

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, Korrelationen zwischen Kristallstrukturen und chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Hilfe von Gitterpotentialberechnungen herzustellen.

Dazu wurde das Computerprogramm COUPOT erstellt, mit dem alle für den Strukturchemiker interessanten elektrostatischen Größen sowohl im Bulk als auch in Kristalloberflächen berechnet werden können. Das Programm enthält Module zur Erzeugung von Input-Files, zur Berechnung von Bulk-Potentialen nach dem Ewald-Verfahren, von Oberflächenpotentialen nach dem Parry-Heyes-Verfahren und von Epi-Potentialen nach dem Ewald-Juretschke-Verfahren. Weiterhin sind Module zur Transformation von Kristallstrukturen in die für Oberflächenberechnungen nötige Form und zur Darstellung von Schnitten durch Potentialflächen mit Hilfe des ASCII-Zeichensatzes integriert. Das Programm wurde in der Programmiersprache FORTRAN77 geschrieben und kann sowohl unter MS DOS auf Personal Computern als auch unter dem Betriebssystem UNIX auf Workstations benutzt werden. Für ansprechende dreidimensionale Darstellungen von Potentialflächen unter UNIX wurde das Programm DATA EXPLORER benutzt, mit dem sehr einfach zwei- und dreidimensionale Farbgrafiken erstellt werden können. Bei COUPOT handelt sich um das erste derartige Programm, mit dem alle elektrostatischen Größen im Bulk und in Kristalloberflächen berechnet werden können. Weiterhin wurde das Ewald-Juretschke-Verfahren erstmals korrekt zur Berechnung von Epi-Potentialen in beliebigen Oberflächen eingesetzt.

Mit Hilfe dieses Programms wurden eine Reihe von Potentialberechnungen an einigen Strukturtypen binärer und ternärer ionogener Verbindungen durchgeführt. Bei den einfachen Grundstrukturtypen sind die Nullpotentialflächen oftmals mit Periodischen Minimalflächen identisch. In einigen Fällen erkennt man auch die inversen Koordinationspolyeder der Ionen in den Potentialflächen, bei komplizierteren Strukturtypen wird dies zunehmend schwierig, da oftmals einzelne Ecken der Polyeder abgeschnitten sind und in den POPS zu Tunnelverbindungen führen und auch die Koordinationspolyeder in komplizierteren Strukturtypen meist nicht eindeutig definiert werden können.

Die Topologie der Potentialflächen steht in direktem Zusammenhang zu den Bindungskräften zwischen den Ionen. Vorzugsrichtungen im Kristall geben sich

durch Tunnelverbindungen in den POPS zu erkennen. Schichtstrukturen besitzen stets Intersektionsebenen senkrecht zu den schwachen Bindungen.

Zum Vergleich unterschiedlicher Verbindungen des gleichen Strukturtyps sind MAPLE-Wert und Madelung-Faktoren weniger geeignet, da die MAPLE-Werte wegen der Skalierung auf die reale Gittermetrik nicht direkt verglichen werden können und Madelung-Faktoren die Ionenladungen enthalten und nur eine globale Aussage über die elektrostatischen Verhältnisse in Kristallstrukturen erlauben. Die partiellen Madelung-Faktoren und insbesondere die reduzierten Größen sind hierzu besser geeignet, da sie das lokale elektrische Feld am Ort der Ionen beschreiben und unabhängig von den Ladungsverhältnissen sind.

Der Versuch, die Flächengestalt von POPS mit Hilfe der reduzierten partiellen Madelung-Faktoren (PMF^*) an den Atomorten zu erklären, führte in einigen Fällen zum Erfolg. Je größer die PMF^* -Werte sind, desto wahrscheinlicher wird die Ausbildung von Potentialblasen um die Atome, wie am Beispiel des $PbFCl$ - und des $FeOCl$ -Typs gezeigt werden konnte. Neben den PMF^* -Werten spielen aber auch die Abstände gleich geladener Ionen und damit die Kristallstruktur eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Tunnelverbindungen zwischen gleich geladenen Ionen. Die Anisotropie, d.h. die irreguläre Gestalt von Isopotentialräumen, ist also ein Resultat des elektrischen Feldes und damit des PMF^* -Wertes an den einzelnen Atomplätzen. Die Abstände zwischen Ionen gleicher Ladung und damit die Kristallstruktur selbst bestimmen in entscheidendem Maße die Gestalt von Isopotentialflächen. Mit zunehmender Zahl an Freiheitsgraden bei den untersuchten Strukturtypen werden die Verhältnisse sehr kompliziert, da man sich in multinären Parameterräumen bewegt und eine einfache zwei- oder dreidimensionale Auftragung von elektrostatischen Größen oder Achsverhältnissen zu keinen befriedigenden Ergebnissen führt.

Bei den untersuchten Strukturfamilien ($PbFCl$, $FeOCl$, $PbCl_2$, TlI) konnte eine Aufteilung in verschiedene Zweige aufgrund der Flächentopologie erreicht werden. Die unterschiedlichen Flächentypen resultieren in diesen Fällen durch die Variation der Gittermetrik, der Atompositionen und der Ladungsverhältnisse innerhalb der Strukturtypen.

Weiterhin konnte an einigen Beispielen (CaF_2 - YOF, $CaCl_2$ - Rutil) gezeigt werden, daß ähnliche Strukturtypen oftmals zu identischen Flächentopologien führen, so daß POPS zur Erkennung verwandter Strukturtypen dienen können.

Die Zahl der möglichen Formen von Nullpotentialflächen kann nur schwer abgeschätzt werden, da bei jedem Strukturtyp mehrere Flächengestalten auftreten

können, andererseits aber bei eng verwandten Typen oft keine neuen Formen entstehen. Es konnten im Rahmen dieser Untersuchungen keine POPS-Typen mit mehr als drei verschiedenen Labyrinthsystemen gefunden werden. Solche sind auch in der Literatur nicht bekannt [65].

Diese Einfachheit der Flächengestalt prädestinieren Potentialflächen zur Diskussion komplexer Kristallstrukturen, da man so oft neue Einblicke in deren Aufbau erhält. Man betrachtet mit diesem Instrument Kristallstrukturen mit einer neuen "Brille", die die Erkennung struktureller Zusammenhänge in komplexen Strukturen erleichtern kann.

Die Untersuchungen von Potentialen in Kristalloberflächen führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Reichweite der Oberflächeneffekte in der Regel nicht mehr als zwei bis drei Translationsperioden und damit selten mehr als 10-20 Ångström in Richtung des Kristallinneren beträgt, obwohl die Coulomb-Wechselwirkung eigentlich eine Kraft mit sehr großer Reichweite ist.

Mit Hilfe des oberflächenspezifischen Potentialanteils an Atomorten im Bereich von Kristalloberflächen (Epi-Potentiale) ist eine Berechnung des Madelung-Anteils der Oberflächenenergie (MAPSE) möglich, der zur Untersuchung der Stabilität von verschiedenen planaren Kristalloberflächen einer Verbindung eingesetzt werden kann. Je kleiner der MAPSE-Wert ist, desto stabiler sollte die entsprechende Kristalloberfläche sein, falls überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen bestehen. Die Reichweite von Oberflächenpotentialen steht in direktem Zusammenhang mit den MAPSE-Werte, da sie in den untersuchten Fällen mit zunehmendem MAPSE-Wert ansteigt, d.h. der Effekt höherer Oberflächenenergien klingt nach innen langsamer ab als der der niedrigeren.

Elektrostatisch gesehen kann man vier verschiedene Oberflächentypen unterscheiden, zu deren Benennung eine eigene Nomenklatur entwickelt wurde. Neben drei stabilen Oberflächentypen gibt es elektrostatisch instabile polare Kristalloberflächen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche. In diesen Fällen konvergieren die Potentiale nicht, und es resultieren unendlich große MAPSE-Werte. Zur Stabilisierung solcher Oberflächen wurde ein Modell zur Rekonstruktion vorgestellt, bei der dieses Dipolmoment eliminiert wird und man endliche MAPSE-Werte erhält. Weiterhin kann bei stabilen Oberflächen mit mehreren Möglichkeiten der Oberflächenterminierung mit Hilfe der MAPSE-Werte die elektrostatisch günstigere Anordnung abgeschätzt werden.

Das MAPSE-Konzept erscheint gegenüber dem PBC-Konzept von Hartmann besser geeignet zur Diskussion ionogener Verbindungen, da die Festlegung von

PBC-Vektoren in diesen Fällen oftmals schwierig und mit einer gewissen Willkür behaftet ist.

Der Vergleich von Potentialschnitten im Bereich von Kristalloberflächen mit entsprechenden Bulk-Ebenen offenbart nur geringe Veränderungen. Diese Unterschiede werden durch die Epi-Potentiale repräsentiert, die ja die Differenz aus den Oberflächenpotentialen und den Bulk-Potentialen darstellen. Die auftretenden Maxima und Minima in den Epi-Potential-Schnitten befinden sich immer an den Orten von Anionen bzw. Kationen der nächsten oder maximal der übernächsten fehlenden Schicht oberhalb der Kristalloberfläche. Diese Orte der höchsten Energiedifferenz zwischen Bulk und Oberfläche sind die primären Adsorptionsstellen für Ionen.

Die Untersuchung der elektronischen Struktur einiger Verbindungen mit ns^2 -Kationen im PbFCl- und im PbCl₂-Strukturtyp mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF ergab eine stark variierende Exzentrizität des lone-pairs und insbesondere beim PbCl₂-Typ eine sehr verschiedenartige Ausrichtung des nichtbindenden Elektronenpaares. Diese Unterschiede resultieren aus der Art des ns^2 -Kations (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) und auch aus der stark verzerrten und sehr flexiblen Koordinationssphäre des Kations in diesem Strukturtyp.

Die Untersuchung der stereochemischen Aktivität des nichtbindenden Elektronenpaares bei einigen Verbindungen des PbFCl- und des PbCl₂-Strukturtyps führte zu dem Ergebnis, das die Exzentrizität des lone-pairs abhängig ist vom Strukturtyp selbst, von den elektronischen Verhältnissen der einzelnen Ionen und von den Bindungsverhältnissen zwischen den Gitterbausteinen. Im Falle der Bleifluoridhalogenide im PbFCl-Typs konnte gezeigt werden, daß die zunehmende Exzentrizität des lone-pairs am Kation in der Reihe PbFCl, PbFBr, PbFI nicht, wie zu erwarten, zu einer Vergrößerung des c/a -Verhältnisses, sondern aufgrund besonderer struktureller Gegebenheiten mit einer Verkleinerung des Achsverhältnisses gegenüber den entsprechenden Strontiumverbindungen in diesem Strukturtyp einhergeht.

Ein Vergleich entsprechender ELF-Schnitte mit Gitterpotentialberechnungen ergab eine starke Übereinstimmung zwischen der lokalen Potentialverteilung und der ELF im Bereich der Atome. Die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen scheinen die Verteilung der Elektronen in den Kristallstrukturen vorzugeben. Diese Tendenz wird auch bei der neu vorgestellten "Mapping"-Technik deutlich. Hier werden die ELF-Werte auf Äquipotentialflächen abgebildet, und es resultiert eine weitgehend homogene ELF-Verteilung auf den PEPS.