 16 bis 26 *amu* liegen und damit relativ weit von der Vanadiumkernmasse von 51 *amu* entfernt sind.

Der jeweils größere der Projektionsanteile p_+ und p_- ist für jede Schwingungsmode in der dritten und vierten Spalte (für die SVWN- und RPBE-Rechnung) aufgeführt und liegt in der Mehrzahl der Fälle zwischen 75 und 100%. Die Inversionssymmetrie wird also in den meisten Moden gut reproduziert, so dass eine Einteilung der Schwingungen in die irreduziblen Darstellungen der vollständigen D_{2h}^{13} -Symmetrie des Festkörpers möglich ist.

RPBE-Moden zeigen im Allgemeinen einen geringeren Grad an Inversionssymmetrie als die SVWN-Moden. Bei ersteren liegt der durchschnittliche Anteil bei 78.5% im Gegensatz zu 88.9% bei den letzteren. Die Anzahl der Moden, bei denen die Projektion 75% unterschreitet, beträgt 16 bzw. 6 (siehe auch Tabelle 6.11). Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der im letzten Abschnitt gefundenen größeren Abweichungen der RPBE-optimierten Geometrie von der Inversionssymmetrie.

Trotz der schlechteren Symmetrieeigenschaften der RPBE-Moden weisen ihre Schwingungsfrequenzen eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als SVWN-Moden auf. Sie weichen im Mittel 36 cm^{-1} von den experimentellen Werten ab. Bei SVWN-Moden sind es 52 cm^{-1} .¹⁵ Zum Vergleich beträgt die mittlere Abweichung der Vibrationsfrequenzen aus der periodischen Rechnung 40 cm^{-1} [101]. Die hier gezeigte Vibrationsanalyse am Oberflächencluster liefert also trotz des geringeren Symmetriegrades mit periodischen Rechnungen vergleichbar genaue Ergebnisse.

Alles Folgende bezieht sich nur noch auf die RPBE-Werte.

Tabelle 6.12 gibt die mittlere Änderung der Bindungslängen und Bindungswinkel für jede Schwingung an. Die Moden wurden dafür mit der euklidischen Norm auf Eins normiert. Für die Bindungslängenänderung zwischen den Atomen A und B an den Gleichgewichtspositionen \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B und bezüglich der Vibrationsmode $\mathbf{z} = (\dots, \mathbf{z}_A, \dots, \mathbf{z}_B, \dots)$ wurde die Formel

$$\Delta d(AB) = (\mathbf{z}_A - \mathbf{z}_B) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{AB} \quad (6.12)$$

und für die Änderung des Bindungswinkels $\angle(ABC)$ die Formel

$$\Delta \angle(ABC) = - \frac{(\mathbf{z}_A - \mathbf{z}_B) \cdot [\hat{\mathbf{r}}_{CB} - (\hat{\mathbf{r}}_{AB} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{CB}) \hat{\mathbf{r}}_{AB}] + (\mathbf{z}_C - \mathbf{z}_B) \cdot [\hat{\mathbf{r}}_{AB} - (\hat{\mathbf{r}}_{AB} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{CB}) \hat{\mathbf{r}}_{CB}]}{\sqrt{1 - (\hat{\mathbf{r}}_{AB} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{CB})^2}} \quad (6.13)$$

mit

$$\hat{\mathbf{r}}_{AB} = \frac{(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (6.14)$$

verwendet. Fehlende Werte sind aus Symmetriegründen gleich Null. Die hier aufgeführten Änderungen betreffen alle VO -Bindungslängen und OVO -Bindungswinkel (vgl. Tabelle 6.12). In den Abbildungen 6.18 und 6.19 sind diese Änderungen als Funktionen der Vibrationsfrequenz graphisch dargestellt. Es wurde dabei eine Darstellung mit Gaußfunktionen, deren Halbwertsbreite 100 cm^{-1} beträgt, gewählt.

Die Vanadylbindung wird erst bei energiereichen Vibrationsfrequenzen in der Nähe von 1000 cm^{-1} betroffen. Geht man in der Frequenz nach unten tauchen nacheinander Peaks für die $VO(2)$ -, $VO(3)^k$ - und $VO(3)^l$ -Bindungen auf, was die bereits in Abschnitt 6.4.2.1 anhand der Bindungsordnungen gefundenen Reihenfolge der VO -Bindungsstärken dokumentiert. Die Kurven, die zur $VO(2)$ - und $VO(3)^k$ -Bindung gehören, weisen eine Doppelpeak-Struktur auf. Der niederfrequente $VO(2)$ -Peak liegt im Bereich des $VO(3)^l$ -Peaks. Beide Bindungen liegen sich vom Vanadiumatom aus gesehen gegenüber, so dass eine Änderung der $VO(3)^l$ -Bindung auch Auswirkungen auf die $VO(2)$ -Bindung haben wird. Die zwei Peaks der $VO(3)^k$ -Bindungslängenänderung liegen weniger weit auseinander und sind auf die energetische Aufspaltung in gerade und ungerade $VO(3)$ -Streckschwingungen zurückzuführen.

Aus Abbildung 6.19 lassen sich die unterschiedlichen Beiträge der Bindungswinkeländerungen als Funktion der Vibrationsfrequenzen ablesen. Da Bindungswinkel im Allgemeinen unter geringerem Energieaufwand zu ändern sind als Bindungslängen, sind die Kurven gegenüber Abbildung

¹⁵Es wurden nur positive Frequenzen in der Berechnung der Abweichung berücksichtigt, deren p_{\pm} -Wert größer als 75% ist.

| C_{2v} | D_{2h}^{13} | Freq. | Δd_1 | Δd_2 | Δd_3^k | Δd_3^l | $\Delta \alpha_{12}$ | $\Delta \alpha_{13}^k$ | $\Delta \alpha_{13}^l$ | $\Delta \alpha_2$ | $\Delta \alpha_3$ |
|----------|---------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| a_1 | B_{1u} | $i \cdot 65$ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| | A_g | $i \cdot 24$ | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.02 | 0.02 |
| | B_{1u} | 100 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.04 |
| | A_g | 155 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.29 | 0.07 | 0.03 |
| | B_{1u} | 245 | 0.01 | 0.08 | 0.02 | 0.10 | 0.17 | 0.13 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| | A_g | 289 | 0.01 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.11 | 0.17 | 0.03 | 0.00 | 0.06 |
| | B_{1u} | 358 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.31 | 0.14 | 0.29 | 0.06 | 0.02 |
| | A_g | 399 | 0.02 | 0.06 | 0.07 | 0.11 | 0.46 | 0.11 | 0.25 | 0.16 | 0.11 |
| | A_g | 469 | 0.01 | 0.18 | 0.08 | 0.50 | 0.08 | 0.10 | 0.15 | 0.01 | 0.16 |
| | B_{1u} | 502 | 0.03 | 0.25 | 0.06 | 0.07 | 0.20 | 0.14 | 0.17 | 0.21 | 0.03 |
| | A_g | 521 | 0.00 | 0.28 | 0.10 | 0.14 | 0.11 | 0.01 | 0.14 | 0.12 | 0.15 |
| | B_{1u} | 598 | 0.00 | 0.20 | 0.14 | 0.51 | 0.12 | 0.04 | 0.13 | 0.02 | 0.12 |
| | A_g | 1033 | 0.34 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.04 | 0.00 | 0.05 |
| | B_{1u} | 1052 | 0.46 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.00 |
| a_2 | A_u | $i \cdot 31$ | — | — | 0.08 | — | — | 0.00 | — | — | — |
| | B_{1g} | 142 | — | — | 0.10 | — | — | 0.10 | — | — | — |
| | A_u | 243 | — | — | 0.11 | — | — | 0.30 | — | — | — |
| | B_{1g} | 313 | — | — | 0.08 | — | — | 0.25 | — | — | — |
| | A_u | 565 | — | — | 0.50 | — | — | 0.17 | — | — | — |
| | B_{1g} | 702 | — | — | 0.46 | — | — | 0.09 | — | — | — |
| b_1 | B_{3u} | $i \cdot 89$ | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | — | 0.04 |
| | B_{3u} | $i \cdot 45$ | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.08 | 0.04 | — | 0.03 |
| | B_{2g} | 96 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.10 | 0.06 | 0.26 | — | 0.03 |
| | B_{2g} | 163 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.17 | 0.11 | 0.06 | 0.21 | — | 0.01 |
| | B_{3u} | 230 | 0.01 | 0.05 | 0.00 | 0.08 | 0.27 | 0.10 | 0.13 | — | 0.01 |
| | B_{2g} | 289 | 0.01 | 0.00 | 0.07 | 0.05 | 0.11 | 0.21 | 0.09 | — | 0.07 |
| | B_{2g} | 326 | 0.01 | 0.04 | 0.06 | 0.25 | 0.33 | 0.10 | 0.32 | — | 0.08 |
| | B_{3u} | 375 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.21 | 0.33 | — | 0.02 |
| | B_{2g} | 454 | 0.01 | 0.09 | 0.10 | 0.39 | 0.10 | 0.07 | 0.05 | — | 0.23 |
| | B_{3u} | 526 | 0.02 | 0.11 | 0.11 | 0.36 | 0.13 | 0.06 | 0.05 | — | 0.04 |
| | B_{3u} | 740 | 0.02 | 0.58 | 0.02 | 0.04 | 0.15 | 0.06 | 0.10 | — | 0.04 |
| | B_{2g} | 807 | 0.07 | 0.52 | 0.01 | 0.10 | 0.15 | 0.04 | 0.10 | — | 0.01 |
| | B_{3u} | 1018 | 0.34 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.07 | 0.07 | 0.05 | — | 0.05 |
| | B_{2g} | 1036 | 0.46 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.08 | 0.06 | 0.06 | — | 0.00 |
| b_2 | B_{2u} | $i \cdot 93$ | — | — | 0.07 | — | — | 0.02 | — | — | — |
| | B_{3g} | 137 | — | — | 0.10 | — | — | 0.09 | — | — | — |
| | B_{2u} | 231 | — | — | 0.08 | — | — | 0.28 | — | — | — |
| | B_{3g} | 281 | — | — | 0.03 | — | — | 0.16 | — | — | — |
| | B_{3g} | 341 | — | — | 0.07 | — | — | 0.19 | — | — | — |
| | B_{2u} | 346 | — | — | 0.03 | — | — | 0.11 | — | — | — |
| | B_{2u} | 683 | — | — | 0.32 | — | — | 0.12 | — | — | — |
| B_{3g} | 764 | — | — | 0.38 | — | — | 0.11 | — | — | — | |

Tabelle 6.12: Änderungen der Bindungslängen $\Delta d_i^{(k,l)} = \Delta d(VO(i)^{(k,l)})$ (in Bohr) und Bindungswinkel $\Delta \alpha_{1j}^{(k,l)} = \Delta \angle(O(1)VO(j)^{(k,l)})$ (in $^\circ$), $\Delta \alpha_j = \Delta \angle(VO(j)V)$ für die verschiedenen Normalmoden, $i = 1, 2, 3$ und $j = 2, 3$. Fehlende Werte sind aus Symmetriegründen gleich Null.

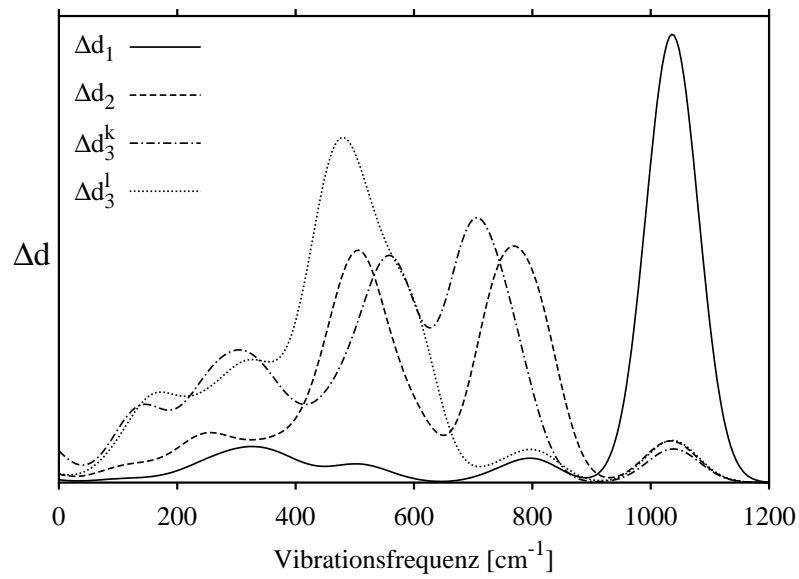


Abbildung 6.18: Bindungslängenänderungen als Funktion der Vibrationsfrequenz.

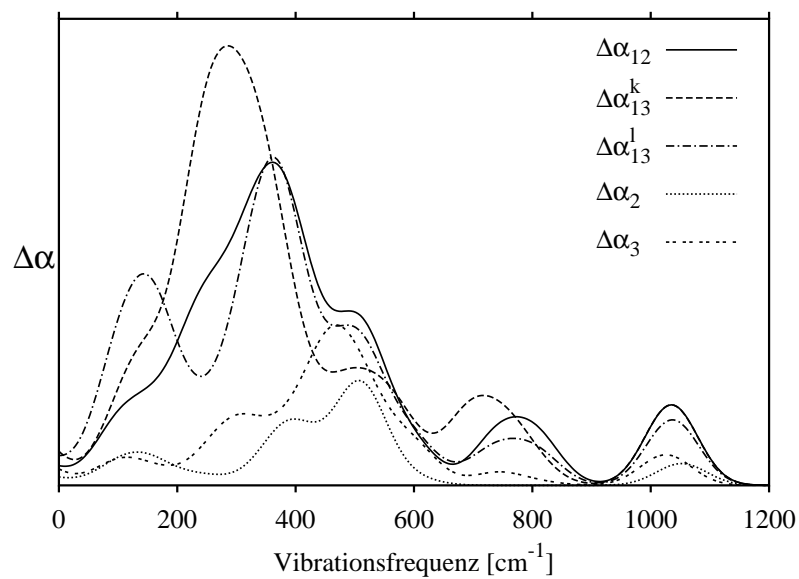


Abbildung 6.19: Bindungswinkeländerungen als Funktion der Vibrationsfrequenz.

6.18 deutlich zu kleineren Frequenzen hin verschoben. Die Bindungswinkel an den Sauerstoff-Brückenplätzen haben ihre Maxima bei den größten Frequenzen, wobei der Bindungswinkel beim $O(2)$ -Platz ein klein wenig steifer zu sein scheint als der Bindungswinkel beim $O(3)$ -Platz. Liest man die weiteren Peaks von kleinen nach großen Frequenzen hin ab, so erhält man die Reihenfolge $\angle(O(1)VO(3)^l)$, $\angle(O(1)VO(3)^k)$ und $\angle(O(1)VO(2))$. Auch dies entspricht wieder der Reihenfolge der VO -Bindungsstärken. Beim Maximum des $\angle(O(1)VO(2))$ -Beitrags findet sich ein zweites Maximum des $\angle(O(1)VO(3)^l)$ -Beitrags. Offenbar schwingt im niederfrequenten Maximum von $\angle(O(1)VO(3)^l)$ der $O(3)^l$ -Platz gegenüber einer starren $O(1)VO(2)$ -Einheit, während im höherfrequenten Maximum die Vanadylgruppe gegen den $O(3)^l$ - und den $O(2)$ -Platz schwingt.

Die in Tabelle 6.11 aufgeführten experimentellen Werte stammen aus Infrarot- und Raman-Messungen an kristallinem V_2O_5 . In den Rechnungen wurde jedoch nur eine Lage modelliert, so dass die errechneten Schwingungsfrequenzen eher denjenigen der $V_2O_5(010)$ -Oberfläche entsprechen sollten. Da V_2O_5 aber eine ausgeprägte Schichtstruktur besitzt, sind nur kleine Modifikationen der Oberflächenvibrationen gegenüber den Vibrationen im Festkörper zu erwarten. Diese Modifikationen sollten hauptsächlich die Vanadylschwingungen betreffen, da der Vanadylsauerstoff dasjenige Atom ist, das den kleinsten Abstand zur nächsten Lage besitzt. In der Tat sind gerade die berechneten Vanadylschwingungsfrequenzen im Gegensatz zu den entsprechenden experimentellen Werten des V_2O_5 -Festkörpers zu groß (siehe Tabelle 6.11). Die Differenz beträgt $40 - 60 \text{ cm}^{-1}$. In oberflächensensitiven HREELS-Messungen liegen die Vanadylstreckschwingungsfrequenz in Übereinstimmung damit um etwa den gleichen Betrag höher als entsprechende Schwingungsfrequenzen im Festkörper [87, 104, 105].

Die in unserem Modell berechneten Vanadylfrequenzen zeigen zudem eine energetische Aufspaltung der parallel und antiparallel zueinander schwingenden, gleichorientierten benachbarten Vanadyl dipole. Sie beträgt 16 bzw. 14 cm^{-1} (SVWN, (r) und (i)) und 16 bzw. 15 cm^{-1} (RPBE, (r) und (i)). Eine solche Frequenzdifferenz lässt sich bei den Raman- und Infrarotexperimenten aber nicht nachweisen. Möglicherweise wechselwirken auch die Schwingungen der entgegengesetzt zueinander gerichteten Vanadylgruppen miteinander. In unserem Modell sind diese Schwingungen wegen der gebrochenen Inversionssymmetrie (siehe entsprechende p_{\pm} -Werte in Tabelle 6.11) aber energetisch getrennt.

Auf der Oberfläche sind entgegengesetzt orientierte Vanadylgruppen jedoch genauso wie in unserem Modell nicht mehr äquivalent.¹⁶ Aus einem Satz von TO- und LO-Daten¹⁷ aus Infrarotexperimenten [102] am V_2O_5 -Festkörper lässt sich mittels Bestimmung des Streuquerschnitts innerhalb der dielektrischen Theorie ein HREELS-Spektrum simulieren. Das so simulierte HREELS-Spektrum wird vom gemessenen Spektrum abweichen, da Oberflächenschwingungen im Allgemeinen bei anderen Frequenzen als entsprechende Schwingungen des V_2O_5 -Festkörpers liegen. In Umkehrung der Simulation kann man vom HREELS-Spektrum wiederum auf den TO- und LO-Datensatz zurückrechnen, wodurch sich die Oberflächenschwingungsfrequenzen ergeben sollten. Dies ist von Poelman et al. [104] an der $V_2O_5(010)$ -Oberfläche durchgeführt worden. Es ergibt sich eine energetische Aufspaltung zwischen B_{1u} - und B_{3u} -Frequenzen. Die B_{3u} -Frequenz ist gegenüber der B_{1u} -Frequenz um etwa 20 cm^{-1} abgeschwächt. Dies entspricht qualitativ dem obigen Ergebnis und stimmt auch quantitativ mit der berechneten Aufspaltung von etwa 16 cm^{-1} gut überein.

Was ist die Ursache dieser Frequenzdifferenz? Eine genauere Analyse der B_{3u} -Schwingung zeigt, dass der zweifach koordinierte Sauerstoff zwischen den Vanadylgruppen anders als bei der B_{1u} -

¹⁶Die Nicht-Äquivalenz hat natürlich einen anderen Grund als in unserem Modell, nämlich den Bruch der Inversionssymmetrie an der Oberfläche. In unserem Modell ist die Endlichkeit des Clusters die Ursache. Im Endeffekt ergibt sich aber in beiden Fällen eine energetische Trennung der Frequenzen von unterschiedlich orientierten Vanadylgruppen, so dass die fehlende Inversionssymmetrie in unserem Modell ein Vergleich mit dem Experiment erst gewährleistet.

¹⁷In experimentell bestimmten Vibrationsfrequenzen unterscheidet man zwischen longitudinal-optischen (LO) und transversal-optischen (TO) Moden, die sich aufgrund der langreichweitigen elektrostatischen Kräfte unterscheiden. Die durch diese Kräfte induzierten Änderungen im lokalen Feld führen zu Blauverschiebungen der longitudinalen Moden, während die transversalen Moden rotverschoben werden. (Der Unterschied von LO- und TO-Frequenzen kann bei stark polaren Schwingungen mehrere hundert Wellenzahlen betragen.) Da in einem finiten System keine langreichweitigen Kräfte wirken können, sollten die am Oberflächencluster berechneten Frequenzen etwa zwischen den TO- und LO-Frequenzen liegen.

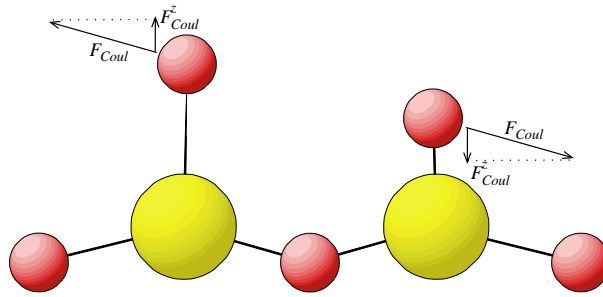


Abbildung 6.20: Illustration zur Rotverschiebung durch elektrostatische Wechselwirkung bei der B_{3u} -Mode (antiparallele Schwingung) relativ zur B_{1u} -Mode (parallele Schwingung).

Schwingung etwas mitschwingt. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad könnte die Frequenzabsenkung durch „Ausweich-“ oder „Ausgleichbewegungen“ bewirken. Andererseits könnte es sich aber auch um einen elektronischen Effekt handeln, z.B. einem Ladungstransfer, bei dem der $O(2)$ -Platz als Brücke zwischen den Vanadylgruppen dient. Ein solcher Ladungstransfer kann aus Symmetriegründen nur bei der B_{3u} -Schwingung auftreten. Wenn man davon ausgeht, dass die elektronische Struktur so auf eine Störung reagiert, dass sie der Ursache entgegenwirkt, würde man in qualitativer Übereinstimmung mit der Rechnung eine Rotverschiebung der B_{1u} -Verschiebung folgern. Schließlich beeinflussen sich die schwingenden Vanadylgruppen auch durch ihr elektrostatisches Dipolfeld gegenseitig. Die oszillierenden Dipole wechselwirken einerseits direkt miteinander, andererseits induzieren sie aber auch oszillierende Polarisationen der elektronischen Dichte im jeweils anderen Dipol. Letzteren Effekt kann man wieder als elektronischen Effekt bezeichnen. Abbildung 6.20 illustriert, wie die elektrostatische Wechselwirkung mit der benachbarten Vanadylgruppe bei der B_{3u} -Schwingung (antiparallele Schwingung) zu einer Verkleinerung der Rückstellkraft führt, während diese bei der B_{1u} -Schwingung (parallele Schwingung) unbeeinflusst bleibt. Man würde also durch diesen Effekt qualitativ wieder eine Abschwächung der B_{3u} -Schwingung gegenüber der B_{1u} -Schwingung erwarten.

Der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung ohne induzierte Polarisation lässt sich wie folgt abschätzen. Es sei vereinfachend angenommen, dass nur der Vanadylsauerstoff schwingt. Die Schwingungsenergie der symmetrischen Schwingung beträgt $E_s = \frac{1}{2}m\omega_s^2 x^2$, wobei x die Auslenkung, m die Masse des Sauerstoffzentrums und ω_s die Schwingungsfrequenz ist. Die entsprechende Rückstellkraft F_s ist die Ableitung der Energie E_s nach der Auslenkung x , also $F_s = m\omega_s^2 x$. Bei der antisymmetrischen Schwingung wird die Rückstellkraft F_a durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffladungen q im Abstand R parallel zur Schwingungsrichtung verringert, wobei von dieser Wechselwirkung nur die Komponente parallel zur Schwingungsrichtung zu berücksichtigen ist (siehe Abb. 6.20). Damit erhält man $F_a = F_s - F_{Coul}^z = F_s - \frac{q^2}{R^3} x$. Dies führt gemäß $m\omega_a^2 = m\omega_s^2 - \frac{q^2}{R^3}$ (mit $m\omega_{s/a}^2 = \frac{F_{s/a}}{x}$) zu einer Verkleinerung der Schwingungsfrequenz ω_a gegenüber ω_s . Mit den beiden berechneten Frequenzen kann man nun die „effektive Ladung“ q abschätzen, die der Vanadylsauerstoff haben müsste, um die beobachtete Frequenzaufspaltung zu verursachen. Es ergibt sich eine Ladung von $q = 2.3$, was deutlich oberhalb sowohl der Mulliken- als auch der Bader-Ladung dieses Sauerstofftyps liegt (siehe Tabelle 6.5). Daher gibt der elektrostatische Einfluss ohne induzierte Polarisation die Frequenzaufspaltung nicht vollständig wieder.

Um zwischen den übrigen zwei Erklärungsmodellen („Ausgleichbewegung“ von $O(2)$ und elektronischer Effekt) zu entscheiden, ist ein Vorgriff auf die Ergebnisse in Abschnitt 7.4.5 zur Vibrationsanalyse von Leerstellenclustern hilfreich. Dort wird gefunden, dass sich für die $O(2)$ -Leerstelle ungefähr die gleiche Frequenzverschiebung zwischen a_1 - und b_1 -Vanadylschwingung ergibt¹⁸, so

¹⁸Durch die Anwesenheit der Leerstelle wird die Inversionssymmetrie gebrochen. Daher liegt nur noch eine C_{2v} -Symmetrie vor. Die a_1 -Schwingung entspricht dabei der B_{1u} - und die b_1 -Schwingung der B_{3u} -Mode.

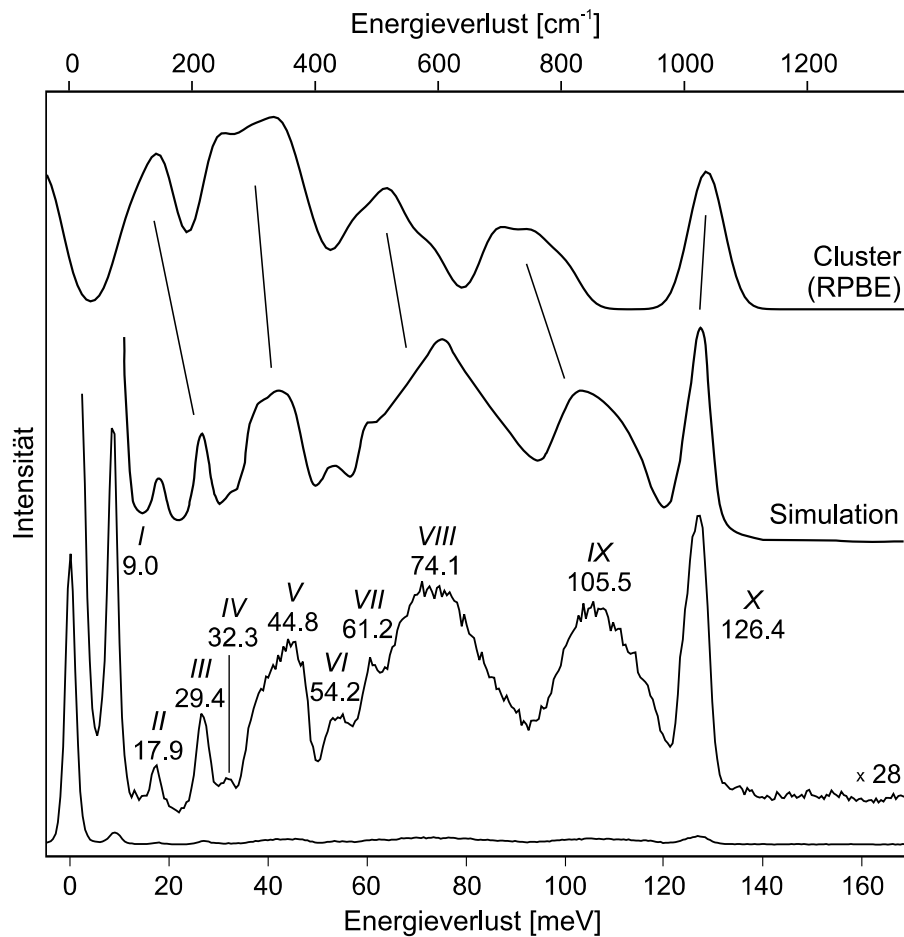


Abbildung 6.21: Frequenzdichtediagramm als Näherung an ein HREELS-Spektrum. Die Abbildung wurde [105] entnommen (Simulation von Poelman et al. [104]) und mit dem berechneten Frequenzdichtediagramm ergänzt.

dass das erste Erklärungsmodell wegen des Fehlens der Sauerstoffbrücke ausscheidet. Es scheint aus demselben Grund auch das zweite auszuschließen, da ein direkter Ladungstransfer ohne Brückensauerstoff ja nicht möglich ist. Allerdings besteht eine „elektronische Brücke“ nach wie vor in einem Umweg über die äußeren $O(2)$ -Brücken.¹⁹ Auch die induzierte Polarisierung der Elektronendichte im jeweils anderen Vanadyldipol bleibt als mögliche Ursache für die Frequenzaufspaltung erhalten.

Durch eine Darstellung der Frequenzdichte mittels Gaußfunktionen soll eine erste Annäherung an ein HREELS-Spektrum der $V_2O_5(010)$ -Oberfläche gefunden werden. Als Halbwertsbreite wurden 60 cm^{-1} gewählt. Abbildung 6.21 zeigt die so berechnete Frequenzdichte im Vergleich mit einem gemessenen HREELS-Spektrum [105, 123] sowie der Anpassung an die dielektrische Theorie (Simulation) [104].

Im Bereich $0\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ergeben sich fünf Hauptmaxima, die in ihrer energetischen Reihenfolge und in ihrer Form den fünf intensivsten Peaks III, V, VIII, IX und X im simulierten Spektrum entsprechen. Die Intensitäten können ohne Dämpfungsfaktoren nicht berechnet werden. Daher sind die relativen Intensitäten verschieden. Da die Schwingungen innerhalb eines Hauptmaximums einen ähnlichen Charakter haben, sollte dies aber nur einen kleinen Einfluss auf die Form der Maxima

¹⁹Darüberhinaus liegen der Vibrationsanalyse unabhängige Berechnungen der Elektronendichte zugrunde, aus denen sich ein Ladungstransfer nur durch Vergleich der selbstkonsistenten Elektronendichten (z.B. durch Differenzbildung) ableiten lässt. Die Wahrscheinlichkeit des Ladungstransferprozesses kann nicht berechnet werden.

| Peak | diese Arbeit | | Poelman et al. [104] |
|------|---|---|--|
| III | $VO(1)$ -Deformation $\parallel \vec{x}$ ($\angle(O(1)VO(2)) = \text{constant}$) | | $VO(1)$ -Deformation $\parallel \vec{y}$ |
| V | niederfrequent | $VO(1)$ -Deformation $\parallel \vec{y}$ | $VO(1)$ -Deformation $\parallel \vec{x}$ |
| | hochfrequent | $VO(1)$ -Deformation $\parallel \vec{x}$ ($\angle(O(1)VO(2)) = \text{variabel}$) $VO(2)$ -Deformation $\parallel \vec{y}$ | |
| VIII | niederfrequent | $VO(3)$ -Streck $\parallel \vec{x}$ | $VO(3)$ -Streck $\parallel \vec{y}$ |
| | hochfrequent | $VO(3)$ -Streck $\parallel \vec{y}$ (gerade) | |
| | $VO(2)$ - und $VO(3)$ -Deformation $\parallel \vec{z}$ | | |
| IX | $VO(2)$ -Streck $\parallel \vec{x}$ $VO(3)$ -Streck $\parallel \vec{y}$ (ungerade) | | $VO(2)$ -Streck $\parallel \vec{x}$ |
| X | $VO(1)$ -Streck $\parallel \vec{z}$ | | $VO(1)$ -Streck $\parallel \vec{z}$ |

Tabelle 6.13: Zuordnung der Peaks im HREELS-Spektrums anhand der Frequenzdichte in Abbildung 6.21 sowie der Diagramme in den Abbildungen 6.18 und 6.19. Die Zuordnung aus [104] ist zum Vergleich in der dritten Spalte angegeben.

haben. Insgesamt liegen die berechneten Schwingungsmoden mit Ausnahme von V bei zu kleinen Frequenzen. Die Breiten der Maxima variieren im Vergleich zum simulierten Spektrum von der halben bis zur doppelten Breite.

Ausgehend von einem Vergleich mit den Abbildungen 6.18 und 6.19 lässt sich nun eine neue Zuordnung der Hauptmaxima treffen, die von der in [104] abweicht und insgesamt komplexer ist. Tabelle 6.13 vergleicht die so gewonnene neue Zuordnung mit der von Poelman et al. [104]. Die Beimischung von ungeraden $VO(3)$ -Streckschwingungen in Peak IX wurde bereits in [101] erwähnt.

Im HREELS-Experiment sollten gerade von Moden, die ein sich änderndes Dipolmoment in z -Richtung besitzen, eine größere Intensität zu erwarten sein. Deformationsschwingungen von $O(2)$ und $O(3)$ enthalten eine solche Dipolkomponente. Tatsächlich ist die Intensität des entsprechenden Peaks VIII auch deutlich größer als die berechnete Frequenzdichte. Peak III und V besitzen hauptsächlich Beiträge aus $VO(1)$ -Deformationsschwingungen. Diese Schwingungen haben ein sich änderndes Dipolmoment in der xy -Ebene. Außerdem trägt der Vanadylsauerstoff eine geringere Ladung, so dass das dynamische Dipolmoment auch entsprechend klein sein sollte. Man würde also im Experiment deutlich kleinere Intensitäten dieser Peaks erwarten, als sie sich in der reinen Frequenzdichte ergeben, was ebenfalls der Fall ist. Die Vanadylschwingungen in Peak X schließlich weisen zwar ein dynamisches Dipolmoment in z -Richtung auf, spalten sich aber in Schwingungen auf der Oberfläche stehenden und in Richtung der zweiten Lage zeigenden Vanadygruppen auf. Die Schwingungen der letzteren sollten im HREELS-Spektrum einen deutlich kleineren Beitrag besitzen.

Die hier gewählte Zuordnung ist nur sinnvoll, wenn die Identifikation der Hauptmaxima des HREELS-Spektrums gesichert ist. Weitere theoretische Arbeiten wären hierzu notwendig.