

6.3 Zusammenhänge zwischen der Topologie von POPS bzw. PEPS und ELF

Vergleiche zwischen der Topologie von Potentialflächen und der Elektronenlokalisierungsfunktion können auf zwei Arten durchgeführt werden. Zum einen kann man zweidimensionale Berechnungen bestimmter Netzebenen durchführen und miteinander vergleichen. Solche Vergleiche wurden für eine ganze Reihe von Verbindungen durchgeführt. Es ergibt sich immer eine starke topologische Ähnlichkeit zwischen den Potential- und den ELF-Berechnungen, die am Beispiel des SnFCl verdeutlicht werden soll. Dazu wurden parallel zu den Seitenflächen der Elementarzelle drei Schnitte durch das Sn²⁺-Ion berechnet, um die Exzentrizität des nichtbindenden Elektronenpaares zu untersuchen. Die Berechnungen wurden sowohl nach der Extended Hückel-Methode als auch nach dem LMTO-Verfahren durchgeführt, und man erhielt in beiden Fällen das gleiche Ergebnis. In Abb. 6.10 sind die Extended Hückel-Rechnungen wiedergegeben. Ein Sn²⁺-Ion befindet sich in allen Grafiken links unten. Die grafische Darstellung erfolgte an einem PC mit dem Programm TOP92 [157].

Man erkennt im Bereich um die Atompositionen eine deutliche Asymmetrie in den elektrostatischen Potentialen. Dies ist erstaunlich, da man in diesem Modell von Punktladungen mit vollkommen ungerichteten Bindungen ausgeht. Weiterhin fällt auf, daß genau die gleiche Asymmetrie auch in den ELF-Berechnungen auftritt. Insbesondere die Ausrichtung des lone-pairs am Sn²⁺-Ion ist auch in den Potentialbildern deutlich zu erahnen. Das Madelung-Feld der Kristallstruktur hat also offenbar einen großen Einfluß auf die Elektronenverteilung und zwingt die Elektronen in bestimmte Raumbereiche.

Diese Ergebnisse können auch auf die anderen in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen übertragen werden. In allen Fällen wird die Richtung, in der die höchste Elektronenlokalisierung auftritt, durch die elektrostatischen Potentiale vorbestimmt.

Da nun aber Potentialberechnungen weitaus schneller als quantenmechanische Rechnungen durchgeführt werden können, stellen sie eine Alternative zu diesen dar, wenn es nur darum geht, die Asymmetrie der Elektronenverteilung abzuschätzen.

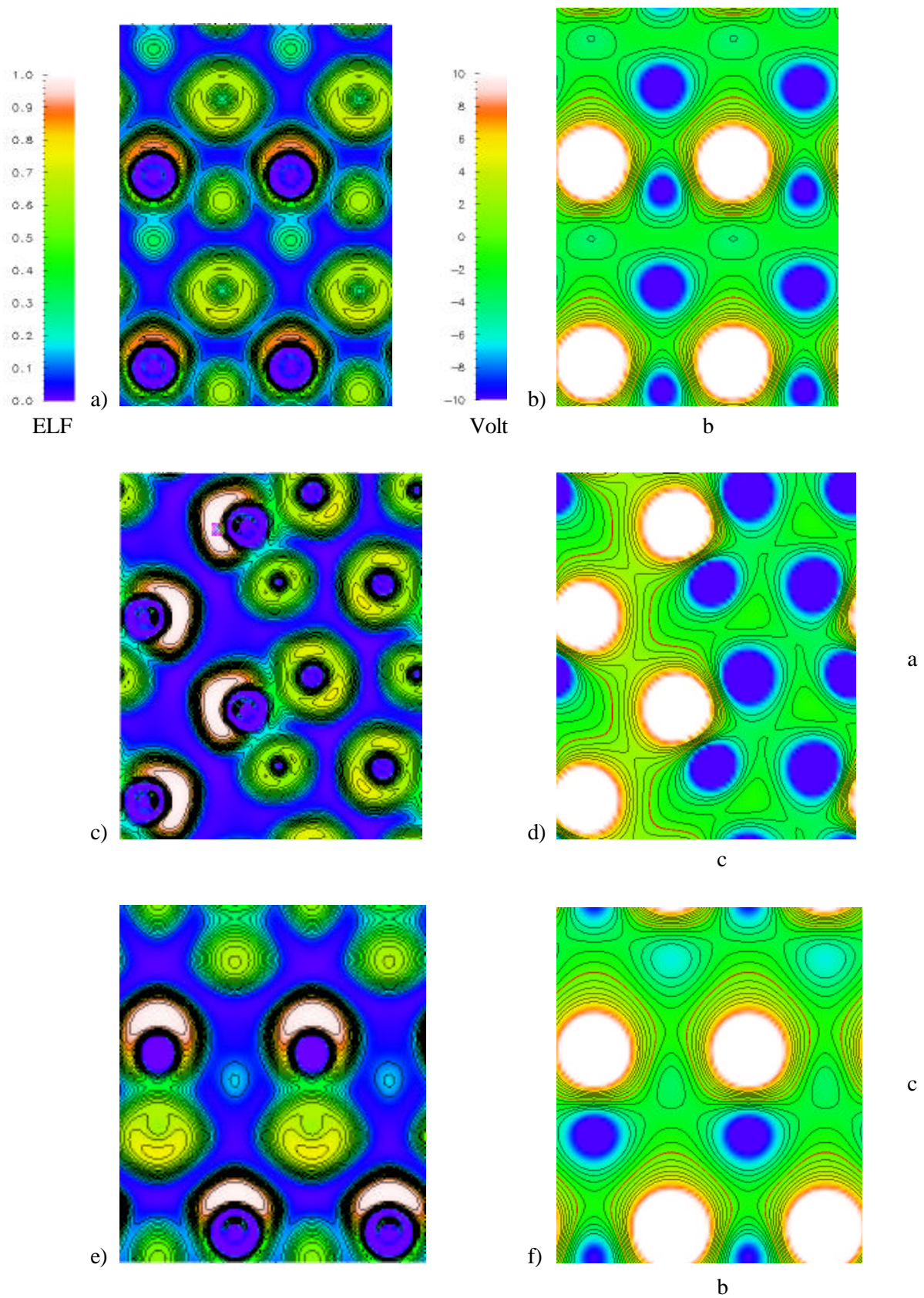


Abb. 6.10 : Vergleich von PEPS- und ELF-Schnitten am Beispiel von SnFCl
 a) ELF (001), b) POPS (001), c) ELF (010), d) POPS (010)
 e) ELF (100), f) POPS (100)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein zweites Verfahren zum Vergleich der Gitterpotentiale und der elektronischen Situation im Festkörper entwickelt. Dazu führt

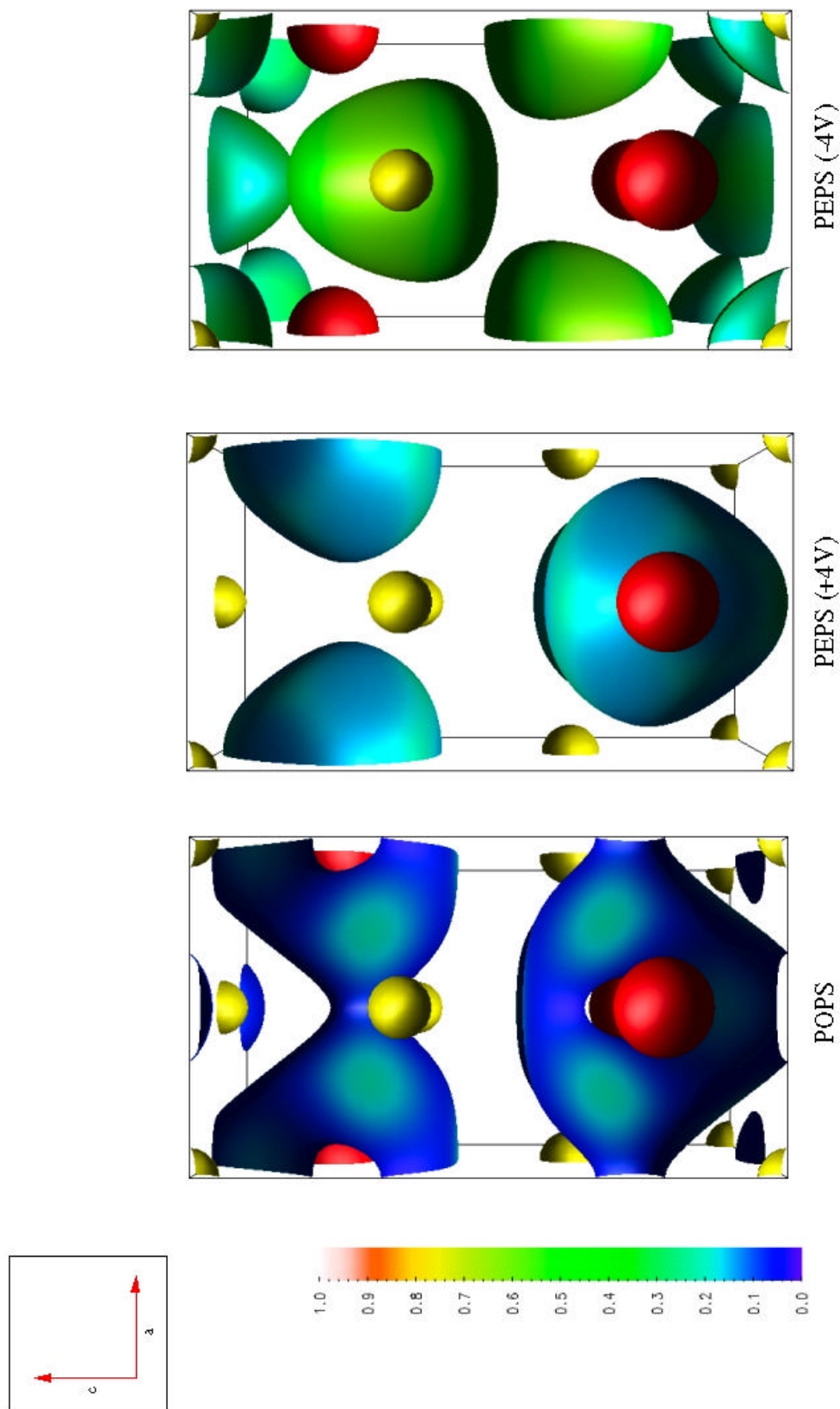


Abb. 6.11 : "Mapping" von ELF auf POPS bzw. PEPS am Beispiel von PbFCl