

3 Quantenmechanische Rechenverfahren

3.1 Bedeutung in der Festkörpersimulation

Die konsequente Weiterentwicklung von quantenmechanischen Rechenverfahren für Moleküle und Cluster auf den dreidimensionalen Festkörper ist ein wichtiges Instrument zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Kristallstrukturen. Sie erweitern das Spektrum zur Diskussion von Kristallstrukturen und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wie zum Beispiel das Kugelpackungskonzept, das Bond Length - Bond Strength Konzept, die Potentialflächen oder die Untersuchung effektiver Koordinationszahlen (ECoN) [147] um eine interessante neue Komponente.

Im Rahmen dieser Arbeit war vor allem ein Vergleich der Elektronenstruktur im Festkörper mit der Topologie von POPS und PEPS interessant. Während das elektrostatische Konzept nur von geladenen Atomkernen ohne Berücksichtigung der Elektronenzahl ausgeht, im quantenmechanischen Fall aber gerade die Zahl der Valenzelektronen entscheidend ist, hat man im Grunde zwei total konträre Sichtweisen der Materie, die sich allerdings gegenseitig ergänzen und so neue Einblicke in die Bindungsverhältnisse im Festkörper geben können. Oft wird jedoch in der Literatur der Eindruck erweckt, daß nur ein Modell das richtige und das andere dann zwangsläufig falsch sein muß. Diese Polarisierung führt jedoch dazu, daß jeweils ein Modell für die Diskussion von Festkörperstrukturen verworfen wird. Diese Situation ist in gewisser Weise paradox, da zum Beispiel das LMTO-Verfahren (Kap. 3.3.2) eine elektrostatische Potentialkorrektur nach dem Ewald-Verfahren enthält.

Beide Sichtweisen haben ihre Vor- und Nachteile. Das elektrostatische Modell funktioniert besonders gut für eher ionische Verbindungen, wird allerdings mit zunehmendem Kovalenzgrad immer problematischer und ist auf die Metallbindung nicht mehr anwendbar. Umgekehrt liefern quantenmechanische Rechnungen wichtige Beiträge zur Diskussion der Metallbindung und auch der kovalenten Bindung, mit zunehmender Ionizität nimmt ihre Aussagekraft aber immer mehr ab. Ihr Hauptnachteil liegt im großen Zeitbedarf der Rechnungen, sie sind für komplexe Strukturen praktisch nicht durchführbar. Man erkennt aber, daß sich gerade im sehr weiten Bereich der partiell ionischen und der eher

kovalenten Bindung beide Modelle ergänzen können. Daher werden in dieser Arbeit beide Sichtweisen gleichberechtigt betrachtet und nach Gemeinsamkeiten und Unterschieden gesucht, da ja beides im Prinzip nur Modelle zur Diskussion der sehr komplexen chemischen Bindung sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde insbesondere die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF = Electron Localization Function) von verschiedenen Verbindungen des PbFCl- und des PbCl₂-Strukturtyps genauer untersucht (Kap. 6). Die Berechnungen erfolgten größtenteils mit der relativ zeitaufwendigen LMTO-Methode (Kap. 3.3.2), teilweise aber auch mit der Extended Hückel-Methode (Kap. 3.3.1).

3.2 Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Molekülen erfolgt durch lokalisierte Orbitale. Bei vielen Festkörpern ist diese Zuordnung jedoch nicht eindeutig und man erhält oftmals mehrere gleichwertige Orbitalsätze. Bei der Betrachtung von Kristallstrukturen ist diese Mehrdeutigkeit wegen der höheren Koordinationszahlen der Regelfall, so daß man hier besser die eindeutig definierte Elektronenlokalisierungsfunktion ELF verwendet, die von Becke und Edgecombe eingeführt wurde [78].

$$\text{ELF}(\vec{x}) = \frac{1}{1 + \left[\frac{D(\vec{x})}{D_h(\rho(\vec{x}))} \right]^2} \quad (3-1)$$

mit

$D(\vec{x})$: Krümmung der Zweiteilchendichte für Elektronen gleichen Spins

$D_h(\rho(\vec{x}))$: entsprechender D-Wert des homogenen Elektronengases mit der Dichte ρ

Diese Elektronenlokalisierungsfunktion, im folgenden mit ELF abgekürzt, ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Umgebung eines anderen Elektrons mit der gleichen Spinquantenzahl anzutreffen [79]. Es handelt sich im Prinzip um die Einbeziehung des Pauli-Verbots in die quantenmechanische Berechnung der Elektronendichte. Die ELF wird durch die obige Definition auf Werte zwischen Null und Eins normiert. Große ELF-Werte bedeuten eine hohe Elektronenlokalisierung, die entweder durch stark lokalisierte Bindungen oder nichtbindende Elektronenpaare ("lone-pairs") hervorgerufen werden kann [82]. Werte nahe Null sind für den Bereich zwischen zwei Elektronenschalen typisch und der Wert 0,5 entspricht dem Zustand im homogenen Elektronengas. Im Falle von Valenzelektronen in kugelsymmetrischen s-Orbitalen drückt die ELF deren asymmetrische Verteilung und damit den p-Charakter dieser Elektronen aus. Man kann die ELF auch als die zweite Ableitung der Elektronendichte und damit als eine Art Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Festkörper ansehen. Hohe Lokalisierung bedeutet also langsame und geringe Lokalisierung schnelle Elektronen. Zur Zeit sind Versuche zur Korrelation von ELF mit rastertunnelmikroskopischen Messungen im Gange, mit deren Hilfe es erstmals möglich wäre, die ELF durch eine Meßmethode direkt abzubilden [83].

Neben der Diskussion von kovalenten Bindungen und lone-pairs wird die ELF in neuer Zeit auch zur Wirkungsbereichsteilung in Kristallstrukturen nach dem Bader-Prinzip benutzt [81]. Man erhält eine lückenlose Aufteilung durch eine eindeutige Zerlegung des Kristallraums in Wirkungsbereiche für die einzelnen Atome mit ihren zugehörigen Elektronen.

Für die grafische Darstellung von ELF-Werten hat sich eine bestimmte Farbskala eingebürgert, die auch in dieser Arbeit benutzt wird [80]. Die tiefsten ELF-Werte werden dunkelblau dargestellt und mit zunehmendem Wert ändert sich die Farbgebung über grün nach rot bis hin zu weiß für ELF-Werte nahe +1,0. Zwischen den ELF-Werten des berechneten Rasters wird interpoliert, um eine ansprechende grafische Darstellung zu erhalten. Die entsprechenden Grafikmodule zur Darstellung von ELF-Berechnungen in zwei- oder dreidimensionalen Stützstellenfeldern wurden mit dem DATA-EXPLORER erstellt (vgl. Anhang 9.2.2). Für die Berechnungen standen zwei Programmpakete zur Verfügung, von denen das eine auf dem Extended Hückel-Ansatz (Kap. 3.3.1) und das andere auf dem LMTO-Ansatz (Kap. 3.3.2) beruht.

3.3 Berechnungsverfahren

3.3.1 Extended Hückel-Verfahren

Bei der Extended Hückel-Methode handelt es sich um das einfachste theoretische Modell zur Behandlung der elektronischen Struktur von Molekülen und auch Festkörpern. Sie wurde 1963 von Hoffmann [75,77] eingeführt und zeichnet sich neben dem relativ geringen Rechenaufwand vor allem durch eine hohe Transparenz der Ergebnisse wegen der geringen Parameterzahl aus. Nachteilig wirken sich vor allem eine gewisse Willkür bei der Wahl der Atomparameter und die große Zahl der Näherungen aus. Insbesondere bei stark ionischen Systemen können die Ionisierungsenergien zwischen den Atomen und den entsprechenden Ionen stark differieren. Daher sollten die Ergebnisse mit anderen Verfahren wie zum Beispiel der LMTO-Methode überprüft werden. Am Beispiel des SnFCI wurden Bandstruktur- und ELF-Berechnungen nach beiden Verfahren durchgeführt und miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, daß trotz leichter Abweichungen in den Bandstrukturen keine sichtbaren Veränderungen in der ELF auftraten.

Mit der Extended Hückel-Methode können sowohl Molekül- als auch Festkörperrechnungen durchgeführt werden. Neben Bandstrukturrechnungen und der daraus abgeleiteten Zustandsdichte (DOS = Density Of States) und der Populationsanalyse (COOP = Cystal Orbital Overlap Population) kann die Elektronendichte und die ELF berechnet werden. Dazu wurde das Programm EHMACC [158] benutzt, das auf einer IRIS Indigo Workstation installiert ist.

3.3.2 LMTO-Verfahren

Beim LMTO-Verfahren (LMTO = Linear Muffin Tin Orbital), das auf Andersen [76] zurückgeht, wird die Gesamt-Schrödinger-Gleichung des Systems nach verschiedenen Regionen separiert, in denen die Teillösungen stetig sein und differenzierbar aneinander anschließen müssen. Diese Regionen werden mit

sogenannten Muffin-Tin-Kugeln besetzt, für die ein radialsymmetrisches Potential angenommen wird. Zwischen den Kugeln wird ein konstantes Potential angenommen.

Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm LMTO-45 [159] auf einer IRIS Indigo Workstation, mit dem neben den beim Programm EHMACC aufgeführten Features zusätzlich eine Aufspaltung in Valenz-, Core- und Gesamt-ELF bzw. Elektronendichte möglich ist. In der Bandstruktur können auch sogenannte "Fat-Bands" berechnet werden, bei denen die Bänder gemäß den unterschiedlichen Beiträgen bestimmter Orbitale in verschiedenen Richtungen dicker gezeichnet werden. Es sind allerdings keine Molekülrechnungen möglich und der Zeitaufwand ist in der Regel größer als bei der Extended Hückel-Methode.

3.3.3 Weitere Verfahren

Neben den oben vorgestellten Näherungslösungen kann auch eine sehr zeitaufwendige ab-initio-Lösung der Schrödinger-Gleichung durchgeführt werden [80]. Dem Autor stand kein entsprechendes Programm zur Verfügung, so daß keine derartigen Berechnungen möglich waren.