

Kapitel 7

Die defektbehaftete V_2O_5 -Oberfläche

7.1 Einleitung

Da die Vanadiumoxide sehr leicht oxidiert und reduziert werden können [1], nimmt man an, dass die katalytische Kohlenwasserstoffoxidation durch den bereits in der Einleitung beschriebenen Mars-van Krevelen-Mechanismus [18] abläuft. Danach wird ein terminaler Wasserstoff des Kohlenwasserstoffmoleküls durch Reaktion mit einem Sauerstoffzentrum der Oberfläche abstrahiert. Die so entstehende OH -Gruppe kann entweder als OH -Radikal desorbieren oder zunächst mit einem weiteren H -Atom zu einem H_2O -Molekül reagieren, das dann die Oberfläche verlässt. Die Oxidation des Kohlenwasserstoffmoleküls erfolgt nun durch Reaktion mit einem weiteren Sauerstoffzentrum der Oberfläche, so dass bei diesem Prozess insgesamt zwei Oberflächensauerstoffleerstellen entstehen. Die Oberfläche kann dann im weiteren Verlauf durch dissoziative Adsorption von Atmosphärensauerstoff wieder reoxidiert werden. Sauerstoffleerstellen spielen also eine entscheidende Rolle bei diesem Prozess.

Unabhängig von diesem Mechanismus weist das Vanadium in einem aktivierten vanadiumoxidbasierten Katalysator stets eine Mischung der Oxidationsstufen +III bis +V auf mit einer ungefähren durchschnittlichen Oxidationsstufe von +IV [1, 19], während in der kalzinierten Vorstufe die Oxidationsstufe +V vorherrscht [19]. Daher wird angenommen, dass Sauerstoffleerstellen als aktive Plätze fungieren, an denen Moleküle adsorbieren können und in der Folge die katalytischen Reaktionen ablaufen.

Bisherige Experimente an der defektbehafteten V_2O_5 -Oberfläche ergeben ein widersprüchliches Bild. Während STM- (Rastertunnelmikroskopie) und ARXPS-Untersuchungen (winkelaufgelöste Röntgenphotoemissionsspektroskopie) auf $O(1)$ -Leerstellen hinweisen [84, 106, 107], sprechen ARUPS-Untersuchungen (winkelaufgelöste Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie) von Proben mit unterschiedlichen Sauerstoffdefektdichten sowie HREELS-Spektren der wasserstoffreduzierten V_2O_5 -Oberfläche eher für $O(2)$ - oder $O(3)$ -Leerstellen [96, 105]. In neueren theoretischen Arbeiten wurde festgestellt, dass die Bildung von $O(1)$ -Leerstellen wegen starker Relaxationseffekte weniger Energie erfordert als das Entfernen von $O(2)$ - und $O(3)$ -Zentren [21, 90, 91], während dieser Effekt in älteren Arbeiten wegen der Modellierung von nur einer physikalischen Lage nicht auftritt [108, 109].

Eine Charakterisierung von Sauerstoffleerstellen hinsichtlich der elektronischen Struktur und lokaler Relaxationseffekte ist bereits in einer früheren Arbeit durchgeführt worden [21]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird hier die Untersuchung auf vibronische Eigenschaften erweitert. Darüberhinaus werden Relaxationseffekte mit dem gradientenkoriigierten RPBE-Funktional untersucht, während in [21] die Lokale-Dichte-Näherung in der SVWN-Formulierung verwendet wurde.

Es sei noch hinzugefügt, dass Vanadiumleerstellen in Vanadiumpentoxid nicht erzeugt werden können [117].

7.2 Details zur Berechnung

Wie bereits in Abschnitt 6.2 angesprochen, erfordert die Untersuchung von lokalen Sauerstoffzentren an der $V_2O_5(010)$ Oberfläche keine neuen Oberflächencluster. Die Modellierung lokaler Sauerstoffleerstellen auf einer ansonsten reinen Oberfläche wird durch Weglassen von Sauerstoffzentren der reinen Oberflächencluster realisiert. Dies widerspricht nur scheinbar der Valenzsummenformel (6.1), da zu erwarten ist, dass Vanadiumzentren in der Nähe der Defekte elektronisch reduziert werden. Ihre Oxidationsstufen entsprechen dann nicht mehr der höchsten Oxidationsstufe, wie sie in V_2O_5 realisiert ist, sondern sind formal auf +IV oder +III verkleinert, wodurch die Valenzsummenformel wieder gültig ist. Dies ist in Übereinstimmung mit XPS-Untersuchungen auf defektbehafteten Vanadiumpentoxidoberflächen [110,111], bei denen man eine Rumpfniveaushiftung des Vanadiums zu kleineren Bindungsenergien hin beobachtet, was auf eine kleinere Oxidationszahl hindeutet.

Im Gegensatz zu „Slab“-Rechnungen, bei denen die Translationsinvarianz der Oberfläche realisiert ist, kann man bei Clusterrechnungen wegen der endlichen Systemgröße keine Defektdichte der Oberfläche definieren. Wenn man sich den Kristall jenseits der Clustergränze in idealer Oberflächenterminierung fortgesetzt denkt, und die Untersuchungen zur Clustergrößenkonvergenz haben gezeigt, dass dies möglich ist, hat man es mit isolierten Sauerstoffleerstellen auf einer sonst reinen Oberfläche zu tun. Daher sind die hier gezeigten Ergebnisse auch nur gültig, wenn die Defektdichte klein genug ist, um eine Wechselwirkung zwischen den Leerstellen auszuschließen.¹

Bei allen Typen von Sauerstoffleerstellen wird die Inversionssymmetrie gebrochen. $O(1)$ und $O(3)$ -Leerstellen reduzieren die Punktsymmetrie der Oberfläche zudem auf C_s . Die Untersuchungen sollen hier hauptsächlich am einschichtigen $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächencluster durchgeführt werden. Wie in [21,112] gezeigt, führt die Bildung einer $O(1)$ -Leerstelle nach Relaxation zu einer verstärkten Zwischenlagenwechselwirkung. Daher erfolgt die Untersuchung der Relaxationseffekte und die Vibrationsanalyse in der Umgebung der $O(1)$ -Leerstelle auch am zweischichtigen $V_{12}O_{40}H_{20}$ -Oberflächencluster (siehe Abb. 6.6). Die Leerstellen wurden jeweils an möglichst zentralen Sauerstoffplätzen eingebracht, um eine gute Beschreibung der Umgebung zu gewährleisten. Bei der $O(3)$ -Leerstelle ist diese Auswahl aber nicht eindeutig. Es gibt zwei $O(3)$ -Plätze („k“ und „l“ indiziert), von denen ausgehend die angrenzende Vanadylgruppe einmal in y -Richtung und einmal in x -Richtung besser beschrieben wird. Um den Einfluss der Leerstelle auf beide Vanadylgruppen optimal zu beschreiben, erfolgten zwei getrennte Rechnungen mit unterschiedlichen Leerstellenclustern, die im Folgenden aufgrund der sich ergebenden Clustersymmetrie mit C_1 und C_s bezeichnet werden. Die $O(3)$ -Plätze werden wie schon in vorangegangenen Abschnitten in $O(3)^k$ und $O(3)^l$ unterschieden.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Auswirkungen, die eine Sauerstoffleerstelle auf die elektronische Struktur in der Umgebung des Defektes hat. Beim Erzeugen von Sauerstoffleerstellen ändert sich aber nicht nur die elektronische, sondern auch die lokale geometrische Struktur. Dies wird Gegenstand des daran anschließenden Abschnitts sein. Schließlich sind auch Einflüsse auf Vibrationsmoden der Umgebung zu erwarten, was in Abschnitt 7.4.5 untersucht werden wird.

7.3 „Eingefrorene“ Leerstellen

Die Leerstellencluster werden in diesem Abschnitt zunächst in der experimentellen Geometrie der reinen Oberfläche untersucht, bevor in Abschnitt 7.4 Relaxationseffekte behandelt werden. Die Leerstellenumgebung befindet sich also noch nicht im Gleichgewicht und lässt sich daher gewissermaßen als „eingefroren“ in ihrer Relaxation bezeichnen.

¹Wegen der schmalen Stabilitätsbereiche der Vanadiumoxidphasen sind strukturelle Phasenübergänge schon bei relativ kleinen Defektdichten zu erwarten. So bewirkt die Anordnung der Sauerstoffleerstellen während der Reduktion von V_2O_5 eine Phasenumwandlung von V_2O_5 nach V_6O_{13} [110]. Voraussetzung dafür ist, dass die Leerstellen durch den Kristall diffundieren können. In [111] wurde gezeigt, dass die O -Leerstellen bei höheren Temperaturen in den Kristall hineindiffundieren und eine relativ intakte Oberfläche hinterlassen, so dass sich ein Reduktionsmaximum (als Funktion des Verhältnisses von V^{4+} zu V^{5+}) an der Oberfläche bei mittleren Temperaturen einstellt.

7.3.1 Leerstellenbildungsenergien

Sauerstoffzentren in V_2O_5 haben die Oxidationszahl $-II$. Wenn ein Sauerstoffzentrum aus der V_2O_5 -Oberfläche als neutrales Atom entfernt wird, sollte man daher erwarten, dass zwei Elektronen vom Valenzbandbereich in den Leitungsbandbereich transferiert werden. Tatsächlich ist dies der Fall. Wegen der sehr geringen Dispersion der niedrigsten Zustände im Leitungsbandbereich, wie man sie aus Bandstrukturrechnungen erhält [113], bleiben diese Elektronen in der Nähe der Leerstelle lokalisiert. Die Zustände im Leitungsbandbereich liegen so dicht, dass der Gewinn an Austauschkorrelationsenergie bei einer Singulett \rightarrow Triplet-Umbesetzung den Energieaufwand der Elektronenumbesetzung überschreiten kann. Dann ist es für das System günstiger in einen höheren Multiplett-Zustand überzugehen.

	$\epsilon^{HOMO} - \epsilon^{LUMO}$	$E(^1X) - E(^3X)$	$E_{L(O)}$	$E_{L(\frac{1}{2}O_2)}$
keine Leerstelle	1.69	1.97	–	–
$O(1)$ -Leerstelle	0.07	–0.53	6.12	3.38
$O(2)$ -Leerstelle	0.01	–0.17	7.25	4.51
$O(3)^k$ -Leerstelle	0.53 (0.67)	0.63 (0.67)	6.56 (6.65)	3.82 (3.91)
$O(3)^l$ -Leerstelle	0.65	0.75	6.35	3.61

Tabelle 7.1: HOMO-LUMO-Energielücken (1X) und Singulett-Triplett-Gesamtenergiedifferenzen aus SVWN-Rechnungen. Die Leerstellenbildungsenergien bezogen auf O bzw. $\frac{1}{2}O_2$ in den letzten beiden Spalten sind mit dem RPBE-Funktional berechnet worden. Alle Werte beziehen sich auf den $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster bis auf die Werte in Klammern, die sich aus Rechnungen an $V_6O_{20}H_{10}$ ergaben. Alle Energiewerte sind in eV angegeben.

Tabelle 7.1 listet in der ersten Spalte die HOMO-LUMO-Energielücke jeweils für die drei Sauerstoffleerstellencluster sowie zum Vergleich für den defektfreien Oberflächencluster auf. Sie ist für die reine Oberfläche und für den $O(3)$ -Leerstellencluster (sowohl für den $O(3)^k$ - als auch den $O(3)^l$ -Platz) recht groß, weshalb der elektronische Grundzustand ein Singulett ist. Der $O(1)$ - und der $O(2)$ -Leerstellencluster weist jedoch eine kleine Energiedifferenz $\epsilon^{HOMO} - \epsilon^{LUMO}$ auf. Die in der zweiten Spalte aufgeführten Singulett-Triplett-Gesamtenergiedifferenzen sind gerade für diese zwei Fälle negativ, so dass hier der Grundzustand ein Triplettzustand ist. Es sollte noch angemerkt werden, dass die Quintettzustände wieder deutlich höhere Gesamtenergien besitzen.²

Für den $O(1)$ -Leerstellencluster ergeben sich „Löcher“ in der elektronischen Besetzung, d.h. unbesetzte Zustände unterhalb des HOMOs. Dies ist nur scheinbar ein angeregter Zustand. Eine Umbesetzung der Elektronenniveaus $HOMO \leftrightarrow LUMO$ führt nämlich zu einer höheren Gesamtenergie, bei der die HOMO-LUMO-Lücke wieder negativ ist. Der Grund für dieses seltsame Verhalten liegt darin, dass die Kohn-Sham-Energien, wie schon in Abschnitt 1.3 angesprochen, im Prinzip keine physikalische Bedeutung haben.³ Im Besonderen kann das Verhandensein eines Loches in der Besetzung nicht im Sinne eines angeregten Zustandes interpretiert werden. Die Kohn-Sham-Formulierung garantiert nur, dass der Grundzustand mithilfe einer bestimmten Besetzung der Kohn-Sham-Niveaus auffindbar ist, gibt aber keine Vorschrift dafür an, welche Niveaus explizit besetzt werden sollten und welche nicht. So kann es vorkommen, dass der Grundzustand des realen Systems tatsächlich einem angeregten Zustand des Kohn-Sham-Systems entspricht.

In den letzten beiden Spalten von Tabelle 7.1 sind die Leerstellenbildungsenergien bezogen auf ein Sauerstoffatom bzw. ein Sauerstoffmolekül aufgeführt, die sich (für den $V_{10}O_{31}H_{12}$ -

²Die Unterschiede zu entsprechenden Werten in [21] sind auf verschiedene numerische Integrationsgitter zurückzuführen, die in den Rechnungen verwendet wurden (siehe dazu [114] und [115]). Während die Ausrichtung der in [21] verwendeten Integrationsgitter ungeordnet war, wurde für die in dieser Arbeit gezeigten Rechnungen eine räumlich starre Ausrichtung der Gitter gewählt. Die ungeordnete Ausrichtung kann bei der Differenzbildung der Gesamtenergien von unterschiedlichen Rechnungen zu einem Fehler von einigen Zehntel Elektronenvolt führen!

³Die Orbitalenergie des HOMOs ist zwar die Ionisierungsenergie, der Orbitalenergie des LUMOs lässt sich jedoch keine physikalische Messgröße zuordnen.

Oberflächencluster) aus den Formeln

$$E_{L(O)} = E(V_{10}O_{31}H_{12}) - E(O) - E(V_{10}O_{30}H_{12}) \quad (7.1)$$

und

$$E_{L(\frac{1}{2}O_2)} = E(V_{10}O_{31}H_{12}) - \frac{1}{2}E(O_2) - E(V_{10}O_{30}H_{12}) \quad (7.2)$$

ergeben, wobei jeweils die Grundzustandsenergien der Systeme verwendet werden. $E_{L(\frac{1}{2}O_2)}$ ist um die Hälfte der Dissoziationsenergie von O_2 ($\frac{1}{2} \cdot 5.49 \text{ eV} = 2.74 \text{ eV}$)⁴ niedriger als $E_{L(O)}$. Da die Differenz der Bildungsenergien $E_{L(\frac{1}{2}O_2)}$ und $E_{L(O)}$ unabhängig von den Reaktionsplätzen ist, wird im Folgenden meist nicht zwischen ihnen unterschieden. Die benötigten Energien erscheinen recht hoch, sind jedoch niedriger als die Bildungsenergien, die in [21] genannt sind. Der Grund für diese Unterschiede liegt vermutlich in Änderungen, die in der Zwischenzeit am verwendeten Programmpaket *StoBe* vorgenommen wurden.

Die Leerstellenbildungsenergien an den beiden $O(3)$ -Plätzen ($O(3)^k$ und $O(3)^l$) liegen recht nahe beieinander. Der kleine Energieunterschied ist auf die Clusternäherung zurückzuführen (dementsprechend die Plätze nicht symmetrieäquivalent sind). Offenbar erfordert die Bildung einer $O(2)$ -Leerstelle die größte Energie, während die Bildungsenergien der $O(1)$ - und $O(3)$ -Leerstellen um 1.1 eV bzw. $0.7 - 0.9 \text{ eV}$ darunter liegen. Insgesamt ergibt sich also die Reihenfolge

$$E_L(O(1)) < E_L(O(3)) < E_L(O(2)). \quad (7.3)$$

Es fällt auf, dass die Bildungsenergien der Brückenplätze $O(2)$ und $O(3)$, die für den Zusammenhalt der Kristalllage besonders wichtig sein sollten, am größten sind. Die $O(2)$ -Plätze verbinden die Vanadyldoppelreihen in x -Richtung und die $O(3)$ -Plätze sind für die Verkettung der Vanadyldgruppen in y -Richtung verantwortlich. Da es nur halb so viele $O(2)$ - wie $O(3)$ -Plätze gibt, sollte das Einbringen einer $O(2)$ -Leerstelle auch einen entsprechend größeren Effekt auf die elektronische Struktur und damit die Energetik haben. Dies gilt, wie Abschnitt 7.4 zeigen wird, in gleicher Weise für die Relaxationseffekte. Der Vanadylsauerstoff spielt für den Zusammenhalt der Kristalllage, in der er sich befindet, keine Rolle, weswegen die Leerstellenbildungsenergie hier am kleinsten ist. Wenn jedoch Relaxationseffekte unter Einbeziehung der zweiten Lage berücksichtigt werden, ändert sich dies [21], vgl. auch Abschnitt 7.4.

7.3.2 Ladungsumverteilung

Wie Abschnitt 6.4.2.1 zeigte, sind Oberflächensauerstoffzentren negativ geladen. Wenn eine Sauerstoffleerstelle unter Abgabe eines neutralen Sauerstoffatoms gebildet wird, wird diese negative Ladung frei und verteilt sich auf die Zentren des Leerstellenclusters. Im Folgenden soll der Ladungstransfer $\Delta Q = q(O(n))$ ($n = 1, 2, 3$) genauer untersucht werden.

Aus Tabelle 6.5 lassen sich die Atomladungen (Bader-Ladungen) der einzelnen Oberflächenspezies entnehmen. Führt man eine gleichartige Ladungsanalyse an den Leerstellenclustern durch, beschreiben die sich ergebenden Ladungsdifferenzen zu entsprechenden Atomladungen des reinen Clusters die Aufteilung des gesamten Ladungstransfers ΔQ auf die einzelnen Clusterzentren (siehe dazu Tabelle 7.2). Es stellt sich heraus, dass die direkt an der Leerstelle angrenzenden Vanadiumzentren den Hauptteil der negativen Ladung aufnehmen und dabei reduziert werden. Die nächstkleinere Atomladungsdifferenz $\Delta q(X)$ beläuft sich jeweils nur noch auf etwa zehn Prozent der Ladungsänderung auf den Vanadiumzentren. (Hierbei steht X für das nicht näher bezeichnete Clusterzentrum, das nach den benachbarten Vanadiumzentren die nächstkleinere Atomladungsdifferenz aufweist.)

Etwa die Hälfte der bei der Bildung einer $O(1)$ -Leerstelle freigesetzten Ladung fließt auf das benachbarte Vanadiumzentrum. Der Rest teilt sich auf die übrigen Clusterzentren auf. Bei der

⁴Diese Energie ist um den BSSE-Effekt (0.02 eV) und die Nullpunktenergie von O_2 ($1511 \text{ cm}^{-1} \approx 0.09 \text{ eV}$, exp: 1555 cm^{-1} [116]) korrigiert. Für eine Erklärung dieser Korrekturen siehe Abschnitt 8.2.1.1. Die experimentelle Dissoziationsenergie von O_2 ist 5.08 eV [116].

	$O(1)$ -Leerstelle	$O(2)$ -Leerstelle	$O(3)^k$ -Leerstelle			$O(3)^l$ -Leerstelle	
ΔQ	-0.586	-0.926	-1.081			-1.070	
$\Delta q(V)$	-0.310	-0.345	-0.326	-0.251	-0.301	-0.315	-0.229
$\Delta q(X)$	-0.035	-0.037	-0.048			-0.046	
$\Delta q(V)/\Delta Q$	$\approx 55\%$	$\approx 75\%$	$\approx 80\%$			$\approx 80\%$	

Tabelle 7.2: Aufteilung der bei der Bildung von eingefrorenen Leerstellen frei werdenden Ladung $\Delta Q = q(O(n))$ ($n = 1, 2, 3$) auf benachbarte Vanadiumplätze $\Delta q(V)$ (Bader-Analyse). Zum Vergleich ist auch die nach $\Delta q(V)$ (betragsmäßig) nächstkleinere Atomladungsänderung $\Delta q(X)$ angegeben (vgl. Text). Die drei (zwei) $\Delta q(V)$ -Werte bei der $O(3)^{k(l)}$ -Leerstelle entsprechen den drei (zwei) symmetrieäquivalenten V -Plätzen in der Nähe der $O(3)$ -Leerstelle des Clusters in der Reihenfolge $V(a), V(b), V(c)$ ($V(b), V(a)$) in Abb. 6.16. (Auf der realen V_2O_5 -Oberfläche sind $V(a)$ und $V(c)$ symmetrieäquivalent.)

Bildung von $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstellen ist der Gesamtladungstransfer auf benachbarte Vanadiumatome prozentual noch größer, nämlich 75 bzw. 80%. Die absoluten Ladungsdifferenzen der nächstbenachbarten Vanadiumzentren hingegen bewegen sich beim Vergleich aller Leerstellen in einem relativ schmalen Bereich zwischen 0.30 und 0.35 Elementarladungen. (Die Ladungsdifferenz des ausgehend von der $O(3)$ -Leerstelle etwas weiter entfernten Vanadiumzentrums liegt bei 0.23 bzw. 0.25.) In Abbildung 7.1 ist die Aufteilung des Ladungstransfers bei der Bildung von Sauerstoffleerstellen grafisch dargestellt. Die projizierte Fläche der Kugeln ist proportional zur übertragenen Ladung. Positive Ladungsdifferenzen sind durch dunkle und negative durch helle Kugeln an.

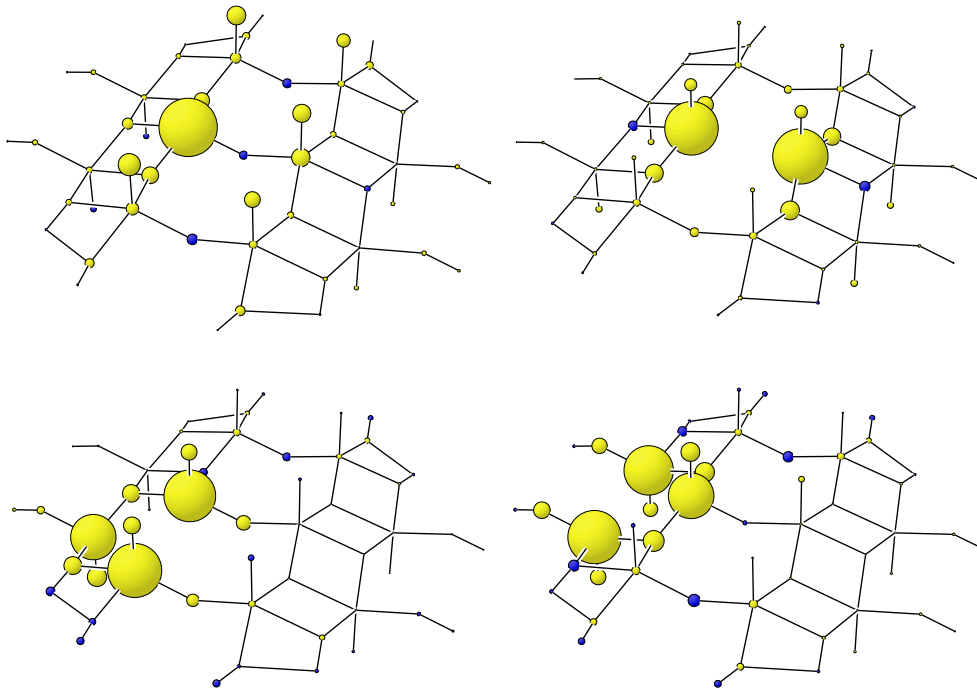


Abbildung 7.1: Illustration des Ladungstransfers in der Umgebung der eingefrorenen Sauerstoffleerstellen $O(1)$, $O(2)$, $O(3)^k$ und $O(3)^l$ (Bader-Analyse). Die projizierte Kugelfläche ist proportional zur übertragenen Ladung. Helle Kugeln geben eine negative und dunkle Kugeln eine positive Ladungsdifferenz an.

	$p(VO(1))$	$p(VO(2))$	$p(VO(3)^k)$	$p(VO(3)^l)$
reiner Cluster	1.86	0.71	0.39	0.16
$O(1)$ -Leerstelle	–	0.96	0.48	0.30
$O(2)$ -Leerstelle	2.01	–	0.42	0.22
$O(3)^k$ -Leerstelle	1.98	0.75	0.40	0.22
$O(3)^l$ -Leerstelle	1.92	0.68	0.40	–

Tabelle 7.3: Bindungsordnungen in der Nähe von eingefrorenen Sauerstoffleerstellen. Die Werte beziehen sich auf das Vanadiumatom, das bei der $O(1)$ -Leerstelle am stärksten reduziert ist (vgl. Abb. 7.1). Zum Vergleich sind Werte des reinen Clusters angegeben.

Kugeln dargestellt. Während der Ladungstransfer bei der $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstelle im Wesentlichen auf leerstellennahe Atomzentren beschränkt bleibt, fließt bei der $O(1)$ -Leerstellenbildung ein merklicher Teil der Ladung auch auf weiter entfernte Vanadylgruppen. Die $O(3)$ -Leerstelle der $V_2O_5(010)$ -Oberfläche besitzt zwei symmetrieeinäquivalente benachbarte Vanadiumplätze V^k und V^l , wobei die Indizes „ k “ und „ l “ analog zu $O(3)^{k,l}$ gebraucht werden. Der etwas geringere Ladungstransfer zu V^l gegenüber V^k ist im $O(3)^k$ - und $O(3)^l$ -Leerstellencluster einheitlich beschrieben ($\Delta q(V^l) = -0.251$ bzw. -0.229 verglichen mit $\Delta q(V^k) = -0.326/ -0.301$ bzw. -0.315 , vgl. Tabelle 7.2)

Wie die Untersuchung des Ladungstransfers zeigt, werden beim Bilden von Sauerstoffleerstellen benachbarte Vanadiumzentren reduziert. Dies führt zu einer teilweise Besetzung von $V3d$ -Zuständen, wodurch sich die HOMO-Energie in Richtung des Leitungsbandbereiches hin verschiebt. Dies ist in Übereinstimmung mit UPS-Spektren (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie) von reduzierten Vanadiumpentoxidoberflächen, in denen deutlich abgesetzt vom Valenzbandbereich ein Photoelektronensignal auftaucht, das auf V^{4+} ($3d$)-Zustände zurückgeführt wird (z.B. [111]).

Auch in Bezug auf Änderungen in den Bindungsordnungen sind die Auswirkungen der Sauerstoffleerstelle lokal begrenzt. Die Werte in Tabelle 7.3 zeigen eine leichte Zunahme der Bindungsstärke zwischen den reduzierten Vanadiumzentren und benachbarten Sauerstoffzentren. Diese Änderungen sollten sich sowohl auf die geometrische Relaxation als auch auf vibronische Eigenschaften in der Umgebung der Leerstelle auswirken.

7.4 Relaxationseffekte

Die Bildung einer Sauerstoffleerstelle hat, wie der letzte Abschnitt gezeigt hat, Auswirkungen auf die lokale elektronische Struktur. Änderungen in der elektronischen Struktur wirken sich nicht nur auf die Gesamtenergie, sondern auch auf deren Gradienten bezüglich der Atompositionen und damit auf interatomare Kräfte aus. So führen Änderungen in der elektronischen Dichte stets zu Geometrieänderungen, die ihrerseits wiederum zu Änderungen in der Elektronendichte Anlass geben. Neben den Änderungen der geometrischen und elektronischen Struktur in der Umgebung der Leerstelle sollen auch die Auswirkungen auf Vibrationsfrequenzen untersucht werden.

7.4.1 Details zur Berechnung

Allen Geometrieoptimierungen liegt im Gegensatz zu [21] das RPBE-Funktional zugrunde. Desweiteren erfolgten die Berechnungen unter Verwendung des Multiplettzustandes, der schon beim Leerstellencluster in idealer Terminierung den Grundzustand darstellte. Der in [21] verwendete Singulettzustand stellt dagegen für die $O(1)$ - und $O(2)$ -Leerstelle einen elektronisch angeregten Zustand dar.

Um Randeffekte der Clusternäherung zu minimieren, wird die Relaxation in der Nähe der Sauerstoffleerstellen anders als in [21] auf leerstellennahen Zentren beschränkt. Geometrieänderungen muss man mit einem in gleicher Weise relaxierten defektfreien Oberflächencluster vergleichen, um

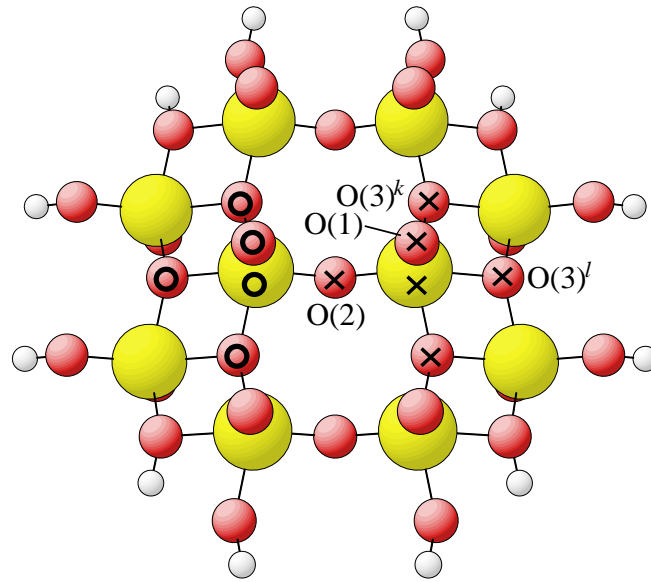


Abbildung 7.2: Struktur des $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Oberflächenclusters. Die markierten Clusterzentren wurden bei der Relaxation in Leerstellennähe optimiert. $O(1)$ - und $O(3)^{(k,l)}$ -Leerstelle: **X**. $O(2)$ -Leerstelle: **X** und **O**. Bei der Untersuchung der verstärkten Zwischenlagenwechselwirkung nach Bildung einer $O(1)$ -Leerstelle wird im Zweilagencuster $V_{12}O_{40}H_{20}$ zusätzlich der Vanadylsauerstoff der zweiten Lage optimiert. (Dieselben Atomzentren wurden in die Vibrationsanalyse einbezogen. Siehe dazu Abschnitt 7.4.5.)

sie eindeutig dem Einfluss der Defektstelle zuschreiben zu können. Das gleiche gilt für Vibrationsfrequenzen.

Es sollen zunächst die Ergebnisse ausgehend vom Einlagencuster $V_{10}O_{31}H_{12}$ besprochen werden. Die hierbei optimierten Clusterzentren sind in Abbildung 7.2 markiert. Es handelt sich jeweils um die an den Leerstellen angrenzenden Vanadylgruppen (bzw. das Vanadiumzentrum) sowie die an diesen gebundenen Sauerstoffzentren. In der Referenzrechnung (Optimierung des defektfreien Clusters) wurde auch die Position des Sauerstoffzentrums optimiert, das in den Leerstellenclustern fehlt.

7.4.2 Einfluss auf die Energetik

Tabelle 7.4 zeigt die Leerstellenbildungsenergien mit und ohne Berücksichtigung der Relaxation. Die Größe E_L^f gibt dabei die gemäß 7.1 berechnete Leerstellenbildungsenergie bzgl. der unrelaxierten Cluster in der experimentellen Kristallgeometrie an und E_L^r diejenige der jeweils relaxierten Cluster. Ihre Differenz wird mit $\Delta E_L = E_L^r - E_L^f$ bezeichnet. Da die Relaxation in (7.1) sowohl die Gesamtenergie des defektfreien Clusters $E(V_{10}O_{31}H_{12})$ (bzw. $E(V_{12}O_{40}H_{20})$) als auch die Gesamtenergie des Leerstellenclusters $E(V_{10}O_{30}H_{12})$ (bzw. $E(V_{12}O_{39}H_{20})$) betrifft, ist ΔE_L eigentlich nicht die wahre Relaxationsenergie. Der Einfachheit halber wird sie im Folgenden aber doch so genannt.

Die Relaxationsenergie der in Abb. 7.2 mit **X** markierten Atome ist bei der $O(3)^k$ -Leerstelle etwas kleiner als bei der $O(3)^l$ -Leerstelle. Die Relaxationsenergie ΔE_L unter Einbeziehung aller benachbarter Vanadylgruppen sowie der an diesen gebundenen Sauerstoffzentren sollte größer als

	Cluster	Sym.	$E_{L(O)}^f$	$E_{L(O)}^r$	ΔE_L
$O(1)$	$V_{10}O_{31}H_{12}$	C_s	6.12	6.07	0.05
$O(2)$	$V_{10}O_{31}H_{12}$	C_{2v}	7.25	6.36	0.89
$O(3)^k$	$V_{10}O_{31}H_{12}$	C_1	6.56	6.45	0.11
$O(3)^l$	$V_{10}O_{31}H_{12}$	C_s	6.35	6.18	0.17
$O(3)$				6.07 bis 6.24	0.22 bis 0.39
$O(1)$	$V_{12}O_{40}H_{20}$	C_s	6.17	5.04	1.13

Tabelle 7.4: Leerstellenbildungsenergien ohne (E_L^f) und mit (E_L^r) Relaxation für den Einlagen- ($V_{10}O_{31}H_{12}$) und Zweilagencuster ($V_{12}O_{40}H_{20}$), bezogen auf O . Die Differenz $\Delta E_L = E_L^r - E_L^f$ wird im Text erläutert. Alle Werte in eV .

$2 \cdot 0.11 eV = 0.22 eV$ ⁵ aber kleiner als $2 \cdot 0.11 eV + 0.17 eV = 0.39 eV$ ⁶ sein.⁷ Wenn man für die Bildungsenergie der „eingefrorenen“ $O(3)$ -Leerstelle den Mittelwert aus 6.56 und 6.35 eV verwendet, erhält man $6.07 eV < E_L^r(O(3)) < 6.24 eV$.

Je größer die Leerstellenbildungsenergie im Fall ohne Relaxation ist, desto größer fällt die Relaxationsenergie des Ein-Lagen-Leerstellenclusters aus. Wenn man davon ausgeht, dass eine große Leerstellenbildungsenergie einer entsprechend starken Störung der elektronischen Struktur bzw. der chemischen Bindungsverhältnisse innerhalb der Lage zugrunde liegt, die wiederum eine starke geometrische Relaxation „antreibt“, scheint dieser Zusammenhang plausibel.

Die bereits in Abschnitt 7.3.1 angesprochene „Wichtigkeit“ der Sauerstofftypen für den Zusammenhalt der Kristalllage spiegelt sich in den Relaxationsenergien des Einlagenclusters wider. Es ergibt sich analog zu (7.3) die Reihenfolge $\Delta E_L(O(1)) < \Delta E_L(O(3)) < \Delta E_L(O(2))$. Während der $O(1)$ -Platz zwar eine unbedeutende Rolle beim Zusammenhalt der Kristalllage spielt, zu der er gehört, sollte die Zwischenlagenwechselwirkung stärker von einer $O(1)$ -Fehlstelle abhängen. Tatsächlich wurde in [21, 112] gezeigt, dass es in der Nähe einer $O(1)$ -Leerstelle zu einer starken Relaxation in Richtung der zweiten Lage kommt ($V_{12}O_{40}H_{20}$ -Werte in Tabelle 7.4), die die Zwischenlagenwechselwirkung vergrößert, so dass sich die Reihenfolge der Relaxationsenergien verändert,

$$\Delta E_L(O(3)) < \Delta E_L(O(2)) < \Delta E_L(O(1)). \quad (7.4)$$

Für die Leerstellenbildungsenergien bleibt allerdings die Reihenfolge (7.3) erhalten,

$$E_L^r(O(1)) < E_L^r(O(3)) < E_L^r(O(2)). \quad (7.5)$$

Die große Relaxationsenergie am $O(1)$ -Platz infolge der Zwischenlagenwechselwirkung verkleinert die Leerstellenbildungsenergie $E_{L(O)}$ auf 5.04 eV , die damit um mehr als 1 eV kleiner ist als die Leerstellenbildungsenergien der übrigen zwei Oberflächensauerstoffzentren. Es ist daher zu erwarten, dass Sauerstoffleerstellen am einfachsten am $O(1)$ -Platz zu bilden sind. Dies sollte besonders unter UHV-Bedingungen, d. h. bei verschwindendem O_2 -Dampfdruck, zu beobachten sein. Tatsächlich weisen STM-Untersuchungen auf fehlende $O(1)$ -Zentren unter UHV-Bedingungen hin [84, 106]. In [21] sind zwei experimentelle Vergleichswerte angegeben: Defektbildungsenthalpie $\Delta H_{L(O)} = 3.9 eV$ aus partialdruckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenem V_2O_5 und $E_{at} = 7.94 eV$ aus Messungen der Atomisierungsenergie von V_2O_5 (beides aus [117]). Die Bildungsenergien von isolierten Sauerstoffleerstellen auf V_2O_5 sollten zwischen diesen beiden experimentellen Werten liegen. Bei den vorliegenden Ergebnissen ist dies der Fall.

⁵Entspricht Gesamtrelaxation zu beiden Seiten der $O(3)$ -Leerstelle in y -Richtung. Einzelumgebungen enthalten keine gemeinsamen Atomzentren.

⁶Entspricht Gesamtrelaxation zu beiden Seiten der $O(3)$ -Leerstelle in y -Richtung und in x -Richtung. Einzelumgebungen enthalten gemeinsame Atomzentren.

⁷An dieser Stelle wurde angenommen, dass die Relaxationsenergie der einzelnen Atomzentren unabhängig von der Relaxation der übrigen Zentren ist. Dies gilt, streng genommen, nur näherungsweise.

Periodische Rechnungen ergaben vergleichbare Leerstellenbildungsenergien: $E_{L(O)}^r(O(1)) = 5.08 \text{ eV}$, $E_{L(O)}^r(O(2)) = 6.18 \text{ eV}$ und $E_{L(O)}^r(O(3)) = 7.07 \text{ eV}$ [91].⁸ Die kleinste Bildungsenergie tritt auch hier bei der $O(1)$ -Leerstelle auf, während die Reihenfolge der $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstellenbildungsenergie vertauscht ist. Aus TPR-Experimenten (Temperaturprogrammierte Reduktion) an V_2O_5 -Mikrokristalliten auf Gold erhält man eine Leerstellenbildungsenergie von $E_{L(O)} = 4.40 \text{ eV}$ [118].⁹ Sie liegt dem theoretischen Ergebnis dieser Arbeit recht nahe.

In den weiteren Abschnitten werden für die $O(1)$ -Leerstelle nur noch die Ergebnisse des Zweilagencusters erwähnt.

7.4.3 Geometrische Strukturveränderungen

Die Abbildungen 7.3-7.5 zeigen die relaxierten Leerstellencluster. Zum Vergleich sind jeweils die relaxierten Positionen der Zentren des defektfreien Clusters als weiße Kugeln dargestellt. Die starken Relaxationseffekte in der Umgebung der $O(1)$ - und $O(2)$ -Leerstelle sind gut zu erkennen. Die Nachbarschaft der $O(3)$ -Leerstelle weist deutlich geringere Strukturveränderungen auf.

In den Tabellen 7.5 und 7.6 sind die Geometrieänderungen infolge der Relaxation aufgeführt. Verglichen wurden jeweils die Atompositionen im relaxierten Leerstellencluster mit den Atompositionen im entsprechend relaxierten defektfreien Cluster. Die hier angegebenen Strukturveränderungen sind daher einzig auf das Vorhandensein der Leerstelle zurückzuführen.

Die Relaxation um den $O(1)$ -Leerstellenplatz ist im Wesentlichen auf das unterhalb der Leerstelle befindliche Vanadiumatom beschränkt, das um 1.78 Bohr in Richtung der nächsten Lage relaxiert. Da sich das darunter befindliche Vanadylsauerstoff um 0.26 Bohr in die Gegenrichtung bewegt, verringert sich der $VO(1)^*$ -Abstand um mehr als 2 Bohr . (Der Stern bezeichnet Atomzentren der zweiten Lage.) Die sich ergebenden Bindungsabstände $d(VO(1)^*) = 3.32 \text{ Bohr}$ und $d(VO^*(1)^*) = 3.28 \text{ Bohr}$ liegen nahe am $VO(2)$ -Bindungsabstand: $d(VO(2)) = 3.37 \text{ Bohr}$. Der nächste Abschnitt wird zeigen, dass der $O(1)^*$ -Platz nach der Relaxation mit zwei Einfachbindungen an die Vanadiumzentren der ersten und zweiten Lagen gebunden ist, und sich dadurch die Zwischenlagenwechselwirkung verstärkt. Die übrigen Sauerstoffplätze verschieben sich dagegen relativ wenig.

Die Umgebung der $O(2)$ -Leerstelle relaxiert stark. Dabei weitet sich der Cluster ausgehend von der Leerstelle in die positive und negative x -Richtung auf. Der Abstand der beiden benachbarten Vanadiumzentren vergrößert sich wegen der nun fehlenden Sauerstoffbrücke um 1.5 Bohr .

⁸Hierbei wurde zu den in [91] berechneten Leerstellenbildungsenergien $E_{L(\frac{1}{2}O_2)}^r$ die in derselben Arbeit berechnete halbe Dissoziationsenergie von O_2 (3.13 eV) hinzugezählt, um die Leerstellenbildungsenergie $E_{L(O)}^r$ zu erhalten.

⁹Zu dem experimentellen Wert wurde die Hälfte der experimentellen O_2 -Dissoziationsenergie ($E_D = 5.08 \text{ eV}$ [116]) hinzuaddiert.

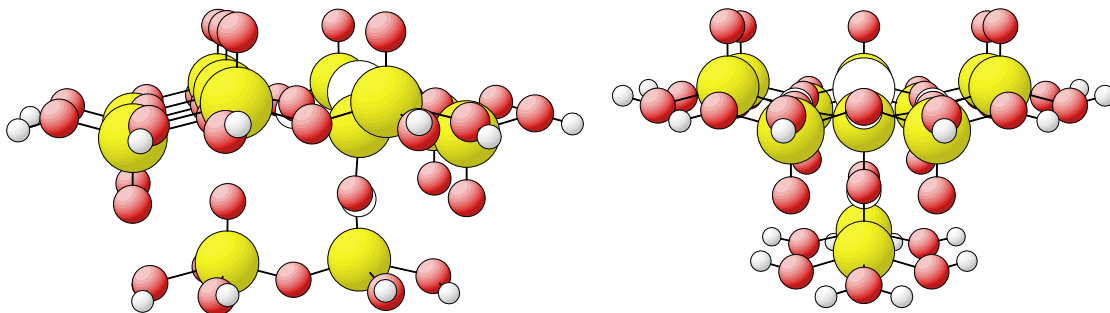


Abbildung 7.3: Relaxation in der Umgebung der $O(1)$ -Leerstelle aus zwei Perspektiven. Die weißen Kugeln geben jeweils die ursprüngliche Position der Zentren an.

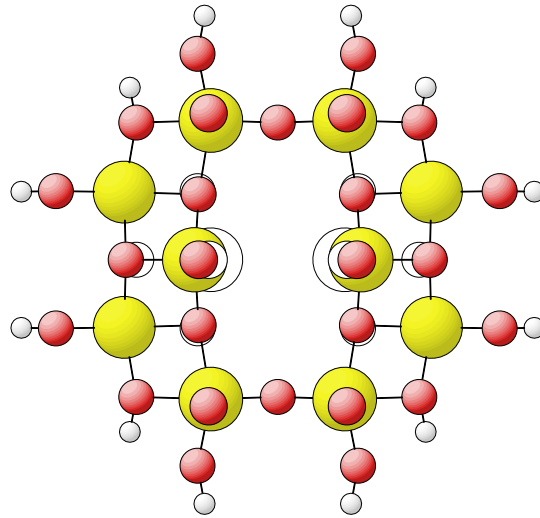


Abbildung 7.4: Relaxation in der Umgebung der $O(2)$ -Leerstelle für eine Blickrichtung senkrecht zur Oberfläche. Die weißen Kugeln geben jeweils die ursprüngliche Position der Zentren an.

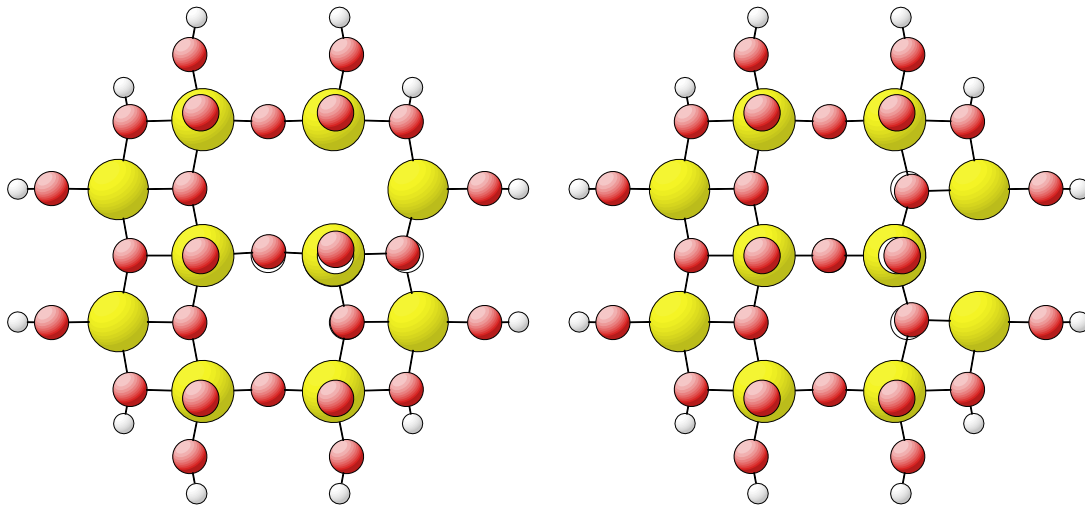


Abbildung 7.5: Relaxation in der Umgebung der $O(3)$ -Leerstelle für eine Blickrichtung senkrecht zur Oberfläche. Links: $O(3)^k$ -Platz, rechts: $O(3)^l$ -Platz. Die weißen Kugeln geben jeweils die ursprüngliche Position der Zentren an.

Δx	$O(1)$ C_s	$O(2)$ C_{2v}	$O(3)^k$ C_1	$O(3)^l$ C_s	Δy	$O(1)$ C_s	$O(2)$ C_{2v}	$O(3)^k$ C_1	$O(3)^l$ C_s
V	-0.04	+0.74	+0.01	+0.01	V	-	-	+0.03	-
$O(1)$	0.00*	+0.44	+0.16	+0.40	$O(1)$	-	-	+0.29	-
$O(2)$	+0.13	-	+0.03	-0.02	$O(2)$	-	-	+0.19	-
$O(3)^k$	-0.04	-0.06	+0.03	+0.19	$O(3)^k$	+0.04	-0.12	-0.01	-0.11
$O(3)^l$	-0.05	+0.41	-0.21	-	$O(3)^l$	-	-	+0.12	-

Δz	$O(1)$ C_s	$O(2)$ C_{2v}	$O(3)^k$ C_1	$O(3)^l$ C_s
V	-1.78	+0.43	+0.08	+0.08
$O(1)$	+0.26*	+0.42	+0.08	+0.10
$O(2)$	+0.35	-	+0.01	+0.06
$O(3)^k$	-0.07	+0.07	+0.07	+0.18
$O(3)^l$	-0.09	+0.31	-0.14	-

Tabelle 7.5: Änderungen der Atompositionen (Zeilen) in der Umgebung von Sauerstoffdefektstellen (Spalten). Alle Werte in atomaren Einheiten (*Bohr*). Es sind Verschiebungen relativ zu den jeweiligen in Abbildung 7.2 markierten Clusterzentren mit $x \geq 0$ und $y \geq 0$ angegeben. Werte, deren Absolutwert 0.25 *Bohr* übersteigt, sind fett gedruckt.

* Bei der $O(1)$ -Leerstelle handelt es sich bei den $O(1)$ -Werten um den Vanadylsauerstoff der zweiten Lage.

Δd	$O(1)$ C_s	$O(2)$ C_{2v}	$O(3)^k$ C_1	$O(3)^l$ C_s
$\Delta d(VO(1))$	-2.04*	0.01	0.00	0.01
$\Delta d(VO(2))$	-0.14	-	0.01	0.04
$\Delta d(VO(3)^k)$	-0.07	-0.04	0.05	-0.09
$\Delta d(VO(3)^l)$	+0.02	-0.29	-0.16	-
$\angle(VO(1), \hat{z})$	-	7.3	7.2	3.8
(Referenz)	-	(1.8)	(3.6)	(3.6)
$\Delta\angle(VO(1))$	-	5.6	5.7	7.4

Tabelle 7.6: Änderungen von Bindungslängen (in *Bohr*) und Bindungswinkeln (in Grad ($^\circ$)) infolge der Relaxation.

* $\Delta d(VO(1))$ -Wert bezieht sich auf den Abstand des Vanadiumzentrums der ersten vom Vanadylsauerstoff der zweiten Lage.

Die jenseits der Vanadiumzentren befindlichen $O(3)^l$ -Plätze verschieben sich etwa halb so weit wie das jeweilige Vanadiumzentrum in dieselbe Richtung, so dass sich die $VO(3)$ -Bindungslänge um 0.3 Bohr verringert. Dies ist die größte Bindungslängenänderung. Die Relaxation ist im Wesentlichen auf die Atomzentren, die auf der xz -Ebene liegen, beschränkt: die $O(3)^k$ -Plätze außerhalb dieser Ebene verschieben sich relativ wenig. Die Vanadylgruppen neigen sich um 5.6° in Richtung der Leerstelle, wodurch sich der Winkel zur Senkrechten von 1.8° auf 7.3° vergrößert.

Bei der $O(3)$ -Leerstelle sollte zunächst überprüft werden, ob die beiden Rechnungen auch konsistent sind. Aus Symmetriegründen ist der $O(3)^l$ -Platz ausgehend von der $O(3)^k$ -Leerstelle identisch mit dem $O(3)^k$ -Platz ausgehend von der $O(3)^l$ -Leerstelle. Wegen der Inversionssymmetrie sollten die Verschiebungen genau entgegengesetzt sein. Tatsächlich sind sie das in guter Näherung (vgl. $O(3)^k/O(3)^l$ und $O(3)^l/O(3)^k$ in Tab. 7.5). Am stärksten ändern jeweils die Vanadylsauerstoffe ihre Position, so dass die Vanadylgruppen sich wie schon bei der $O(2)$ -Leerstelle in Richtung der Leerstelle neigen. Die Winkeländerung ist bei der in x -Richtung benachbarten Vanadylgruppe mit 7.4° zwar größer als bei den anderen beiden (jeweils 5.7°). Da diese beim defektfreien Cluster aber in die Gegenrichtung schon um 3.6° gegenüber der Senkrechten geneigt ist, ergibt sich beim Leerstellencluster etwa derselbe Neigungswinkel von 3.8° , während dieser bei den in y -Richtung benachbarten Vanadylgruppen größer ist (7.2°).

Der $VO(1)$ -Abstand von benachbarten Vanadylgruppen bei $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstellen ändert sich kaum.

7.4.4 Auswirkungen auf Elektronenstruktur

In Abschnitt 7.3.2 wurde die Änderung der Elektronenstruktur in der Nähe der Leerstelle ohne Relaxation untersucht. Hier soll nun der Einfluss der Relaxation auf die elektronischen Parameter erörtert werden. Als Referenzrechnungen dienen wieder die entsprechend relaxierten defektfreien Oberflächencluster.

In Abbildung 7.6 sind die Ladungstransfers wie in Abb. 7.1 illustriert. Tabelle 7.7 zeigt eine deutliche Abweichung der Ladungsumverteilung von den Werten in Tabelle 7.2. Zunächst wird die Ladungsumverteilung in der Umgebung von $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstellen besprochen.

Der Anteil am gesamten Ladungstransfer $\Delta Q = q(O(n))$ ($n = 1, 2, 3$), der auf benachbarte Vanadiumzentren fließt, verkleinert sich infolge der Relaxation. Dies betrifft im Wesentlichen die Vanadiumplätze in der Nähe des $O(2)$ -Platzes, auf die im Vergleich zu oben nur noch die Hälfte der negativen Ladung fließt. Auch die Vanadiumplätze in der Umgebung des $O(3)$ -Platzes werden weniger stark reduziert, aber der Einfluss der Relaxation scheint hier kleiner zu sein. Wieder ergibt sich beim $O(3)$ -Platz eine stärkere Reduktion der Vanadiumplätze, die sich ausgehend von der Leerstelle in positiver und negativer y -Richtung befinden, als beim etwas weiter von der Leerstelle entfernten Vanadiumplatz in x -Richtung.

Der Verlust der $VO(1)$ -Doppelbindung bei der $O(1)$ -Leerstellenbildung sollte die Oxidationszahl des Vanadiums und damit auch seine Ladung verkleinern. Allerdings fällt der Reduktionseffekt deutlich kleiner aus, als es bei den anderen Leerstellen ($O(2)$ und $O(3)$) der Fall ist, oder auch im Vergleich mit den unrelaxierten Leerstellenclustern (siehe Tabelle 7.2). Der weit größere Teil

	$O(1)$ -Leerstelle	$O(2)$ -Leerstelle	$O(3)^k$ -Leerstelle			$O(3)^l$ -Leerstelle	
ΔQ	-0.580	-0.956	-1.084			-1.070	
$\Delta q(V)$	-0.066	-0.166	-0.268	-0.226	-0.295	-0.253	-0.223
$\Delta q(O(1)^*)$	-0.248						
$\Delta q(X)$	-0.034	-0.083	-0.072			-0.076	
$\Delta q(V)/\Delta Q$		$\approx 35\%$	$\approx 75\%$			$\approx 70\%$	

Tabelle 7.7: Aufteilung des gesamten Ladungstransfers ΔQ auf benachbarte Vanadiumplätze $\Delta q(V)$ sowie auf den Vanadylsauerstoff der zweiten Lage $\Delta q(O(1)^*)$ infolge der Relaxation (Bader-Analyse). $\Delta q(X)$ gibt zum Vergleich die nächstkleinere atomare Ladungsdifferenz an.

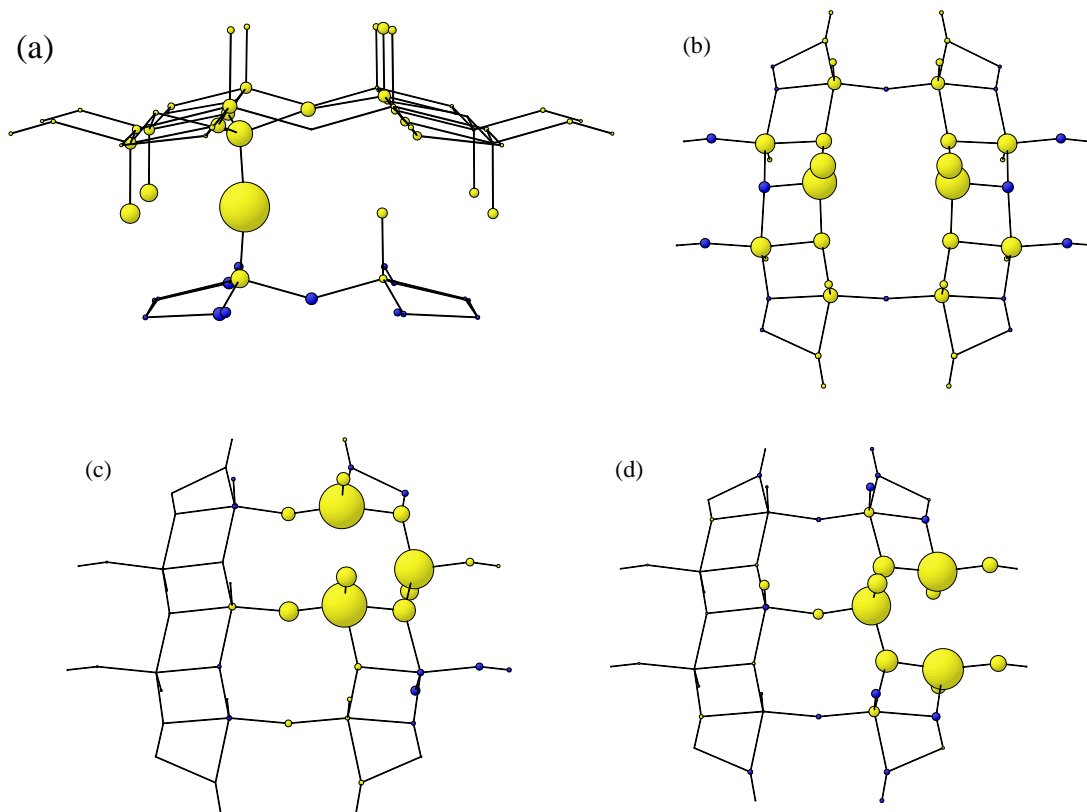


Abbildung 7.6: Illustration der Ladungstransfers in der Umgebung der (a) $O(1)$, (b) $O(2)$, (c) $O(3)^k$ -Leerstelle und (d) $O(3)^l$ -Leerstelle (Bader-Analyse) (vgl. Abb. 7.1).

der Ladung ΔQ fließt auf das Vanadylsauerstoffzentrum der zweiten Lage. Dies ist eine direkte Folge der sich dort ausbildenden Bindungen zu den Vanadiumzentren der ersten und zweiten Lage, was den Bindungscharakter dieses Sauerstoffzentrums und damit die lokale elektronische Struktur ändert.

Wie bei den Atomladungen hat die Relaxation auch bei den Bindungsordnungen in der Nähe der $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstellen einen teilweise abschwächenden Effekt (siehe Tabelle 7.8). So werden die $VO(1)$ -Bindungsordnungen durch die Relaxation wieder deutlich verkleinert. Eine Bindungsverstärkung erfährt hingegen die $VO(3)^l$ -Bindung in der Nähe der $O(2)$ -Leerstelle.

Die verstärkte Zwischenlagenwechselwirkung infolge der Relaxation in der Umgebung der $O(1)$ -Leerstelle hat deutliche Auswirkungen auf die Bindungsordnungen. Wie schon im vorausgegangenen Abschnitt erwähnt, ist der $O(1)^*$ -Platz der zweiten Lage nach der Relaxation mit zwei Einfachbindungen zu den Vanadiumatomen der ersten und zweiten Lage koordiniert. In dieser Brückenposition ähnelt nicht nur die geometrische, sondern auch die elektronische Struktur des $O(1)^*$ -Zentrums derjenigen des $O(2)$ -Platzes: $q(O(1)^*) = -0.85$ und $q(O(2)) = -0.94$.

An dieser Stelle ist ein erneuter Vergleich des Zusammenhangs von Bindungsordnung und Bindungslänge mit der Pauling-Relation (6.6) von Interesse, da mit der Berechnung der Relaxation der Leerstellenumgebung der Datensatz größer geworden ist. Es ergibt sich das in Abbildung 7.7 dargestellte Diagramm. Die gezeigte Kurve ist (wie in Abschnitt 6.4.2.1) an die berechneten Werte angepasst worden. Die Anpassparameter verändern sich jedoch nur minimal auf $d_1 = 3.24 \text{ Bohr}$ und $k = 0.43 \text{ Bohr}$.

	$p(VO(1))$	$p(VO(2))$	$p(VO(3))$
Zweilagencluster	0.09* / 1.68**	0.76	0.37 / 0.18
$O(1)$ -Leerstelle	0.64* / 0.84**	0.65	0.38 / 0.28
Einlagencluster	1.90	0.76	0.44 / 0.22
$O(2)$ -Leerstelle	1.94	-	0.53 / 0.46
$O(3)^k$ -Leerstelle	1.99	0.80	— / 0.26
$O(3)^l$ -Leerstelle	1.95	0.70	0.43 / —

Tabelle 7.8: Bindungsordnungen in der Nähe von Sauerstoffleerstellen. Die Werte beziehen sich auf das Vanadiumzentrum, das sich der Leerstelle am nächsten befindet. Zum Vergleich sind Werte des reinen Ein- oder Zweilagenclusters angegeben. Die mit einem Stern (*) bzw. zwei Sternen (**) versehenen Werte beziehen sich auf das $VO(1)^*$ - bzw. $V^*O(1)^*$ -Paar.

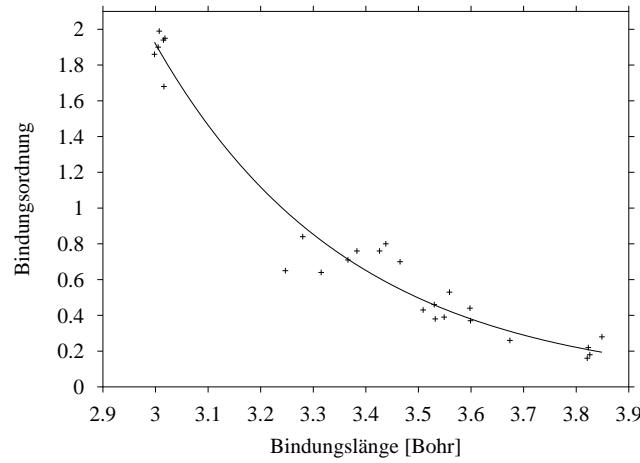


Abbildung 7.7: Bindungsordnung als Funktion der Bindungslänge. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an die Pauling-Relation (6.6).

7.4.5 Auswirkungen auf Vibrationsfrequenzen

Bei der Berechnung der Vibrationsmoden der reinen Oberfläche wurde eine vollständige Einheitszelle modelliert. Es wäre sehr aufwändig, eine ähnliche Rechnung für jede Sauerstoffleerstelle durchzuführen. Im Falle der $O(1)$ -Leerstelle, die zu einer stärkeren Zwischenlagenwechselwirkung führt, müsste man zudem die zweite Lage einbeziehen, also z.B. zu einem $V_{28}O_{90}H_{40}$ -Oberflächencluster ($2 \times V_{14}O_{45}H_{20}$, vgl. Abb. 6.17) übergehen, was innerhalb eines vertretbaren Zeitaufwandes nicht möglich wäre. Zudem müsste man eine bestimmte Defektdichte annehmen. Um die Wechselwirkung zwischen Leerstellen auszuschließen, wären kleinere Defektdichten als eine Leerstelle pro Einheitszelle der reinen Oberfläche notwendig, was wiederum die Einheitszelle deutlich vergrößern würde.

Wegen dieser Schwierigkeiten wurden anstelle der Absolutwerte ω die Frequenzverschiebungen $\Delta\omega$ infolge der Leerstellenbildung durch Vergleich der Schwingungen von reinen und defektbehafteten Oberflächenclustern berechnet. Dabei erfolgte die Vibrationsanalyse nur unter Einbeziehung der jeweiligen lokalen Leerstellenumgebungen, so dass die Absolutwerte der Frequenzen zwar schlecht beschrieben sein mögen, ihre Differenzen zu entsprechenden Schwingungen der reinen Oberfläche jedoch ausschließlich dem Einfluss der Leerstelle zugeschrieben werden können. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten die Vibrationsmoden in der Nähe der Sauerstoffleerstelle in Relation zu denjenigen eines in gleicher Weise optimierten defektfreien Clusters untersucht. Die in der Vibrationsanalyse

einbezogenen Clusterzentren sind in Abbildung 7.2 markiert.

Im Folgenden sei zwischen Vakanz-, Referenz- und Fundamentalmoden unterschieden. Damit sind jeweils die Schwingungsmoden des Leerstellenclusters (ω_V), des gleich großen defektfreien Clusters (ω_R) und die Vibrationsmoden einer physikalischen V_2O_5 -Lage (ω_F) aus Abschnitt 6.5 gemeint. Während die Absolutwerte ω_V wegen der rigorosen Randbedingungen (Fixieren der meisten Clusterzentren) vermutlich schlecht genähert sind, kann man hoffen, dass sich der Einfluss der Randbedingungen in der Differenz $\Delta\omega = \omega_V - \omega_R$ weitgehend weghebt. Die „korrigierten“ Vakanzfrequenzen erhält man dann durch Addieren der Differenz $\Delta\omega$ auf die zu ω_R gehörende Fundamentalfrequenz ω_F :¹⁰

$$\omega_V^{korr} = \omega_F + \Delta\omega = \omega_F + \omega_V - \omega_R. \quad (7.6)$$

Beim Referenzieren auf Fundamentalfrequenzen wird im Folgenden immer wieder das Problem auftauchen, dass die Fundamentalmoden in mehrere Frequenzen (z.B. gerade und ungerade infolge der Inversionssymmetrie) aufgespalten sind, während es entweder nur eine entsprechende Referenzmode gibt, oder die Aufspaltung der Referenzmode auf die Inäquivalenz von Sauerstoffplätzen zurückzuführen ist. (Teilweise zeigen die Referenzmoden auch ein besseres Symmetrieverhalten als die Fundamentalfrequenzen.) Diese Inäquivalenz ergibt sich aber nach Bilden der Sauerstoffleerstelle durch den Bruch der Inversionssymmetrie automatisch. Daher wird beim Referenzieren auf die Fundamentalfrequenz von der jeweiligen quadratischen Mittelung (B.6) bzw. (B.8) der in Frage kommenden Fundamentalfrequenzen ausgegangen (siehe Anhang B). Ein Beispiel zur Illustration: Die Referenzmode der $VO(3)^l$ -Streckschwingung für die $O(1)$ -Leerstelle spaltet nicht auf, da es nur eine $VO(3)^l$ -Bindung (und damit nur einen Oszillator) innerhalb der entsprechenden Umgebung gibt (siehe Abb. 7.2). Die Vibrationsanalyse der Fundamentalmoden (in Abschnitt 6.5) umfasst aber mehr als eine $VO(3)^l$ -Bindungen, so dass es dort durch Schwingungskopplung zur Aufspaltung in gerade und ungerade Schwingungen kommt. Eine Zuordnung $\omega_R \leftrightarrow \omega_F$ ist nur dann sinnvoll, wenn der jeweilige Schwingungscharakter übereinstimmt. Daher wird als Fundamentalmode ω_F in (7.6) die Frequenz verwendet, die ein einzelner $VO(3)^l$ -Oszillator hat, wenn alle anderen $VO(3)^l$ -Oszillatoren festgehalten werden. Diese Frequenz ist, wie in Anhang B gezeigt, gerade durch das quadratische Mittel des gerade-ungerade Frequenzpaares gegeben.

Vor der Untersuchung des Einflusses der Leerstellen werden zunächst die Ergebnisse der Referenzrechnungen an den defektfreien Oberflächenclustern diskutiert. Tabelle 7.9 enthält die Vibrationsfrequenzen zusammen mit einer Beschreibung der zugehörigen Vibrationsmoden in derselben Nomenklatur wie in Abschnitt 6.5. Wegen der hier fehlenden Inversionssymmetrie muss man zwischen den beiden nicht-äquivalenten dreifach koordinierten Sauerstoffplätzen $O(3)^k$ und $O(3)^l$ unterscheiden. (Im V_2O_5 -Kristall sind diese Plätze äquivalent.) Für die $O(1)$ -Leerstelle muss der Vanadylsauerstoffplatz $O(1)^*$ der zweiten Lage berücksichtigt werden. Sämtliche der Frequenzen sind im Gegensatz zur Tabelle 6.11 reell, da nur solche Atomzentren für die Berechnung der Kräfte verschoben wurden, die vorher optimiert worden waren. Offenbar ist die Geometrieoptimierung in ein lokales Minimum der Energiefläche konvergiert.¹¹

Wie bereits in Abschnitt 6.5 angesprochen, lassen sich nun für Moden mit imaginären Frequenzen in Tabelle 6.11 anhand der Werte in Tabelle 7.9 Abschätzungen finden. Die für die $O(2)$ -Leerstelle berechneten Referenzmoden sollten den Schwingungsmoden der reinen Oberfläche am ehesten ähneln, da der Grad an Raumsymmetrie und die Anzahl der in die Vibrationsanalyse einbezogenen Atomzentren am größten sind. Die der imaginären A_g -Frequenz entsprechende a_1 -Frequenz beträgt 94 cm^{-1} , was gut mit dem experimentellen Wert 107 cm^{-1} übereinstimmt. Zu der imaginären B_{3u} -Frequenz passt die entsprechende b_1 -Frequenz von 118 cm^{-1} , die schon etwas

¹⁰Anstelle des theoretischen Wertes ω_F^{th} kann als Fundamentalfrequenz auch der jeweilige experimentelle Wert ω_F^{exp} verwendet werden (wenn man dieses Maß an Semiempirik akzeptieren will), womit die beste Vergleichbarkeit mit dem Experiment erzielt werden sollte. Andererseits ist das aber in einigen Fällen nicht möglich, weil für neun Schwingungsmoden keine experimentellen Werte vorliegen. (Drei von ihnen sind prinzipiell nicht durch Raman- oder Infrarotspektroskopie beobachtbar.) Im Folgenden wird von dieser Möglichkeit keinen Gebrauch gemacht.

¹¹Das gleiche gilt übrigens für die Leerstellencluster, so dass die in Abschnitt 7.4.3 diskutierten Gleichgewichtsgeometrien tatsächliche Minima der Energiefläche darstellen. Mit dieser Feststellung werden die in den vorherigen Abschnitten gemachten Untersuchungen eigentlich erst a posteriori gerechtfertigt.

(a) Referenzmoden von $V_{12}O_{40}H_{20}$ für die $O(1)$ -Leerstelle							
C_s	#	Frequ.	Beschreibung	C_s	#	Frequ.	Beschreibung
a'	1	1031	$O(1)\bar{z}$	a''	14	712	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{y}$
	2	891	$O(1)^*\bar{z}$		15	648	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{y}$
	3	765	$O(2)\bar{x}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{x}, O(3)^k\bar{y}$		16	475	$O(3)^k\bar{x}$
	4	627	$O(2)\bar{x}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{x}, O(3)^k\bar{y}$		17	347	$O(2)\bar{y}\uparrow\downarrow V\bar{y}, O(3)^k\bar{z}$
	5	544	$O(3)^k\bar{x}$		18	290	$O(1)\bar{y}\uparrow\downarrow V\bar{y}, O(3)^k\bar{z}$
	6	496	$O(3)^l\bar{x}$		19	277	$O(2)\bar{y}\uparrow\uparrow V\bar{y}$
	7	451	$O(2)\bar{z}$		20	208	$O(1)^*\bar{y}$
	8	355	$O(2)\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}, O(1)\bar{x}$		21	101	$VO_5 \times \bar{x}$
	9	313	$O(3)^{k,l}(\bar{x} + \bar{z})\uparrow\uparrow V\bar{x}, O(1)\bar{x}$				
	10	277	$O(3)^k\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}, O(1)\bar{x}$				
	11	269	$O(1)^*\bar{x}$				
	12	156	$VO_4 \times \bar{y}$				
	13	102	$VO_5\bar{z}$				

(b) Referenzmoden von $V_{10}O_{31}H_{12}$ für die $O(2)$ -Leerstelle							
C_{2v}	#	Frequ.	Beschreibung	C_{2v}	#	Frequ.	Beschreibung
a_1	1	1042	$O(1)\bar{z}$	b_1	17	1031	$O(1)\bar{z}$
	2	734	$O(3)^k\bar{y}, O(3)^l\bar{x}$		18	768	$O(2)\bar{x}, O(3)^k\bar{y}$
	3	554	$O(3)^k\bar{x}$		19	568	$O(2)\bar{x}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{x}$
	4	499	$O(3)^l\bar{x}$		20	521	$O(3)^k\bar{x}$
	5	497	$O(2)\bar{z}$		21	488	$O(3)^l\bar{x}$
	6	378	$O(2)\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}, O(1)\bar{x}$		22	344	$O(3)^l\bar{z}$
	7	324	$O(3)^{k,l}(\bar{x} + \bar{z})\uparrow\uparrow V\bar{x}$		23	300	$O(3)^k\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}, O(1)\bar{x}$
	8	281	$O(3)^k\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}$		24	256	$O(1)\bar{x}\uparrow\downarrow V\bar{x}, O(3)^l\bar{z}$
	9	159	$VO_4 \times \bar{y}$		25	152	$VO_4 \times \bar{y}$
	10	94	$VO_5\bar{z}$		26	118	$VO_5\bar{z}$
a_2	11	713	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{y}$	b_2	27	716	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{y}$
	12	613	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{y}$		28	678	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{y}$
	13	454	$O(3)^k\bar{x}$		29	482	$O(3)^k\bar{x}$
	14	329	$V\bar{y}, O(3)^k\bar{z}$		30	362	$O(2)\bar{y}\uparrow\downarrow V\bar{y}$
	15	291	$O(3)^k\bar{z}, O(1)\bar{y}$		31	292	$O(3)^k\bar{z}, O(1)\bar{y}$
	16	105	$VO_5 \times \bar{x}$		32	278	$O(2)\bar{y}\uparrow\uparrow V\bar{y}$
					33	105	$VO_5 \times \bar{x}$

(c) Referenzmoden von $V_{10}O_{31}H_{12}$ für die $O(3)$ -Leerstelle							
C_s	#	Frequ.	Beschreibung	C_s	#	Frequ.	Beschreibung
a'	1	1044	$O(1)\bar{z}$	a''	12	713	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{y}$
	2	748	$O(2)\bar{x}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{x}, O(3)^k\bar{y}$		13	644	$O(3)^k\bar{y}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{y}$
	3	607	$O(2)\bar{x}\uparrow\uparrow O(3)^l\bar{x}, O(3)^k\bar{y}$		14	474	$O(3)^k\bar{x}$
	4	544	$O(3)^k\bar{x}$		15	356	$O(2)\bar{y}\uparrow\downarrow V\bar{y}, O(3)^k\bar{z}$
	5	488	$O(3)^l\bar{x}$		16	296	$O(2)\bar{y}\uparrow\uparrow V\bar{y}$
	6	465	$O(2)\bar{z}$		17	289	$O(1)\bar{y}\uparrow\downarrow V\bar{y}, O(3)^k\bar{z}$
	7	351	$O(2)\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}, O(1)\bar{x}$		18	95	$VO_5 \times \bar{x}$
	8	311	$O(3)^{k,l}(\bar{x} + \bar{z})\uparrow\uparrow V\bar{x}, O(1)\bar{x}$				
	9	278	$O(3)^k\bar{z}\uparrow\downarrow O(3)^l\bar{z}, O(1)\bar{x}$				
	10	170	$VO_4 \times \bar{y}$				
	11	123	$VO_5\bar{z}$				

Tabelle 7.9: Beschreibung der Referenzmoden der defektfreien Oberflächencluster für die $O(1)$ -, $O(2)$ - und $O(3)$ -Leerstelle. Frequenzen in cm^{-1} .

deutlicher von der experimentellen TO-Frequenz von 72.4 cm^{-1} abweicht. Das liegt vermutlich daran, dass in der B_{3u} -Mode in y - und positiver x -Richtung benachbarte VO_5 -Einheiten in Phase mitschwingen, während diese bei der Referenzrechnung fixiert sind. Für die imaginäre A_u -Mode in Tabelle 6.11 findet sich keine passende Frequenz in Tabelle 7.9.

Da beim Zweilagencuster $V_{12}O_{40}H_{20}$ die erste Lage nur wenig mit der zweiten Lage wechselwirkt, unterscheiden sich ihre Referenzmoden sowohl in den Frequenzen als auch in den Beschreibungen kaum von den Referenzmoden des Einlagenclusters $V_{10}O_{31}H_{10}$ für die $O(3)$ -Leerstelle. Es kommen allerdings noch drei Moden des Vanadylsauerstoffs der zweiten Lage dazu. Sie wechselwirken aber nur wenig mit den Moden der ersten Lage.

Die Vanadylfrequenz der zweiten Lage ist deutlich kleiner als diejenige der ersten Lage. Der Grund hierfür liegt nicht an der in Abschnitt 6.5 angesprochenen energetischen Aufspaltung der Vanadylfrequenz zwischen Vanadylgruppen auf der Oberfläche und im Festkörper, sondern darin, dass in der zweiten Lage das entsprechende Vanadiumatom fixiert ist. Dies vergrößert die reduzierte Masse und verkleinert die entsprechende Schwingungsfrequenz.

Unterschiede in den Vibrationsfrequenzen der Leerstellenumgebung im Vergleich zur defektfreien Oberfläche lassen sich auf drei Ursachen zurückführen: die größere Bewegungsfreiheit der Vanadiumatome in Richtung der Leerstelle, Änderung der lokalen chemischen Bindungsverhältnisse infolge der im vorletzten Abschnitt beschriebenen Relaxationseffekte und schließlich Änderungen der dynamischen Matrix, die wiederum zu geänderten Normalmoden führen. Wegen des letzten Effektes ist eine Eins-zu-Eins-Zuordnung von Schwingungsmoden nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Analysemethode entwickelt, wie sie in ähnlicher Form bei der Analyse der orbitalen Kopplung zur Anwendung kommt.

Verglichen werden die Normalmoden in der Umgebung von Sauerstoffleerstellen \mathbf{z}_V^i mit entsprechenden Moden der defektfreien Oberfläche \mathbf{z}_R^i . Die Moden seien wie in Abschnitt 5 als $3n$ -dimensionale kartesische Vektoren \mathbf{z}_V^i und \mathbf{z}_R^i geschrieben. Es gilt die Orthogonalitätsbedingung

$$\mathbf{z}_V^i \mathbf{M} \mathbf{z}_V^j = \delta_{ij} \text{ und } \mathbf{z}_R^i \mathbf{M} \mathbf{z}_R^j = \delta_{ij} \quad (7.7)$$

mit der Massematrix \mathbf{M} . Da die Vektoren $\{\mathbf{z}_V^i\}$ und $\{\mathbf{z}_R^i\}$ den gleichen $3n$ -dimensionalen Raum aufspannen, lassen sich die \mathbf{z}_V^i in der Basis der \mathbf{z}_R^i schreiben:

$$\mathbf{z}_V^i = \sum c_{ij} \mathbf{z}_R^j. \quad (7.8)$$

Für die Elemente c_{ij} der Transformationsmatrix \mathbf{C} gilt dann

$$c_{ij} = \mathbf{z}_V^i \mathbf{M} \mathbf{z}_R^j. \quad (7.9)$$

Da die Metrik \mathbf{M} im Gegensatz zur orbitalen Transformation nicht von der Geometrie abhängt, ist die Transformationsmatrix \mathbf{C} auf jeden Fall orthogonal.

Die so erhaltenen Transformationskoeffizienten können zusammen mit den Vibrationsfrequenzen in einem Diagramm dargestellt werden, und zwar in ähnlicher Weise, wie schon bei der im Abschnitt 3.4 beschriebenen Orbitalkopplung. Die Frequenzen des defektfreien Clusters und des Leerstellenclusters werden jeweils auf der linken und rechten Seite in Liniendiagrammen dargestellt. Entsprechend ihrer Transformationseigenschaften sind sie durch Linien verbunden.

Im Folgenden werden die wesentlichen Änderungen von Vibrationsfrequenzen infolge der Leerstellenbildung anhand der in den Abbildungen 7.8, 7.10 und 7.11 dargestellten Transformationsdiagramme (in der Reihenfolge der Nummerierung in Tabelle 7.9) diskutiert. Dort wo es möglich ist, wird auch ein Bezug zu den Fundamentalschwingungen des V_2O_5 -Kristalls hergestellt und die Vakanzfrequenzen gemäß (7.6) korrigiert. Anstelle der Fundamentalfrequenzen (oder Referenzfrequenzen) muss man, wie oben beschrieben, häufig das quadratische Mittel (B.8) von miteinander verwandten Moden verwenden. Darauf wird im Einzelnen hingewiesen.

Die Beschränkung auf große Frequenzänderungen hat einen theoretischen Hintergrund. Nur bei großen Frequenzänderungen Δ mit $\Omega^2 \ll \omega \Delta$ (siehe Anhang B.1) kann nämlich eine Kopplung mit den weitestgehend ungestörten Fundamentalfrequenzen der weiteren Umgebung ausgeschlossen werden. Da der Vanadylfrequenz wegen ihres deutlichen Abstandes zu allen anderen Frequenzen

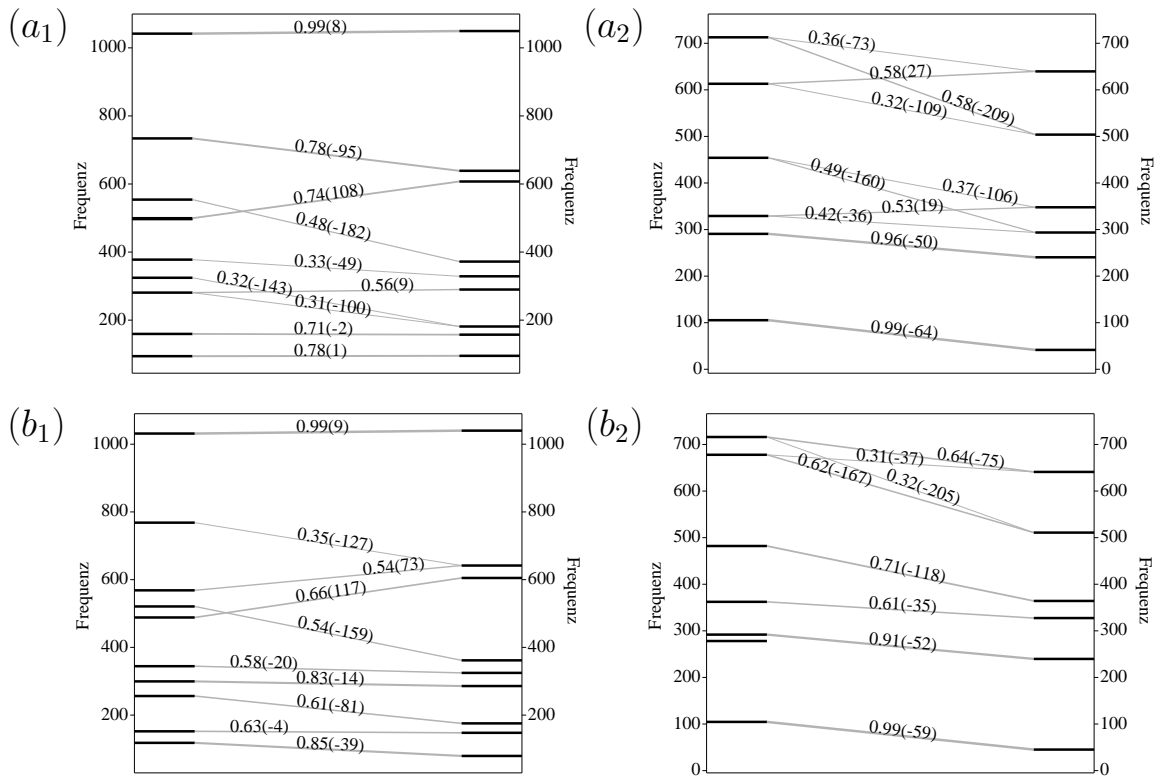


Abbildung 7.8: Transformation der Vibrationsmoden in der Nähe der $O(2)$ -Leerstelle (C_{2v} -Symmetrie). Links sind jeweils die Referenzfrequenzen und rechts die Vakanzfrequenzen aufgetragen. An jeder Transformationslinie sind das Quadrat des jeweiligen Transformationsmatrixelementes sowie in Klammern die Frequenzverschiebung angegeben. Frequenz in cm^{-1} .

in Vibrationspektren eine besondere Rolle zukommt, werden für sie auch kleine Frequenzverschiebungen diskutiert.

$O(2)$ -Leerstelle

- #1 Die Vanadylschwingung ändert sich sowohl in ihrem Charakter ($c_{ij} = 0.99$) als auch in ihrer Frequenz ($\Delta Q = +8$) nur wenig. Es ergibt sich eine leichte Blauverschiebung der Schwingung um 8 cm^{-1} , was direkt mit der in Abschnitt 7.4.4 gefundenen Verstärkung der $VO(1)$ -Bindung zusammenhängt. Da die Vanadylfrequenz aber sehr gut in Infrarotexperimenten (IRAS), deren Auflösungsvermögen bei 1 cm^{-1} oder weniger liegt, an der Oberfläche nachzuweisen ist, sollte eine solche verschobene Frequenz von der ungestörten Vanadylfrequenz gut zu trennen sein.
- #2 Die Zuordnung dieser Referenzmode zu den Fundamentalschwingungen ist problematisch. In ihrer Beschreibung in Tabelle 7.9 findet sich eine Mischung von $VO(3)$ -Streckschwingungen in zueinander senkrechte Richtungen, \vec{x} und \vec{y} . Eine solche Schwingung existiert wegen der Inversionssymmetrie im V_2O_5 -Kristall nicht (vgl. Tabelle 6.11). Da die Anwesenheit einer $O(2)$ -Leerstelle die Inversionssymmetrie bricht, kann die entsprechende Mode als lokale Schwingung in der Nähe der Leerstelle aber tatsächlich auftreten. Sie erhält einen größeren $VO(3)^t$ -Beitrag, weshalb die Mode insgesamt gegenüber ihrer Referenzmode abgesenkt ist. Beim Vergleich mit dem HREELS-Spektrum in Abbildung 6.21 erkennt man, dass ihre Frequenz etwa am oberen Ende von Peak VIII auftauchen sollte. (Da die Frequenz jedoch nicht eindeutig mit den Schwingungen der reinen Oberfläche referenziert werden kann, ist

diese Aussage etwas unsicher.)

- #3, #4 Bei beiden Referenzmoden handelt es sich um Streckerschwingungen von entlang der x -Achse orientierten $VO(3)$ -Bindungen. Sie liegen naturgemäß recht nahe beisammen, da sie im V_2O_5 -Kristall miteinander entartet sind. In der Nähe der Leerstelle spalten diese Moden (wegen des Wegfalls der Inversionssymmetrie) aber in reine $VO(3)^k$ und reine $VO(3)^l$ -Streckerschwingungen auf. Dabei erfährt die erstere eine Frequenzerhöhung um 108 cm^{-1} und die zweite eine Frequenzerniedrigung von 182 cm^{-1} . Die Ursache der Frequenzerhöhung der ersten Mode liegt in der Relaxation der $O(2)$ -Leerstellenumgebung, die zu einer Verkürzung der entsprechenden $VO(3)^k$ -Bindung und infolgedessen zur Bindungsverstärkung führt. Diese dokumentiert sich auch in den Bindungsordnungen in Tabelle 7.8. Die Ursache der Frequenzerniedrigung der zweiten Mode könnte an einer leichteren Deformierbarkeit der $VO(3)$ -Bindung wegen des Fehlens der $VO(2)$ -Bindung liegen. Man kann allgemein sagen, dass die strukturelle Stabilität der Leerstellenumgebung durch das fehlende Sauerstoffzentrum beeinträchtigt wird, so dass sich bei den meisten Frequenzen eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen ergibt. Diese allgemeine Feststellung ist für alle hier untersuchten Leerstellen gültig. Den Referenzfrequenzen lassen sich die Fundamentalfrequenzen der geraden und ungeraden $VO(3)$ -Streckerschwingung 469 cm^{-1} und 598 cm^{-1} zuordnen. Da die $VO(3)^k$ - und $VO(3)^l$ -Streckerschwingungen infolge der Leerstellenbildung aufspalten, muss man sich auf das quadratische Mittel 537 cm^{-1} beziehen. Mit den beobachteten Frequenzverschiebungen von 108 und -182 cm^{-1} ergeben sich korrigierte Vakanzfrequenzen bei 645 und 355 cm^{-1} . Ein Vergleich mit der in Tabelle 6.13 definierten Peak-Zuordnung zeigt, dass sich die Fundamentalfrequenzen im hoch- und niederfrequenten Bereich von Peak VIII befinden. Die korrigierten Vakanzfrequenzen liegen deutlich verschoben im Peak V und zwischen den Peaks VIII und IX.
- #6, #7, #8 Die drei Referenzmoden lassen sich auf Fundamentalfrequenzen bei 358 , 245 und 289 cm^{-1} zurückführen. Die zweite Referenzfrequenz $\omega_R = 324\text{ cm}^{-1}$ weicht sehr stark von der zugehörigen Fundamentalfrequenz $\omega_F = 245\text{ cm}^{-1}$ ab, was auf die Randbedingung der fixierten Clusterzentren zurückzuführen ist. Daher wird ihre Frequenzverschiebung im Folgenden nicht weiter analysiert. Die Referenzfrequenz bei 378 cm^{-1} wird um 49 cm^{-1} leicht rotverschoben, was sich aus dem Fehlen des in der Referenzvibration mitschwingenden $O(2)$ -Platzes ergibt. Die korrigierte Vakanzfrequenz beträgt 309 cm^{-1} . Die dritte Referenzmode wird durch $VO(3)$ -Deformationsschwingungen bestimmt, die infolge der Leerstellenbildung in $VO(3)^k$ und $VO(3)^l$ -Schwingungen aufspalten. Die Vakanzfrequenzen sind gegenüber der Referenzfrequenz daher um 9 bzw. -100 cm^{-1} verschoben, so dass sich die korrigierten Vakanzfrequenzen zu 298 und 189 cm^{-1} ergeben. (Bei der ersten ist zu erwarten, dass sie mit den ungestörten Vibrationsmoden koppelt.)
- #11, #12 Diese Frequenzen lassen sich eindeutig den $VO(3)$ -Streckerschwingungen parallel zur y -Achse zuordnen. Im V_2O_5 -Kristall tauchen die entsprechenden B_{1g} - und A_u -Moden bei 702 bzw. 565 cm^{-1} auf. Sie erfahren durch die Bildung der Leerstelle eine Frequenzabsenkung. Dabei „entmischen“ beide Moden wegen des Verlustes der Inversionssymmetrie, wodurch sich zwei Moden mit überwiegend $VO(3)^k$ - und überwiegend $VO(3)^l$ -Charakter ergeben. Die „Entmischung“ lässt sich an den Transformationslinien deutlich ablesen, die sowohl parallel als auch überkreuz verlaufen. Hier muss ein Abgleich mit den Fundamentalfrequenzen wieder über die quadratische Mittelung erfolgen. Das quadratische Mittel der B_{1g} - und A_u -Mode liegt bei 637 cm^{-1} , und diejenige der entsprechenden Referenzmoden ist 665 cm^{-1} . Die Frequenzverschiebungen müssen entsprechend angeglichen werden: -25 und -161 cm^{-1} . Demzufolge ergeben sich die korrigierten Vakanzfrequenzen zu 612 und 476 cm^{-1} . Die ursprünglichen B_{1g} - und A_u -Frequenzen befinden sich in den Peaks VIII und IX. Sie verschieben sich in der Nähe der Leerstelle einmal innerhalb des Peaks VIII (vom hochfrequenten zum niederfrequenten Bereich) und einmal vom Peak IX in die Lücke zwischen den Peaks VIII und IX. Man würde also wieder ein Verschieben des Peaks VIII in Richtung höherer Frequenzen bei gleichzeitigem Anwachsen auf Kosten des Peaks IX erwarten.

- #13, #14, #15 Zu diesen Referenzmoden gibt es keine Entsprechung in den Γ -Phononen des V_2O_5 -Kristalls, da eine Bewegung der $O(3)$ -Plätze in \vec{x} -Richtung nicht vereinbar mit der Inversionssymmetrie und der a_2 -Darstellung ist. Die resultierenden Vakanzfrequenzen bei 348, 294 und 240 cm^{-1} lassen sich also nicht bezüglich der Fundamentalfrequenzen referenzieren.
- #17 Die bezüglich der yz -Spiegelsymmetrie ungerade Vanadylschwingung (antiparallel zueinander schwingende benachbarte Vanadylgruppen) fällt in die b_1 -Darstellung. Sie erfährt offenbar, wie schon die verwandte gerade a_1 -Vibrationsmode, eine Frequenzzunahme, die auf die im letzten Abschnitt gefundene Versteifung der $VO(1)$ -Bindung in der Nachbarschaft einer $O(2)$ -Leerstelle zurückzuführen ist. Der Charakter der Mode ändert sich nicht. Die Frequenzzunahme ist mit 9 cm^{-1} nahezu identisch mit der Frequenzzunahme der a_1 -Mode. Dies ist bereits auf Seite 90 angesprochen worden und deutet auf einen elektronischen Effekt oder auf eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung als Ursache des a_1 - und b_1 -Frequenzunterschiedes hin.
- #18 Diese Referenzmode setzt sich aus $VO(2)$ - und $VO(3)^k$ - Streckschwingungen zusammen. Damit ist sie im Peak IX anzusiedeln. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass es eine $VO(3)^k$ -Streckschwingung des V_2O_5 -Kristalls parallel zur y -Achse in der b_1 -Darstellung aus Symmetriegründen nicht geben kann (siehe auch Tabelle 6.11). Dies gilt allerdings nicht mehr bei Anwesenheit einer Leerstelle. Die Vibrationsmode erfährt eine Frequenzverschiebung von 127 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin und fällt damit in den Bereich zwischen den Peaks VIII und IX.
- #19 Auch diese Referenzmode ist nicht eindeutig einer Fundamentalschwingung des V_2O_5 -Kristalls zuzuordnen, da in V_2O_5 $VO(2)$ - und $VO(3)$ -Streckschwingungen in x -Richtung energetisch voneinander getrennt sind. Bei der Bildung der Leerstelle am $O(2)$ -Platz versteift sich die $VO(3)^k$ -Bindung, wodurch es zu einer Frequenzzunahme von 73 cm^{-1} kommt. (Ein $VO(2)$ -Beitrag ist nun nicht mehr vorhanden.) Die sich ergebende Frequenz ist wieder im Bereich zwischen den Peaks VIII und IX anzusiedeln.
- #20, #21 Dieses Referenzmodenpaar ist $VO(3)$ -Streckschwingungen parallel zur x -Achse im V_2O_5 -Kristall bei 454 und 526 cm^{-1} zuzuordnen. Die Versteifung der $VO(3)^l$ -Bindung lässt eine der Frequenzen um 117 cm^{-1} zunehmen, während die andere um 159 cm^{-1} abnimmt. Bezüglich des quadratischen Mittels der Fundamentalmoden, 491 cm^{-1} , ergeben sich die korrigierten Vakanzfrequenzen zu 608 und 332 cm^{-1} . Diese starken Frequenzverschiebungen infolge der Leerstellenbildung sind oben schon für zwei analoge a_1 -Moden nachgewiesen worden. Wieder ist mit einer Zunahme des HREELS-Signals im Bereich zwischen den Peaks VIII und IX sowie eine Erhöhung der Intensität des V-Peaks zu rechnen.
- #24 Diese Referenzfrequenz passt zur B_{3u} -Fundamentalfrequenz bei 230 cm^{-1} . Hier ist die größere Beweglichkeit der Vanadiumzentren der Grund für die Rotverschiebung um 81 cm^{-1} . Die korrigierte Vakanzfrequenz liegt entsprechend bei 149 cm^{-1} .
- #27, #28 Die Frequenzabsenkung und Mischung dieser b_2 -Referenzmoden lässt sich ähnlich zu den entsprechenden a_2 -Moden erklären. Die Reihenfolge der sich ergebenden Vakanzfrequenzen kehrt sich jedoch um, so dass die $VO(3)^k$ -Streckschwingung eine höhere Frequenz als die $VO(3)^l$ -Streckschwingung besitzt. Offenbar gewinnt die $VO(3)^l$ -Bindung in x -Richtung auf Kosten der Bindung in y -Richtung. Bei der $VO(3)^k$ -Bindungen ist es gerade umgekehrt. Die entsprechenden Fundamentalmoden bei 683 und 764 cm^{-1} liegen im Gegensatz zu den Referenzmoden nicht in einer gerade-ungerade Kombination vor. Um die korrigierten Vakanzmoden zu erhalten, muss man die Frequenzdifferenzen zunächst vom quadratischen Mittel der Referenzmoden neu berechnen. Dieses beträgt 697 cm^{-1} , wodurch sich Frequenzverschiebungen von -56 und -186 cm^{-1} ergeben. Als Ausgangspunkt muss man nun die entsprechende Fundamentalfrequenz wählen. Die Differenz -56 cm^{-1} führt zur $VO(3)^k$ -Schwingung. Die Fundamentalfrequenz der $VO(3)^k$ -Schwingung ist 683 cm^{-1} , wodurch sich eine korrigierte Vakanzfrequenz von 627 cm^{-1} ergibt. Die andere korrigierte Vakanzfrequenz

liegt bei $764 - 186 = 578 \text{ cm}^{-1}$. Auch hier würde sich also wieder eine teilweise Zunahme des HREELS-Signals im Bereich zwischen VIII und IX ergeben.

- #29 Die Rotverschiebung um 118 cm^{-1} ist auf die Abschwächung der $VO(3)^l$ -Bindung in y -Richtung zurückzuführen, wodurch sie aus dem Peak VIII in den hochfrequenten Bereich des Peaks V wandert. Eine entsprechende Fundamentalfrequenz findet sich aus Symmetriegründen nicht.
- #30 Die Rotverschiebung um 35 cm^{-1} ist auf den fehlenden $O(2)$ -Beitrag und die daraus resultierende größere Beweglichkeit des Vanadiumplatzes in y -Richtung zu erklären. Die Fundamentalfrequenz liegt bei 341 cm^{-1} , wodurch sich eine korrigierte Vakanzfrequenz von 306 cm^{-1} finden lässt.
- #31 Dieser Referenzmode lässt sich aus Symmetriegründen keine Fundamentalschwingung zuord-

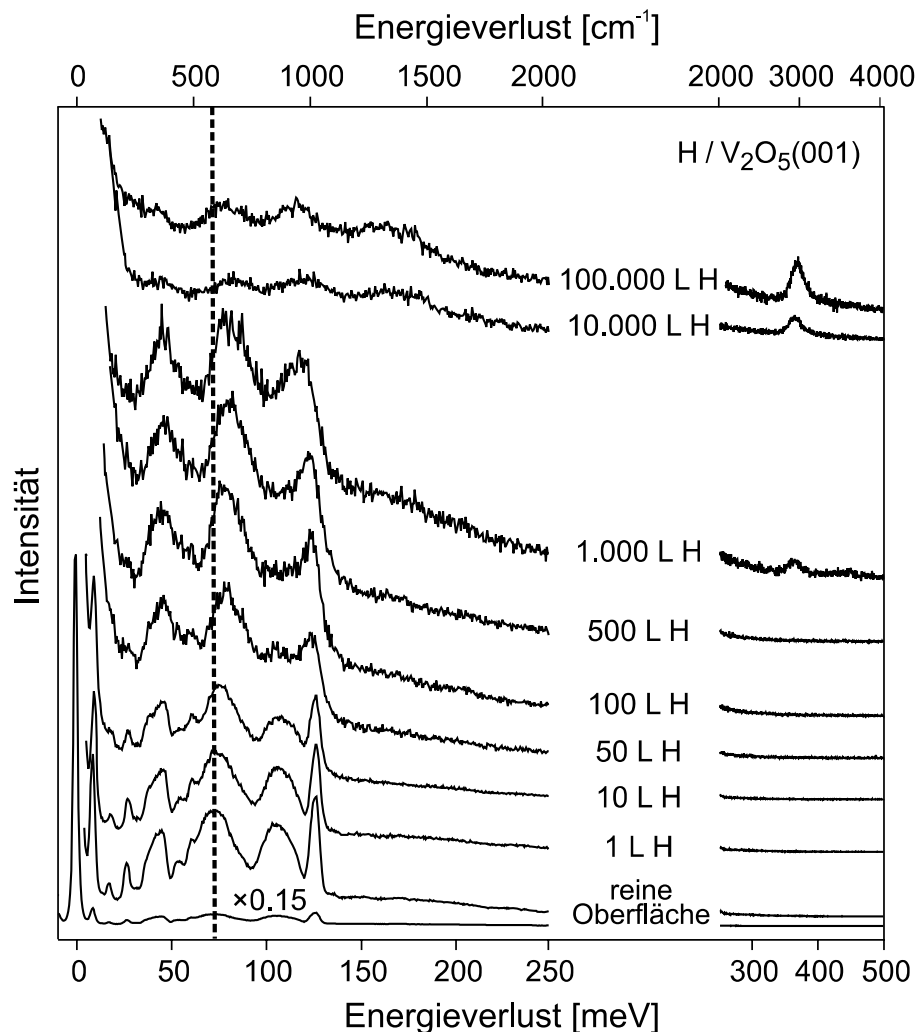


Abbildung 7.9: HREELS-Spektren der $V_2O_5(010)$ -Einkristalloberfläche nach der Adsorption von ansteigenden Dosen atomaren Wasserstoffs. Die Änderungen im HREELS-Spektrum werden auf die reduzierende Wirkung von atomarem Wasserstoff zurückgeführt. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt die Position des Peaks VIII (siehe Abbildung 6.21) der reinen Oberfläche an. (Die Abbildung wurde [105] entnommen.)

nen. Die kleine Rotverschiebung von 52 cm^{-1} ist auf das Fehlen der $O(2)$ -Gegenschwingung oder auch auf eine Abschwächung der $VO(3)^k$ -Bindungen zurückzuführen.

Insgesamt sollte man bei der Bildung einer $O(2)$ -Leerstelle eine signifikante Blauverschiebung der Vanadylfrequenz um etwa 10 cm^{-1} feststellen, die man in Infrarotspektren leicht nachweisen können sollte. Darüber hinaus sind einige Infrarotabsorptionpeaks im Frequenzbereich $570 - 640\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten, in dem bei der reinen V_2O_5 -Oberfläche keine Vibrationsfrequenzen liegen.

Das allmähliche Verschwinden des Peaks IX im HREELS-Spektrum bei Oberflächenreduktion mit atomarem Wasserstoff ist in [105] als Hinweis auf den Verlust von $O(2)$ -Sauerstoffen gewertet worden. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Zuordnung der HREELS-Peaks in Tabelle 6.13 ist kein Widerspruch dazu, da die Frequenzen der $VO(3)$ -Streckschwingungen wie gesehen infolge der Bindungsschwächung aus dem Peak IX zu kleineren Frequenzen „abwandern“. Gleichzeitig sollte man, wie oben erwähnt, einen Intensitätsgewinn im Bereich $570 - 640\text{ cm}^{-1}$ erwarten. Tatsächlich erkennt man in Abbildung 7.9 neben dem Intensitätsverlust des Peaks IX auch ein allmähliches Wandern des Peaks VIII zu größeren Wellenzahlen hin, was auf einen Intensitätszuwachs in dem angegebenen Bereich hindeutet.

$O(1)$ -Leerstelle

- #1 Die Streckschwingung der Vanadylgruppe auf der Oberfläche existiert nach dem Entfernen des $O(1)$ -Zentrums nicht mehr.
- #2 Die Vanadylschwingung in der zweiten Lage erfährt infolge der verstärkten Zwischenlagenwechselwirkung eine deutliche Rotverschiebung von 227 cm^{-1} . Die Fundamentalfrequenz der Vanadylschwingung beträgt 1052 cm^{-1} . Die verschobene Frequenz sollte also in der Nähe der $VO(2)$ -Streckschwingung bei 825 cm^{-1} zu finden sein.
- #3, #4 Die Aufspaltung der nächstkleineren Referenzmoden entspricht einer gerade-ungerade Aufspaltung von $VO(2)$ - und $VO(3)^l$ -Streckschwingungen mit $VO(3)^k$ -Streckschwingungsanteilen. Sie wird infolge der $O(1)$ -Leerstellenbildung aufgehoben, so dass die zwei entstehenden Vakanzfrequenzen ausschließlich aus $VO(2)$ - und $VO(3)^{k,l}$ -Streckschwingungen bestehen. Da es in den Fundamentalmoden keine Schwingungen gibt, in denen $VO(2)$ - und $VO(3)$ -Streckschwingungsanteile gemischt sind, muss man zunächst mithilfe der quadratischen Mittelung aus den Referenzmoden die Vibrationsfrequenzen der „isolierten“ $VO(2)$ - und $VO(3)^{k,l}$ -Schwingung, bei der nur jeweils einer der Oszillatoren schwingt, berechnen. Das quadratische Mittel beträgt 699 cm^{-1} , womit sich durch Differenzbildung mit den Vakanzmoden neue Frequenzverschiebungen zu 56 cm^{-1} ($VO(2)$) und 19 cm^{-1} ($VO(3)^{k,l}$) erge-

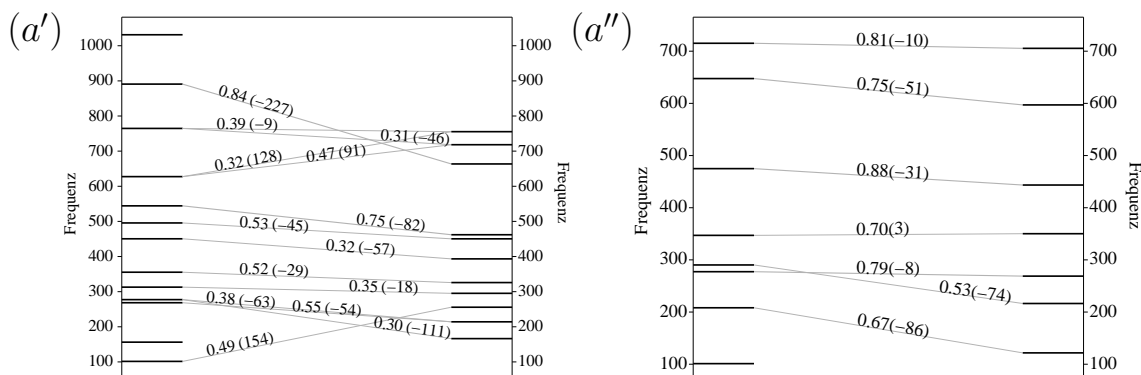


Abbildung 7.10: Transformation der Vibrationsmoden in der Nähe der $O(1)$ -Leerstelle (C_s -Symmetrie, vgl. Abb. 7.8).

ben. Mit den zugehörigen Fundamentalmoden (Mittelung von 740 und 807 cm^{-1}) erhält man die korrigierte Vakanzfrequenz für die $VO(2)$ -Streckschwingung bei 718 cm^{-1} . Die $VO(3)^{k,l}$ -Streckschwingung hingegen besitzt aus Symmetriegründen kein Pendant in den Fundamentalmoden (Γ -Phononen).

- #5, #6 Bei diesen Referenzmoden handelt es sich um $VO(3)^k$ - bzw. $VO(3)^l$ -Streckschwingungen. Es gibt insgesamt vier paarweise in gerade und ungerade aufgespaltene Fundamentalschwingungen dieser Art, deren quadratisches Mittel bei 515 cm^{-1} liegt. Mit den Frequenzverschiebungen von -82 und -45 cm^{-1} ergeben sich damit 433 cm^{-1} und 470 cm^{-1} als korrigierte Vakanzfrequenzen.
- #7 Infolge der $O(1)$ -Leerstellenbildung vergrößert sich der $VO(2)V$ -Bindungswinkel, wodurch, die $VO(2)$ -Deformationsschwingung um 57 cm^{-1} rotverschiebt. Zusammen mit dem quadratischen Mittel 512 cm^{-1} der in gerade und ungerade aufgespaltenen Fundamentalmoden bei 502 und 521 cm^{-1} erhält man die korrigierte Vakanzfrequenz bei 455 cm^{-1} .
- #10 Diese Referenzmode ist von $VO(3)$ -Deformationsschwingungen abgeleitet. In der zugehörigen Vakanzschwingung gibt es einen größeren Beitrag des Vanadiumzentrums, weshalb sie um 111 cm^{-1} abgesenkt wird. Entsprechende Fundamentalmoden liegen bei 289 cm^{-1} und 375 cm^{-1} . Mit dem quadratischen Mittel von 335 cm^{-1} ergibt sich die korrigierte Vakanzfrequenz bei 214 cm^{-1} .
- #11 Diese $VO(1)^*$ -Deformationsschwingung erfährt infolge der Änderung der Bindungsverhältnisse bei der Leerstellenbildung eine Frequenzabsenkung von 54 cm^{-1} . Die Zuordnung einer Fundamentalfrequenz ist in diesem Fall problematisch, da es keine reine $VO(1)$ -Deformationsschwingung in Tabelle 6.11 gibt. Am ehesten würde noch die Frequenz bei 230 cm^{-1} passen, die mit der Verschiebung zu einer korrigierten Vakanzfrequenz von 176 cm^{-1} führt.
- #13 Diese Referenzmode entspricht einer kollektiven Schwingung der VO_5 -Struktureinheit in \bar{z} -Richtung. Infolge der größeren Zwischenlagenwechselwirkung ist die zugehörige Vakanzfrequenz um 154 cm^{-1} blauverschoben.
- #14, #15 Diese beiden Referenzmoden sind wie schon bei den a_2 - und b_2 -Referenzmoden der $O(2)$ -Leerstelle das Ergebnis der gerade-ungerade Aufspaltung von $VO(3)$ -Streckschwingungen in \bar{y} -Richtung. Anders als dort behalten sie jedoch ihren gerade-ungeraden Charakter auch nach der Leerstellenbildung. Dass das Schwingverhalten der $O(3)$ -Plätze in \bar{z} -Richtung demzufolge offenbar wenig durch die $O(1)$ -Leerstellenbildung beeinflusst wird, sieht man auch an der geringen Rotverschiebung von -10 und -51 cm^{-1} . Die gerade-ungerade Aufspaltung wird nach der Leerstellenbildung etwas größer, was sowohl an einer teilweisen „Entmischung“ der Moden als auch an einem vergrößerten Kopplungsparameter Ω liegen kann. Da die b_2 -Fundamentalfrequenzen nicht in gerade und ungerade aufspalten, muss man bezüglich der a_2 -Fundamentalfrequenzen 702 und 565 cm^{-1} referenzieren, wodurch sich korrigierte Vakanzfrequenzen bei 692 und 514 cm^{-1} ergeben.
- #16 Diese Referenzmode, die durch $VO(3)^k$ -Streckschwingungen in \bar{a} -Richtung bestimmt sind, erfährt ebenfalls nur eine kleine Rotverschiebung um 31 cm^{-1} . Es finden sich in diesem Fall drei passende Fundamentalmoden: eine gerade-ungerade a_1 -Kombination bei 469 und 598 cm^{-1} und eine b_1 -Schwingung bei 526 cm^{-1} . Bezüglich deren quadratischem Mittel 531 cm^{-1} erhält man eine korrigierte Vakanzfrequenz bei 500 cm^{-1} .
- #17, #19 Die Referenzmoden bei 347 und 277 cm^{-1} bilden ein gerade-ungerade Paar (diesmal nicht bezüglich der Inversionssymmetrie), das durch die Leerstellenbildung offenbar kaum beeinflusst wird.
- #18, #20 In diesen Referenzmoden vereinigen sich $VO(1)$ - und $VO(3)^k$ -Deformationsschwingungen. Da die Leerstellenbildung in erster Linie $VO(1)$ -Bindungen betrifft (die Oberflächenbindung wird gebrochen, die Bindung der zweiten Lage infolge der Zwischenlagenwechselwirkung

geschwächt), werden diese Moden stark von ihr beeinflusst. Es ergeben sich Rotverschiebungen von 74 und 86 cm^{-1} . In den Vakanzmoden schwingt $O(1)^*$ in y -Richtung einmal gegen und einmal mit den in z -Richtung schwingenden $O(3)^k$. Einen eindeutigen Bezug zu Fundamentalschwingungen des V_2O_5 -Kristalls lässt sich nicht finden, da Kombinationen von $VO(1)$ - und $VO(3)^k$ -Deformationsschwingungen in den Γ -Phononen (Tab. 6.11) nicht auftreten.

Zusammenfassend sollte sich eine $O(1)$ -Leerstelle durch die stark rotverschobene Vanadylfrequenz der zweiten Lage in Infrarotspektren bemerkbar machen und gleichzeitig wegen des Verlustes von $O(1)$ -Plätzen natürlich in einem Intensitätsverlustes des Vanadylhauptpeaks. Ein Zuwachs im Bereich um 600 cm^{-1} wie bei der $O(2)$ -Leerstelle ist nicht zu erwarten. Im HREELS-Spektrum in Abbildung 7.9 scheint auch das Signal im Bereich der Vanadylfrequenz an Intensität zu verlieren. Die Tatsache, dass keine stark rotverschobene Frequenz der Vanadylschwingung der zweiten Lage auftaucht, könnte auch an der geringen Eindringtiefe der streuenden Elektronen liegen.

$O(3)$ -Leerstelle

Die Umgebung der $O(3)$ -Leerstelle zeigte die geringste geometrische Relaxation. Entsprechend ergeben sich auch die kleinsten Frequenzänderungen in den Diagrammen der Abbildung 7.11. Von einer ähnlich ausführlichen Analyse der Frequenzverschiebungen wie für die $O(1)$ - und $O(2)$ -Leerstelle soll daher abgesehen und nur die Änderungen in den Vanadylfrequenzen eingehend besprochen werden.

Die $O(3)$ -Leerstelle ist von drei Vanadylgruppen flankiert. Zwei befinden sich von der Leerstelle aus gesehen in positiver und negativer \vec{y} -Richtung, die dritte in \vec{x} -Richtung, die relativ zu den ersten beiden entgegengesetzt orientiert ist. Der Einfachheit halber sollen nur die Frequenzverschiebung der Vanadylgruppen, die von der Oberfläche weg zeigen, diskutiert werden, da deren Frequenzen deutlich verschoben von denjenigen der entgegengesetzt orientierten Vanadylgruppen im Spektrum auftauchen. Für die $O(3)$ -Leerstelle wurden zwei Leerstellencluster mit unterschiedlichen Raumsymmetrien, C_s und C_1 , verwendet. Der C_1 -Cluster beschreibt nur die Relaxation der zwei äquivalenten Vanadylgruppen und der C_s -Cluster die Relaxation der zu diesen entgegengesetzt orientierten Vanadylgruppe. Wegen der Beschränkung auf die senkrecht auf der Oberfläche stehenden Vanadylgruppen beschreibt der C_s -Cluster eine $O(3)$ - und der C_1 -Cluster eine $O(3')$ -Oberflächenleerstelle. In dieser Reihenfolge sollen die Änderungen der $VO(1)$ -Streckschwingungen nun diskutiert werden.

Trotz der in Abschnitt 7.4.4 gefundenen Verstärkung und Bindungsverkürzung der Vanadylbindung in der Nachbarschaft einer $O(3)$ -Leerstelle, kommt es bei den Vanadylgruppen in \vec{b} -Richtung zu einer leichten Rotverschiebung von 9 cm^{-1} . Dies scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch zu sein, da man bei einer Verkürzung der Bindungslänge im Allgemeinen auch eine Versteifung der entsprechenden Schwingungsfrequenz erwarten würde. Einen streng mathematischen Zusammenhang gibt es hier aber gar nicht, da die Bindungslänge von dem Ort des lokalen Minimums der Energiefläche, die Vibrationsfrequenz aber von der Krümmung der Energiefläche an diesem Ort bestimmt wird. Insofern ist ein Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Vibrationsfrequenz nicht zwingend. Tatsächlich wurde auch in [101] zwar eine grobe Übereinstimmung mit dieser „Regel“ aber Abweichungen in den Details gefunden.

Die Vanadylfrequenz der $VO(1)$ -Einheit in \vec{x} -Richtung erfährt in Übereinstimmung mit der im letzten Abschnitt gefundenen Bindungsverstärkung eine Blauverschiebung von 12 cm^{-1} .

Größere Änderungen des HREELS-Signal sind bei isolierten $O(3)$ -Leerstellen, abgesehen vom Intensitätsverlust einzelner von $O(3)$ -Schwingungen abgeleiteter Peaks, nicht zu erwarten.

Es ist noch keine systematische Untersuchung der Abhängigkeit des Vibrationspektrums von der Sauerstoffdefektdichte der V_2O_5 -Oberfläche durchgeführt worden. Es existieren aber Infrarotspektren von N. Magg et al. [119, 120] an deponierten V_2O_3 -Nanopartikeln, die eine charakteristische Änderung der Vanadylfrequenz infolge der Leerstellenbildung zeigen. Es gibt verschiedene Terminierungen von Vanadiumsesquioxid, darunter auch eine Terminierung mit Vanadylgruppen und dreifach koordinierten Sauerstoffplätzen. Diese Terminierung kommt der V_2O_5 -Oberfläche am

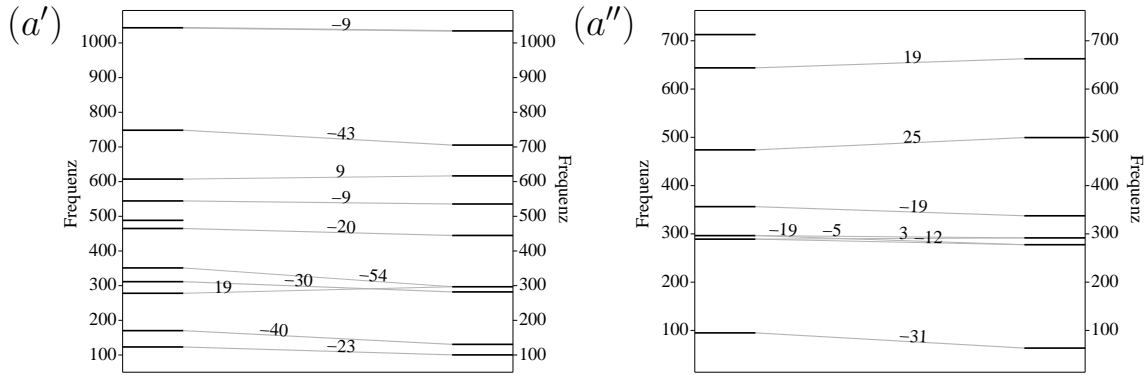
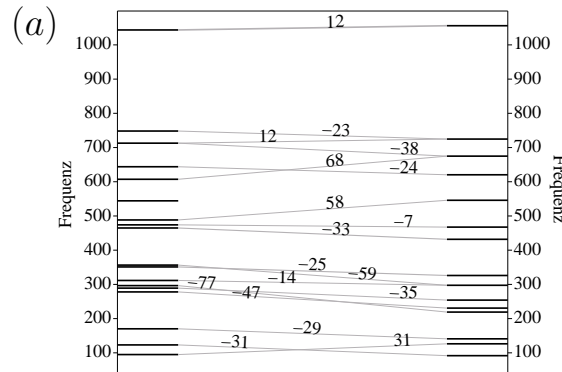
$O(3)^l$ -Leerstelle (C_s -Symmetrie) $O(3)^k$ -Leerstelle (C_1 -Symmetrie)

Abbildung 7.11: Transformation der Vibrationsmoden in der Nähe der $O(3)$ -Leerstelle. Links sind jeweils die Referenzfrequenzen und rechts die Vakanzfrequenzen aufgetragen. Die ganzen Zahlen an den Transformationslinien geben die jeweilige Frequenzverschiebung an. Frequenz in cm^{-1} .

nächsten. In [120, 121] wurde gezeigt, dass die deponierten V_2O_3 -Nanopartikeln eine solche vanadylterminierte Oberfläche aufweisen. In der Nachfolgearbeit [119, 120] konnte gezeigt werden, dass eine Oxidation von CO auf der Oberfläche der Nanopartikel Vanadylgruppen zurücklässt, deren Frequenz um 5 cm^{-1} rotverschoben ist. Diese Verschiebung konnte durch „Ausheilen“ der Leerstellen durch Sauerstoff wieder rückgängig gemacht werden. Damit ist der Prozess reversibel und die Frequenzverschiebung kann allein auf den Einfluss der $O(3)$ -Leerstelle zurückgeführt werden. Sie liegt in der Nähe der oben berechneten Rotverschiebung von 9 cm^{-1} .

In [122] wurde eine Rotverschiebung der Vanadylschwingung nach Reduktion des (zuvor kalzierten) Systems $V_2O_5/Al_2O_3 - TiO_2$ gefunden. Die Rotverschiebung beträgt 8 cm^{-1} und stimmt damit bis auf eine Wellenzahl mit der berechneten Rotverschiebung überein.

