

Charakterisierung von mikro-, meso- und makroskopischen Strukturen in Kristallen mit Domänenwänden und koexistierenden Phasen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Michael Chall

Kiel, 2000

Referent: Prof. Dr. W. Depmeier
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. B. Winkler
Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2001 (05.02.2001)
Zum Druck genehmigt: 14.02.2001

gez. Th. Bauer
Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Computereperimente	13
2.1.1	Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie	13
2.1.2	DFT-Rechnungen an Idealkristallen	16
2.1.3	DFT-Rechnungen an Kristallen mit mesoskopischen Strukturen . .	19
2.1.4	Das Programmpaket Castep	20
2.1.5	Das Programmpaket Wien97	21
2.2	Röntgendiffraktometrie	22
2.2.1	Beugung und Fouriertransformation	23
2.2.2	Beugung am Idealkristall	25
2.2.3	Beugung an einem kleinen Kristall	27
2.2.4	Beugung an einem verspannten Kristall	33
2.2.5	Williamson-Hall-Diagramm	34
3	Ammoniumchlorid	37
3.1	Motivation	37
3.2	Einleitung	37
3.3	Quantenmechanische Rechnungen	39
3.3.1	Durchführung	39
3.3.2	Ergebnisse	41
3.4	Zusammenfassung und Diskussion	53
4	Cadmiumhexanatriumoctachlorid	57
4.1	Motivation	57
4.2	Einleitung	57
4.3	Quantenmechanische Rechnungen	60
4.3.1	Durchführung	61
4.3.2	Ergebnisse	63
4.4	Pulverdiffraktometrie	78
4.4.1	Durchführung	78

4.4.2	Ergebnisse	79
4.5	Zusammenfassung und Diskussion	93
5	Bleihexakupferoctoxid	97
5.1	Motivation	97
5.2	Einleitung	97
5.3	Quantenmechanische Rechnungen	99
5.3.1	Durchführung	100
5.3.2	Ergebnisse	100
5.4	Zusammenfassung und Diskussion	108
6	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis	117
	Danksagung	127

Abbildungsverzeichnis

2.1	DFT: Illustration des Überstrukturansatzes	19
2.2	DFT: Skizze eines Pseudopotentials	20
2.3	Röntgen: Zur Berechnung des Gangunterschieds zweier Teilwellen	24
2.4	Röntgen: Der Einfluß der Kristallgröße auf die Reflexbreite	27
2.5	Röntgen: Approximation des Reflexprofils durch eine Gauss-Funktion	29
2.6	Röntgen: Abhängigkeit der Reflexbreite vom Beugungswinkel	32
2.7	Röntgen: Vergleich der Effekte von Korngröße und Microstrain	33
3.1	NH ₄ Cl: Die beiden möglichen Orientierungen des Ammonium-Ions	38
3.2	NH ₄ Cl: Schematische Darstellung des verwendeten Überstrukturansatzes	40
3.3	NH ₄ Cl: Abhängigkeit des Elementarzellen-Volumens vom Druck	42
3.4	NH ₄ Cl: Abhängigkeit der Bindungslängen vom Druck	43
3.5	NH ₄ Cl: Das berechnete Potential der Protonen	44
3.6	NH ₄ Cl: Abhängigkeit des Volumens von der Domänenwandkonzentration	49
3.7	NH ₄ Cl: Abhängigkeit der Energie von der Domänenwandkonzentration	50
4.1	Na ₆ CdCl ₈ : Die Struktur der Suzuki-Phasen	58
4.2	NaCl: Abhängigkeit der totalen Energie vom Gitterparameter	65
4.3	NaCl: Abhängigkeit des Volumens vom Druck	66
4.4	NaCl: Abhängigkeit der Differenz der Kompressionsmodule vom Druck	68
4.5	NaCl: Abhängigkeit der Differenz der Enthalpien vom Druck	69
4.6	Na ₆ CdCl ₈ : Abhängigkeit der Energie von der Cadmiumverschiebung	71
4.7	Na ₆ CdCl ₈ : Abhängigkeit der Cadmiumverschiebung vom Gitterparameter	72
4.8	Na ₆ CdCl ₈ : Abhängigkeit der totalen Energie vom Gitterparameter	73
4.9	Na ₆ CdCl ₈ : Abhängigkeit des Volumens vom Druck	74
4.10	Na ₆ CdCl ₈ : Abhängigkeit der Bindungslängen vom Druck	75
4.11	Na ₆ CdCl ₈ : Abhängigkeit des EFG vom Gitterparameter	76
4.12	NaCl: Vergleich von berechnetem und gemessenem Diffraktogramm	80
4.13	NaCl: Abhängigkeit der Reflexbreiten vom Beugungswinkel	81
4.14	NaCl und Na ₆ CdCl ₈ : Anpassung eines Microstrain bzw. Korngrößenmodells	84
4.15	NaCl: Williamson-Hall-Diagramm	85
4.16	Na ₆ CdCl ₈ : Vergleich von berechnetem und gemessenem Diffraktogramm	89

Abbildungsverzeichnis

4.17	Na_6CdCl_8 : Abhängigkeit der Reflexbreiten vom Beugungswinkel	91
4.18	Na_6CdCl_8 : Williamson-Hall-Diagramm	92
5.1	Cu_6PbO_8 : Die Struktur des Murdochits	98
5.2	Cu_6PbO_8 : Abhängigkeit der totalen Energie vom Volumen	102
5.3	Cu_6PbO_8 : Abhängigkeit der Enthalpie vom Druck	106
5.4	Cu_6PbO_8 : Abhängigkeit der Bindungslängen vom Gitterparameter	107

Tabellenverzeichnis

3.1	NH ₄ Cl: Vergleich berechneter und experimenteller Daten	41
3.2	NH ₄ Cl: Ergebnisse der Anpassungen an das Potential des Wasserstoffs . .	44
4.1	NaCl: Vergleich berechneter und experimenteller Daten	64
4.2	NaCl: Ergebnisse der Verfeinerung der Synchrotronmessungen	82
4.3	Na ₆ CdCl ₈ : Ergebnisse der Verfeinerung der Synchrotronmessungen	88
5.1	Cu ₆ PbO ₈ : Vergleich berechneter und experimenteller Daten	100
5.2	Cu ₆ PbO ₈ : Kompressibilitäten von Murdochit- und Suzuki-Struktur	102

1 Einleitung

Eine wesentliche Aufgabe der Kristallographie besteht im Auffinden von Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur kristalliner Festkörper. Dabei wird unter „Struktur“ in der Regel die idealisierte Kristallstruktur verstanden. Die Eigenschaften von Kristallen werden aber nicht allein von dieser periodischen Struktur bestimmt. Abweichungen von der Idealstruktur, z.B. in Form von Domänen oder koexistierenden Phasen, können erheblichen Einfluß auf die Materialeigenschaften haben (Ruge, 1978).

Die Kristallstruktur eines typischen Minerals oder kristallinen Werkstoffs ist durch Größen charakterisiert, die normalerweise im Bereich von einigen Ångström liegen. So haben die Bindungen zwischen den Atomen eine Länge von wenigen Ångström. Bauverbände, wie z.B. Sodalith-Käfige, besitzen eine räumliche Ausdehnung um 10 Å. Die Gitterparameter von Mineralen und Werkstoffen sind selten länger als 50 Å. Diese Längenskala, großzügig von 1 Å bis 10 nm, wird in der Kristallographie üblicherweise „mikroskopisch“ genannt.

Dagegen werden die der menschlichen Erfahrung unmittelbar zugänglichen Gegenstände in der Regel als „makroskopisch“ angesprochen. Wird dieser Begriff auf im Lichtmikroskop sichtbare Objekte ausgedehnt, kann die makroskopische Längenskala als bei etwa 1 µm beginnend definiert werden.

Die eingangs erwähnten Effekte weisen i.a. eine Größe auf, die genau zwischen den beiden genannten Skalen liegt. Dieser Zwischenbereich von 10 nm bis 1 µm soll in dieser Arbeit „mesoskopisch“ genannt werden. Diese Bezeichnung ist dem Sprachgebrauch der Physik entlehnt. Dort wird das Adjektiv mesoskopisch zur Bezeichnung von Systemen gebraucht, deren Eigenschaften größenabhängig sind (Kirk und Reed, 1992). Ein Beispiel für ein solches mesoskopisches System sind integrierte elektronische Bauteile, deren Leiterbahnen eine Ausdehnung von wenigen Nanometern haben, so daß quantenmechanische Effekte relevant werden.

Ein typisches Beispiel für mesoskopische Strukturen, wie sie in dieser Arbeit verstanden werden, sind die in Kalifeldspäten auftretenden Verzwillingungen (Putnis, 1992). Bei Temperaturen oberhalb von etwa 450 °C ist die thermodynamisch stabile Modifikation des KAlSi_3O_8 monoklin. Die Al- und Si-Atome sind dabei auf den Tetraederplätzen fehlgeordnet. Ein solcher Kalifeldspat trägt den Mineralnamen Sanidin. Bei 450 °C findet eine kinetisch träge Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in eine trikliner Modifikation, die als Mikroklin bezeichnet wird, statt. Dabei kommt es zur Bildung von

Polyzwillingen, die so fein sein können, daß der Kristall optisch monoklin wird. Ein solcher makroskopisch monokliner, aber mikroskopisch trikliner Kalifeldspat wird Orthoklas genannt. Am Beispiel des Orthoklases wird deutlich, welcher dramatische Effekt mesoskopische Strukturen auf die physikalischen Eigenschaften eines Minerals haben können.

In dieser Arbeit sollten mikro-, meso-, und makroskopische Strukturen mit Computerexperimenten und röntgenographischen Methoden untersucht werden. Dazu wurde sowohl ein chemisch homogenes als auch ein chemisch heterogenes Modellsystem ausgewählt.

Als chemisch homogenes Modellsystem wurde NH_4Cl herausgegriffen. Diese Verbindung hat eine relativ kleine Elementarzelle und eine vergleichsweise einfache Kristallstruktur. Die im Rahmen dieser Dissertation zur Verfügung stehenden Computerressourcen erlaubten daher, mit quantenmechanischen Methoden Domänenwanddicken und -energien des Ammoniumchlorids zu untersuchen. Darüberhinaus sollte geprüft werden, ob Unterschiede zwischen rechnerischen und aus der Literatur bekannten, experimentellen Ergebnissen auftreten. Da quantenmechanische Rechnungen Eigenschaften von perfekten Idealkristallen liefern, könnten solche Differenzen Hinweise auf mesoskopische Effekte liefern.

Als Beispiel für ein chemisch heterogenes System wurden Na_6CdCl_8 -Präzipitate in einer NaCl -Matrix gewählt. Dieses System sollte mit quantenmechanischen und röntgenographischen Methoden untersucht werden. In der Literatur ist die Frage umstritten, ob Na_6CdCl_8 thermodynamisch stabil ist. Auch ist unklar, inwieweit die Wechselwirkung der Präzipitate mit der umgebenden Matrix stabilisierend wirkt; möglicherweise kommt es zu „Einklemmeffekten“. Diese offenen Fragen sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit beantwortet werden. Auch im Fall des Na_6CdCl_8 sollten Hinweise auf mesoskopische Effekte durch den Vergleich rechnerischer und experimenteller Resultate gefunden werden.

Wiederum mit Computerexperimenten sollte in dieser Arbeit geklärt werden, inwieweit die für das System $\text{NaCl} - \text{CdCl}_2$ gewonnenen Erkenntnisse auf ein oxidisches System, nämlich $\text{CuO} - \text{PbO}_2$, übertragbar sind. Reines Cu_6PbO_8 konnte bislang nicht synthetisiert werden, darum wurde in der Literatur stets natürlicher Murdochit, $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl},\text{Br})_{2x}$, untersucht. Dieses Mineral enthält aber geringe Mengen an Chlor und Brom. Darum sollte in dieser Arbeit zunächst die Struktur halogenfreien Cu_6PbO_8 mit quantenmechanischen Methoden bestimmt werden. Daraus sollten dann Hinweise abgeleitet werden, ob die Bildung mesoskopischer Cu_6PbO_8 -Präzipitate in einer CuO -Matrix wahrscheinlich ist.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst wird in Kapitel 2 eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der hier verwendeten Methoden gegeben. Dabei wird insbesondere auf mesoskopische Aspekte eingegangen. Dann werden in Kapitel 3 die für die Domänenwände in NH_4Cl gewonnenen Ergebnisse vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 4 die Untersuchungen der koexistierenden Phasen Na_6CdCl_8 und

NaCl beschrieben. Im darauf folgenden Kapitel 5 werden die über das Cu_6PbO_8 gewonnenen Erkenntnisse besprochen. Schließlich werden in Kapitel 6 die für alle untersuchten Substanzen gewonnenen Ergebnisse zusammengefaßt und abschließend diskutiert.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in der vorliegenden Arbeit, dem angelsächsischen Gebrauch folgend, durchgehend Dezimalpunkte verwendet wurden. Dies geschah, weil alle im Rahmen dieser Promotion entstandenen Veröffentlichungen in englischer Sprache verfaßt wurden und alle benutzten Computerprogramme die Verwendung von Dezimalpunkten erforderten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Computerexperimente

Im folgenden soll kurz in die Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie und deren Umsetzung in die hier verwendeten Computerprogramme eingeführt werden. Für eine eingehendere Einführung sei der Leser auf die Literatur verwiesen. Speziell mit der Dichtefunktional-Theorie beschäftigen sich z.B. Parr und Yang (1989) oder Kryachko und Ludeña (1990). Eine leicht lesbare Einführung in das Thema bietet Gillan (1991). Für eine allgemeine Einführung in die Quantenmechanik sei auf die Vielzahl guter Lehrbücher hingewiesen, z.B. Haken und Wolf (2000) oder Feynman et al. (1996).

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Isolatoren behandelt. Diese enthalten eine gerade Anzahl von Elektronen und besitzen eine große Bandlücke zwischen besetztem Valenz- und unbesetztem Leitungsband. Daher spielt der Spin der Elektronen in diesen Systemen keine Rolle und kann daher im weiteren unberücksichtigt bleiben.

2.1.1 Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie

Die Dichte-Funktional-Theorie beruht auf zwei grundlegenden, von Hohenberg und Kohn (1964) sowie Kohn und Sham (1965) bewiesenen Theoremen. Das erste Theorem besagt, daß die Grundzustandsenergie E eines Systems von miteinander wechselwirkenden Elektronen in einem gegebenen äußeren Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ein eindeutiges Funktional der Grundzustandselektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist. Man kann also schreiben:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) dv_{\mathbf{r}}, \quad (2.1)$$

wobei $F[\rho]$ ein zunächst noch unbekanntes Funktional ist. Das zweite von Hohenberg und Kohn (1964) sowie Kohn und Sham (1965) bewiesene Theorem besagt, daß die minimale Energie, die durch Einsetzen beliebiger Elektronendichten in die vorangegangene Gleichung erhalten werden kann, bei einem fest vorgegebenen externen Potential exakt gleich der Grundzustandsenergie der Elektronen ist.

Damit man mit Gleichung 2.1 praktische Rechnungen durchführen kann, benötigt man einen konkreten Ausdruck für das Funktional $F[\rho]$. Dazu schreibt man $F[\rho]$ zunächst als eine Summe von kinetischer Energie $E_K[\rho]$, Hartree-Energie $E_H[\rho]$, sowie schließlich

der sogenannten Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}[\rho]$:

$$F[\rho] = E_K[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.2)$$

In diesem Ausdruck wird für $E_K[\rho]$ die kinetische Energie eines Systems von nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen verwendet (Gillan, 1991):

$$E_K[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i dv_{\mathbf{r}}. \quad (2.3)$$

Dieser Ausdruck stellt also nur eine Näherung für die tatsächliche kinetische Energie der wechselwirkenden Elektronen dar. Der Beweis, daß Gleichung 2.3 überhaupt ein Funktional der Elektronendichte darstellt, ist ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten von Hohenberg und Kohn (1964) sowie Kohn und Sham (1965). Auch der zweiten Summand in Gleichung 2.2, die Hartree-Energie

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv_{\mathbf{r}} dv_{\mathbf{r}'}, \quad (2.4)$$

die gleich der klassischen Coulomb-Energie der gemittelten Elektronendichte ist, stellt nur eine Näherung dar. Tatsächlich führen die Elektronen miteinander korrelierte Bewegungen aus, die jedoch in der obigen Gleichung unberücksichtigt bleiben. Sowohl die bei der Berechnung der kinetischen als auch die bei der Berechnung der Coulomb-Energie gemachten Ungenauigkeiten werden durch die Austausch-Korrelations-Energie ausgeglichen. Diese wird einfach als Differenz der durch die Ausdrücke 2.3 und 2.4 gegebenen ungefähren Energien mit der wahren Energie definiert. In E_{xc} sind also alle durch quantenmechanische Effekte wie Austausch oder Korrelation entstehenden Einflüsse auf die Grundzustandsenergie zusammengefaßt.

Um nun zu einem konkreten Ausdruck für das Funktional $F[\rho]$ zu kommen, muß also noch eine Näherung für die Austausch-Korrelations-Energie gefunden werden. Die einfachste Möglichkeit zur Formulierung eines Austausch-Korrelations-Funktional bietet die sogenannte lokale Dichteanäherung, LDA. Dabei wird die Austausch-Korrelations-Energie des inhomogenen Elektronengases punktweise mit der eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte angenähert. Die Energie eines solchen homogenen Gases ist aus Monte-Carlo-Rechnungen bekannt, und es existieren mehrere Parametrisierungen der Energie pro Elektron als Funktion der Elektronendichte, $\varepsilon_{xc}(\rho)$. In der LDA kann man also schreiben:

$$E_{xc} \approx \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) dv_{\mathbf{r}}. \quad (2.5)$$

Für viele mineralogische Fragestellungen ist die LDA keine ausreichend gute Näherung (Winkler, 1996). Bessere Näherungen stellen sogenannte generalisierte Gradientenapproximationen (GGA) dar, die es in verschiedenen Formulierungen gibt (z.B. Perdew

et al., 1992, 1996; White und Bird, 1994). Diese hier zu besprechen würde aber den zur Verfügung stehenden Rahmen sprengen, der Leser sei daher auf die Literatur verwiesen.

Nachdem ein Ausdruck für das Funktional $F[\rho]$ gefunden ist, kann mit den Methoden der Variationsrechnung die Grundzustandsenergie der Elektronen in dem vorgegebenen externen Potential berechnet werden. Dies führt auf die sogenannte Kohn-Sham-Gleichung (Kohn und Sham, 1965):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

wobei das in dieser Differentialgleichung auftretende effektive Potential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ gegeben ist durch

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

mit dem von der Elektronendichte abhängigen Hartree-Potential $V_H(\mathbf{r})$

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv_{\mathbf{r}'} \quad (2.8)$$

und dem formal definierten, ebenfalls von $\rho(\mathbf{r})$ abhängigen Austausch-Korrelations-Potential $V_{xc}(\mathbf{r})$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.9)$$

Verwendet man die LDA, ergibt sich für das letztgenannte Funktional der konkretere Ausdruck

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\rho} \left(\rho \varepsilon(\rho) \right). \quad (2.10)$$

Der Index i in Gleichung 2.6 numeriert alle möglichen Lösungen dieser Differentialgleichung. Anschaulich bedeutet die Kohn-Sham-Gleichung, daß wechselwirkende Elektronen in dem durch die Atomkerne vorgegebenen äußeren Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ denselben Grundzustand besitzen wie nicht wechselwirkende Elektronen in dem effektiven Potential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Dies ist eine direkte Folge des oben formulierten zweiten Theorems von Hohenberg und Kohn (1964) sowie Kohn und Sham (1965). Aus den durch Lösung von Gleichung 2.6 erhaltenen Wellenfunktionen kann wieder eine Elektronendichte rekonstruiert werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

Dabei geht die Summe über alle besetzten Zustände. Dies führt auf die sogenannten selbstkonsistenten Felder, denn das effektive Potential, aus dem diese Elektronendichte folgt, hängt ja selbst von der Elektronendichte ab. Ein auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhendes Programm wird daher zur Bestimmung der Elektronendichte folgenden Zyklus durchlaufen müssen:

1. Wähle eine Elektronendichte. Eine gute Startdichte ist z.B. die Superposition der atomaren Elektronendichten.
2. Konstruiere das effektive Potential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, und finde die Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung.
3. Berechne die resultierende Elektronendichte. Wenn diese verschieden von der Startdichte ist, beginne mit der neuen Dichte von vorn.

Sobald eine Elektronendichte gefunden ist, die selbstkonsistent ist, d.h. eine, die ein effektives Potential erzeugt, das ebendiese Dichte liefert, ist die gesuchte Grundzustandsdichte gefunden. Aus dieser ergibt sich dann auch gemäß Gleichung 2.1 die Grundzustandsenergie. Wie die einzelnen Schritte des eben beschriebenen Zykluses im Detail technisch in ein Computerprogramm umgesetzt werden, kann an dieser Stelle schon allein aus Platzgründen nicht beschrieben werden. Auch hier sei der Leser auf die bereits genannte Literatur verwiesen.

2.1.2 DFT-Rechnungen an Idealkristallen

Ein Kristall besteht aus einer sehr großen Anzahl von Atomen. Ein Idealkristall enthält sogar unendlich viele Atome, da er ja als unendlich ausgedehnt angenommen wird. Darum muß die Periodizität der Kristalle bei der Beschreibung der Elektronendichte ausgenutzt werden. Dies geschieht durch das Einführen von periodischen Randbedingungen. Aufgrund der Periodizität bekommt das effektive Kohn-Sham-Potential eine Translationsymmetrie:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

für alle direkten Gittervektoren \mathbf{t} . Darum erfüllen alle Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichung das Blochsche Theorem (Kittel, 1991), und man kann diese als Produkte aus ebenen Wellen und gitterperiodischen Funktionen $u_{i,\mathbf{k}}$ schreiben:

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Dabei ist der Index i nicht mit der imaginären Zahl i im Exponenten zu verwechseln. Die Funktionen $u_{i,\mathbf{k}}$ besitzen die volle Periodizität des Kristallgitters:

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Der Vektor \mathbf{k} ist ein, wie in der Physik üblich, mit dem Faktor 2π multiplizierter Wellenvektor, der innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt. Zur Beschreibung der Elektronendichte eines Idealkristalls muß daher für jeden Wellenvektor \mathbf{k} innerhalb der ersten Brillouin-Zone eine gitterperiodische Funktion $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in geeigneten Basisfunktionen entwickelt werden.

Innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen allerdings immer noch unendlich viele sogenannte k -Punkte. Daher ist eine Approximation notwendig, denn bei der tatsächlichen Durchführung der Rechnungen können natürlich nur endlich viele Punkte berücksichtigt werden. Diese Anzahl ist der erste wichtige Parameter, der vom Benutzer eines quantenmechanischen Programms, das auf der Dichte-Funktional-Theorie beruht, vorgegeben werden muß. Die Qualität der Rechnungen ist dabei um so besser, je mehr Punkte verwendet werden. Bei Metallen muß die Fermi-Fläche sehr genau beschrieben werden, und in der Regel ist deshalb eine sehr große Anzahl von k -Punkten nötig. Bei den in dieser Arbeit ausschließlich untersuchten Isolatoren dagegen ist oft ein einziger k -Punkt schon eine hinreichend gute Näherung (Winkler, 1996). Für die Verteilung der k -Punkte in der Brillouin-Zone gibt es in der Literatur mehrere Schemata, das am häufigsten benutzte und auch in dieser Arbeit ausschließlich verwendete ist das von Monkhorst und Pack (1976).

Wie bereits erwähnt, muß für jeden der gewählten k -Punkte der gitterperiodische Anteil der Wellenfunktionen $u_{i,\mathbf{k}}$ in geeigneten Basisfunktionen entwickelt werden. Das können im einfachsten Fall ebene Wellen sein, aber auch kompliziertere Basisfunktionen werden in einigen Programmen, z.B. in dem in dieser Arbeit benutzten Wien97, verwendet. Die Entwicklung der Wellenfunktionen muß in einem Computerprogramm auf endlich viele Terme beschränkt bleiben. Darum sind die Parameter, die den Abbruch der Entwicklung der Wellenfunktionen bestimmen, weitere vom Programmbenutzer vorgegebene Größen. Im Prinzip werden in einem DFT-Programm, neben der Anzahl der k -Punkte, keine weiteren Parameter benötigt, um die elektronische Energie einer vorgegebenen Kristallstruktur zu berechnen. In der Praxis kommen jedoch noch eine Vielzahl technischer Parameter hinzu, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

Verwendet man ebene Wellen zur Entwicklung des gitterperiodischen Anteils der Wellenfunktionen, kann dieser in der Form

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G},\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.15)$$

geschrieben werden, so daß die Wellenfunktionen die Form

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G},\mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

annehmen. Dabei läuft die Summe über alle mit 2π multiplizierten reziproken Gittervektoren \mathbf{G} . Jeder der Summanden in der letzten Gleichung hat die Form der Wellenfunktion eines freien Elektrons mit der kinetischen Energie

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.17)$$

Darum wird der den Abbruch der Reihenentwicklung kontrollierende Parameter in der Regel als „cut-off“-Energie bezeichnet, wenn ebene Wellen als Basisfunktionen verwendet werden.

In der Nähe der Atomkerne wird die kinetische Energie der Elektronen sehr groß. Daher müßten extrem große cut-off-Energien benutzt werden, würden ebene Wellen zusammen mit den echten Atompotentialen verwendet. Dies ist daher praktisch nicht möglich. Es gibt zwei Ansätze, diese Schwierigkeit zu überwinden. Der erste ist die Verwendung geeigneterer Basisfunktion. Diesen Ansatz verfolgt das weiter unten beschriebene Programm Wien97. Die andere Möglichkeit besteht in der Approximation der tatsächlichen Atompotentiale durch sogenannte Pseudopotentiale. Diese Möglichkeit ist im Programm Castep realisiert, welches ebenfalls weiter unten beschrieben wird.

Bislang wurde nur der elektronische Anteil an der totalen Energie des Gesamtsystems besprochen. Dazu kommt aber noch der Beitrag der positiv geladenen Atomkerne. Die Kerne, die des externe Potential erzeugen, in dem sich die Elektronen bewegen, wurden bei allen im Rahmen dieser Promotion durchgeführten Rechnungen stets als ortsfest angenommen (Born-Oppenheimer-Approximation), so daß sich der Beitrag der N_k Atomkerne zur totalen Energie auf deren potentielle Energie E_{kk} beschränkt:

$$E_{kk} = \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_K} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}. \quad (2.18)$$

Dabei bedeuten Z_{α} und Z_{β} die Ladungen der jeweiligen Kerne, $R_{\alpha\beta}$ bezeichnet ihren Abstand. Für einen unendlich ausgedehnten Kristall kann diese Energie auf konventionelle Weise mit Hilfe einer Ewald-Summation berechnet werden (Born und Huang, 1954). Die totale Energie W des Kristalls ist dann die Summe von elektronischer Energie und E_{kk} .

Durch Variation der Atomkoordinaten kann für verschiedene atomare Arrangements die entsprechende totale Energie berechnet werden, so daß lokale Minima der totalen Energie ermittelt werden können. Diesen Vorgang bezeichnet man als Geometrieoptimierung. Dabei können verschiedene Randbedingungen, wie z.B. ein konstanter Druck oder ein konstantes Volumen vorgegeben werden. Bei einfachen Substanzen, z.B. kubischen Verbindungen ohne interne Freiheitsgrade, kann im Prinzip der funktionale Zusammenhang zwischen Atomkoordinaten und totaler Energie vollständig ermittelt werden. Mit zunehmender Komplexität der untersuchten Kristallstrukturen wird dies jedoch schnell sehr aufwendig. In diesem Fall muß für das Auffindung der lokalen Minima das sogenannte Hellmann-Feynman-Theorem ausgenutzt werden (Payne et al., 1992). Danach sind die partiellen Ableitungen der totalen Energie nach den Koordinaten \mathbf{R}_{α} eines Atoms äquivalent zu der auf dieses Atom wirkenden Kraft \mathbf{F}_{α} :

$$\mathbf{F}_{\alpha} = -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}}. \quad (2.19)$$

Voraussetzung für die Anwendung des Hellmann-Feynman-Theorems ist aber, daß die Basisfunktionen unabhängig von den Atomkoordinaten sind. Dies ist für einfache Basissätze wie ebene Wellen auch der Fall. Kompliziertere Basissätze, wie sie z.B. in Wien97 verwendet werden, erfüllen diese Voraussetzung aber nicht mehr, und eine Korrektur wird

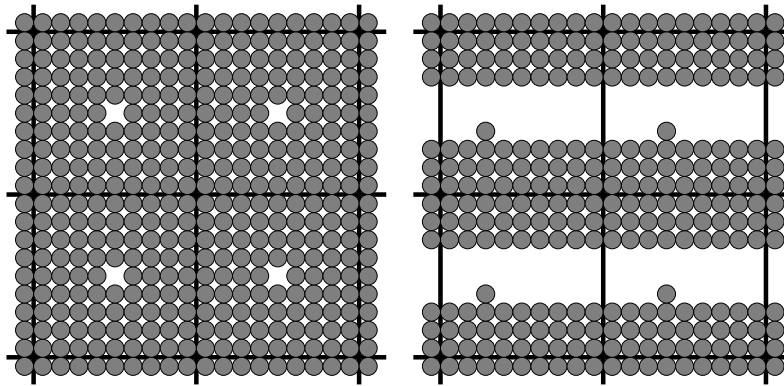


Abbildung 2.1: Zur Illustration der Überstrukturbeschreibung aperiodischer Strukturen innerhalb eines periodischen Ansatzes. Links: Adsorption auf einer Oberfläche. Rechts: Punktdefekt. Nach Pickard (1998).

erforderlich. Die durch die Abhängigkeit der Basisfunktionen von den Atomkoordinaten entstehenden zusätzlichen Kräfte bezeichnet man als Pulay-Kräfte (Payne et al., 1992). Die lokalen Minima der Energie-Hyperfläche können für eine komplexe Struktur gefunden werden, indem die Atome in Richtung der auf sie wirkenden Kräfte bewegt werden, bis ein kräftefreier Zustand erreicht ist.

2.1.3 DFT-Rechnungen an Kristallen mit mesoskopischen Strukturen

Historisch sind die meisten auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhenden Programme zur Untersuchung von perfekt-kristallinen Festkörpern entwickelt worden. Daher benutzen praktisch alle heute zur Verfügung stehenden DFT-Programme periodische Randbedingungen, so daß stets eine perfekte Translationssymmetrie vorliegen muß. Dies bedeutet eine schwerwiegende Einschränkung, nicht nur bei der Untersuchung mesoskopischer Strukturen. Auch die Berechnung der Eigenschaften von ungeordneten Mischkristallen, die ja nur im statistischen Mittel eine Translationssymmetrie besitzen, gestaltet sich schwierig. Um aperiodische Strukturen mit den vorhandenen Programmen untersuchen zu können, ist ein Überzellenansatz erforderlich. In Abbildung 2.1 ist dies anhand eines Punktdefektes und einer Oberfläche illustriert. Weitere Beispiele für die Konstruktion von Überstrukturen zur Behandlung mesoskopischer Strukturen sind im folgenden Kapitel 3 beschrieben. Aus Abbildung 2.1 wird deutlich, daß die gewählte Überzelle in Abhängigkeit von der Reichweite der untersuchten aperiodischen Effekte so groß sein muß, daß unphysikalische Selbstwechselwirkungen, z.B. der Punktdefekte mit sich selbst,

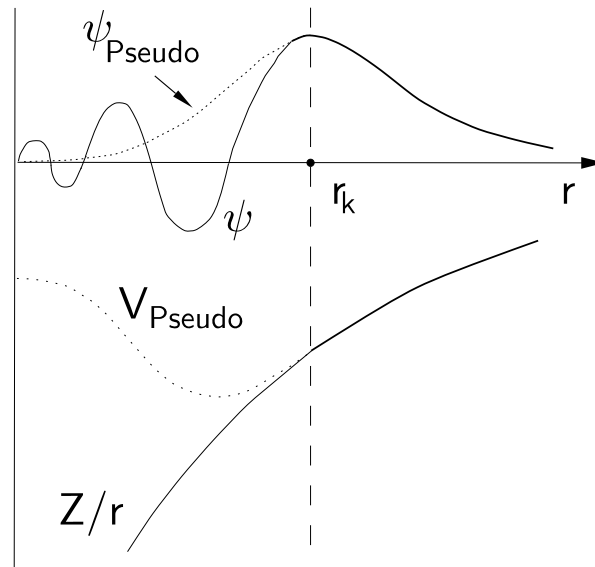


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Pseudopotentials. Während das mit einer durchgezogenen Linie dargestellte echte Coulomb-Potential Z/r gegen $-\infty$ fällt, strebt das Pseudopotential gegen einen endlichen Wert. Dadurch kommt es nicht mehr zu den starken Oszillationen der Wellenfunktion in der Nähe des Kerns. Die Pseudowellenfunktion bleibt glatt. Außerhalb eines kritischen Radius unterscheiden sich Wellenfunktionen und Pseudowellenfunktionen nicht mehr. Nach Payne et al. (1992).

ausgeschlossen werden.

Durch die Verwendung von Überzellen wird die Berechnung der Eigenschaften von Kristallen mit mesoskopischen Strukturen auf die schon abgehandelte Berechnung der Eigenschaften von Idealkristallen zurückgeführt. Allerdings limitiert der Überzellenansatz die mit den heute zur Verfügung stehenden Computerressourcen praktisch behandelbaren Problemstellungen. Trotzdem belegt die vorliegende Arbeit, daß auch heute schon viele interessante Problemstellungen erfolgreich bearbeitet werden können.

2.1.4 Das Programmpaket Castep

Das Programmpaket Castep ist in der Literatur ausführlich beschrieben worden (Teter et al., 1989; Payne et al., 1992; Molecular Simulations Inc., 1998). In Castep werden ausschließlich ebene Wellen zur Entwicklung der Wellenfunktionen verwendet. Wie weiter oben erläutert, können daher nicht die wahren Coulomb-Potentiale der Atomkerne in den Rechnungen verwendet werden. Stattdessen wird auf Pseudopotentiale, wie sie in Abbildung 2.2 vereinfachend skizziert sind, zurückgegriffen. Dies ist deshalb möglich, weil die

sehr fest gebundenen kernnahen Elektronen praktisch nicht von der chemischen Umgebung beeinflusst werden. Die Eigenschaften eines Kristalls hängen fast ausschließlich von den Valenzelektronen der beteiligten Atome ab. Daher ist es eine gute Approximation, den Kern als „eingefroren“ zu betrachten und das tatsächliche „tiefe“ Atompotential durch ein effektives, auf die Valenzelektronen wirkendes „flaches“ Potential zu ersetzen. Es existiert eine Vielzahl von Methoden, derartige Pseudopotentiale, selbst für Wasserstoffatome, zu konstruieren, auf die an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden kann. In dieser Arbeit wurden ausschließlich sogenannte nicht-lokale, ultraweiche Pseudopotentiale verwendet (Vanderbilt, 1990; Kresse und Hafner, 1994).

Für das Austausch-Korrelations-Funktional stehen im Programm Castep mehrere Approximationen zur Auswahl. Im Rahmen dieser Arbeit kam aber nur eine generalisierte Gradientenapproximation zur Anwendung (Perdew et al., 1992; White und Bird, 1994).

Zur Bedienung des Programms steht die benutzerfreundliche graphische Oberfläche Cerius² zur Verfügung, die zusammen mit dem Programmpaket Castep von der Firma Molecular Simulations kommerziell vertrieben wird. Als weitere technische Details seien dem interessierten Leser schließlich noch mitgeteilt, daß in Castep die Kohn-Sham-Gleichung nach der Methode der konjugierten Gradienten gelöst wird, während der ionischen Relaxation, also der Geometrieoptimierung, ein BFGS-Algorithmus zugrunde liegt. Bei der ionischen Relaxation wird die Raumgruppensymmetrie voll ausgenutzt, so daß auch vergleichsweise große Mineralstrukturen, z.B. die der Granate, untersucht werden können.

2.1.5 Das Programmpaket Wien97

Eine Beschreibung des Programmpakets Wien97 findet man z.B. in Blaha et al. (1990) oder Blaha et al. (1997). Im Gegensatz zu dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Programmpaket Castep werden in Wien97 die echten Coulomb-Potentiale der Atomkerne verwendet. Daher ist ein komplizierterer Basissatz zur Entwicklung der Wellenfunktionen notwendig als in Pseudopotential-Programmen. In Wien97 werden sogenannte „linear augmented plane waves“ herangezogen, die in Andersen (1975) und Singh (1994) näher beschrieben werden. Bei diesem Ansatz wird die Elementarzelle in kugelförmige Bereiche um die Atome und den verbleibenden Zwischenraum aufgeteilt. Innerhalb der Kugeln werden Radialfunktionen multipliziert mit Kugelflächenfunktionen, also „atomartige“ Basisfunktionen, verwendet. Im verbleibenden Zwischenraum dagegen kommen ebene Wellen zur Anwendung. Zusätzlich stehen noch sogenannte „lokale Orbitale“ zur Verfügung, um eine größere Flexibilität des Basissatzes für Orbitale an der Grenze von Valenz- und Kernzuständen zu erreichen (Singh, 1991; Dufek et al., 1994). Im Gegensatz zu älteren, sogenannten „muffin-tin“-Rechnungen unterliegt in Wien97 die Symmetrie des Potentials innerhalb der Kugelbereiche um die Atomkerne keinerlei Einschränkungen; man spricht deshalb von einem „full potential“. In Wien97 hat der Benutzer im

Vergleich zu Castep wesentlich mehr Möglichkeiten, die verwendeten Basisfunktionen zu spezifizieren. Dadurch ist die Benutzung dieses Programms aber auch deutlich komplizierter.

Der Vorteil der Verwendung echter Atompotentiale besteht darin, daß auch Eigenschaften berechnet werden können, die von der Elektronendichte in der Nähe des Kerns oder am Kernort selbst abhängen, wie z.B. die Tensoren der elektrischen Feldgradienten (Blaha et al., 1985). Der Nachteil ist jedoch, daß eine „automatische“ Geometrieoptimierung wesentlich komplizierter als mit dem Programm Castep ist. Beispielsweise muß dafür Sorge getragen werden, daß auch bei einer Änderung des atomaren Arrangements keinerlei Überlappungen der Kugelbereiche um die Atompositionen auftreten. Darum müssen Geometrieoptimierungen in der Regel von Hand durchgeführt werden, was praktisch nur mit hochsymmetrischen Strukturen, die nur wenige internen Parameter besitzen, möglich ist. Winkler (1996) konnte aber zeigen, daß mit Wien97 unter Zuhilfenahme guter Strukturdaten auch Eigenschaften komplexer, niedrigsymmetrischer Minerale berechnet werden können.

Für das Austausch-Korrelations-Funktional stehen in Wien97 eine Reihe von Approximationen zur Verfügung, von denen in dieser Arbeit eine LDA (Perdew und Wang, 1992), sowie zwei GGA in den Formulierungen von Perdew et al. (1992) und Perdew et al. (1996) verwendet wurden. Dabei stellte sich heraus, daß die letztgenannte Approximation zur Beschreibung von Mineralen am besten geeignet ist.

Auch für das Programmpaket Wien97 steht eine graphische Benutzeroberfläche — „Wien in a box“ — zur Verfügung. Wien97 wird an der Technischen Universität Wien entwickelt, ist nicht kommerziell und somit für akademische Benutzer unter Einhaltung gewisser Bedingungen frei erhältlich (Blaha et al., 1997).

2.2 Röntgendiffraktometrie

In diesem Abschnitt soll eine kurze Einführung in die Beugungstheorie unter besonderer Berücksichtigung mesoskopischer Strukturen gegeben werden. Zunächst wird eine kurze Begründung gegeben, warum Beugungsphänomene mit Hilfe von Fouriertransformationen beschrieben werden können. Dann wird in der kinematischen Näherung die Röntgenbeugung am Idealkristall rekapituliert. Anschließend wird aufgezeigt, wie zum einen unterschiedliche Kristallgrößen und zum anderen interne Mikrospannungen die Halbwertsbreiten der beobachteten Reflexe beeinflussen. Für eine weitergehende Einführung in die Röntgenbeugung sei der Leser auf die vielen Lehrbücher zu diesem Thema verwiesen, wie z.B. Dachs (1991), Ramachandran und Srinivasan (1970), Warren (1969) oder Wilson (1962). Darüberhinaus gibt der Übersichtsartikel von Langford und Louër (1996) einen guten Einstiegspunkt in das Schrifttum zu diesem Thema.

2.2.1 Beugung und Fouriertransformation

Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Stück Materie, werden die in dieser enthaltenen Elektronen zu Schwingungen angeregt und senden daraufhin ihrerseits Strahlung derselben Wellenlänge aus. Für ein einzelnes, als punktförmig angenommenes Elektron ist die von einem Beobachter im Abstand R gemessene Intensität I beim Einfall eines unpolarisierten Strahls mit Intensität I_0 durch die sogenannte Thomson-Formel gegeben (Ramachandran und Srinivasan, 1970):

$$I = b_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) I_0. \quad (2.20)$$

Dabei ist

$$b_e = \frac{e^2}{m_e c^2 R}, \quad (2.21)$$

mit e gleich der Elementarladung des Elektrons, m_e der Elektronenmasse und c der Lichtgeschwindigkeit. 2θ bezeichnet den Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl. In allen folgenden Formeln werden, wie in der Kristallographie üblich, die Intensitäten stets relativ zu der durch Gleichung 2.20 gegebenen, von einem einzelnen Elektron gestreuten Intensität angegeben. Darüberhinaus werden alle weiteren Korrekturfaktoren, wie z.B. Lorentz- oder Debye-Waller-Faktor usw., vernachlässigt, da nur die prinzipiellen Zusammenhänge aufgezeigt werden sollen.

Bei der Streuung durch zwei ortsfeste, punktförmige Ladungszentren muß die durch den Gangunterschied der gestreuten Teilwellen entstehende Phasendifferenz berücksichtigt werden (siehe Abbildung 2.3). Im folgenden sei \mathbf{s}_0 ein Einheitsvektor in Richtung des einfallenden Strahls, \mathbf{s} einer in Richtung des ausfallenden Strahls. Möge sich das eine Ladungszentrum im Punkt O , das andere im Punkt P befinden. Der Vektor von O nach P sei \mathbf{r} . Der Gangunterschied Γ der beiden Teilstrahlen ist bei Fraunhoferscher Beugung

$$\Gamma = x - y = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0). \quad (2.22)$$

Daraus ergibt sich bei einer Wellenlänge λ die Phasendifferenz Δ

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Gamma = 2\pi \left(\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \right) \cdot \mathbf{r} = 2\pi \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}. \quad (2.23)$$

In dieser Formel wurde der Wellenvektorübertrag \mathbf{r}^* als Differenz der Wellenvektoren \mathbf{S} vom ausfallenden und \mathbf{S}_0 vom einfallenden Strahl definiert:

$$\mathbf{r}^* = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0. \quad (2.24)$$

Aufgrund der Phasendifferenz der von P und Q ausgehenden Teilwellen ergibt sich für die resultierende Gesamtwelle eine Amplitude $F(\mathbf{r}^*)$ von

$$F(\mathbf{r}^*) = \rho(P) + \rho(Q) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}). \quad (2.25)$$

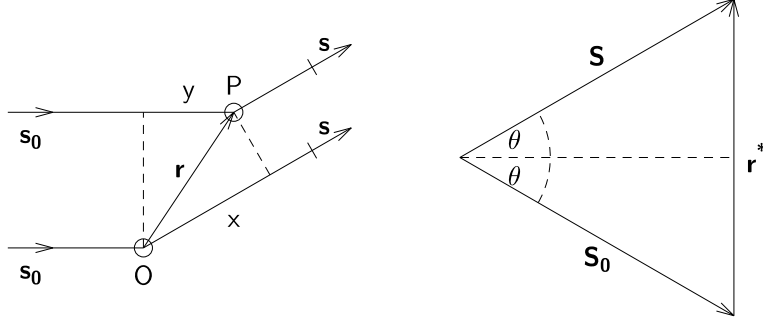


Abbildung 2.3: Zur Berechnung des Gangunterschieds der von zwei Punkten ausgehenden Teilwellen. Links: Der Zusammenhang zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl. Der Gangunterschied Γ ist gleich der Differenz zwischen den beiden Strecken x und y . Rechts: Die Definition von \mathbf{r}^* als Differenz der Wellenvektoren von ausfallendem und einfallendem Strahl.

Dabei ist mit $\rho(P)$ bzw. $\rho(Q)$ die Streukraft an den jeweiligen Punkten bezeichnet. Liegen nicht nur zwei punktförmige Streuzentren vor, sondern N , ergibt sich die Gesamtamplitude der durch Überlagerung aller Teilwellen entstehenden Welle zu

$$F(\mathbf{r}^*) = \sum_{i=1}^N \rho(\mathbf{r}_i) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}_i). \quad (2.26)$$

Bei einer kontinuierlichen Ladungsverteilung geht diese Summe schließlich in ein Integral über:

$$F(\mathbf{r}^*) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) dv_{\mathbf{r}} =: \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.27)$$

Dieser letzte Ausdruck stellt eine Fouriertransformation dar, die die für die Kristallstrukturbestimmung wichtige Eigenschaft der Umkehrbarkeit besitzt. Aus den Fourieramplituden kann durch eine inverse Fouriertransformation wieder die Elektronendichte erhalten werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} F(\mathbf{r}^*) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^*) dv_{\mathbf{r}^*} =: \mathcal{F}^{-1}[F(\mathbf{r}^*)]. \quad (2.28)$$

Im folgenden wird häufig die Eigenschaft der Fouriertransformation \mathcal{F} benutzt, daß die Fouriertransformierte des Faltungsprodukts zweier Funktionen

$$f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r}) := \int_{\mathbb{R}^3} f_2(\mathbf{r}^*) f_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}^*) dv_{\mathbf{r}^*} \quad (2.29)$$

gleich dem Produkt der Fouriertransformierten ist:

$$\mathcal{F}[f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[f_1(\mathbf{r})] \mathcal{F}[f_2(\mathbf{r})]. \quad (2.30)$$

Umgekehrt ist die Fouriertransformierte des Produkts zweier Funktionen gleich dem Faltungsprodukt der Fouriertransformierten:

$$\mathcal{F}[f_1(\mathbf{r}) f_2(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[f_1(\mathbf{r})] * \mathcal{F}[f_2(\mathbf{r})]. \quad (2.31)$$

2.2.2 Beugung am Idealkristall

Die Elektronendichte in einem unendlich ausgedehnten, störungsfreien Idealkristall läßt sich elegant als Faltung der Elektronendichte einer Elementarzelle ρ_{EZ} mit einer dreidimensional-periodischen δ -Funktion schreiben (Shmueli, 1993):

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\sum_{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r} - (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) \right) * \rho_{EZ}(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

Dabei spannen die Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und \mathbf{a}_3 das direkte Gitter auf. Die Fouriertransformierte der periodischen δ -Funktion $F_G(\mathbf{r}^*)$, sozusagen die Fouriertransformierte des Kristallgitters, ist gleich

$$\begin{aligned} F_G(\mathbf{r}^*) &= \int_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r} - (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) \right) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}} \int_{\mathbb{R}^3} \delta(\mathbf{r} - (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}} \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) \\ &= \left(\sum_{n_1 \in \mathbb{Z}} e^{(2\pi i n_1 \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_1)} \right) \left(\sum_{n_2 \in \mathbb{Z}} e^{(2\pi i n_2 \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_2)} \right) \left(\sum_{n_3 \in \mathbb{Z}} e^{(2\pi i n_3 \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_3)} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Man macht sich leicht anschaulich klar, daß jeder der letzten drei Multiplikatanten eine δ -Funktion darstellt. Die Summen stellen in der komplexen Zahlenebene eine Addition von Einheitsvektoren dar. Nur wenn die Produkte $\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_i$ ganze Zahlen liefern, zeigen die aufsummierten Vektoren stets in dieselbe Richtung, nämlich entlang der positiven reellen Achse, und die Summe wächst über alle Grenzen. Ansonsten sind die Vektoren jeweils gegeneinander um einen konstanten Winkel verdreht, und die Summe konvergiert gegen null. Also findet man schließlich

$$F_G(\mathbf{r}^*) = \sum_{h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_1 - h_1 + \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_2 - h_2 + \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{a}_3 - h_3). \quad (2.34)$$

Für einen strengen Beweis der letzten Gleichung siehe z.B. Ramachandran und Srinivasan (1970). Führt man nun die Vektoren

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{a}_2^* = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{a}_3^* = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.35)$$

ein, die das reziproke Gitter aufspannen, kann man wegen der leicht nachzurechnenden Beziehung

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (2.36)$$

Gleichung 2.34 umformulieren zu

$$F_G(\mathbf{r}^*) = \sum_{h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r}^* - (h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*)). \quad (2.37)$$

Definiert man nun noch

$$\mathbf{h}_{h_1 h_2 h_3} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* \quad (2.38)$$

ergibt sich schließlich

$$F_G(\mathbf{r}^*) = \sum_{h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r}^* - \mathbf{h}_{h_1 h_2 h_3}). \quad (2.39)$$

Da die Fouriertransformierte der Elektronendichte des unendlich ausgedehnten Ideal-kristalls $F_\infty(\mathbf{r}^*)$ gleich dem Produkt aus der eben berechneten Fouriertransformierten des Kristallgitters $F_G(\mathbf{r}^*)$ mit der Fouriertransformierten der Elektronendichte einer Elementarzelle, der Strukturamplitude $F(\mathbf{r}^*)$, ist,

$$F_\infty(\mathbf{r}^*) = F(\mathbf{r}^*) \sum_{h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r}^* - \mathbf{h}_{h_1 h_2 h_3}), \quad (2.40)$$

bedeutet Gleichung 2.39, daß es nur in diskreten Richtungen, die durch die Punkte des reziproken Gitters festgelegt sind, zur Beugung von Röntgenstrahlen kommt. Die Beugungsmaxima sind im Prinzip unendlich scharf und werden als Bragg-Reflexe bezeichnet. Bei der Ableitung von Gleichung 2.40 wurde natürlich vorausgesetzt, daß es nicht zu Mehrfachbeugungen kommt (kinematische Beugungstheorie). Ein wirklich idealer Kristall, wie z.B. ein hochreiner Silizium-Kristall zur Herstellung von Halbleitern, erfüllt diese Bedingung nicht; Mehrfachbeugungen müssen berücksichtigt werden, so daß auf die dynamische Theorie der Röntgenbeugung zurückgegriffen werden muß. Aber die große Mehrzahl der in der Mineralogie untersuchten Festkörper stellen in sehr guter Näherung sogenannte „real perfekte“ (zur Unterscheidung von den „ideal perfekten“) Kristalle dar, deren Beugungsverhalten durch Gleichung 2.39 beschrieben wird.

Bei einem tatsächlich durchgeführten Röntgenexperiment wird man nie unendlich scharfe Reflexe beobachten können, da das von der Probe stammende Signal noch mit der

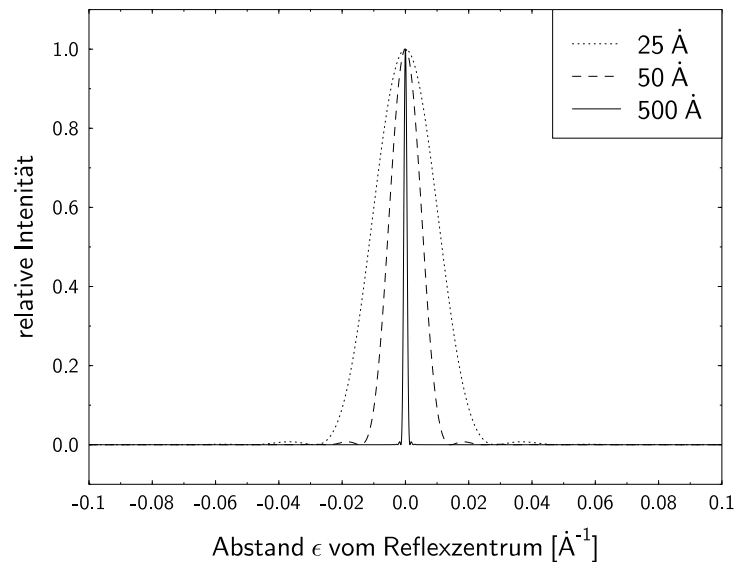


Abbildung 2.4: Der Einfluß der Kristallgröße auf das Linienprofil. Gezeigt sind die mit Hilfe von Gleichung 2.47 berechneten Profile von kugelförmigen Kristallen mit den Radien 25 Å, 50 Å und 500 Å. Bereits bei Kristallgrößen oberhalb von nur 500 Å bzw. 0.05 μm wird die resultierende Funktion so schmal, daß sie relativ zur Auflösung eines herkömmlichen Pulver-Diffraktometers den Charakter einer δ -Funktion bekommt (Vergleiche auch Abbildung 2.6). Alle Funktionen sind auf ihr durch Gleichung 2.48 gegebenes Maximum normiert.

Geräteauflösungsfunktion gefaltet werden muß. Da die Faltung mit einer δ -Funktion eine Funktion aber unverändert läßt, ist es möglich, mit Hilfe eines sehr guten Kristalls, bzw. für ein Pulverdiffraktometer mit Hilfe eines sehr gut kristallinen Referenz-Pulvers, die Geräteauflösungsfunktion experimentell zu bestimmen. Gut geeignet für diesen Zweck ist z.B. Silizium-Pulver (Bish und Post, 1989).

2.2.3 Beugung an einem kleinen Kristall

Im vorherigen Abschnitt wurde ein unendlich großer Kristall vorausgesetzt, tatsächlich wird ein Kristall aber stets nur eine endliche Ausdehnung besitzen. Dies läßt sich mathematisch durch Multiplikation der Elektronendichte eines unendlichen Kristalls mit einer

Formfunktion, die die Werte null oder eins annehmen kann, fassen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\infty(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Ein einfacher Fall einer Formfunktion ist eine Kugel mit Radius l , so daß

$$b(\mathbf{r}) = b(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } r \leq l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.42)$$

Die Fouriertransformierte von b läßt sich unter Verwendung von Kugelkoordinaten r, ϕ, ϑ mit \mathbf{r}^* parallel zur z -Achse, so daß der Winkel zwischen \mathbf{r} und \mathbf{r}^* gleich ϑ ist, leicht berechnen:

$$\begin{aligned} B(\mathbf{r}^*) = B(r^*) &= \int_{\mathbb{R}^3} b(r) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) dv_{\mathbf{r}} \\ &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi b(r) \exp(2\pi i r^* r \cos \vartheta) r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi dr \\ &= \int_0^l \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(2\pi i r^* r \cos \vartheta) r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi dr \\ &= 2\pi \int_0^l \int_0^\pi \exp(2\pi i r^* r \cos \vartheta) r^2 \sin \vartheta d\vartheta dr. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Durch die Substitution

$$\xi = \cos \vartheta, \quad d\xi = \sin \vartheta d\vartheta \quad (2.44)$$

vereinfacht sich dieser Ausdruck weiter zu

$$\begin{aligned} B(r^*) &= 2\pi \int_0^l r^2 \int_{-1}^{+1} \exp(2\pi i r^* r \xi) d\xi dr \\ &= -\frac{i}{r^*} \int_0^l r \left(\exp(2\pi i r^* r) - \exp(-2\pi i r^* r) \right) dr \\ &= \frac{2}{r^*} \int_0^l r \sin(2\pi r^* r) dr \\ B(r^*) &= \frac{\sin(2\pi r^* l)}{2\pi^2 r^{*3}} - l \frac{\cos(2\pi r^* l)}{\pi r^{*2}}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

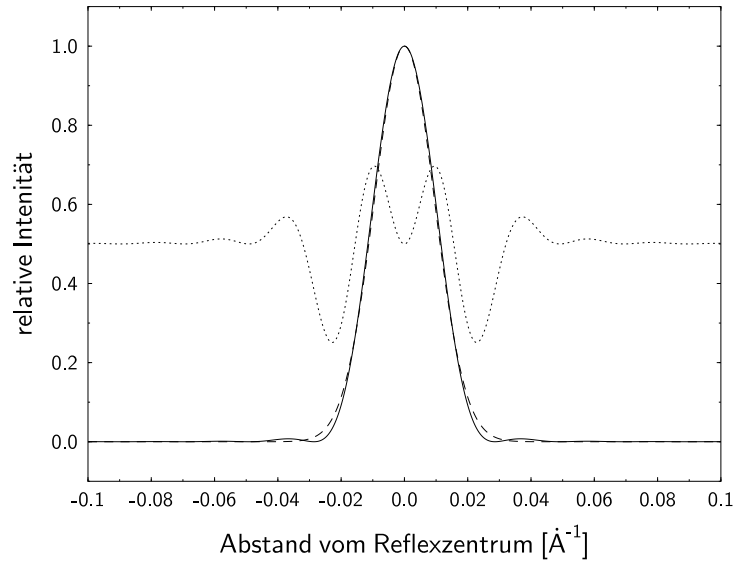


Abbildung 2.5: Zur Illustration der Güte der Approximation der durch Gleichung 2.45 gegebenen Funktion mit einer Gauss-Glocke gleicher Fläche und gleicher maximaler Intensität. Die Differenz ist zehnfach überhöht und um 0.5 nach oben verschoben eingezeichnet. Insbesondere auf halber Höhe ist die Differenz zwischen beiden Kurven praktisch gleich null.

Die Amplitude eines bestimmten Reflexes $h_1h_2h_3$ an der Stelle $\mathbf{h} = \mathbf{h}_{h_1h_2h_3}$ ist gegeben durch das Faltungsprodukt von $B(r^*)$ mit dem normalen Produkt aus der Strukturamplitude $F(\mathbf{r}^*)$ des Reflexes mit der Fouriertransformierten der Gitterfunktion $F_G(\mathbf{r}^*)$. Betrachtet man nur ein kleines Volumenelement um einen Bragg-Reflex, kann man für die Strukturamplitude des endlichen Kristalls $F_f(\mathbf{r}^*)$ schreiben:

$$\begin{aligned}
 F_f(\mathbf{r}^*) &= F(\mathbf{r}^*)F_G(\mathbf{r}^*) * B(\mathbf{r}^*) \\
 &\stackrel{\mathbf{r}^* \in \{|\mathbf{r}^* - \mathbf{h}| \leq \epsilon\}}{=} F(\mathbf{r}^*)\delta(\mathbf{r}^* - \mathbf{h}) * B(\mathbf{r}^*) \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3} F(\mathbf{r}^* - \mathbf{r})\delta(\mathbf{r}^* - \mathbf{h} - \mathbf{r})B(\mathbf{r}) dv_{\mathbf{r}} \\
 &= F(\mathbf{h})B(\mathbf{r}^* - \mathbf{h}) \\
 F_f(\mathbf{r}^*) &= F(\mathbf{h}) \left(\frac{\sin(2\pi|\mathbf{r}^* - \mathbf{h}|l)}{2\pi^2|\mathbf{r}^* - \mathbf{h}|^3} - l \frac{\cos(2\pi|\mathbf{r}^* - \mathbf{h}|l)}{\pi|\mathbf{r}^* - \mathbf{h}|^2} \right). \quad (2.46)
 \end{aligned}$$

Im Fall der hier betrachteten kugelförmigen Kristalle ist die Intensität der Reflexe im

reziproken Raum isotrop verteilt. Es bietet sich daher der Einfachheit halber an, Schnitte entlang der jeweiligen reziproken Gittervektoren zu betrachten. Dies läßt sich mathematisch durch $\mathbf{r}^* = \epsilon \mathbf{e}_h$, wobei \mathbf{e}_h ein zu \mathbf{h} paralleler Einheitsvektor ist, ausdrücken. Es ergibt sich für den Reflex \mathbf{h} dann die Intensitätsverteilung

$$I(\mathbf{h} + \epsilon \mathbf{e}_h) = |F(\mathbf{h})|^2 \left(\frac{\sin^2(2\pi\epsilon l)}{4\pi^4 \epsilon^6} - l \frac{\sin(2\pi\epsilon l) \cos(2\pi\epsilon l)}{\pi^3 \epsilon^5} + l^2 \frac{\cos^2(2\pi\epsilon l)}{\pi^2 \epsilon^4} \right). \quad (2.47)$$

In Abbildung 2.4 ist diese Intensitätsverteilung beispielhaft für verschiedene Kristallgrößen gezeigt. Man erkennt, daß die resultierenden Linienprofile sehr schnell sehr schmal werden. Der genaue Zusammenhang zwischen Reflexbreite und Kristallgröße soll im folgenden ermittelt werden.

Gleichung 2.47 hat an der Stelle $\epsilon = 0$ das durch sechsfache Anwendung der l'Hospital'schen Regel zu berechnende Maximum

$$\begin{aligned} \frac{I_{\max}(\mathbf{h})}{|F(\mathbf{h})|^2} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\sin^2(A\epsilon) - 2A\epsilon \sin(A\epsilon) \cos(A\epsilon) + A^2 \epsilon^2 \cos^2(A\epsilon)}{4\pi^4 \epsilon^6} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{80A^6 \cos(2A\epsilon) - 2^8 A^7 \epsilon \sin(A\epsilon) \cos(A\epsilon) - 2^5 A^8 \epsilon^2 \cos(2A\epsilon)}{2880\pi^4} \\ &= \frac{16}{9} \pi^2 l^6 \end{aligned} \quad (2.48)$$

wobei zur besseren Übersichtlichkeit

$$A = 2\pi l \quad (2.49)$$

gesetzt wurde. Die integrale Intensität eines Reflexes entspricht der Fläche

$$I_{\text{int}}(\mathbf{h}) = \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{4\pi^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(A\epsilon)}{\epsilon^6} - 2A \frac{\sin(A\epsilon) \cos(A\epsilon)}{\epsilon^5} + A^2 \frac{\cos^2(A\epsilon)}{\epsilon^4} d\epsilon. \quad (2.50)$$

Wie man durch mühsame, aber elementare Rechnung überprüft, besitzt das in der letzten Formel auftretende Integral die Stammfunktion

$$\begin{aligned} \int \frac{\sin^2(A\epsilon)}{\epsilon^6} - 2A \frac{\sin(A\epsilon) \cos(A\epsilon)}{\epsilon^5} + A^2 \frac{\cos^2(A\epsilon)}{\epsilon^4} d\epsilon &= -\frac{3 + 5A^2 \epsilon^2}{30\epsilon^5} \\ &\quad + \frac{(3 - A^2 \epsilon^2 + 2A^4 \epsilon^4) \cos(2A\epsilon)}{30\epsilon^5} \\ &\quad + \frac{A(6 + A^2 \epsilon^2) \sin(2A\epsilon)}{30\epsilon^4} + \frac{2A^5}{15} \int_0^{2A\epsilon} \frac{\sin t}{t} dt. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Da die zu integrierende Funktion gerade und die obige Stammfunktion ungerade ist, braucht nur der Grenzwert der Stammfunktion gegen $+\infty$ betrachtet zu werden, das Integral von $-\infty$ bis $+\infty$ ist dann das Doppelte dieses Werts. Alle Terme in Gleichung 2.51 gehen mit wachsenden ϵ gegen null, bis auf

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \int_0^{2A\epsilon} \frac{\sin t}{t} dt = \frac{\pi}{2}. \quad (2.52)$$

Damit ergibt sich schließlich für die integrale Intensität

$$I_{\text{int}}(\mathbf{h}) = \frac{16\pi^2 l^5}{15} |F(\mathbf{h})|^2. \quad (2.53)$$

Approximiert man die durch Gleichung 2.47 gegebene Funktion durch eine Gauß-Kurve gleicher Fläche und Höhe (eine sehr gute Näherung, siehe Abbildung 2.5), so hat diese im reziproken Raum die Halbwertsbreite β_{d^*}

$$\beta_{d^*}(\mathbf{h}) = \beta_{d^*} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{I_{\text{int}}(\mathbf{h})}{I_{\text{max}}(\mathbf{h})} = \frac{9}{15} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{l}. \quad (2.54)$$

Die durch einen reinen Größeneffekt hervorgerufene Reflexverbreiterung ist demnach im reziproken Raum für alle Reflexe gleich groß und umgekehrt proportional zur Größe des beugenden Kristalls. Mißt man die Breite auf einer 2θ -Skala, so gilt wegen der Bragg'schen Gleichung

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \Rightarrow \Delta 2\theta = \frac{\lambda}{\cos \theta} \Delta d^* \quad (2.55)$$

für die Reflexbreite $\beta_{2\theta}$ auf einer 2θ -Skala die Formel:

$$\beta_{2\theta} = \frac{9}{15} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{l \cos \theta}. \quad (2.56)$$

Dies ist die sogenannte Scherrer-Gleichung (Scherrer, 1918). Der exakte Wert des Vorfaktors in der letzten Gleichung variiert leicht in Abhängigkeit von der zugrundegelegten Kristallform. Für nicht isotrope Formen ergibt sich eine geringe Abhängigkeit der sogenannten Scherrer-Konstanten von der Indizierung des Reflexes. Auch ergeben sich leichte Änderungen in Gleichung 2.56, wenn man statt der Halbwertsbreite z.B. die integrale Breite, das Verhältnis von Fläche zu Höhe, zur Charakterisierung der Reflexbreite verwendet. Häufig wird die Kristallgröße durch die sogenannte „mittlere lineare Dimension“ beschrieben, der Kubikwurzel aus dem Volumen (Wilson, 1962). Dies alles führt zu einer verwirrenden Vielzahl von Scherrer-Konstanten, die aber alle ungefähr gleich eins sind. Darum wird in dieser Arbeit stets nur eine scheinbare Kristallgröße \tilde{l} betrachtet, die gegeben ist durch

$$\tilde{l} := \frac{\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta}. \quad (2.57)$$

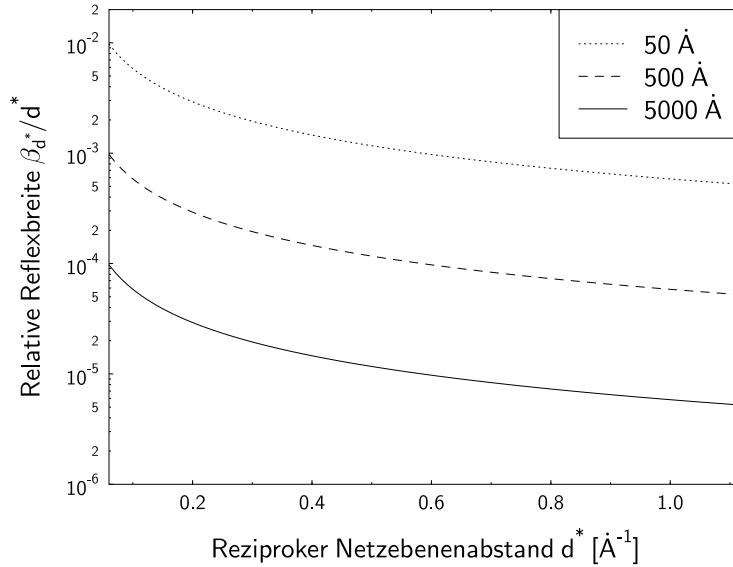


Abbildung 2.6: Die relative Linienverbreiterung durch die Kristallgröße. Die Auflösung eines typischen Pulverdiffraktometers liegt bei ca. 10^{-3} , mit einem Guinier-Diffraktometer kann man etwa 10^{-4} und am Synchrotron ungefähr 10^{-5} erreichen (Young, 1993). Daher können nur Kristallgrößen unterhalb von 500 nm sicher bestimmt werden, selbst dann, wenn ein Synchrotron zur Verfügung steht.

Wie bereits erwähnt, wurde bei den in diesem Abschnitt angestellten Betrachtungen stets ein isotroper Kristall zugrundegelegt. Im Fall einer Anisotropie der Kristallform, etwa bei Plättchen oder Nadeln, wird man nur bei bestimmten Reflexgruppen eine Verbreiterung beobachten. Analysiert man die Reflexbreiten eines kleinen Kristalls, läßt sich daher im Prinzip auf die Kristallform zurückschließen. Dies ist in der Praxis aber aufgrund der endlichen Auflösung eines realen Diffraktometers nur in begrenztem Umfang tatsächlich durchführbar. In Abbildung 2.6 ist die relative Reflexverbreiterung β_{d^*}/d^* gleich $\Delta d/d$ gegen d^* über einen typischerweise meßbaren Bereich unter Zugrundelegung verschiedener Kristallgrößen aufgezeichnet. Man erkennt, daß auf einem Standarddiffraktometer nur wenige Nanometer große Kristalle zu nennenswerten Linienverbreiterungen führen. Selbst mit der Auflösung eines Synchrotrons bleibt es schwierig, Korngrößeneffekte nachzuweisen (Ungar et al., 1998; Balzar, 2000).

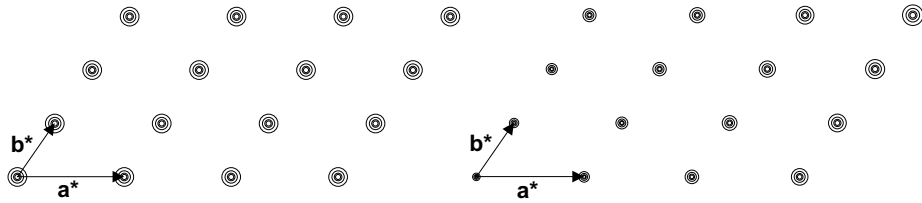


Abbildung 2.7: Zur Illustration des prinzipiellen Unterschieds der durch Göbeneffekte und durch Mikrospannungen hervorgerufenen Reflexverbreiterungen. Links: Größeneffekt; alle Reflexe weisen dieselbe Breite auf. Rechts: Mikrospannungseffekt; die Breite ist proportional zur Länge des reziproken Gittervektors. Abbildung nach Von Dreele (1989).

2.2.4 Beugung an einem verspannten Kristall

Der nächste Fall einer einfachen Reflexverbreiterung, der hier betrachtet werden soll, ist die Verbreiterung ausschließlich durch interne Spannungen. In einem verspannten Kristall sind die einzelnen „Elementarzellen“ gegenüber denen im unverspannten Kristall aufgrund der durch die Spannungen hervorgerufenen Dehnungen verschoben. Im allgemeinen wird auch der Inhalt der „Elementarzellen“ nicht überall gleich sein, sondern auf komplizierte Weise von den lokalen Dehnungen abhängen. Daher ist eine geschlossene, allgemein gültige Ableitung der durch diese Effekte hervorgerufenen Reflexverbreiterungen, wie eben für Größeneffekte durchgeführt, mathematisch sehr aufwendig und für praktische Untersuchungen nur von geringem Nutzen (Langford und Louër, 1996; Noyan und Cohen, 1987; Warren, 1969; Wilson, 1962). Darum soll hier nur eine einfache Abschätzung der Reflexverbreiterungen durch Mikrospannungen beschrieben werden.

Unter Mikrospannungen versteht man i.a. durch mesoskopische Effekte bedingte Spannungen, die die Gitterkonstante im statistischen Mittel unverändert lassen (Noyan und Cohen, 1987). Daher führen sie lediglich zu einer Verbreiterung, aber nicht zu einer Verschiebung der Reflexe. Dies unterscheidet die Mikrospannungen von makroskopischen Spannungen, wie sie z.B. durch externe Belastung, wie Biegen oder Ziehen, entstehen.

Wie bereits erwähnt, rufen die internen Spannungen Dehnungen hervor, die gleichbedeutend mit einer räumlichen Variation der Gitterparameter und damit der d -Werte der einzelnen Reflexe sind. Dabei ist die relative Unsicherheit der d -Werte ein Maß für die sogenannte Mikrodehnung (im Englischen „Microstrain“) e :

$$\frac{\Delta d}{d} = e. \quad (2.58)$$

Da

$$d^* = \frac{1}{d}, \quad (2.59)$$

folgt

$$\frac{\Delta d^*}{\Delta d} = -\frac{1}{d^2}, \quad (2.60)$$

und also

$$\beta_{d^*} \sim |\Delta d^*| = \frac{1}{d} \frac{\Delta d}{d} = e d^*. \quad (2.61)$$

Im Gegensatz zu den durch Größeneffekte hervorgerufenen Verbreiterungen, die zu einer konstanten Reflex-Breite im reziproken Raum führen, wachsen die von internen Spannungen herrührenden Verbreiterungen also linear mit d^* an. Dieser prinzipielle Unterschied zwischen den beiden in dieser Arbeit behandelten mesoskopischen Effekten ist in Abbildung 2.7 nochmals illustriert. Unter Verwendung von Gleichung 2.55 findet man für die Verbreiterung in 2θ :

$$\beta_{2\theta} = e \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \frac{\lambda}{\cos \theta} = 2e \tan \theta. \quad (2.62)$$

Da die in diesem Abschnitt vorgestellte Ableitung der durch Mikrospannungen verursachten Reflexverbreiterungen nur eine Abschätzung darstellt, wird üblicherweise eine scheinbare Dehnung \tilde{e} eingeführt. Dadurch ergibt sich schließlich die zu Gleichung 2.57 analoge Beziehung

$$\tilde{e} = \beta_{2\theta} \cot \theta. \quad (2.63)$$

Wieder wurde bei der Ableitung von Gleichung 2.63 eine isotrope Dehnung vorausgesetzt. Ist diese dagegen richtungsabhängig, muß also e als Tensor aufgefaßt werden, wird die Reflexbreite eine Funktion der Indizierung des Reflexes. Für diesen Fall sei der Leser auf die Literatur verwiesen (z.B. Noyan und Cohen, 1987)

2.2.5 Williamson-Hall-Diagramm

Ob eine gegebene Reflexverbreiterung eher durch einen Größeneffekt oder eher durch interne Spannungen verursacht wird, kann leicht anhand eines sogenannten Williamson-Hall-Diagramms festgestellt werden (Williamson und Hall, 1953). Dabei trägt man die beobachtete Reflexbreite multipliziert mit dem Cosinus des Glanzwinkels gegen den Sinus des Glanzwinkels auf. Aus den Gleichungen 2.57 und 2.63 ergibt sich bei dieser Auftragung jeweils eine Gerade. Unter Verwendung der Bezeichnungen

$$A = \beta \cos \theta \quad \text{und} \quad B = \sin \theta \quad (2.64)$$

ergibt sich für den Fall eines isotropen Größeneffekts

$$A = \frac{\lambda}{\tilde{l}}, \quad (2.65)$$

also eine Konstante. Dagegen findet man im Fall eines isotropen Spannungseffekts eine Ursprungsgerade:

$$A = \tilde{e}B. \quad (2.66)$$

Im Falle einer Anisotropie von \tilde{l} oder $\tilde{\epsilon}$ ergeben sich für unterschiedliche Reflexgruppen unterschiedliche Geraden. Liegen sowohl ein Größeneffekt als auch ein Spannungseffekt nebeneinander vor, ohne das diese sich gegenseitig beeinflussen, ergibt sich im Williamson-Hall-Diagramm eine allgemeine Gerade

$$A = \tilde{\epsilon}B + \frac{\lambda}{\tilde{l}}, \quad (2.67)$$

aus deren Steigung die scheinbare Dehnung und aus deren Ordinatenachsenabschnitt die scheinbare Kristallgröße entnommen werden kann. Es kann aber auch im Fall komplexer mesoskopischer Strukturen dazu kommen, daß im Williamson-Hall-Diagramm keinerlei Regelmäßigkeiten erkennbar sind. Dann muß, insbesondere im Fall von Mikrospannungen, auf detailliertere Theorien zur Deutung der beobachteten Halbwertsbreiten zurückgegriffen werden, wie sie in der weiter oben genannten Literatur behandelt werden.

Die praktische Durchführung der Analyse von Reflexverbreiterungen wird massiv dadurch erschwert, daß das tatsächlich gemessene Profil aus der Faltung des durch die Probe verursachten eigentlichen Linienprofils mit der Geräteauflösungsfunktion entsteht. Vor der Analyse der experimentell bestimmten Halbwertsbreiten wäre also eigentlich eine Entfaltung durchzuführen, was aber bis auf wenige Ausnahmen praktisch nicht zu bewerkstelligen ist (Langford und Louër, 1996). In dieser Arbeit wird daher stets die Annahme gemacht, daß die gemessene Breite die Summe aus der eigentlichen, probenbedingten Breite und der mit Hilfe einer Referenzprobe experimentell bestimmten, durch die Geräteauflösung bedingten Breite ist. Diese Annahme wäre korrekt, wenn alle beteiligten Profile lorentzartig wären (Klug und Alexander, 1974).

Die Faltung mit der Geräteauflösungsfunktion limitiert die tatsächlich meßbaren mesoskopischen Effekte erheblich. Mit konventionellen Röntgenpulverdiffraktometern sind beispielsweise nur Größeneffekte nachzuweisen, wenn die Kristallite kleiner als etwa 500 Å sind, also nur bei Nanokristallen (Ungar et al., 1998; Warren, 1969, siehe auch Abbildung 2.6). Daher sind hochauflösende Diffraktometer, vorzugsweise an einem Synchrotron, zum Studium mesoskopischer Effekte mit Röntgenstrahlung unabdingbar. Aufgrund der beschriebenen prinzipiellen Schwierigkeiten, ist eine verlässlichen Analyse mesoskopischer Effekte mit röntgenographischen Methoden, insbesondere unter Verwendung von Pulverdaten, zur Zeit noch nicht zuverlässig möglich (Balzar, 2000).

3 Ammoniumchlorid

3.1 Motivation

Ammoniumchlorid, NH_4Cl , bietet aufgrund seiner einfachen Struktur und relativ kleinen Elementarzellengröße die Möglichkeit, mit den während dieser Doktorarbeit verfügbaren Computerressourcen Domänenwände mit quantenmechanischen Methoden zu untersuchen. Solche Rechnungen haben den Vorteil, daß mit ihnen experimentell nur schwer ermittelbare Größen wie Domänenwanddicken oder -energien unmittelbar zugänglich sind. Außerdem können physikalische Eigenschaften des idealen Kristalls ermittelt werden. Bei signifikanten Differenzen mit experimentellen Ergebnissen läßt sich so indirekt auf eventuell auftretende mesoskopische Effekte schließen.

3.2 Einleitung

Ammoniumchlorid, das als Mineral Salmiak, seltener auch Salammoniak genannt, in der Natur vorkommt, kristallisiert bei Raumtemperatur im CsCl-Strukturtyp, also in der Raumgruppe $P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, $Z = 1$ (Itoh und Yamagata, 1962). Der Gitterparameter dieser Verbindung beträgt bei 79 K $3.8263(1)$ Å (Hovi et al., 1974). Der Stickstoff befindet sich auf der Wyckoff-Position $1a$ mit der Lagesymmetrie $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$. Da die Punktgruppensymmetrie des NH_4^+ -Ions aber nur $\bar{4}3m$ ist, müssen die Protonen der Ammonium-Ionen bei Raumtemperatur fehlgeordnet sein (Wyckoff, 1922). Eine Vielzahl von Untersuchungen belegen, daß tatsächlich oberhalb einer Temperatur von 242 K eine dynamische Fehlordnung vorliegt (z.B. Slichter et al., 1971; Fredericks, 1971; Schwartz, 1971; Fritz und Cummins, 1972; Mohler und Pitka, 1974; Hüller und Kane, 1974; McKenzie und Seymour, 1975, und Literatur darin). Bei dieser Temperatur findet eine zuerst von Simon (1922) beobachtete Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung erster Ordnung in die Raumgruppe $P\bar{4}3m$ statt (Levy und Peterson, 1952), ohne daß es zu einer Vervielfachung der Elementarzelle käme. Bei einem Druck von 0.15 GPa wird die Umwandlung kontinuierlich (Weiner und Garland, 1972). In der geordneten Tieftemperaturmodifikation liegt der Stickstoff ebenfalls auf der Wyckoff-Position $1a$, jetzt aber mit Lagesymmetrie $\bar{4}3m$, so daß hier zwei unterschiedliche, äquivalente NH_4^+ -Orientierungen existieren können (siehe Abbildung 3.1). Da die Umwandlung nicht mit einer Vervielfachung der Elementarzelle einhergeht, müssen in der idealen Kri-

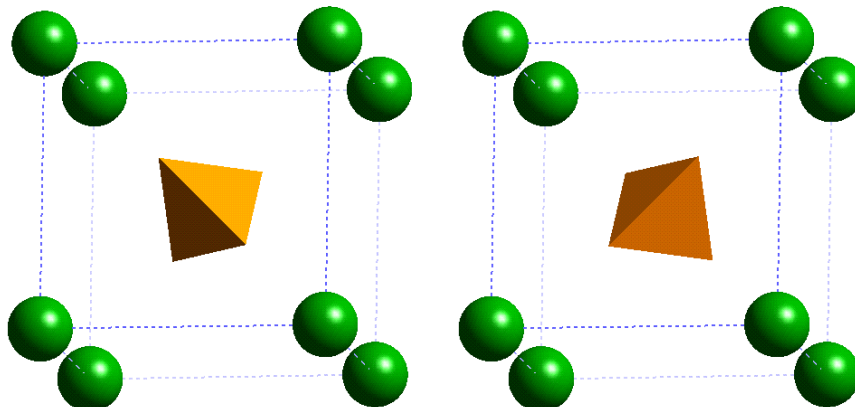


Abbildung 3.1: Die beiden möglichen Orientierungen des Ammonium-Ions im NH_4Cl . Domänen bestehen aus Bereichen einheitlicher NH_4^+ -Orientierung.

stallstruktur alle Ammonium-Ionen dieselbe Orientierung aufweisen.

Es bietet sich an, die beiden möglichen Orientierungen des Ammonium-Ions in der Tieftemperatur-Phase mit einem Spin zu assoziieren. In Analogie zu magnetischen Systemen kann dann die Tieftemperatur-Modifikation des NH_4Cl als geordnete Ferro-Phase und die Raumtemperatur-Modifikation als ungeordnete Para-Phase bezeichnet werden. Entsprechend liegt es nahe, die Phasenumwandlung im Rahmen eines Ising-Modells zu beschreiben (Garland und Renard, 1966b). Im idealen, stark vereinfachenden Fall eines Ising-Modells werden die Domänenwände als unendlich dünn angenommen, d.h. aneinandergrenzende up- und down-Spins verursachen keinerlei strukturelle Verzerrungen. Dementsprechend kommt es auch zu keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Domänenwänden; die Entfernung zwischen zwei Wänden hat keinen Einfluß auf die totale Energie des Systems. Ob diese Annahmen im Fall des Ammoniumchlorids eine gute Approximation darstellen, oder ob die Domänenwände eine größere räumliche Ausdehnung besitzen, war bislang unbekannt, obwohl die Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung des Ammoniumchlorids sowohl mit experimentellen, als auch mit theoretischen Methoden bereits ausführlich untersucht wurde (siehe die oben zitierte Literatur). Eine Möglichkeit, diese offene Frage zu beantworten, stellen aufgrund ihrer hohen Genauigkeit moderne quantenmechanische Rechnungen dar. Diese fehlten aber bislang, und wurden darum im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt. Teile der Ergebnisse dieser Computerexperimente wurden bereits in Winkler et al. (2000a) publiziert.

3.3 Quantenmechanische Rechnungen

Die Rechnungen wurden mit akademischen und kommerziellen Versionen des Programms Castep (*Cambridge Serial Total Energy Package*) durchgeführt, das in der Literatur ausführlich beschrieben wurde (Teter et al., 1989; Payne et al., 1992; Molecular Simulations Inc., 1998, für eine kurze Einführung in die verwendeten quantenmechanischen Methoden siehe auch Abschnitt 2.1). Dieses Programm benutzt die Dichte-Funktional-Theorie zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Für das Austausch-Korrelations-Funktional wurde eine generalisierte Gradienten-Approximation verwendet (White und Bird, 1994; Perdew et al., 1992). Als Basissatz werden ebene Wellen benutzt, wobei bei den hier beschriebenen Untersuchungen die Energie der kurzwelligsten ebenen Welle 380 eV betrug (Im Englischen „cut-off energy“). Um mit einer möglichst geringen Anzahl ebener Wellen auskommen zu können, werden im Programm Castep die tiefen Atom-Potentiale mit ultraweichen Pseudo-Potentialen approximiert (Vanderbilt, 1990; Kresse und Hafner, 1994). Die Punkte an denen im k -Raum die Reihen ebener Wellen entwickelt werden, wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack (1976) ausgewählt, wobei bei den hier vorgestellten Rechnungen im ungünstigsten Fall kein Abstand zweier k -Punkte kleiner als 0.065 \AA^{-1} war. In den meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen war das k -Punkt-Raster wesentlich engmaschiger, aber auch dieser größte Minimal-Abstand ist ausreichend für Isolatoren wie Ammoniumchlorid. Die verbleibenden Kräfte am Ende der Selbst-Konsistenz-Zyklen waren stets kleiner als 0.05 eV/\AA , die verbleibende Spannung kleiner als 0.1 GPa.

3.3.1 Durchführung

Es gibt zwei Hauptansätze zur Durchführung von Computerexperimenten an kristallinen Festkörpern. Entweder können sogenannte „Cluster“, d.h. endliche Kristallfragmente, oder durch das Einführen von periodischen Randbedingungen unendlich ausgedehnte Kristalle simuliert werden. Dieser letzte Ansatz wurde hier gewählt. Rechnungen mit Clustern haben zwar den Vorteil, daß es nicht zu künstlichen Wechselwirkungen durch die aufgezwungene Periodizität kommen kann, sie sind aber auf eine relativ kleine Anzahl von Atomen begrenzt. Dadurch sind die Ergebnisse oft nicht repräsentativ für ausgedehnte Festkörper.

Unter Verwendung von periodischen Randbedingungen lassen sich eine Vielzahl von Domänenstrukturen konstruieren, die aber schnell zu sehr großen Überzellen führen. Dabei ist unter einer Überzelle, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, eine neue Elementarzelle zu verstehen, deren Gitterparameter gegenüber denen der zugrundeliegenden Elementarzelle ganzzahlig vervielfacht sind. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Rechenressourcen konnten hier nur zwei Arten von Domänenkristallen verwendet werden. Eine $3 \times 3 \times 3$ Überzelle mit relativ zu seinen Nachbarn um 180° gedrehtem zentralen Ammonium-Ion, sowie eine Reihe von Strukturen mit periodisch angeordneten, in zwei

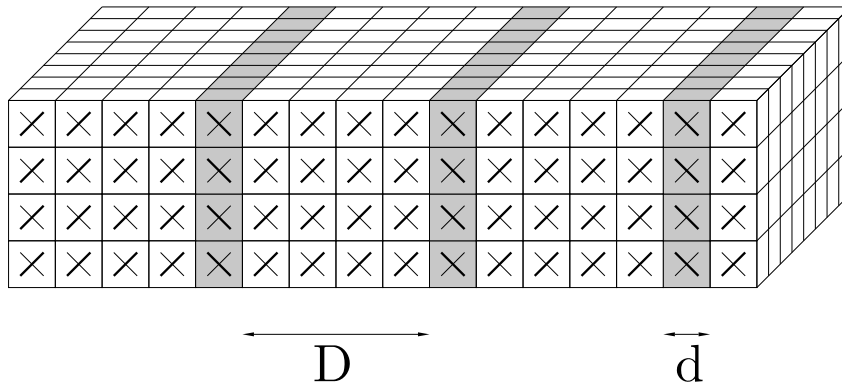


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des $1 \times 1 \times n$ -Überzellenansatzes. D und d sind die Dicken der ebenen Domänenschichten mit gleicher Ammonium-Ion-Orientierung, gemessen in Einheitszellen der Ferro-Phase. In der Abbildung ist $D = 4$ (weiß), $d = 1$ (grau); Rechnungen wurden für $d = 1$ und $1 \leq D \leq 14$ durchgeführt. Die beiden unterschiedlichen Arten von Kreuzen symbolisieren die beiden alternativen Orientierungen des Ammonium-Ions.

Dimensionen unendlich ausgedehnten ebenen Domänenwänden mit alternierenden Spin-Orientierungen (vergleiche Abbildung 3.2). Dies entspricht $1 \times 1 \times n$ -Überzellen, wobei n zwischen 1 und 15 variiert wurde. Dabei wurde immer eine Ebene mit up-Spin und $n - 1$ Ebenen mit down-Spin gewählt. Um durch die Spinumkehr entstehende Veränderungen mit möglichst hoher Genauigkeit zu ermitteln, wurden stets Vergleichsrechnungen mit identischen Überzellen, aber parallel angeordneten Spins angestellt.

Alle Rechnungen wurden in der Raumgruppe $P1$ mit auf 90° fixierten Elementarzellenwinkeln durchgeführt, so daß die Ammonium-Ionen die Freiheit hatten, sich unabhängig voneinander zu drehen oder Translationsbewegungen auszuführen. Auch konnten sich die Kantenlängen der einzelnen „Elementarzellen“ senkrecht zu den Domänenwänden unabhängig voneinander ändern. Somit konnten von den Domänenwänden induzierte strukturelle Verzerrungen Eingang in die Rechenergebnisse finden.

Als Test für die Zuverlässigkeit der hier durchgeführten Computereperimente an Ammoniumchlorid dienten die Rechnungen mit einer $1 \times 1 \times 1$ -Zelle, also der Translations-symmetrie der vollständig geordneten Ferro-Phase, die mit Ergebnissen von konventionellen Experimenten verglichen werden konnten. Im Fall dieser kleinsten Zelle wurden zusätzlich Rechnungen bei unterschiedlichen Drücken angestellt, was die Ermittlung der Kompressibilität gestattete. Außerdem wurde mit einem sogenannten „Frozen-Phonon“-Ansatz die Schwingungsfrequenz der N-H-Streckschwingung ermittelt.

Tabelle 3.1: Vergleich von berechneten und experimentellen Daten der Ferro-Phase von NH_4Cl . Wo für die experimentellen Werte keine Fehler angegeben sind, fehlen diese in der Literatur. Die Fehler der rechnerisch ermittelten Kompressibilitätsdaten sind statistische Fehler aus der Anpassung von Gleichung 3.1.

		Exp.	Ber.	Diff. [%]
a	Å	3.8263(1) ^a	3.8613	+0.9
d(N-H)	Å	1.03(2) ^b	1.044	+1.5
d(H-Cl)	Å	2.28 ^b	2.300	+0.8
ν_{NH_4}	cm^{-1}	3043 ^c	3235	+6.5
B	GPa	15-23 ^d	23(1)	
B'		4-5.5 ^e	4.8(1)	

^a Nach Hovi et al. (1974), Messung bei 79 K.

^b Nach Gutowsky et al. (1949); Levy und Peterson (1952)

^c Nach Menzies und Mills (1935)

^d Nach Haussühl (1960); Drickamer et al. (1966); Schulte und Holzapfel (1990)

^e Nach Drickamer et al. (1966); Schulte und Holzapfel (1990)

3.3.2 Ergebnisse

Ferro-Phase

Die für die geordnete Tieftemperatur-Phase des Ammoniumchlorids ermittelten Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Die bei 0 GPa berechnete Gitterkonstante stimmt gut mit experimentellen Beobachtungen bei tiefen Temperaturen überein. Es ergibt sich eine Differenz von +0.9 % zu bei 79 K ermittelten Daten. Dies liegt im unteren Bereich der typischen Abweichungen von auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhenden quantenmechanischen Rechnungen (Winkler, 1999). Auch die N-H- und H-Cl-Abstände bei Raumdruck stimmen gut mit experimentellen Daten überein. Die gefundenen Abweichungen von +0.8 % und +1.5 % sind ebenfalls typisch für moderne quantenmechanische Rechnungen.

Weiter wurden Rechnungen bei Drücken von 1, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 GPa durchgeführt. An die ermittelten Druck-Volumen-Daten wurden die Parameter B und B' einer Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritten Grades (Birch, 1978),

$$p(V) = \frac{3}{2}B \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (3.1)$$

angepaßt und so die Kompressibilität des Ammoniumchlorids bestimmt (siehe Abbil-

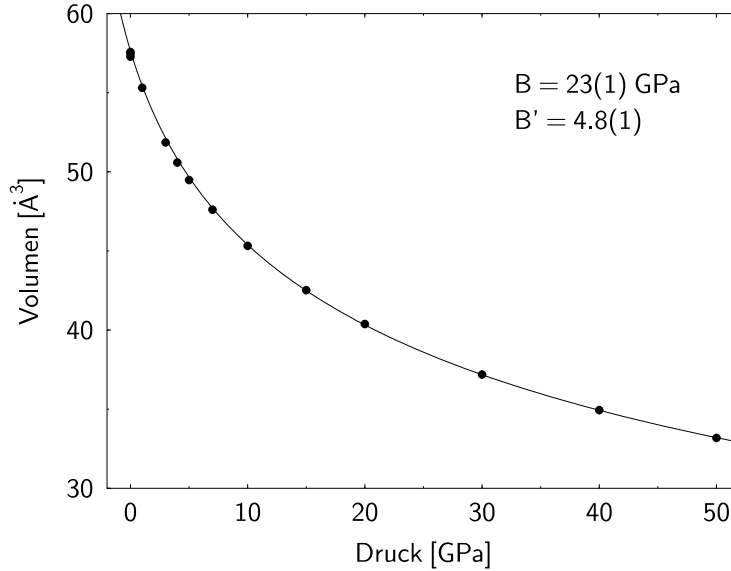


Abbildung 3.3: Die berechnete Abhängigkeit des Elementarzellen-Volumens des NH_4Cl vom Druck. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Daten angepaßte Birch-Murnaghan-Gleichung dritten Grades. Angegeben sind die angepaßten Zahlenwerte für die Kompressibilität B und deren Druckabhängigkeit B' .

Abbildung 3.3). Zur Kompressibilität liegen keine exakten experimentellen Daten vor, aber sowohl der Kompressionsmodul B mit 23(1) GPa als auch seine Ableitung nach dem Druck B' mit 4.8(1) liegen innerhalb der Streuung der veröffentlichten Meßergebnisse von 15 bis 23 GPa bzw. 4 bis 5.5. Erfahrungsgemäß sind die mit den hier verwendeten Rechenmethoden ermittelten Werte sehr zuverlässig (Chall et al., 1996, 2000).

Die Änderung der N–H- und H–Cl-Bindungslängen mit dem Druck sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Die kovalente N–H-Bindung ist über den gesamten untersuchten Druckbereich nur wenig veränderlich. Von ihrer Raumdrucklänge von 1.044 Å verkürzt sie sich bis 50 GPa nur auf 1.031 Å, also lediglich um etwa 1 %. Da die Bindungswinkel des Ammonium-Ions durch die Raumgruppensymmetrie festgelegt sind und sich auch die Bindungslängen kaum ändern, ist die Geometrie dieses Ions also weitgehend druckunabhängig. Dagegen zeigt der H–Cl-Abstand eine starke Abnahme mit zunehmendem Druck. Er fällt von 2.300 Å bei 0 GPa auf 1.752 Å bei 50 GPa, nimmt also um rund 25 % ab. Der Mechanismus der Volumenverkleinerung mit zunehmender Druckbe-

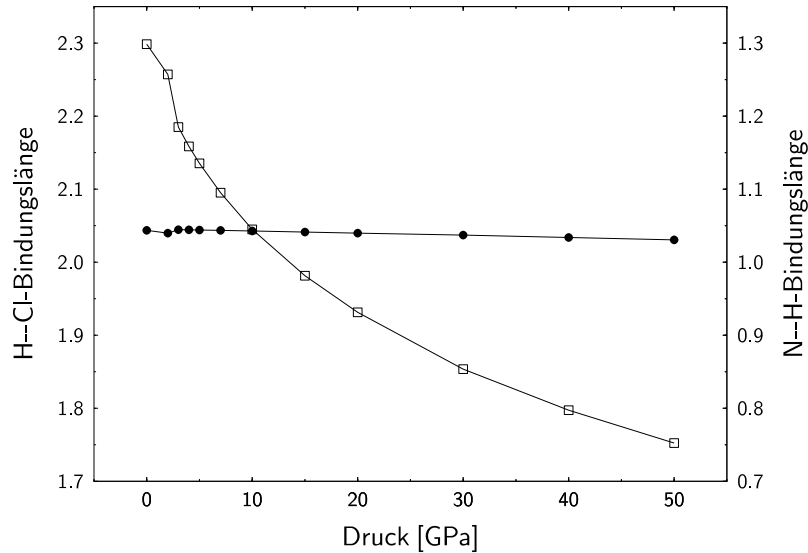


Abbildung 3.4: Die Druckabhängigkeit der N–H- und H–Cl-Bindungslängen. Die mit gefüllten Kreisen markierten N–H-Bindungslängen sind nur wenig druckabhängig. Die mit offenen Quadraten dargestellten H–Cl-„Bindungslängen“ zeigen dagegen eine ausgeprägte Verkürzung mit zunehmendem Druck. Der Betrachter beachte die unterschiedlichen Wertebereiche für beide Bindungen (rechts N–H, links H–Cl).

lastung beruht also fast ausschließlich auf der Einschränkung des dem Ammonium-Ion zur Verfügung stehenden Raumes, ohne daß es dabei zu einer Verkleinerung des Ions selbst kommt.

In Abbildung 3.5 ist das mit einem sogenannten „Frozen-Phonon-Ansatz“ berechnete Potential des Wasserstoffs parallel zur N–H-Bindung gezeigt. Berechnet wurden die totalen Energien für unterschiedliche N–H-Abstände zwischen 0.8 und 2.0 Å bei konstantem Raumdruck-Gitterparameter (3.86 Å) sowie unveränderten N- und Cl-Positionen. Dabei wurden alle Protonen des Ammonium-Ions gleichartig bewegt, so daß dessen Symmetrie erhalten blieb. Die aus der Krümmung des so berechneten Potentials am Minimum ermittelte Frequenz entspricht also der der symmetrischen Streck-Schwingung A_1 (Herzberg, 1966). An die erhaltenen Energien als Funktion des N–H-Abstandes wurde sowohl ein Lennard-Jones-Potential,

$$\Phi(x) = a/x^m - c/x^n + \text{const.}, \quad (3.2)$$

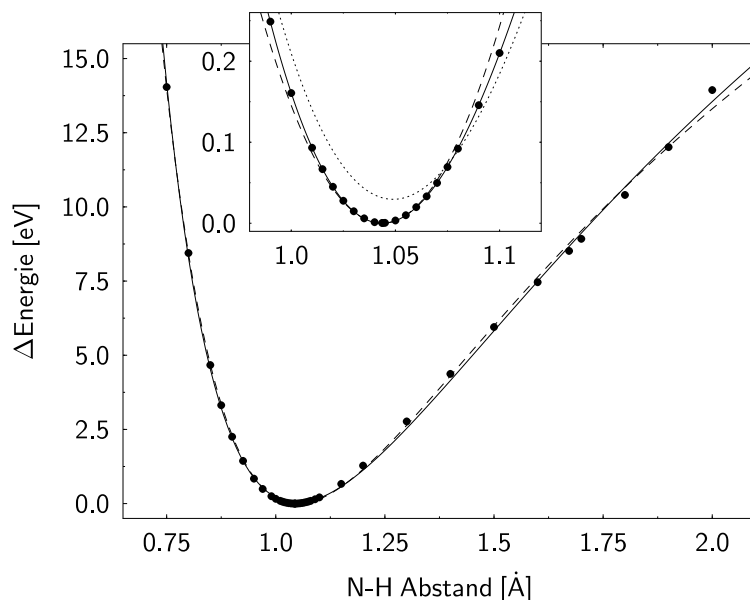


Abbildung 3.5: Änderung der totalen Energie als Funktion des N–H-Abstandes bei fixer Gitterkonstante sowie N- und Cl-Positionen. Die Protonen des Ammonium-Ions wurden gleichzeitig entlang der Raumdiagonalen bewegt. Die durchgezogene Linie im Hauptbild stellt ein angepaßtes Lennard-Jones, die gestrichelte ein Buckingham-Potential dar. Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung der Umgebung des Minimums. Im Einsatz stellt die durchgezogene Linie ein angepaßtes Polynom dritten Grades dar, die gestrichelte Linie nur dessen quadratischen Anteil. Die gepunktete Linie im Einsatz entspricht dem Lennard-Jones-Potential, also der durchgezogenen Linie im Hauptbild.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Anpassungen von Gleichung 3.2 und 3.3 an das in Abbildung 3.5 gezeigte Potential

	a	m	c	n	A	ρ	const.
Len.-Jon.	13.9(8)	3.9(1)	80.9(8)	0.568(12)			–682.46(2)
Buck.			73.6(3)	0.469(7)	2600(200)	0.170(3)	–683.14(2)

als auch ein „Buckingham“-Potential,

$$\Phi(x) = A \exp(-x/\rho) - c/x^n + \text{const.}, \quad (3.3)$$

angepaßt (Bezeichnungen nach Gale, 1998). Beide Potentiale enthalten als anziehenden Teil ein van-der-Waals-Potential. Im Fall der Bindung eines freien Moleküls gilt $n = 6$. Da im vorliegenden Fall aber eine Bindung innerhalb eines Kristalls beschrieben werden soll, ist ein davon deutlich abweichender, aber in beiden Potentialen ähnlicher Wert für n zu erwarten. Die Potentiale unterscheiden sich durch die rein empirischen abstoßenden Anteile. Der exponentielle Term im Buckingham-Potential ist physikalisch eher zu rechtfertigen, dafür hat das Lennard-Jones-Potential den Vorteil der größeren Einfachheit (Born und Huang, 1954). Die Ergebnisse der beiden Anpassungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Wie in Abbildung 3.5 zu erkennen ist, ließen sich die Daten über den gesamten berechneten Bereich mit beiden Potentialen gut beschreiben. Aus den angepaßten Parametern des Lennard-Jones-Potentials läßt sich unmittelbar mit

$$k = \frac{am(m+1)}{\frac{nc}{ma} \frac{m+2}{n-m}} - \frac{cn(n+1)}{\frac{nc}{ma} \frac{n+2}{n-m}} \quad (3.4)$$

die Krümmung der angepaßten Kurven am Minimum und damit die Kraftkonstante k der N–H-Bindung ermitteln. Es ergibt sich ein Zahlenwert von $134.8 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Alternativ kann nur die unmittelbare Umgebung des Minimums mit einem Polynom dritten Grades

$$\Phi(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 + C(x - x_0)^3 + \text{const.} \quad (3.5)$$

angepaßt und dann die Kraftkonstante als Vorfaktor des harmonischen Gliedes erhalten werden (siehe Einsatz in Abbildung 3.5). Hierbei wird ein Wert von $152.8(1) \text{ eV}/\text{Å}^2$ gefunden. Aus dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 3.5 wird deutlich, daß die Beschreibung der Daten durch das Lennard-Jones-Potential in der unmittelbaren Umgebung des Minimums deutlich schlechter als durch ein Polynom dritten Grades ist. Daher gibt der mit der letztgenannten Methode ermittelte Wert die Krümmung der berechneten Kurve am Minimum am exaktesten wieder, und nur dieser wurde im weiteren verwendet. Es ist bemerkenswert, daß selbst die unmittelbare Umgebung des Minimums sich nur schlecht durch ein rein harmonisches Polynom beschreiben läßt. Zwar ändert sich der ermittelte Zahlenwert für die Kraftkonstante bei Einführung eines kubischen Terms nur wenig, aber der statistische Fehler sinkt deutlich. Terme vierten oder höheren Grades verbessern die Anpassungsergebnisse nicht. Bei der praktischen Durchführung der Anpassungen ist darauf zu achten, daß die verwendeten Energien sich auf genau eine Formeleinheit beziehen, da sonst falsche Zahlenwerte ermittelt werden.

Wird die hier untersuchte Bewegung des Ammonium-Ions näherungsweise als Normalschwingung betrachtet, wird also der Einfluß der Chloratome vernachlässigt (eine sehr gute Näherung, siehe Winkler, 1999), läßt sich die Änderung der totalen Energie

mit der Auslenkung der beteiligten vier Protonen in Analogie zu einem harmonischen Oszillator als

$$\Delta E = 2\pi^2\nu^2 \sum_i^4 m_i u_i^2 \quad (3.6)$$

schreiben. Dabei sind ν die Frequenz der Normalschwingung, m_i die Masse und u_i die Auslenkung des i -ten Atoms. Bei der hier untersuchten Bewegung sind alle Massen gleich der Protonenmasse M_H und auch alle Auslenkungen gleich, so daß sich die letzte Gleichung zu

$$\Delta E = 8\pi^2\nu^2 u^2 M_H \quad (3.7)$$

vereinfacht. Gleichzeitig gilt für die Umgebung der Gleichgewichtslage der Protonen

$$\Delta E = \frac{1}{2} k u^2, \quad (3.8)$$

wobei k die Krümmung am Minimum bzw. die Kraftkonstante der N–H-Bindung ist. Damit ergibt sich unmittelbar folgende Formel für die Berechnung der gesuchten Streck-schwingungsfrequenz aus der ermittelten Kraftkonstanten:

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{16\pi^2 M_H}}. \quad (3.9)$$

Unter Berücksichtigung der verwendeten Einheiten wird schließlich die folgende nützliche Arbeitsformel erhalten ($[\nu]=\text{cm}^{-1}$, $[k]=\text{eV}/\text{\AA}^2$):

$$\nu = 261.4\sqrt{k}. \quad (3.10)$$

Aus dem Vorfaktor des harmonischen Glieds des an die Umgebung des Minimums angepaßten Polynoms ergibt sich ein Wert von 3235 cm^{-1} . Dieser stimmt zwar ungefähr mit dem experimentellen Ergebnis von 3043 cm^{-1} (Menzies und Mills, 1935) überein, aber die Abweichung von $+6.5 \%$ ist ungewöhnlich groß, insbesondere da der berechnete Gitterparameter und die Atomabstände deutlich besser mit experimentellen Werten übereinstimmen. Letzteres weist darauf hin, daß die zwischen den Atomen wirksamen Kräfte korrekt berechnet wurden. Zudem stimmt die ermittelte Frequenz gut mit den Ergebnissen von quantenmechanischen Rechnungen an einem freien NH_4^- -Cluster überein, die in Bezug auf die molekulare Dynamik wesentlich genauer als die hier beschriebenen Computerexperimente sind. Je nach verwendetem Ansatz wurden mit den Cluster-Rechnungen Frequenzen von 3246 oder 3224 cm^{-1} berechnet (Winkler et al., 2000a). In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die zum Vergleich herangezogenen Meßergebnisse von 1935, im Gegensatz zu modernen, mit Fourier-Transform-Spektrometern ermittelten Daten, relativ ungenau sind.

3×3×3-Überzelle

Da die durchgeführten Computereperimente für die geordnete Ferro-Phase gut mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen, wurden Geometrieoptimierungen einer 3×3×3-Überzelle, deren zentrales Ammonium-Tetraeder relativ zu den benachbarten Kationen umgekehrt wurde, durchgeführt. Ziel dieser Rechnungen war es, die Energiekosten der Drehung eines einzelnen NH₄⁺-Tetraeders zu ermitteln. Um durch den Überzellen-Ansatz mit periodischen Randbedingungen mögliche, unphysikalische Selbstwechselwirkungen des gedrehten zentralen Ammonium-Tetraeders mit seinen Kopien in den benachbarten Elementarzellen zu vermeiden, ist die Verwendung einer möglichst großen Überzelle wünschenswert. Aber bereits bei der benutzten 3×3×3-Zelle beträgt das Überzellenvolumen über 1500 Å³. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden begrenzten Rechenressourcen konnten daher keine Rechnungen mit noch größeren Überzellen durchgeführt werden. Wie sich aber insbesondere anhand der Konsistenz der Ergebnisse von den 3×3×3-Simulationen und den weiter unten beschriebenen 1×1×*n*-Rechnungen zeigte, ist eine Verfälschung der Resultate durch künstliche Selbstwechselwirkungen unwahrscheinlich.

Das berechnete Volumen der 3×3×3-Überzelle mit umgekehrtem zentralem Spin war nur um 1 Å³ kleiner als das derselben Überzelle mit parallel angeordneten Spins. Dies entspricht einer relativen Änderung von weniger als -0.06 %. Trotz der hohen Genauigkeit des hier verwendeten quantenmechanischen Ansatzes ist dieser geringe Unterschied nicht signifikant. Das Umkehren des zentralen Spins in einer 3×3×3-Zelle hat im Rahmen der Rechengenauigkeit also keinen Volumeneffekt. Die strukturellen Verzerrungen durch die Nachbarschaft von Elementarzellen mit unterschiedlichen Spins sollten bei der kleinsten möglichen Überzelle am größten sein, da dort eine Relaxation in den Bereichen zwischen den Störungen nicht möglich ist. Insbesondere wäre wegen der Abstoßung zwischen up- und down-Spins keine Verkleinerung, wie berechnet, sondern eine Vergrößerung zu erwarten. Daher belegt die gefundene Konstanz des Volumens bei der verwendeten kleinen Überzelle einen, wenn überhaupt vorhandenen, dann nur sehr geringen strukturellen Effekt des unmittelbaren Kontakts von Ammonium-Ionen mit unterschiedlichen Spins.

Aufgrund der Kompensation von Rechenungenauigkeiten beim Vergleich der totalen Energien der praktisch identischen Rechnungen mit und ohne gedrehtem zentralem Kation, kann eine sehr hohe Genauigkeit für die Energiedifferenz zwischen den beiden Überzellen und damit die Energiekosten für die Spin-Rotation erwartet werden. Die ermittelte Differenz ist mit nur +0.1 eV, was lediglich +0.004 eV pro Formeleinheit entspricht, zu klein, um allein für sich wirklich zuverlässig zu sein. Jedoch ist das positive Vorzeichen im Einklang mit dem experimentellen Befund, daß die vollständig geordnete Ferro-Phase, in der alle Spins parallel ausgerichtet sind, bei tiefen Temperaturen energetisch bevorzugt ist. Da die Phasenumwandlung in die dynamisch fehlgeordnete Para-Phase schon bei 242 K auftritt, ist auch die geringe Größe der Energiedifferenz konsistent

mit den experimentellen Beobachtungen. Bezogen auf die Domänenwandfläche, die hier der Oberfläche einer Elementarzelle der Ferro-Phase, also 90 \AA^2 , entspricht, ergibt sich eine Domänenwandenergie von etwa 1.1 meV/\AA^2 oder 18 mJ/m^2 . Obwohl dieser Wert relativ unsicher ist, liegt er doch in der richtigen Größenordnung, denn in intermetallischen Gold-Kupfer- u.ä. Verbindungen wurden sowohl mit konventionellen experimentellen als auch mit theoretischen Methoden Domänenwandenergien in derselben Größenordnung, nämlich zwischen einigen zehn bis zu einigen hundert mJ/m^2 , gefunden (Rosengaard und Skriver, 1994, sowie Literatur darin). Für oxidische Ferroelastika sind ebenfalls Werte um 20 mJ/m^2 typisch (Chrosch und Salje, 1999).

Ebene Domänenwände

Um ein genaueres Bild der strukturellen und energetischen Effekte der Domänenwände zu erhalten, wurden, wie weiter oben beschrieben, eine Reihe von weiteren Geometrieoptimierungen mit $1 \times 1 \times n$ -Überzellen bis zu $1 \times 1 \times 15$ durchgeführt (Siehe Abbildung 3.2). Auch hier wurden für alle Überzellen Berechnungen jeweils mit und ohne gedrehtem Ammonium-Ion angestellt. Nur Rechnungen mit jeweils gleichen Überzellen wurden verglichen, um eine möglichst hohe Genauigkeit der ermittelten, durch die Umkehr der Ionen induzierten Unterschiede zu erreichen. Zur Analyse der ermittelten Parameter wurden diese jeweils gegen die sogenannte Domänenwandkonzentration c_D abgetragen. Damit ist die Anzahl der up-Spin-down-Spin-Kontakte pro Formeleinheit NH_4Cl gemeint. Beispielsweise existieren in der $1 \times 1 \times 2$ -Zelle, die zwei Ammonium-Ionen enthält, im Fall von $D = d = 1$ zwei halbe und ein ganzer, damit insgesamt zwei solcher Kontakte (Vergleiche Abbildung 3.2). Also ist in diesem Beispiel $c_D = 1$. Allgemein enthalten die hier verwendeten $1 \times 1 \times n$ -Zellen mit $d = 1$ und $D = n - 1$ falls $n > 1$ stets zwei Kontakte und also gilt für diesen Fall:

$$c_D = 2/n. \quad (3.11)$$

Für den Fall $n = 1$ ist die Domänenwandkonzentration gleich null, so daß c_D insgesamt den Wert aller mit zwei multiplizierten Stammbrüche zwischen null und eins annehmen kann. Durch Variation von d und D wären alle rationalen Zahlen in diesem Intervall realisierbar. Die größte Anzahl antiparalleler Spins grenzen in einer vollständig antiferromagnetisch geordneten Struktur aneinander. Dies entspräche einer $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur in der 24 halbe Kontakte an der Oberfläche der Überzelle und 12 ganze in deren Innern existieren. In diesem Falle wäre also $c_D = 3$, so daß es sinnvoll wäre, die Domänenwandkonzentration auf diesen Wert zu normieren. Darauf wurde hier aber verzichtet. Die im vorhergehenden Abschnitt behandelte $3 \times 3 \times 3$ -Zelle besitzt eine Domänenwandkonzentration von $6/27 = 0.22$.

Wie schon bei den Rechnungen mit $3 \times 3 \times 3$ -Zelle, konnte ein Volumeneffekt der Domänenwände nicht sicher nachgewiesen werden (Vergleiche Abbildung 3.6, oben). Insgesamt ist zwar ein Trend zur Volumenvergrößerung mit zunehmender Domänenwandkonzentration zu erkennen, aber die Daten weisen erhebliche Schwankungen auf. Bei sehr

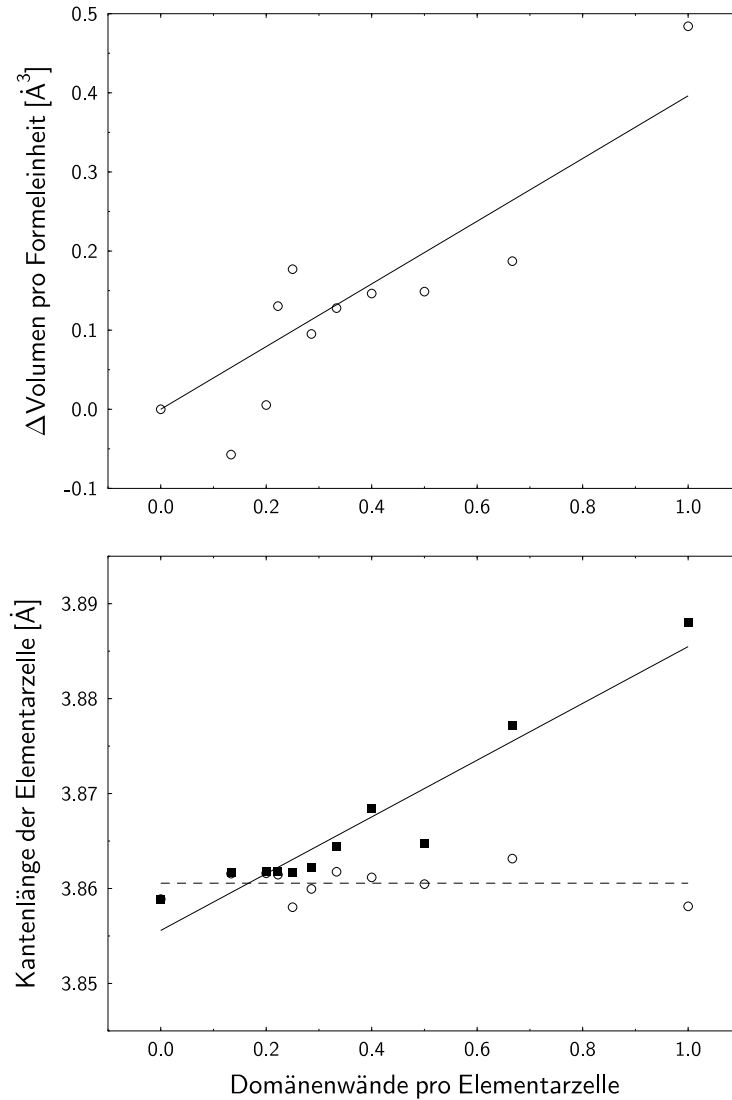


Abbildung 3.6: Die berechnete Abhängigkeit des Volumens pro Formeleinheit (oben) und der Kantenlängen der auf die Ferro-Phase bezogenen Elementarzellen der $1 \times 1 \times n$ -Überzellen (unten) von der Domänenwandkonzentration. Im unteren Graph symbolisieren die offenen Kreise die Kantenlänge parallel zu den Domänenwänden, die ausgefüllten Quadrate die Kantenlängen senkrecht dazu. Die Linien sind an die Daten angepaßte Geraden.

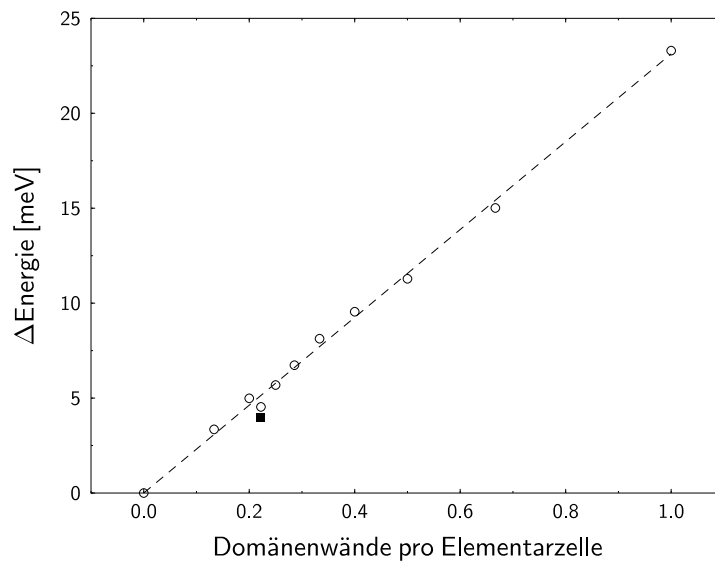


Abbildung 3.7: Die berechnete Abhängigkeit der Änderung der totalen Energie pro Formel-einheit von der Domänenwandkonzentration. Offene Kreise repräsentieren die Ergebnisse der Rechnungen mit $1 \times 1 \times n$ -Überzellen. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine an diese Daten angepaßte Gerade, aus deren Steigung sich eine Domänenwandenergie von 23 meV pro Wand ergibt. Da die Seitenfläche einer Elementarzelle 14.4 \AA^2 beträgt, entspricht dies 25 mJ/m^2 . Das ausgefüllte Quadrat steht für das Ergebnis der Rechnung mit $3 \times 3 \times 3$ -Zelle.

niedrigen Konzentrationen wurde sogar eine Verkleinerung des Volumens berechnet. Die größte Veränderung ergab sich erwartungsgemäß für $d = D = 1$, also die größte hier untersuchte Domänenwandkonzentration. Aber selbst in diesem Fall wurde eine Volumenvergrößerung von lediglich +0.8 % beobachtet, was absolut einem Anstieg um nur 0.5 \AA^3 pro Formeleinheit entspricht. Diese Beobachtungen bestätigen das im vorherigen Abschnitt erhaltene Ergebnis, daß es durch die Domänenwände nur zu geringen strukturellen Verzerrungen kommt, die am Rande der Rechengenauigkeit der hier beschriebenen quantenmechanischen Computerexperimente liegen. Trotzdem zeigt eine genauere Analyse zwei grundsätzliche Trends (siehe Abbildung 3.6, unten). Einerseits ist die Länge der Elementarzellenkanten, die parallel zu den Domänen liegen, unabhängig von c_D gleich dem Gitterparameter der Ferro-Phase. Andererseits ist ein in etwa linearer Zusammenhang zwischen der Kantenlänge pro Formeleinheit senkrecht zu den Domänenwänden und der Konzentration zu beobachten. Dabei ist tendenziell zu erkennen, daß der Anstieg erst ab einer Konzentration von etwa 0.3 einsetzt. Dies deutet darauf hin, daß eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden besteht, die einsetzt, sobald der Abstand zwischen zwei Wänden kleiner als etwa 12 \AA ist. Dies könnte auch als ein Maß für die räumliche Ausdehnung einer Domänenwand angesehen werden. Es muß in diesem Zusammenhang betont werden, daß die angegebenen Zahlenwerte nur Abschätzungen darstellen können, da die von den Domänenwänden induzierten Verzerrungen lediglich durch Trends in den Gitterparametern pro Formeleinheit senkrecht zu den Domänenwänden sichtbar werden. Dementsprechend konnten keine Änderungen der Bindungslängen oder der Schwerpunktslagen der Ammonium-Ionen gefunden werden. Diese schwankten in gleichem Maße sowohl in den Rechnungen mit parallelen als auch in denen mit teilweise antiparallelen Spins um bis zu 0.01 \AA . Es ist jedoch bemerkenswert, daß z.B. in LaAlO_3 eine sehr ähnliche Domänenwanddicke röntgenographisch bestimmt wurde. Chrosch und Salje (1999) geben einen Wert von ca. 20 \AA an, der gut mit dem in dieser Arbeit gefundenem Ergebnis übereinstimmt.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen geometrischen Veränderungen, bei denen durch die Domänenwände induzierte Effekte nicht sicher nachgewiesen werden konnten, trat im Fall der Änderung der totalen Energie pro Formeleinheit ein klarer Zusammenhang mit der Domänenwandkonzentration zutage (siehe Abbildung 3.7). Obwohl die Änderungen nur klein, nämlich in der Größenordnung von einigen meV, waren, zeigt sich eindeutig ein linearer Zusammenhang. Aus der Steigung einer an die gewonnenen Daten angepaßten Geraden konnte eine Domänenwandenergie von $23.1(2) \text{ meV}$ pro Wand abgeleitet werden. Da eine Seitenfläche der Elementarzelle der Ferro-Phase eine Fläche von 15 \AA^2 besitzt, entspricht dies 25 mJ/m^2 , in guter Übereinstimmung mit dem weiter oben beschriebenen Ergebnis der Simulationen mit $3 \times 3 \times 3$ -Zelle von 18 mJ/m^2 und den erwähnten experimentellen Ergebnissen von Rosengaard und Skriver (1994) für intermetallische Verbindungen und von Chrosch und Salje (1999) für oxidische Ferroelastika. Der gefundene lineare Zusammenhang ist in guter Übereinstimmung mit den sehr geringen strukturellen Verzerrungen, da er nur zustande kommen kann, wenn es keine

Wechselwirkungen zwischen den Domänenwänden gibt. Ansonsten würde zusätzlich zu den linearen Energiekosten pro up-Spin-down-Spin Kontakt eine Exzeßenergie durch diese Wechselwirkungen auftreten und zu einer Abweichung von der gefundenen Linearität führen.

Die bislang beschriebenen Ergebnisse belegen, daß die im Ammoniumchlorid auftretenden Domänenwände in sehr guter Näherung als unendlich dünn und nicht wechselwirkend beschrieben werden können. Daher sollte NH_4Cl gut mit einem einfachen Spin- $1/2$ -Ising-Modell beschreibbar sein (Domb, 1974). Ein solches Modell besteht aus einem periodischen Gitter in dem jeder Gitterplatz einen von zwei Zuständen (up-Spin oder down-Spin) einnehmen kann. Grenzen zwei parallele Spins aneinander, ändert sich die Energie des Systems um $-J$, grenzen zwei antiparallele aneinander, um $+J$. Die totale Energie des Systems ist in Abwesenheit eines äußeren Feldes dann

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (3.12)$$

wobei σ_i den Spin auf dem Gitterplatz i bezeichnet und entweder gleich $+1$ oder -1 ist. $\langle ij \rangle$ symbolisiert die Summation über alle Paare nächster Nachbarn im System. Weil eine Energieänderung von 23 meV pro Wand bei der Umkehr eines Spins berechnet wurde, ist hier $J = 23/2 = 11.5$ meV, da die Differenz zwischen beiden Anordnungen $+J - (-J) = 2J$ beträgt¹. In einem dreidimensionalen, inkompressiblen Ising-Modell findet bei einer endlichen Temperatur T_c ein Phasenübergang zweiter Ordnung von einer geordneten Tieftemperatur- in eine ungeordnete Hochtemperaturphase statt. Für $J > 0$ ist die Tieftemperaturphase „ferromagnetisch“, für $J < 0$ „antiferromagnetisch“ geordnet. Für Ammoniumchlorid wurde in Übereinstimmung mit der Beobachtung $J = 11.5$ meV > 0 gefunden, da es bei tiefen Temperaturen eine „ferromagnetische“ Ordnung besitzt, d.h. alle Ammonium-Ionen weisen bei $T < 242$ K dieselbe Orientierung auf. Die Umwandlungstemperatur eines Ising-Modells hängt von der Art des Gitters und der Größe des Wechselwirkungsparameter ab. Im Fall des primitiven kubischen Gitters des Ammoniumchlorids gilt (Domb, 1974)

$$0.75180 = \frac{kT_c}{qJ}, \quad (3.13)$$

wobei $q = 6$ die Anzahl der nächsten Nachbarn bedeutet. Aus $J = 11.5$ meV ergibt sich somit $T_c \approx 600$ K. Obwohl dieses Ergebnis deutlich von der experimentell beobachteten Umwandlungstemperatur von 242 K, der ein J von 4.6 meV entspräche, abweicht, belegt es doch, daß die ermittelte Domänenwandenergie realistisch ist. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung kann aus mehreren Gründen nicht erwartet werden: Der berechnete Wechselwirkungs-Parameter wurde im athermischen Grenzfall abgeleitet. Mit zunehmender Temperatur vergrößert sich der Abstand der benachbarten Ammonium-Ionen,

¹In Winkler et al. (2000a) wurde fehlerhaft $J = 23$ meV angenommen.

wodurch sich der Betrag von J verringern sollte. Da J und T_c proportional zueinander sind, führt dies zu einer Herabsetzung der Umwandlungstemperatur. Zudem wird die Phasenumwandlung erst bei Drücken oberhalb von 0.15 GPa kontinuierlich. Die Effekte, die die Diskontinuität verursachen, blieben aber in den beschriebenen Rechnungen vollständig unberücksichtigt. Weiter zeichnet sich in den vorliegenden Ergebnissen ab, daß die Voraussetzungen für die Anwendung des Ising-Modells zwar in sehr guter Näherung, aber doch nicht gänzlich erfüllt werden. Eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Eigenschaften sollte sich z.B. bei dem Ordnungsparameter zeigen. Experimentelle Resultate dazu konnten jedoch trotz intensiver Suche in der Literatur nicht gefunden werden.

3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die oben beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß Ammoniumchlorid mit auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhenden quantenmechanischen Rechnungen sehr genau beschrieben werden kann. Der berechnete Gitterparameter, die Bindungslängen und die Kompressibilität sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen. Auch die berechnete N–H-Streckschwingungsfrequenz des Ammonium-Ions ist noch in guter Übereinstimmung, obwohl sich hier eine etwas größere Abweichung ergibt. Ursache dafür könnten die Rechenungenauigkeit, eine Ungenauigkeit der Messungen oder ein Unterschied der untersuchten Substanzen sein. Solch einen Unterschied könnten etwa Verunreinigungen oder mesoskopische Effekte in der beim Experimentieren verwendeten Probe verursachen. Letzteres ist unwahrscheinlich, da bei den infrarotspektroskopischen Messungen von Menzies und Mills (1935) erheblicher Aufwand in Bezug auf die Probenreinheit betrieben wurde. Auch sind mesoskopische Strukturverzerrungen nicht anzunehmen, da nicht mit thermisch, mechanisch oder sonst beanspruchten Proben gearbeitet wurde, wie dies etwa bei epitaktisch auf ein Trägermaterial aufgewachsenen dünnen Schichten o.ä. der Fall wäre. Eine erhebliche Ungenauigkeit in der berechneten Streckschwingungsfrequenz ist ebenfalls unwahrscheinlich, da zum einen die ebenfalls von den interatomaren Kräften abhängigen Größen wie Bindungslängen usw. deutlich genauer mit experimentellen Werten übereinstimmen und zum anderen in Bezug auf die molekulare Dynamik wesentlich genauere quantenmechanische Rechnungen fast exakt übereinstimmende Werte liefern (Winkler et al., 2000a). Daher bleibt als wahrscheinlichste Ursache der Unstimmigkeiten zwischen berechneten und experimentell bestimmten Frequenzen die Ungenauigkeit der alten Daten von 1935. Zu diesem Zeitpunkt wurden in der Infrarot-Spektroskopie noch Kalibrierungsmessungen verwendet, was leicht zu größeren systematischen Fehlern führen kann. Letztlich ist zur Klärung dieser Frage aber eine Messung mit einem modernen Fouriertransform-Spektrometer notwendig.

Die durchgeführten quantenmechanischen Untersuchungen der Domänenwände haben gezeigt, daß zum Modellieren solcher mesoskopischer Objekte nur quantenmechani-

sche Präzisions-Rechnungen herangezogen werden können. Die Genauigkeit vereinfachender Ansätze wie z.B. Kraftfeldrechnungen ist nicht ausreichend. Die Domänenwände führen nur zu geringen strukturellen und energetischen Veränderungen. Darum ist es notwendig, eine sehr gute Konvergenz der strukturellen Parameter sicherzustellen. Dies ist mit erheblichem Aufwand verbunden, da die Rechnungen zu den verschiedenen Überstrukturen unter Vorgabe lediglich der Translationssymmetrie vorgenommen werden müssen, um strukturelle Verzerrungen durch die Wände zuzulassen. Selbst für eine Substanz mit sehr kleiner Elementarzelle wie Ammoniumchlorid ($a \approx 3.9 \text{ \AA}$), bedeutet dies einen großen rechnerischen Aufwand.

Es konnten nur geringe langreichweitige strukturelle Effekte der Domänenwände beobachtet werden. Im Rahmen der Rechengenauigkeit konnten fast keine durch deren Präsenz induzierte Volumeneffekte nachgewiesen werden. Lediglich in einem leichten Trend zur Gitteraufweitung senkrecht zu den Domänenwänden deuten sich solche Effekte an. Daraus läßt sich eine räumliche Ausdehnung dieser Wände von ungefähr 12 \AA (ca. drei Elementarzellen) abschätzen. Diese Zahl ist aber aufgrund der großen Schwankungen in den berechneten Daten nur eine grobe Abschätzung. Sicher nachgewiesen wurde lediglich, daß die Domänenwände schmal sind, d.h. maximal über einige wenige Elementarzellen ausgedehnt sind. Dennoch ist dieses Ergebnis in guter Übereinstimmung mit röntgenographisch bestimmten Domänenwanddicken. So wurde z.B. für LaAlO_3 eine Wanddicke von ca. 20 \AA gefunden (Chrosch und Salje, 1999).

Die ermittelte Domänenwandenergie ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von theoretischen und experimentellen Untersuchungen an intermetallischen Verbindungen (Rosenggaard und Skriver, 1994). Der gefundene Wert von 25 mJ/m^2 stimmt gut mit dem dort angegebenen Bereich von einigen zehn bis einigen hundert mJ/m^2 überein. Daß die Wandenergie allein von der Fläche der Domänengrenze und nicht von deren geometrischer Anordnung abhängig ist, zeigt sich in den weitgehend übereinstimmenden Energien, die mit zwei ganz unterschiedlichen Ansätzen, $3 \times 3 \times 3$ - und $1 \times 1 \times n$ -Überzellen, ermittelt wurden.

Da also ein vereinfachendes Modell mit unendlich dünnen, nicht wechselwirkenden Domänenwänden eine gute Approximation des Ammoniumchlorids darstellt, sollte ein Ising-Modell auf das NH_4Cl anwendbar sein. Dabei entspricht die Hälfte der Domänenwandenergie bezogen auf die Seitenfläche einer Elementarzelle dem Wechselwirkungsparameter J . Aus dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Wert für J von 11.5 meV ergibt sich eine um einen Faktor zwei zu große Umwandlungstemperatur. Da dies die Transformationstemperatur in einem ganz einfachen, inkompressiblen Ising-Modell mit Phasenübergang zweiter Ordnung ist, ist dieses Ergebnis zufriedenstellend. Untersuchungen von Garland und Renard (1966a) belegen, daß es in einem kompressiblen Ising-Modell zu einer Phasenumwandlung erster Ordnung kommt, jedoch ohne die Abhängigkeit zwischen T_c , J und den elastischen Eigenschaften anzugeben. Dennoch darf aufgrund der hier vorgestellten Untersuchungen erwartet werden, daß ein verbessertes Ising-Modell, welches die thermische Ausdehnung berücksichtigt, eine sehr gute Approximation für das

physikalische Verhalten des Ammoniumchlorids darstellt. Ein im Rahmen eines kompressiblen Modells experimentell bestimmter Wechselwirkungsparameter sollte gut mit dem hier angegebenen Wert übereinstimmen.

Zusammenfassend ist das Ergebnis der hier vorgestellten quantenmechanischen Untersuchungen an NH_4Cl , daß es möglich ist, mesoskopische Strukturen wie Domänenwände mit Computerexperimenten zu untersuchen und dabei gute Übereinstimmungen mit Daten aus konventionellen Experimenten zu erhalten. Es ist zu vermuten, daß im Fall von härteren Substanzen, wie z.B. Silikaten, deutlich stärkere Effekte zu beobachten sind. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß Computerexperimente an solchen Substanzen machbar und lohnend sind.

4 Cadmiumhexanatriumoctachlorid

4.1 Motivation

Cadmiumhexanatriumoctachlorid, Na_6CdCl_8 , existiert als mesoskopische Ausscheidung in Kochsalz-Kristallen. Ob es auch als reine Phase existieren kann, ist in der Literatur umstritten. Möglicherweise ist die umgebende Matrix für die Stabilität der Na_6CdCl_8 -Präzipitate bedeutsam. Diese Frage sollte im Rahmen der vorliegenden Dissertation mit quantenmechanischen Rechnungen und experimentellen Methoden geklärt werden. Weiterhin sollten durch den Vergleich von rechnerischen und experimentellen Daten eventuell vorhandene mesoskopische Effekte aufgezeigt werden.

4.2 Einleitung

Die Verbindung Na_6CdCl_8 , in keramischer Schreibweise $6\text{NaCl}\cdot\text{CdCl}_2$, gehört zur Familie der sogenannten „Suzuki-Phasen“ als deren erster Vertreter sie von Suzuki (1961) beschrieben wurde. Diese Verbindungen besitzen eine NaCl-Überstruktur mit geordneten Kationenfehlstellen und weitgehend unverändertem Anionengitter (siehe Abbildung 4.1). Im engerem Sinn handelt es sich bei den Suzuki-Phasen um mesoskopische Ausscheidungen in Alkalihalogenid-Kristallen, die bei der Dotierung mit Salzen zweiwertiger Kationen entstehen. Der Begriff wird aber auch allgemein für Verbindungen mit der entsprechenden Stöchiometrie verwendet.

Die Kristallstruktur des Na_6CdCl_8 ist hochsymmetrisch und eng mit der des NaCl verwandt. Die Raumgruppe ist $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ($Z = 4$). Der Gitterparameter ist gegenüber dem des Kochsalzes verdoppelt. Dabei wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit entweder keine oder nur geringe Abweichungen um wenige zehntel Prozent vom exakt doppelten Wert beobachtet. Suzuki (1961), Toman (1962) und Figueroa und Laredo (1972) beobachten alle einen genau verdoppelten Gitterparameter. Loon und Ijdo (1975) geben mit $11.248(3) \text{ \AA}$ als einzige Autoren einen konkreten Zahlenwert an, der um -0.3% vom Doppelten der Gitterkonstante des Kochsalzes, $5.6404(8) \text{ \AA}$ (Pies und Weiss, 1973), abweicht. Alle Atome liegen auf speziellen Lagen, die Cadmium-Atome auf der Wyckoff-Position $4a$ $(0,0,0)$, die Natrium-Atome auf $24d$ $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Der Teil der Chlor-Atome, der nur von Natrium-Atomen umgeben ist, liegt auf der Position $8c$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Die restlichen Chlor-Atome, die sich zwischen einem

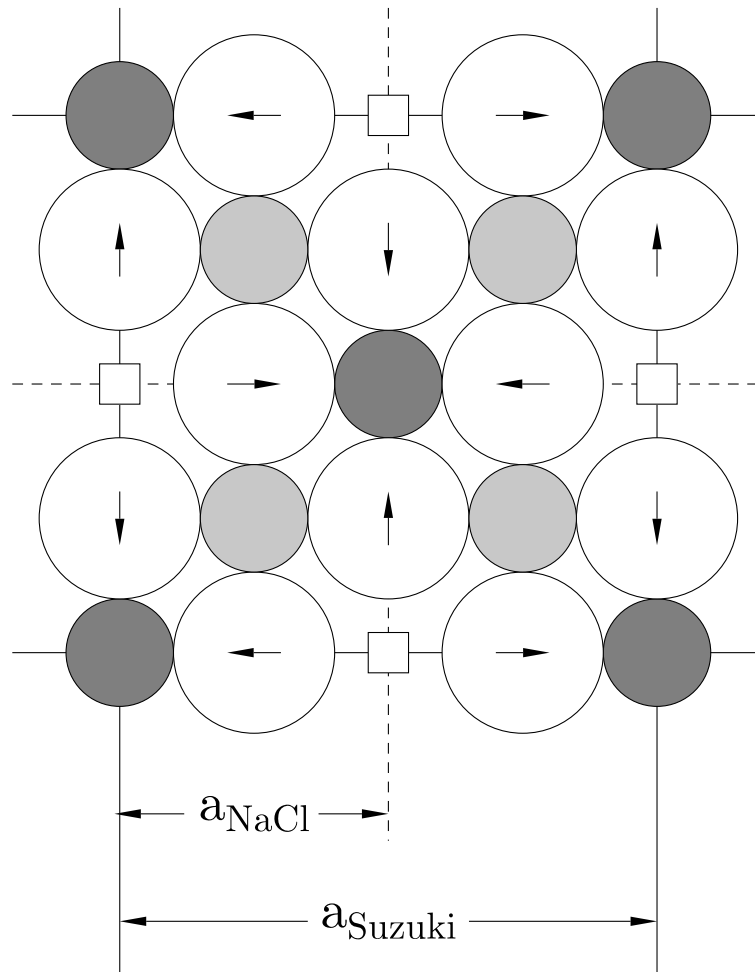


Abbildung 4.1: Die Struktur des Na_6CdCl_8 . Gezeigt ist die Anordnung der Ionen in der (001)-Ebene in der Höhe z gleich null. Die dunkelgrauen Kreise bezeichnen die Cd-Positionen, die hellgrauen die der Na-Ionen. Die Cl-Ionen sind durch große weiße Kreise dargestellt, die Positionen der Leerstellen durch Quadrate. Entlang der Pfeilrichtung sind die Cl-Ionen von der idealen Lage in $(0,0,\frac{1}{4})$ usw. um den Betrag δ verrückt. Die dargestellten Ebenen alternieren mit reinen NaCl-Schichten (in der Höhe z gleich $\frac{1}{4}$), also solchen, in denen die mit dunkelgrauen Kreisen und weißen Vierecken markierten Positionen ebenfalls durch Na-Ionen besetzt sind. Jede zweite cadmiumhaltige Schicht ist gegenüber der hier gezeigten um eine halbe Gitterkonstante verschoben, so daß in der Bildmitte anstelle des Cadmiums eine Leerstelle liegt.

Cadmium-Atom und einer Leerstelle befinden, auf $24e$ ($x,0,0$). Die Leerstellen befinden sich auf der Position $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Allen Suzuki-Phasen ist diese Struktur gemein.

Der Parameter x ist der einzige interne strukturelle Freiheitsgrad. Wäre das Anionengitter gegenüber dem NaCl unverändert, wäre $x = \frac{1}{4}$, darum wird in der Literatur meist nicht der Parameter x selbst, sondern nur dessen Abweichung δ von 0.25 angegeben:

$$x = \frac{1}{4} - \delta. \quad (4.1)$$

Da um die Leerstelle eine Gitteraufweitung zu erwarten ist, sollte δ ein positives Vorzeichen aufweisen. Im Fall des Na_6CdCl_8 ist der genaue Wert der Abweichung jedoch, wie bei praktisch allen Suzuki-Phasen, unbekannt. Suzuki (1961) gibt einen Wert von $\frac{1}{36} \approx 0.028$ an. Toman (1962) findet dagegen $\delta = 0.014$. Ein dritter experimenteller Wert ist 0.020 (Sors und Lilley, 1975). Alle diese Angaben beruhen auf röntgenographischen Aufnahmen, deren Qualität gemessen an heutigen Standards unzureichend für eine zuverlässige Aussage ist, was auch daran deutlich wird, daß keiner der genannten Autoren eine Fehlerangabe macht. Suzukis Strukturbestimmung beruht nicht auf einer Verfeinerung sondern auf einem groben Vergleich zwischen beobachteten Intensitäten und den für $\delta = 0$ und für den willkürlich gewählten Wert $\delta = 1/36$ von Hand berechneten Intensitäten. Dabei wurde ein R-Wert o.ä. nicht ermittelt. Für die anderen beiden Strukturbestimmungen gelten ähnliche Einschränkungen. Letztlich belegen die genannten Untersuchungen lediglich, daß die Auslenkung der Chlor-Ionen aus der Lage x gleich $\frac{1}{4}$ nur sehr gering ist und nicht mehr als wenige zehntel Ångström betragen kann. Neben den röntgenographischen Untersuchungen wurden auch schon früh Computersimulationen zur Kristallstruktur durchgeführt. Sors und Lilley (1975) erhielten dabei aus empirischen Kraftfeldrechnungen einen Wert von 0.023 für δ .

Zur Frage der thermodynamischen Stabilität des Na_6CdCl_8 finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. Suzuki (1961) beobachtete bei Untersuchungen von NaCl-CdCl₂ Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung über einen weiten Bereich das gleichzeitige Auftreten dreier Phasen. Da nach der Gibbsschen Phasenregel in einem Zweikomponenten-System aber nur zwei stabile Phasen nebeneinander existieren können, schloß er daraus auf die Metastabilität des Na_6CdCl_8 . Diese These wird durch Untersuchungen von Bonanos und Lilley (1979) gestützt, die bei umfangreichen, aber erfolglosen Versuchen zur Synthese von reinem Na_6CdCl_8 im Einklang mit der Ostwaldschen Stufenregel bei sehr schnellem Abkühlen von Schmelzen entsprechender Zusammensetzung hohe Anteile der Suzuki-Phase erhielten. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Suzuki (1961) bei seinen Versuchen zufällig einen Einkristall der nach ihm benannten Verbindung erhielt, dieses Ergebnis aber nicht reproduzieren konnte.

Ganz im Gegensatz zu den Angaben von Suzuki (1961) und Bonanos und Lilley (1979) stehen die Ergebnisse von Loon und Ijdo (1975). Diese Autoren geben an, reines Na_6CdCl_8 durch etwa einwöchiges Tempern einer stöchiometrischen Mischung aus NaCl und CdCl₂ erhalten zu haben. Kuske (1988) berichtet sogar, durch mehrmonatiges

Tempern ein Pulver bestehend aus reiner Suzuki-Phase synthetisiert zu haben. Diese Autoren diskutieren zwar nicht explizit die thermodynamische Stabilität des Na_6CdCl_8 , gehen aber wie selbstverständlich davon aus, daß es stabil ist. Auf die Ergebnisse von Suzuki (1961) oder Bonanos und Lilley (1979) gehen die zuletzt genannten Autoren nicht ein.

Bislang ist es nicht gelungen, Na_6CdCl_8 -Einkristalle zu züchten, abgesehen von dem von Suzuki (1961) erhaltenen Exemplar. Bonanos und Lilley (1979) vermuten sogar, daß dies unmöglich sei. Dementsprechend liegen auch keine Erkenntnisse über die Eigenschaften makroskopischer Na_6CdCl_8 -Kristalle vor. Vergleiche von idealen oder wenig gestörten Kristallen mit mesoskopischen Präzipitaten konnten deshalb bisher nicht durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Dissertation sollte mit quantenmechanischen Methoden die Frage der Stabilität des Na_6CdCl_8 geklärt werden. Dazu mußte zunächst die genaue Struktur durch Computereperimente bestimmt werden. Darauf aufbauend sollte mit quantenmechanischen und röntgenographischen Methoden untersucht werden, ob mesoskopische Effekte beim Einbau von Na_6CdCl_8 -Präzipitaten in die NaCl-Matrix auftreten. Teile der hier beschriebenen Ergebnisse wurden bereits in Chall et al. (2000) veröffentlicht.

4.3 Quantenmechanische Rechnungen

Die im folgenden beschriebenen quantenmechanischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Wien97 durchgeführt (Blaha et al., 1997). Die in Wien97 verwendeten Methoden beruhen auf der Dichte-Funktional-Theorie, wobei verschiedene Austausch-Korrelations-Funktionale zur Verfügung standen. Bei zunächst durchgeführten Rechnungen an NaCl wurden sowohl die lokale Dichteapproximation LDA (Perdew und Wang, 1992), als auch zwei unterschiedliche generalisierte Gradientenapproximationen, in den Formulierungen von Perdew et al. (1992), PW91, und Perdew et al. (1996), PBE96, getestet. Dabei stellte sich heraus, daß die besten Ergebnisse mit dem PBE96-Funktional erzielt wurden. Deshalb wurde dieses bei allen weiteren Rechnungen verwendet. In dem Programm Wien97 werden keine Pseudopotentiale verwendet, sondern die tatsächlichen Atompotentiale. Dadurch wird es möglich, physikalische Eigenschaften zu berechnen, die von der Elektronendichte am Kernort abhängen, so z.B. Tensoren elektrischer Feldgradienten (Blaha et al., 1985; Schwarz et al., 1990). Für die Entwicklung der Elektronendichte werden im Programm Wien97 zwei Ansätze kombiniert. In nicht-überlappenden Kugeln um die Atompositionen werden atomartige Funktionen verwendet, nämlich numerische radial-symmetrische Funktionen multipliziert mit Kugelflächenfunktionen („spherical harmonics“). Dabei unterliegt die Symmetrie des Potentials innerhalb der kugelförmigen Bereiche um die Atome keinerlei Einschränkungen, wie es etwa bei sogenannten „muffin-tin“-Rechnungen der Fall ist. Im verbleibendem Zwischenraum wird die Elektronendichte in ebenen Wellen entwickelt. Diesen Ansatz bezeichnet wird als FP-

LAPW-Methode („full potential, linearized augmented plane wave“) bezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet der interessierte Leser in Singh (1994).

Die Genauigkeit und das Konvergenzverhalten von FP-LAPW-Rechnungen hängen nur von wenigen Parametern ab. Zur Entwicklung der Ladungsdichte in ebenen Wellen im Zwischenraum der Kugeln um die Atompositionen wurde eine Fourier-Reihe mit $|G| \leq 12$ au verwendet (Zur Erläuterung der Parameter siehe Abschnitt 2.1.2). Kugelflächenfunktionen innerhalb der Kugelbereiche wurden bis $l = 12$ verwendet. Bei den NaCl-Rechnungen wurden 20, bei den restlichen Rechnungen 4 k -Punkte im irreduziblen Keil der Brillouin-Zone verwandt. Die Wellenfunktionen wurden in ebenen Wellen bis zu einer maximalen Länge im reziproken Raum von 9.5 bis 10.5 au⁻¹ entwickelt. Die Radien der Kugeln um die Atompositionen waren in allen Rechnungen konstant gleich 2.0 au, so daß es auch bei den höchsten untersuchten Drücken nicht zu einer Überlappung kam.

4.3.1 Durchführung

Da mit Hilfe der hier beschriebenen quantenmechanischen Rechnungen die thermodynamische Stabilität des Na₆CdCl₈ gegenüber dem Zerfall in festes Natrium- und Cadmiumchlorid untersucht werden sollte, mußten die totalen Energien dieser drei Verbindungen ermittelt werden. Im folgenden wird daher die Durchführung der Rechnungen nach Substanzen gegliedert wiedergegeben und für die NaCl- und CdCl₂-Rechnungen durch einige einführende Bemerkungen ergänzt.

NaCl

Zunächst wurde die Genauigkeit¹ der verwendeten Methode zur Bestimmung relativer Stabilitäten anhand des Phasenübergangs des NaCl von der Natriumchlorid- in die Cäsiumchlorid-Struktur getestet. Bei Raumdruck kristallisiert NaCl in der kubisch-flächenzentrierten Natriumchlorid-Struktur, Raumgruppe $F_{\frac{4}{m}}^{\frac{4}{m}} \frac{2}{m}$, $Z = 4$, wobei die Na-Atome auf der Position (0,0,0) und die Cl-Atome auf der Position ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) liegen. Bei Drücken zwischen 20 bis 30 GPa findet, je nach Temperatur, eine rekonstruktive Phasenumwandlung in eine Modifikation mit kubisch-primitiver Cäsiumchlorid-Struktur, Raumgruppe $P_{\frac{4}{m}}^{\frac{4}{m}} \frac{2}{m}$, $Z = 1$, statt. Die Atome besetzen dabei dieselben Wyckoff-Positionen wie in der NaCl-Struktur. Ebenso wie bei der Beurteilung der relativen Stabilität der drei Substanzen NaCl, Na₆CdCl₈ und CdCl₂, kommt es bei der Berechnung des Umwandlungsdrucks der Phasentransformation des NaCl darauf an, mit hoher Genauigkeit die Differenz der totalen Energien zweier unterschiedlicher Strukturen zu ermitteln. Daher

¹Nach DIN 55350-13 setzt sich *Genauigkeit* aus *Präzision*, also der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, und *Richtigkeit*, also der Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem wahren Wert, zusammen (DIN 55350-13, 1987). Da quantenmechanischen Rechnungen eine hohe Präzision inhärent ist, wurde strenggenommen die Richtigkeit der Rechnungen überprüft

ist dies ein guter Test für die Anwendbarkeit der verwendeten Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Stabilität des Na_6CdCl_8 .

Totale Energien als Funktion des Elementarzellen-Volumens wurden für beide Strukturen jeweils unter Verwendung der drei erwähnten Austausch-Korrelations-Funktionale (LDA, GGA-PW91, GGA-PBE96) berechnet. Aus diesen Daten konnten dann jeweils die Kompressibilität und die Abhängigkeit der Freien Enthalpie vom Druck abgeleitet werden. Letzteres gestattet die Bestimmung der relativen Stabilität der beiden NaCl-Modifikationen.

Na_6CdCl_8

Als sich gezeigt hatte, daß die NaCl-Rechnungen zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, wurde eine Geometrie-Optimierung der Na_6CdCl_8 -Struktur vorgenommen. Dabei wurden auch einige physikalische Eigenschaften idealer Einkristalle ermittelt: die Frequenz der A_{1g} -Mode der zwischen Leerstelle und Cadmium befindlichen Chlor-Ionen, die Kompressibilität, sowie die Druckabhängigkeit des freien internen Parameters δ und der Na-Cl- und Cd-Cl-Bindungslängen. Die Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 besitzt zwei Atompositionen mit nicht-verschwindendem elektrischen Feldgradienten: die des Natriums (24d) und die des zwischen Leerstelle und Cadmium befindlichen Chlors (24e). Der Tensor des elektrischen Feldgradienten ist spurlos und daher durch zwei Größen charakterisiert, dem Feldgradienten V_{zz} selbst und dem Asymmetrie-Parameter η , der zwischen Null und Eins variieren kann (Bezeichnungen nach Schwarz et al., 1990). Im Fall des Chlors auf 24e ist η symmetriebedingt gleich null. Die drei Parameter V_{zz}^{Cl} , V_{zz}^{Na} und η^{Na} wurden als Funktion des Gitterparameters als weitere physikalische Eigenschaften berechnet.

CdCl_2

Bei der Ermittlung der totalen Energie des Cadmiumchlorids besteht das Problem, daß die Struktur des CdCl_2 genaugenommen unbekannt ist. Die einzige Strukturbestimmung stammt von Pauling und Hoard (1930) und basiert auf dem Vergleich einiger weniger geschätzter Intensitäten miteinander, die aus Drehkristall- und Laueaufnahmen ermittelt wurden. Dabei wurde die Raumgruppe nicht bestimmt, sondern das einfachste strukturelle Modell akzeptiert, da es „vernünftige“ Ergebnisse lieferte. Pauling und Hoard (1930) vermuten, daß CdCl_2 in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ kristallisiert. Die Gitterparameter in hexagonaler Aufstellung sind $a = 3.844$, $c = 17.489$, Fehlerangaben zu diesen Werten fehlen allerdings in der Literatur (JCPDS, 1959). Das Cadmium besetzt im vorgeschlagenen Strukturmodell die Wyckoff-Position 1a (0,0,0), das Chlor die Position 2c (x,x,x). Für den einzigen internen Freiheitsgrad x geben Pauling und Hoard (1930) den Wert 0.25(1) an.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte mit vertretbarem Aufwand nur die totale Energie, basierend auf dem in der Literatur angegebenen Strukturmodell und den

experimentellen Gitterparametern, bestimmt werden. Lediglich der einzige interne Freiheitsgrad, die Chlorposition x auf der Raumdiagonalen, wurde optimiert. Die erhaltene totale Energie stellt daher lediglich eine obere Schranke für die wahre totale Energie des Cadmiumchlorids dar.

4.3.2 Ergebnisse

NaCl

Die für das NaCl erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. In Abbildung 4.2 sind die mit den drei unterschiedlichen Austausch-Korrelations-Funktionalen berechneten totalen Energien der beiden Kochsalz-Modifikationen als Funktion des Elementarzellen-Volumens dargestellt. An alle Energie-Volumen-Datensätze wurden die Parameter B_0 , B' , V_0 und E_0 der Funktion

$$E(V) = E_0 + c_2 \frac{9}{4} V_0 B_0 \left\{ \left(\frac{B'}{4} - 1 \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^2 + 3 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 3 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (4.2)$$

angepaßt. Dabei sind B_0 der Kompressionsmodul bei 0 GPa und B' die Ableitung von B nach dem Druck an der Stelle $p = 0$. V_0 ist das Elementarzellen-Volumen bei 0 GPa. E_0 ist eine beliebige Nullpunktverschiebung, c_2 ein dimensionsloser Umrechnungsfaktor. Wird E in eV, B in GPa und V in \AA^3 gemessen, hat c_2 den numerischen Wert $1/160.2192$. Da

$$E = - \int p dV, \quad (4.3)$$

kann Funktion 4.2 durch Integration einer Burch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritten Grades, (Birch, 1978)

$$p(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (4.4)$$

erhalten werden. Alle berechneten Datensätze lassen sich sehr gut mit Gleichung 4.2 beschreiben. Der Vergleich der unter Verwendung desselben Austausch-Korrelations-Funktionalen für unterschiedliche Strukturen erhaltenen Werte für E_0 liefert eine Aussage über die relative Stabilität bei 0 GPa. So wurde hier unter Verwendung der GGA-PBE96 für die CsCl-Struktur E_0 gleich -16981.18 eV pro Formeleinheit gefunden, für die NaCl-Struktur dagegen der kleinere Wert -16981.47 eV. Also ist bei 0 GPa die NaCl-Struktur um ca. 0.3 eV pro Formeleinheit stabiler als die CsCl-Struktur, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, daß Kochsalz in der Natur bei Raumdruck in der NaCl-Struktur kristallisiert. Die Größe der Differenz der totalen Energien ist unabhängig vom

Tabelle 4.1: Ergebnisse der NaCl-Rechnungen. Alle Fehlerangaben der hier berechneten Daten sind statistische Fehler aus der Anpassung von Gleichung 4.2, außer dem von p_t , der graphisch aus Abbildung 4.5 abgeschätzt wurde.

Methode	a_0 [Å]	V_0 [cm ³ /mol]	B_0 [GPa]	B'	p_t [GPa]
NaCl-Struktur					
GGA PBE	5.691(2)	27.75(3)	25.1(3)	4.44(4)	24.6(1)
GGA PW91	5.694(1)	27.79(1)	24.5(1)	4.46(1)	24.2(1)
LDA	5.464(0)	24.56(0)	32.2(0)	4.71(1)	24.0(1)
exp.	5.5975 ^a	26.15 ^a	23.68 ^b	5.38 ^c	26.6(5) ^d
HF ^f	5.80	29.4	22.3		
HF+P91 ^g	5.54	25.6	30.1		28.9
CsCl-Struktur					
GGA PBE	3.517(1)	26.19(2)	26.0(1)	4.41(1)	
GGA PW91	3.516(1)	26.18(1)	25.6(1)	4.45(1)	
LDA	3.372(1)	23.09(1)	34.5(1)	4.58(2)	
exp.			36.2(42) ^e	4 ^e	
HF+P91 ^g	3.41	23.8	33.8		

^aExtrapolation des RT-Wertes (Swanson und Fuyat, 1953) auf 7 K, unter Verwendung von Daten zur thermischen Ausdehnung (Meincke und Graham, 1965)

^bRT-Daten aus Ultraschall-Messungen (Smith und Cain, 1975)

^cRT-Daten aus Ultraschall-Messungen (Roberts und Smith, 1970)

^dRT-Daten (Li und Jeanloz, 1987)

^eRT-Daten, B' wurde gleich vier gesetzt (Heinz und Jeanloz, 1984)

^fHartree-Fock-Rechnungen (Prencipe et al., 1995)

^gHartree-Fock+Korrelation-Rechnungen (Aprà et al., 1993)

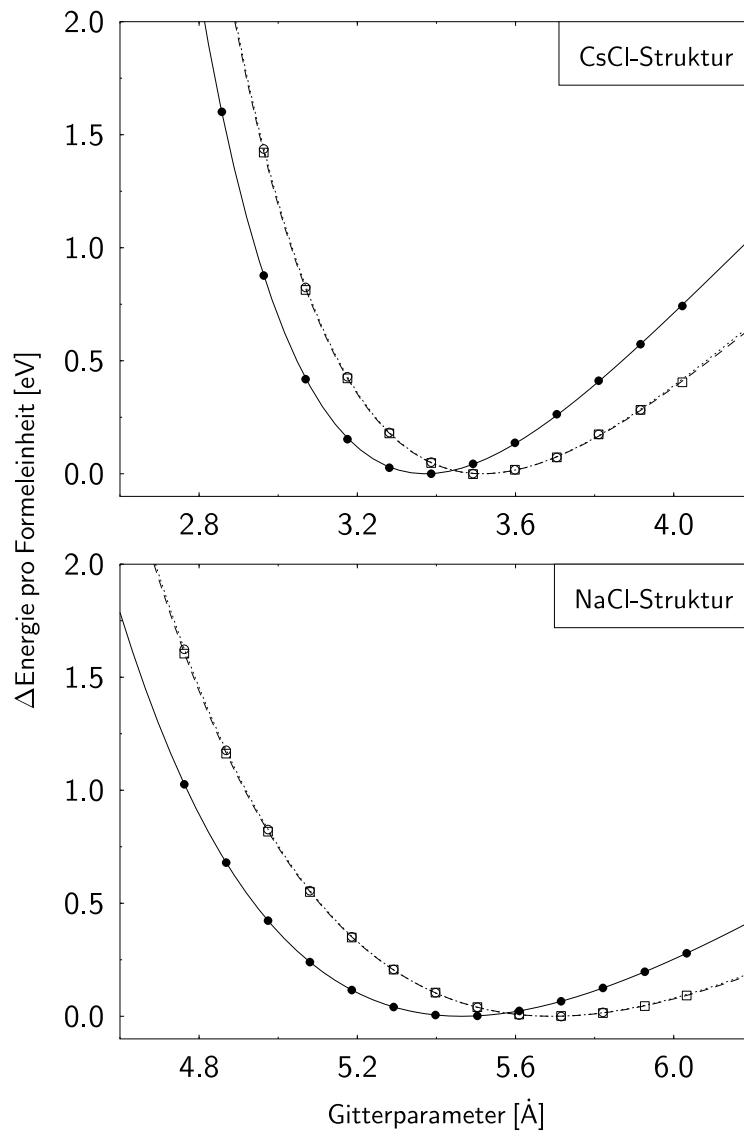


Abbildung 4.2: Die berechnete Änderung der totalen Energie als Funktion des Gitterparameters. Oben für Natriumchlorid in der CsCl-Struktur, unten in der NaCl-Struktur. Die vollen Symbole stellen die mit dem LDA-Funktional erhaltenen Energien dar, die offenen repräsentieren GGA-Ergebnisse. Offene Kreise (PBE96) und Quadrate (PW91) fallen praktisch zusammen. Die durchgezogenen Linien sind angepaßte Birch-Murnaghan-Zustandsgleichungen dritten Grades. Auch hier unterscheiden sich die Anpassungsergebnisse der beiden GGA-Datensätze kaum.

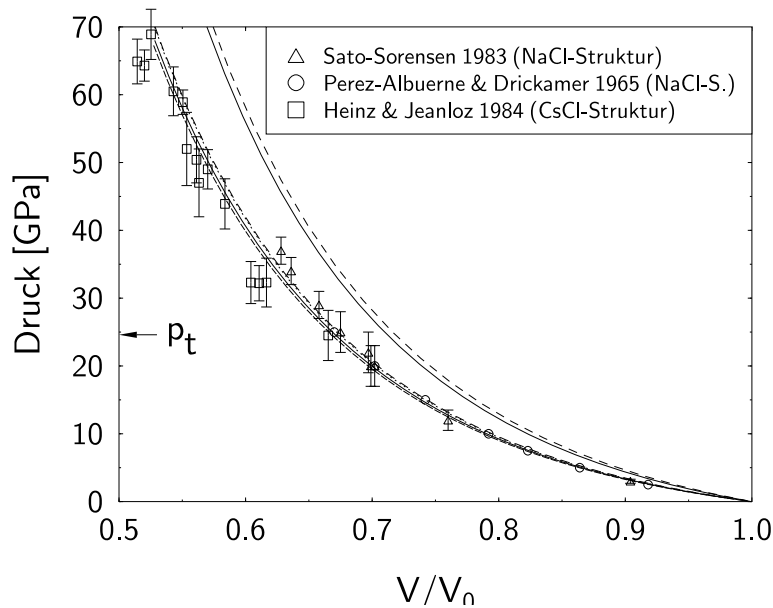


Abbildung 4.3: Die für das NaCl berechneten Isothermen. Zum Vergleich sind experimentelle Daten eingezeichnet (Sato-Sorensen, 1983; Heinz und Jeanloz, 1984; Perez-Albuerne und Drickamer, 1965). Die beiden nicht durch die experimentellen Datenpunkte verlaufenden Linien stellen die mit Hilfe der LDA ermittelten Isothermen dar. Die durchgezogene Linie repräsentiert das Ergebnis für die weichere NaCl-Struktur, die gestrichelte das für die härtere CsCl-Struktur. Die beiden Linienpaare, die unter Verwendung der beiden GGA erhalten wurden, fallen fast zusammen und stimmen beide gut mit den experimentellen Daten überein. Die beiden unteren Kurven beziehen sich auf die NaCl-Struktur (gestrichelt PW91, durchgezogen PBE96), das obere Paar auf die CsCl-Struktur (gepunktet PW91, gestrichelt PBE96). Sowohl die jeweils mit demselben Austausch-Korrelations-Funktional berechneten Daten als auch die für beide Modifikationen vorliegenden experimentellen Daten unterscheiden sich nur wenig.

verwendeten Austausch-Korrelations-Funktional. Mit unterschiedlichen Funktionalen ermittelte E_0 -Werte sind nicht vergleichbar.

Der mit Hilfe der LDA ermittelte Gleichgewichts-Gitterparameter von Natriumchlorid in der NaCl-Struktur weicht um etwa -2.5% , der mit den beiden GGA ermittelte um jeweils $+1.7\%$ vom experimentellen Wert ab. Letzteres entspricht einer Überschätzung von V_0 um $+6\%$. Abweichungen in diesem Bereich sind typisch für den verwendeten quantenmechanischen Ansatz, so wurden beispielsweise in der vorliegenden Arbeit für NH_4Cl etwas kleinere Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Gitterparametern gefunden (siehe Kapitel 3). Für die Hochdruck-Modifikation liegen naturgemäß keine experimentellen Vergleichswerte des Gitterparameters bei 0 GPa vor.

Die mit den GGA erhaltenen Kompressibilitäten des Natriumchlorids in der NaCl-Struktur stimmen gut mit den experimentell ermittelten Daten überein. Die Abweichung beträgt jeweils etwa $+6\%$. Auch mit anderen quantenmechanischen Ansätzen berechnete Kompressibilitäten liefern ähnliche Werte, wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich ist (Prencipe et al., 1995; Aprà et al., 1993). Dagegen werden unter Verwendung der LDA um 30% zu große Werte für den Kompressionsmodul der NaCl-Struktur erhalten. Alle berechneten Werte für B' sind gegenüber den experimentellen Angaben um etwa 5% zu klein.

Für die Hochdruck-Modifikation mit CsCl-Struktur ergibt sich ein anderes Bild. Werden nur die Zahlenwerte für B_0 betrachtet, so stimmt hier der mit der LDA ermittelte Wert besser mit dem experimentellen Ergebnis überein. Die Abweichung beträgt nur -5% , liegt also innerhalb der Unsicherheit des experimentellen Werts von 12% . Die mit den beiden unterschiedlichen generalisierten Gradientenapproximationen ermittelten Kompressibilitäten weichen dagegen um -30% von dem in der Literatur angegebenen Wert ab. Die sich aus den angepaßten Parametern ergebenden $p(V/V_0)$ -Kurven, die im Vergleich mit experimentellen Daten in Abbildung 4.3 dargestellt sind, belegen aber, daß nur die mit Hilfe der GGA-Daten für beide Modifikationen berechneten Isothermen durch die experimentellen $p(V/V_0)$ -Daten verlaufen. Die aus den LDA-Rechnungen hervorgehenden Isothermen stimmen dagegen nicht mit den experimentellen Befunden überein.

Unabhängig vom benutzten Austausch-Korrelations-Funktional ergibt sich stets eine nur geringe, mit der Phasenumwandlung einhergehende Änderung der Kompressibilität. Die berechneten Werte für B_0 , also dem Kompressionsmodul bei 0 GPa, sind für die Hochdruck-Modifikation mit CsCl-Struktur unabhängig vom verwendeten Austausch-Korrelations-Funktional um $+4$ bis $+7\%$ höher als die der bei niedrigeren Drücken stabilen NaCl-Modifikation. Da B definiert ist als

$$B(V) = -V \frac{dp}{dV}, \quad (4.5)$$

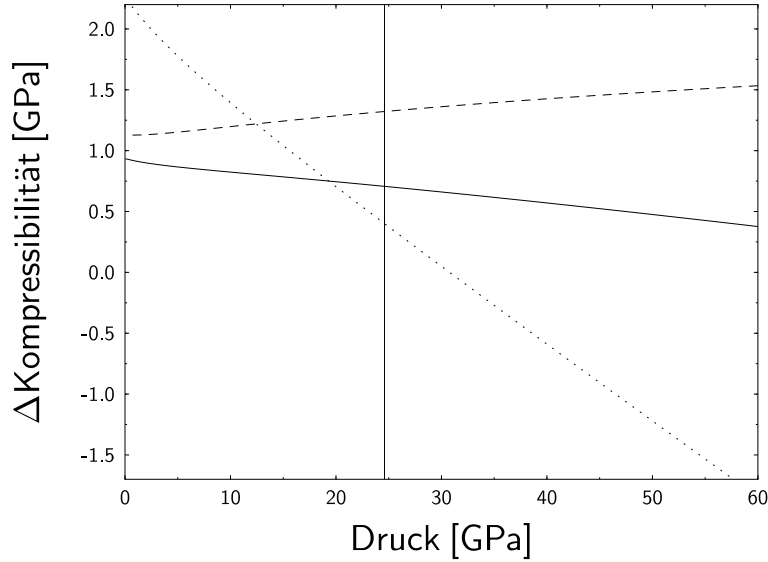


Abbildung 4.4: Die sich aus den Gleichungen 4.6 und 4.4 ergebende Differenz der Druckabhängigkeiten der Kompressibilitäten des NaCl in der Natriumchlorid- und Cäsiumchloridstruktur. Die durchgezogene Linie stellt das mit der GGA-PBE96, die gestrichelte das mit der GGA-PW91 und die gepunktete das mit der LDA erhaltene Ergebnis dar. Die senkrechte Linie markiert den Transformationsdruck.

ergibt sich aus Gleichung 4.4:

$$\begin{aligned}
 B(V) = & \frac{3}{2}B_0 \left\{ \left[\frac{7}{3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \frac{5}{3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left(1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right) \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2}(B' - 4) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \right\}. \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

Wiederum mit Hilfe von Gleichung 4.4 kann daraus numerisch eine $B(p)$ -Kurve abgeleitet werden. In Abbildung 4.4 sind die mit den unterschiedlichen Austausch-Korrelations-Funktionalen erhaltenen Differenzen der für die beiden Modifikationen erhaltenen $B(p)$ -Kurven dargestellt. Die Unstetigkeit von B bei der Phasentransformation ist nur sehr gering. Aus den Rechnungen läßt sich ein ΔB von ca. 1 GPa abschätzen. Die sich aus den LDA-Rechnungen für Drücke oberhalb von ca. 30 GPa ergebende geringfügig größere

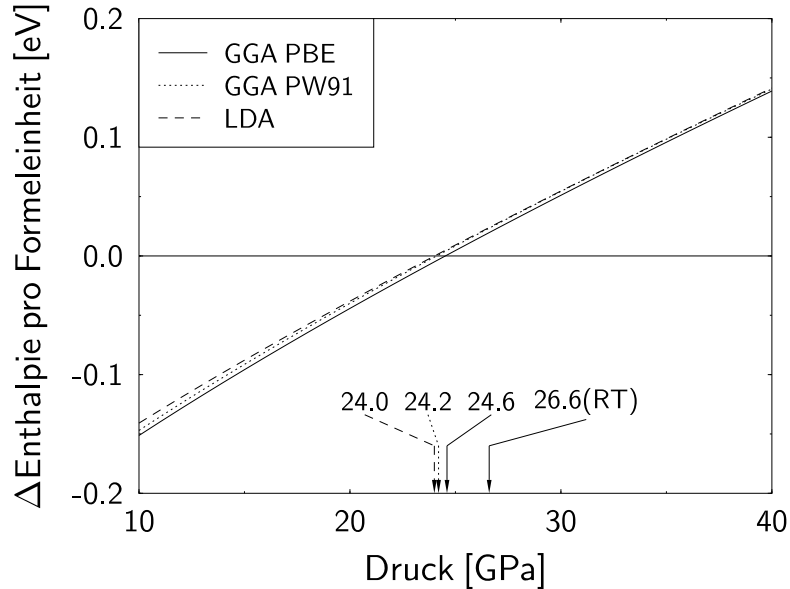


Abbildung 4.5: Die berechnete Enthalpie-Differenz zwischen den beiden NaCl-Modifikationen als Funktion des Drucks. Mit den Pfeilen sind die Transformationsdrücke markiert, zusätzlich ist der experimentell bei Raumtemperatur ermittelte Übergangsdruck angegeben.

Härte der Modifikation mit NaCl-Struktur ist allerdings unphysikalisch. Insgesamt zeigt sich jedoch, daß die beiden NaCl-Modifikationen nur eine geringfügig unterschiedliche Härte besitzen. Das steht im Gegensatz zu dem in der Literatur angegebenen Kompressionsmodul der Hochdruck-Phase. Diesen Angaben zufolge sollte die Hochdruck-Modifikation sehr viel härter als die Niederdruck-Modifikation sein (siehe Tabelle 4.1).

Mit Hilfe der angepaßten Funktion $E(V)$ und der sich daraus ergebenden Funktion $p(V)$ läßt sich auch der Zusammenhang zwischen Enthalpie und Volumen,

$$H(V) = E(V) + Vp(V), \quad (4.7)$$

berechnen. Da $p(V)$ bekannt ist, kann daraus auch numerisch der Zusammenhang von Enthalpie und Druck bestimmt werden. Da die Ergebnisse der hier durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen einer Temperatur von 0 K entsprechen, fallen die Enthalpie und die Freie Enthalpie

$$G(p) = H(p) - TS(p) \quad (4.8)$$

zusammen. Aus dem Vergleich der Enthalpien von Natriumchlorid in der Natriumchlorid- und der Cäsiumchlorid-Struktur läßt sich also direkt auf die relative Stabilität beider Modifikationen schließen. In Abbildung 4.5 sind die Differenzen der mit den drei unterschiedlichen Austausch-Korrelations-Funktionalen berechneten Enthalpien der beiden NaCl-Modifikationen dargestellt. Mit allen drei verwendeten Funktionalen ergeben sich ähnliche Transformationsdrücke, die etwas niedriger als der bei Raumtemperatur beobachtete Umwandlungsdruck sind. Die Abweichungen betragen -8 bis -10 %.

Aus den geschilderten Vergleichen von berechneten und experimentellen Daten ergibt sich, daß insbesondere die unter Verwendung einer GGA berechneten Kompressibilitäts-Daten besser mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen als die mit der LDA erhaltenen. Insgesamt wurde die beste Übereinstimmung gefunden, wenn die GGA-PBE96 zur Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie herangezogen wurde.

CdCl₂

Unter Verwendung des Strukturmodells von Pauling und Hoard (1930) und der experimentellen Gitterparameter (JCPDS, 1959) wurde der interne Parameter x optimiert. Der gefundene Wert für x war 0.25 und stimmte somit exakt mit dem schon von Pauling und Hoard (1930) angegebenen Ergebnis überein. Aus den Rechnungen ergab sich für das Cadmiumchlorid eine minimale totale Energie von -88697.43 eV. Diese Energie stellt eine obere Schranke für die wahre totale Energie des CdCl₂ dar.

Na₆CdCl₈

Um die totale Energie des Na₆CdCl₈ bei vorgegebener Metrik zu bestimmen, ist es erforderlich, zunächst die dem jeweiligen Gitterparameter zugeordnete Gleichgewichtslage der zwischen einer Leerstelle und einem Cadmium-Atom befindlichen Chlor-Atome, also den freien internen Parameter δ , zu bestimmen. In Abbildung 4.6 ist beispielhaft für a gleich 11.4 Å die berechnete totale Energie und der unabhängig davon berechnete Betrag der auf das Chlor-Atom wirkenden Kraft als Funktion des internen Parameters δ dargestellt. Die berechneten Kräfte ließen sich gut mit einer Geraden

$$F(x) = k(x - x_0) = ak(\delta - \delta_0), \quad (4.9)$$

die ermittelten totalen Energien dementsprechend mit einer Parabel

$$\Delta E(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 = \frac{1}{2}a^2k(\delta - \delta_0)^2 \quad (4.10)$$

beschreiben. Dabei sind $x = a\delta$ die absolute Auslenkung der Chloratome auf Wyckoff-Position 24e, a der Gitterparameter und k die Kraftkonstante der Bindung. Aus beiden Anpassungen ergibt sich im Rahmen des statistischen Fehlers dieselbe Gleichgewichtslage $\delta_0 = 0.0154(6)$. Auch die aus den Anpassungen der Kraft- und Energie-Daten gewonnenen Kraftkonstanten sind im Rahmen des Fehlers gleich. Es ergibt sich in beiden

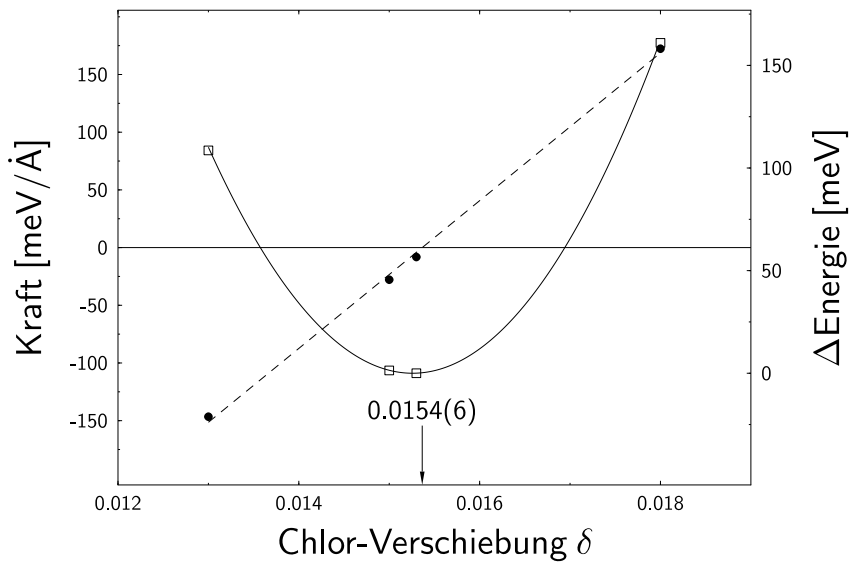


Abbildung 4.6: Die Abhängigkeit der berechneten totalen Energie (Quadrate) und des unabhängig davon berechneten Betrags der auf das Cadmium-Atom wirkenden Kraft (Kreise) vom internen Parameter δ , letzterer angegeben in fraktionellen Koordinaten. Der Gitterparameter betrug im dargestellten Fall 11.4 \AA , so daß die größte Cadmium-Auslenkung von 0.018 etwa 0.04 \AA entspricht. Die gestrichelte Linie stellt eine an die berechneten Kräfte angepaßte Gerade dar, die durchgezogene ein an die rechnerisch ermittelten Energien angepaßtes Polynom zweiten Grades. Aus dem Nullpunkt der Geraden und dem Minimum der Parabel ergeben sich im Rahmen der statistischen Fehler dieselben Gleichgewichtslagen. Der entsprechende Zahlenwert von $0.0154(6)$ ist mit einem Pfeil markiert. Auch die Krümmung der Parabel ist physikalisch korrekt gleich der Steigung der Geraden, nämlich $5.56(4) \text{ eV/\AA}^2$.

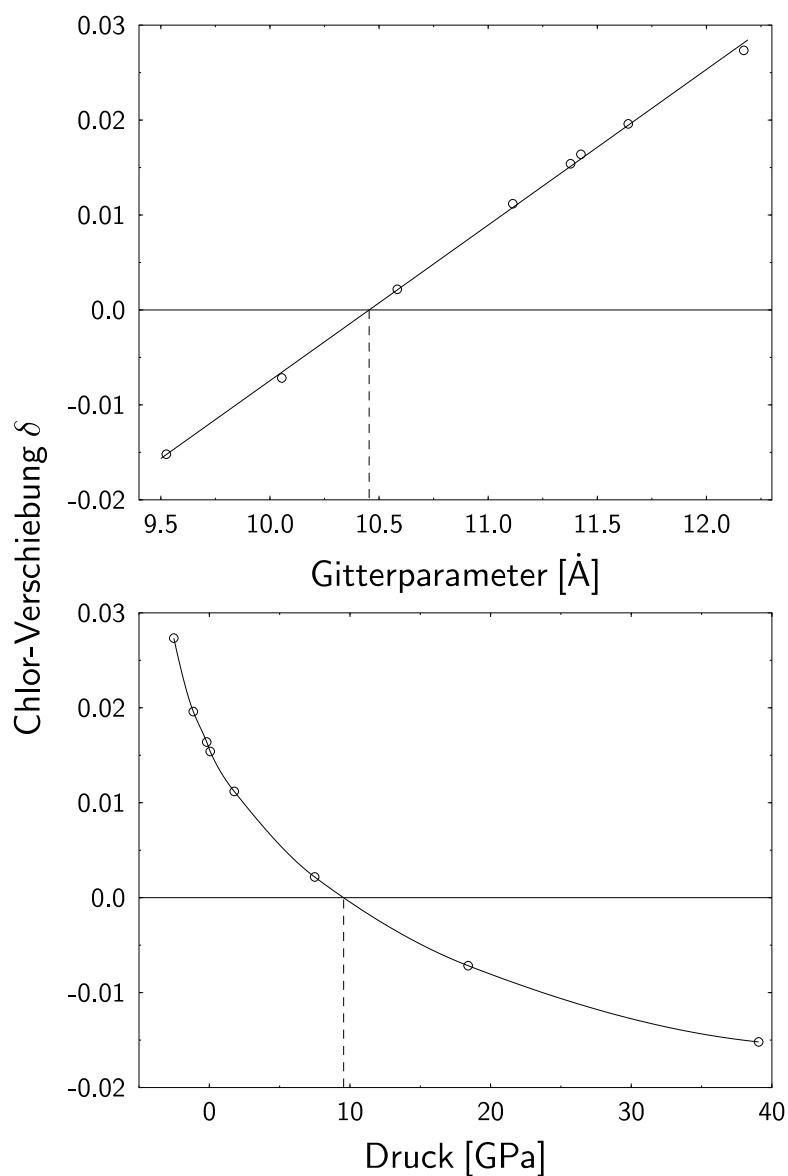


Abbildung 4.7: Die berechnete Abhängigkeit des internen Parameters δ der Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 vom Gitterparameter (oben) und dem Druck (unten). In der oberen Abbildung stellt die Linie eine an die Daten angepaßte Gerade dar. Bei einem Gitterparameter von ca. 10.5(2) Å ist δ gleich null und das Chlor liegt genau auf der Position $\frac{1}{4}, 0, 0$. In der unteren Abbildung ist die durch die Daten verlaufende Kurve nur eine Hilfslinie zur besseren Übersicht. Der Gitterkonstanten 10.5 Å entspricht ein Druck von etwa 9.5 GPa.

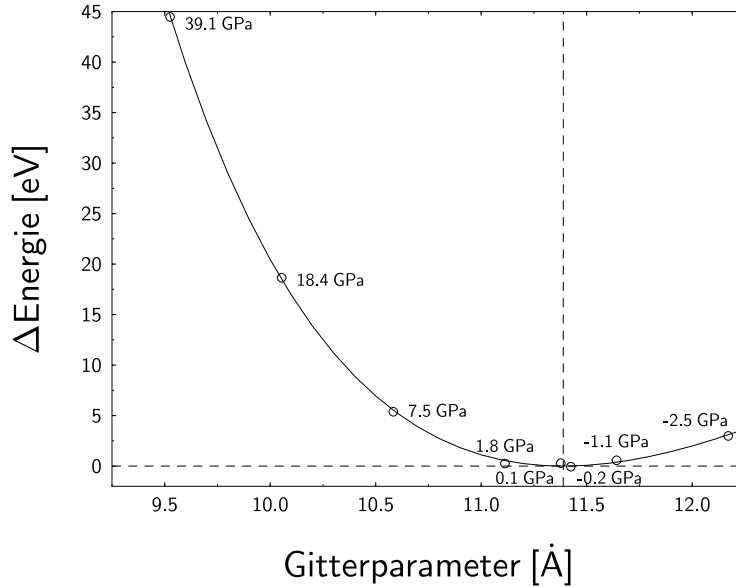


Abbildung 4.8: Die berechnete Abhängigkeit der totalen Energie vom Gitterparameter des Na_6CdCl_8 . Die Kreise stellen die berechneten E - a -Wertepaare dar. Die durchgezogene Linie repräsentiert das Ergebnis einer Anpassung von Gleichung 4.2 an die gezeigten Daten. Die gestrichelten Linien markieren das Minimum der angepaßten Funktion. Zu jedem Datenpunkt ist der sich aus Gleichung 4.4 ergebende Druck angegeben.

Fällen ein Zahlenwert von $5.56(4) \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Bei der Durchführung der Anpassungen ist es wichtig, darauf zu achten, daß sich die Kräfte und Energien jeweils auf genau ein Chloratom beziehen, da sonst falsche Zahlenwerte erhalten werden. Wird das Chloratom als harmonischer Oszillator betrachtet, kann aus der ermittelten Kraftkonstanten gemäß

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_{\text{Cl}}}} \quad (4.11)$$

die Frequenz der raman-aktiven A_{1g} -Mode (Herzberg, 1966) erhalten werden. Wird k in $\text{eV}/\text{\AA}^2$ und ν in cm^{-1} gemessen, wird aus Gleichung 4.11 die Arbeitsformel

$$\nu = 87.58\sqrt{k} \quad (4.12)$$

erhalten. Für die gesuchte Schwingungsfrequenz ergibt sich aus der angepaßten Kraftkonstanten für den Gitterparameter 11.4 \AA , der sich später als Gleichgewichtswert bei

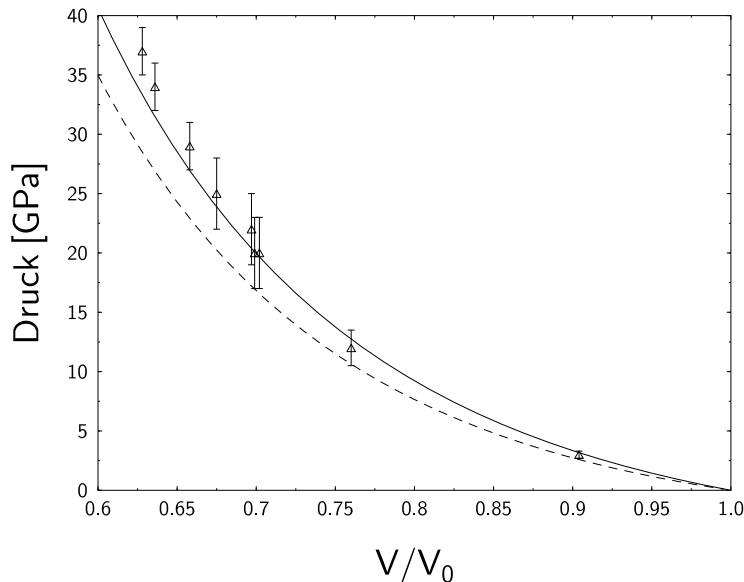


Abbildung 4.9: Die berechnete Isotherme des Na_6CdCl_8 (gestrichelt) im Vergleich mit der für das NaCl ermittelten (durchgezogen). Außerdem sind für das NaCl gemessene Datenpunkte eingezeichnet (Sato-Sorensen, 1983).

0 GPa herausstellte (siehe Abbildung 4.8), eine Frequenz von $207(1) \text{ cm}^{-1}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Frequenz von 220 cm^{-1} (Spengler und Kaiser, 1974; Calleja et al., 1980).

Analog zu der oben beschriebenen Geometrieoptimierung mit a gleich 11.4 \AA wurden Optimierungen für sieben weitere Gitterparameter durchgeführt. Es ergab sich dabei die in Abbildung 4.7 dargestellte lineare Abhängigkeit des internen Parameters δ und damit der Gleichgewichtslage des Chlors auf Wyckoff-Position 24e vom Gitterparameter. Bei einem Gitterparameter von $10.5(2) \text{ \AA}$ ist δ gleich null, und das zwischen einer Leerstelle und einem Cadmium befindliche Chlor liegt genau auf der Position $\frac{1}{4}, 0, 0$.

Nachdem für alle acht Gitterparameter der optimale freie interne Parameter δ ermittelt worden war, konnten an die so erhaltenen minimalen totalen Energien die Parameter V_0 , E_0 , B_0 und B' der Funktion 4.2 angepaßt und so die Kompressibilität ermittelt werden (siehe Abbildung 4.8). Die Daten lassen sich sehr gut mit der verwendeten Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung beschreiben. Mit Hilfe von Gleichung 4.4 kann nach durchgeführter Anpassung jedem Gitterparameter der ihm entsprechende Druck

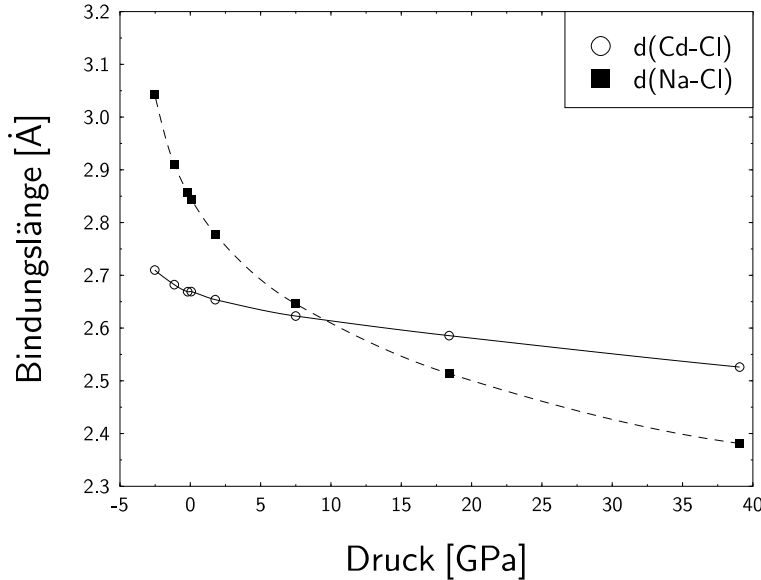


Abbildung 4.10: Die berechnete Druckabhängigkeit der Na–Cl- (volle Quadrate) und Cd–Cl-Bindungslängen (offen Kreise). Die Linien dienen lediglich der besseren Übersicht. Unterhalb von etwa 9.5 GPa ist der Na–Cl-Abstand größer, darüber kleiner als der Cd–Cl-Abstand. Dem Schnittpunkt der beiden Bindungslängen entspricht ein interner Parameter δ von null.

zugeordnet werden. Für 0 GPa ergab sich eine Gitterkonstante von 11.39(1) Å. Dies entspricht einem Verhältnis zur mit der GGA-PBE96 für Natriumchlorid erhaltenen Gitterkonstante von $a_{\text{NaCl}}/a_{\text{Na}_6\text{CdCl}_8}$ gleich 2.001(3). Somit ist der berechnete Gitterparameter der Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 im Rahmen des statistischen Fehlers exakt doppelt so groß wie der des Natriumchlorids.

Für E_0 wurde bei der Anpassung von Gleichung 4.2 der Wert -279280.33 eV pro Formeleinheit für das Na_6CdCl_8 ermittelt. Aus den mit demselben Austausch-Korrelations-Funktional berechneten totalen Energien von Natriumchlorid (-16981.84 eV, s.o.) und Cadmiumchlorid (-88697.43 eV, s.o.) ergibt sich für eine mechanische Mischung mit der Zusammensetzung der Suzuki-Phase, also sechs Formeleinheiten NaCl und eine CdCl_2 , eine totale Energie von -279285.86 eV. Diese Mischung ist somit um über 5 eV pro Formeleinheit stabiler als das Na_6CdCl_8 , obwohl der für das CdCl_2 ermittelte Wert nur eine obere Schranke darstellt, die mechanische Mischung also in Wirklichkeit noch stabiler ist. Der Energie von 5.33 eV pro Formeleinheit entsprechen 534 kJ/mol. Die Rechnungen

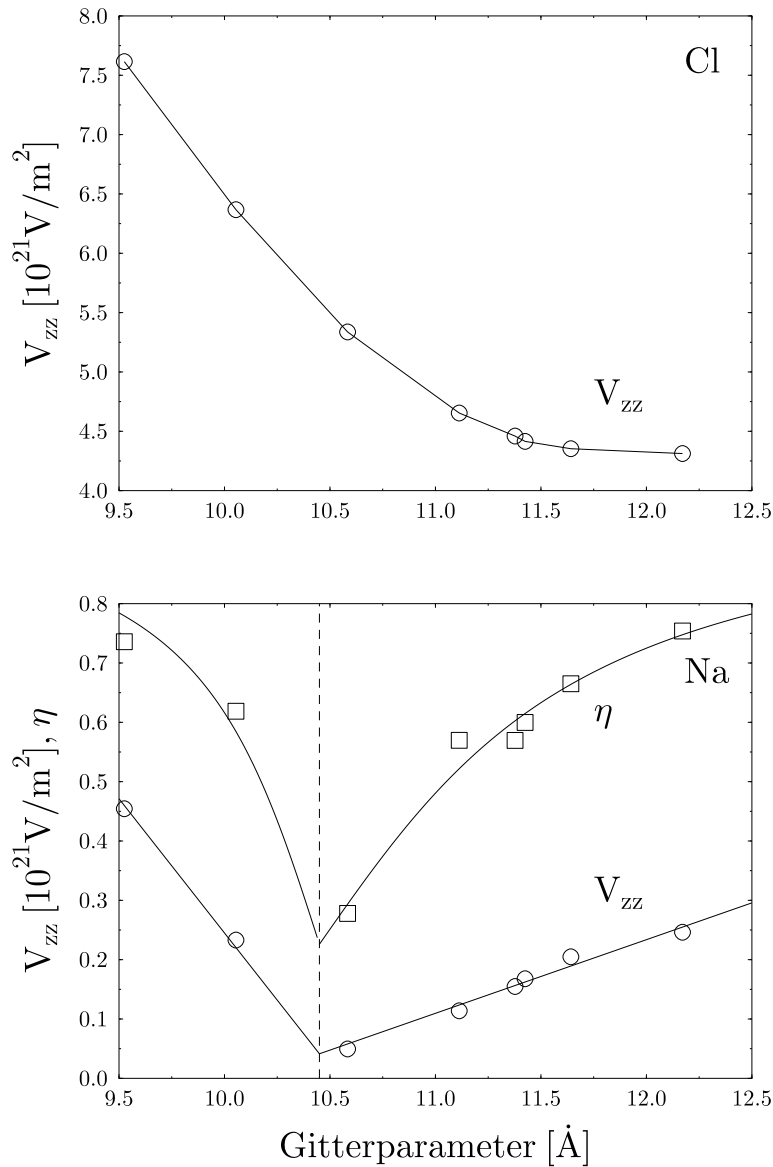


Abbildung 4.11: Die berechnete Abhängigkeit der Parameter der Tensoren der elektrischen Feldgradienten an den Kernorten des Natriums auf Position $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ (unten) und des Chlors auf Position $0.25-\delta, 0, 0$ (oben). Die berechneten Feldgradienten sind mit Kreisen, der Asymmetrie-Parameter mit Quadraten markiert. In der oberen Abbildung ist die eingezeichnete Linie nur eine Hilfe zur besseren Übersicht. In der unteren Abbildung sind die Linien an die Daten angepaßte Funktionen. Für den Feldgradienten wurde eine Gerade, für den Asymmetrieparameter, der nur Werte zwischen null und eins annehmen kann, eine arkustangenartige Funktion verwendet (siehe Gleichung 4.13).

belegen somit eindeutig, daß die Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 gegenüber dem Zerfall in festes NaCl und CdCl_2 bei 0 GPa und 0 K thermodynamisch nicht stabil ist.

Der angepaßte Wert für B_0 ist mit 20.2(8) GPa um etwa 20 % kleiner als der des Kochsalzes. Der für B' gefundene Wert von 4.7(2) unterscheidet sich nur wenig von dem für das Natriumchlorid ermittelten. In Abbildung 4.9 sind im Vergleich die sich aus den angepaßten Kompressibilitäten ergebenden Isothermen des NaCl und der Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 sowie experimentelle Daten für Kochsalz von Sato-Sorensen (1983) dargestellt. Obwohl der Unterschied der Kompressibilitäten von NaCl und Na_6CdCl_8 recht deutlich ist, wäre zumindest die Genauigkeit der von Sato-Sorensen (1983) verwendeten Meßmethoden nicht ausreichend, um die unterschiedliche Kompressibilität von NaCl und Na_6CdCl_8 experimentell nachzuweisen.

Für die Cd–Cl- und Na–Cl-Abstände ergaben die durchgeführten Computerexperimente die in Abbildung 4.10 dargestellte Abhängigkeit vom Druck. Unterhalb von 9.5 GPa ist der Na–Cl-Abstand länger als der zwischen Cadmium und Chlor, darüber ist es umgekehrt. Die Länge der Cd–Cl-Bindung ist also deutlich geringer druckabhängig als die Na–Cl-Bindung. Um die Anionengitterleerstelle kommt es nur unterhalb von 9.5 GPa zu einer Gitteraufweitung, bei höheren Drücken wird das dem Cadmium benachbarte Chlor in die Leerstelle hineingedrückt. Bei einem Druck von 9.5 GPa sind beide Bindungslängen gleich lang und dementsprechend ist der interne Parameter δ gleich null.

Für alle optimierten Strukturen wurden die Tensoren der elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort des Natriums und des Chlors auf Position 24e berechnet. Aus Symmetriegründen sind die EFG-Tensoren aller anderen Atomkerne gleich null. Ebenso ist der Asymmetrie-Parameter η^{Cl} des Chlors gleich null, da die Lagesymmetrie dieses Atoms $4mm$ ist. In Abbildung 4.11 sind die berechneten Abhängigkeiten der elektrischen Feldgradienten am Kernort des Natriums und des zwischen Leerstelle und Cadmium befindlichen Chlors, V_{zz}^{Na} und V_{zz}^{Cl} , sowie die des Asymmetrieparameters des Natriums, η^{Na} , dargestellt. V_{zz}^{Cl} fällt monoton mit zunehmendem Gitterparameter. Dies ist gleichbedeutend mit einer stetigen Zunahme des elektrischen Feldgradienten bei steigendem Druck. V_{zz}^{Na} zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Hier wird ein Minimum bei einem Gitterparameter von 10.5 Å, dem ein Druck von 9.5 GPa entspricht, beobachtet. Darüber und darunter zeigt sich jeweils ein linearer Zusammenhang mit dem Gitterparameter, allerdings mit unterschiedlichen Steigungen. Auch der Asymmetrieparamter η^{Na} hat an derselben Stelle wie der elektrische Feldgradient des Natriums ein Minimum, er fällt jedoch nicht auf null. Es stellt sich heraus, daß die Abhängigkeit von η^{Na} vom Gitterparameter mit einer arkustangensartigen Funktion

$$\eta^{\text{Na}}(a) = \begin{cases} \eta_0 + \frac{2}{\pi}(1 - \eta_0) \arctan(c_1[a_0 - a]) & \text{falls } a \leq a_0 \\ \eta_0 + \frac{2}{\pi}(1 - \eta_0) \arctan(c_2[a - a_0]) & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.13)$$

mit den Grenzwerten +1 bzw. –1 und dem Minimum η_0 an der Stelle a_0 beschrieben werden kann. Aus einer Anpassung von Gleichung 4.13 an die berechneten Daten geht

hervor, daß die Minimalwerte von V_{zz}^{Na} und η^{Na} $0.041(8) \cdot 10^{21}$ V/m² bzw. 0.23(4) sind. Die Minima liegen an der Stelle des Gitterparameters, dem ein δ von null zugeordnet ist. Bei diesem Wert liegt das Chloratom auf Wyckoff-Position 24e exakt an der Stelle $\frac{1}{4}, 0, 0$. Dann hat die Umgebung des Natriums in Bezug auf die nächsten Nachbarn die höchste Symmetrie. Nur die weitere Umgebung weicht von der Lagesymmetrie $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ ab, bei der V_{zz} und η verschwinden würden.

4.4 Pulverdiffraktometrie

4.4.1 Durchführung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Messungen einerseits an reinem Kochsalz und andererseits an Na₆CdCl₈-Präzipitate enthaltendem NaCl am Aachen / Frankfurt (Darmstadt) / Tübingen-Pulverdiffraktometer (Arnold et al., 1989) an der Beamline B2 des Hamburger Synchrotronstrahlenlabors, Hasylab, durchgeführt. Für diese Untersuchungen stand ein Heliumkryostat mit geschlossenem Kühlkreislauf zur Verfügung (Ihringer, 1993). Für beide Proben wurde jeweils zunächst eine Raumtemperatur- (300 K) und anschließend eine Tieftemperaturmessung bei 10 K durchgeführt.

Die gemessenen Diffraktogramme wurden nach der sogenannten Pattern-Matching-Methode ausgewertet, d.h. sie wurden nach der Methode von Rietveld (1969) verfeinert, ohne ein strukturelles Modell zugrunde zu legen (Langford und Louër, 1996). Die Intensitäten der einzelnen Beugungsmaxima wurden also als freie Parameter behandelt. Im Fall des Natriumchlorids sind die einzigen strukturellen Parameter die isotropen Temperaturfaktoren. Es stellte sich aber heraus, daß diese wegen der komplexen Beugungsgeometrie des verwendeten Synchrotron-Diffraktometers (Doppel-Monochromator, Analysator, toroidaler Spiegel zum Fokussieren des Strahls) im Rahmen einer Rietveld-Verfeinerung aus den vorliegenden Daten nicht zuverlässig bestimmbar sind. Darum wurde auf Strukturverfeinerungen verzichtet. Zusätzlich zu den Rietveldverfeinerungen wurden Einzelanpassungen aller gemessenen Reflexe durchgeführt und so deren Halbwertsbreiten nochmals unabhängig voneinander ermittelt.

NaCl

Für die NaCl-Messungen wurde kommerziell von der Firma Merck erworbenes 99.5 %iges Natriumchlorid verwendet (NaCl, p.a., Art.-Nr. 6404), dem als Wellenlängenstandard Silizium (SRM 640b; NIST, 1987) beigemischt wurde. Dasselbe Kochsalz wurde zur Synthese der weiter unten beschriebenen Na₆CdCl₈-haltigen Proben verwendet. Alle Messungen wurden bei derselben Wellenlänge von 1.1610(1) Å durchgeführt. Bei Temperaturen von 300 K und 10 K wurde je ein Diffraktogramm von 20° bis 120° 2θ in Schritten von 0.006° 2θ gemessen. Dabei wurde die Meßzeit pro Schritt so gewählt, daß eine Messung etwa 24 h dauerte.

Na₆CdCl₈

Um Na₆CdCl₈-Präzipitate enthaltendes Kochsalz zu synthetisieren, wurde zunächst kommerziell erworbenes 98 %iges CdCl₂·H₂O (Merck, pure, Art.-Nr. 2011) 24 Stunden bei 400 °C entwässert. Dann wurde eine 1 mol%ige mechanische Mischung aus dem erhaltenem CdCl₂ und dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kochsalz hergestellt. Dieses Gemisch wurde dann einen Monat wiederum bei 400 °C getempert. Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthese wurde also weitgehend dem Verfahren von Loon und Ijdo (1975) gefolgt, welches diese bei der Synthese von reinem Na₆CdCl₈ verwendeten.

Die Synchrotron-Untersuchungen der synthetisierten Na₆CdCl₈-haltigen Probe wurden im wesentlichen auf die gleiche Weise wie die schon beschriebenen NaCl-Messungen durchgeführt. Es wurde jeweils ein Raumtemperatur-Diffraktogramm und ein Tieftemperatur-Diffraktogramm bei 10 K gemessen. Aufgrund der gegenüber dem Kochsalz verdoppelten Gitterkonstante der Suzuki-Phase war es erforderlich, die Messungen bereits bei 9° 2θ zu beginnen.

Leider war es unvermeidlich, vor dem Abkühlen auf 10 K mit der Na₆CdCl₈-haltigen hygroskopischen Probe einige Minuten an offener Luft zu hantieren. Dabei bildeten sich geringe Mengen einer zusätzlichen, vermutlich wasserhaltigen Substanz. Die wenigen dadurch hervorgerufenen Bereiche im Diffraktogramm mit zusätzlichen schwachen Reflexen wurden bei der Auswertung der Tieftemperatur-Daten nicht berücksichtigt.

4.4.2 Ergebnisse

NaCl

Das bei 300 K gemessene Natriumchlorid-Diffraktogramm wurde unter Verwendung von 18 Parametern verfeinert, die im folgenden beschrieben werden. Zur Korrektur der 2θ-Skala des Diffraktometers wurden drei Parameter X_0 , X_1 und X_2 verwandt, mit deren Hilfe jedem theoretischem 2θ-Wert gemäß

$$2\theta_{\text{korr}} = 2\theta_{\text{theo}} + X_0 + X_1 \sin(2\theta_{\text{theo}}) + X_2 \cos(\theta_{\text{theo}}) \quad (4.14)$$

ein korrigierter Wert zugewiesen wurde. Als vierter Parameter wurde die Wellenlänge λ verfeinert, wozu der Raumtemperatur-Gitterparameter des Siliziums mit 5.43094 Å vorgegeben wurde (Galdecka et al., 1992). Der nur wenig von einer linearen Form abweichende Untergrund wurde durch ein Polynom dritten Grades modelliert. Zur Beschreibung der Reflexform der Kochsalz- und der Silizium-Reflexe wurde jeweils eine Pseudo-Voigt-Funktion

$$I_{hkl}(2\theta) = I_{hkl}^0 \left((1 - \eta) e^{-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_{hkl}}{\sigma} \right)^2} + \frac{\eta}{1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_{hkl}}{\sigma} \right)^2} \right) \quad (4.15)$$

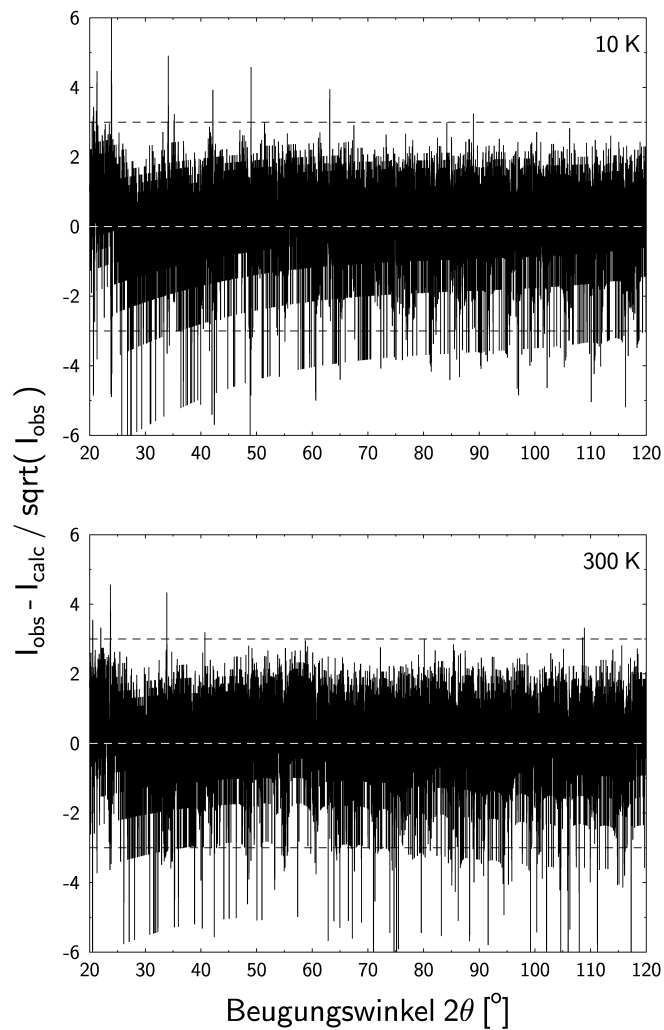


Abbildung 4.12: Die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Intensität der NaCl-Synchrotronmessungen bei 10 K (oben) und 300 K (unten), geteilt durch die Wurzel aus der beobachteten Intensität. Letztere ist ein Maß für die Unsicherheit der Meßdaten. Mit wenigen Ausnahmen liegen alle Datenpunkte innerhalb eines Bereichs von \pm drei mal der Unsicherheit.

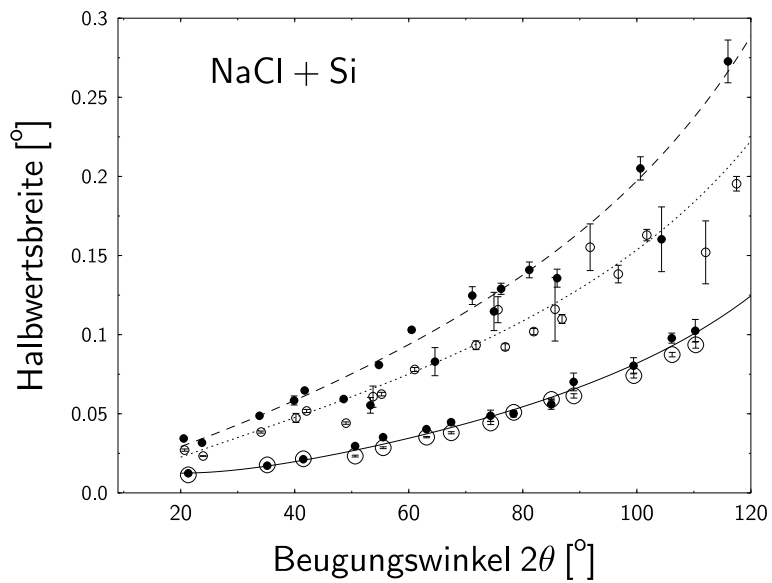


Abbildung 4.13: Die mittels Rietveld-Verfeinerung (Linien) und Einzelanpassungen (Symbole) bestimmten Halbwertsbreiten aus den NaCl-Messungen. Es bedeuten: Obere ausgefüllte Kreise die Halbwertsbreiten bei 300 K, die gestrichelte Linie die entsprechende Caglioti-Kurve. Die mittleren offenen Kreise und die gepunktete Linie stellen die 10 K-Daten dar. Die unteren Kreise (offen 10 K, ausgefüllt 300 K) und die durchgezogene Linie markieren die Halbwertsbreiten der Si-Reflexe. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Caglioti-Kurve für das Silizium dargestellt. Einzelanpassungen und Rietveld-Verfeinerung liefern sehr gut übereinstimmende Ergebnisse.

Tabelle 4.2: Die verfeinerten Parameter aus den Rietveld-Anpassungen der NaCl-Synchrotrondaten. Werte ohne Fehlerangabe wurden vorgegeben und nicht verfeinert.

	300 K	10 K
λ	1.1610(1)	1.1610
a_{Si}	5.43094	5.4244(5)
a_{NaCl}	5.64067(3)	5.5914(5)
η_{Si}	0.72(3)	0.54(2)
$\eta_{0,NaCl}$	0.32(2)	0.36(3)
$\eta_{1,NaCl}$	0.0058(5)	0.0028(6)
U_{Si}	0.0064(5)	0.0041(3)
V_{Si}	-0.0024(3)	-0.0009(2)
W_{Si}	0.00038(5)	0.00019(4)
U_{NaCl}	0.029(2)	0.016(2)
V_{NaCl}	-0.002(1)	0.000(1)
W_{NaCl}	0.0003(2)	-0.0001(2)
A	-0.058(6)	-0.02(1)
X_0	-0.28(4)	-0.19(3)
X_1	-0.014(3)	-0.023(2)
X_2	0.27(4)	0.18(3)

herangezogen. Dabei wurden für das Silizium vier Parameter verwendet, nämlich zum einen der Parameter η , der das Mischungsverhältnis von Gauß- und Lorentzfunktion beschreibt, und zum anderen die drei Parameter U , V und W , die die Abhängigkeit der Halbwertsbreite σ vom Beugungswinkel 2θ nach der Formel

$$\sigma^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (4.16)$$

beschreiben (Caglioti et al., 1958). Im Fall des NaCl war es erforderlich, einen weiteren Parameter zur Beschreibung der Reflexform zu verwenden, hier mußte auch der Parameter η gemäß

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta \quad (4.17)$$

in Abhängigkeit vom Beugungswinkel variiert werden. Ein weiterer Parameter A diente zur Beschreibung der Reflexasymmetrie bei niedrigen 2θ -Winkeln unterhalb von 25° nach der Methode von Bérar und Baldinozzi (1993). Schließlich wurde der Gitterparameter des NaCl verfeinert. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Nach derselben Methode wurden auch die 10 K-Daten ausgewertet, lediglich wurde dabei anstelle der Wellenlänge, die als Konstante von der 300 K-Messung übernom-

men wurde, der Gitterparameter des Siliziums verfeinert. Die sich aus den 10 K-Daten ergebenden verfeinerten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zu finden.

Die gute Qualität, sowohl der Anpassung der Raumtemperatur als auch der Tieftemperatur-Daten, geht aus Abbildung 4.12 hervor, in der die Abweichung zwischen Modellfunktion und gemessenen Daten, dividiert durch die statistische Unsicherheit der Meßdaten, gezeigt ist. Es gibt sowohl bei den 300 K- als auch bei den 10 K-Daten über den gesamten Meßbereich keinerlei signifikante Abweichungen zwischen den mit Hilfe des verwendeten Modells berechneten und den experimentell gemessenen Daten. Dies drückt sich auch in den erhaltenen niedrigen χ^2 -Werten aus (Schwarzenbach et al., 1989). Bei 300 K ergab sich $\chi^2 = 1.31$, bei 10 K $\chi^2 = 1.40$.

Für den Gitterparameter des NaCl bei 300 K ergab die Verfeinerung den Wert 5.64063(3) Å. Aus den 10 K-Daten ergab sich eine Gitterkonstante von 5.5913(5) Å. Dies entspricht gemäß

$$a(T) = a_0(1 + \alpha T) \quad (4.18)$$

einer mittleren linearen thermischen Ausdehnung α von $3.01(3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Diese Daten stimmen alle gut mit Literatur-Werten überein. Über eine Vielzahl von Messungen gemittelt ergibt sich aus der Literatur für das Kochsalz eine Raumtemperatur-Gitterkonstante von 5.64009(3) Å (Pies und Weiss, 1973). Für den 10 K-Gitterparameter wird in der Literatur der Wert 5.5930(5) Å angegeben, aus dem eine mittlere lineare thermische Ausdehnung von $2.87(4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ folgt (Pettersson et al., 1967).

Aus der Verfeinerung des 10 K-Diffraktogramms ergab sich für das Silizium ein Gitterparameter von 5.4244(5) Å. Zusammen mit dem aus der Literatur übernommenen Raumtemperatur-Wert von 5.43094(4) Å (Galdecka et al., 1992) ergibt sich somit aus Gleichung 4.18 eine mittlere thermische Ausdehnung von $4.1(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für das Silizium. Auch diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen. So wird die 10 K-Gitterkonstante des Siliziums mit 5.4305(2) Å angegeben (Koppelhuber-Bitschnau, 1991), ein um 0.1 % größerer Wert als der in dieser Arbeit gefundene. Allerdings führt dieser geringe Unterschied aufgrund der geringen mittleren linearen thermischen Ausdehnung des Siliziums zu einer deutlichen Abweichung der sich dafür ergebenden Zahlenwerte. Aus den Daten von Koppelhuber-Bitschnau (1991) ergibt sich ein α von $3(2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Der Verlauf der sich jeweils für das Natriumchlorid und das Silizium aus den verfeinerten Parametern U , V und W ergebenden Halbwertsbreiten ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die mit Hilfe unabhängiger Einzelanpassungen ermittelten Halbwertsbreiten sind ebenfalls in dieser Abbildung wiedergegeben. Die mit Hilfe der beiden unterschiedlichen Ansätze bestimmten Reflexbreiten stimmen sehr gut überein. Insbesondere aus den Einzelanpassungen ergibt sich keine Abhängigkeit der Halbwertsbreiten von der Indizierung der Reflexe. Somit sind die NaCl-Reflexe isotrop verbreitert.

Die Breite der Silizium-Reflexe ist temperaturunabhängig und über den gesamten gemessenen 2θ -Bereich deutlich schmaler als die Reflexbreiten aller anderen Substanzen.

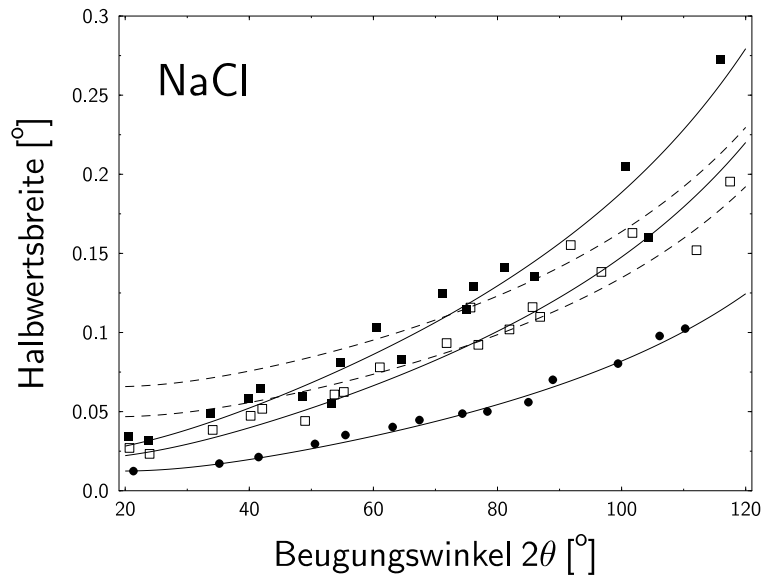


Abbildung 4.14: Ergebnisse der Anpassung eines Microstrain- bzw. eines Korngrößen-Modells an die ermittelten Halbwertsbreiten der NaCl-Reflexe. Die ausgefüllten Kreise stellen die gemessenen Halbwertsbreiten der Silizium-Reflexe dar. Die durch diese Punkte verlaufende durchgezogene Linie, die für das Silizium bestimmte Caglioti-Kurve, entspricht der durch die Geräteauflösungsfunktion bedingten Reflexbreite. Die ausgefüllten Quadrate markieren die sich aus der 300 K-, die offenen die sich aus der 10 K-Messung durch Einzelanpassungen ergebenden NaCl-Halbwertsbreiten. Die beiden oberen durchgezogenen Linien repräsentieren die Ergebnisse der Anpassung eines Microstrain-Modells an die beiden NaCl-Datensätze, die beiden gestrichelten Linien die bei Verwendung eines Korngrößen-Modells erhaltenen Resultate. Nur das Microstrain-Modell ist im Einklang mit den Meßdaten.

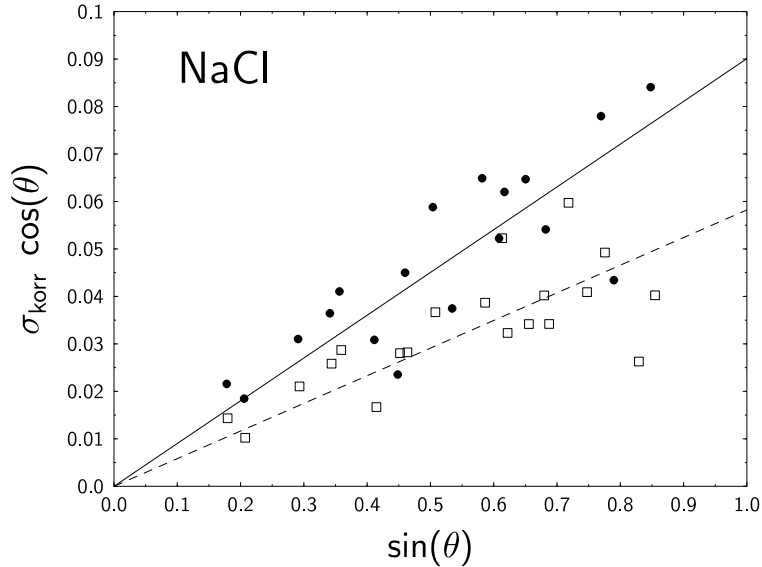


Abbildung 4.15: Williamson-Hall-Diagramm der nach Gleichung 4.19 korrigierten Halbwertsbreiten des NaCl. Die 300 K-Daten sind mit ausgefüllten Kreisen, die 10 K-Daten mit offenen Vierecken dargestellt. Beide Datensätze lassen sich jeweils gut mit einer Ursprungsgeraden beschreiben.

Darum wurden bei den hier durchgeführten Untersuchungen die sich aus diesen Reflexen ergebenden Linienprofile mit der Geräteauflösungsfunktion gleichgesetzt.

Anders als die Silizium-Reflexe veränderten sich die Reflexe des Kochsalzes durch das Abkühlen. Wie in Abbildung 4.13 zu erkennen ist, verringert sich deren Halbwertsbreite durch die Temperaturerniedrigung.

Die beobachteten Linienprofile resultieren aus der Faltung der Auflösungsfunktion des Diffraktometers mit den eigentlichen probenbedingten Reflexprofilen. Im allgemeinen führt dies zu einem komplizierten Zusammenhang zwischen der beobachteten Reflexbreite und den darin enthaltenen Beiträgen von Diffraktometer und Probe. In dieser Arbeit wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich die Breiten addieren, also die auf Probeneffekte zurückzuführende Reflexbreite σ_{korr} durch Subtraktion der sich aus den Parametern U_{Si} , V_{Si} und W_{Si} mittels Gleichung 4.16 ergebenden Halbwertsbreiten von den beobachteten σ_{beob} gemäß

$$\sigma_{korr} = \sigma_{beob} - \sqrt{U_{Si} \tan^2(\theta) + V_{Si} \tan(\theta) + W_{Si}} \quad (4.19)$$

erhalten werden können. Diese Annahme wäre korrekt, wenn sowohl die Auflösungs- als auch die Probenfunktion lorentzartig wären (Klug und Alexander, 1974).

Um die festgestellte Verbreiterung der NaCl-Reflexe gegenüber denen des Siliziums zu interpretieren, wurden zwei einfache Modelle herangezogen. Trotz des großen experimentellen Aufwands — 24-Stunden-Messungen am Synchrotron — war aufgrund der relativ großen Streuung der bestimmten Halbwertsbreiten die Anwendung detaillierterer Modelle nicht sinnvoll. Bei den verwendeten Modellen handelt es sich zum einen um einen reinen Korngrößeneffekt, zum anderen um eine Linienverbreiterung allein durch sogenannten Microstrain (Klug und Alexander, 1974, siehe auch Abschnitt 2.2). Diese beiden Modelle unterscheiden sich markant in der sich aus ihnen ergebenden 2θ -Abhängigkeit der Halbwertsbreiten. Eine nur auf Microstrain zurückzuführende Linienverbreiterung σ^D hängt gemäß

$$\sigma^D = \tilde{\epsilon} \tan(\theta) \quad (4.20)$$

vom Beugungswinkel ab. Für eine nur durch Korngrößen-Effekte hervorgerufene Verbreiterung σ^S gilt dagegen

$$\sigma^S = \lambda/\tilde{l} \cos^{-1}(\theta). \quad (4.21)$$

Dabei sind die mit einer Tilde versehenen Größen der „scheinbare“ Strain und die „scheinbare“ Korngröße, deren genauer Zusammenhang mit den tatsächlichen Größen von der Art des Strains bzw. der exakten Form der kohärent streuenden Bereiche, aber auch von der genauen Formulierung der zugrunde gelegten Theorie abhängt (Klug und Alexander, 1974). Darum werden im folgenden nur die scheinbaren Größen betrachtet und auf eine unsichere Bestimmung der tatsächlichen Größen verzichtet.

In Abbildung 4.14 sind die auf die genannte Weise korrigierten Halbwertsbreiten zusammen mit den sich jeweils aus einer Anpassung der Funktionen 4.20 bzw. 4.21 an diese Daten ergebenden theoretischen Kurven dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß nur das Microstrain-Modell (Gleichung 4.20) den experimentell ermittelten Verlauf der Halbwertsbreiten zufriedenstellend wiedergibt. Das Korngrößen-Modell dagegen zeigt einen erheblich von den experimentellen Daten abweichenden Verlauf. Aus den Verfeinerungen ergaben sich für die angepaßten Parameter die Werte $\tilde{\epsilon} = 0.089(5)$ bei 300 K und $0.055(4)$ bei 10 K. Für λ/\tilde{l} ergaben sich die, offenbar physikalisch bedeutungslosen, Werte $19(2)$ bei 300 K und $30(3)$ bei 10 K.

Daß das Microstrain-Modell die gemessene Verbreiterung der NaCl-Reflexe gegenüber denen des Siliziums gut beschreibt, zeigt sich besonders deutlich in einem sogenannten Williamson-Hall-Diagramm (Williamson und Hall, 1953), der in Abbildung 4.18 gezeigt ist. Hierbei wird die gemäß Gleichung 4.19 korrigierte Halbwertsbreite multipliziert mit dem Cosinus des Glanzwinkels θ gegen den Sinus des Glanzwinkels aufgetragen. Aus Gleichung 4.20 ergibt sich hierbei für ein Microstrain-Modell ein linearer Zusammenhang:

$$\sigma^D \cos(\theta) = \tilde{\epsilon} \sin(\theta). \quad (4.22)$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten; sowohl die 300 K- als auch die 10 K-Daten lassen sich mit einer Ursprungsgeraden beschreiben. Hierbei ergeben sich aus den beiden Anpassungen für $\tilde{\epsilon}$ die Werte 0.090(5) bei 300 K und 0.058(3) bei 10 K. Diese Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den im vorhergehenden Absatz angegebenen Zahlen.

Aus den beschriebenen Untersuchungen geht hervor, daß im Natriumchlorid im Vergleich zum Silizium stärkere Mikrospannungen vorhanden sind. Im NaCl wurden bei 10 K um ca. 40 % geringere Mikrospannungen als bei 300 K festgestellt. Dies ist nicht ohne weiteres verständlich; zwar ist die Ausheilung von Mikrospannungen durch Erhitzen ein oft beobachteter Effekt, aber wie eine Verringerung der Reflexbreiten durch eine Temperaturerniedrigung induziert werden könnte, muß zunächst offen bleiben. Zur Klärung dieser Frage wären weitere Untersuchungen nötig, die aber im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Na₆CdCl₈

Die bei 300 K und 10 K gemessenen Na₆CdCl₈-Diffraktogramme wurden analog zu den NaCl-Messungen ausgewertet. Auch hier wurden sowohl Rietveld-Verfeinerungen ohne Zugrundelegung eines strukturellen Modells als auch unabhängige Einzelanpassungen aller beobachteten Reflexe durchgeführt. Bei den Rietveldverfeinerungen war es im Unterschied zu den NaCl-Messungen erforderlich, den Untergrund manuell abzuziehen. Weiter stellte sich heraus, daß eine befriedigende Modellierung der Meßdaten nur gelingt, wenn zur Verfeinerung zwei Phasen herangezogen werden. Die Hauptreflexe, also diejenigen, die auch im Diffraktogramm von reinem NaCl auftreten, wurden einer ersten Phase mit dem Gitterparameter des Natriumchlorids zugeordnet. Die zusätzlichen Überstruktureffekte, zu deren ganzzahliger Indizierung eine Verdoppelung der Gitterkonstante erforderlich ist, wurden einer zweiten Phase zugeordnet. Bei der Verfeinerung wurde die Intensität aller Reflexe dieser zweiten Phase, die mit Hauptreflexen zusammenfallen, gleich null gesetzt, so daß in dem verwendeten Modell keinerlei Reflexüberlappungen auftraten. So ließen sich Haupt- und Überstruktureffekte unabhängig voneinander beschreiben.

Insgesamt waren 14 Parameter zur Modellierung der Na₆CdCl₈-Diffraktogramme notwendig. Drei Parameter zur Korrektur der 2θ -Skala nach Gleichung 4.14, je ein Gitterparameter pro verwendeter Phase, je vier Parameter zur 2θ -abhängigen Beschreibung der Reflexform und schließlich ein gemeinsamer Asymmetrie-Parameter. Die aus den Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

Um die Güte der Anpassungen zu belegen, ist wie schon für die NaCl-Diffraktogramme die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Intensität geteilt durch die statistische Unsicherheit der Meßdaten in Abbildung 4.16 dargestellt. Bei den 300 K-Daten zeigen sich keine signifikanten Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten. Hier ergibt sich ein χ^2 von 1.42. Auch bei den 10 K-Daten sind keine nen-

Tabelle 4.3: Die verfeinerten Parameter aus den Rietveld-Anpassungen der Na_6CdCl_8 -Synchrotrondaten. Das Subskript H bezeichnet die sich auf Hauptreflexe beziehenden Größen, das Subskript S die sich auf Überstrukturreflexe beziehenden Parameter.

	300 K	10 K
a_H	5.6387(9)	5.5943(7)
a_S	11.272(2)	11.183(1)
η_H	0.45(1)	0.37(1)
η_S	0.61(3)	0.81(3)
U_H	0.022(4)	0.0444(3)
V_H	0.031(3)	0.012(3)
W_H	-0.0049(5)	-0.0014(4)
U_S	0.027(4)	0.032(3)
V_S	-0.000(2)	-0.004(1)
W_S	0.0006(1)	0.0006(1)
A	-0.019(8)	-0.008(8)
X_0	-0.14(4)	-0.19(3)
X_1	-0.006(7)	-0.023(2)
X_2	0.13(4)	0.18(3)

nenswerten Differenzen zu beobachten; lediglich oberhalb von etwa $60^\circ 2\theta$ ergeben sich für einen Teil der schwachen beobachteten Intensitäten Abweichungen bis zum fünffachen der statistischen Unsicherheit. Dies ist darauf zurückzuführen, daß oberhalb von $54^\circ 2\theta$ wegen eines Ausfalls des Synchrotronstrahls im Vergleich zu den sonstigen Messungen nur halb soviel Meßzeit pro Datenpunkt zur Verfügung stand. Um die Daten trotzdem mit den zur Verfügung stehenden Programmen auswerten zu können, mußten daher die tatsächlich gemessenen Intensitäten künstlich verdoppelt werden. Die daraus resultierende Überschätzung der Zählstatistik führt bei den schwachen gemessenen Intensitäten zu dem beschriebenen Effekt und einem leicht erhöhten χ^2 -Wert von 2.24.

Aus den Verfeinerungen resultiert bei 300 K nur aus den Hauptreflexen ein Gitterparameter von 5.6387(9) Å. Aus den NaCl-Messungen hatte sich ein Gitterparameter von 5.64067(3) Å ergeben. Der Gitterparameter des reinen Kochsalzes ist also etwas größer als der des Natriumchlorids mit Na_6CdCl_8 -Präzipitaten, des Verhältnis ist 1.0004(2). Bei 10 K ergibt sich nur aus den Hauptreflexen eine Gitterkonstante von 5.5953(7), aus den NaCl-Daten ergab sich 5.5914(5). Hier hat sich also des Verhältnis der Gitterparameter umgekehrt, es wird der Zahlenwert 0.9993(2) gefunden. Die Unterschiede der Gitterparameter liegen allerdings nur ganz knapp außerhalb des statistischen Fehlers.

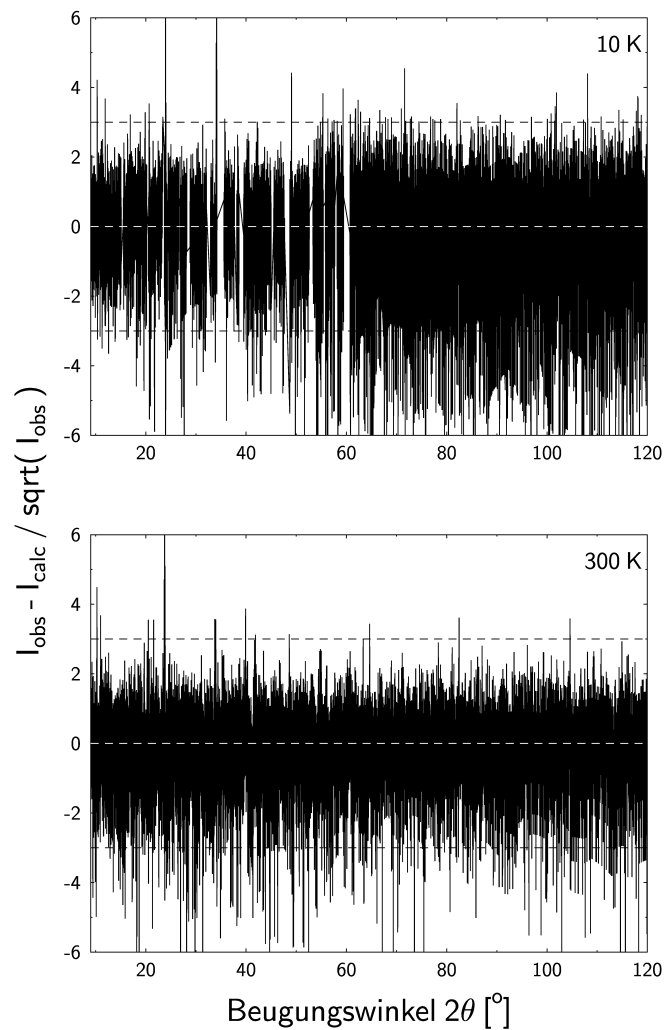


Abbildung 4.16: Die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Intensität der Na_6CdCl_8 -Synchrotronmessungen bei 10 K (oben) und 300 K (unten) geteilt durch die Wurzel aus der beobachteten Intensität. Letztere ist ein Maß für die Unsicherheit der Meßdaten. Bis auf wenige Ausnahmen liegen alle Datenpunkte innerhalb eines Bereichs von \pm drei mal der Unsicherheit. Die Lücken in der oberen Abbildung entsprechen den von der Verfeinerung ausgenommenen Bereichen, in denen Reflexe einer zusätzlichen Phase auftraten.

Für die thermische Ausdehnung des präzipitathaltigen NaCl ergibt sich aus den genannten Gitterparametern ein Wert von $2.7(2) \cdot 10^{-5}$. Hier ist also im Rahmen des Fehlers kein Unterschied zu der thermischen Ausdehnung des reinen NaCl zu erkennen.

Aus den Überstruktureflexen ergab sich bei 300 K eine Raumtemperatur-Gitterkonstante von $11.272(2) \text{ \AA}$ und somit ein Verhältnis zu der aus den Hauptreflexen bestimmten Gitterkonstanten von $1.999(1)$. Im Rahmen des Fehlers ist die Gitterkonstante des Na_6CdCl_8 also bei Raumtemperatur exakt doppelt so groß wie die des Präzipitate enthaltenden NaCl. Aus den Überstruktureflexen, die bei 10 K gemessen wurden, ergab sich eine Gitterkonstante von $11.183(1) \text{ \AA}$. Hier wird somit ebenfalls ein Verhältnis von $1.999(1)$ gefunden, im Rahmen des Fehlers wiederum gleich zwei. Dementsprechend ist auch die sich aus den Überstruktureflexen ergebende lineare thermische Ausdehnung mit $2.7(1) \cdot 10^{-5}$ gleich der sich aus den Hauptreflexen ergebenden.

Der sich aus den Rietveld-Verfeinerungen und aus den Einzelanpassungen ergebende Verlauf der Halbwertsbreiten mit dem Beugungswinkel ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß beide Verfahren übereinstimmende Ergebnisse liefern. Unabhängig von der Temperatur sind die Hauptreflexe schmäler als die Überstruktureflexe. Die ermittelte Abhängigkeit der Breite der Hauptreflexe vom Beugungswinkel läßt sich gut mit einer Caglioti-Funktion beschreiben. Dies gilt im Prinzip zwar auch für die Überstruktur-Reflexe, hier ergeben sich allerdings sehr ungewöhnliche Parameter, wie Tabelle 4.3 zu entnehmen ist. Wird die sich aus diesen Parametern ergebende Caglioti-Kurve über den angepaßten Bereich hinaus aufgetragen, wird nicht die erwartete positiv gekrümmte Kurve erhalten, sondern eine unphysikalische, gewundene Linie.

In Abbildung 4.18 sind die gemäß Gleichung 4.19 korrigierten, durch Einzelanpassungen ermittelten Halbwertsbreiten der Haupt- und Überstruktur-Reflexe in einem Williamson-Hall-Diagramm aufgetragen. Sowohl die Breiten der Haupt- als auch die der Überstruktur-Reflexe lassen sich befriedigend mit einer Ursprungsgeraden beschreiben. Eine Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten ist nicht erkennbar. Aus den Anpassungen ergibt sich für die Hauptreflexe ein scheinbarer Microstrain von $0.109(5)$. Aus den Überstruktureflexen ergibt sich der Wert $0.164(5)$. Diese Werte liegen um 22 % bzw. 84 % über dem bei 300 K für reines NaCl ermittelten Microstrain. Wird der bei 10 K für reines Natriumchlorid gefundenen Wert zugrundegelegt, ergeben sich Erhöhungen von 98 % bzw. 198 %. Das die Präzipitate enthaltende NaCl weist also gegenüber reinem Kochsalz erheblich größere Mikrospannungen auf. Dies könnte durch Cadmium-Atome, die außerhalb der Suzuki-Präzipitate in der NaCl-Matrix Fehlstellen bilden, verursacht sein. Diese Annahme würde auch erklären, warum der Microstrain durch thermische Belastung nicht ausgeheilt werden kann. Eingeschränkt werden diese Überlegungen aber dadurch, daß jeder NaCl-Reflex von einem, allerdings deutlich schwächeren, Na_6CdCl_8 -Reflex überlagert wird. Dies beeinflusst in unbekannter Weise die ermittelten Halbwertsbreiten der Hauptreflexe.

Die Halbwertsbreiten der von den Na_6CdCl_8 -Präzipitaten hervorgerufenen Überstruktureflexe sind dagegen unbeeinflusst durch die NaCl-Reflexe. Erstaunlich ist, daß

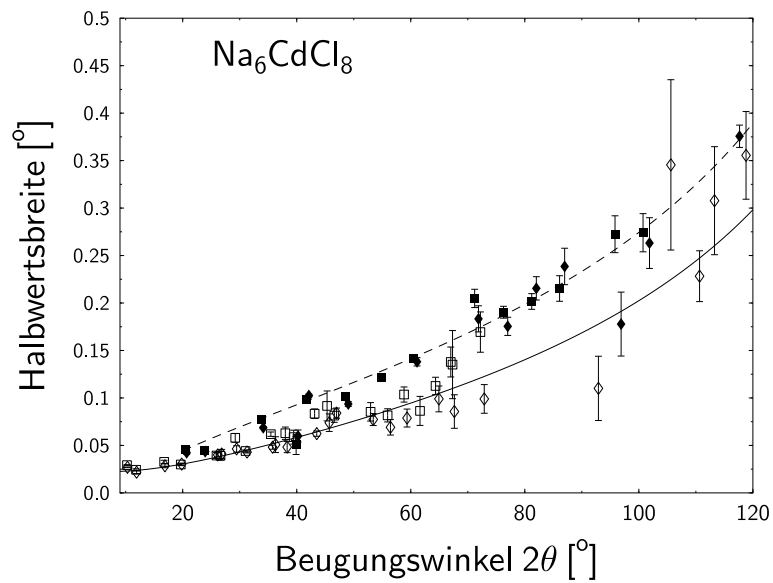


Abbildung 4.17: Die mittels Rietveld-Verfeinerung (Linien) und Einzelanpassungen (Symbole) bestimmten Halbwertsbreiten aus den Na_6CdCl_8 -Messungen. Es bedeuten: offene Quadrate Hauptreflexe bei 300 K, offene Rauten solche bei 10 K. Die entsprechenden ausgefüllten Symbole bezeichnen Überstruktur-Reflexe. Die durchgezogene Linie stellt die bei 10 K aus den Hauptreflexen erhaltene Caglioti-Funktion dar, die gestrichelte Linie die entsprechende der Überstrukturreflexe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die 300 K-Caglioti-Kurven nicht eingezeichnet. Einzelanpassungen und Rietveld-Verfeinerung liefern sehr gut übereinstimmende Ergebnisse.

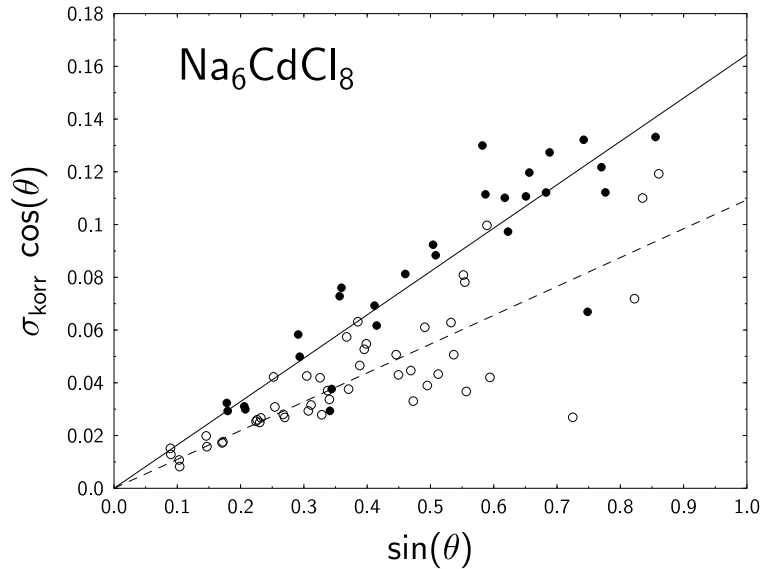


Abbildung 4.18: Williamson-Hall-Diagramm der korrigierten Halbwertsbreiten der Na_6CdCl_8 -Haupt- (offene Kreise) und der Überstrukturreflexe (ausgefüllte Kreise). Die Linien sind an die Daten angepaßte Ursprungsgeraden.

die Breiten im Williamson-Hall-Diagramm ebenso gut durch eine Gerade beschrieben werden können, wie die NaCl -Reflexe. Also ist die Verbreiterung der Suzuki-Reflexe nicht durch einen Größeneffekt hervorgerufen. Somit haben die Präzipitate eine erhebliche räumliche Ausdehnung, d.h. sie sind zumindest nicht wesentlich kleiner als etwa 1000 nm (Buras et al., 1992). Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der Tieftemperatur-Transmissionselektronenmikroskopie (Guerrero et al., 1981) und Kleinwinkel-Neutronenstreuung (Rodríguez et al., 1989, 1991). Der gegenüber der NaCl -Matrix stärkere Microstrain könnte z.B. durch eine erhöhte Fehlstellen-Dichte verursacht sein. Eine Verspannung durch ein „Einklemmen“ der Präzipitate durch die umgebende Matrix erscheint dagegen unwahrscheinlich, da die Gitterkonstanten von NaCl und Na_6CdCl_8 im Rahmen des Fehlers ein Verhältnis von exakt 2:1 aufweisen. Bei einem Einklemmen wäre außerdem aufgrund der Größe der Präzipitate zu erwarten, daß zumindest in deren Innern ein im Mittel vom Doppelten der NaCl -Gitterkonstanten verschiedener Gitterparameter auftreten würde. Dies ist aber, zumindest im Rahmen der Meßgenauigkeit, nicht der Fall.

4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten quantenmechanischen und pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 haben weitgehend übereinstimmende Ergebnisse erbracht. Durch den Vergleich mit einer Vielzahl von Literaturdaten, wie dem Gitterparameter des Natriumchlorids, dessen Kompressibilität und dem Phasenumwandlungsdruck von der NaCl - in die CsCl -Struktur oder der Schwingungsfrequenz der A_{1g} -Mode des Na_6CdCl_8 , konnte belegt werden, daß die verwendeten quantenmechanischen Methoden mit experimentellen Daten sehr gut übereinstimmende Resultate liefern und daher auch für bislang unbekannte Eigenschaften Vorhersagekraft besitzen. Allerdings stellte sich heraus, daß, insbesondere in Hinblick auf die Kompressibilität, eine generalisierte Gradientenapproximation für das Austausch-Korrelations-Funktional verwendet werden muß. Am besten geeignet ist die GGA in der Formulierung von Perdew et al. (1996, GGA-PBE96).

Sowohl die Pulver-Diffraktion als auch die Computerexperimente belegen, daß der Gitterparameter des Na_6CdCl_8 bei Raumdruck, wenn überhaupt, nur minimal vom exakt doppelten Wert der Elementarzellen-Kantenlänge des Natriumchlorids abweicht. Die Gitteraufweitung durch die Leerstelle in der Suzuki-Struktur wird also genau durch die stärkere Bindungskraft kompensiert, die das zweiwertige Cadmium gegenüber dem einwertigen Natrium besitzt. Demzufolge können Na_6CdCl_8 -Präzipitate vollkommen kohärent in einer NaCl -Matrix eingebaut werden; durch die genaue Passung der Gitterparameter von NaCl und Na_6CdCl_8 wird es möglich, die Präzipitate spannungsfrei in die Kochsalz-Matrix einzubauen, ohne das es zu „Einklemmeffekten“ kommt. Dies unterscheidet das Na_6CdCl_8 von anderen Suzuki-Phasen, deren Gitterparameter z.T. deutlich vom doppelten Wert der Mutterphase abweichen (Lutz et al., 1987). Aus der Auswertung der Synchrotron-Daten folgt, daß auch die lineare thermische Ausdehnung von NaCl und Na_6CdCl_8 im Bereich von Raumtemperatur bis zu 10 K praktisch identisch ist. Dagegen lies sich mit Hilfe der quantenmechanischen Rechnungen eine unterschiedliche Kompressibilität von NaCl und Na_6CdCl_8 nachweisen. Die leerstellenreiche Suzuki-Phase ist im Einklang mit der Intuition etwa 20 % weicher als das Kochsalz.

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Computerexperimente wurde der einzige interne strukturelle Parameter des Na_6CdCl_8 s, die Cl-Verschiebung δ , bestimmt; es wurde ein Wert von 0.0154(6) gefunden. Die Literaturwerte für δ schwanken zwischen 0.014 und 0.028 (Suzuki, 1961; Toman, 1962; Sors und Lilley, 1975). Diese Unterschiede entsprechen mehr als 0.1 Å. Schon Sors und Lilley (1975) hoben hervor, daß die Literaturwerte mit großen Ungenauigkeiten behaftet sind. Daher ist der in dieser Arbeit ermittelte Wert als zuverlässiger zu erachten als die bislang veröffentlichten Daten. Zusammen mit den röntgenographisch ermittelten Gitterparametern liegt damit erstmals eine genaue Strukturbestimmung der Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 vor.

Die Analyse der mittels Synchrotron-Pulverdiffraktion ermittelten Reflex-Halbwertsbreiten belegten sowohl beim reinem NaCl als auch beim NaCl mit Na_6CdCl_8 -Präzipi-

taten das Auftreten mesoskopischer Effekte, die sich in Form von Linienverbreiterungen manifestierten. In allen Fällen ließen sich die beobachteten Verbreiterungen befriedigend mit einem Microstrain-Modell erklären. Im reinen Kochsalz wurden die vorhandenen internen mechanischen Spannungen während der thermischen Belastung beim Abkühlen reduziert. Im Präzipitate enthaltenden Kochsalz, wo größere Mikrospannungen als im reinen NaCl beobachtet wurden, war dies dagegen nicht der Fall, dort waren die Linienbreiten unabhängig von der Temperatur. Eine mögliche Erklärung der Zunahme der Mikrospannungen im Präzipitate enthaltenden Kochsalz gegenüber dem reinen NaCl wäre, daß in der Cadmium enthaltenden Probe auch außerhalb der Präzipitate Cadmium-Fremdatome in der Kochsalz-Matrix enthalten sind und dort Fehlstellen bilden. Dadurch könnten zusätzliche Spannungen induziert werden. Wegen der systematischen Überlagerung der NaCl-Reflexe mit solchen des Na_6CdCl_8 in der Cadmium enthaltenden Probe, lassen sich aber aus den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten keine sicheren Ergebnisse zu der mesoskopischen Struktur der NaCl-Matrix ableiten.

Die Na_6CdCl_8 -Präzipitate zeigen zwar die größte hier beobachtete Reflexverbreiterung, diese ist aber dennoch sehr gering und läßt sich ebenfalls besser durch ein Microstrain- als durch ein Korngrößenmodell beschreiben. Es kann also nicht von mesoskopischen Präzipitaten gesprochen werden, da diese eine erhebliche räumliche Ausdehnung besitzen, nämlich zumindest etwa $1\ \mu\text{m}$ groß sind. Es handelt sich also um makroskopische Präzipitate. Die geringe Verbreiterung der Na_6CdCl_8 -Reflexe deutet lediglich darauf hin, daß eine im Vergleich zum NaCl etwas schlechtere Kristallinität vorliegt. Die Verbreiterung ist zu gering, um einen deutlichen Hinweis auf das Vorhandensein von „Einklemmeffekten“ zu liefern. Zusammen mit der gefundenen exakten Passung der Gitterparameter von Präzipitaten und Matrix belegen die geringen beobachteten Reflexverbreiterungen, daß die Präzipitate vollkommen kohärent in der Matrix eingebaut sind.

Die größte Unstimmigkeit zwischen realen und Computerexperimenten liegt in der von letzteren vorhergesagten Metastabilität der Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 gegenüber dem Zerfall in kristallines NaCl und CdCl_2 . Denn die Synchrotronmessungen belegen, daß es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, Na_6CdCl_8 -Präzipitate in einer Kochsalz-Matrix durch mehrwöchiges Tempern bei $400\ \text{°C}$ zu synthetisieren. Es wäre zu erwarten, daß eine nur metastabile Phase nach so langer Zeit bei so hoher Temperatur in ihre stabilen Bestandteile zerfallen würde. Allerdings folgt aus den hier durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen kein Hinweis auf die Kinetik der Zerfallsreaktion. Der Befund, daß sich zumindest Na_6CdCl_8 -Präzipitate durch Tempern synthetisieren lassen — verschiedene Autoren berichten, durch Tempern auch reines Na_6CdCl_8 erhalten zu haben (Loon und Ijdo, 1975; Kuske, 1988) — läßt darauf schließen, daß eine hohe Energiebarriere überwunden werden muß, um Na_6CdCl_8 in ein thermodynamisch stabileres mechanisches Gemisch aus NaCl und CdCl_2 umzuwandeln. Bei Präzipitaten kommt sicherlich hinzu, daß die Suzuki-Phase vollkommen kohärent in die Kochsalz-Matrix eingebaut wird, was bei Cadmiumchlorid-Präzipitaten nicht möglich ist, weil das trigonale CdCl_2

keinerlei strukturellen Gemeinsamkeiten mit dem Kochsalz besitzt.

Zusammenfassend ist das Ergebnis der röntgenographischen und quantenmechanischen Untersuchungen, daß die Suzuki-Phase Na_6CdCl_8 zwar nur metastabil ist, deren Zerfall aber kinetisch gehemmt ist. Der Gitterparameter der Suzuki-Phase ist exakt doppelt so groß wie der des NaCl, und die Suzuki-Präzipitate werden vollkommen kohärent in die NaCl-Matrix eingebaut. Die Präzipitate weisen praktisch keine mesoskopischen Effekte auf; weder sind die Präzipitate besonders klein noch enthalten sie bemerkenswerte Mikrospannungen. Insbesondere kommt es nicht zu einer Stabilisierung der Präzipitate durch die umgebende Matrix.

5 Bleihexakupferoctaoxid

5.1 Motivation

Basierend auf Untersuchungen des Minerals Murdochit wurde in der Literatur vorgeschlagen, daß Bleihexakupferoctaoxid, Cu_6PbO_8 , isotyp mit dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Na_6CdCl_8 sei. Genauere Untersuchungen zeigten aber, daß Murdochit wesentliche Anteile von Halogen-Ionen enthält und tatsächlich eine andere Struktur als die Suzuki-Phasen besitzt. Darum sollte im Rahmen dieser Dissertation mit quantenmechanischen Rechnungen geklärt werden, ob reines, halogenfreies Cu_6PbO_8 in der Struktur des Murdochits oder der des Na_6CdCl_8 kristallisiert. Letzteres wäre eine Voraussetzung für die Existenz oxidischer Suzuki-Präzipitate, analog zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Na_6CdCl_8 -Ausscheidungen.

5.2 Einleitung

Eine Kristallstruktur für das Cu_6PbO_8 wurde zuerst von Christ und Clark publiziert (Christ, Clark und Fahey, 1953; Christ und Clark, 1954, 1955). Diese Autoren untersuchten Proben des damals neu entdeckten seltenen Minerals Murdochit (Fahey, 1955), dem sie die chemische Zusammensetzung Cu_6PbO_8 zuschrieben. Sie schlugen für dieses neue Mineral die im vorherigen Kapitel beschriebene Struktur der Suzuki-Phasen vor. Im Vergleich zum Na_6CdCl_8 sollte also das einwertige Natrium durch zweiwertiges Kupfer, das zweiwertige Cadmium durch vierwertiges Blei und das einwertige Chlor durch zweiwertigen Sauerstoff ersetzt sein (Vergleiche Abschnitt 4.2, siehe insbesondere Abbildung 4.12). Etwa zur selben Zeit bestimmten Kasper und Prener (1954) die Kristallstruktur des Mg_6MnO_8 , das isotyp mit dem Na_6CdCl_8 ist, und prägten die heute noch gebräuchlichen Begriffe „ Cu_6PbO_8 “- bzw. „Murdochit-Struktur“ für oxidische Suzuki-Phasen (Taguchi et al., 1995).

Eine spätere, genauere Untersuchung des Minerals Murdochit zeigte aber, daß die Strukturbestimmung von Christ und Clark (1955) falsch ist (Dubler et al., 1983). Es zeigte sich, daß Murdochit erhebliche Mengen von Chlor- und Brom-Ionen enthält und die tatsächliche Summenformel nicht wie ursprünglich angenommen Cu_6PbO_8 , sondern tatsächlich $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl,Br})_{2x}$ ist. Die höchsten gemessenen Halogen-Konzentrationen lagen dabei bei $x = 0.5$. Die von Dubler et al. (1983) bestimmte Struktur (siehe Abbil-

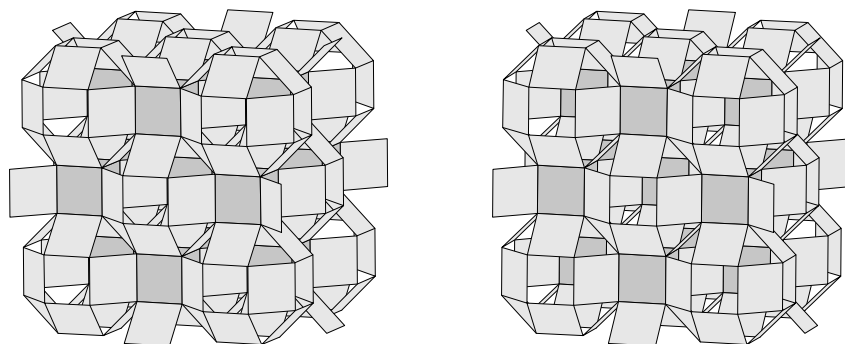


Abbildung 5.1: Stereobild der Struktur des Murdochits nach Dubler et al. (1983). Die isolierten PbO_8 -Würfel sind in dunkelgrau dargestellt. Sie sind auf einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet. Planare CuO_4 -Gruppen, die in hellgrau gezeichnet sind, verbinden die PbO_8 -Würfel, wobei Hohlräume entstehen. Die nicht eingezeichneten Halogen-Ionen besetzen einen Teil dieser Hohlräume.

Abbildung 5.1) unterscheidet sich von der von Christ und Clark (1955) vorgeschlagenen im wesentlichen durch die Sauerstoff-Positionen. Die Raumgruppe ist wie bei den Suzuki-Phasen $F_m^4 \bar{3} \frac{2}{m}$, und auch die Metrik und die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, sowie die Wyckoff-Positionen der Blei- ($4a$, $0,0,0$) und Kupfer-Ionen ($24d$, $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) sind gleich. Anders als in der von Christ und Clark (1955) vorgeschlagenen Struktur befinden sich aber die Sauerstoffatome nicht auf den Wyckoff-Positionen $8c$ und $24e$, sondern auf der Position $32f$ (x, x, x), mit x gleich $0.1429(2)$. Die zusätzlich vorhandenen Halogene befinden sich schließlich auf der nur teilweise besetzten Position $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), also am selben Ort wie die Leerstellen in der Na_6CdCl_8 -Struktur. Während die Suzuki-Struktur aus PbO_6 - und CuO_6 -Oktaedern aufgebaut ist, liegen somit in der Murdochit-Struktur PbO_8 -Würfel vor, die auf einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet und durch planare CuO_4 -Einheiten verbunden sind. Zusammen mit den Halogen-Ionen können die CuO_4 -Quadrate auch als elongierte $\text{CuO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_2$ -Oktaeder aufgefaßt werden. Wie Abbildung 5.1 zeigt, entstehen bei der Verknüpfung der PbO_8 -Würfel durch die CuO_4 -Gruppen Hohlräume. Diese sind partiell mit den Halogen-Ionen gefüllt.

Die Ausführungen des letzten Absatzes machen deutlich, daß die Begriffe „ Cu_6PbO_8 “ bzw. „Murdochit-Struktur“ zur Bezeichnung oxidischer Suzuki-Phasen unglücklich und fehlleitend gewählt sind. Murdochit besitzt eine andere Struktur als die Suzuki-Phasen, und ob reines Cu_6PbO_8 in der Suzuki-Struktur oder in der Murdochit-Struktur kristallisiert, kann auf Grundlage der bislang in der Literatur beschriebenen Untersuchungen nicht entschieden werden. Damit bleibt auch offen, ob es im System CuO-PbO_2 mesoskopische Strukturen analog zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Na_6CdCl_8 -

Präzipitaten geben kann. Dazu müßte reines Cu_6PbO_8 eine Suzuki-Struktur besitzen.

Die Klärung dieser Fragen mit konventionellen kristallographischen Methoden ist schwierig, weil es bislang nicht gelungen ist, halogenfreies Cu_6PbO_8 zu synthetisieren. Dubler et al. (1983) konnten die Ergebnisse von Winchell und Wenden (1969), die berichten, reines Cu_6PbO_8 als Nebenprodukt bei der Synthese von Diaboleit, $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$, erhalten zu haben, nicht reproduzieren. In dieser Arbeit sollte daher mit quantenmechanischen Methoden zunächst geklärt werden, ob reines, halogenfreies Cu_6PbO_8 in der von Christ und Clark (1955) ursprünglich vorgeschlagenen Suzuki-Struktur oder in der von Dubler et al. (1983) bestimmten Struktur des Murdochits kristallisiert. Dabei sollte auch geklärt werden, inwieweit die Halogen-Ionen zur Stabilisierung der Murdochit-Struktur notwendig sind. Eine weitere interessante Fragestellung, die hier mit Computerexperimenten untersucht werden sollte, ergibt sich aus der möglichen Existenz zweier unterschiedlicher Cu_6PbO_8 -Polymorphe. Eine Phasenumwandlung von der Suzuki- in die Murdochit-Struktur wäre rekonstruktiv, daher könnte eine hypothetische Hochdruck-Hochtemperatur-Phase auch bei Raumbedingungen metastabil existieren. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß Christ und Clark (1955) und Dubler et al. (1983) unterschiedliche Polymorphe untersuchten. Schließlich sollten mit den quantenmechanischen Rechnungen bislang unbekannt physikalische Eigenschaften des Cu_6PbO_8 vorausgesagt werden. Teile der hier beschriebenen Untersuchungen wurden bereits in Winkler et al. (2000b) veröffentlicht.

5.3 Quantenmechanische Rechnungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Cu_6PbO_8 -Computerexperimente basieren auf der Dichte-Funktional-Theorie und wurden wie die im Kapitel 3 beschriebenen NH_4Cl -Rechnungen mit akademischen und kommerziellen Versionen des Programms Castep durchgeführt (Teter et al., 1989; Payne et al., 1992; Molecular Simulations Inc., 1998, siehe auch Abschnitte 2.1 und 3.3). Zur Beschreibung des Austausch-Korrelations-Funktional wurde eine generalisierte Gradienten-Approximation in der Formulierung von Perdew et al. (1992) verwendet (GGA-PW91). Sowohl die Ladungsdichte als auch die Wellenfunktionen werden in dem verwendeten Programm Castep in ebenen Wellen entwickelt. Daher müssen Pseudopotentiale, die die Abschirmung der Coulomb-Potentiale der Atomkerne durch die kernnahen Elektronen simulieren, verwendet werden. Bei den hier beschriebenen Rechnungen kamen sogenannte „ultraweiche“ Pseudopotentiale zum Einsatz (Vanderbilt, 1990; Kresse und Hafner, 1994). Dadurch war es möglich, mit einer cut-off-Energie (siehe Abschnitt 2.1) von nur 380 eV sehr gute Resultate zu erzielen. Der einzige weitere Parameter, der vom Programm-Benutzer gewählt werden muß, ist die Anzahl der k -Punkte im irreduziblen Keil der Brillouin-Zone; für diese Rechnungen wurden zehn verwendet, die nach dem Monkhorst-Pack-Schema verteilt wurden (Monkhorst und Pack, 1976).

Tabelle 5.1: Vergleich der experimentellen Daten von Dubler et al. (1983) mit den hier berechneten Werten. Alle Angaben beziehen sich auf einen Druck von 0 GPa.

	Murdochit			Hochdruck-Polymorph
	Dubler et al.	Diese Arbeit	Differenz [%]	Diese Arbeit
a [Å]	9.224(2)	9.314	+1.0	8.623
V [cm ³ /mol]	118.2	121.7	+3.0	96.5
ρ [g/cm ³]	6.1	5.9	-3.3	7.4
d(Cu-O) [Å]	1.921(1)	1.935	+0.7	2.156
d(Pb-O) [Å]	2.283(1)	2.337	+2.4	2.173

5.3.1 Durchführung

Zunächst wurden zwei Geometrieoptimierungen, bei denen ein Druck von 0 GPa vorgegeben wurde, durchgeführt. Der interne Parameter und die Gitterkonstante wurden dabei solange variiert, bis eine minimale totale Energie erreicht war. Auf diese Weise wurden Rechnungen für Cu₆PbO₈ sowohl in der von Dubler et al. (1983) bestimmten Murdochit-Struktur als auch in der von Christ und Clark (1955) vorgeschlagenen Suzuki-Struktur angestellt. In einem nächsten Schritt wurden danach weitere Optimierungen durchgeführt, wobei aber anstelle eines bestimmten Drucks ein fester Gitterparameter vorgegeben wurde. Nur der interne Parameter wurde dann verändert, um das Energie-Minimum zu finden. Elf Rechnungen wurden unter Verwendung der Murdochit-Struktur und 16 unter Verwendung der Suzuki-Struktur durchgeführt. Bei der Auswertung der Rechenergebnisse stellte sich heraus, daß die erstgenannten elf Rechnungen einen Druckbereich von -3 GPa bis 59 GPa abdeckten. Die anderen 16 Optimierungen entsprachen Drücken zwischen -4 GPa und 73 GPa.

5.3.2 Ergebnisse

Raumdruck

Eine Übersicht der erhaltenen Resultate gibt Tabelle 5.1. Bei 0 GPa konvergierten die Rechnungen für Cu₆PbO₈ mit der von Dubler et al. (1983) bestimmten Murdochit-Struktur bei einem Gitterparameter von 9.314 Å. Daraus ergibt sich ein Elementarzellen-Volumen von 121.7 cm³/mol und eine Dichte von 5.9 g/cm³. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten für das Mineral Murdochit (siehe Tabelle 5.1). Dubler et al. (1983) fanden die mit den rechnerisch ermittelten Daten fast exakt übereinstimmenden Werte 9.224(2) Å, 118.2 cm³/mol und 6.1 g/cm³. Für den einzigen internen Freiheitsgrad der Murdochit-Struktur, die fraktionelle Koordinate des Sauerstoffs, ergaben die Rechnungen den Wert 0.145. Dieser ist gleichbedeutend mit einer

Länge von 2.337 Å für die Pb–O-Bindung und einer von 1.935 Å für die Bindung zwischen Kupfer und Sauerstoff. Wieder ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Dubler et al. (1983) für Murdochit bestimmten Daten. Aus der Arbeit dieser Autoren gehen die Vergleichswerte 0.1429(2) für den internen Parameter, 2.283(1) Å für die Pb–O- und 1.921(1) Å für die Cu–O-Bindung hervor.

Die Ergebnisse der 0 GPa Rechnungen für Cu_6PbO_8 unter Verwendung der von Christ und Clark (1955) vorgeschlagenen Suzuki-Struktur weichen im Gegensatz zu den im vorigen Absatz beschriebenen Resultaten stark sowohl von den experimentellen Befunden von Dubler et al. (1983) als auch von denen von Christ und Clark (1955) ab. Während Christ und Clark (1955) eine Gitterkonstante von 9.210(2) Å angeben, die weitgehend mit der von Dubler et al. (1983) gefundenen Konstanten von 9.224(2) Å übereinstimmt, liefern die Rechnungen den deutlich kleineren Wert 8.623 Å. Aus diesem ergibt sich ein Elementarzellen-Volumen von 96.5 cm³/mol und eine Dichte von 7.4 g/cm³. Diese Zahlenwerte lassen sich weder mit den Resultaten von Christ und Clark (1955) noch mit denen von Dubler et al. (1983) in Einklang bringen, wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist. Für den internen Parameter der Suzuki-Struktur ergaben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen den Wert 0.252, welcher nur sehr wenig von $\frac{1}{4}$ abweicht. Dementsprechend sind die Bindungen zwischen dem Kupfer und den beiden benachbarten, kristallographisch verschiedenen Sauerstoff-Atomen im Rahmen der Rechengenauigkeit gleich. Beide Bindungen haben die Länge 2.156 Å. Die Pb–O-Bindung ist mit 2.173 Å nur unwesentlich länger.

Die hier verwendeten quantenmechanischen Methoden besitzen für Bindungsenergien eine Genauigkeit in der Größenordnung von wenigen kJ/mol (Kong et al., 1990; Ortiz, 1992; Perdew et al., 1992). Ein Vergleich der für die beiden Polymorphe berechneten totalen Energien zeigt, daß bei 0 GPa Cu_6PbO_8 mit der von Dubler et al. (1983) für das Mineral Murdochit bestimmten Struktur um 433 kJ/mol stabiler ist als Cu_6PbO_8 mit der von Christ und Clark (1955) vorgeschlagenen Suzuki-Struktur. Der Fehler dieser Energiedifferenz ist sicher kleiner als 1 %. Daher ergeben die hier beschriebenen Computerexperimente mit großer Sicherheit, daß halogenfreies Cu_6PbO_8 dieselbe Struktur wie das halogenhaltige Mineral Murdochit, $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl},\text{Br})_{2x}$, und nicht die von Christ und Clark (1955) vorgeschlagene Suzuki-Struktur besitzt.

Druckabhängigkeit und Phasentransformation

Die aus den Computerexperimenten mit unterschiedlichen Gitterparametern abgeleiteten Resultate sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Für zehn fest vorgegebene Gitterkonstanten wurde der interne Parameter des Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur optimiert. Mit Hilfe dieser Rechnungen ließ sich die den jeweiligen Konstanten entsprechende totale Energie ermitteln. In Abbildung 5.2 sind die erhaltenen Energie-Volumenwertepaare graphisch dargestellt. An diese Daten wurde eine Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritten Grades angepaßt (Birch, 1978, siehe auch Abschnitt 4.3.2):

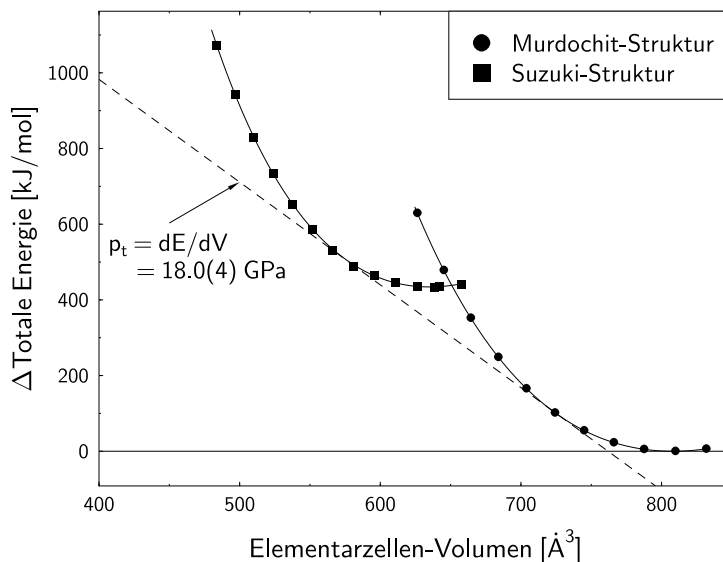


Abbildung 5.2: Die berechnete Abhängigkeit der totalen Energie des Cu_6PbO_8 vom Elementarzellenvolumen. Alle Werte sind relativ zur rechnerisch ermittelten Energie des halogenfreien Murdochits bei 0 GPa aufgetragen, die mit der durchgezogenen waagerechten Linie gekennzeichnet ist. Die Kreise markieren die Daten, die mit der von Dubler et al. (1983) bestimmten Struktur erhalten wurden. Die Quadrate zeigen die unter Verwendung des Strukturvorschlags von Christ und Clark (1955) berechneten Energien. Die durchgezogenen Linien sind an die Daten angepaßte Birch-Murnaham-Zustandsgleichungen dritten Grades. Die gestrichelte Linie ist eine graphisch konstruierte gemeinsame Tangente an die beiden Datensätze, aus der sich ein Phasentransformationsdruck von 18.0(4) GPa ergibt.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Anpassungen von Gleichung 5.2 an die mit unterschiedlichen Gitterkonstanten berechneten totalen Energien der beiden unterschiedlichen Cu_6PbO_8 -Polymorphe.

	E_0 [kJ/mol]	V_0 [\AA^3]	V_0 [cm^3/mol]	B_0 [GPa]	B'
Murdochit-Struktur	-1282466.5(8)	808.0(8)	121.6(2)	126.5(3)	4.67(2)
Suzuki-Struktur	-1282034.1(7)	634.9(9)	95.6(1)	145(5)	4.4(2)

$$E(V) = E_0 + c_2 \frac{9}{4} V_0 B_0 \left\{ \left(\frac{B'}{4} - 1 \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^2 + 3 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 3 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\}. \quad (5.1)$$

Mit dieser Funktion konnten die berechneten Datenpunkte sehr gut beschrieben werden. Aus der Anpassung ergab sich ein Kompressionsmodul $B_0 = 126.5(3)$ GPa und für B' der Wert $4.67(2)$, sowie ein Elementarzellen-Volumen V_0 von $808.0(8)$ Å³ bzw. $121.6(2)$ cm³/mol und eine totale Energie E_0 von $-1282466.5(8)$ kJ/mol. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Geometrieoptimierungen bei 0 GPa und den experimentellen Ergebnissen von Dubler et al. (1983). Mit Hilfe der angepaßten Parameter konnte in einem nächsten Schritt mittels der Funktion

$$p(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (5.2)$$

jedem der vorgegebenen Gitterparameter der entsprechende Druck zugeordnet werden. Dabei zeigte sich, daß die gewählten Gitterparameter einen Druckbereich von -3 GPa bis 59 GPa abdeckten. Negative Drücke ergeben sich für Elementarzellen, die größer als das Gleichgewichtsvolumen sind, und entsprechen isotropen Dehnungen.

Analog zu den eben beschriebenen Computerexperimenten wurden Rechnungen mit 16 unterschiedlichen Gitterparametern für Cu₆PbO₈ mit einer Suzuki-Struktur ausgewertet (siehe Abbildung 5.2 und Tabelle 5.2). Dabei ergaben sich die Kompressibilitäts-Daten $B_0 = 145(5)$ GPa und $B' = 4.4(2)$. Für das Elementarzellen-Volumen wurde der Wert $634.9(9)$ Å³ bzw. $95.6(1)$ cm³/mol, für die totale Energie der Wert $-1282034.1(7)$ kJ/mol bestimmt, wieder in sehr guter Übereinstimmung mit den Geometrieoptimierungen bei 0 GPa. Aus den angepaßten Parametern konnte mit Hilfe von Gleichung 5.2 abgeleitet werden, daß die für die Suzuki-Struktur verwendeten Gitterparameter den Druckbereich von -4 GPa bis 73 GPa abdeckten.

Wie auch aus den Geometrieoptimierungen bei 0 GPa ergab sich aus den hier beschriebenen Optimierungen mit unterschiedlichen Gitterparametern eine Energiedifferenz von $433(1)$ kJ/mol zwischen den beiden Cu₆PbO₈-Polymorphen. Dabei ist die Modifikation mit Murdochit-Struktur wieder die thermodynamisch stabilere.

Aus den beiden eben beschriebenen $E(V)$ -Kurven läßt sich auch der Transformationsdruck p_t einer hypothetischen Phasenumwandlung des Cu₆PbO₈ von der Murdochit- in die Suzuki-Struktur ableiten. Dies geschieht mit Hilfe einer sogenannten Gibbs-Konstruktion, bei der aus der Steigung einer gemeinsamen Tangente an die beiden $E(V)$ -Kurven der Umwandlungsdruck bestimmt wird. Diese Konstruktion soll im folgenden begründet werden. Die Gibbssche Freie Enthalpie G ist definiert als

$$G = H - TS = E + pV - TS, \quad (5.3)$$

wobei aus Gründen der Konsistenz neben den üblichen thermodynamischen Bezeichnungen für die innere Energie statt des gebräuchlichen Symbols U die Bezeichnung E gewählt wurde. Da bei den hier durchgeführten Rechnungen die Bewegungen der Atomkerne vernachlässigt wurden, beziehen sich die erhaltenen Resultate auf eine Temperatur von 0 K. Dadurch reduziert sich Gleichung 5.3 zu:

$$G = H = E + pV. \quad (5.4)$$

Dies läßt sich in einem $E(V)$ -Diagramm graphisch so interpretieren, daß bei 0 K alle Punkte, die auf einer gemeinsamen Geraden $E = H - pV$ liegen, dieselbe Enthalpie und damit bei $T = 0$ K auch dieselbe Freie Enthalpie besitzen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich zu einem gegebenen Druck das Volumen einer Phase so ein, daß die Freie Enthalpie minimal wird. Es gilt also

$$G = \min \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V} + p \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.5)$$

und somit

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -p. \quad (5.6)$$

Die Ableitung der $E(V)$ -Kurve einer Phase an der Stelle V liefert also den zu V gehörigen Gleichgewichtsdruck p . Bezeichnet man mit E^1 und E^2 die $E(V)$ -Kurven der beiden unterschiedlichen Cu_6PbO_8 -Polymorphe und mit (E_1, V_1) bzw. (E_2, V_2) die Punkte auf diesen Kurven, die jeweils dem Umwandlungsdruck p_t entsprechen, gilt also im besonderen

$$-p_t = \left. \frac{\partial E^1}{\partial V} \right|_{V_1} = \left. \frac{\partial E^2}{\partial V} \right|_{V_2}. \quad (5.7)$$

Beide Tangenten an die zwei unterschiedlichen $E(V)$ -Kurven haben also an den Stellen, die dem Umwandlungsdruck p_t entsprechen, dieselbe Steigung, nämlich $-p_t$.

Beim Transformationsdruck befinden sich die beiden Modifikationen des Cu_6PbO_8 im thermodynamischen Gleichgewicht. Also sind bei diesem Druck ihre chemischen Potentiale gleich. Letztere sind für reine Phasen identisch mit der auf ein Mol bezogenen Freien Enthalpie, also gilt

$$G_1 = G_2 \quad (5.8)$$

und folglich

$$E_1 + p_t V_1 = E_2 + p_t V_2. \quad (5.9)$$

Dabei dienen die Subskripte wieder zur Bezeichnung der jeweiligen Phase. Durch Umstellung von Gleichung 5.9 ergibt sich:

$$-p_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}. \quad (5.10)$$

Die Steigung der durch die Gleichgewichts-Punkte (E_1, V_1) und (E_2, V_2) verlaufenden Geraden ist also auch gleich dem negativen Transformationsdruck. Daraus folgt nun, daß die Tangente an die $E^1(V)$ -Kurve an der Stelle (E_1, V_1) mit der durch die Punkte (E_1, V_1) und (E_2, V_2) definierten Geraden einen Punkt, nämlich (E_1, V_1) , und die Steigung $-p_t$ gemeinsam hat. Das bedeutet aber, daß die Tangente mit dieser Geraden identisch ist. Ein ähnliches Argument gilt auch für die Tangente an die $E^2(V)$ -Kurve. Also sind die Tangenten auch miteinander identisch. Graphisch bedeutet dies, daß die Punkte (E_1, V_1) und (E_2, V_2) eine gemeinsame Tangente an beide $E(V)$ -Kurven definieren, die den negativen Transformationsdruck als Steigung besitzt.

Es gilt auch umgekehrt, daß in einem $E(V)$ -Diagramm bei 0 K eine gemeinsame Tangente stets zwei Gleichgewichts-Punkte verbindet. Denn die verbundenen Punkte besitzen bei dem durch die Steigung der gemeinsamen Tangente gegebenen Druck dieselbe Enthalpie, da sie ja auf einer Geraden liegen. Bei 0 K sind aber Enthalpie und Freie Enthalpie identisch, somit befinden sich die beiden Phasen an diesen Punkten bei dem durch die Steigung gegebenen Druck im thermodynamischen Gleichgewicht.

Wie aus Abbildung 5.2 zu ersehen ist, lieferte eine graphisch bestimmte gemeinsame Tangente an die für die beiden Cu_6PbO_8 -Polymorphe berechneten $E(V)$ -Kurven einen Umwandlungsdruck von 18.0(4) GPa. Weiter läßt sich der Abbildung ein Reaktionsvolumen ΔV von $-150(10) \text{ \AA}^3$ bzw. $-23(2) \text{ cm}^3/\text{mol}$ sowie eine Reaktionsenergie ΔE von $+407(27) \text{ kJ/mol}$ entnehmen. Die Fehlerangaben beruhen hierbei auf graphischen Schätzungen. Diese Zahlenwerte sind in sich konsistent, da sich aus ihnen eine Reaktionsenthalpie

$$\Delta H = \Delta E + p_t \Delta V \quad (5.11)$$

von $-7(60) \text{ kJ/mol}$ ergibt. Im Rahmen des Fehlers ist die Reaktionsenthalpie also erwartungsgemäß gleich null. Aus der Änderung des Volumens bei der Phasentransformation ergibt sich gemäß

$$\Delta \rho = -M \frac{\Delta V}{V_1 V_2} \quad (5.12)$$

eine Änderung der Dichte von $+1.7(1) \text{ g/cm}^3$.

Anstelle einer Gibbsschen Konstruktion kann der Umwandlungsdruck auch aus dem Schnittpunkt zweier $H(p)$ -Kurven bestimmt werden (siehe Abbildung 5.3). Jedem berechneten (E, V) -Wertepaar kann mit Hilfe von Gleichung 5.2 der zugehörige Druck zugewiesen werden, so daß zunächst (E, p) -Paare und schließlich durch Addition des pV -Terms (H, p) -Paare erhalten werden können. Diese sind in der Abbildung 5.3 aufgetragen. Der Schnittpunkt der sich ergebenden Linien entspricht dem Umwandlungsdruck, da hier die Enthalpien und wegen $T = 0 \text{ K}$ auch die Freien Enthalpien gleich sind. An dieser Stelle befinden sich die beiden Phasen also im thermodynamischen Gleichgewicht. Aus Abbildung 5.3 ergibt sich ein Zahlenwert von 17.8(2) GPa für p_t , in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Gibbsschen Konstruktion.

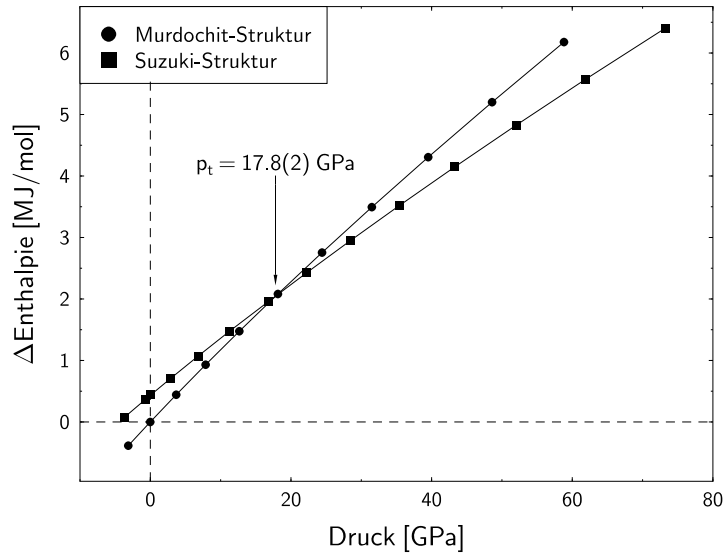


Abbildung 5.3: Die berechneten Enthalpien der beiden Cu_6PbO_8 -Polymorphe, bezogen auf die Enthalpie des halogenfreien Murdochits bei 0 GPa. Die durch die Datenpunkte verlaufenden Linien dienen lediglich der besseren Übersicht. Der Schnittpunkt der Linien wurde graphisch ermittelt.

Aus den durchgeführten Rechnungen gehen auch die in Abbildung 5.4 gezeigte Abhängigkeiten der internen Parameter x_{Mur} und x_{Suz} der beiden Strukturmodelle vom jeweiligen Gitterparameter a_{Mur} bzw. a_{Suz} hervor. In beiden Fällen ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen diesen beiden Größen. Im Fall des Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur erhält man

$$x_{\text{Mur}} = 0.1548(1) - 0.0011(1)a_{\text{Mur}}, \quad (5.13)$$

im Fall der Suzuki-Struktur hingegen

$$x_{\text{Suz}} = 0.4336(16) - 0.0211(2)a_{\text{Suz}}. \quad (5.14)$$

In der Suzuki-Struktur ist der Abstand zwischen den Kupfer-Atomen und den benachbarten Sauerstoffen auf Wyckoff-Position $8c$ gleich einem Viertel des Gitterparameters,

$$d(\text{Cu}-\text{O}_{8c}) = 0.25a_{\text{Suz}}, \quad (5.15)$$

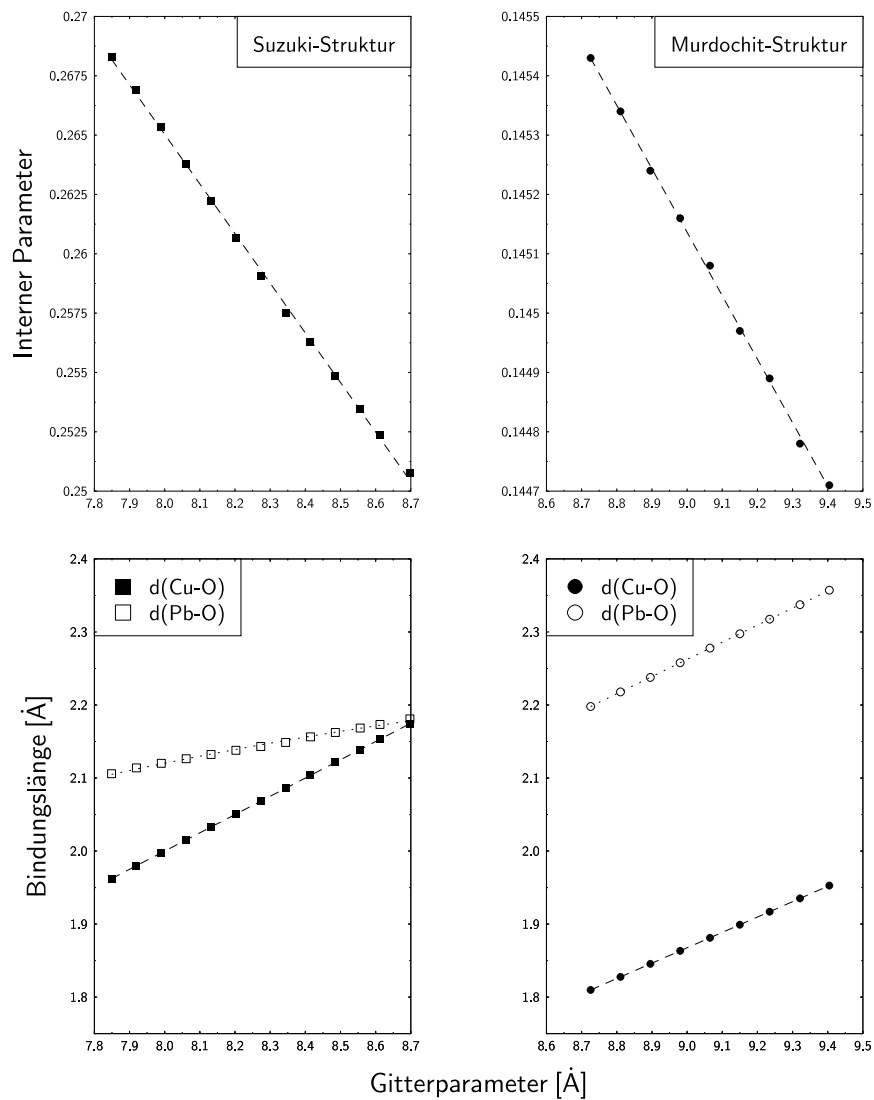


Abbildung 5.4: Die berechnete Abhängigkeit der internen Parameter (obere Graphiken) des Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur (rechts, Kreise) und des Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur (links, Quadrate). In den unteren beiden Graphiken sind die sich aus den internen Parametern ergebenden Pb–O- (gefüllte Symbole) und Cu–O-Bindungslängen (offene Symbole) dargestellt, rechts für Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur, links für Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur. Die Linien in den oberen Graphiken sind an die Daten angepaßte Geraden. Die Linien in den unteren Graphiken wurden gemäß den Formeln 5.15 bis 5.19 berechnet.

und somit linear von diesem abhängig. Auch die Länge der Bindung zwischen dem Kupfer und dem Sauerstoff auf Wyckoff-Position $24e$, die exakt gleich

$$d(\text{Cu-O}_{24e}) = a_{Suz} \sqrt{(0.25 - x_{Suz})^2 + 0.25^2} \quad (5.16)$$

ist, zeigt in sehr guter Näherung dieselbe Abhängigkeit, da $x_{Suz} \approx 0.25$ und damit in sehr guter Näherung $(0.25 - x_{Suz})^2$ gleich null ist. Der Pb–O-Abstand ist gleich $x_{Suz} a_{Suz}$,

$$d(\text{Pb-O}) = x_{Suz} a_{Suz}, \quad (5.17)$$

und damit wegen Gleichung 5.14 genau genommen quadratisch von a_{Suz} abhängig. Da aber im untersuchten Gitterparameter-Bereich der interne Parameter des Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur nur wenig variiert, ist auch der Pb–O-Abstand praktisch linear vom Gitterparameter abhängig, wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist.

Im Cu_6PbO_8 mit Murdochit Struktur ist der Cu–O-Abstand gegeben durch

$$d(\text{Cu-O}) = a_{Mur} \sqrt{3x_{Mur}^2 - x_{Mur} + 0.125}. \quad (5.18)$$

Der Pb–O-Abstand ist wieder quadratisch vom Gitterparameter abhängig, da er gleich $x_{Mur} a_{Mur} \sqrt{3}$ ist:

$$d(\text{Pb-O}) = x_{Mur} a_{Mur} \sqrt{3}. \quad (5.19)$$

Praktisch ergibt sich aber in beiden Fällen auch hier ein linearer Zusammenhang, da auch x_{Mur} im untersuchten Bereich nur sehr wenig variiert (siehe Abbildung 5.4).

Aus Abbildung 5.4 ist weiter zu entnehmen, daß das Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur über den gesamten untersuchten Gitterparameter- bzw. Druckbereich deutlich unterschiedliche Cu–O- und Pb–O-Bindungen besitzt. Dabei ist der Unterschied der Bindungslängen praktisch unabhängig von der Gitterkonstanten und damit auch vom Druck. Beide Bindungen weisen in etwa dieselbe Druckabhängigkeit auf. Im Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur wird dagegen ein deutlich anderes Verhalten beobachtet. Bei großen Gitterparametern, also solchen, denen die niedrigen Drücke um 0 GPa entsprechen, sind die Cu–O- und Pb–O-Bindungen in etwa gleich lang. Da aber die Pb–O-Bindung deutlich weniger druckabhängig ist als die Cu–O-Bindung, wächst der Längenunterschied zwischen den beiden Bindungen mit zunehmendem Druck stetig an. Durch Vergleich der Bindungen in den beiden unterschiedlichen Modifikationen ist zu erkennen, daß die Pb–O-Bindung im Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur deutlich länger als im Suzuki-Polymorph ist. Die Cu–O-Bindung ist dagegen in der Modifikation mit Suzuki-Struktur deutlich kürzer als in der anderen.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen belegen eindeutig, daß Cu_6PbO_8 mit der von Dubler et al. (1983) bestimmten Struktur des Murdochits

eine thermodynamisch stabile Phase ist. Eine partielle Füllung der in dieser Struktur enthaltenen Hohlräume mit Halogen-Ionen ist zur Stabilisierung nicht notwendig. Reines, halogenfreies Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur ist erheblich stabiler als Cu_6PbO_8 mit der von Christ und Clark (1955) für diese Substanz vorgeschlagenen Suzuki-Struktur.

Der für halogenfreien Murdochit berechnete Gitterparameter sowie dessen Dichte und Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Dubler et al. (1983). Dies bedeutet, daß der Befüllungsgrad der Hohlräume nur einen geringen Effekt auf die strukturellen Parameter des Murdochits hat. Dagegen ist die unter Verwendung der Suzuki-Struktur erhaltene Gitterkonstante erheblich kleiner als die von Dubler et al. (1983) für natürlichen Murdochit bestimmte. Auch der von Christ und Clark (1955) angegebene Gitterparameter stimmt nicht mit dem für Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur berechneten Wert überein, sondern kommt dem von Dubler et al. (1983) publizierten sehr nahe.

Die in dieser Arbeit für halogenfreien Murdochit bei Raumdruck mit quantenmechanischen Methoden ermittelten Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit der kristallchemischen Erfahrung. Mit den effektiven Ionenradien nach Shannon (1976) ergibt sich für eine Cu–O-Bindung in planarer Koordination eine Länge von 1.96 Å. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert weicht mit 1.935 Å nur wenig von dieser Voraussage ab. Ähnlich verhält es sich mit der berechneten Länge der Pb–O-Bindung. Hier ergibt sich aus den Ionenradien von Shannon (1976) für eine hexaedrische Koordination eine Bindungslänge von 2.36 Å, während die Rechnungen den fast gleichen Wert 2.337 Å liefern. Sogar die für das hypothetische Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur berechneten Bindungslängen sind im Einklang mit den von Shannon (1976) angegebenen Ionenradien. Für eine oktaedrische Koordination findet sich in den Tabellen eine Cu–O-Bindungslänge von 2.19 Å. Für die entsprechende Pb–O-Bindung wird der Wert 2.175 Å erhalten. Aus den beschriebenen Computereperimenten gingen die den Tabellenwerten sehr ähnlichen Längen 2.156 Å für die Cu–O-Bindung und 2.173 Å für die Pb–O-Bindung hervor. Aus der kristallchemischen Erfahrung in Form der sich aus den Shannonschen Ionenradien ergebenden Bindungslängen heraus wäre also zu erwarten, daß Cu_6PbO_8 mit einer Suzuki-Struktur wesentlich dichter als Cu_6PbO_8 mit einer Murdochit-Struktur ist. Die in dieser Dissertation durchgeführten quantenmechanischen Computereperimente bestätigen diese kristallchemischen Erwartungen mit einer verblüffenden Genauigkeit.

Es ist kristallchemisch interessant, daß in dem hypothetischen Cu_6PbO_8 mit Suzuki-Struktur bereits bei 0 GPa der Sauerstoff auf Wyckoff-Position 24e leicht in die benachbarte Leerstelle hineingedrückt wird. Eigentlich wäre zu erwarten, daß es um die Leerstelle herum zu einer Auflockerung des Kristallgitters kommt, wie dies z.B. beim Na_6CdCl_8 der Fall ist (Chall et al., 2000, siehe auch Abschnitt 4.2). Offensichtlich ist der Ionenradius des Bleis so groß, daß es den Sauerstoff bereits bei Raumdruck in die Leerstelle hineinschiebt.

Die für die beiden Cu_6PbO_8 -Polymorphe berechneten Kompressibilitäten sind in der für Oxide mit kleinen Kationen typischen Größenordnung. Cuprit, Cu_2O , beispielsweise

besitzt mit einem Kompressionsmodul von B gleich 131 GPa fast dieselbe Kompressibilität, wie sie in dieser Arbeit für das Cu_6PbO_8 mit Murdochit-Struktur berechnet wurde (Knittle, 1995). Auch der um 15 % höhere Kompressionsmodul der dichteren Suzuki-Phase gegenüber dem halogenfreien Murdochit ist nicht ungewöhnlich. Kristalle derselben chemischen Zusammensetzung, aber mit unterschiedlichen Koordinationszahlen der enthaltenen Kationen weisen häufig noch wesentlich größeren Differenzen in den Kompressibilitäten auf. So steigt bei der Phasenumwandlung des SiO_2 von der Coesit in die Stishovit-Modifikation B um ca. 200 % an (Knittle, 1995).

Den in dieser Dissertation durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen zufolge wird bei ansteigendem Druck die Cu_6PbO_8 -Modifikation mit Suzuki-Struktur thermodynamisch zunehmend stabiler. Schließlich sagen die Computerexperimente bei einem Druck von etwa 18 GPa eine Phasentransformation des Cu_6PbO_8 von der Murdochit in die Suzuki-Struktur voraus. Dabei sind die aus den Rechnungen folgenden Unstetigkeiten des Elementarzellenvolumens und dadurch auch der Dichte nicht ungewöhnlich für Hochdruck-Transformationen, bei denen es zu einer Änderung der Koordinationszahlen kommt. Im Fall der bereits erwähnten Stishovit-Coesit-Umwandlung des SiO_2 bei ca. 8 GPa beträgt die Verkleinerung des Volumens beispielsweise mehr als 30 %. Die Dichte steigt bei dieser Phasentransformation sogar um über 40 % an (Hemley et al., 1994). Ein weiteres Beispiel ist die Phasenumwandlung des Zinkoxids von der Kochsalz in die Wurtzit-Struktur bei 8.6 GPa. Auch bei dieser Phasentransformation kommt es zu starken Sprüngen in Volumen und Dichte. Das Volumen des ZnO sinkt am Umwandlungspunkt um 20 %, so daß die Dichte um 25 % ansteigt (Jaffe und Hess, 1993). Die hier für das Cu_6PbO_8 vorausgesagten Änderungen des Volumens von -21 % und der Dichte von $+25$ % sind also vergleichsweise moderat.

Da die in dieser Arbeit für Cu_6PbO_8 vorhergesagte Phasentransformation rekonstruktiv ist, besteht zumindest die Möglichkeit, daß die untersuchte Verbindung mit der von Christ und Clark (1955) vorgeschlagenen Suzuki-Struktur metastabil bei Raumdruck existieren könnte. Die oben beschriebenen Ergebnisse schließen aber aus, daß Christ und Clark (1955) eine natürliche Probe der Hochdruckmodifikation des Cu_6PbO_8 untersuchten. Denn wie bereits erwähnt geben diese Autoren einen sehr ähnlichen Gitterparameter wie Dubler et al. (1983) an. Der im Rahmen dieser Dissertation bestimmte Raumdruck-Gitterparameter der Hochdruckphase des hier behandelten Bleikupferoxids ist aber deutlich kleiner als die von Christ und Clark (1955) experimentell ermittelte Gitterkonstante. Auch die von Fahey (1955) pyknometrisch bestimmte Dichte der von Christ und Clark (1955) untersuchten Proben entspricht der Dichte des Murdochits und ist für die suzukiartige Hochdruck-Modifikation erheblich zu niedrig. Dubler et al. (1983) und Christ und Clark (1955) untersuchten also beide den gleichen natürlichen Murdochit, wenn auch von unterschiedlichen Lokalitäten. Die von den letztgenannten Autoren verwendeten röntgenographischen Filmmethoden waren lediglich zur Bestimmung der Sauerstoffpositionen in der Nähe der Schweratome Kupfer und Blei nicht sensitiv genug.

Der in der Literatur über oxidische Suzuki-Phasen häufig verwendete Begriff „Mur-

dochit-Struktur“ sollte zukünftig vermieden werden. Abgesehen von der durch die vorgestellten Computerexperimente vorhergesagten Hochdruckphase des Cu_6PbO_8 kristallisiert Murdochit nicht in dieser Struktur, selbst dann nicht, wenn er halogenfrei ist. Alternativ könnte der in dieser Arbeit verwendete, für halogenidische Suzuki-Phasen bereits etablierte Ausdruck „Suzuki-Struktur“ benutzt werden, da Suzuki (1961) die von Christ und Clark (1955) für Cu_6PbO_8 vorgeschlagene Struktur für das im vorherigen Kapitel behandelte Na_6CdCl_8 erstmalig bestimmte. Allerdings haben Kasper und Prener (1954) bereits vor Suzuki (1961) eine korrekte Strukturbestimmung des mit Na_6CdCl_8 isotypen Mg_6MnO_8 veröffentlicht.

Zusammenfassend konnten mit den in diesem Kapitel beschriebenen quantenmechanischen Untersuchungen die in der Einleitung formulierten Fragen folgendermaßen beantwortet werden: Reiner, halogenfreier Murdochit ist thermodynamisch stabil und kristallisiert in derselben Struktur wie halogenhaltiger, natürlich vorkommender Murdochit. Weiter stellte sich heraus, daß Cu_6PbO_8 tatsächlich polymorph ist. Die Modifikation mit Suzuki-Struktur wird aber erst bei sehr hohen Drücken stabil. Daß Christ und Clark (1955) und Dubler et al. (1983) unterschiedliche Modifikationen des Cu_6PbO_8 untersuchten, konnte aber aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse ausgeschlossen werden. Wo zu den berechneten physikalischen Eigenschaften experimentelle Vergleichswerte vorlagen, ergab sich stets eine sehr gute Übereinstimmung. Daher sollten die im Rahmen dieser Dissertation vorhergesagten Eigenschaften, etwa die Kompressibilitäten der beiden Cu_6PbO_8 -Modifikationen, zuverlässig sein. Beim Einbau von kubischen Präzipitaten in eine monokline CuO-Matrix (Asbrink und Waskowska, 1991) könnte es zu erheblichen Spannungen und damit eventuell zu einer Stabilisierung der Suzuki-Modifikation kommen. Trotzdem erscheint das System CuO–PbO₂ aufgrund des hohen Drucks, bei dem die Suzuki-Phase erst stabil wird, für Untersuchungen von mesoskopischen Suzuki-Präzipitaten in einem oxidischen System ungeeignet.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mikro-, meso-, und makroskopische Strukturen in einem chemisch homogenen und einem chemisch heterogenen Modellsystem untersucht. Dazu wurden hauptsächlich quantenmechanische Rechnungen und teilweise röntgenographische Pulverdiffraktionsmessungen herangezogen.

Mit auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhenden quantenmechanischen Rechnungen wurden Domänenwände in Ammoniumchlorid untersucht. Zunächst wurde gezeigt, daß sich NH_4Cl sehr gut mit den verwendeten Methoden beschreiben läßt. Berechnete Gitterparameter, Bindungslängen und Kompressibilitäts-Daten stimmen sehr gut mit experimentellen Beobachtungen überein. Einzig die berechnete Streckschwingungsfrequenz des Ammoniumions weicht leicht von den Literaturdaten ab. Eine genauere Analyse zeigte aber, daß diese Unstimmigkeit nicht auf mesoskopische Strukturen, sondern auf systematische Fehler der aus den 30er-Jahren stammenden Meßwerte zurückzuführen ist. Die durchgeführten Rechnungen belegen weiter, daß die Antiphasen-Domänenwände im Ammoniumchlorid nur geringe strukturelle und energetische Effekte hervorrufen. Die Domänenwanddicke konnte auf etwa 12 \AA abgeschätzt werden, die Domänenwandenergie auf ca. 25 mJ/m^2 . Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigte, daß diese Zahlenwerte typisch für Domänenwände sind. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen belegen also, daß DFT-Rechnungen zur Charakterisierung von Domänenwänden gut geeignet sind. Die erhaltenen Resultate legten darüberhinaus nahe, die Phasenumwandlung des Ammoniumchlorids mit einem Ising-Modell zu beschreiben. Der aus der Domänenwandenergie abgeleitete Wechselwirkungsparameter führte dabei auf eine um einen Faktor Zwei zu hohe Umwandlungstemperatur. In Anbetracht der groben Vereinfachung, die die Verwendung eines Ising-Modells impliziert, ist dieses Ergebnis überraschend präzise.

Als Beispiel für koexistierende Phasen in einem chemisch heterogenen System wurden Na_6CdCl_8 -Präzipitate in einer NaCl -Matrix mit quantenmechanischen und röntgenographischen Methoden untersucht. Beide Ansätze lieferten weitgehend übereinstimmende Ergebnisse. Zunächst wurde mit Hilfe von Computerexperimenten die druckinduzierte Phasenumwandlung des Kochsalzes von der NaCl - in die CsCl -Struktur untersucht. Es zeigte sich, daß die relative Stabilität der beiden Modifikationen mit hoher Genauigkeit ermittelt werden konnte. Die berechneten Eigenschaften des NaCl stimmten größtenteils mit Literaturdaten überein. Lediglich der Kompressionsmodul der Hochdruckmodifikation des Kochsalzes wich vom experimentellen Ergebnis ab. Dieser Unterschied kann-

te jedoch auf einen systematischen Fehler bei der Analyse der experimentellen Daten zurückgeführt werden. Insgesamt ließen die Ergebnisse der NaCl-Rechnungen erwarten, daß die angewandten rechnerischen Methoden zum Studium der mit dem Kochsalz eng verwandten Verbindung Na_6CdCl_8 gut geeignet sind.

Sowohl die quantenmechanischen Rechnungen als auch die röntgenographischen Pulvermessungen ergaben, daß der Gitterparameter des Na_6CdCl_8 exakt doppelt so groß wie der des NaCl ist. Demzufolge können die Präzipitate vollkommen kohärent in die Matrix eingebaut werden, ohne daß es zu „Einklemmeffekten“ kommt. Weiter konnte gezeigt werden, daß die thermische Ausdehnung des Na_6CdCl_8 sich kaum von der des NaCl unterscheidet, wogegen der Kompressionsmodul dieser Verbindung etwa 20 % kleiner als der des NaCl ist. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Computerexperimente lieferten zusammen mit dem röntgenographisch bestimmten Gitterparameter erstmals eine zuverlässige Strukturbestimmung für das Na_6CdCl_8 . Aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen ließ sich außerdem eine räumliche Ausdehnung der Na_6CdCl_8 -Präzipitate von mindestens 1 μm ableiten. Auch konnten geringe Mikrospannungen in den Präzipitaten nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Computerexperimente konnte schließlich gezeigt werden, daß das Na_6CdCl_8 thermodynamisch nur metastabil gegenüber dem Zerfall in kristallines NaCl und CdCl_2 ist. Hinweise auf eine Stabilisierung der Präzipitate durch die umgebende Matrix konnten nicht gefunden werden.

Als dritte Substanz wurde in der vorliegenden Dissertation Cu_6PbO_8 mit Computerexperimenten untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß diese Verbindung in der Struktur des Murdochits und nicht in der des Na_6CdCl_8 kristallisiert. Letztere Struktur wird erst bei Drücken oberhalb von 18 GPa thermodynamisch stabil. Eine partielle Füllung der in der Murdochit-Struktur auftretenden Hohlräume mit Halogen-Ionen ist demnach zur Stabilisierung nicht notwendig. Es ist kristallchemisch bemerkenswert, wie gut alle berechneten Bindungslängen, sogar die der Hochdruckmodifikation, mit den von Shannon (1976) angegebenen Ionenradien kompatibel sind. Alle für hypothetischen, halogenfreien Murdochit berechneten strukturellen Parameter stimmen gut mit experimentellen Werten halogenhaltigen Murdochits überein. Daraus folgt, daß der Befüllungsgrad der Hohlräume mit Halogen-Ionen nur einen geringen strukturellen Effekt hat. Die hier beschriebenen Untersuchungen belegen, daß die Existenz von Cu_6PbO_8 -Präzipitaten in einer CuO-Matrix analog zu den Na_6CdCl_8 -Präzipitaten in einer NaCl-Matrix nicht zu erwarten ist.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhende Computerexperimente gut zum Studium mesoskopischer Effekte geeignet sind. Experimentell nur sehr aufwendig ermittelbare Größen, wie Domänenwanddicken und -energien, sind mit dieser Methode zugänglich. Auch lieferten die Rechnungen wichtige Erkenntnisse zur thermodynamischen Stabilität der unterschiedlichen Modifikationen des Na_6CdCl_8 und des Cu_6PbO_8 . Wiederholt stellte sich heraus, daß die Computerexperimente eine wesentliche Hilfe zur Interpretation experimenteller Daten sind. Dies zeigte sich z.B. bei der Streckschwingungsfrequenz des Ammoniumions im NH_4Cl

oder bei dem Kompressionsmodul der Hochdruckmodifikation des NaCl. Während dieser Arbeit bestätigte sich, daß mesoskopische Effekte mit röntgenographischen Methoden nicht ohne weiteres zugänglich sind. Trotzdem lieferten die Pulverdiffraktionsmessungen wichtige Ergänzungen zu den Computerexperimenten.

Aufgrund der fortschreitenden stürmischen Entwicklung der verfügbaren Computerressourcen ist zu erwarten, daß zukünftig auch quantenmechanische Untersuchungen mesoskopischer Strukturen in sehr komplexen Systemen, z.B. in Feldspäten, möglich sein werden. Es ist zu erwarten, daß dieser rechnerische Ansatz viele neue Einsichten eröffnen wird. Die vorliegende Arbeit zeigt aber auch, daß komplementär zu rechnerischen Methoden stets konventionelle Experimente zur Klärung mineralogischer Fragestellungen herangezogen werden müssen.

Literaturverzeichnis

- Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* **12** 3060–3083
- Aprà, E., Causà, M., Principe, M., Dovesi, R. und Saunders, V. R. (1993). On the structural properties of NaCl: An ab initio study of the B1–B2 phase transition. *J. Phys.: Condens. Matter* **5** 2969–2976
- Arnold, H., Bartl, H., Fuess, H., Ihringer, J., Kosten, K., Löchner, U., Pennartz, P. U., Prandl, W. und Wroblewski, T. (1989). New powder diffractometer at Hasylab/Desy. *Rev. Sci. Instrum.* **60** 2380–2381
- Asbrink, S. und Waskowska, A. (1991). CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature. *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 8173–8180
- Balzar, D. (2000). Size/strain round robin. National Institut of Standards and Technology. http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/s-s_rr.htm
- Bérrar, J.-F. und Baldinozzi, G. (1993). Modeling of lineshape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* **26** 128
- Birch, F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. *J. Geophys. Res.* **83** 1257–1268
- Bish, D. L. und Post, J. E. (1989). *Modern powder diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington
- Blaha, P., Schwarz, K., Dufek, P. und Augustyn, R. (1997). *Wien97, a full-potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties*. TU Wien. Verbesserte Unix-Version des originalen Wien-Programms veröffentlicht von Blaha et al. (1990).
- Blaha, P., Schwarz, K. und Herzig, P. (1985). First principles calculation of the electric field gradient of Li₃N. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1192–1195
- Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P. und Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comp. Phys. Comm.* **59** 399–415

- Bonanos, N. und Lilley, E. (1979). Preparation of Suzuki phases and their stability. *Mat. Res. Bull.* **14** 1609–1615
- Born, M. und Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, Oxford
- Buras, B., Cowley, J. M., David, W. I. F., Gerward, L., Glatter, O., Halliwell, J. R., Hewat, A. W., Jorgensen, J. D., Lang, A. R., May, R., Parrish, W. und Willis, B. T. M. (1992). Diffraction geometry and its practical realization. In *International tables for crystallography* (Hrsg. A. J. C. Wilson), Band C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Caglioti, G., Paoletti, A. und Ricci, F. P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments* **3** 223–228
- Calleja, J. M., Ruiz, A., Flores, F., Velasco, V. R. und Lilley, E. (1980). Characterization of the Suzuki phase in doped alkali halides by Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids* **41** 1367–1371
- Chall, M., Winkler, B., Blaha, P. und Schwarz, K. (2000). Structure and properties of NaCl and the Suzuki phase Na₆CdCl₈. *J. Phys. Chem. B* **104** 1191–1197
- Chall, M., Winkler, B. und Milman, V. (1996). Ab initio calculation of the high pressure behaviour of hydrogen cyanide. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 9049–9057
- Christ, C. L. und Clark, J. R. (1954). Crystal structure of murdochite. *Am. Min.* **39** 321
- Christ, C. L. und Clark, J. R. (1955). The crystal structure of Murdochite. *Am. Min.* **40** 907–916
- Christ, C. L., Clark, J. R. und Fahey, J. J. (1953). Crystal structure of a new Cu-Pb-O mineral. In *Am. Cryst. Assoc. meeting 1953, Ann Arbor, Michigan* (Hrsg. L. Brockway). American Crystallographic Association, Buffalo
- Chrosch, J. und Salje, E. K. H. (1999). Temperature dependence of the domain wall width in LAIO₃. *J. Appl. Phys.* **85** 722–727
- Dachs, H. (1991). *Beugungsmethoden zum Studium der kondensierten Materie*. Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Berlin
- DIN 55350-13 (1987). Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen. Deutsches Institut für Normung

- Domb, C. (1974). Ising model. In *Phase transitions and critical phenomena* (Hrsg. C. Domb und M. S. Green). Academic Press, London
- Drickamer, H. G., Lynch, R. W., Clendenen, R. L. und Perez-Albuerne, E. A. (1966). X-ray diffraction studies of the lattice parameters of solids under very high pressure. *Solid State Phys.* **19** 135–228
- Dubler, E., Vedani, A. und Oswald, H. (1983). New structure determination of Murdochite, Cu_6PbO_8 . *Solid State Comm.* **48** 949–953
- Dufek, P., Blaha, P. und Schwarz, K. (1994). Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids. *Phys. Rev. B* **50** 7279–7283
- Fahey, J. J. (1955). Murdochite, a new copper lead oxide mineral. *Am. Min.* **40** 905–906
- Feynman, R. P., Leighton, R. B. und Sands, M. L. (1996). *Quantenmechanik*. Oldenbourg Verlag, München
- Figuroa, D. und Laredo, E. (1972). On the dissolution of precipitates in Cd^{2+} doped NaCl crystals. *Solid State Comm.* **11** 1209–1212
- Fredericks, G. E. (1971). Order-disorder transition in NH_4Cl . II. Thermal expansion. *Phys. Rev. B* **4** 911–919
- Fritz, I. J. und Cummins, H. Z. (1972). Rayleigh scattering studies of NH_4Cl at high pressures. *Phys. Rev. Lett.* **28** 96–100
- Galdecka, E., Johnson, A. W. S., Olsen, A., Parrish, W., Willis, B. T. M. und Wilson, A. J. C. (1992). Determination of lattice parameters. In *International tables for crystallography* (Hrsg. A. J. C. Wilson), Band C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Gale, J. (1998). General utility lattice program, V1.2. In *2nd Kiel workshop on the application of computer simulations to crystallography* (Hrsg. B. Winkler). Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Kiel
- Garland, C. W. und Renard, R. (1966a). Order-disorder phenomena. I. Instability and hysteresis in an Ising model near its critical point. *J. Chem. Phys.* **44** 1120–1124
- Garland, C. W. und Renard, R. (1966b). Order-disorder phenomena. III. Effect of temperature and pressure on the elastic constants of ammonium chloride. *J. Chem. Phys.* **44** 1130–1139
- Gillan, M. J. (1991). Calculating the properties of materials from scratch. In *Computer Simulation in Materials Science* (Hrsg. M. Meyer und V. Pontikis). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht

- Guerrero, A., Butler, E., Pratt, P. und Hobbs, L. (1981). The precipitation of the cubic Suzuki phase in $\text{NaCl}:\text{Cd}^{2+}$ and $\text{NaCl}:\text{Mg}^{2+}$. *Phil. Mag. A* **43** 1359–1376
- Gutowsky, H. S., Kistiakowsky, G. B., Pake, G. E. und Purcell, E. M. (1949). Structural investigations by means of nuclear magnetism. I. Rigid crystal lattices. *J. Chem. Phys.* **17** 972–981
- Haken, H. und Wolf, H. C. (2000). *Atom- und Quantenphysik*. Springer Verlag, Berlin
- Haussühl, S. (1960). Elastische Eigenschaften von Kristallen des CsCl-Typs. *Acta Cryst.* **13** 685–687
- Heinz, D. L. und Jeanloz, R. (1984). Compression of the B2 high-pressure phase of NaCl. *Phys. Rev. B* **30** 6045–6050
- Hemley, R. J., Prewitt, C. T. und Kingma, K. J. (1994). High-pressure behavior of silica. In *Silica: Physical behavior, geochemistry, and materials application* (Hrsg. P. J. Heaney, C. T. Prewitt und G. Gibbs). Mineralogical Society of America, Washington
- Herzberg, G. H. (1966). *Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*. D. van Nostrand Company, Toronto
- Hohenberg, P. und Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev* **136** B864–B871
- Hovi, V., Mutikainen, P. und Pirinen, J. (1974). X-ray investigation of the thermal expansion of NH_4Cl below and above the λ transition. *Ann. Acad. Sci. Fenn. A VI. Phys.* **404** 2–12
- Hüller, A. und Kane, J. W. (1974). Electrostatic model for the rotational potential in ammonium halides. *J. Chem. Phys.* **61** 3599–3609
- Ihringer, J. (1993). Cryostat for synchrotron powder diffraction with sample rotation and controlled gas atmosphere in the sample chamber. *J. Appl. Cryst.* **26** 135–137
- Itoh, J. und Yamagata, Y. (1962). Nuclear magnetic resonance experiments on ammonium halides. II. Halogen nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** 481–507
- Jaffe, J. E. und Hess, A. C. (1993). Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Phys. Rev. B* **48** 7903–7909
- JCPDS (1959). JCPDS-PDF Karte 9-401
- Kasper, J. und Prener, J. (1954). The crystal structure of Mg_6MnO_8 . *Acta Cryst.* **7** 246–248

- Kirk, W. P. und Reed, M. A. (Hrsg.) (1992). *Nanostructures and mesoscopic systems*. Academic Press, London
- Kittel, C. (1991). *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München
- Klug, H. und Alexander, L. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York
- Knittle, E. (1995). Static compression measurements of equations of state. In *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants* (Hrsg. T. J. Ahrens). American Geophysical Union, Washington
- Kohn, W. und Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140** A1133–A1138
- Kong, X. J., Chan, C. T., Ho, K. M. und Ye, Y. Y. (1990). Cohesive properties of crystalline solids by the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **42** 9357–9364
- Koppelhuber-Bitschnau, B. (1991). *Die Rietveldmethode; Bearbeitung struktureller Fragestellungen an polykristallinen Materialien*. Dissertation, Technische Universität Graz
- Kresse, G. und Hafner, J. (1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 8245–8257
- Kryachko, E. S. und Ludeña, E. V. (1990). *Energy density functional theory of many-electron systems*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Kuske, P. (1988). *Ternäre und quaternäre ionenleitende Chloride und Bromide: $A_6M^{II}X_8$, $A_2M^{II}X_4$ und $Li_5M^{III}Cl_8$. Neutronenbeugung, phasenanalytische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen*. Dissertation, Universität Siegen
- Langford, J. I. und Louër, D. (1996). Powder diffraction. *Rep. Prog. Phys.* **59** 131–234
- Levy, H. A. und Peterson, S. W. (1952). Neutron diffraction study of the crystal structure of ammonium chloride. *Phys. Rev.* **86** 766–770
- Li, X. und Jeanloz, R. (1987). Measurement of the B1-B2 transition pressure in NaCl at high temperatures. *Phys. Rev. B* **36** 474–479
- Loon, C. v. und Ijdo, D. (1975). The crystal structures of Na_6MnCl_8 and $Na_2Mn_3Cl_8$ and some isostructural compounds. *Acta Cryst.* **B31** 770–773
- Lutz, H., Kuske, P. und Wussow, K. (1987). Neue Lithiumchlorid-Suzukiphasen: Li_6MCl_8 (M = Fe, Co, Ni). *Z. anorg. allg. Chem.* **553** 172–178

- McKenzie, D. R. und Seymour, R. S. (1975). A study of order in deuterated ammonium chloride by neutron scattering. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 1071–1086
- Meincke, P. P. M. und Graham, G. M. (1965). The thermal expansion of alkali halides. *Can. J. Phys.* **43** 1853–1866
- Menzies, A. C. und Mills, H. R. (1935). Raman effect and temperature I – Ammonium chloride, bromide, iodide. *Proc. Roy. Soc. A* **148** 407–422
- Mohler, E. und Pitka, R. (1974). Piezoelectric properties of NH_4Cl near its order-disorder phase transition. *Solid State Comm.* **14** 791–794
- Molecular Simulations Inc. (1998). Castep Users Guide <http://www.msi.com>
- Monkhorst, H. J. und Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integration. *Phys. Rev. B* **13** 5188–5192
- NIST (1987). SRM 640b, Silicon x-ray diffraction standard. National Institute for Standards and Technologie
- Noyan, I. C. und Cohen, J. B. (1987). *Residual stress*. Springer-Verlag, Berlin
- Ortiz, G. (1992). Gradient-corrected pseudopotential calculations in semiconductors. *Phys. Rev. B* **45** 11328–11331
- Parr, R. G. und Yang, W. (1989). *Density functional theory of molecules and atoms*. Oxford University Press, Oxford
- Pauling, L. und Hoard, J. L. (1930). The crystal structure of cadmium chloride. *Z. Krist.* 546–551
- Payne, M. C., Allan, D. C., Arias, T. A. und Johannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations – molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045–1097
- Perdew, J. P., Burke, K. und Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–3868
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. und Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46** 6671–6687
- Perdew, J. P. und Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. *Phys. Rev. B* **45** 13244–13249

- Perez-Albuerne, E. A. und Drickamer, H. G. (1965). Effect of high pressure on the compressibilities of seven crystals having the NaCl or CsCl structure. *J. Chem. Phys.* **43** 1381–1387
- Petterson, G., Vallin, J., Cacaïs, J.-L. und Mansikka, K. (1967). Experimental and theoretical determination of the elastic constants of NaCl. *Arkiv Fysik* **34** 371–376
- Pickard, C. J. (1998). The planewave pseudopotential method. In *2nd Kiel workshop on the application of computer simulations to crystallography* (Hrsg. B. Winkler). Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Kiel
- Pies, W. und Weiss, A. (1973). *Landolt-Börnstein*, Band III/7a. Springer Verlag, Berlin
- Prencipe, M., Zupan, A., Dovesi, R., Aprà, E. und Saunders, V. R. (1995). Ab initio study of the structural properties of LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, and KCl. *Phys. Rev. B* **51** 3391–3396
- Putnis, A. (1992). *Introduction to mineral sciences*. Cambridge University Press, Cambridge
- Ramachandran, G. N. und Srinivasan, R. (1970). *Fourier methods in crystallography*. Wiley-Interscience, New York
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2** 65–71
- Roberts, R. W. und Smith, C. S. (1970). Ultrasonic parameters in the Born model of the sodium and potassium halides. *J. Phys. Chem. Solids* **31** 619–634
- Rodríguez, F., Moreno, M., Sal, J. G. und Janot, C. (1989). Evidence of Suzuki phase aggregates in NaCl:Mn²⁺, by means of small angle scattering. *Physica B* **156&157** 33–35
- Rodríguez, F., Sal, J. G., Moreno, M., de Geyer, A. und Janot, C. (1991). Determination of the shape and size of aggregated phases in NaCl:Mn²⁺ by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. B* **43** 7519–7526
- Rosengaard, N. M. und Skriver, H. L. (1994). Ab initio study of antiphase boundaries and stacking faults in L1₂ and DO₂₂ compounds. *Phys. Rev. B* **50** 4848–4858
- Ruge, J. (1978). *Technologie der Werkstoffe*. Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden
- Sato-Sorensen, Y. (1983). Phase transitions and equations of state for the sodium halides: NaF, NaCl, NaBr, and NaI. *J. Geophys. Res.* **88** 3543–3548

- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 98–100
- Schulte, O. und Holzapfel, W. B. (1990). Energy-dispersive x-ray diffraction of the ammonium halides under pressure. *High Pressure Research* 4 321–323
- Schwartz, P. (1971). Order-disorder transition in NH_4Cl . III. Specific heat. *Phys. Rev. B* 4 920–928
- Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C. und Blaha, P. (1990). Charge distribution and electric field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys. Rev. B* 42 2051–2061
- Schwarzenbach, D., Abrahams, S. C., Flack, H. D., Gonschorek, W., Hahn, T., Huml, K., Marsh, R. E., Prince, E., Robertson, B. E., Rollett, J. S. und Wilson, A. J. C. (1989). Statistical descriptors in crystallography. *Acta Cryst.* A45 63–75
- Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32 751–767
- Shmueli, U. (Hrsg.) (1993). *International tables for crystallography*, Band B. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Simon, F. (1922). Untersuchung über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. *Ann. Phys.* 68 241–280
- Singh, D. J. (1991). Ground states properties of lanthanum - treatment of extended core states. *Phys. Rev. B* 43 6388–6392
- Singh, D. J. (1994). *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Slichter, C. P., Seidel, H., Schwartz, P. und Fredericks, G. E. (1971). Order-disorder transition in NH_4Cl . I. Phenomenological theory. *Phys. Rev. B* 4 907–911
- Smith, C. S. und Cain, L. S. (1975). Born model repulsive interactions in the alkali halides determined from ultrasonic data. *J. Phys. Chem. Solids* 36 205–209
- Sors, A. und Lilley, E. (1975). Anion displacement and the lattice energy of the 6 NaCl · MCl_2 family of structures. *Phys. Stat. Sol. (a)* 27 469–475
- Spengler, W. und Kaiser, R. (1974). Precipitates in annealed and quenched $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)* 66 107–116
- Suzuki, K. (1961). X-ray studies on precipitation of metastable centers in mixed crystals $\text{NaCl}-\text{CdCl}_2$. *J. Phys. Soc. Jpn.* 16 67–78

- Swanson und Fuyat (1953). National Bureau of Standards (U.S.) Circular **539** 2–41, zitiert nach der JCPDS-PDF Karte 5-628.
- Taguchi, H., Omori, S., Nagao, M., Kido, H. und Shimada, M. (1995). Crystal structure and magnetic properties of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnO}_8$. *J. Solid State Chem.* **118** 112–116
- Teter, M. P., Payne, M. C. und Allan, D. C. (1989). Solution of Schrödinger equations for large systems. *Phys. Rev. B* **40** 12255–12263
- Toman, K. (1962). Change in primary extinction of x-rays in solid solutions of $\text{NaCl}-\text{CdCl}_2$. *Czech. J. Phys. B* **12** 542–548
- Ungar, T., Ott, S., Sanders, P. G., Borbely, A. und Weertman, J. R. (1998). Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution x-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis. *Acta Mater.* **46** 3693–3699
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41** 7892–7895
- Von Dreele, R. B. (1989). Neutron powder diffraction. In *Modern powder diffraction* (Hrsg. D. L. Bish und J. E. Post). Mineralogical Society of America, Washington
- Warren, B. E. (1969). *X-ray diffraction*. Addison-Wesley, London
- Weiner, B. B. und Garland, C. W. (1972). Order-disorder phenomena. VII. critical variations in the length of NH_4Cl single crystals at high pressures. *J. Chem. Phys.* **56** 155–165
- White, J. A. und Bird, D. M. (1994). Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. *Phys. Rev. B* **50** 4954–4957
- Williamson, G. K. und Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from fcc Al and W. *Acta Metall.* **1** 22–31
- Wilson, A. J. C. (1962). *X-ray optics*. Methuen & Co., London
- Winchell, R. E. und Wenden, H. E. (1969). Synthesis and study of diaboelite. *Am. Min.* **36** 933–939
- Winkler, B. (1996). *Neutronenspektroskopie und theoretische Untersuchungen an Mineralen und Trichlorogermanaten*. Habilitationsschrift, Universität Kiel
- Winkler, B. (1999). An introduction to computational crystallography. *Z. Krist.* **214** 506–527

- Winkler, B., Chall, M., Pickard, C. J. und Milman, V. (2000a). A computer simulation study of domain walls in NH_4Cl . *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 2093–2101
- Winkler, B., Chall, M., Pickard, C. J., Milman, V. und White, J. (2000b). Structure of Cu_6PbO_8 . *Acta Cryst.* **B56** 22–26
- Wyckoff, R. W. G. (1922). The crystallographic and atomic symmetries of ammonium chloride. *Am. J. Sci.* **203** 177–182
- Young, R. A. (Hrsg.) (1993). *The Rietveld method*. Oxford University Press, Oxford

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich bedanken möchte ich mich bei:

Meinem Doktorvater Professor Wulf Depmeier, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, diese Arbeit anzufertigen.

Dr. Björn Winkler, der mir stets hilfreich zur Seite stand.

Lars Ehm, Dr. Carsten Griewatsch, Dr. Marek Hytha, Andreas Kahle, Dr. Karsten Knorr, Dr. Sven Vogel und Henning Voigtländer. Sie wissen warum.

Dr. Helmut Ehrenberg und Michael Knapp, die mir bei den B2-Messungen halfen.

Desweiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des ehemaligen Mineralogischen Instituts für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts De412/18.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Petra Lüth und meinen Eltern für ihre ausdauernde Unterstützung bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Michael Chall

Anschrift Stiftstraße 9
24103 Kiel
Tel. 67 64 21

Geboren am 18.08.69
in Kiel

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

Gymnasium 1980 – 1989 in Kiel, Gymnasium Wellingdorf
Abitur am 2. Juni 1989

Wehrdienst 1989 – 1990 in Lütjenburg

Universität Kiel Seit WS 90/91 Studium der Mineralogie
Abschluß am 13. Dezember 1996 als Diplom-Mineraloge
Seit SS 97 Promotionsstudium (Mineralogie)

Kiel, den 6. Februar 2001

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Michael Chall, daß die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Professor Wulf Depmeier, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Kiel, den 6. Februar 2001