

**Die Berechnung von Gitterpotentialen und Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF) an ausgewählten MX, MX<sub>2</sub> und MXY-Verbindungen und Untersuchungen zur Kristallchemie von gemischten Halogeniden des Zinns SnFX (X = Cl, Br, I)**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von  
**Torsten G. Beyer**  
**Diplom-Chemiker**

Saarbrücken

1996

Tag des Kolloquiums : 5. Juni 1996  
Dekan : Prof. Dr. H. Becker  
Berichterstatter : Prof. Dr. H.P. Beck  
Prof. Dr. H.D. Breuer

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1993 bis August 1995 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.P. Beck.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.P. Beck für die Gelegenheit zur Promotion, die Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit, die Möglichkeit zur Teilnahme an mehreren Workshops und Fachkongressen und nicht zuletzt für die stets wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Bei Herrn Prof. Dr. H.D. Breuer bedanke ich mich für die Zweitberichterstattung. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Robert Haberkorn für seine geduldige Hilfe bei allen Computerproblemen. Herrn Dr. Frank Wagner danke für die Unterstützung in allen Programmierfragen und die Einführung in die quantenmechanischen Rechenverfahren. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. Manfred Schramm für die Durchführung der DTA-Messungen.

Außerdem danke ich allen jetzigen und besonders den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das immer gute Arbeitsklima und die vielen unvergessenen Stunden, die wir zusammen erlebt haben.

Weiterhin danke ich der Universität des Saarlandes für die großzügige Unterstützung beim Druck dieser Arbeit.

”Der Teufel schuf die Festkörperoberflächen !”

Wolfgang Pauli (1900-1958)

## **Inhaltsverzeichnis :**

<b>1 EINLEITUNG</b>	1
<b>2 DIE THEORIE DER GITTERPOTENTIALE</b>	4
<b>2.1 Historischer Überblick</b>	4
<b>2.2 Die Anwendung der Elektrostatik in der Kristallchemie</b>	6
2.2.1 Kristall-Bulk	7
2.2.2 Kristalloberflächen	7
2.2.3 Die Problematik der Ionenladungen	8
<b>2.3 Potentiale im Bulk</b>	11
2.3.1 Begriffsdefinitionen	11
2.3.1.1 Coulomb-Energie und Coulomb-Potential	12
2.3.1.2 Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)	13
2.3.1.3 Madelung-Faktor und partielle Madelung-Faktoren	14
2.3.2 Berechnungsverfahren	17
2.3.2.1 Der Ewald-Algorithmus	17
2.3.2.2 Weitere Verfahren	20
<b>2.4 Potentiale in Kristalloberflächen</b>	21
2.4.1 Begriffsdefinitionen	21
2.4.1.1 Der Madelung-Anteil der Oberflächenenergie (MAPSE)	21
2.4.1.2 Oberflächentypen	23
2.4.1.3 Möglichkeiten der Oberflächenstabilisierung	29
2.4.2 Berechnungsverfahren	30
2.4.2.1 Modifizierter Ewald-Algorithmus	30
2.4.2.2 Der Parry-Heyes-Algorithmus	31
2.4.2.3 Der Ewald-Juretschke-Algorithmus	33
2.4.2.4 Weitere Verfahren	35
2.4.3 Verfahren zur Vorhersage der Kristallmorphologie	35

<b>2.5 Minimalflächen und Potentialflächen</b>	37
2.5.1 Die Bedeutung von Minimalflächen in der Natur	37
2.5.2 Zusammenhänge zwischen Minimalflächen und Potentialflächen	38
2.5.3 Äquipotentialflächen (PEPS und POPS)	39
2.5.3.1 Erzeugung	39
2.5.3.2 Klassifizierung	39
2.5.3.3 Variation der Flächentopologie	41
<b>3 QUANTENMECHANISCHE RECHENVERFAHREN</b>	43
<b>3.1 Bedeutung in der Festkörpersimulation</b>	43
<b>3.2 Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF</b>	44
<b>3.3 Berechnungsverfahren</b>	46
3.3.1 Extended Hückel-Verfahren	46
3.3.2 LMTO-Verfahren	46
3.3.3 Weitere Verfahren	47
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	48
<b>4.1 Gemischte Zinnhalogenide (SnFX, X = Cl, Br, I)</b>	48
4.1.1 Überblick	48
4.1.2 Synthese und Charakterisierung	50
4.1.2.1 SnFCl	51
4.1.2.2 SnFBr	55
4.1.2.3 SnFI	57
<b>5 POTENTIALBERECHNUNGEN AN EINIGEN AUSGEWÄHLTEN STRUKTURTYPEN</b>	59
<b>5.1 Einfache Grundstrukturtypen</b>	59
5.1.1 POPS-Topologie	59
5.1.2 MAPLE-Berechnungen	63
5.1.3 MAPSE-Berechnungen	66
5.1.4 Die Reichweite von Oberflächenpotentialen	68
5.1.5 Die POPS-Topologie in einfachen Oberflächen	71

---

<b>5.2 Der PbFCl-Strukturtyp</b>	73
5.2.1 Kristallstruktur	73
5.2.2 POPS-Topologie	76
5.2.3 MAPLE-Berechnungen	86
5.2.4 MAPSE-Berechnungen	87
5.2.5 Die Reichweite von Oberflächenpotentialen	89
5.2.6 Die POPS-Topologie in einfachen Oberflächen	90
<b>5.3 Der FeOCl-Strukturtyp</b>	91
5.3.1 Kristallstruktur	91
5.3.2 POPS-Topologie	93
5.3.3 MAPLE-Berechnungen	93
<b>5.4 Der Bleichlorid-Strukturtyp</b>	96
5.4.1 Kristallstruktur	96
5.4.2 POPS-Topologie	98
5.4.3 MAPLE-Berechnungen	100
5.4.4 MAPSE-Berechnungen	101
5.4.5 Die Reichweite von Oberflächenpotentialen	103
5.4.6 Die POPS-Topologie in einfachen Oberflächen	104
<b>5.5 Weitere Strukturtypen binärer und ternärer ionogener Verbindungen</b>	105
<b>6 ELF-BERECHNUNGEN AN EINIGEN AUSGEWÄHLTEN STRUKTURTYPEN</b>	113
<b>6.1 Blei- und Zinnhalogenide im Bleichlorid-Typ</b>	113
<b>6.2 Blei- und Wismutverbindungen im PbFCl-Typ</b>	120
<b>6.3 Zusammenhänge zwischen der Topologie von POPS bzw. PEPS und ELF</b>	130
<b>7 ZUSAMMENFASSUNG</b>	134
<b>8 AUSBLICK</b>	138

---

<b>9 ANHANG</b>	140
<b>9.1 Arbeitsmethoden</b>	140
<b>9.2 Computerprogramme</b>	141
9.2.1 Programme zur Potentialberechnung	141
9.2.2 Grafikdarstellung mit dem DATA EXPLORER	155
9.2.3 Die Berechnung von Ionenladungen in ternären Verbindungen	157
<b>9.3 Einheiten und Umrechnungsfaktoren</b>	157
<b>9.4 Fehlerabschätzung und Konvergenzproblematik</b>	160
<b>9.5 Gittertransformationen</b>	164
<b>9.6 Die Fehlerfunktion</b>	168
<b>9.7 Ableitung der Ewald-Formeln</b>	170
<b>9.8 Umformung der Ewald-Juretschke-Formel</b>	173
<b>9.9 Strukturdaten</b>	176
<b>9.10 PMF*-Werte und korrigierte Ionenladungen</b>	185
<b>9.11 d-Werttabellen zu Kapitel 4</b>	190
<b>10 VERZEICHNISSE</b>	193
<b>10.1 Literatur</b>	193
<b>10.2 Abbildungen und Tabellen</b>	207
<b>10.3 Abkürzungen und Variablen</b>	211



# 1 Einleitung

Die zentrale Aufgabe der Kristallchemie ist neben der Aufklärung von Kristallstrukturen die Korrelation zwischen den Strukturen und den daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften. Aus diesem komplexen Gebiet wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Methoden aus dem Bereich der theoretischen Chemie zur Auffindung solcher Zusammenhänge näher untersucht, und zwar Gitterpotentialberechnungen und die Elektronenlokalisierungsfunktion.

Gitterpotentiale, die man auf der Basis eines rein elektrostatischen Strukturmodells gewinnt, werden schon seit langer Zeit erfolgreich zur Diskussion von Madelung-Faktoren und Gitterenergien in Festkörpern eingesetzt. In neuerer Zeit haben sich aber Potentialflächen als besonders geeignet zur Untersuchung der aus der Kristallstruktur resultierenden Eigenschaften erwiesen. Es gibt einige Hinweise darauf, daß Potentialflächen und unter diesen insbesondere die Nullpotentialflächen Bereiche unterschiedlicher Wechselwirkungen in Kristallstrukturen voneinander separieren und auch die elektronische Struktur im Festkörper von Gitterpotentialen beeinflusst wird. Weiterhin sind Nullpotentialflächen den schwer zugänglichen Periodischen Minimalflächen oftmals sehr ähnlich, die für Mathematiker sehr interessant sind.

Aus diesem weiten Betätigungsfeld wurden Gitterpotentiale und Potentialflächen an einigen ausgewählten einfachen Grundstrukturtypen ( $AB$ ,  $AB_2$ ) und auch einigen Strukturtypen ternärer ionogener Verbindungen (z.B.  $PbFCl$ ,  $FeOCl$ ,  $PbCl_2$ ) untersucht. Dabei interessierten vor allem die möglichen Topologien von Potentialflächen innerhalb eines Strukturtyps in Abhängigkeit von den vorhandenen freien Parametern. Diese Untersuchungen sollten mit dem Ziel durchgeführt werden, gegebenenfalls eine Einteilung der Verbindungen in verschiedene Strukturfamilien aufgrund der Flächengestalt zu erreichen. Darüber hinaus wurden die Potentialflächen verschiedener verwandter Strukturtypen miteinander verglichen und auch die Frage beleuchtet, ob Potentialflächen zur Erkennung ähnlicher Strukturtypen benutzt werden können. Daneben wurde der Versuch unternommen, die Flächengestalt anhand verschiedener elektrostatischer oder geometrischer Faktoren zu erklären und vorherzusagen.

Für diese Untersuchungen war es erforderlich, ein Computerprogramm zur Berechnung von Gitterpotentialen in beliebigen Kristallstrukturen zu erstellen und daraus beliebige Äquipotentialflächen zu interpolieren.

Neben denen im Kristall-Bulk wurden auch Untersuchungen im Bereich von Kristalloberflächen durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß zur Berechnung von Potentialen in Oberflächen besondere Algorithmen benutzt werden müssen und nur in wenigen Grenzfällen die Formeln zur Berechnung von Bulk-Potentialen in einer modifizierten Form verwendet werden können. Daher war es erforderlich, das Programm zur Berechnung von Bulk-Potentialen um zwei Verfahren zur Berechnung von Potentialen in Kristalloberflächen zu erweitern. Mit dem ersten Verfahren ist eine Berechnung von Oberflächenpotentialen und mit dem zweiten eine direkte Berechnung des oberflächenspezifischen Potentialanteils möglich. Weitere wichtige Probleme im Bereich der Oberflächenuntersuchungen sind die Lösung der Konvergenzproblematik der Reihen zur Potentialberechnung und die nötige Transformation der Strukturen für die Berechnungen.

Mit Hilfe des oberflächenspezifischen Potentialanteils läßt sich der Coulomb-Anteil der Oberflächenenergie berechnen, der zur Diskussion der Stabilität verschiedener möglicher Oberflächen bei einem Strukturtyp benutzt werden kann. Solche Oberflächenuntersuchungen wurden für einige der behandelten Strukturtypen (NaCl, CaF<sub>2</sub>, PbFCl, PbCl<sub>2</sub>) durchgeführt und die Ergebnisse mit anderen Verfahren oder der realen Kristallmorphologie verglichen. Außerdem wurde die Reichweite von Oberflächenpotentialen an einigen Strukturtypen (NaCl, PbFCl, PbCl<sub>2</sub>) untersucht und auch eine Klassifizierung von Kristalloberflächen nach elektrostatischen Gesichtspunkten durchgeführt. Der Einfluß der Ionenladungen auf die Topologie von Potentialflächen wurde am Beispiel des PbFCl-Strukturtyps untersucht. Dazu wurden ein spezielles Verfahren zur Berechnung von Ionenladungen unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten der einzelnen Atome entwickelt.

Abschließend wurde in diesem Zusammenhang die Topologie von Potentialflächen im Bulk mit der entsprechender Kristalloberflächen verglichen, um gegebenenfalls aus der Differenz zwischen Bulk- und Oberflächenpotentialen Triebkräfte für Rekonstruktionen abzuleiten.

Diesem weiten Bereich der Gitterpotentiale wurden quantenmechanische Berechnungen zur Untersuchung der Elektronendichte und der Elektronenlokalisierung gegenübergestellt. Die Elektronenlokalisierungsfunktion wurde für einige Verbindungen in den untersuchten Strukturtypen, die ein Kation mit  $ns^2$ -Konfiguration (Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) enthalten, genauer untersucht und die daraus resultierenden Konsequenzen für die Gittermetrik und die Atomlagen beleuchtet.

Die Diskussion von Verbindungen mit  $ns^2$ -Kationen wurde ergänzt durch eigene Untersuchungen zur Existenz, zur Synthese und zu den Kristallstrukturen von gemischten Zinn(II)-fluoridhalogeniden ( $\text{SnFX}$ ,  $X = \text{Cl, Br, I}$ ), da auf diesem Gebiet einige Widersprüche in der Literatur bestehen.

Abschließend erschien eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse von Potentialberechnungen mit den Untersuchungen zur Elektronenlokalisierung interessant, da es sich hier um zwei vollkommen verschiedene Modelle zur Diskussion von Kristallstrukturen handelt. Dabei sollte vor allem die Frage untersucht werden, ob es Zusammenhänge zwischen beiden Modellen gibt, d.h. ob bzw. wie die Elektronenverteilung in Festkörpern vom Madelung-Feld beeinflusst wird.

Die Arbeit gliedert sich in 10 Kapitel. Im theoretischen Teil werden die Gitterpotentiale im Bulk und in Kristalloberflächen behandelt und die verschiedenen elektrostatischen Größen definiert. Daneben wird hier die Theorie der Potentialflächen behandelt und auch der Bogen zu den Minimalflächen gespannt (Kap. 2). Danach folgt eine kurze Einführung in die in dieser Arbeit benutzten quantenmechanischen Rechenverfahren zur Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (Kap. 3). Im praktischen Teil (Kap. 4) schließen sich Untersuchungen zu den Kristallstrukturen ternärer Zinn(II)-fluoridhalogenide ( $\text{SnFCl}$ ,  $\text{SnFBr}$ ,  $\text{SnFI}$ ) an. In Kap. 5 werden Potentialberechnungen im Bulk und im Bereich von Kristalloberflächen an einigen Strukturtypen behandelt. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen an einigen Verbindungen des  $\text{PbFCl}$ - und des  $\text{PbCl}_2$ -Strukturtyps und ein Vergleich zwischen den ELF- und den Potentialberechnungen befinden sich in Kap. 6. Nach der Zusammenfassung der Ergebnisse (Kap. 7) und einem Ausblick (Kap. 8), folgt im Anhang (Kap. 9) eine Beschreibung der in dieser Arbeit erstellten Computerprogramme, eine Zusammenfassung der Strukturdaten der untersuchten Verbindungen, die Ableitung einiger wichtiger Formeln zur Potentialberechnung und eine Fehlerbetrachtung. Das letzte Kapitel (Kap. 10) enthält ein Verzeichnis der verwendeten Literatur und Computerprogramme, ein Abbildungs-, ein Tabellenverzeichnis sowie eine Liste der verwendeten Abkürzungen.