

## 9 Anhang

### 9.1 Arbeitsmethoden

Zur Charakterisierung der untersuchten Verbindungen wurden verschiedene Röntgenpulverbeugungsmethoden eingesetzt. Dazu standen die folgenden Geräte zur Verfügung :

- Eine Guinier-Kamera für Flachpräparate der Firma HUBER (Typ 621)  
Anwendung : Untersuchungen an SnFBr und SnFI
- Ein Guinier-Diffraktometer für Flachpräparate der Firma HUBER (Typ 642)  
Anwendung : Untersuchungen an SnFBr und SnFI
- Ein Vierkreis-Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie, entwickelt von Haberkorn und Beck [134] aus Bauteilen der Firmen SEIFERT, HUBER und BRAUN mit ortsempfindlichem Detektor (Typ 50S) der Firma BRAUN, der mit Edelgas betrieben wird (Ar/Methan-Gemisch)  
Anwendung : Untersuchung an SnFCl und SnFBr

Die differenzthermoanalytischen Untersuchungen im System  $\text{SnF}_2\text{-SnBr}_2$  wurden mit einer simultanen Thermolyseapparatur der Firma NETZSCH (Typ STA409) durchgeführt.

Die diversen Computer, die in dieser Arbeit benutzt wurden, werden in Kap. 9.2 beschrieben. Hier werden auch die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Computerprogramme vorgestellt. Die benutzte kommerzielle Software ist im Anhang 10.1 aufgelistet.

Alle Strukturbilder in dieser Arbeit wurden mit dem Programm SCHAKAL [156] erstellt.

## **9.2 Computerprogramme**

Für die zahlreichen Berechnungen in dieser Arbeit standen eine Reihe verschiedener Computer zur Verfügung :

Die Potentialberechnungen wurden auf zwei IRIS Indigo Workstations der Firma SILICON GRAPHICS und einer Workstation der Firma IBM (Risc System/6000 390) unter dem Betriebssystem UNIX durchgeführt. Die Programme wurden in der Sprache FORTRAN geschrieben, einige Umformatierungsprogramme in der Sprache C. Für verschiedene Auswertprogramme standen diverse Personal Computer (386, 486) unter dem Betriebssystem MSDOS und eine MicroVAX unter dem Betriebssystem VMS zur Verfügung. Die Farbausdrucke von POPS und ELF entstanden auf einen Tintenstrahldrucker HP PAINTJET XL 300 mit PostScript-Erweiterung.

Im folgenden werden die Programme zur Potentialberechnung (Kap. 9.2.1), die Module zur Grafikdarstellung mit dem Programm DATA EXPLORER (Kap. 9.2.2), sowie das Programm EN zur Berechnung von Ionenladungen (Kap. 9.2.3) beschrieben.

### **9.2.1 Programme zur Potentialberechnung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm COUPOT geschrieben, das verschiedene Module zur Potentialberechnung im Bulk und in Kristalloberflächen enthält. Daneben sind Module zur Erzeugung von Input-Files und deren Umformatierung für Oberflächenberechnungen sowie zur grafischen Darstellung einzelner POPS- und PEPS-Schnitte enthalten. Die den einzelnen Modulen zugrunde liegenden Algorithmen werden in Kap. 2.3 und 2.4 beschrieben. Daneben gibt es noch die Hilfsprogramme ATOMGEN zur Erzeugung symmetrieäquivalenter Atome sowie die Programme EPIATR, EPIXR und PARX für spezielle Potentialberechnungen in Kristalloberflächen.

Das Programm COUPOT, dessen Quelltext aus mehr als 2500 Zeilen besteht, ist in der Sprache FORTRAN geschrieben und liegt in zwei Versionen vor. Die PC-Version wurde mit dem Microsoft ® FORTRAN-Compiler [152] übersetzt.

Wegen des großen Rechenaufwandes ist für sinnvolles Arbeiten mindestens ein 486er PC oder besser noch ein Pentium-Rechner erforderlich. Potentialflächen können in vernünftiger Zeit eigentlich nur mit der Workstation-Version berechnet werden, die in der Programmiersprache FORTRAN77 auf einer IRIS INDIGO Workstation [153] geschrieben wurde und auch auf einer IBM-Workstation läuft. Beide Versionen sind hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit fast identisch, bei Unterschieden werden die PC-Werte im folgenden in Klammern angegeben.

Um einen einfachen Datenaustausch zwischen den einzelnen Programmteilen zu gewährleisten, werden einheitliche Input-Dateien für alle Module benutzt, die den Namen "POTX{ID}.DAT" besitzen. Das Kürzel {ID} bedeutet hier eine dreistellige Zahl zwischen 000 und 999. Die Ausgabedateien haben achtstellige Namen mit der Endung ".DAT", die sich jeweils nach der Art der Berechnung richten. Die ersten drei Buchstaben des Dateinamens geben die Art der Potentialberechnung an (POT = Bulk-Potentiale, EPI = Epi-Potentiale, PAR = Oberflächenpotentiale). Dann folgt an der vierten und fünften Stelle eine Kennung für Potentiale am Atomort (AT) bzw. Zwischengitterpotentiale (XX). Die Grafikdateien besitzen die Kennungen XP bei POPS-Schnitten und XH bei PEPS-Schnitten. Die folgende Liste (Abb. 9.1) enthält als Beispiele die verschiedenen Dateinamen für eine Bulk-Berechnung nach dem Ewald-Verfahren. Bei den anderen Verfahren müssen die ersten drei Buchstaben des Dateinamens entsprechend ersetzt werden.

POTX{ID}.IND	: Input-Datei für alle Rechenprogramme
POTAT{ID}.DAT	: Ausgabedatei des Programms POTAT
POTXX{ID}.DAT	: Ausgabedatei des Programms POTX
POTXP{ID}.DAT	: Ausgabedatei der grafischen Darstellung eines Schnittes durch eine Nullpotentialfläche aus einer POTXX-Datei
POTXH{ID}.DAT	: Ausgabedatei der grafischen Darstellung eines Schnittes durch eine Äquipotentialfläche aus einer POTXX-Datei

Abb. 9.1 : Dateinamen des Programmpakets COUPOT

Nach dem Programmstart enthält man das folgende Auswahlmenü (Abb. 9.2), in dem die einzelnen Programmteile durch Eingabe der entsprechenden Zahlen angewählt werden können :

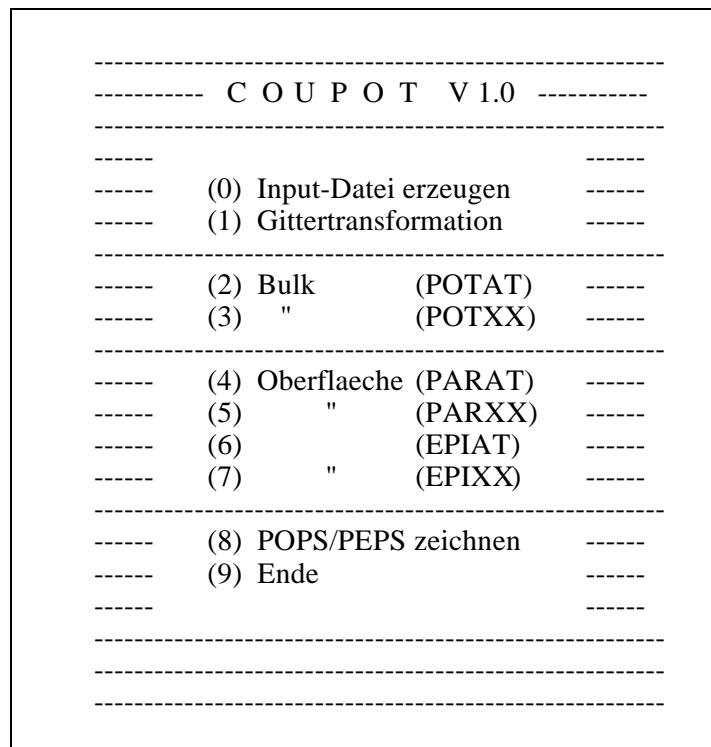


Abb. 9.2 : Auswahlmenü des Programms COUPOT

Die einzelnen Menüpunkte werden im folgenden genauer beschrieben.

### 1) *Input-Datei erzeugen (Menüpunkt 0)*

Um einen einfachen Datenaustausch zwischen den einzelnen Programmteilen zu ermöglichen, werden einheitliche Eingabedateien der folgenden Form benutzt (Abb. 9.3) :

Zeile 1	:	Titel (max. 64 Zeichen)
2	:	Atomzahl u. Formeleinheiten pro Elementarzelle Anzahl u. Zähligkeiten der besetzten Punktlagen
3	:	Gitterkonstanten a, b, c (Ångström)
4	:	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (Grad)
5-	:	Atomkoordinaten (x, y, z), Ionenladung

Abb. 9.3 : Format der Input-Dateien in COUPOT

Als Titel kann ein beliebiger String oder auch nichts eingegeben werden. Die zweite Zeile darf nur Integer-Zahlen enthalten, die entweder durch Leerstellen oder Kommata getrennt werden können. Die Gitterkonstanten, Atomlagen und Ionenladungen können bis zu 10 Nachkommastellen haben. Die Zahl der Atome pro Elementarzelle ist auf 5000 (500) begrenzt. Die einzelnen Eingaben können durch Kommata oder eine beliebige Zahl von Leerstellen getrennt werden, die Atompositionen müssen aber in der in der zweiten Zeile festgelegten Reihenfolge der Punktlagen nacheinander aufgeführt werden. In Abb. 9.4 ist als Beispiel eine Input-Datei für Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) abgebildet.

CaF2				
12	4	2	4	8
5.45000		5.45000		5.45000
90.00000		90.00000		90.00000
0.00000		0.00000		0.00000
				2.00000
0.50000		0.50000		0.00000
				2.00000
0.50000		0.00000		0.50000
				2.00000
0.00000		0.50000		0.50000
				2.00000
0.25000		0.25000		0.25000
				-1.00000
0.25000		0.75000		0.25000
				-1.00000
0.25000		0.25000		0.75000
				-1.00000
0.75000		0.25000		0.25000
				-1.00000
0.25000		0.75000		0.75000
				-1.00000
0.75000		0.25000		0.75000
				-1.00000
0.75000		0.75000		0.25000
				-1.00000
0.75000		0.75000		0.75000
				-1.00000

Abb. 9.4 : Input-Datei für  $\text{CaF}_2$

Die Input-Dateien können entweder innerhalb des Programmpakets oder mit jedem beliebigen Editor unabhängig davon erstellt werden, sie müssen nur einen entsprechenden Namen POTX{ID}.IND tragen.

Bei der Erstellung im Programm wird zuerst eine Kennnummer {ID} für die neue Datei abgefragt. Dann erfolgt nacheinander die Abfrage des Titels (maximal 64 Zeichen), der Anzahl der Atome und Formeleinheiten in der Elementarzelle, der Zahl der besetzten Punktlagen und ihre jeweiligen Zähligkeiten und schließlich der Atomlagen und Ionenladungen. Bei mehreren Eingaben pro Zeile kann die Trennung entweder durch Kommata, eine beliebige Anzahl von Leerzeichen oder Drücken der ENTER-Taste erfolgen.

Nach der Eingabe wird die neue Input-Datei am Bildschirm angezeigt und gespeichert. Eventuelle Korrekturen können dann mit einem beliebigen Editor erfolgen. Das Programm versteht keine Symmetrie, d.h. alle symmetrieäquivalenten Atome müssen eingegeben werden. Da es eine Reihe von Programmen gibt, die alle Atome in der Elementarzelle aus der asymmetrischen Einheit erzeugen können, wurde auf die aufwendige Programmierung der Symmetrie verzichtet. Auf den Workstations wurde ein Umformatierungsprogramm namens ATOMGEN geschrieben, das die Symmetrieroutinen des Programmpakets COLTURE [160] benutzt und eine Ausgabedatei erstellt, die dann direkt im Programmpaket COUPOT benutzt werden kann.

## 2) Transformation der Elementarzelle (Menüpunkt 1)

Zur Berechnung von Oberflächenpotentialen oder Meso-Potentialen in beliebigen Netzebenen von Kristallen müssen die entsprechenden Input-Dateien so transformiert werden, daß die zu untersuchende Ebene identisch mit der dann (001) genannten bzw. einer dazu parallelen Netzebene ist. Dies ist wegen der verwendeten Algorithmen für die Potentialberechnungen zwingend notwendig (vgl. Kap. 2.4). Das Programm erfragt zunächst die Nummer der Quelldatei und die Dateinummer, welche die transformierte Datei erhalten soll, wobei beide auch identisch sein können. Nach der Anzeige der Quelldatei am Bildschirm besteht die Möglichkeit, einen Titel für die transformierte Datei und einen Verschiebungsvektor  $\vec{p}$  in Einheiten der Gitterkonstanten für den Koordinatenursprung einzugeben (Nein=0, Ja=1). Danach werden die Elementartranslationsvektoren ebenfalls in Einheiten der Gittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  abgefragt. Hier sind nur ganzzahlige Eingaben zulässig. Das Programm hält sich streng an die Vorgaben der International Tables für Gittertransformationen [148]. Diese Regeln werden in Anhang 9.5 behandelt, wo auch Transformationsmatrizen für eine Reihe von Kristalloberflächen angegeben werden.

Will man beispielsweise die (110)-Oberfläche von Fluorit untersuchen, so kann die obige Input-Datei (Abb. 9.4) durch Eingabe der Vektoren (0,0,1), (1,-1,0) und (0,0,1) entsprechend transformiert werden, und man erhält die folgende Elementarzelle, die zu Potentialberechnungen in der (110)-Oberfläche von Fluorit verwendet werden kann (Abb. 9.5).

CaF2 (110)			
24	8	2	8
16			
7.70746	5.45000	7.70746	
90.00000	90.00000	90.00000	
0.00000	0.00000	0.00000	2.00000
0.50000	0.00000	0.50000	2.00000
0.00000	0.00000	0.50000	2.00000
0.50000	0.00000	0.00000	2.00000
0.75000	0.50000	0.25000	2.00000
0.25000	0.50000	0.75000	2.00000
0.25000	0.50000	0.25000	2.00000
0.75000	0.50000	0.75000	2.00000
0.00000	0.25000	0.25000	-1.00000
0.50000	0.25000	0.75000	-1.00000
0.25000	0.25000	0.50000	-1.00000
0.75000	0.25000	0.00000	-1.00000
0.00000	0.75000	0.25000	-1.00000
0.50000	0.75000	0.75000	-1.00000
0.75000	0.25000	0.50000	-1.00000
0.25000	0.25000	0.00000	-1.00000
0.25000	0.75000	0.50000	-1.00000
0.75000	0.75000	0.00000	-1.00000
0.75000	0.75000	0.50000	-1.00000
0.25000	0.75000	0.00000	-1.00000
0.00000	0.25000	0.75000	-1.00000
0.50000	0.25000	0.25000	-1.00000
0.00000	0.75000	0.75000	-1.00000
0.50000	0.75000	0.25000	-1.00000

Abb. 9.5 : Input-Datei für Berechnungen in der (110)-Oberfläche von Fluorit

Falls bei der Transformation ein linkshändiges Koordinatensystem entsteht, erfolgt eine Warnmeldung. Dies hat zwar keinen Einfluß auf die Potentialberechnungen, widerspricht aber den Konventionen der International Tables. Dieses Problem läßt sich durch die Vertauschung der beiden ersten Elementartranslationsvektoren beheben.

Sind die eingegebenen Vektoren linear abhängig, so wird man zur Eingabe neuer Elementartranslationsvektoren aufgefordert. Nach erfolgreicher Eingabe wird noch der Vergrößerungsfaktor  $Z$  der Elementarzelle durch die Transformation am Bildschirm angezeigt (2,0 im obigen Beispiel). Zum Schluß wird die transformierte Datei zur Kontrolle am Bildschirm ausgegeben.

## 3) Bulk (Menüpunkt 2 und 3)

Mit diesen Programmteilen können Bulk-Potentiale nach dem Ewald-Algorithmus (Kap. 2.3.2.1) entweder auf Atomplätzen mit dem Modul POTAT (Menüpunkt 2) oder auf Zwischengitterplätzen mit dem Modul POTXX (Menüpunkt 3) berechnet werden.

Nach dem Starten des Programms POTAT erfolgt als erstes die Eingabe der Nummer der Input-Datei. Dann muß die Trennstelle K eingegeben werden, mit deren Hilfe die beiden Teilsummen gewichtet werden. Eine optimale Wahl der Trennstelle kann den Rechenaufwand erheblich reduzieren, da dann die Teilsummen schneller konvergieren (vgl. Kap. 2.3.2.1). Hat man den optimalen Wert gefunden, so kann dieser für alle Potentialberechnungen mit dieser Input-Datei oder ähnlichen Strukturen in den Programmteilen POTAT, POTXX, PARAT oder PARXX benutzt werden. Die notwendige Zahl der Terme, die bei der Potentialberechnung bis zur Konvergenz der Reihen berücksichtigt werden müssen, werden vom Programm selbständig bestimmt (vgl. Anhang 9.4).

Potential	pot	pot*	minpot	minpot*	tpot	tpot*
-1.3882292	-0.2898436	0.0299936	0.62E-12	0.13E-12	635	308
-1.3882296	-0.2898440	-0.0299936	0.62E-12	0.13E-12	635	308
-1.3882296	-0.2898440	-0.0299936	0.62E-12	0.13E-12	635	308
-1.3882296	-0.2898440	-0.0299936	0.62E-12	0.13E-12	635	308
0.7469219	-0.1896147	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469219	-0.1896147	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469219	-0.1896147	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469218	-0.1896146	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469219	-0.1896147	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469218	-0.1896146	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469218	-0.1896146	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308
0.7469216	-0.1896144	-0.0068824	0.38E-12	0.13E-12	635	308

Abb. 9.6 : Bildschirmausgabe des Programms POTAT für Fluorit

Während der Berechnung werden zusätzlich zu den Potentialen einige Hilfsvariablen am Bildschirm angezeigt, anhand derer die Konvergenz der Reihen überprüft werden kann (vgl. Abb. 9.6). Die Werte der Variablen MINPOT und

MINPOT\* geben die kleinsten berücksichtigten und von Null verschiedenen Glieder der Summen  $\varphi_1$  (POT) bzw.  $\varphi_2$  (POT\*) der Ewald-Formeln an, die Variablen TPOT und TPOT\* die Anzahl der dabei berücksichtigten Summenterme. Bei optimaler Wahl von K müssen alle Atome der selben Punktlage den gleichen Potentialwert besitzen. Dadurch läßt sich auch die Anzahl der gültigen Nachkommastellen (im Beispiel 5 Stellen) ablesen.

Die Potentiale werden in der CGS-Einheit  $\text{\AA}^{-1}$  angezeigt, da damit einfach der Madelung-Faktor berechnet werden kann (Umrechnungsfaktoren siehe Anhang 9.3). Das Programm gibt außerdem den kürzesten interatomaren Abstand, den auf diesen Abstand normierten Madelung-Faktor, die partiellen Madelung-Faktoren (PMF), den Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) und auch die reduzierten Größen (MF\*, PMF\*) aus und speichert danach alle Daten in einer Datei POTAT{ID}.DAT (Abb. 9.7).

CaF2							
Gitterkonstanten	:	5.45000	5.45000	5.45000			
Winkel	:	90.00000	90.00000	90.00000			
Atomzahl	:	12					
Formeleinheiten	:	4					
Trennstelle	:	0.50					
Nr.	x	y	z	q	Potential	PMF	PMF*
-----							
1	0.00000	0.00000	0.00000	2.00000	-1.38823	3.27612	0.81903
2	0.50000	0.50000	0.00000	2.00000	-1.38823		
3	0.50000	0.00000	0.50000	2.00000	-1.38823		
4	0.00000	0.50000	0.50000	2.00000	-1.38823		
5	0.25000	0.25000	0.25000	-1.00000	0.74692	0.88134	0.88134
6	0.25000	0.75000	0.25000	-1.00000	0.74692		
7	0.25000	0.25000	0.75000	-1.00000	0.74692		
8	0.75000	0.25000	0.25000	-1.00000	0.74692		
9	0.25000	0.75000	0.75000	-1.00000	0.74692		
10	0.75000	0.25000	0.75000	-1.00000	0.74692		
11	0.75000	0.75000	0.25000	-1.00000	0.74692		
12	0.75000	0.75000	0.75000	-1.00000	0.74692		
min. Atomabstand	:	2.35992 Angstroem					
Madelung-Faktor	:	5.03878					
red. Madelung-Faktor	:	1.40102					
Madelung-Energie	:	2966.438 KJ/mol					

Abb. 9.7 : Ausgabedatei des Programms POTAT für Fluorit

Die Gitterparameter, die Atomlagen und die Ionenladungen werden mit 10 Nachkommastellen, die restlichen Daten mit fünf Nachkommastellen gespeichert. Die Bildschirmausgabe enthält für alle Größen nur 5 Nachkommastellen.

Beim Aufruf des Moduls POTXX ist die Vorgehensweise analog. Zusätzlich wird hier noch die Sondenbewegung abgefragt (jeweils Start- und Endwerte in Einheiten der Gitterkonstanten und Anzahl der Schritte). Es können beliebig viele Schritte in den drei Raumrichtungen berechnet werden, wobei im Falle von nicht-orthogonalen Kristallsystemen auch eine orthogonale Sondenbewegung ausgehend vom Gittervektor  $\vec{a}$  möglich ist. Die orthogonalen Gittervektoren  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$ ,  $\vec{c}'$  werden definiert durch die Vektoren  $\vec{a}' = (a, 0, 0)$ ,  $\vec{b}' = (b_1, b_2 \cdot \sin \gamma, b_3 \cdot \sin \beta)$  und  $\vec{c}' = (c_1, c_2 \cdot \sin \gamma, c_3 \cdot \sin \beta)$ . Man sollte darauf achten, möglichst äquidistante Stützstellenraster in allen Raumrichtungen zu verwenden, um später Verzerrungen der Potentialgrafiken zu vermeiden, da zur Bestimmung der Potentialflächen zwischen den berechneten Stützstellen interpoliert wird.

CaF2					
5.45000	5.45000	5.45000	90.00000	90.00000	90.00000
40	40	40			
0.00000	0.00000	0.00000	999.00000		
0.13625	0.00000	0.00000	191.38118		
0.27250	0.00000	0.00000	85.69851		
0.40875	0.00000	0.00000	50.48204		
:	:	:	:		
5.45000	5.45000	5.45000	999.00000		
Potential pos.	:	20948.	Punkte		
Potential = 0	:	96.	Punkte		
Potential neg.	:	42956.	Punkte		
-----					
Quotient pos./neg.	:	0.4877			
Prozent pos.	:	32.73	%		

Abb. 9.8 : Ausgabedatei des Programms POTXX für Fluorit

Im Laufe der Berechnung wird nach der Abarbeitung von jeweils 5% der Sondenpunkte ein entsprechender String am Bildschirm ausgegeben, der den Fortgang der Rechnung anzeigt. Falls ein Sondenpunkt mit einer Atomlage zusammenfällt oder von dieser einen Abstand kleiner als 0,1 Ångström besitzt, wird der entsprechende Potentialwert gleich +999,0 für Kationen und -999,0 für Anionen

gesetzt und damit für die grafische Darstellung markiert, da die Meso-Potentiale am Atomort unendlich groß sind (Kap. 2.3.1). Die Potentiale werden hier in der SI-Einheit Volt abgespeichert. Zusätzlich werden noch die Anzahl der Sondenpunkte mit positivem und negativem Potential sowie mit Potential gleich Null ausgegeben. Daneben werden auch noch einige statistische Angaben angezeigt (Quotient aus der Zahl der Punkte mit positivem und mit negativem Potential, Prozentangabe der Punkte mit positivem Potential). Mit diesen Werten ist eine Abschätzung des Volumens des positiven bzw. des negativen Potentialraums möglich. Abb. 9.8 enthält einen Ausschnitt aus der Datei POTXX{ID}.DAT einer Berechnung von 40 x 40 x 40 Sondenpunkten für Fluorit.

#### 4) Oberflächen (Menüpunkte 4-7)

Mit diesen Modulen können zum einen Oberflächenpotentiale nach dem Parry-Heyes-Algorithmus (Kap. 2.4.3.2) entweder auf Atomplätzen mit dem Modul PARAT (Menüpunkt 4) oder auf Zwischengitterplätzen mit dem Modul PARXX (Menüpunkt 5) berechnet werden. Zum anderen können Epi-Potentiale nach dem Ewald-Juretschke-Algorithmus (Kap. 2.4.3.3) sowohl auf Atomplätzen mit dem Modul EPIAT (Menüpunkt 6) als auch auf Zwischengitterplätzen mit dem Modul EPIXX (Menüpunkt 7) berechnet werden. Vor der Berechnung muß die Elementarzelle stets so transformiert werden, daß die dann (001) genannte Fläche parallel zu der gewünschten Oberfläche ist.

Die Eingaben beim Modul PARAT erfolgen analog zum Programm POTAT. Als K-Wert benutzt man am besten den vorher mit dem Programm POTAT optimierten Wert. Zusätzlich wird hier noch die Anzahl der Elementarzellen in Richtung des Kristallinneren abgefragt, für die Potentialberechnungen durchgeführt werden sollen. In der Regel reichen hier fünf Elementarzellen, manchmal sind aber auch mehr bis zur Gleichheit von Bulk- und Oberflächenpotential nötig. Während der Berechnung werden zusätzlich zu den Potentialen noch einige Hilfsvariablen ausgegeben, anhand derer die Konvergenz der Reihen überprüft werden kann (vgl. Abb. 9.9). Die Werte der Variablen MINPOT und MINPOT\* geben das kleinste Glied der Summen  $\varphi_1$  (POT),  $\varphi_2$  (POT\*), die Variablen TPOT und TPOT\* die Anzahl der jeweils berücksichtigten Terme beider Summen an. Die Spalte KORR enthält den Wert der Summe  $\varphi_3$ .

Potential	korr	pot	pot*	minpot	minpot*	tpot	tpot*
-1.2638238	0.0000000	-0.2228268	0.0873821	0.62E-12	0.21E-49	838	7248
-1.3882156	0.0000000	0.2898440	0.0300075	0.62E-12	0.21E-49	1151	11088
-1.3869354	0.0000000	-0.2898374	0.0312811	0.62E-12	0.94E-47	839	9024
-1.3882297	0.0000000	-0.2898440	0.0299934	0.62E-12	0.94E-47	2015	11616
-1.3869354	0.0000000	-0.2898374	0.0312811	0.62E-12	0.94E-47	839	9024
-1.3882297	0.0000000	-0.2898440	0.0299934	0.62E-12	0.94E-47	2015	11616
-1.2638238	0.0000000	-0.2228268	0.0873821	0.62E-12	0.33E-50	839	7248
-1.3882157	0.0000000	-0.2898440	0.0300075	0.62E-12	0.66E-50	1151	11088

Abb. 9.9 : Ausgabedatei des Programms PARAT für Fluorit (110)

Die Potentiale werden wieder in der CGS-Einheit  $\text{\AA}^{-1}$  ausgegeben. Bei der Ausgabe werden neben den Oberflächenpotentialen der Oberflächentyp (Kap. 4.1.2), der vom Programm selbständig bestimmt wird, sowie die Schichtfolge senkrecht zur Oberfläche angezeigt. Falls ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche vorliegt, sind die Potentialwerte vom Summationsbereich abhängig und konvergieren nicht. Daher erfolgt in diesem Fall ein Abbruch der Berechnung. In Abb. 9.10 ist ein Ausschnitt aus der Berechnung von zwei Elementarzellen für die (110)-Oberfläche von Fluorit abgebildet.

CaF2 (110)					
Gitterkonstanten	:	7.70746	5.45000	7.70746	
Winkel	:	90.00000	90.00000	90.00000	
Atomzahl	:	12			
Formeleinheiten	:	4			
Trennstelle	:	0.5			
Nr.	X	Y	Z	q	Potential
-----					
1	0.00000	0.00000	0.00000	2.00000	-1.26382
2	0.00000	0.00000	1.00000	2.00000	-1.38822
3	0.50000	0.00000	0.50000	2.00000	-1.38694
4	0.50000	0.00000	1.50000	2.00000	-1.38823
5	0.00000	0.00000	0.50000	2.00000	-1.38694
	:		:		:
47	0.50000	0.75000	0.25000	0.00000	0.74970
48	0.50000	0.75000	1.25000	0.00000	0.74692
Oberflächentyp	:	I (ungeladen)			
Schichtfolge	:	2+2+1-1-1-1/-			

Abb. 9.10 : Ausgabedatei des Programms PARAT für Fluorit (110)

Beim Programmteil PARXX erfolgt die Eingabe und Ausgabe analog zum Programm POTXX. Wegen der Konventionen zur Aufstellung von Elementarzellen zur Berechnung von Oberflächenpotentialen sind für die Sondenbewegung in z-Richtung nur nicht negative Eingaben sinnvoll. Wenn schon entsprechende POTXX und EPIXX-Rechnungen mit dem gleichen Stützstellenraster durchgeführt wurden, kann alternativ das Hilfsprogramm PARX benutzt werden, das einfach alle Potentialwerte aus den entsprechenden POTXX- und EPIXX-Dateien addiert.

Die Eingaben beim Programm EPIAT entsprechen denen beim Programm PARAT mit der Ausnahme, daß kein K-Wert benötigt wird. Während der Berechnung werden auch hier zusätzlich zu den Potentialen noch einige Hilfsvariablen ausgegeben, anhand derer die Konvergenz der Reihen überprüft werden kann (vgl. Abb. 9.11). Die Variable MINPOT gibt das kleinste Glied der Summe  $\varphi_1$  (POT) der Ewald-Juretschke-Formeln an, die Variablen TPOT die Anzahl der berücksichtigten Terme der Summe.

<b>pot</b>	<b>minpot</b>	<b>tpot</b>
0.1244059	0.95E-29	17424
0.0000143	0.43E-29	1008
0.0012944	0.27E-27	2160
0.0000002	0.11E-29	624
0.0012944	0.27E-27	2160
0.0000002	0.11E-29	624
0.1244059	0.17E-29	17424
0.0000143	0.64E-29	1008
-0.0143462	0.69E-31	4800
-0.0000015	0.28E-27	672
-0.0001347	0.88E-31	1488
-0.0000000	0.39E-30	528
:	:	:

Abb. 9.11 : Bildschirmausgabe des Programmteils EPIAT

Nach der Berechnung der Epi-Potentiale wird der Oberflächentyp, die Schichtabfolge senkrecht zur Oberfläche und die Oberflächenenergie MAPSE (Kap. 2.4.1.1) ausgegeben. Ist das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche von Null

verschieden, so liegt eine polare Oberfläche vor und die Potentialwerte konvergieren nicht, so daß die Berechnung abgebrochen wird. Abb. 9.12 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus der entsprechende Berechnung für die (110)-Ebene von Fluorit mit zusätzlicher Berechnung einer Elementarzelle in (001)-Richtung. Die Potentiale werden in der CGS-Einheit Å<sup>-1</sup> ausgegeben. Falls sie gegen einen konstanten Wert konvergieren (TYP II - Oberflächen), dann wird in der Spalte "korr." die Differenz aus dem Potential und dem Korrekturterm für die Oberflächenladung angezeigt. Diese Werte müssen dann mit dem Eindringen in tiefere Schichten gegen Null konvergieren.

CaF2 (110)						
Gitterkonstanten	:	7.70746	5.45000	7.70746		
Winkel	:	90.00000	90.00000	90.00000		
Atomzahl	:	12				
Formeleinheiten	:	4				
Nr.	X	Y	Z	q	Potential	korr.
-----						
1	0.00000	0.00000	0.00000	2.00000	0.12441	
2	0.00000	0.00000	1.00000	2.00000	0.00001	
3	0.50000	0.00000	0.50000	2.00000	0.00129	
4	0.50000	0.00000	1.50000	2.00000	0.00000	
5	0.00000	0.00000	0.50000	2.00000	0.00129	
6	0.00000	0.00000	1.50000	2.00000	0.00000	
7	0.50000	0.00000	0.00000	2.00000	0.12441	
8	0.50000	0.00000	1.00000	2.00000	0.00001	
9	0.75000	0.50000	0.25000	2.00000	-0.01435	
10	0.75000	0.50000	1.25000	2.00000	0.00000	
11	0.25000	0.50000	0.75000	2.00000	-0.00013	
	:		:		:	
46	0.00000	0.75000	1.75000	-1.00000	0.00000	
47	0.50000	0.75000	0.25000	-1.00000	0.00277	
48	0.50000	0.75000	1.25000	-1.00000	0.00000	
Oberflaechentyp : I (ungeladen)						
Schichtfolge : 2+2+1-1-1-1-/-						
Oberflaechenenergie (MAPSE): 1720. mJ/m2						

Abb. 9.12 : Ausgabedatei des Programms EPIAT für die (110)-Fläche von Fluorit

Die Bedienung des Programms EPIXX erfolgt analog zu dem Programm PARXX mit der Ausnahme, daß hier keine Trennstelle K eingegeben werden muß.

Da für rekonstruierte Oberflächen der Ewald-Juretschke-Algorithmus nicht angewendet werden kann (Kap. 2.4.3.3), müssen in diesen Fällen zunächst die entsprechenden Bulk-Potentialberechnungen mit den Programmteilen POTAT bzw. POTXX und Oberflächenpotentialberechnungen mit den Programmteilen PARAT bzw. PARXX durchgeführt werden. Die Hilfsprogramme EPIATR und EPIXR berechnen dann aus der Differenz dieser Potentialwerte die jeweiligen Epi-Potentiale am Atomort bzw. auf Zwischengitterplätzen. Das Programm EPIATR gibt zusätzlich noch die Oberflächenenergie (MAPSE) und die Schichtfolge aus.

### 5) Grafikdarstellung

Grafische Auswertungen können mit allen Ausgabedateien der Programmteile POTXX, PARXX und EPIXX erfolgen. Dabei werden jeweils zweidimensionale Schnitte parallel zur (001)-Ebene am Bildschirm angezeigt und auch abgespeichert. Die Art der Datei muß als erstes eingegeben werden, gefolgt von der Darstellungsart. Wird die Option POPS gewählt, so werden die Potentialwerte in den einzelnen Schnitten durch die Zeichen 'Space' = pos. Potential, 'o' = negatives Potential und Atomlagen außer beim Programm EPIXX durch einen Stern (\*) visualisiert.

Bei der Wahl der Option Höhenliniendiagramm werden die Potentialwerte durch die 25 Zeichen (9876543210<-=+>abcdefghi) und die Atomlagen wieder außer beim Programm EPIXX durch einen Stern (\*) gekennzeichnet. Dabei wird zusätzlich der mit diesen Zeichen darzustellende Potentialbereich abgefragt. Die Eingabe -5 und 5 bedeutet hier, daß die Intervallgröße  $10:25 \text{ V} = 0,4 \text{ V}$  beträgt, d.h. durch das Zeichen '9' werden alle Potentialwerte im Intervall  $[-5,0 \text{ V}; -4,6 \text{ V}[$  repräsentiert usw.

Mit dieser sehr einfachen Grafikdarstellung kann mit einer sehr kleinen Anzahl von Stützstellen in relativ kurzer Zeit die Topologie von Potentialflächen überprüft werden. Für ansprechende Grafikdarstellungen mit dem DATA EXPLORER berechnet man dann eine größere Zahl von Stützstellen (Kap 9.2.2). Dabei gilt die Faustregel, daß die einzelnen Stützstellen ungefähr einen Abstand von  $0,1 \text{ \AA}$  in allen drei Raumrichtungen besitzen sollten. Um Verzerrungen der Grafiken zu vermeiden, sollten die Intervalle in allen Raumrichtungen möglichst äquidistant sein.

## 9.2.2 Grafikdarstellung mit dem DATA EXPLORER

Der IBM Visualization DATA EXPLORER [155] ist ein sehr variables Grafikpaket, mit dem die unterschiedlichsten Darstellungen erzeugt werden können. Es stehen dazu eine große Zahl von Modulen zur Verfügung, die frei miteinander kombiniert werden können, um bestimmte Grafikdarstellungen zu erreichen. So gibt es zum Beispiel ein Modul zur Interpolation von Isoflächen aus zwei- oder dreidimensionalen Datensätzen und auch ein weiteres Modul, um auf solche Isoflächen andere Daten zu projizieren.

Vor der Benutzung des Programms müssen die mit COUPOT berechneten Potentialdateien der Module (POTXX, EPIXX, PARXX) umformatiert werden, damit sie vom DATA EXPLORER gelesen werden können. Diese Umformatierungsprogramme sind in der Programmiersprache FORTRAN77 [153] oder C [154] geschrieben und erzeugen ASCII-Files (für 2D-Datensätze) bzw. Binärfiles (für 3D-Datensätze), die dann direkt zur Grafikdarstellung benutzt werden können. Um Verzerrungen zu vermeiden, werden die Daten dabei auf die reale Gittermetrik skaliert, man sollte aber auf jeden Fall äquidistante Stützstellenraster erzeugen. Im einzelnen stehen folgende Programme zur Verfügung :

- DXPOT : Erzeugt das DX-Datenformat des DATA EXPLORER für ein dreidimensionales Datenfeld
- DXPOT1 : s.o., zusätzlich werden alle Werte außerhalb eines Bereiches [min, max] abgeschnitten (ratsam bei der Darstellung einzelner Ebenen aus einem 3D-Datensatz mit POPSLICE.NET)
- DXPOT2 : Erzeugt das DX-Datenformat des DATA EXPLORERS für ein zweidimensionales Datenfeld
- DXPOT3 : s.o., zusätzlich werden alle Werte außerhalb eines Bereiches [min, max] abgeschnitten
- DXPOTMUL : Erzeugt mehrere Elementarzellen aus einer mit den Programmen DXPOT bzw. DXPOT1 formatierten Datei

DXELF : Umformatierung des Outputs der Programme LMTO-45 oder EHMACC zur Darstellung von ELF bzw. Elektronendichten

DXELFMUL : Erzeugt mehrere Elementarzellen aus einer mit dem Programm DXELF formatierten Datei

Für verschiedene Problemstellungen in dieser Arbeit wurden einige Grafikmodule programmiert, die im folgenden kurz beschrieben werden :

POPS.NET : Mit diesem Modul werden gleichzeitig die Atome und eine beliebige Äquipotentialfläche dargestellt. Kationen werden blau, Anionen grün dargestellt. Die Potentialfläche wird zum positiven Raum hin rot und zum negativen Raum hin gelb eingefärbt. Alle Einstellungen können im Control-Panel geändert und auch einzelne Teile aus der Zeichnung ausgeblendet werden.

POPSONLY.NET: wie oben, jedoch ohne Darstellung von Atomen

POPS2D.NET : Mit diesem Modul werden zweidimensionale Datenfelder grafisch dargestellt

POPSLICE.NET : Grafische Darstellung einzelner Ebenen aus dreidimensionalen Datensätzen. Mit dem Sequenzer kann man durch die Struktur wandern.

ELF.NET : ELF-Darstellung aus einem dreidimensionalen Datensatz (Iso-ELF-Flächen)

ELF2D.NET : ELF-Darstellung aus einem zweidimensionalen Datensatz

ELFSLICE.NET : Erzeugt zweidimensionale Schnitte aus dreidimensionalen Datensätzen (Blättern möglich)

ELFMAP.NET : Mapping von ELF-Daten auf Potentialflächen

### 9.2.3 Die Berechnung von Ionenladungen in ternären Verbindungen

Das Programm EN dient zur Berechnung von Ionenladungen in ternären Verbindungen aus einer kationischen und zwei anionischen Komponenten nach den in Kap. 2.2.4 vorgestellten Verfahren. Als Eingaben werden nur die formalen Ladungen der Atome und die Elektronegativitäten benötigt. Die Parameter für das Kation müssen als erstes eingegeben werden. Das Programm berechnet dann daraus die mit den Elektronegativitäten der Atome korrigierten Ionenladungen.

## 9.3 Einheiten und Umrechnungsfaktoren

In dieser Arbeit werden sowohl das von der IUPAC-Kommission vorgeschriebene SI-Einheitensystem als auch das CGS-System benutzt. Abweichend von der im SI-System vorgeschriebenen Einheit Pikometer wird für Gitterkonstanten die in der Kristallographie übliche Einheit Ångström benutzt ( $1\text{Å}=100\text{ pm}$ ). Das CGS-System ist für Coulomb-Summationen sehr nützlich, da die ganzen Proportionalitätsfaktoren des SI-Systems wie Elementarladung und elektrische Feldkonstante dort wegfallen. Da der Madelung-Faktor ursprünglich im CGS-System definiert wurde und auch nur in diesem Einheitensystem eine dimensionslose Größe ist, wurden sowohl das CGS-System als auch das SI-System benutzt. Im folgenden werden die benutzten Konstanten sowie die einzelnen Umrechnungsfaktoren für Potentiale, MAPLE und MAPSE angegeben.

### Konstanten :

Elementarladung	:	$e$	=	$1,60218 \cdot 10^{-19}\text{ C}$
elektrische Feldkonstante	:	$\epsilon_0$	=	$8,85418782 \cdot 10^{-12}\text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Avogadro-Zahl	:	$N_A$	=	$6,022045 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
Dipolmoment	:	$1\text{ D}$	=	$3,33564 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$

## Umrechnungsfaktoren

### a) Potentiale:

Im CGS-System werden Gitterpotentiale in der Einheit  $\text{\AA}^{-1}$  angegeben, im SI-System gilt die Einheit Volt. Für den Umrechnungsfaktor vom CGS-System zum SI-System ergibt sich

$$\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \cdot 10^{10} = 14,39968 \quad (9-1)$$

Damit gilt

$$\phi(\text{SI}) = 14,39968 \cdot \phi(\text{CGS}) \quad (9-2)$$

und entsprechend

$$\phi(\text{CGS}) = 0,06945 \cdot \phi(\text{SI}) \quad (9-3)$$

### b) MAPLE:

MAPLE-Werte werden in dieser Arbeit in der Einheit  $\text{kJmol}^{-1}$  angegeben. Als Umrechnungsfaktor von der CGS-Einheit  $\text{\AA}^{-1}$  in die SI-Einheit  $\text{kJmol}^{-1}$  ergibt sich

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot N_A \cdot 10^7 = 1389,34 \quad (9-4)$$

Somit gilt

$$E_C(\text{SI}) = 1389,34 \cdot E_C(\text{CGS}) \quad (9-5)$$

c) MAPSE:

Für die Umrechnung von MAPSE-Werten von der Einheit  $\text{Å}^{-3}$  in die SI-Einheit  $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  gilt der folgende Umrechnungsfaktor

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot 10^{33} = 230709 \quad (9-6)$$

Damit erhält man

$$E_s(\text{SI}) = 230709 \cdot E_s(\text{CGS}) \quad (9-7)$$

d) Dipolmoment

Das Dipolmoment wird üblicherweise in der Einheit 1 Debye (D) angegeben. Als Umrechnungsfaktor von der CGS-Einheit Ångström in die Einheit Debye ergibt sich

$$\frac{e}{3,33564 \cdot 10^{-30}} \cdot 10^{-10} = 4,80322 \quad (9-8)$$

Damit gilt

$$\mu(\text{SI}) = 4,80322 \cdot \mu(\text{CGS}) \quad (9-9)$$

## **9.4 Fehlerabschätzung und Konvergenzproblematik**

Die Genauigkeit der Ergebnisse von Potentialberechnungen hängt von mehreren Faktoren ab. Neben der Konvergenz der Reihen spielen auch die Genauigkeit der Input-Parameter (Gitterkonstanten, Atomlagen) und die Struktur selbst eine Rolle [11,15,16]. Allgemein kann man sagen, daß die Reihen am schnellsten konvergieren für kubische oder fast kubische Gitter und die Konvergenz wird um so schlechter, je stärker die einzelnen Gitterkonstanten differieren. Diese Tendenz wird auch in Tab. 9.1 sichtbar. Hier wurde die Elementarzelle von CsCl in verschiedene Kristallsysteme transformiert [7] und jeweils die Allo-Potentiale nach dem Ewald-Algorithmus (Kap. 2.3.2.1) mit dem Programm COUPOT (Anhang 9.2.1) berechnet. Die Tabelle enthält außerdem den K-Wert und die Anzahl der Terme der einzelnen Ewald-Summen. Da es sich hier um eine kommutative PK handelt, wird jeweils nur das Allo-Potential des Anions angegeben. Man erkennt, daß sich die Zahl der bis zur Konvergenz nötigen Summenterme mit zunehmender Differenz der Gitterkonstanten deutlich erhöht. Im orthorhombischen Fall wird diese Tendenz besonders deutlich. Man erkennt auch, daß sich gerundete Gitterkonstanten bei trikliner Aufstellung direkt auf die Genauigkeit der Potentiale auswirken. Das Runden einzelner Parameter von Atomen hat bis zur fünften Nachkommastelle keinen Einfluß auf das Potential (vgl. orthorhombische Aufstellung).

Eine Fehlerabschätzung im Sinne der Fehlerfortpflanzung ist relativ schwierig, da die Formeln sehr kompliziert sind und im Prinzip für jeden Strukturtyp eine eigene Fehlerbetrachtung gemacht werden müßte. Wegen des großen Aufwandes wurde daher auf diese Art der Fehlerabschätzung verzichtet. Man kann die Güte der Konvergenz der Reihen und damit den Rechenfehler aber dennoch auf zwei Arten überprüfen :

Wenn die Potentiale bei Variation der K-Werte konstant bleiben, so kann man von der Konvergenz der Reihen ausgehen, da sich dadurch die Anzahl der bei den jeweiligen Summen berücksichtigten Terme verändert. Wenn eine Reihe noch nicht konvergiert wäre, müßten sich die Potentiale verändern.

Außerdem müssen die Potentiale für alle Atome auf der gleichen Punktlage wegen ihrer identischen Umgebung in der Struktur das selbe Allo-Potential besitzen, andernfalls sind die Reihen noch nicht vollständig konvergiert.

<i>Elementarzelle</i>	<i>Atomlagen</i>	<i>K</i>	<i>Terme</i> <sub>1</sub>	<i>Terme</i> <sub>2</sub>	<i>(Å<sup>-1</sup>)</i>
<b>kubisch</b> a = b = c = 4,12300 Å	<b>Cs:</b> 0,6 0,6 0,6 <b>Cl:</b> 0,1 0,1 0,1	0,5	221	134	0,49366
<b>tetragonal</b> a = b = 5,83080 Å c = 4,12300 Å	<b>Cs:</b> 0,6 0,6 0,6 0,1 0,1 0,6 <b>Cl:</b> 0,1 0,6 0,1 0,6 0,1 0,1	0,5	443	356	0,49366
<b>orthorhombisch</b> a = b = 4,12300 Å c = 12,36900 Å	<b>Cs:</b> 0,6 0,6 0,26667 0,6 0,6 0,6 0,6 0,6 0,93333 <b>Cl:</b> 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,43333 0,1 0,1 0,76667	0,5	1181	908	0,49366
<b>rhomboedrisch</b> a = b = c = 5,83080 Å α = β = γ = 60°	<b>Cs:</b> 0,35 0,35 0,35 0,85 0,85 0,85 <b>Cl:</b> 0,1 0,1 0,1 0,6 0,6 0,6	0,5	221	134	0,49366
<b>monoklin</b> a = c = 4,12300 Å b = 5,83080 Å γ = 135°	<b>Cs:</b> 0,1 0,6 0,6 <b>Cl:</b> 0,1 0,1 0,1	0,5	221	134	0,49366
<b>triklin</b> a = b = c = 7,14125 Å α = β = 70,43333° γ = 109,56667°	<b>Cs:</b> 0,6 0,6 0,6 0,6 0,6 0,1 0,1 0,6 0,6 0,1 0,6 0,1 <b>Cl:</b> 0,1 0,1 0,1 0,1 0,6 0,6 0,6 0,1 0,6 0,6 0,6 0,1	0,4	423	134	0,49343

Tab. 9.1 : Die Konvergenz von Potentialsummen am Beispiel verschiedener Aufstellungen der CsCl-Struktur

Das Programm COUPOT wählt die Anzahl der Summenterme, die bei den einzelnen Formeln berücksichtigt werden müssen, nach speziell entwickelten

Verfahren aus. Es zeigt sich nämlich bei der Analyse der Konvergenz der Reihen, daß es oftmals ungünstig ist, alle Potentiale innerhalb einer Kugel mit einer bestimmten Radius  $r$  um den berechneten Gitterpunkt im direkten bzw. im reziproken Raum in die Rechnung mit einzubeziehen. Insbesondere bei stark unterschiedlichen Gitterkonstanten werden dann in den verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich viele Elementarzellen berücksichtigt und dies kann zu Konvergenzproblemen führen. Aus diesem Grunde wird bei der Berechnung von Bulk-Potentiale nach dem Ewald-Algorithmus nicht innerhalb einer Kugel, sondern innerhalb eines dreiachsigen Ellipsoids summiert. Dies hat den Vorteil, daß in allen Raumrichtungen gleich viele Elementarzellen berücksichtigt werden. Die Festlegung der Achsen des Ellipsoid erfolgt in dem von den Gittervektoren  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  aufgespannten Koordinatensystem. Der Summationsbereich wird im realen und im reziproken Raum für jeden Sondenpunkt neu festgelegt. Nach vielen Optimierungen ergaben sich folgende Festlegungen für die Halbachsen des Ellipsoids im Falle des Ewald-Algorithmus für Bulk-Kristalle (vgl. Kap. 2.3.2.1) :

$$\varphi_1 : (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = d_{\max}^* \cdot (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) \quad \text{mit} \quad d_{\max}^* = 27 \cdot \left( \frac{K}{\pi} \right)^2 \quad (9-10)$$

$$\varphi_2 : (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = d_{\max} \cdot (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \quad \text{mit} \quad d_{\max} = \frac{5}{K} \quad (9-11)$$

Zur Berechnung von Oberflächenpotentialen nach dem Parry-Heyes-Verfahren summiert man nur noch über ein Halbellipsoid mit aufgesetztem Zylinder. Die Zylinderhöhe ist durch den Abstand des Sondenpunktes zur Oberfläche gegeben (Abb. 9.13). In diesem Fall erweisen sich folgende Festlegungen als gut geeignet (vgl. Kap. 2.4.3.2) :

$$\varphi_1 : (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = d_{\max}^* \cdot (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) \quad \text{mit} \quad d_{\max}^* = 50 \quad (9-12)$$

$$\varphi_2 : (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = d_{\max} \cdot (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \quad \text{mit} \quad d_{\max} = \frac{5}{K} \quad (9-13)$$

Die Summe  $\varphi_3$  erfordert kein Ellipsoid, da es sich nur um eine eindimensionale Summenbildung senkrecht zur Oberfläche handelt. In diesem Fall werden alle Terme mitgerechnet, die betragsmäßig größer als  $10^8$  sind.

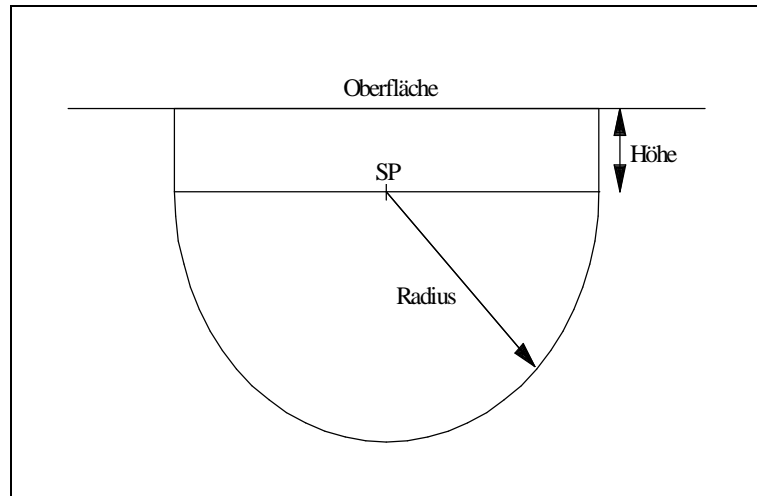


Abb. 9.13 : Summationsbereich beim Parry-Heyes-Algorithmus (SP : aktueller Sondenpunkt)

Im Falle des Ewald-Juretschke-Algorithmus handelt es sich nur um eine zweidimensionale Summenbildung. Hier erweist es sich als ausreichend, wenn man alle Terme in der Summe  $\varphi_1$  berücksichtigt, für die gilt (vgl. Kap. 2.4.3.3) :

$$\frac{2\pi\sigma^*}{c^*} \cdot [\min(z - z_s) + 1] < 27 \quad (9-14)$$

## 9.5 Gittertransformationen

Zur Berechnung von Oberflächenpotentialen ist es zwingend erforderlich, die Kristallstruktur so zu transformieren, daß die Oberfläche identisch mit der dann (001) genannten Ebene ist (vgl. Kap. 2.4). Für Gittertransformationen werden in den International Tables in Kapitel 5 [148] verschiedene Regeln zur Aufstellung und Angabe von Transformationsmatrizen vorgeschrieben, die hier kurz beschrieben werden sollen, um die in der Literatur häufig vorkommenden Irritationen zu vermeiden. Danach sind Gittertransformationen bestimmt durch eine Transformationsmatrix aus drei Elementartranslationsvektoren  $\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}$  (geschrieben als Zeilenvektoren)

$$\underline{\underline{\mathbf{P}}} = \begin{pmatrix} \vec{u} \\ \vec{v} \\ \vec{w} \end{pmatrix} \quad (9-15)$$

und eine Nullpunktsverschiebung

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad (9-16)$$

in Einheiten der Gittervektoren  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

Die transformierten Gittervektoren  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$  ergeben sich dann in Form einer 3x3-Matrix als Zeilenvektoren, wenn auch die Gittervektoren als Zeilenvektoren geschrieben werden

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{\mathbf{P}}} \quad (9-17)$$

Mit Hilfe der inversen Matrix der Transformationsmatrix

$$\underline{\underline{\mathbf{Q}}} = \underline{\underline{\mathbf{P}}}^{-1} \quad (9-18)$$

erhält man die transformierten Atompositionen als Spaltenvektoren

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \underline{\underline{\mathbf{Q}}} \cdot \left[ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} - \vec{\mathbf{p}} \right] \quad (9-19)$$

Zur Berechnung der neuen Gitterkonstanten wird also rechtsseitig mit der Transformationsmatrix und im Falle der neuen Atomlagen linksseitig mit der inversen Matrix der Transformationsmatrix multipliziert. Die daraus resultierende Elementarzellevergrößerung ergibt sich aus dem Betrag der Determinante der Transformationsmatrix  $\underline{\underline{\mathbf{P}}}$  :

$$Z = |\det(\underline{\underline{\mathbf{P}}})| \quad (9-20)$$

Die Konvention schreibt nun vor, daß diese Determinante positiv sein muß, denn nur dann bilden die neuen Elementartranslationsvektoren  $\vec{\mathbf{a}}', \vec{\mathbf{b}}', \vec{\mathbf{c}}'$

$\bar{t}$	$\underline{\underline{P}}$	$\underline{Z}$	$\bar{t}$	$\underline{\underline{P}}$	$\underline{Z}$	$\bar{t}$	$\underline{\underline{P}}$	$\underline{Z}$
(001)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	(010)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	1	(100)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	1
(101)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	1	(011)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	(110)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	1
(111)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1						
(102)	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	2	(012)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	2	(210)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2
(201)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2	(021)	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	2	(120)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	2
(112)	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 2 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	2	(121)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	2	(211)	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & \bar{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2
(221)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	2	(212)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 2 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	2	(122)	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	2
(310)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3	(311)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 3 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3	(331)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	3
(321)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{3} \\ 0 & 1 & \bar{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3	(322)	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 0 & \bar{3} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3	(332)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{2} & 0 & 3 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3

Tab. 9.2 : Transformationsmatrizen und Determinanten für Oberflächenberechnungen

Man kann aber auch jeden beliebigen anderen Vektor nehmen, der nicht in der Oberfläche liegt.

Die Elementartranslationsvektoren sollten jedoch stets so gewählt werden, daß die Determinante (9-20) möglichst klein ist, da dadurch der spätere Rechenaufwand für die Oberflächenberechnungen möglichst klein bleibt. Außerdem sollten die Gitterwinkel möglichst nahe an  $90^\circ$  liegen. Da der Vektor  $\vec{t}$  und die Gittervektoren  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  kovariant transformieren, kann für beide die gleiche Transformationsmatrix verwendet werden.

Vertauschungen der Miller'schen Indizes im Vektor  $\vec{t}$  führen bei der Transformationsmatrix nur zur Vertauschung der entsprechenden Zeilenvektoren, so daß für jede Kombination aus Miller'schen Indizes im Prinzip nur eine Matrix aufgestellt werden muß und die anderen sich daraus direkt ergeben. Die folgende Tabelle enthält Transformationsmatrizen und Zellvergrößerungen für eine Reihe einfacher Oberflächen (Tab. 9.2). Matrizen für andere Oberflächen können mit dem oben beschriebene Verfahren leicht abgeleitet werden.

## 9.6 Die Fehlerfunktion

Die Fehlerfunktion  $\text{erf}(x)$  kommt in der dritten Summe des Parry-Heyes-Algorithmus (Kap. 2.4.3.2) zur Berechnung von Oberflächenpotentialen vor. Sie wird durch das folgende Integral definiert :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (9-24)$$

Daneben wird in der ersten und zweiten Summe des Ewald-Algorithmus (Kap. 2.3.2.1) und in der ersten und dritten Formel des Parry-Heyes-Algorithmus (Kap. 2.4.3.2) auch die komplementäre Fehlerfunktion  $\text{erfc}(x)$  benutzt, die folgendermaßen definiert ist :

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (9-25)$$

Die Integration wird in diesen Algorithmen an einer Stelle  $K$  gesplittet, danach wird eines der beiden Integrale mit Hilfe einer Fourier-Transformation umgeformt (vgl. Kap. 9.7).

Da das Integral nicht geschlossen auswertbar ist, müssen Näherungslösungen benutzt werden. Die folgende Näherungsfunktion, genannt  $\text{cerf}(x)$ , besitzt einen maximalen Fehler  $|\epsilon(x)| \leq 1,5 \cdot 10^{-7}$  und damit für die Potentialberechnungen eine ausreichende Genauigkeit [143]. Sie wird daher für alle Berechnungen von Fehlerfunktionen innerhalb des Programmpakets COUPOT benutzt und ist folgendermaßen definiert :

$$\text{cerf}(x) = (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) \cdot e^{-x^2} + \epsilon(x) \quad (9-26)$$

mit

$$t = \frac{1}{1 + p \cdot x} \quad p = 0,3275911$$

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,254829592 & a_4 &= -1,453152027 \\ a_2 &= -0,284496736 & a_5 &= 1,061405429 \\ a_3 &= 1,421413741 \end{aligned}$$

Die Fehler-Funktion ist achsensymmetrisch zur y-Achse

$$\operatorname{erf}(x) = \operatorname{erf}(-x) \quad (9-27)$$

Für große Werte von  $x$  gilt die Näherungsformel

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-x^2}}{x} \quad (9-28)$$

Beide Funktionen streben für große Argumente  $x$  sehr schnell einem Grenzwert entgegen. Die Fehlerfunktion konvergiert gegen Eins und die komplementäre Fehlerfunktion gegen Null (vgl. Abb. 9.14).

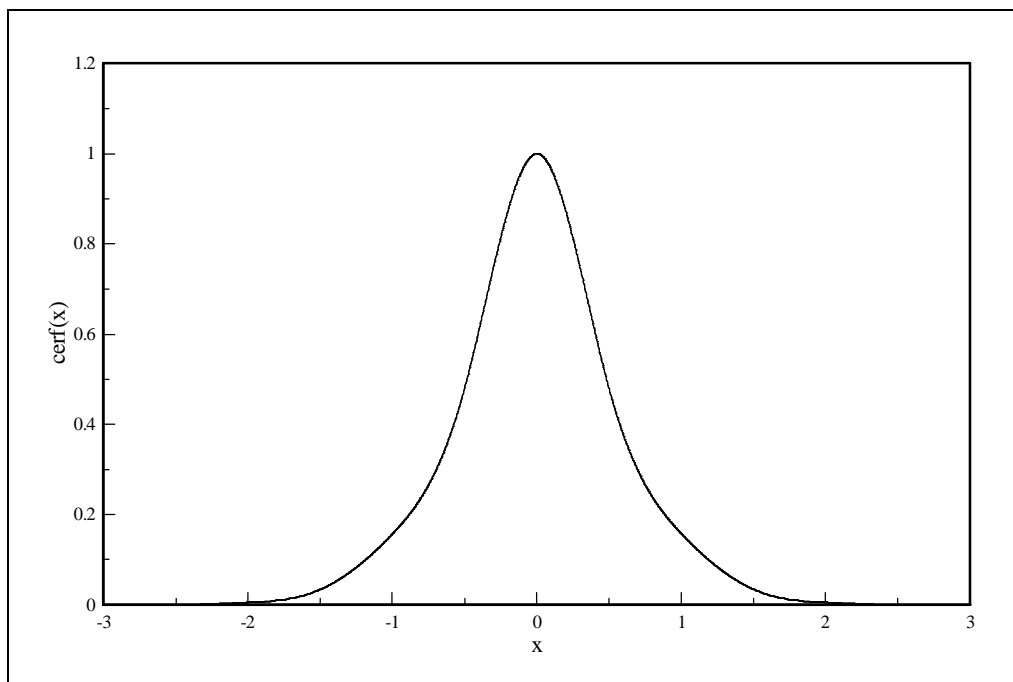


Abb. 9.14: Die komplementäre Fehler-Funktion  $\operatorname{cerf}(x)$

## 9.7 Ableitung der Ewald-Formeln

Für das Potential an einem beliebigen Gitterpunkt gilt (vgl. Kap. 2.3.1.1) :

$$\varphi(\vec{x}) = \sum_{\vec{d}} \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{|\vec{x} - \vec{x}_s + \vec{d}|} \quad (9-29)$$

Dabei wird die Dreifachsumme zur Vereinfachung geschrieben als

$$\sum_{\vec{d}} = \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{+\infty} \quad (9-30)$$

Führt man die Funktion

$$F(\vec{x}, \vec{\rho}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{d}} e^{-\rho^2 \cdot (\vec{x} - \vec{d})^2} \quad (9-31)$$

ein, und entwickelt sie in eine Fourier-Reihe

$$F(\vec{x}, \vec{\rho}) = \sum_{\vec{d}^*} F(\vec{d}^*) \cdot e^{2\pi i(\vec{d}^* \cdot \vec{x})} \quad (9-32)$$

mit dem Fourier-Koeffizienten [9]

$$F(\vec{d}^*) = \frac{2\pi}{V \cdot \rho^3} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot \vec{d}^*}{\rho}\right)^2} \quad (9-33)$$

dann gilt unter Berücksichtigung von (9-29), (9-31) und (9-32) die folgende Gleichung, die eine Beziehung zwischen dem direkten und dem reziproken Raum herstellt :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{d}} e^{-\rho^2 \cdot (\vec{x} - \vec{d})^2} = \frac{2\pi}{V \cdot \rho^3} \sum_{\vec{d}^*} e^{-\left(\frac{\pi \cdot \vec{d}^*}{\rho}\right)^2 + 2\pi i(\vec{d}^* \cdot \vec{x})} \quad (9-34)$$

Berücksichtigt man nun noch die Identität

$$\frac{1}{|\vec{x} - \vec{d}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\rho^2 \cdot (\vec{x} - \vec{d})^2} d\rho \quad (9-35)$$

und splittet die Integration an einer beliebigen Stelle  $K$  auf, dann erhält man mit Formel (9-34) die folgende Gleichung :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{d}} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{d}|} &= \frac{2\pi}{V} \sum_{\vec{d}^*} \int_0^K \frac{1}{\rho^3} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{\rho}\right)^2 + 2\pi i(\vec{d}^* \cdot \vec{x})} d\rho + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{d}} \int_K^{\infty} e^{-\rho^2 \cdot (\vec{x} - \vec{d})^2} d\rho \quad (9-36) \\ &= \frac{1}{\pi \cdot V} \sum_{\vec{d}^*} \frac{1}{d^{*2}} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{K}\right)^2 + 2\pi i(\vec{d}^* \cdot \vec{x})} + \sum_{\vec{d}} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{d}|} \cdot \operatorname{erfc}(K \cdot |\vec{x} - \vec{d}|) \end{aligned}$$

Substituiert man nun noch  $\vec{x}$  durch  $\vec{x} - \vec{x}_s$ , summiert über alle Atome in der Elementarzelle und multipliziert jeweils mit der Ionenladung  $q_s$ , dann erhält man folgende Gleichung für das Gitterpotential an einem beliebigen Punkt im Kristallraum

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{x}) = \sum_{\vec{d}} \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{|\vec{x} - \vec{x}_s + \vec{d}|} &= \frac{1}{\pi \cdot V} \sum_{\vec{d}^*} S(\vec{d}^*) \cdot \frac{1}{d^{*2}} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{K}\right)^2 + 2\pi i(\vec{d}^* \cdot \vec{x})} \quad (9-37) \\ &+ \sum_{\vec{d}} \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{|\vec{x} - \vec{x}_s + \vec{d}|} \cdot \operatorname{erfc}(K \cdot |\vec{x} - \vec{x}_s + \vec{d}|) \end{aligned}$$

mit dem elektrostatischen Strukturfaktor

$$S(\vec{d}^*) = \sum_{s=1}^N q_s \cdot e^{-2\pi i(\vec{d}^* \cdot \vec{x}_s)} \quad (9-38)$$

Schreibt man die Summationen über  $\vec{d}$  und  $\vec{d}^*$  aus und ersetzt  $\vec{r} = \vec{x} - \vec{x}_s + \vec{d}$ , dann erhält man die Ewald-Formeln zur Berechnung von Meso-Potentialen im Bulk (vgl. Kap. 2.3.2.1).

Für Allo-Potentialberechnungen ist noch der vom jeweiligen Atom  $s$  herrührende Term für  $r = 0$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( q_s \cdot \frac{\operatorname{erfc}(K \cdot r)}{r} \right) = \frac{2K \cdot q_s}{\sqrt{\pi}} \quad (9-39)$$

von der Gesamtsumme abzuziehen [28].

Damit erhält man die Ewald-Formeln (Kap. 2.3.2.1) :

$$\Phi_{\text{Bulk}}(\vec{x}) = \Phi_1(\vec{x}) + \Phi_2(\vec{x}) + \Phi_3 \quad (2-21)$$

$$\Phi_1(\vec{x}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{+\infty} \cdot \sum_{s=1}^N \frac{q_s}{d^{*2}} \cdot e^{2\pi i \cdot [\vec{d}^* \cdot (\vec{x} - \vec{x}_s)]} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot d^*}{K}\right)^2} \quad (2-22)$$

$$\Phi_2(\vec{x}) = \sum_{l_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{+\infty} \cdot \sum_{s=1}^N q_s \cdot \frac{\operatorname{erfc}(K \cdot r)}{r} \quad (2-23)$$

$$\Phi_3 = -\frac{2K \cdot q_s}{\sqrt{\pi}} \quad \text{für Allo-Potentialberechnungen} \quad (2-24)$$

$$\Phi_3 = 0 \quad \text{für Meso-Potentialberechnungen} \quad (2-25)$$

## **9.8 Umformung der Ewald-Juretschke-Formel**

Die von Ewald und Juretschke [19] abgeleitete Formel zur Berechnung des oberflächenspezifischen Potentialanteils kann nicht direkt in Computersimulationen verwendet werden, da sie sowohl im Zähler als auch im Nenner noch imaginäre Anteile enthält. Die ganze Summe muß daher erst so umgeformt werden, daß der Nenner frei von imaginären Zahlen ist und eine Aufspaltung in einen reellen und einen imaginären Term erfolgt. Dann kann der Imaginärteil nämlich wieder gemäß der Euler-Formel (2-26) durch einen entsprechenden Cosinus-Term ersetzt werden, da sich die Imaginäranteile wegen der zum Koordinatenursprung symmetrischen Summation aufheben.

Das einfache Ersetzen aller Imaginärteile durch Cosinus-Terme in der ursprünglichen Formel, wie es in der Literatur von Slater [25] beschrieben wurde, führt zu falschen Ergebnissen. Die Abweichungen sind allerdings bei hochsymmetrischen Strukturen vernachlässigbar klein. Dies erklärt vielleicht den Fehler von Slater.

Im folgenden wird nun die Ewald-Juretschke-Formel so umgeformt, daß eine Trennung von Real- und Imaginärteil erfolgt und eine Ersetzung der Imaginär-Anteile durch Cosinus-Terme möglich ist.

Die von Ewald und Juretschke abgeleitete Formel lautet (Kap. 2.4.3.3) :

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

Der Klammerausdruck im Nenner kann durch die Einführung der folgenden Variablen

$$B = e^{2\pi\sigma^*/c^*} \quad (9-40)$$

$$C = \tau^*/c^* \quad (9-41)$$

geschrieben werden als

$$1 - B \cdot e^{2\pi i C} \quad (9-42)$$

Die Multiplikation mit dem Ausdruck

$$1 - B \cdot e^{-2\pi i C} \quad (9-43)$$

führt zu dem Term

$$(1 - B \cdot e^{2\pi i C}) \cdot (1 - B \cdot e^{-2\pi i C}) \quad (9-44)$$

Dieser läßt sich vereinfachen zu

$$1 - B \cdot (e^{2\pi i C} + e^{-2\pi i C}) + B^2 \quad (9-45)$$

Mit Hilfe der Euler-Formel (2-26) kann der Klammerausdruck folgendermaßen umgeschrieben werden :

$$\begin{aligned} e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} &= \cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi) + \cos(-\varphi) + i \cdot \sin(-\varphi) \\ &= \cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi) + \cos(\varphi) - i \cdot \sin(\varphi) \\ &= 2 \cos(\varphi) \end{aligned} \quad (9-46)$$

Damit vereinfacht sich der Term (9-45) zu dem Ausdruck

$$1 - 2B \cdot \cos(2\pi C) + B^2 \quad (9-47)$$

der nun frei von imaginären Termen im Nenner ist.

Erweitert man nun den Zähler ebenfalls mit dem Term (9-47) und Zähler und Nenner zusätzlich noch mit dem Term  $B^{-2}$ , so erhält man den folgenden Ausdruck, der den Term (9-42) in der ursprünglichen Formel ersetzt :

$$T = \frac{(1 - B \cdot e^{-2\pi i C}) \cdot B^{-2}}{(1 - 2B \cdot \cos(2\pi C) + B^2) \cdot B^{-2}} = \frac{B^{-2} - e^{-2\pi i C}}{B^{-2} - 2B^{-1} \cdot \cos(2\pi C) + 1} \quad (9-48)$$

Es gilt also die Gleichung

$$\frac{1}{1 - B \cdot e^{2\pi i C}} = \frac{B^{-2} - e^{-2\pi i C}}{B^{-2} - 2B^{-1} \cdot \cos(2\pi C) + 1} \quad (9-49)$$

Einsetzen dieses Terms in die ursprüngliche Formel (2-48) und Ersetzen aller Imaginärteile im Zähler durch die entsprechenden Cosinus-Terme führt dann zu der folgenden Formel, die keine imaginären Anteile mehr enthält (vgl. Kap. 2.4.3.3) :

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

Diese Formel kann nun direkt zur Berechnung von Epi-Potentialen benutzt werden.

## 9.9 Strukturdaten

In diesem Kapitel werden alle für Potential- und ELF-Berechnungen benutzten Strukturdaten angegeben. Neben dem Strukturtyp werden jeweils die Raumgruppe und deren Nummer, die Gitterkonstanten und die Atomlagen angegeben. Wenn von mehreren Verbindungen des gleiche Strukturtyps Berechnungen durchgeführt wurden, so sind die Gitterkonstanten und Atomlagen in einer gesonderten Tabelle im Anschluß wiedergegeben.

<b>NaCl [105]</b>	<b>Fm<math>\bar{3}</math>m (225)</b>		
a = 5,6398 Å			
Na (4a)	0	0	0
Cl (4a)	1/2	1/2	1/2

<b>CsCl [105]</b>	<b>Pm<math>\bar{3}</math>m (221)</b>		
a = 4,123 Å			
Cs (1a)	0	0	0
Cl (1b)	1/2	1/2	1/2

<b>ZnS (Zinklende) [105]</b>	<b>F<math>\bar{4}</math>3m (216)</b>		
a = 5,42 Å			
Zn (4a)	0	0	0
S (4c)	1/4	1/4	1/4

<b>ZnS (Wurtzit) [105]</b>	<b>P6<math>_3</math>mc (186)</b>		
a = 3,84 Å, c = 6,28 Å			
Zn (2b)	1/3	2/3	0,000
S (2b)	1/3	2/3	0,375

<b>NiAs [105]</b>	<b>P6<math>_3</math>/mmc (194)</b>		
a = 3,622 Å, c = 5,013 Å			
Ni (2a)	0	0	0
As (2c)	1/3	2/3	1/4

<b>CaF<sub>2</sub> [105]</b>				<b>Fm<math>\bar{3}</math>m (225)</b>
a = 5,45 Å				
Ca (4a)	0	0	0	
F (8c)	1/4	1/4	1/4	

<b>TiO<sub>2</sub> (Rutil) [105]</b>				<b>P4<sub>2</sub>/mm (136)</b>
a = 4,594 Å, c = 2,959 Å				
Ti (2a)	0	0	0	
O (4f)	0,306	0,306	0	

<b>CaCl<sub>2</sub> [105]</b>				<b>Pnmm (58)</b>
a = 6,24 Å, b = 6,43 Å, c = 4,20 Å				
Ca (2a)	0	0	0	
Cl (4g)	0,275	0,325	0	

<b>CdCl<sub>2</sub> [105]</b>				<b>R<math>\bar{3}</math>m (166)</b>
a = 3,854 Å, c = 17,457 Å				
Cd (3a)	0	0	0	(hexagonale Aufstellung)
Cl (6c)	0	0	0,25	

<b>CdI<sub>2</sub> [105]</b>				<b>P<math>\bar{3}</math>m1 (164)</b>
a = 4,24 Å, c = 6,898 Å				
Cd (1a)	0	0	0	
I (2d)	1/3	2/3	0,25	

<b>SmSI [130]</b>				<b>R<math>\bar{3}</math>m (166)</b>
a = 4,54 Å, c = 32,69 Å				
Sm (6c)	0	0	0,3815	(hexagonale Aufstellung)
S (6c)	0	0	0,3017	
I (6c)	0	0	0,1159	

<b>CeSI [116]</b>				<b>Pbca (61)</b>
a = 7,06 Å, b = 14,42 Å, c = 7,35 Å				
Ce (8c)	0,2574	0,0841	0,0293	
S (8c)	0,0006	0,0241	0,2584	
I (8c)	0,1841	0,3009	0,4061	

<b>GaOCl (AlOCl-Typ) [106]</b>				<b>Pca<sub>2</sub> (29)</b>
a = 5,653 Å, b = 8,328 Å, c = 5,081 Å				
Ga (4a)	0,094	0,093	0,000	
O (4a)	0,087	0,085	0,376	
Cl (4a)	0,995	0,655	0,395	

<b>YOF [117]</b>				<b>R<math>\bar{3}</math>m (166)</b>
a = 3,797 Å, c = 18,89 Å				
Y (6c)	0	0	0,2412	(hexagonale Aufstellung)
O (6c)	0	0	0,117	
F (6c)	0	0	0,372	

<b><math>\gamma</math>-US<sub>2</sub> (Fe<sub>2</sub>P-Typ) [141]</b>				<b>P<math>\bar{6}</math>2m (189)</b>
a = 7,2550 Å, c = 4,0774 Å				
U (1a)	0	0	0	
U (2d)	1/3	2/3	1/2	
S (3f)	0,5830	0	0	
S (3g)	0,2310	0	1/2	

PbFCl-Typ				P4/nmm (129)
M (2c)	1/4	1/4	$z_M$	(Origin 2)
X (2a)	1/4	3/4	0	
Y (2c)	1/4	1/4	$z_Y$	

Verbindung	a (Å)	c (Å)	$z_M$	$z_Y$	Literatur
CaFCl	3,894	6,818	0,1962	0,6432	[122]
CaFBr	3,883	8,051	0,17	0,67	[124]
SrFCl	4,1259	6,9579	0,2015	0,6429	[120]
SrFBr	4,218	7,337	0,1859	0,6479	[124]
BaFCl	4,3939	7,2248	0,2049	0,6472	[120]
BaFBr	4,503	7,435	0,1923	0,6495	[124]
BaFI	4,654	7,962	0,1704	0,6522	[122]
PbFCl	4,1062	7,2264	0,2055	0,6485	[134]
PbFBr	4,1905	7,5913	0,195	0,65	[134]
PbFI	4,231	8,77	0,1674	0,6574	[134]
SmFCl	4,133	6,99	0,2051	0,6446	[124]
YbFCl	3,94	6,825	0,2024	0,6437	[124]
EuFCl	4,098	6,945	0,20	0,64	[120]
CaHCl	3,844	6,837	0,1949	0,6495	[129]
CaHBr	3,858	7,911	0,140	0,67	[120]
CaHI	4,071	8,941	0,16	0,675	[120]
SrHCl	4,105	6,961	0,2040	0,6478	[129]
SrHBr	4,254	7,290	0,155	0,68	[105]
SrHI	4,371	8,450	0,20	0,70	[120]
BaHCl	4,394	7,238	0,2091	0,6526	[129]
BaHBr	4,532	7,390	0,1960	0,6556	[129]
BaHI	4,716	7,752	0,1767	0,6578	[129]
BiOF	3,748	6,224	0,208	0,65	[120]
BiOCl	3,891	7,369	0,170	0,645	[120]
BiOBr	3,916	8,077	0,154	0,653	[120]
BiOI	3,985	9,129	0,132	0,668	[120]
YOCl	3,903	6,597	0,18	0,64	[120]
LaOCl	4,119	6,883	0,178	0,635	[105]
LaOBr	4,145	7,359	0,164	0,635	[120]
LaOI	4,144	9,126	0,135	0,660	[120]
NdOCl	4,018	6,782	0,18	0,64	[120]
NdOBr	4,017	7,619	0,16	0,64	[120]
PrOCl	4,051	6,81	0,18	0,64	[120]
SmOCl	3,982	6,721	0,17	0,63	[120]
EuOCl	3,9646	6,695	0,170	0,630	[120]
EuOBr	3,924	8,015	0,145	0,660	[120]
EuOI	3,993	9,186	0,120	0,675	[120]
HoOCl	3,893	6,602	0,17	0,63	[120]
TmOI	3,895	9,184	0,125	0,680	[105]
YbOBr	3,7847	8,309	0,133	0,670	[120]
TbOCl	3,921	6,628	0,166	0,63	[120]
DyOCl	3,920	6,602	0,168	0,629	[120]
ErOBr	3,821	8,264	0,16	0,64	[120]
PuOCl	4,012	6,792	0,18	0,64	[120]
PuOCl	4,012	6,792	0,18	0,64	[120]

Verbindung	a (Å)	c (Å)	$z_M$	$z_Y$	Literatur
PuOBr	4,022	7,571	0,16	0,64	[120]
PuOI	4,042	9,169	0,13	0,67	[120]
NpOI	3,902	9,172	0,1311	0,6699	[123]
$\alpha$ -LaFS	4,024	6,979	0,180	0,626	[120]
CeFS	4,010	6,951	0,180	0,615	[120]
ZrOS	3,55	6,31	0,195	0,630	[104]
ThOS	3,963	6,746	0,200	0,647	[120]
ThOSe	4,038	7,03	0,18	0,63	[120]
ThOTe	4,128	7,559	0,1708	0,6348	[136]
UOS	3,843	6,694	0,200	0,638	[105]
UOSe	3,908	6,996	0,192	0,627	[118]
UOTe	4,004	7,491	0,173	0,629	[120]
NpOS	3,825	6,654	0,20	0,638	[120]
UNCl	3,97	6,81	0,16	0,61	[115]
UNBr	3,94	7,95	0,14	0,65	[115]
UNI	3,99	9,20	0,12	0,66	[115]
ThNCl	4,097	6,895	0,165	0,635	[120]
ThNBr	4,110	7,468	0,151	0,637	[120]
ThNI	4,107	9,242	0,124	0,668	[120]
ZrSiO	3,52	7,93	0,270	0,625	[118]
ZrSiS	3,544	8,055	0,271	0,622	[118]
ZrSiSe	3,623	8,365	0,2574	0,6219	[118]
ZrSiTe	3,692	9,499	0,225	0,636	[118]
ZrGeS	3,626	8,019	0,276	0,622	[118]
ZrGeSe	3,706	8,271	0,263	0,620	[118]
ZrGeTe	3,866	8,599	0,249	0,628	[118]
ZrAsS	3,62	8,04	0,2704	0,6206	[118]
ZrAsSe	3,74	8,10	0,2647	0,6210	[118]
ZrAsTe	3,82	8,17	0,2599	0,6192	[118]
HfSiS	3,52	8,00	0,269	0,615	[118]
HfSiSe	3,63	8,32	0,259	0,615	[118]
HfSiTe	3,67	9,73	0,217	0,645	[118]
HfGeS	3,61	7,94	0,275	0,617	[118]
HfGeSe	3,69	8,20	0,267	0,618	[118]
HfGeTe	3,87	8,50	0,241	0,620	[118]
USiS	3,767	8,285	0,284	0,635	[127]
UPS	3,813	7,981	0,265	0,65	[118]
UPSe	3,951	8,185	0,2610	0,6435	[127]
UAsS	3,884	8,176	0,2839	0,6314	[118]
UAsSe	3,985	8,398	0,2705	0,6310	[118]
UAsTe	4,167	8,764	0,25	0,64	[118]
USbSe	4,173	8,681	0,2885	0,6315	[127]
ThAs <sub>2</sub>	4,086	8,575	0,28	0,64	[118]
ThSb <sub>2</sub>	4,353	9,172	0,275	0,637	[118]
ThBi <sub>2</sub>	4,492	9,298	0,28	0,63	[118]
$\beta$ -UP <sub>2</sub>	3,81	7,764	0,28	0,635	[127]
UAs <sub>2</sub>	3,954	8,116	0,2827	0,6405	[127]
USb <sub>2</sub>	4,281	8,759	0,28	0,635	[118]
UBi <sub>2</sub>	4,445	8,908	0,28	0,635	[118]

FeOCl-Typ				Pmmn (59)
Fe (2b)	1/4	3/4	$z_M$	(Origin 2)
O (2a)	1/4	1/4	$z_X$	
Cl (2a)	1/4	1/4	$z_Y$	

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$z_M$	$z_X$	$z_Y$	Literatur
FeOCl	3,75	3,30	7,65	0,097	0,917	0,305	[105]
InOCl	4,065	3,523	8,080	0,121	0,97	0,345	[120]
InOBr	4,049	3,611	8,649	0,113	0,98	0,336	[120]
TiOCl	3,79	3,38	8,03	0,122	0,935	0,32	[102]
TiOBr	3,787	3,487	8,529	0,1108	0,9450	0,3280	[120]
VOCl	3,780	3,300	7,91	0,1148	0,9542	0,3279	[120]
VOBr	3,775	3,380	8,425	0,104	0,963	0,328	[120]
CrOCl	3,863	3,182	7,694	0,105	0,944	0,328	[120]
CrOBr	3,863	3,232	8,360	0,102	0,965	0,320	[120]
CrSBr	4,767	3,506	7,965	0,1270	0,9218	0,3497	[137]
DySBr	5,349	4,079	8,066	0,1425	0,9158	0,3814	[140]
DySI	5,320	4,168	9,224	0,1233	0,9320	0,3601	[140]
ErSCl	5,26	3,974	7,44	0,1544	0,90	0,387	[120]
LuSBr	5,274	3,955	8,085	0,136	0,918	0,378	[120]
TiNCl	3,937	3,258	7,803	0,100	0,950	0,330	[120]
TiNBr	3,927	3,349	8,332	0,080	0,950	0,330	[120]
TiNI	3,941	3,515	8,955	0,080	0,970	0,315	[120]
ZrNBr	4,116	3,581	8,701	0,095	0,965	0,350	[120]
ZrNI	4,114	3,724	9,431	0,092	0,977	0,335	[120]

PbCl <sub>2</sub> -Typ				Pnma (62)			
Pb (4c)	x	1/4	z				
Cl (4c)	x'	1/4	z'				
Cl (4c)	x''	1/4	z''				

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Atom	x	z	Literatur
SnCl <sub>2</sub>	7,793	4,430	9,207	Sn	0,231	0,574	[103]
				Cl	0,144	0,925	
				Cl	0,022	0,345	
SnBr <sub>2</sub>	8,384	4,233	10,516	Sn	0,3664	0,6650	[119]
				Br	0,1695	0,9494	
				Br	0,9883	0,3145	
SnFCl	6,1350	4,3671	10,1380	Sn	0,2874	0,5863	diese Arbeit
				F	0,9064	0,9775	
				Cl	0,1083	0,3650	
SnClBr (TT)	8,202	4,238	9,861	Sn	0,366	0,660	[131]
				Cl	0,165	0,950	
				Br	0,012	0,330	
SnClBr (HT)	7,891	4,525	9,325	Sn	0,2585	0,0832	[131]
				Cl	0,1428	0,9312	
				Br	0,0284	0,3349	
SnClI	8,420	4,425	10,040	Sn	0,3479	0,6476	[97]
				Cl	0,1426	0,9458	
				I	0,0122	0,3303	
SnBrI	8,74	4,32	10,75	Sn	0,3656	0,6608	[131]
				Br	0,1575	0,0530	
				I	0,9943	0,3281	
α-PbF <sub>2</sub>	6,440	3,899	7,651	Pb	0,2473	0,6042	[112]
				F	0,1377	0,9369	
				F	0,0338	0,3457	
PbCl <sub>2</sub>	7,6204	4,5342	9,0452	Pb	0,2377	0,5959	[108]
				Cl	0,1425	0,9217	
				Cl	0,0202	0,3471	
PbBr <sub>2</sub>	8,020	4,715	9,485	Pb	0,235	0,587	[100]
				Br	0,140	0,925	
				Br	0,020	0,330	
PbClBr	7,804	4,578	9,209	Pb	0,2538	0,6040	[114]
				Cl	0,1416	0,9325	
				Br	0,0268	0,3322	
PbClI	8,188	4,595	9,645	Pb	0,2922	0,6251	[114]
				Cl	0,1400	0,9380	
				I	0,0293	0,3307	
PbBrI	8,674	4,448	10,483	Pb	0,3376	0,6578	[114]
				Br	0,1588	0,9458	
				I	0,9993	0,3288	
Pb(OH)Cl	7,1	4,05	9,7	Pb	0,204	0,588	[105]
				OH	0,169	0,875	
				Cl	0,031	0,315	
Pb(OH)I	7,80	4,19	10,41	Pb	0,181	0,581	[105]
				OH	0,145	0,944	
				I	0,045	0,320	

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Atom	x	z	Literatur
CaH <sub>2</sub>	5,936	3,600	6,838	Ca	0,240	0,610	[121]
				H	0,125	0,935	
				H	0,000	0,340	
CaD <sub>2</sub>	5,925	3,581	6,776	Ca	0,2622	0,6071	[121]
				D	0,1427	0,9269	
				D	0,0263	0,3234	
BaD <sub>2</sub>	6,795	4,179	7,799	Ba	0,260	0,613	[132]
				D	0,155	0,927	
				D	0,029	0,313	
BaCl <sub>2</sub>	7,865	4,731	9,421	Ba	0,2514	0,6209	[107]
				Cl	0,1504	0,9130	
				Cl	0,0290	0,3392	
BaBr <sub>2</sub>	8,276	4,956	9,919	Ba	0,2447	0,6149	[107]
				Br	0,1422	0,9272	
				Br	0,0284	0,3401	
BaI <sub>2</sub>	8,922	5,304	10,695	Ba	0,2366	0,6215	[107]
				I	0,1393	0,9265	
				I	0,0290	0,3387	
SbSBr	8,20	3,95	9,70	Sb	0,380	0,645	[101]
				S	0,175	0,920	
				Br	0,985	0,335	
SbSI	8,52	4,10	10,13	Sb	0,378	0,625	[110]
				S	0,167	0,945	
				I	0,990	0,329	
BiSCl	7,70	4,00	9,87	Bi	0,360	0,638	[101]
				S	0,230	0,960	
				Cl	0,000	0,290	
BiSBr	8,02	4,01	9,70	Bi	0,362	0,635	[101]
				S	0,200	0,960	
				Br	0,020	0,320	
BiSI	8,46	4,14	10,15	Bi	0,370	0,627	[101]
				S	0,175	0,960	
				I	0,920	0,320	
ThS <sub>2</sub>	7,263	4,267	8,617	Th	0,250	0,625	[105]
				S	0,150	0,932	
				S	0,035	0,320	
ThSe <sub>2</sub>	7,610	4,420	9,064	Th	0,250	0,625	[105]
				Se	0,120	0,930	
				Se	0,030	0,320	

TII-Typ				Cmcm (63)
Tl (4c)	0	y	1/4	
I (4c)	0	y'	1/4	

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	y	y'	Literatur
TII	4,582	12,92	5,251	0,392	0,133	[105]
InCl	4,242	12,32	4,689	0,3881	0,1548	[135]
InBr	4,466	12,368	4,739	0,3927	0,1482	[135]
InI	4,763	12,781	4,909	0,3986	0,1443	[135]
CaSi	4,50	10,705	3,91	0,36	0,07	[109]
CaGe	4,575	10,845	4,001			

## 9.10 PMF\*-Werte und korrigierte Ionenladungen

### 1) PbFCl-Typ

Verbindung	PMF*(M)	PMF*(X)	PMF*(Y)	MF*	q*(X)	q*(Y)
CaFCl	0,736	0,977	0,646	2,359	-1,265	-0,735
CaFBr	0,691	1,083	0,597	2,370	-1,295	-0,708
SrFCl	0,745	0,951	0,667	2,364	-1,265	-0,735
SrFBr	0,722	1,015	0,614	2,351	-1,292	-0,708
BaFCl	0,751	0,929	0,684	2,365	-1,265	-0,735
BaFBr	0,735	0,978	0,642	2,355	-1,292	-0,708
BaFI	0,700	1,071	0,571			

Verbindung	PMF*(M)	PMF*(X)	PMF*(Y)	MF*	q*(X)	q*(Y)
PuOBr	0,740	0,885	0,596	2,222	-2,262	-0,738
PuOI	0,688	0,977	0,513	2,178		

## 2) FeOCl-Typ

Verbindung	PMF*(M)	PMF*(X)	PMF*(Y)	MF*	q*(X)	q*(Y)
FeOCl	0,581	1,053	0,547	2,181	-2,280	-0,720
InOCl	0,673	1,032	0,560	2,265	-2,264	-0,736
InOBr	0,650	1,058	0,513	2,221	-2,308	-0,692
TiOCl	0,632	0,986	0,601	2,219	-2,237	-0,763
TiOBr	0,595	1,046	0,468	2,109	-2,276	-0,724
VOCl	0,642	1,038	0,562	2,242	-2,264	-0,736
VOBr	0,609	1,095	0,466	2,170	-2,308	-0,692
CrOCl	0,627	1,089	0,537	2,252	-2,280	-0,720
CrOBr	0,615	1,123	0,504	2,242	-2,327	-0,673
CrSBr	0,601	0,989	0,448	2,038	-1,778	-1,222
DySBr	0,714	0,972	0,683	2,369	-1,857	-1,143
DySI	0,671	1,037	0,574	2,281	-2,108	-0,892
ErSCl	0,721	0,921	0,748	2,390	-1,814	-1,186
LuSBr	0,700	0,989	0,650	2,339	-1,857	-1,143
TiNCl	0,685	0,981	0,591	2,256	-3,130	-0,870
TiNBr	0,627	1,050	0,409	2,087	-3,176	-0,824
TiNI	0,643	1,037	0,462	2,142	-3,429	-0,571
ZrNBr	0,663	1,008	0,415	2,086	-3,167	-0,833
ZrNI	0,661	1,011	0,431	2,103	-3,403	-0,597

3) PbCl<sub>2</sub>-Typ

Verbindung	PMF*(M)	PMF*(X)	PMF*(Y)	MF*	q*(X)	q*(Y)
SnCl <sub>2</sub>	0,724	0,775	0,784	2,282	-	-
SnBr <sub>2</sub>	0,703	0,839	0,754	2,296	-	-
SnFCl	0,656	0,802	0,606	2,065	-1,371	-0,629
SnClBr (TT)	0,688	0,861	0,683	2,233	-1,048	-0,952
SnClBr (HT)	0,751	0,819	0,780	2,350	-1,048	-0,952
SnClI	0,670	0,854	0,643	2,168	-1,375	-0,625
SnBrI	0,632	0,874	0,588	2,093	-1,333	-0,667
α-PbF <sub>2</sub>	0,769	0,834	0,791	2,394	-	-
PbCl <sub>2</sub>	0,760	0,816	0,798	2,374	-	-
PbBr <sub>2</sub>	0,771	0,820	0,813	2,404	-	-
PbClBr	0,771	0,849	0,777	2,398	-1,043	-0,957
PbClI	0,747	0,879	0,717	2,343	-1,333	-0,667
PbBrI	0,728	0,876	0,727	2,330	-1,294	-0,706
Pb(OH)Cl	0,748	0,731	0,798	2,277	-	-
Pb(OH)I	0,712	0,687	0,889	2,288	-	-
CaH <sub>2</sub>	0,805	0,845	0,845	2,495	-	-
CaD <sub>2</sub>	0,784	0,880	0,770	2,434	-	-
BaD <sub>2</sub>	0,772	0,863	0,755	2,390	-	-
BaCl <sub>2</sub>	0,744	0,824	0,745	2,313	-	-
BaBr <sub>2</sub>	0,794	0,856	0,818	2,468	-	-
BaI <sub>2</sub>						

## 4) III-Typ

Bei diesem Strukturtyp werden keine korrigierten Ionenladungen (vgl. Kap. 2.2.3) angegeben, da es sich bis auf die Hydroxide nur um binäre Verbindungen handelt.

Verbindung	PMF*(M)	PMF*(X)	MF*
TII	0,80294	0,81881	1,62174
InCl	0,75907	0,74916	1,50824
InBr	0,76611	0,77414	1,54025
InI	0,76837	0,79296	1,56133
CaSi	0,66327	0,53512	1,19839
CaGe	0,69372	0,58480	1,27852
CaSn	0,74132	0,65950	1,40082
SrSi	0,63232	0,48533	1,11764
SrGe	0,66608	0,53755	1,20363
SrSn	0,70249	0,59877	1,30126
SrPb	0,72838	0,63253	1,36091
BaSi	0,59949	0,42368	1,02318
BaGe	0,61950	0,46747	1,08696
BaSn	0,66808	0,54284	1,21097
BaPb	0,72736	0,63730	1,36466
EuSi	0,63826	0,49278	1,13104
EuGe	0,66906	0,54348	1,21254
EuSn	0,70390	0,59834	1,30224
YbSi	0,70109	0,59072	1,29181

Verbindung	PMF*(M)	PMF*(X)	PMF*(Y)	MF*
$\alpha$ -NaOH	0,37962	0,42356	0,66582	1,46899
CsOD	0,23468	0,37228	0,77665	1,38361

**9.11 d-Werttabellen zu Kapitel 4**

Die folgende Tabelle enthält die Daten der Indizierung der Verbindung SnFCl<sub>2</sub>, die pulverdiffraktometrisch charakterisiert wurde (vgl. Kap. 4.1.2.1). Es werden alle Reflexe mit Intensitäten größer gleich 1,0 Prozent aufgelistet.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d<sub>c</sub> (pm)</b>	<b>I<sub>c</sub> (%)</b>	<b>I<sub>o</sub> (%)</b>
1	0	1	524,9	6,1	6,0
0	0	2	506,9	33,5	32,3
0	1	1	401,1	5,8	5,9
1	0	2	390,8	45,6	44,0
1	1	1	335,7	100,0	100,0
2	0	0	306,8	15,5	16,5
1	0	3	296,0	4,3	3,8
2	0	1	293,6	10,6	10,1
1	1	2	291,2	15,0	14,6
0	1	3	267,3	18,7	18,0
2	0	2	262,4	4,7	4,7
0	0	4	253,5	7,4	7,2
1	1	3	245,0	4,1	4,1
2	1	1	243,7	13,3	13,5
1	0	4	234,3	16,9	17,0
2	0	3	227,1	8,7	8,9
0	2	0	218,4	19,2	18,4
2	1	3	201,5	22,0	20,6
0	2	2	200,5	4,5	4,7
3	0	1	200,5	3,2	3,4
2	0	4	195,4	2,6	2,5
1	2	2	190,6	10,3	9,4
3	0	2	189,6	8,1	7,5
0	1	5	183,9	3,0	2,7
3	1	1	182,9	6,6	6,6
2	2	0	177,9	4,9	4,9
1	1	5	176,2	14,6	14,3
1	2	3	175,7	1,2	1,2
2	2	1	175,2	3,2	3,3
3	1	2	174,0	7,0	6,5
0	0	6	169,0	1,9	1,9
2	2	2	167,9	1,8	1,6
0	2	4	165,4	2,9	2,3
1	2	4	159,7	7,6	7,5
3	0	4	159,2	1,4	1,4
2	1	5	157,7	1,0	1,0
2	2	3	157,4	4,0	3,7
3	1	4	149,5	1,8	1,7

2	0	6	148,0	3,0	2,9
3	2	1	147,7	1,8	1,7
2	2	4	145,6	1,5	1,5
4	1	0	144,7	3,2	3,1
4	1	1	143,3	1,5	1,5
3	2	2	142,8	4,8	4,9
1	3	1	140,3	4,1	4,2
2	1	6	140,2	1,8	1,7
4	0	3	139,7	1,6	1,5
3	1	5	136,7	1,3	1,2
1	1	7	134,1	1,5	1,6
0	3	3	133,7	1,2	1,2
0	2	6	133,3	1,3	1,2
4	1	3	132,7	2,5	2,4
2	3	1	130,4	1,0	1,0
3	2	4	128,6	1,0	0,5
1	0	8	124,1	1,1	1,5
2	3	3	122,6	2,4	2,5
2	2	6	122,5	2,4	2,4
5	0	1	121,8	1,2	1,3
4	2	3	117,7	1,4	1,3
1	3	5	116,1	2,1	2,2
3	3	2	115,5	1,1	1,0
3	1	7	114,1	1,0	1,1

Tab. 9.3 : Indizierung der Verbindung SnFCl

Die nachfolgende Auflistung erhält die Indizierung der Verbindung SnFI, die mit Hilfe der Guinier-Filmtechnik charakterisiert wurde (vgl. Kap. 4.1.2.3). Die d-Werte wurden mit dem Programm SAMPLE [151] verfeinert.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d<sub>o</sub> (pm)</b>	<b>d<sub>c</sub> (pm)</b>
1	0	1	630,5	630,8
0	0	2	496,5	497,6
1	1	1	361,5	362,1
2	0	2	313,6	315,0
1	0	3	308,9	307,0
0	1	3	266,1	265,2
0	0	4	248,5	248,5
1	0	4	235,7	237,7
2	1	3	222,0	222,1
0	2	0	220,0	221,1
2	0	4	213,7	212,1
3	0	3	210,0	209,9
1	1	4	208,2	209,3
0	2	2	204,0	202,0
4	0	1	201,7	199,3
1	2	2	196,8	196,0
2	2	0	194,3	194,2
1	0	5	192,6	193,1
3	1	3	190,0	189,6
2	2	2	180,7	180,9
2	2	3	167,3	167,5
0	0	6	164,9	165,6
5	0	1	159,9	160,6
4	0	4	156,7	157,4
2	0	6	154,3	153,4
4	0	5	141,8	142,1
3	2	4	140,9	141,0
1	0	7	140,5	139,8

Tab. 9.4 : Indizierung der Verbindung SnFI