

2 Die Theorie der Gitterpotentiale

2.1 Historischer Überblick

Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Gitterpotentialberechnungen wurden um das Jahr 1920 herum von Madelung und Ewald veröffentlicht. Madelung [1] berechnete 1918 als erster mit einer erstaunlichen Genauigkeit die Coulomb-Energie für ein aus Punktladungen aufgebautes Gitter vom NaCl-Typ. Er erkannte die Problematik der sehr schlechten Konvergenz von Potentialsummen und leitete daher verschiedene Formeln zur Berechnung der Coulomb-Energie für beliebige Gittertypen binärer Verbindungen ab, die durch eine geschickte Summationsreihenfolge schnell konvergierten. Er berechnete auch erstmals den später nach ihm benannten Madelung-Faktor von Kochsalz. Das Verfahren hatte allerdings den entscheidenden Nachteil, daß praktisch für jeden Strukturtyp neue Formeln abgeleitet werden mußten. Im Jahr 1921 veröffentlichte Ewald [2] jedoch eine geniale Summationstechnik, die teilweise im direkten und teilweise im reziproken Raum erfolgte und schon nach sehr wenigen Summationstermen gut konvergierte. Dieses Verfahren hatte den großen Vorteil, daß es bei Kenntnis der Strukturdaten ganz allgemein einsetzbar ist. Obwohl es im Verlaufe dieses Jahrhunderts zahlreiche Versuche [12] gegeben hat, schnellere und einfachere Algorithmen zu entwickeln, ist das Ewald-Verfahren bis heute die Standardtechnik für Gittersummationen im Bulk geblieben.

Auf dem Gebiet der Oberflächenpotentiale begann die Entwicklung geeigneter Berechnungsverfahren erst in der fünfziger Jahren. Wiederum war es Ewald, der zusammen mit Juretschke im Jahre 1953 eine in der Literatur wenig beachtete Arbeit zur Berechnung des oberflächenspezifischen Potentialanteils für beliebige Kristallgitter veröffentlichte [19], mit dessen Hilfe der Madelung-Anteil der Oberflächenenergie berechnet werden kann. Einen anderen Weg verfolgten Hartmann [22] und später Parry [27] und Heyes [28], die Algorithmen zur direkten Berechnung von Oberflächenpotentialen, d.h. Bulk-Potential plus oberflächenspezifischer Potentialanteil, entwickelten. Hier haben sich die von Parry und Heyes entwickelten Formeln durchgesetzt, da sie sich besser in einem Computerprogramm umsetzen lassen. Angewendet wurden Oberflächenpotentialberechnungen bisher zum Beispiel zur Abschätzung der Peaklagen in ESCA-Spektren [35].

Größere Bedeutung in der Kristallchemie erlangten Gitterpotentiale durch die grundlegenden Arbeiten von Hoppe [6] über Madelung-Faktoren und Madelung-Energien ab Mitte der sechziger Jahre. Er führte zahlreiche Abschätzungen von Bindungsenergien mit Hilfe der Madelung-Energie durch und konnte damit bei polymorphen Strukturen stets die thermodynamisch stabilste vorhersagen. Außerdem fand er viele Beziehungen zwischen Madelung-Faktoren einfacher Strukturtypen und führte partielle Madelung-Faktoren zur Diskussion des lokalen elektrischen Feldes am Atomort ein.

Daneben spielen elektrostatische Potentiale eine Rolle an der Oberfläche von Makromolekülen bei der Reizleitung am synaptischen Spalt [74] und bei der elektrostatischen Potentialkorrektur von Ionisierungsenergien beim Extended Hückel-Verfahren [80].

Von Schnering und Nesper [61] brachten einen ganz neuen Aspekt bei der Beschäftigung mit Gitterpotentialen ins Spiel, als sie feststellten, daß sogenannte Äquipotentialflächen, und unter diesen besonders die Nullpotentialflächen, die sie aus Potentialberechnungen an hypothetischen und auch realen Kristallgittern gewannen, den schwer zugänglichen Periodischen Minimalflächen, die für Mathematiker sehr interessant sind, topologisch sehr ähnlich sind. Sie konnten an verschiedenen Beispielen zeigen, daß offenbar Beziehungen zwischen der Flächengestalt solcher Potentialflächen und physikalischen und chemischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen wie zum Beispiel der Diffusion im Festkörper, der Ionenleitung [57] oder der Elektronendichteverteilung bestehen. Auch über die Raumteilung in Kristallstrukturen konnten neue Erkenntnisse gewonnen werden, da Potentialflächen quasi als innere Oberflächen von Kristallstrukturen betrachtet werden können. Die Verfolgung der Änderungen in der Flächengestalt während einer Phasentransformation kann zum Verständnis deren Triebkräfte beitragen [68].

Die Fülle der Fragen, die durch diese Entdeckungen hinsichtlich der Bedeutung von Potentialflächen in der Kristallchemie aufgeworfen wurden, sind heute bei weitem noch nicht beantwortet.

2.2 Die Anwendung der Elektrostatik in der Kristallchemie

Die Anwendung der Elektrostatik in der Kristallchemie erweist sich vor allem für ionische Systeme als sehr nützliches Instrument. In diesem Modell werden die Ionen als Punktladungen aufgefaßt, zwischen denen reine Coulomb-Wechselwirkungen bestehen. Man nimmt also für jedes Ion ein radialsymmetrisches elektrisches Feld an, d.h. alle Bindungen werden als völlig ungerichtet betrachtet. Diese Vereinfachung ist für Ionenkristalle gerechtfertigt, da die anderen Energiebeiträge (Abstoßungsenergie, Dipol- und Van der Waals-Wechselwirkung) in diesen Fällen normalerweise weniger als 10 Prozent der Gesamtenergie ausmachen. Bei vergleichenden Betrachtungen von chemisch ähnlichen Verbindungen kann man auch davon ausgehen, daß in diesen Fällen die anderen Energiebeiträge nahezu konstant sind, so daß die Coulomb-Energie in der Regel die für die Gitterenergie entscheidende Energiebeitrag ist [13].

Das Punktladungsmodell kann aber auch bedingt auf kovalente Systeme angewendet werden, da auch hier aufgrund unterschiedlicher Bindungspolaritäten partielle Ionenladungen gemäß dem Bindungsmodell von Pauling [144] eingeführt werden können. Die Kovalenz äußert sich bei rein elektrostatischer Betrachtungsweise auch in veränderten Teilchenradien und damit in unterschiedlichen Bindungslängen gegenüber einer eher ionischen Bindung, diese Abstände gehen aber direkt in die Potentialberechnungen ein.

Bei der Festlegung von Ionenladungen muß stets die elektrostatische Neutralität der Elementarzelle mit N Ionen der Ladung q gemäß Gleichung (2-1) gewährleistet sein, da die benutzten Algorithmen zur Potentialberechnung sonst nicht anwendbar sind. Die Problematik der Wahl geeigneter Ionenladungen und eine Möglichkeit zu ihrer Berechnung für ternäre Verbindungen wird in Kap. 2.2.3 genauer behandelt.

$$\sum_{i=1}^N q_i = 0 \quad (2-1)$$

2.2.1 Kristall-Bulk

Alle Gitterpotentialberechnungen im Bulk gehen von einer dreidimensional unendlich periodischen idealen Kristallstruktur aus, deren Gitter aus Punktladungen aufgebaut wird. Als Input werden die Koordinaten aller Ladungsaufpunkte in der Elementarzelle und deren Ladungen benötigt, die sowohl ganzzahlig als auch gebrochen sein können, insgesamt muß aber eine elektrostatisch neutrale Zelle entstehen. Defekte und Korngrenzeneffekte können bei diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Es ist daher im Prinzip nur auf Einkristalle anwendbar.

2.2.2 Kristalloberflächen

Bei der Anwendung von Potentialberechnungen auf Kristalloberflächen sind noch einige zusätzliche Annahmen hinsichtlich der Art der Grenzfläche sowie der Oberflächengeometrie und -struktur nötig.

Die Berechnungen in dieser Arbeit beschränken sich stets auf die Grenzfläche Kristall - Vakuum, da die Verhältnisse in allen anderen Fällen sehr kompliziert werden und erweiterte Modellvorstellungen für die Wechselwirkungen zwischen Grenzfläche und Umgebung nötig sind. Diese Randbedingung gilt am ehesten für Kristalle, die durch Sublimation, CVD-Verfahren oder chemische Transportreaktionen hergestellt werden [41].

Darüber hinaus werden nur planare Oberflächen betrachtet, die mit Miller'schen Indizes beschreibbar sind. Andere Oberflächengeometrien, die normalerweise nur bei besonderen Präparationsbedingungen auftreten, sind nur sehr schwer durch Potentialsummen zu simulieren, da der Kristall bei der Simulation immer durch Aneinanderreihung von Elementarzellen in allen Raumrichtungen aufgebaut wird.

Weiterhin wird die Kristallstruktur in der Oberfläche mit der Bulk-Struktur gleichgesetzt. In der Realität treten jedoch immer noch Relaxationen oberflächen-

naher Schichten und teilweise auch Rekonstruktionen auf. Als Relaxation bezeichnet man die Verschiebung oberflächennaher Netzebenen senkrecht zur Kristalloberfläche. Diese Verschiebungen liegen normalerweise im Pikometer-Bereich [30] und sind mit experimentellen Mitteln nur relativ schwer zu erfassen. Solche Effekte werden deshalb hier nicht berücksichtigt, sie tragen aber in der Realität zu einer Verminderung der Oberflächenenergie bei. Als Rekonstruktion bezeichnet man die Ausbildung anderer Strukturen in Kristalloberflächen. Dabei entstehen meist Überstrukturen mit größeren Gitterkonstanten, die durch Verschiebung und/oder Herausnehmen von Ionen in oberflächennahen Schichten entstehen. Solche Effekte sind ebenfalls nur schwer in Simulationen einzu-beziehen, da in der Regel die Art der Rekonstruktion, die "Dicke" dieser Oberflächenschicht und auch der Übergang zwischen Oberflächen- und Bulk-Struktur (kontinuierlich oder diskontinuierlich) nicht bekannt sind und auch die experimentelle Bestimmung heute noch relativ schwierig ist. In dieser Arbeit wird daher nur ein einfaches Modell für die elektrostatische Stabilisierung von polaren Oberflächen durch die Ausbildung von Defekten in der Oberfläche und Vernachlässigung von Relaxationen vorgestellt und an einigen Beispielen diskutiert.

2.2.3 Die Problematik der Ionenladungen

Die Wahl geeigneter Ionenladungen ist ein wichtiger Punkt, da dadurch sowohl die Coulomb-Energien als auch die Topologie von Potentialflächen beeinflusst werden.

Bei einfachen binären Verbindungen ist die Festlegung wegen der Elektro-neutralitätsbedingung relativ unproblematisch, die Ladungen von Kationen und Anionen unterscheiden sich nur im Vorzeichen. In diesen Fällen sind die Ionenladungen nur Multiplikatoren für die Gitterpotentiale und haben daher keine Auswirkungen auf die Flächengestalt der Nullpotentialflächen.

Darüber hinaus können auch bei binären Verbindungen, in denen mehrere Kationen oder Anionen auf unterschiedlichen kristallographischen Punktlagen liegen und damit eine unterschiedliche Koordinationssphäre besitzen, für jede

Punktlage individuelle Ladungen unter Einhaltung des Elektroneutralitätsprinzips vergeben werden. In diesen Fällen und insbesondere bei ternären und multinären Verbindungen ist allerdings die Wahl der Ladungsverhältnisse oft mit einer gewissen Willkür behaftet.

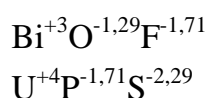
Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Wege zur Festlegung von Ionenladungen ternärer Verbindungen verfolgt. Zum einen kann man oft mit Hilfe der formalen Oxidationszahlen zum Ziel kommen. So erhält man zum Beispiel für Wismutoxidfluorid durch die Wahl $\text{Bi}^{3+}\text{O}^{2-}\text{F}^-$ eine vernünftige Ladungsverteilung. Schwieriger wird dies allerdings bei Verbindungen mit kovalentem Bindungsanteil wie zum Beispiel UPS. Für die Ableitung der Ladungsverhältnisse in ternären Verbindungen MXY mit zwei verschiedenen Anionsorten wurden zwei eigene Modelle unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten der einzelnen Atome entworfen :

1) Die Ladung des Kations wird mit seiner formalen Oxidationszahl gleichgesetzt. Die Ladungen der Anionen ergeben sich dann unter Berücksichtigung der Beträge der Elektronegativitätsdifferenzen $\Delta\text{EN}_{\text{M-X}}$ bzw. $\Delta\text{EN}_{\text{M-Y}}$ zwischen dem Kation M und den Anionen X bzw. Y :

$$q'_X = - q_M \cdot \frac{\Delta\text{EN}_{\text{M-X}}}{\Delta\text{EN}_{\text{M-X}} + \Delta\text{EN}_{\text{M-Y}}} \quad (2-2)$$

$$q'_Y = - q'_X - q_M \quad (2-3)$$

Zur Berechnung der Ladungen wird die Elektronegativitätsskala von Allred und Rochow [142] benutzt, die die Elektronegativität als die elektrostatische Kraft definiert haben, welche durch den Kern auf die Valenzelektronen ausgeübt wird. Für die oben erwähnten Beispielverbindungen ergibt sich mit den formalen Oxidationszahlen +3 für Wismut und +4 für Uran die folgenden Ladungsverteilung :



Das elektronegravere Atom erhält also in diesem Fall die betragsmäßig größere Ladung und ist damit das elektrostatisch gesehen "härtere" Ion. Dieses Modell

hat allerdings den Nachteil, daß die formalen Oxidationszahlen nicht berücksichtigt werden und so zum Beispiel das Fluoridion im BiOF eine negativere Ionenladung als das Oxidion erhält.

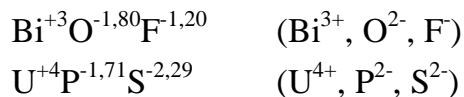
Um dieses Problem zu beheben, wurden ein zweites, verbessertes Modell entwickelt :

2) Berücksichtigt man zur Berechnung der Ladungen auch die formalen Oxidationszahlen (q_M , q_X , q_Y) der einzelnen Ionen, so kommt man zu folgenden Formeln :

$$q_X^* = - q_M \cdot \frac{q_X \cdot \Delta EN_{M-X}}{q_X \cdot \Delta EN_{M-X} + q_Y \cdot \Delta EN_{M-Y}} \quad (2-4)$$

$$q_Y^* = - q_X^* - q_M \quad (2-5)$$

Mit diesem Modell erhält man für die Beispielverbindungen folgende Ladungen (formale Oxidationszahlen in Klammern) :



In dieser Arbeit wird ausschließlich dieses Modell benutzt, da es näher an den Vorstellungen über die Bindungsverhältnissen liegt, weil sich für "harte" Ionen, die von stark elektronegativen Atomen gebildet werden, eine betragsmäßige Erhöhung und für "weiche" Ionen eine Verminderung der idealen Ionenladung unter Berücksichtigung der formalen Oxidationszahlen ergibt. Bei UPS ergeben sich die gleichen Ladungen wie in Modell 1, da die Anionen hier die gleiche Ladung besitzen.

Mit Hilfe des FORTRAN-Programms EN (vgl. Kap. 9.4.3) können nach Eingabe der formalen Oxidationszahlen und der Elektronegativitäten Ionenladungen sowohl nach Modell 1 als auch nach Modell 2 berechnet werden. In Kap. 5.2.2 und 5.3.2 wird die Veränderung der Topologie von Potentialflächen bei Variation der Ionenladungen mit dem hier beschriebenen Verfahren untersucht.

2.3 Potentiale im Bulk

2.3.1 Begriffsdefinitionen

Bei der Behandlung von Gitterpotentialen muß man grundsätzlich zwischen dem Potential am Ort eines Atoms, auch Allo-Potential oder erregendes Potential genannt, und dem Potential auf einem Zwischengitterplatz, das man auch als Meso-Potential bezeichnet, unterscheiden [2].

Während bei der Berechnung von Allo-Potentialen der Beitrag des Atoms, an dessen Ort das Potential berechnet wird, weggelassen wird, da dieser Term unendlich groß wird, werden bei der Berechnung von Meso-Potentialen alle Atombeiträge erfaßt. Dies hat zur Folge, daß die Meso-Potentiale auf Kationplätzen gegen $+\infty$ und auf Anionplätzen gegen $-\infty$ konvergieren und somit an den Atomorten nicht definiert sind. Dagegen besitzen die Allo-Potentiale stets diskrete Werte, und zwar sind sie auf Kationplätzen immer negativ und auf Anionplätzen immer positiv. Dieser grundsätzliche Unterschied wird noch einmal in Abb. 2.1 verdeutlicht.

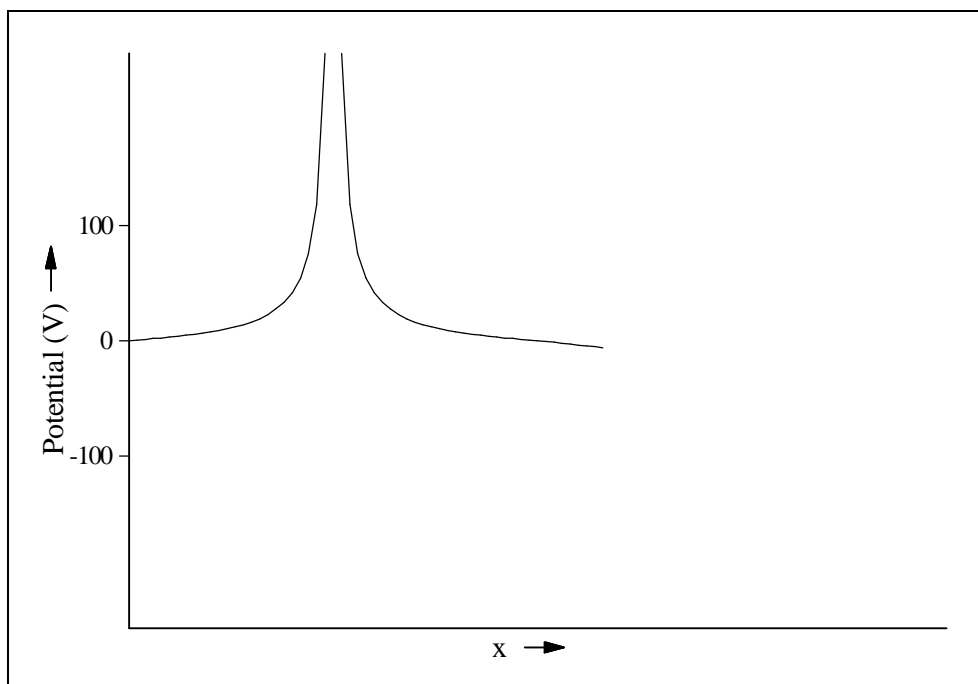


Abb. 2.1 : Unterschied zwischen Allo-Potential (*) und Meso-Potential (durchgezogene Linie)

Die Allo-Potentiale beschreiben also das durch die Wechselwirkung aller Ionen mit dem zu berechnenden Ion an seinem Ort resultierende elektrische Feld. Sie werden zur Berechnung von Madelung-Faktoren und -Energien benutzt, während die Meso-Potentiale zur Erzeugung von Potentialflächen dienen.

2.3.1.1 Coulomb-Energie und Coulomb-Potential

Die folgenden Formeln beziehen sich, wenn nichts anderes erwähnt wird, auf das CGS-Einheitensystem, das sich zur Behandlung der Elektrostatik anbietet, da die Formeln wegen des Wegfalls der Proportionalitätsfaktoren des SI-Einheitensystems einfacher werden. Die Potentiale und Energien können allerdings leicht zwischen den beiden Systemen umgerechnet werden. Die erforderlichen Umrechnungsfaktoren werden im Anhang 9.3 abgeleitet.

Das elektrostatische (Allo-)Potential $\varphi(\vec{r}_i)$ am Orte eines Atoms i ist numerisch gleich der Arbeit, die notwendig ist, um eine positive Einheitsladung vom Ort \vec{r}_i ins Unendliche zu bringen. Für ein Ionenpaar aus den Ionen i und j mit den Ladungen q_i und q_j und einem Abstand r_{ij} ergibt sich die Coulomb-Kraft

$$F = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}^2} \quad (2-6)$$

das Allo-Potential am Ort des Atoms i

$$\varphi(\vec{r}_i) = \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2-7)$$

und die Coulomb-Energie zwischen den Ionen

$$E_C = \int_r^\infty F dr = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} = q_i \cdot \varphi(\vec{r}_i) = q_j \cdot \varphi(\vec{r}_j) \quad (2-8)$$

Die Coulomb-Energie ist also der Energiebeitrag, der frei wird, wenn punktförmige Ladungen aus unendlicher Entfernung zu einem Ionenpaar zusammen-

treten. In der Literatur werden die Energiewerte oft mit einem negativen Vorzeichen versehen, da die Coulomb-Energie ja bei der Bildung von Ionenpaaren bzw. Kristallgittern frei wird. In dieser Arbeit werden jeweils nur die Beträge der Energien angegeben, die dann der Dissoziationsenergie entsprechen.

2.3.1.2 Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)

Beim Übergang von einem Ionenpaar zu einem dreidimensional unendlich periodischen Kristallgitter müssen die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen allen Punktladungen in die Berechnung mit einbezogen werden und man erhält dann den Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE = Madelung Part of Lattice Energy) [10] :

Diese Formel gilt nun sowohl für die Berechnung von Meso- als auch von Allo-Potentialen.

Die Coulomb-Energie MAPLE, die üblicherweise auf eine Formeleinheit bezogen wird, kann man dann durch Summation über alle Ionen in der Elementarzelle schreiben als

$$E_C = \frac{1}{2\kappa} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\vec{x}_s) \quad (2-11)$$

mit

κ : Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Durch die Ausführung dieser Summation kann man dann bei Kenntnis der Allo-Potentialwerte aller Atome in der Elementarzelle MAPLE berechnen. Unter Berücksichtigung der Proportionalitätsfaktoren (Anhang 9.3) ergibt sich MAPLE in der Einheit KJmol^{-1} (Potentiale in der Einheit \AA^{-1}) :

$$E_C = \frac{1389,34}{2\kappa} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\vec{x}_s) \quad (2-12)$$

2.3.1.3 Madelung-Faktor und partielle Madelung-Faktoren

Man kann unter Einführung einer Referenzlänge R im Kristallgitter den folgenden dimensionslosen Faktor definieren, der zu Ehren von Ernst Madelung auch als Madelung-Faktor bezeichnet wird :

$$MF_R = -\frac{R}{2\kappa} \cdot \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\vec{x}_s) \quad (2-13)$$

Mit Hilfe dieses Madelung-Faktors läßt sich MAPLE folgendermaßen schreiben :

$$E_C = -\frac{1}{R} \cdot MF_R \quad (2-14)$$

Durch Einsetzen der Proportionalitätsfaktoren erhält man MAPLE dann in der SI-Einheit KJmol^{-1} (R in Ångström)

$$E_C = -1389,34 \cdot \frac{MF_R}{R} \quad (2-15)$$

Vergleicht man die Gleichungen (2-8) und (2-14) für die Coulomb-Energie, so erkennt man die Bedeutung des Madelung-Faktors für den Fall $q_i=+1$ und $q_j=-1$. Er gibt den Multiplikator zwischen der Energie bei der Bildung eines Ionenpaares und der Bildung eines Kristallgitters der entsprechenden binären Verbindung an unter der Annahme, daß der Abstand $R=r_{ij}$ ist. In der Realität ist dieser Abstand im Ionenpaar r_{ij} größer als im Kristallgitter, so daß der Energiegewinn der Kristallstruktur gegenüber dem Ionenpaar nicht ganz dem Madelung-Faktor entspricht, der immer größer als 1 ist. Durch die Multiplikation mit einer Referenzlänge R der Kristallstruktur entsteht eine dimensionslose Größe, die nun unabhängig von den Gitterabmessungen für einen bestimmten Strukturtyp stets eine Konstante ergibt (z.B. $MF_R(\text{NaCl})=1,74756$, $MF_R(\text{CsCl})=1,76267$). Es ist direkt einsichtig, daß eine Angabe von Madelung-Faktoren ohne Spezifikation des Referenzabstandes wertlos ist. In der Literatur fehlt diese Angabe leider des öfteren. Übliche Referenzlängen sind entweder Gitterkonstanten oder der kürzeste Atomabstand in der Struktur. In dieser Arbeit wird ausschließlich auf den kürzesten Atomabstand normiert.

Mit Hilfe der folgenden Formel ist eine Umrechnung des Madelung-Faktors auf einen anderen Referenzabstand X möglich :

$$MF_X = \frac{X}{R} MF_R \quad (2-16)$$

Ein weiteres Problem ist die Einbeziehung der Ionenladung q_i und q_j in den Madelung-Faktor. Hier gibt es teilweise eine gewisse Verwirrung in der Literatur, da die Ionenladungen einmal mit einbezogen werden und an anderen Stellen nicht [8]. In dieser Arbeit werden die Ladungen immer in den Madelung-Faktor mit einbezogen, andernfalls sollte man besser von reduzierten Madelung-Faktoren (MF^*

besetzten kristallographisch verschiedenen Punktlagen i mit der Zähligkeit p_i geschrieben werden :

$$MF_R = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^M p_i \cdot PMF_R(i) \quad (2-17)$$

Die einzelnen PMFs werden folgendermaßen berechnet :

$$PMF_R(i) = -\frac{R}{2} \cdot q_i \cdot \varphi(\vec{x}_i) \quad (2-18)$$

Während der Madelung-Faktor nur eine summarische Aussage über die energetischen Verhältnisse eines Strukturtyps macht, geben die partiellen Madelung-Faktoren eine individuelle Auskunft über die potentielle Energie am Ort der einzelnen Ionen. Für den Fluorit-Typ, der Calcium auf einer vierzähligen, sowie Fluor auf einer achtzähligen Lage enthält, ergibt sich beispielsweise :

$$\begin{aligned} MF(\text{CaF}_2) &= PMF(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot PMF(\text{F}^-) \\ 5,0388 &= 3,2762 + 2 \cdot 0,8813 \end{aligned}$$

Zusätzlich können noch reduzierte partielle Madelung-Faktoren PMF_R^* definiert werden, mit deren Hilfe Verbindungen des gleichen Strukturtyps unabhängig von den Ionenladungen miteinander verglichen werden können :

$$PMF_R^*(i) = \frac{PMF_R(i)}{q_i^2} \quad (2-19)$$

Mit Hilfe der PMF^* -Werte läßt sich dann auch ein reduzierter Madelung-Faktor MF_R^* definieren :

$$MF_R^* = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^M p_i \cdot PMF_R^*(i) \quad (2-20)$$

Dieser reduzierte Madelung-Faktor stellt für binäre Verbindungen unabhängig von den Ladungen den Multiplikator zwischen der Energie eines Ionenpaares und der entsprechenden binären Verbindung dar, während der Madelung-Faktor diesen Multiplikator nur bei der Ladungsverteilung $q_+ = +1$ und $q_- = -1$ wiedergibt.

Obwohl dieser direkte Bezug zwischen Ionenpaar und Kristallstruktur nur für AB-Strukturen gilt, können Madelung-Faktoren und Energien mit den beschriebenen Formeln auch für ternäre und multinäre Verbindungen berechnet und diskutiert werden.

2.3.2 Berechnungsverfahren

Zur Berechnung von Gitterpotentialen sind wegen der sehr schlechten Konvergenz der Reihen spezielle Verfahren entwickelt worden, die im Prinzip alle auf den Algorithmus von Ewald [2], der von Bertaut [5] mit den in der Kristallographie heute üblichen Größen formuliert wurde, zurückgehen. Eine einfache Summation mit Hilfe des Coulomb-Gesetzes ist extrem zeitaufwendig, wie das folgende Zahlenbeispiel zeigen soll :

Um MAPLE mit einer Genauigkeit von $0,1 \text{ KJmol}^{-1}$ zu berechnen, müssen zumindest alle Terme, die größer als $0,01 \text{ KJmol}^{-1}$ sind, in die Summation einbezogen werden. Daraus resultiert ein Abstand von 140000 \AA vom Koordinatenursprung, bis zu dem die Summation durchgeführt werden muß. Bei einer üblichen Dichte von ca. $10^{22} \text{ Atome/cm}^3$ müßten also die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen 10^{14} Atome berücksichtigt werden! Daran erkennt man sehr leicht, daß solche Berechnung wegen des großen Zeitbedarf und zu erwartender Rundungsfehler mit einer befriedigenden Genauigkeit praktisch nicht durchführbar sind, und man auf spezielle Verfahren angewiesen ist.

2.3.2.1 Der Ewald-Algorithmus

Der zentrale Punkt des Ewald-Algorithmus ist die Aufspaltung der Coulomb-Summe in zwei Teilsummen, von denen eine im direkten und eine im reziproken Raum durchgeführt wird. Es handelt sich um einen von zahlreichen Fällen von Kristallgitterrechnungen, in denen der Gebrauch von zwei zueinander reziproken

Systemen von Achsvektoren ungeheure Vereinfachungen für die Beschreibung und Auffassung der Formeln herbeiführt. Die Anzahl der Terme beider Summen wird über einen Gewichtungsfaktor K , von Ewald auch als Trennstelle bezeichnet, gesteuert. Im Anhang 9.7 wird eine kurze Ableitung der Formeln angegeben, die im einzelnen lauten :

$$\varphi_{\text{Bulk}}(\vec{x}) = \varphi_1(\vec{x}) + \varphi_2(\vec{x}) + \varphi_3 \quad (2-21)$$

$$\varphi_1(\vec{x}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{+\infty} \cdot \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{d^{*2}} \cdot e^{2\pi i \cdot [\vec{d}^* \cdot (\vec{x} - \vec{x}_s)]} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{K}\right)^2} \quad (2-22)$$

$$\varphi_2(\vec{x}) = \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{+\infty} \cdot \sum_{s=1}^N q_s \cdot \frac{\text{erfc}(K \cdot r)}{r} \quad (2-23)$$

$$\varphi_3 = -\frac{2K \cdot q_s}{\sqrt{\pi}} \quad \text{für Allo-Potentialberechnungen} \quad (2-24)$$

$$\varphi_3 = 0 \quad \text{für Meso-Potentialberechnungen} \quad (2-25)$$

mit

- N : Anzahl der Atome in der Elementarzelle
- V : Volumen der Elementarzelle
- K : Trennstelle
- l_1, l_2, l_3 : Laufindizes
- a, b, c : Gitterkonstanten
- a^*, b^*, c^* : reziproke Gitterkonstanten
- $\vec{d} = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c}$: Gittervektor im direkten Raum
- $\vec{d}^* = l_1 \vec{a}^* + l_2 \vec{b}^* + l_3 \vec{c}^*$: reziproker Gittervektor
- $\vec{x} = (x, y, z)$: Ortsvektor eines beliebigen Punktes im Kristallraum
- $\vec{x}_s = (x_s, y_s, z_s)$: Ortsvektor des Atoms s in der Elementarzelle
- $\vec{r} = \vec{x}_s - \vec{x} + \vec{d}$: Abstandsvektor im direkten Raum
- $\text{erfc}(x)$: komplementäre Fehler-Funktion (vgl. Anhang 9.6)

Die Summe φ_1 wird im reziproken, die Summe φ_2

bei Allo-Potentialberechnungen berücksichtigt werden.

Will man die Formeln in einem Computerprogramm benutzen, so kann der komplexe Exponentialterm in der Summe φ_1 mit Hilfe der Euler-Formel

$$e^{i\varphi} = \cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi) \quad (2-26)$$

durch den entsprechenden Cosinus-Term ersetzt werden, da sich die Imaginärteile wegen der zum Koordinatenursprung punktsymmetrischen Summation paarweise aufheben. Man erhält dann aus Gleichung (2-22) :

$$\varphi_1(\vec{x}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{+\infty} \cdot \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{d^{*2}} \cdot \cos[\vec{d}^* \cdot (\vec{x} - \vec{x}_s)] \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{K}\right)^2} \quad (2-27)$$

Der Trennstelle K kommt bei der Anwendung der Formeln eine wichtige Rolle zu, da sie die Konvergenz der Reihen steuert. Je kleiner K ist, desto schneller konvergiert die erste Summe, und je größer K wird, desto schneller konvergiert die zweite Summe. Mittlere K -Werte sind am besten, da beide Reihen dann gleich gut konvergieren und man in diesen Fällen am schnellsten zum Ergebnis kommt. Wählt man den K -Wert zu klein (groß), dann konvergiert zwar die erste (zweite) Summe sehr schnell, bei der zweiten (ersten) Summe sind dann allerdings sehr viele Terme bis zur Konvergenz der Reihe nötig und der Zeitbedarf für die Berechnung kann enorm ansteigen. Es können beliebige von Null verschiedene Zahlen für K eingegeben werden, sinnvoll sind aber in der Regel nur Werte zwischen 0,1 und 1,0. Insbesondere für Meso-Potentialberechnungen kann der Zeitbedarf für die Berechnungen wegen der sehr großen Zahl von Gitterpunkten durch optimale K -Werte erheblich reduziert werden. Die Konvergenzproblematik sowie die Wahl geeigneter Abbruchbedingungen für die Summen wird in einem eigenen Kapitel (Anhang 9.4) behandelt.

Das FORTRAN77-Programm COUPOT (Anhang 9.2.1) enthält jeweils ein Modul zur Berechnung von Allo-Potentialen (POTAT) und von Meso-Potentialen (POTXX) im Kristall-Bulk. Im Programmteil zur Allo-Potentialberechnung werden zusätzlich zu den Gitterpotentialen auch der Madelung-Faktor (MF), die partiellen Madelung-Faktoren (PMF), der MAPLE-Wert und die reduzierten Größen (MF^* , PMF^*) berechnet. Außerdem wird der kürzeste Atomabstand, auf den alle Madelung-Faktoren normiert werden, ausgegeben.

2.3.2.2 Weitere Verfahren

Im Laufe der Zeit sind viele Verbesserungsvorschläge für den Ewald-Algorithmus gemacht worden. Neben den diversen Versuchen, für bestimmte Strukturtypen spezielle Formeln zur Berechnung von Madelung-Faktoren abzuleiten [17] oder die Fehler-Funktion durch anderen Funktionen zu ersetzen [11], seien hier nur das Verfahren von Evjen [3] und Frank [4] sowie das Verfahren von Müller [14] erwähnt. Diese Verfahren beruhen auf veränderten Summationsreihenfolgen, die zu einer schnelleren Konvergenz der Summen führen sollen. Evjen und Frank summieren über elektrostatisch neutrale Elementarzellen. Diese werden dadurch erzeugt, daß die Ladungen von Atomen auf Ecken durch 8, auf Flächen durch 4 und auf Kanten durch 2 dividiert werden, und dann jeweils die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen diesen neutralen Elementarzellen berechnet werden. Die Aufspaltung von Ionenladungen auf mehrere Elementarzellen führt allerdings zu einer Erhöhung der Anzahl der Summationsterme. Das Computerprogramm von Piken und Van Gool [7] benutzt diese Summationstechnik, es werden allerdings keine Angaben zu der Zahl der Terme der einzelnen Summen bis zur Konvergenz gemacht, so daß keine Vergleiche mit der eigenen Summationsmethode angestellt werden konnten.

Müller schlägt eine Summation über neutrale Moleküle am Beispiel von AX_6 -Verbindungen vor. Da auch hier keine Angaben über die Zahl der Summenterme gemacht wird, können ebenfalls keine Vergleiche angestellt werden.

Zusammenfassend kann über diese Summationstechniken gesagt werden, daß sie aufwendiger in der Programmierung und schwieriger zu verallgemeinern sind. Es ist auch nicht bewiesen worden, daß ein Geschwindigkeitsgewinn erreicht werden kann, so daß diese Verfahren den ursprünglichen Ewald-Algorithmus nicht ersetzen können.

2.4 Potentiale in Kristalloberflächen

2.4.1 Begriffsdefinitionen

Beim Übergang vom Bulk zur Oberfläche gelten die in Kap. 2.2.2 beschriebenen Annahmen. Neben Allo- und Meso-Potential unterscheidet man im Bereich von Kristalloberflächen auch noch die Begriffe Epi-Potential und Oberflächenpotential. Der oberflächenspezifische Potentialanteil wird nach Ewald [19] auch als Epi-Potential (Φ_{Epi}) bezeichnet. Dieser Potentialanteil nimmt mit zunehmenden Abstand von der Kristalloberfläche sehr schnell ab. Als Oberflächenpotential (Φ_{Surf}) bezeichnet man das Potential am Ort eines Atoms oder auf einem Zwischengitterplatz im Bereich der Kristalloberfläche. Zwischen den einzelnen Potentialen gilt folgende Beziehung :

$$\Phi_{\text{Surf}} = \Phi_{\text{Bulk}} + \Phi_{\text{Epi}} \quad (2-28)$$

Es existieren nun sowohl Verfahren zur Berechnung von Oberflächenpotentialen (Kap. 2.4.3.1 u. 2.4.3.2) als auch zur alleinigen Berechnung von Epi-Potentialen (Kap. 2.4.3.3), die im folgenden genauer beschrieben werden.

2.4.1.1 Der Madelung-Anteil der Oberflächenenergie (MAPSE)

Mit Hilfe der Epi-Potentiale an Atomplätzen im Bereich der Kristalloberfläche kann der Madelung-Anteil der Oberflächenenergie (MAPSE = Madelung Part of Surface Energy) definiert werden [17], da in den Epi-Potentialen der oberflächenspezifische Potentialanteil steckt. Die Kristallstruktur muß für Oberflächenberechnungen so aufgestellt werden, daß eine Seitenfläche der Elementarzelle parallel zur Oberfläche ist. Um eine einheitliche Nomenklatur zu erreichen, wird die Elementarzelle stets so transformiert, daß sie identisch mit der dann (001) genannten Netzebene ist. Dies hat zur Folge, daß die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} parallel und damit der reziproke Gittervektor \vec{c}^* senkrecht zur Oberfläche steht. Entsprechende Transformationsmatrizen für eine Reihe von Oberflächen sind im

Anhang 9.5 angegeben. Durch Summation über eine ausreichend große Zahl von Elementarzellen in \vec{c} -Richtung (vgl. Abb. 2.2) kann der Madelung-Anteil der Oberflächenenergie MAPSE dann folgendermaßen berechnet werden :

$$E_S = \frac{1}{2A} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi_{\text{Epi}}(\vec{x}_{l_3}) \quad (2-29)$$

mit

$$A = |\vec{a} \times \vec{b}| = a \cdot b \cdot \sin(\gamma) \quad : \quad \text{Flächeninhalt der Elementarmasche in der Oberfl.}$$

$$\vec{x}_{l_3} = \vec{x}_s + l_3 \vec{c} \quad : \quad \text{Ortsvektor eines Atoms in } \vec{c}\text{-Richtung}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist aus dem gleichen Grund nötig wie bei der Definition von MAPLE (Kap. 2.3.1.2). Ein Verfahren zur Berechnung von Epi-Potentialen wird in Kap. 2.4.2.3 beschrieben.

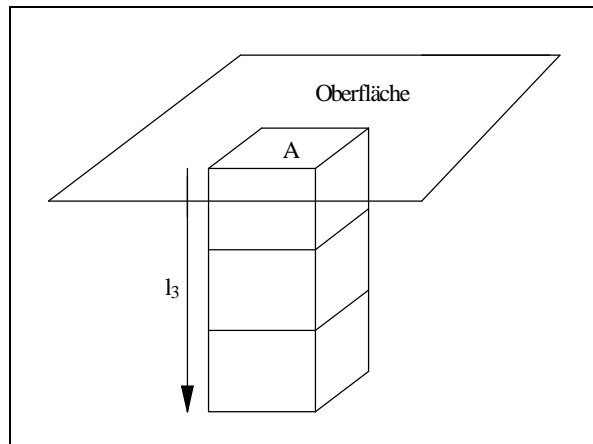


Abb. 2.2 : Definition von MAPSE

Wird der Flächeninhalt in der Einheit \AA^2 und das Potential in \AA^{-1} angegeben, so erhält man unter Berücksichtigung der Proportionalitätsfaktoren (Anhang 9.3) folgende Formel zur Berechnung von MAPSE in der Einheit mJ/m^2 :

$$E_S = \frac{230709}{2A} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi_{\text{Epi}}(\vec{x}_{l_3}) \quad (2-30)$$

Wegen der Normierung auf die Fläche A sollte man besser von einer Energiedichte als von einer Energie sprechen.

Wie die Gitterenergie enthält auch die Oberflächenenergie eigentlich noch weitere Energieterme (z.B. Van der Waals-, Dipol- und Abstoßungsenergie), die allerdings bei der Untersuchung von verschiedenen Oberflächen der gleichen Substanz als nahezu konstant angesehen werden können, so daß MAPSE die Oberflächenenergie maßgeblich bestimmt [26]. Allgemein kann man sagen, daß die Stabilität einer Kristalloberfläche und damit ihre morphologische Wichtigkeit mit zunehmenden MAPSE-Werten abnehmen sollte, wenn hauptsächlich Coulomb-Wechselwirkungen vorliegen. Das MAPSE-Konzept bietet also die Möglichkeit, die Kristallmorphologie und auch in gewissem Maße die Oberflächenstruktur vorherzusagen (vgl. Kap. 5). Weitere Verfahren zur Vorhersage stabiler Kristalloberflächen werden in Kapitel 2.4.4 behandelt.

Die experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergien von Ionenkristallen ist nur für Spaltebenen möglich und mit großen Fehlern behaftet [23,37,39]. In der Literatur sind nur sehr wenige Werte verfügbar, so daß auf Vergleiche mit berechneten Werten verzichtet wurde.

2.4.1.2 Oberflächentypen

Bei der Untersuchung von Kristalloberflächen ist es nützlich, diese nach elektrostatischen Gesichtspunkten zu klassifizieren [33]. Die in dieser Arbeit vorgestellten Algorithmen zur Potentialberechnung besitzen teilweise Einschränkungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf bestimmte Oberflächentypen.

Eine wichtige Bedeutung bei der Oberflächenklassifizierung kommt dem Dipolmoment μ senkrecht zur Oberfläche zu, das für ein Kristallgitter bei Aufstellung der Zelle gemäß den beschriebenen Konventionen durch folgende Summation über alle Atompositionen in der Elementarzelle berechnet werden kann [19] :

$$\vec{n} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{|\vec{a} \times \vec{b}|} = \frac{\vec{c}^*}{c^*} \quad : \quad \text{Oberflächennormale}$$

Durch Einsetzen der Proportionalitätsfaktoren (Kap. 9.3) erhält man das Dipolmoment in der Einheit Debeye (c^* in \AA^{-1}) :

$$\mu = 4,80322 \cdot \sum_{s=1}^N q_s \cdot \frac{z_s}{c^*} \quad (2-32)$$

Dieses kann verschwinden, je nachdem wo die Oberflächenschicht in der ursprünglichen Elementarzelle liegt (vgl. Tab. 5.3 in Kap. 5.1.3). Bertaut [21] konnte zeigen, daß Oberflächen, die ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen, elektrostatisch instabil sind und so nicht existieren können. MAPSE ist in diesen Fällen der Größe der Oberfläche proportional, d.h. unendlich ausgedehnte Oberflächen besitzen unendlich große MAPSE-Werte. Die Gitterpotentiale konvergieren in diesen Fällen ebenfalls nicht.

Da in der Natur nun solche Oberflächen manchmal auftreten, müssen sie auf irgend eine Art und Weise stabilisiert werden. Diese Möglichkeiten, die sowohl elektrostatischer als auch anderer Art sein können, werden im Kapitel 2.4.1.3 beschrieben.

Man kann planare Kristalloberflächen nun durch Zerlegung der Struktur in einzelne mit Punktladungen besetzte Netzebenen parallel zur Oberfläche folgendermaßen einteilen :

1) ungeladene Oberflächen (TYP I)

Solche Oberflächen sind eher selten und kommen hauptsächlich in hochsymmetrischen Strukturen oder in hochsymmetrischen Richtungen niedersymmetrischer Strukturtypen vor. Beispiele sind die (100)- und die (110)-Fläche von Kochsalz, sowie die (110)-Fläche von Zinkblende. Bei diesem Oberflächentyp konvergieren die Epi-Potentialwerte mit zunehmenden Abstand von der Oberfläche relativ schnell gegen Null.

$$\lim_{z \rightarrow \infty} (\varphi_{\text{Epi}}) = 0 \quad (2-33)$$

Die Reichweite der Oberflächeneffekte ist aber stets von der Oberfläche selbst

abhängig und kann für verschiedene Flächen der gleichen Substanz deutlich variieren. In der Regel reichen die Effekte aber nur wenige Elementarzellen in Richtung des Kristallinneren (vgl. Kap. 5). Je kleiner der MAPSE-Wert ist, desto geringer ist im allgemeinen die Reichweite.

2) geladene Oberflächen ohne Dipolmoment längs der Flächennormale (TYP II)

Dieser Oberflächentyp ist der weitaus häufigste. Beispiele sind die (111)-Fläche von Fluorit und fast alle Oberflächen bei Strukturen mit freien Lageparametern der Atome. Die Epi-Potentiale konvergieren in diesem Fall mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche relativ schnell gegen einen konstanten Wert, der durch das elektrische Feld zwischen den einzelnen Netzebenen erzeugt wird [32].

$$\lim_{z \rightarrow \infty} (\varphi_{\text{Epi}}) = \text{const.} \quad (2-34)$$

Dieser konstante Wert kürzt sich jedoch bei MAPSE-Berechnungen (2-29) wegen der Elektroneutralitätsbedingung (2-1) wieder heraus :

$$\begin{aligned} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\text{Epi})_s &= \sum_{s=1}^N q_s \cdot (\varphi(\text{Epi})'_s + \text{const.}) = \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\text{Epi})'_s + \sum_{s=1}^N q_s \cdot \text{const} \\ &= \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\text{Epi})'_s + 0 = \sum_{s=1}^N q_s \cdot \varphi(\text{Epi})'_s \end{aligned} \quad (2-35)$$

mit

$$\varphi(\text{Epi})'_s = \varphi(\text{Epi})_s - \text{const.}$$

3) geladene Oberflächen mit Dipolmoment längs der Flächennormale (TYP III)

Diese Oberflächen sind bei der Rechenprozedur elektrostatisch gesehen instabil, da die Potentiale nicht konvergieren und damit MAPSE unendlich groß wird.

$$\lim_{z \rightarrow \infty} (\varphi_{\text{Epi}}) = \pm\infty \quad (2-36)$$

Beispiele für solche Oberflächen sind die (111)-Fläche von NaCl und die (100) sowie die (111)-Fläche von Zinkblende [31]. Eine Stabilisierung ist rein elektrostatisch durch Rekonstruktion (TYP II*) oder durch eine Reihe anderer Effekte möglich (Kap. 2.4.1.3).

4) rekonstruierte geladene Oberflächen ohne Dipolmoment längs der Flächen-
normale (TYP II*)

Solche Oberflächen können teilweise aus elektrostatisch instabilen Oberflächen (TYP III) erzeugt werden, indem das Dipolmoment durch Defektbildung in oberflächennahen Schichten eliminiert wird. Dies ist immer dann möglich, wenn durch die Defekte eine Spiegelebene parallel zur Oberfläche in der Elementarzelle erzeugt werden kann. Einige Beispiele für die Erzeugung solcher Flächen werden in Kap. 5 behandelt.

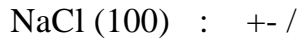
Für diese Oberflächen konvergieren die Epi-Potentiale zum Kristallinneren hin gegen Null oder einen konstanten Wert.

$$\lim_{z \rightarrow \infty} (\varphi_{\text{Epi}}) = 0 \text{ oder const.} \quad (2-37)$$

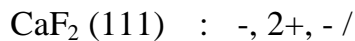
Um die Ladungsverteilung in Kristalloberflächen nicht jedesmal durch ein Strukturbild wiedergeben zu müssen, wurde eine eigene Kurzbeschreibung auf der Basis der Elektrostatik entwickelt. Zur Benennung einer Oberfläche geht man folgendermaßen vor :

- 1) Man zerlegt die Struktur in einzelne Ionenschichten parallel zur Oberfläche.
- 2) Für jede Schicht werden die dort vorhandenen Ionen mit ihrer Ladung angegeben. Dabei genügt die Angabe der Ladungsstöchiometrie.
- 3) Die einzelnen Schichten werden durch Kommata getrennt.
- 4) Nach einer Identitätsperiode in \vec{c} -Richtung der für die Berechnung benutzten Elementarzelle wird einen Schrägstrich (/) gesetzt.
- 5) Bei Defektstrukturen wird in teilweise besetzten Schichten das (die) entsprechende(n) Ion(en) in runde Klammern gesetzt.
- 6) Es werden stets nur so viele Ebenen angegeben, bis die Identitätsperiode erreicht ist. Diese Zahl kann je nach der Symmetrie der Struktur und gewählter Oberflächenebene kleiner sein als die Länge der Translationsperiode.

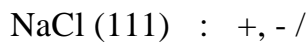
Im folgenden wird die Nomenklatur an einigen Beispiele erläutert :



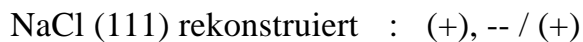
In diesem Fall handelt es sich um ungeladenen Ebenen mit gleich vielen Anionen und Kationen. Die Identitätsperiode ist nach eine Schicht erreicht. Es handelt sich also um eine Oberfläche vom Typ I.



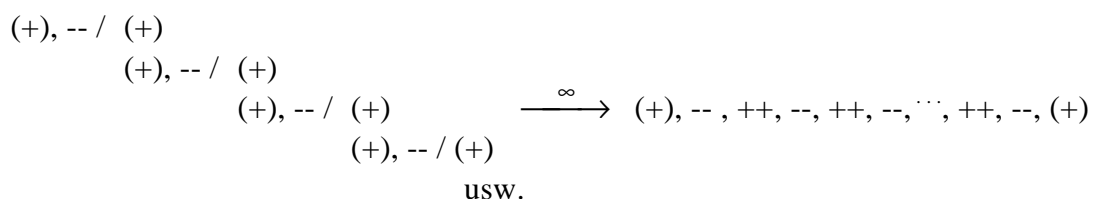
Hier liegt eine Oberfläche vom Typ II vor, bei der eine Anionschicht gefolgt wird von einer Kationschicht und erneut einer Anionschicht mit jeweils gleicher Besetzungsdichte.



Hier handelt es sich um eine polare Oberfläche mit Dipolmoment (TYP III), die elektrostatisch instabil ist.



In diesem Beispiel liegt eine Oberfläche des Typs II* vor, in der die oberste Kationschicht halb besetzt ist, gefolgt von einer vollbesetzten Anionschicht bis die Identitätsperiode erreicht ist. Die Anzahl der Defekte kann durch Vergleich der teilweise besetzten Ebene mit der entsprechenden Ebene in der nächsten identischen Netzebene geschlossen werden. Im Beispiel ist die erste Ebene halb besetzt und in der dritten Ebene ist die andere Hälfte der Kationplätze nicht besetzt. Durch diesen Trick entsteht durch Stapelung dieser Elementarzelle in \bar{c} -Richtung die folgende Struktur auf beiden "Seiten" der Oberfläche, die kein Dipolmoment und damit einen endlichen MAPSE-Wert besitzt [36,40] :



In Abb. 2.3 werden noch einmal die vier unterschiedlichen Oberflächentypen gegenübergestellt.

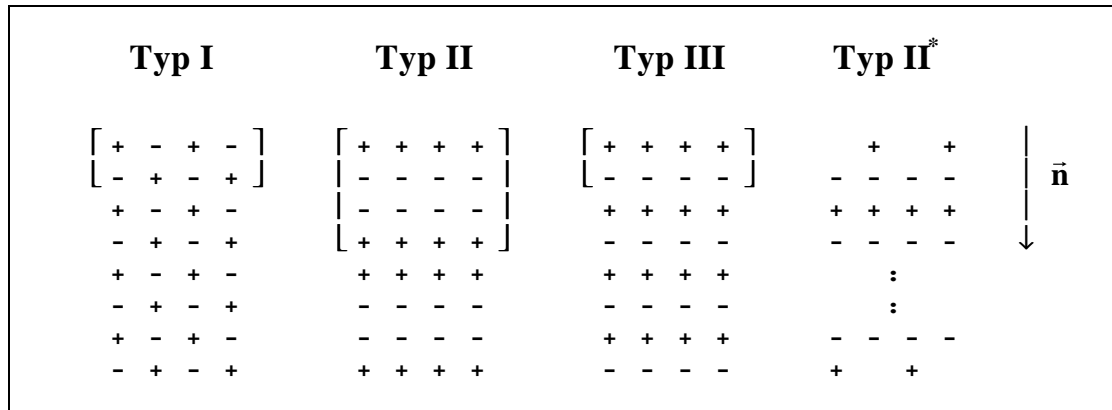


Abb. 2.3 : Oberflächenklassifizierung nach elektrostatischen Gesichtspunkten

Welche Oberflächen nun bei einer bestimmten Struktur auftreten und welche symmetrieäquivalent sind, ergibt sich aus der Kristallklasse, zu der die jeweilige Raumgruppe gehört. Entsprechende Tabellen für alle Kristallklassen befinden sich in den International Tables Kap. 10 [148], wo alle möglichen Formen und ihre jeweiligen Flächenhäufigkeiten angegeben werden. Alle Oberflächen der selben Kristallform besitzen immer den gleichen MAPSE-Wert. Eine entsprechende Tabelle für die Kristallklasse 4/mmm ist in Abb. 2.4 wiedergegeben.

TETRAGONAL SYSTEM (cont.)						
$4/mmm$	D_{4h}					
$4 \ 2 \ 2$						
$m \ m \ m$						
16	g	1	Ditetragonal dipyramid Edge-truncated tetragonal prism (u)	$(hk\bar{l})$ $(\bar{h}k\bar{l})$ $(\bar{k}hl)$ $(k\bar{h}l)$ $(h\bar{k}l)$ $(hk\bar{l})$ (khl) $(\bar{k}hl)$ $(h\bar{k}l)$ $(\bar{h}k\bar{l})$ $(\bar{k}hl)$ $(k\bar{h}l)$ $(hk\bar{l})$ $(\bar{h}k\bar{l})$ $(\bar{k}hl)$ (khl)		
8	f	$.m.$	Tetragonal dipyramid Tetragonal prism (s)	$(h0l)$ $(\bar{h}0l)$ $(0hl)$ $(0\bar{h}l)$ $(\bar{h}0l)$ $(h0l)$ $(0hl)$ $(0\bar{h}l)$		
8	e	$.m$	Tetragonal dipyramid Tetragonal prism (r)	$(hh\bar{l})$ $(\bar{h}hl)$ $(\bar{h}hl)$ (hhl) $(\bar{h}hl)$ (hhl) (hhl) $(\bar{h}hl)$		
8	d	$m..$	Ditetragonal prism Truncated square through origin (p)	$(hk0)$ $(\bar{h}k0)$ $(\bar{k}h0)$ $(k\bar{h}0)$ $(\bar{h}k0)$ $(hk0)$ $(kh0)$ $(\bar{k}h0)$		
4	c	$m2m.$	Tetragonal prism Square through origin (l)	(100) $(\bar{1}00)$ (010) $(0\bar{1}0)$		
4	b	$m.m2$	Tetragonal prism Square through origin (j)	(110) $(\bar{1}\bar{1}0)$ $(\bar{1}10)$ $(1\bar{1}0)$		
2	a	$4mm$	Pinacoid or parallelohedron Line segment through origin (q)	(001) $(00\bar{1})$		
			Symmetry of special projections			
			Along $[001]$ $4mm$	Along $[100]$ $2mm$	Along $[110]$ $2mm$	

Abb. 2.4 : mögliche Kristallformen bei der Kristallklasse 4/mmm

2.4.1.3 Möglichkeiten der Oberflächenstabilisierung

Es existieren eine Reihe von Möglichkeiten zur Stabilisierung von Kristalloberflächen, die sowohl elektrostatischer als auch anderer Art sein können. Neben der im Prinzip immer vorkommenden Relaxation in Oberflächen (Abb. 2.5), können Rekonstruktionen bei elektrostatisch instabilen polaren Oberflächen oft zu einer Stabilisierung führen [34,38]. Solche Rekonstruktionen können zum einen durch eine Defektstrukturbildung im Bereich der Oberfläche, die direkt aus der Bulk-Struktur erzeugt werden kann, oder eine vollkommene Reorganisation der Ionen in der Oberfläche erreicht werden.

Rekonstruktionen durch Defektstrukturbildungen werden im Rahmen dieser Arbeit an einigen Beispielen diskutiert. Sie können relativ leicht durch Gitterpotentialberechnungen mit dem Parry-Heyes-Verfahren (Kap. 2.4.3.2) simuliert werden.

Rein theoretisch besteht auch die Möglichkeit, daß sich Zwillinge oder Mehrlinge bilden, in denen sich die Dipolmomente instabiler Oberflächen durch gegenseitige Anordnung der Domänen kompensieren.

Daneben kann durch Adsorption [29], Verbindungsbildung in der Oberfläche, Einbau von Fremdionen [47] oder insbesondere bei Übergangsmetallionen durch Valenzwechsel oberflächennaher Ionen eine Stabilisierung erreicht werden. Die Ausbildung anderer Oberflächengeometrien (z.B. Facettenbildung) kann ebenfalls zu einer Stabilisierung führen [32]. Wenn andere Energieterme (Kovalenz, Metallbindung, magnetische und elektrische Wechselwirkungen) den elektrostatischen Bindungsanteil überwiegen, kann ebenfalls eine andere Stabilitätsreihenfolge als bei rein elektrostatischer Betrachtung resultieren. In der Realität liegen oft mehrere Effekte nebeneinander vor. Entscheidend für den Kristallhabitus sind stets die Präparationsbedingungen, durch die man bestimmte Kristallformen gezielt erzeugen kann.

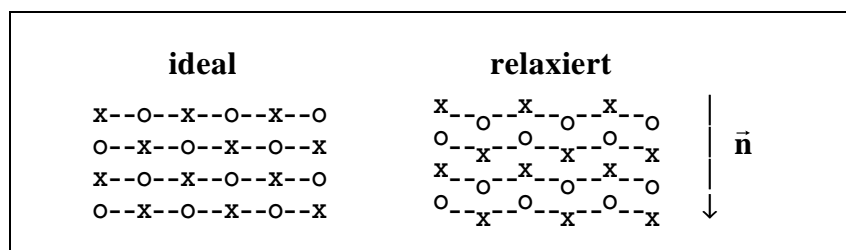


Abb. 2.5 : Relaxation von Kristalloberflächen

2.4.2 Berechnungsverfahren

Es existieren eine Reihe von Methoden zur Berechnung von Epi- und Oberflächenpotentialen, von denen drei in der Folge mit ihren Vor- und Nachteilen sowie ihrem Anwendungsbereich näher beschrieben werden sollen. Es gibt bei den unterschiedlichen Rechenverfahren einige Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit der Formeln auf bestimmte Oberflächentypen, die in den entsprechenden Kapiteln angegeben werden.

2.4.2.1 Modifizierter Ewald-Algorithmus

Die einfachste Möglichkeit zur Berechnung von Oberflächenpotentialen besteht in der Modifizierung der Ewald-Formeln für den Kristall-Bulk. Man summiert einfach in einer Raumrichtung, hier also gemäß den festgelegten Konventionen in \bar{c} -Richtung, nicht mehr von $-\infty$ bis $+\infty$, sondern nur noch von 0 bis $+\infty$ und erzeugt so eine Kristalloberfläche. Die Formeln (2-22) und (2-23) sind dann folgendermaßen zu modifizieren :

$$\varphi_1(\vec{\mathbf{x}}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{d^{*2}} \cdot e^{2\pi i \cdot [\vec{\mathbf{d}}^* \cdot (\vec{\mathbf{x}} - \vec{\mathbf{x}}_s)]} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{K}\right)^2} \quad (2-38)$$

$$\varphi_2(\vec{\mathbf{x}}) = \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \frac{\operatorname{erfc}(K \cdot r)}{r} \quad (2-39)$$

Dieses Verfahren führt sehr schnell zur Konvergenz der Potentiale, hat aber den entscheidenden Nachteil, daß es nur für TYP I-Oberflächen angewendet werden kann. Bei TYP II-Oberflächen erhält man falsche Ergebnisse, da dann wegen der Oberflächenladung die Formeln nicht mehr angewendet werden können [17]. Daher wurde das Verfahren im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt.

2.4.2.2 Der Parry-Heyes-Algorithmus

Dieses Verfahren, das von Parry [27] und Heyes [28] praktisch gleichzeitig und unabhängig voneinander publiziert wurde, kann im Gegensatz zum modifizierten Ewald-Algorithmus sowohl auf Oberflächen des Typs I, als auch auf solche des Typs II und als einziges der hier beschriebenen Verfahren auch auf rekonstruierte Oberflächen vom Typ II* angewendet werden. Die Kristallstruktur wird in einzelne Ebenen parallel zur Oberfläche aufgeteilt. Die Potentialbeiträge der einzelnen Ebenen werden dann aufsummiert, und es resultieren die folgenden Formeln :

$$\varphi_{\text{Surf}}(\vec{x}) = \varphi_1(\vec{x}) + \varphi_2(\vec{x}) + \varphi_3(\vec{\lambda}) + \varphi_4 \quad (2-40)$$

$$\varphi_1(\vec{x}) = \frac{1}{2A} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{\sigma^*} \cdot e^{2\pi i(\vec{\sigma}^* \cdot \vec{\rho})} \left\{ e^{2\pi\sigma^*\lambda} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi\sigma^*}{K} + \lambda \cdot K\right) + e^{-2\pi\sigma^*\lambda} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi\sigma^*}{K} - \lambda \cdot K\right) \right\} \quad (2-41)$$

$$\varphi_2(\vec{x}) = \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \frac{\operatorname{erfc}(K \cdot r)}{r} \quad (2-42)$$

$$\varphi_3(\vec{\lambda}) = -\frac{2\pi}{A} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \left\{ \lambda \cdot \operatorname{erf}(\lambda \cdot K) - \frac{e^{-(\lambda \cdot K)^2}}{K \cdot \sqrt{\pi}} \right\} \quad (2-43)$$

$$\varphi_4 = -\frac{2K \cdot q_s}{\sqrt{\pi}} \quad \text{für Allo-Potentialberechnungen} \quad (2-44)$$

$$\varphi_4 = 0 \quad \text{für Meso-Potentialberechnungen} \quad (2-45)$$

mit

- N : Anzahl der Atome pro Elementarzelle
- K : Trennstelle
- l_1, l_2, l_3 : Laufindizes

a, b, c	:	Gitterkonstanten
α, β, γ	:	Gitterwinkel
$A = a \cdot b \cdot \sin(\gamma)$:	Fläche der Elementarmasche in der Oberfläche
$\vec{x} = (x, y, z)$:	Ortsvektor eines beliebigen Gitterpunktes
$\vec{x}_s = (x_s, y_s, z_s)$:	Ortsvektor des Atoms s in der Elementarzelle
\vec{n}	:	Oberflächennormale
$\vec{r} = \vec{x}_s - \vec{x} + \vec{d}$:	Abstandsvektor im direkten Raum
$\vec{d} = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c}$:	Gittervektor im direkten Raum
$\vec{\vartheta} = \vec{x}_s - \vec{x} + l_3 \vec{c}$:	Abstandsvektor in \vec{c} -Richtung
$\lambda = \vec{n} \cdot \vec{\vartheta} $:	Betrag der Komponente des Vektors $\vec{\vartheta}$ in \vec{c}^* -Richtung
$\vec{\rho} = \vec{\vartheta} - \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{\vartheta})$:	Komponente des Vektors $\vec{\vartheta}$ senkrecht zum Vektor \vec{c}^*
$\vec{\delta}^* = l_1 \vec{a}^* + l_2 \vec{b}^*$:	reziproker Gittervektor in der (a^*, b^*) -Ebene
$\vec{\sigma}^* = \vec{\delta}^* - \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \vec{\delta}^*)$:	Komponente des Vektors $\vec{\delta}^*$ senkrecht zum Vektor \vec{c}^*
$\text{erf}(x)$:	Fehler-Funktion (Anhang 9.6)
$\text{erfc}(x)$:	komplementäre Fehler-Funktion (Anhang 9.6)

Die Summationen φ_1 und φ_2 erfolgen analog zu den Formeln (2-22) und (2-23) des Ewald-Algorithmus im reziproken bzw. im direkten Raum und der Term φ_4 hat die gleiche Bedeutung wie φ_3 beim Ewald-Verfahren. Die Indizes an den Summenzeichen bedeuten, daß bei φ_1 alle Terme mit $\sigma^* = 0$ und bei φ_2 alle Terme mit $r=0$ wegzulassen sind.

Zusätzlich tritt hier noch die Summe φ_3 auf. Dabei handelt es sich um einen Korrekturterm, der nur für geladene Oberflächen von Null verschieden ist und durch das elektrische Feld zwischen den einzelnen geladenen Ebenen erzeugt wird.

Bei der Anwendung der Formeln in einem Computerprogramm kann der komplexe Exponent in Gleichung (2-41) wie beim Ewald-Verfahren wieder durch einen entsprechenden Cosinus-Term ersetzt werden (vgl. Kap. 2.3.2.1) :

$$\varphi_1(\vec{x}) = \frac{1}{2A} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=0}^{+\infty} \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{\sigma^*} \cdot \cos[2\pi(\vec{\sigma}^* \cdot \vec{\rho})] \cdot \left\{ e^{2\pi\sigma^*\lambda} \cdot \text{erfc}\left(\frac{\pi\sigma^*}{K} + \lambda \cdot K\right) + e^{-2\pi\sigma^*\lambda} \cdot \text{erfc}\left(\frac{\pi\sigma^*}{K} - \lambda \cdot K\right) \right\} \quad (2-46)$$

Das Programm COUPOT (Kap. 9.2.1) enthält jeweils ein Modul zur Berechnung von Oberflächenpotentialen an Atomplätzen (PARAT) und von Oberflächen-Meso-Potentialen (PARXX).

2.4.2.3 Der Ewald-Juretschke-Algorithmus

Der Ewald-Juretschke-Algorithmus [19] ist das einzige bekannte Verfahren zur Berechnung von Epi-Potentialen in TYP I und TYP II-Oberflächen. Hier taucht im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verfahren keine Trennstelle K auf und die Summation erfolgt vollständig im reziproken Raum. Die Formeln lauten im einzelnen :

$$\varphi_{\text{Epi}}(\vec{x}) = \varphi_1(\vec{x}) + \varphi_2(z_s) \quad (2-47)$$

$$\varphi_1(\vec{x}) = \frac{1}{V \cdot c^*} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \frac{e^{2\pi i[\vec{\sigma}^* \cdot (\vec{x} - \vec{x}_s)]} \cdot e^{-2\pi \sigma^* (z - z_s) / c^*}}{\sigma^* (1 - e^{2\pi \sigma^* / c^*} \cdot e^{2\pi i \tau^* / c^*})} \quad (2-48)$$

$$\varphi_2(z_s) = -\frac{2\pi}{V} \sum_{s=1}^N q_s \cdot \left(\frac{z_s}{c^*} \right)^2 \quad (2-49)$$

mit

- N : Anzahl der Atome pro Elementarzelle
- V : Elementarvolumen
- l_1, l_2 : Laufindizes
- a, b, c : Gitterkonstanten
- a^*, b^*, c^* : reziproke Gitterkonstanten
- $\vec{x} = (x, y, z)$: Ortsvektor eines beliebigen Gitterpunktes
- $\vec{x}_s = (x_s, y_s, z_s)$: Ortsvektor des Atoms s in der Elementarzelle
- \vec{n} : Oberflächennormale
- $\vec{\delta}^* = l_1 \vec{a}^* + l_2 \vec{b}^*$: reziproker Gittervektor in der (a^*, b^*) -Ebene
- $\vec{\sigma}^* = \vec{\delta}^* - \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \vec{\delta}^*)$: Komponente des Vektors $\vec{\delta}^*$ senkrecht zum Vektor \vec{c}^*
- $\tau^* = \vec{n} \cdot \vec{\delta}^*$: Komponente des Vektors $\vec{\delta}^*$ in \vec{c}^* -Richtung

Die Summation φ_1 erfolgt hier über Ebenen parallel zur Oberfläche und φ_2 ist ein Korrekturterm für geladenen Oberflächen. Zur Herleitung der Formel sei hier auf die Originalliteratur verwiesen, da sie sehr kompliziert und langwierig ist.

Um die Summe φ_1 in einem Computerprogramm benutzen zu können, müssen noch die Imaginärteile eliminiert werden. Da diese hier sowohl im Zähler als auch im Nenner vorkommen, ist die Entfernung hier etwas komplizierter als beim Ewald-Verfahren oder beim Parry-Heyes-Verfahren. Die Herleitung der folgenden Formel ist in Anhang 9.8 wiedergegeben :

$$\varphi_1(\vec{x}) = \frac{1}{V \cdot c^*} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \cdot \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{\sigma^*} \cdot \left\{ \frac{\cos[2\pi\vec{\sigma}^* (\vec{x} - \vec{x}_s)] \cdot e^{-2\pi\sigma^* (z-z_s+2)/c^*}}{e^{-4\pi\sigma^*/c^*} - 2 \cos(2\pi\tau^*/c^*) \cdot e^{-2\pi\sigma^*/c^*} + 1} - \frac{\cos[2\pi\vec{\sigma}^* \cdot (\vec{x} - \vec{x}_s) - \tau^*/c^*] \cdot e^{-2\pi\sigma^* (z-z_s+1)/c^*}}{e^{-4\pi\sigma^*/c^*} - 2 \cos(2\pi\tau^*/c^*) \cdot e^{-2\pi\sigma^*/c^*} + 1} \right\} \quad (2-50)$$

Das Programm COUPOT (Kap. 9.2.1) enthält jeweils ein Modul zur Berechnung von Epi-Potentialen auf Atomplätzen in Oberflächen (EPIAT), das zusätzlich noch MAPSE berechnet und die Schichtabfolge gemäß der vorgestellten Nomenklatur ausgibt, und ein Modul zur Berechnung von Epi-Potentialen auf Zwischengitterplätzen in Oberflächen (EPIXX).

Die Formeln können jedoch nicht zur Berechnung von Epi-Potentialen in rekonstruierten Oberflächen (TYP II^{*}) angewendet werden. Um auch in diesen Fällen MAPSE-Werte zu erhalten, berechnet man zunächst die Allo-Potentiale in der Elementarzelle (Modul POTAT) und dann die Oberflächenpotentiale nach dem Parry-Heyes-Verfahren (Modul PARAT) in einer ausreichend großen Zahl von Elementarzellen. Dann bildet man an jedem Atomort die Differenz

$$\varphi_{\text{Epi}} = \varphi_{\text{Surf}} - \varphi_{\text{Bulk}} \quad (2-51)$$

und kann dann mit diesen Epi-Potentialen nach Formel (2-29) MAPSE-Werte berechnen.

Mit dem Computerprogramm EPIATR (Anhang 9.2.1) können die Berechnungen relativ schnell mit den entsprechenden Ausgabedateien des Programms COUPOT durchgeführt werden. Die entsprechende Differenzbildung von Meso-Potentialen,

die mit den Programmteilen POTXX und PARXX berechnet wurden, kann mit dem Programm EPIXR (Anhang 9.2.1) durchgeführt werden.

2.4.2.4 Weitere Verfahren

Es gab verschiedene Versuche, durch Ersatz der Fehler-Funktion gegen andere Funktionen schneller konvergierende Reihen zu erhalten. Hier seien nur die Formeln von Hartmann [22] und von Hautman [46] zur Berechnung von Oberflächenpotentialen erwähnt. Dort wird ebenfalls über einzelne Ebenen parallel zur Oberfläche summiert, die Formeln sind jedoch komplizierter und schwerer in ein Computerprogramm zu integrieren als die Parry-Heyes-Formeln, so daß diese Ansätze nicht weiter verfolgt wurden.

Zur Berechnung von Gitterpotentialen in dünnen Filmen, die durch Beschichtung mit ionogenen Verbindungen erzeugt wurden, gibt es eine erweiterte Formel von Heyes [49], die aus den Formeln zur Berechnung von Oberflächenpotentialen abgeleitet werden kann. Der gleiche Autor gibt auch relativ komplizierte Formeln zur Berechnung der Coulomb-Kraft auf Ionen in Kristalloberflächen an, mit denen sich prinzipiell durch Minimierung dieser Kräfte Rekonstruktionen und Relaxationen, die allein elektrostatisch begründet sind, berechnen ließen [50].

2.4.3 Verfahren zur Vorhersage der Kristallmorphologie

Der Kristall-Habitus ist ein Resultat des Kristallwachstums und der Kristallstruktur [18]. Es gilt nun ganz allgemein, daß diejenigen Flächen an einem Kristall hervortreten, die eine besonders hohe Besetzungsdichte haben und damit am langsamsten wachsen. Dies sind in der Regel die Netzebenen mit den kleinsten Miller'schen Indizes und damit den größten Netzebenenabständen d .

Man kann nun alle Bravais-Gittertypen systematisch untersuchen und eine Reihenfolge der Kristallformen aufstellen. Donnay und Harker [149] erweiterten diese Sichtweise, indem sie für jede Raumgruppe eine Rangfolge der Kristallformen aufstellten. Die Betrachtungen sind ganz allgemein ohne die Kenntnis der genauen Kristallstruktur möglich und daher auch mit gewissen Problemen behaftet.

Hartmann und Perdock entwickelten unter Berücksichtigung der Kristallstruktur ein Verfahren, das auch als PBC-Konzept (PBC = Periodic Bond Chain) bekannt ist [20]. Man sucht hier in einer Struktur die stärksten Bindungen und definiert für deren Richtungen sogenannte PBC-Vektoren. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß die morphologisch wichtigen Zonen stets parallel zu diesen Vektoren verlaufen und mindestens zwei PBC-Vektoren enthalten. Dieses Verfahren wurde ursprünglich für Molekulkristalle entwickelt und liefert dort auch gute Ergebnisse [42,45,48]. Auf Ionenkristalle ist es allerdings nur schwer übertragbar, da in diesen Fällen die Definition von PBC-Vektoren meistens schwierig und mit einer gewissen Willkür behaftet ist.

In diesen Fällen scheint eine Anwendung des in dieser Arbeit vorgestellten MAPSE-Konzepts sinnvoller. In Kap. 5.2.4 werden die beiden Konzepte am Beispiel der Morphologie von Verbindungen des PbCl_2 -Strukturtyps gegenübergestellt.

2.5 Minimalflächen und Potentialflächen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften und Gemeinsamkeiten von Minimalflächen, die in der Mathematik eine wichtige Stellung einnehmen, und Potentialflächen, die in letzter Zeit in der theoretischen Chemie zunehmend an Bedeutung gewinnen, beschrieben. Obwohl beide Forschungsrichtungen ganz unterschiedliche Ziele bei der Untersuchung dieser Flächen verfolgen, gibt es doch einige interessante Gemeinsamkeiten, die im folgenden genauer beschrieben werden sollen.

2.5.1 Die Bedeutung von Minimalflächen in der Natur

Der Ausgangspunkt für die Beschäftigung mit Minimalflächen waren die verschiedenartigen Formen von Seifenhäuten, die sich bei unterschiedlichen vorgegebenen Drahtgerüsten bilden. Führt man diese Experimente mehrmals durch, so erhält man stets die gleiche Topologie der Seifenhaut, diese Zustände stellen also ganz offensichtlich Minima der potentiellen Energie dar. Da nun aber die potentielle Energie proportional zu der Fläche der Seifenhaut ist, sind die Seifenhäute auch Oberflächen minimaler Fläche (PMS = Periodic Minimal Surface). Sie können als Ausdruck des von Lagrange formulierten Wirkungsprinzips angesehen werden, wonach Vorgänge in der Natur stets so ablaufen, daß ihre Wirkung (Energie x Zeit) minimal ist [68].

Minimalflächen faszinieren nun zum einen wegen ihrer Harmonie und ästhetischen Schönheit, zum anderen interessiert aber auch die Frage, welche Fläche nun bei vorgegebenen Randbedingungen entsteht. Diese Frage wird in der Mathematik mit Hilfe der Variationsrechnung behandelt, auf die hier wegen ihrer Kompliziertheit nicht näher eingegangen werden kann. Für genauere Angaben sei auf die Originalliteratur [69] verwiesen. Die resultierenden Gleichungen sind nur sehr schwierig oder gar nicht mit Hilfe von Iterationsverfahren lösbar. Daher sind auf diesem Wege nur sehr wenige PMS abgeleitet worden. Die meisten PMS wurden durch Experimente mit Seifenhäuten entdeckt und danach erst theoretisch berechnet. Sie teilen den Raum stets in mehrere sich durchdringende Labyrinth-

systeme und haben eine mittlere Krümmung gleich Null [58,59].

Daß Minimalflächen auch in der Natur vorkommen, wurde erstmals von Nissen festgestellt, der große Ähnlichkeiten zwischen der Knochenstruktur im Panzer von bestimmten Seeigeln und der Schön'schen Minimalfläche P-G feststellte [51]. Daneben treten PMS an Phasengrenzen in Mikroemulsionen [52] und in Flüssigkristallen auf [53]. Sie haben sogar Eingang in die Architektur gefunden, wie zum Beispiel die berühmte Konstruktion der Dächer im Olympiapark in München zeigt [60].

2.5.2 Zusammenhänge zwischen Minimalflächen und Potentialflächen

In der Chemie wurde eine Beschäftigung mit Potentialflächen erstmals von Hoppe [6] angeregt, der eine Berechnung partieller Madelung-Faktoren auf Zwischengitterplätzen zur Diskussion der elektrostatischen Verhältnisse vorschlug. Andersson [54] diskutierte komplexe Kristallstrukturen erstmals am Beispiel von Minimalflächen und konnte zeigen, daß man dadurch eine Aufteilung in mehrere sich durchdringende Teilstrukturen erzielen kann, die offenbar Bereiche unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen den Teilchen voneinander separieren [55]. Im Jahre 1984 begannen von Schnering und Nesper mit der Untersuchung von Potentialflächen, die aus Gitterpotentialberechnungen im dreidimensionalen Kristallraum gewonnen wurden [56,61,62]. Sie stellten dabei fest, daß es oftmals Ähnlichkeiten zwischen den Potentialflächen und den bekannten PMS gibt, manchmal sind sie sogar identisch. Insbesondere die Nullpotentialflächen (POPS = Periodic Zer0 Potential Surface) sind den bekannten PMS sehr ähnlich, aber auch Äquipotentialflächen (PEPS = Periodic Equi-Potential Surface) erlauben neue Einblicke in den Aufbau von Kristallstrukturen. Sie konnten außerdem zeigen, daß die POPS geeigneter Coulomb-Felder alle bekannten PMS einschließen, und daß sie darüber hinaus Raumteilungen ermöglichen, die mit PMS nicht erreicht werden können [72]. Sie sind also von umfassender Bedeutung und stellen eine direkte Beziehung zwischen Kristallographie und Mathematik her [67].

2.5.3 Äquipotentialflächen (PEPS und POPS)

2.5.3.1 Erzeugung

Die Erzeugung von Minimalflächen ist prinzipiell auf vier verschiedene Arten möglich :

Wie in Kap. 2.6.1 erläutert, können PMS durch die Untersuchung von Seifenhäuten oder mit Hilfe der Variationsrechnung und ihren bekannten Problemen gewonnen werden. POPS und PEPS können nun auf zwei Arten erhalten werden, zum einen mit Hilfe des Ewald-Verfahrens (Kap. 2.3.2.1) oder mit Hilfe einer Fourierreihenentwicklung aus der Bertaut-Darstellung der Gitterenergie [66,70, 71].

Alle Potentialflächen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Ewald-Verfahrens für den Kristall-Bulk berechnet. Darüber hinaus wurde erstmals die Topologie von Potentialflächen im Bereich von Kristalloberflächen mit Hilfe des Ewald-Juretschke-Algorithmus für Epi-Potentiale (Kap. 2.4.3.3) und des Parry-Heyes-Algorithmus für Oberflächenpotentiale (Kap. 2.4.3.2) untersucht. Auf das zweite Verfahren wird nicht weiter eingegangen, da es im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen führt und nur auf den Bulk anwendbar ist. Die auf diesem Wege gewonnenen Potentialflächen werden auch als Periodische Knotenflächen PNS (Periodic Nodal Surface) bezeichnet [73].

2.5.3.2 Klassifizierung

Es wurden eine Reihe verschiedener Versuche zur Einteilung von Potentialflächen unternommen. Die Einteilung kann aufgrund der Flächentopologie, dem Flächeninhalt oder auch den Volumina der Potentialräume erfolgen.

Bei der Einteilung aufgrund der Flächentopologie kann man zum einen zwischen Flächen aus identischen und Flächen aus nicht identischen Labyrinthsystemen unterscheiden. Flächen mit identischen Labyrinthsystemen erhält man bei der Besetzung von sogenannten kommutativen Punktkonfigurationen (PK), d.h. die Struktur bleibt bei der Vertauschung von Kationen und Anionen die gleiche [63].

Dies gilt zum Beispiel für die CsCl-Struktur und die NaCl-Struktur. In diesen Fällen sind der positive und der negative Potentialraum topologisch identisch und haben damit auch gleiche Volumina. Die Symmetrie dieser Flächen gehört zu einer Obergruppe (Schwarz-Weiß-Symmetriegruppe) der zugrunde liegenden Kristallstruktur. Gerade diese Flächen sind den bekannten PMS wegen ihrer Eigenschaften sehr ähnlich [63].

Flächen mit nicht identischen Labyrinthensystemen zeigen nun eine sehr große Vielfalt. Sie besitzen die gleiche Symmetrie, d.h. die POPS gehört zur gleichen Raumgruppe wie die erzeugende PK. Für die Volumina der Potentialräume gilt wegen der Elektroneutralitätsbedingung die Beziehung :

$$\int_0^{V(-)} P(-)dV = - \int_0^{V(+)} P(+)dV \quad (2-52)$$

Die Volumendifferenz zwischen positivem und negativem Partialraum ist um so größer, je stärker sich die mittleren Potentiale beider Teilräume und damit die zugrunde liegenden Ionenladungen in beiden Räumen unterscheiden. Für diese Flächen können keine mathematischen Randbedingungen für die Herleitung äquivalenter PMS angegeben werden. Es sind aber auch schon einige wenige PMS dieses Typs bekannt [67].

Die Potentialflächen können aufgrund ihrer Topologie aber noch weiter unterteilt werden. Neben Flächen, die den Raum in sich durchdringende Labyrinthensysteme unterteilen, kennt man Flächen, die ausschließlich aus sich schneidenden Ebenen bestehen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die POPS von NaCl (Kap. 5.1). Weiterhin kennt man sogenannte Blasenflächen, bei denen in der Regel hochgeladene Ionen, wie z. B. Ca^{2+} in Fluorit, in geschlossenen Potentialräumen verbleiben (Kap. 5.1).

Es gibt in der Realität sehr viele Mischformen zwischen diesen drei Grundtypen, es ist jedoch erstaunlich, daß die POPS auch bei sehr komplizierten Kristallstrukturen oft eine sehr einfache Topologie besitzen, so daß sie sich hervorragend zur Diskussion komplexer Strukturen eignen und neue Einblicke ermöglichen.

Ein weitere Möglichkeit der Klassifizierung ist die Bestimmung des Genus der Flächen. Als Genus bezeichnet man die Anzahl der von einer Elementarzelle zu benachbarten Zellen führenden Verbindungen. Für NaCl erhält man das Genus 0 und für CsCl das Genus 3 (=6/2).

In Abb. 2.6 sind einige Beispiele für bekannte PMS wiedergegeben. Die eigen-

tümliche Nomenklatur hat historische Gründe und ergibt sich aus der Namensgebung für Punktkonfigurationen [63].

Die Topologie der Potentialflächen kann nun in sehr eindrucksvoller Weise mit Eigenschaften von Kristallstrukturen korreliert werden. Es eröffnen sich neue Einblicke in den Aufbau von Festkörpern. Insbesondere sind die Art und Orientierung von Tunnelverbindungen zwischen den Hohlräumen gleichen Potentials von Interesse, da sie offenbar symmetriebedingte Polarisationsrichtungen für Diffusion, Ionenleitung oder Phononen definieren. Diese Tunnel treten offenbar immer dann auf, wenn es zur Ausbildung von partiell kovalenten Bindungen und damit gegenüber einem rein ionischen Modell zu verkürzten Bindungsabständen kommt. Es existieren nur sehr wenige Beispiele, bei denen die Ionen vollständig voneinander abgeschirmt sind, wie es für eine rein ionische Bindung am günstigsten wäre (z.B. NaCl). Aus der Flächentopologie erkennt man auch relativ leicht den Schichtcharakter von Strukturen und damit bevorzugte Spaltebenen, die Kristalloberflächen mit niedrigen MAPSE-Werten entsprechen.

2.5.3.3 Variation der Flächentopologie

Die große Vielfalt der Potentialflächen erreicht man durch die Variation der Ausgangsparameter (Kristallgitter, Ortsparameter der Ladungsaufpunkte und Ionenladungen). Durch die Veränderungen der Gittermetrik und der Ortskoordinaten der Ladungsträger kommt es zur Bildung oder zum Zusammenbrechen von Tunnelverbindungen in den Flächen. Eine Erhöhung der Ionenladung führt in der Regel zum Abreißen von Tunnelverbindungen und zur Ausbildung von Blasenflächen um die hochgeladenen Ionen. Die dadurch bewirkten Veränderungen der Flächentopologie sind meist nur schwer vorhersagbar, da man sich in Abhängigkeit von der Kristallstruktur jeweils in multinären Parameterräumen befindet und eine einfache Auftragung verschiedener Variablen nicht zu einer Separation verschiedener Typen führt. Flächentransformationen werden in dieser Arbeit an einigen verwandten Strukturtypen (z.B. PbFCl , FeOCl , PbCl_2) mit dem Ziel untersucht, Existenzbereiche für verschiedene Flächentypen abzugrenzen (vgl. Kap. 5). Dabei wird auch versucht, die Flächengestalt mit Hilfe der reduzierten partiellen Madelung-Faktoren (PMF^{*}) zu erklären.

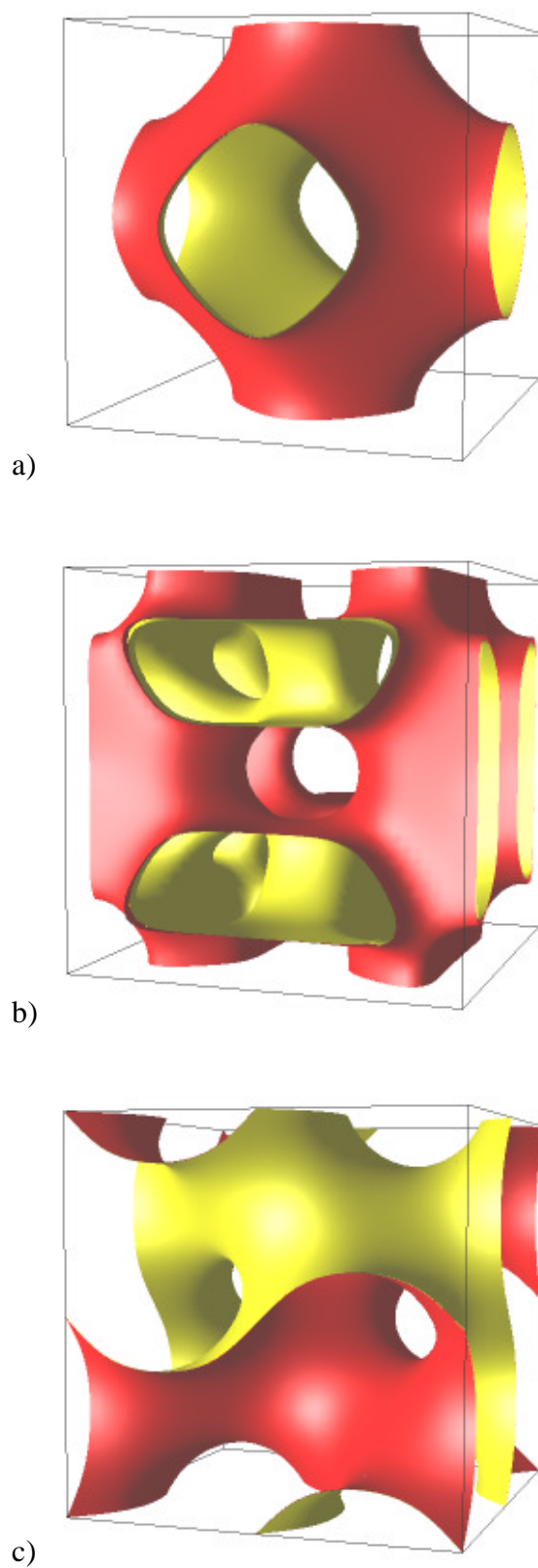


Abb. 2.6 : Beispiele für Periodische Minimalflächen (PMS)
 a) P^* (Schwarz'sche P-Fläche)
 b) J^* -W
 c) Y^{**} (Schön's Gyroid)