

Marcus Gastreich

Werkzeuge zur Modellierung von Siliciumbornitrid-Keramiken

Entwicklung von Mehrkörperpotenzialen
und
Berechnungen zur NMR-chemischen Verschiebung

DISSERTATION

Bonn, 2001

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Ich versichere, dass ich diese Arbeit eigenständig verfasst habe und alle Hilfsmittel und
sonstige Quellen als solche kenntlich gemacht habe.

1. Referentin: PD Dr. Christel Marian
2. Referentin: Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff

Meinen lieben Eltern

*Satz mit L^AT_EX2 ϵ und den Paketen natbib, bibgerm, pdftex, hyperref, thumbpdf,
amsmath, longtable, graphicx, fancyhdr, dcolumn, makeidx, caption2,
sidecap, lettrine und tocbibind*

Kurzfassung

Die Schrift schildert die Entwicklung von Zugängen zur Modellierung amorpher Hochleistungskeramiken im System Silicium/Stickstoff/Bor(/Wasserstoff).

Es geht dabei um zwei komplementäre Herangehensweisen: (a) der Parameterisierung von klassischen (d.h. die Elektronenstruktur nicht explizit behandelnden) Wechselwirkungspotenzialen und (b) dem Finden, Quantifizieren und Validieren von Struktur- Eigenschaftsbeziehungen bzgl. der chemischen Verschiebung. Ersteres stellt für Si/B/N-Systeme, Zweiteres für die Modellierung amorpher Festkörper prinzipiell eine Novität dar.

Für das System Si/B/N(/H) wurden verschiedene interatomare Modellpotenziale zur Bestimmung von Energie, Kräften etc. parameterisiert. Es handelt sich dabei um drei unterschiedlich schnell auszuwertende Parametersätze. Alle Potenziale werden hinsichtlich ihrer analytischen Form, der Anpassung und Leistungsfähigkeit detailliert dargestellt; neuartige analytische Ausdrücke werden besprochen.

Auf Seiten der Beziehungen NMR \leftrightarrow Struktur wird geschildert, wie vermittels einer Konnektivitätsanalyse und Untersuchungen an (bis zur Konvergenz der Eigenschaften) wachsenden Clustern die ^{15}N -chemische Verschiebung im hexagonalen Bornitrid vorhergesagt werden konnte. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit ^{15}N - und ^{11}B -chemischer Verschiebungen in Bor- und Siliciumnitriden durch Strukturvariationen ermöglicht und durchgeführt.

Ein perspektivischer Vorschlag zum Vereinen von sowohl Energiefunktionen als auch der NMR-Struktur- Eigenschaftsbeziehungen in einer Kostenfunktion schließt die Arbeit ab.

Schlagworte

Theoretische Chemie, Festkörpermodellierung, Interatomare Kräfte, NMR, Keramiken

Abstract

This work documents the development and capabilities of tools for modelling the structure of amorphous high- demand ceramics in the system silicon/boron/nitrogen(/hydrogen).

The thesis is concerned with two complementary approaches: (a) a parameterisation of classical interatomic interaction potentials (i.e. electrons are not treated explicitly) and (b) the establishment, quantification and validation of structure-property relationships for the chemical shift δ .

The first point represents a novelty within the Si/B/N system, the second is presented in the framework of a new and general access to model amorphous solids.

For the system Si/B/N(/H) different model potentials have been developed which are the basis for an efficient determination of energies, forces on atoms etc. There are three parameter sets which differ in their expressions/approximations and are thus evaluated at different computational speeds. All potentials including their extraction, powers, and limits are described in detail, new expressions are discussed.

On the side of NMR-property relationships, a prediction of the ^{15}N -chemical shift could be established; the method is based on an analysis of connectivities on growing clusters until the convergence of δ . Starting from these results, a systematic investigation of the ^{15}N - and ^{11}B -chemical shift dependency with structure has been conducted.

A proposal to unify the two approaches within a single cost function closes the thesis.

Keywords

Theoretical Chemistry, Solid State Modelling, Interatomic Forces, NMR, Ceramics

Vorwort

This is a W3-version of the original thesis. It has been adapted for the internet with `pdf-latex`, `hyperref` and `thumbpdf` to obtain a clickable structure, cites, backreferences in the literature, links, thumbnails and more. Apart from this and from omitting personal matters such as the c.v., which I would not like to be on the web, there were no modifications with respect to contents.

Diese Arbeit entstand zum größten Teil am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn, der seine Tradition eher auf der Seite hoch genauer Rechnungen in der molekularen Quantenchemie denn in der Festkörpertheorie hat. Mit Gründung des Sonderforschungsbereiches (SFB) 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ wurden hier verschiedene Arbeiten begonnen, deren Inhalte in die Bereiche der Theoretischen Festkörperphysik reichen. Diese Schrift ist die erste Dissertation am Lehrstuhl für Theoretische Chemie im Rahmen des SFB, die sich mit amorphen Festkörpern beschäftigt. Wegen dieser Tatsache und auf Grund der Vielzahl verschiedener Disziplinen im SFB erschien es angebracht, manche (wenn auch grundlegende und in einer Vielzahl von Lehrbüchern nachzulesende) Sachverhalte zusammenfassend darzustellen, so dass neue Mitglieder zügig einen ersten — zugegebenermaßen groben — Überblick über einige der Methoden erlangen können. Ein Index am Ende soll dabei Orientierung erleichtern. Einleitung und Zusammenfassung liegen zusätzlich auf Englisch vor.

Neben dieser Arbeit habe ich einige Erfahrungen beim Anpassen empirischer Potenziale mit GULP in einer kleinen „Fibel“ nieder geschrieben, deren Inhalte aber zu praktischer Natur sind, als dass sie hier oder in Publikationen ihren Platz finden sollten. Auf Wunsch stelle ich diese Schrift gerne zur Verfügung.

Bonn, im September 2001

M. G.

Inhalt

Vorwort	11
Inhalt	13

I EINFÜHRUNG/INTRODUCTION

1 The Amorphous State: A Challenge for Theory	19
1 Das Amorphe als Herausforderung	21
2 Keramiken aus Precursoren	23

II THEORETISCHER TEIL

3 Festkörpermodellierung	29
3.1 Allgemeine Ansätze: Cluster <i>vs.</i> periodisches Modell	29
3.1.1 Clustermodelle	29
3.1.2 Periodische Modelle	30
3.2 Kostenfunktionen: Potenziale	31
3.2.1 Klassifikation	33
3.2.2 Ansprüche an Potenziale	35
3.2.2.1 Korrektes Verhalten im Langreichweitigen	36
3.2.2.2 Vermeiden von Atom-Kollapsen	37
3.2.3 Ewald-Summation	39
3.2.4 Anpassung/Potenzialextraktion	42
3.2.4.1 Relax-Fitting	44
3.2.4.2 Auswahl relevanter Wechselwirkungen	44
3.3 Thermodynamik	45
3.3.1 Innere Energie, Enthalpie	45
3.3.2 Gitterenergie, Kohäsionsenergie	46
3.3.3 Freie Gibbs/Helmholtz Energie, Entropie	46
3.3.4 Wärmekapazitäten, C_p , C_v	47
3.3.5 Druck	47
3.3.6 Temperatur	48
3.4 Kristalleigenschaften, äußere Kräfte, Elastizität	48
3.4.1 Spannung und Dehnung	48
3.4.2 Elastische Konstanten	50
3.4.3 Bulk Modul, Elastizitätsmodul	52
3.5 Phononen	54

INHALT

3.5.1	Wellengleichungen, Dispersionsrelationen	54
3.5.2	Transversale und longitudinale Phononen, akustische und optische Zweige	57
3.5.3	Langwellige Grenzfälle, LO/TO Splitting	59
3.5.4	Experimentelle Bestimmung von Phononenspektren	60
3.6	Temperatureffekte und Free Energy Minimisation	60
3.7	Molekulardynamik, MD	62
3.8	Beugungsmethoden, Paarverteilungen	64
4	Lokale Minimierung	73
4.1	Generelles	73
4.2	Geometrieoptimierung	74
4.2.1	Entwicklung der Energie, Hesse-Matrix	74
4.2.2	Spezielle Algorithmen	76
4.3	Optimierung von Freiheitsgraden in Kristallen	80
5	Energien in der Quantenchemie	83
5.1	Erwartungswerte, Observablen	83
5.2	Hartree-Fock und das Selbstkonsistente Feld	85
5.3	Störungstheorie	88
5.3.1	Formalismus	89
5.3.2	Nachbemerkenungen/Technisches	93
5.4	Dichtefunktionaltheorie	94
5.4.1	Grundlagen	94
5.4.2	Technisches	96
5.4.3	RI: Resolution of the Identity	98
6	Chemische Verschiebung	101
6.1	Festkörper-NMR, Magic Angle Spinning	101
6.2	Theoretische Behandlung und Quantenmechanik	102
6.2.1	Störungstheorien	104
6.2.1.1	Rayleigh-Schrödinger-Doppelstörungstheorie, RSPT	104
6.2.1.2	Finite Störungstheorie, FPT	107
6.2.2	Eichvarianz	109

III PRAKTISCHER TEIL

7	Potenziale für Siliciumbornitride	113
7.1	Eingabedaten	113
7.1.1	Experimentelle Eingabedaten	113
7.1.2	Theoretisch bestimmte Eingabedaten	116
7.1.2.1	Validierung der quantenchemischen Methoden	116
7.1.2.2	Quantenchemisches <i>Trainingsset</i> : Moleküle und Kristalle	124
7.2	Ein elektrostatisches Modell: Q	126
7.2.1	Datengrundlage, Anpassung	126
7.2.2	Analytische Formate, Besonderheiten	127

INHALT

7.2.3	Leistungsfähigkeit	132
7.2.3.1	Strukturen	133
7.2.3.2	Energien	138
7.2.3.3	Elastische, statische Eigenschaften	140
7.2.3.4	Dynamische Eigenschaften	143
7.3	Ein Modell ohne Ladungen: \mathcal{WAT}	145
7.3.1	Datengrundlage, Anpassung	146
7.3.2	Analytische Formen, Parameter	147
7.3.3	Leistungsfähigkeit	150
7.4	Ein Modell für H-haltige Si/B/N-Verbindungen — $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$	156
7.4.1	Inputdatenbasis, Analytische Formate, Parameter	156
7.4.2	Leistungsfähigkeit	158
7.5	Ein reines Zweikörpermodell: \mathcal{TB}	162
7.5.1	Anpassung	162
7.5.2	Analytische Ausdrücke, Parameter	162
7.5.3	Leistungsfähigkeit	162
7.6	Kritischer Vergleich	168
7.6.1	Geschwindigkeit	170
7.6.2	Energien	170
7.6.3	Erstordnungseigenschaften/Strukturen	170
7.6.4	Zweitordnungseigenschaften, Schwingungen	174
8	Chemische Verschiebung in Si/B/N-Verbindungen	177
8.1	Experimente am $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	177
8.2	Berechnungen an B/N-Verbindungen	178
8.2.1	Simulation der Verschiebungen in α -BN-analogen Systemen	179
8.2.1.1	Korrelation von Struktur und chemischer Verschiebung, Zweitnachbareffekte am α -BN	186
8.2.2	Simulation der N-Verschiebung in β -BN-analogen Systemen	191
8.2.2.1	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, Verzerrungen, Zweit- nachbareffekte	193
8.3	Berechnungen an Si/N-Verbindungen	199
8.3.1	Validierung: Reproduktion experimentell bekannter Kristalldaten	199
8.3.2	Korrelationen von Struktur und chem. Verschiebung beim β - Si_3N_4	201
8.4	Parameterisierte Verschiebungen auf parameterisierten Flächen	204
9	Zusammenfassung und Perspektiven	207
9	Summary and Perspectives	209

ANHANG

A	Festkörperstrukturen	213
B	GGW-Geometrien molekularer Verbindungen	217
C	Symmetriepunkte in den Brillouin-Zonen	233

D Potenzialparameter im GULP-Format	237
D.1 Potenzial „ Q ”	237
D.2 Potenzial „ WAT ”	238
D.3 Potenzial „ TB ”	239
 Abbildungen	 241
 Tabellen	 245
 Literatur	 247
 Index	 267
 Publikationen	 275

I

EINFÜHRUNG/INTRODUCTION

The Amorphous State: A Challenge for Theory

THIS thesis deals with developing theoretical tools for modelling the solid state of amorphous ceramics. High demand ceramics are of growing importance due to their outstanding properties: most of them are light, extremely hard, corrosion and heat resistant and usually relatively cheap to produce. It is for these reasons that they are frequently employed in the making of turbines, combustion chambers, in the airline- and space industry, but also in fire proof clothing, for example. The macroscopic properties are — from a chemist’s point of view — manifestations of effects the source of which lies on an atomistic level. Such relationships are termed *structure-property relationships*. Models to understand both sides (atomistic and macroscopic) should be as complex as necessary, yet as simple as possible. Understanding of the structure-property relationships in its generalisation entails the possibility of altering the syntheses and thus improving the material.

As far as the solid state is concerned, the nature of crystals allows for a measurement of their structure by means of various relatively reliable techniques. Access to making a model is made easier because experiments do already tell us a lot. In the case of borosilazanes (or silicon boron nitrides) though, great demands are put on the model, as the materials are not crystalline but amorphous; they lack translational periodicity.¹ This poses problems: experiments on amorphous materials usually are much less effective, because many different surroundings in the material yield an overlay of many more or less different signals. Hence, they can — if at all — only provide *collective* information about the first coordination sphere of one or more atom types in resonance. This is especially true for diffraction experiments but also applies to nuclear magnetic resonance (NMR) experiments. From this it follows directly that theoretical investigations are an indispensable means towards more and deeper knowledge about and improvement of amorphous materials. It should be stressed in any case that for a validation of a model to be established, experimental outcomes are of crucial importance. Theory and experiment go hand in hand — a fact that is often underestimated.

This work is one of many approaches to elucidate the structure and properties of amorphous materials, the entity of which are embedded in the Sonderforschungsbereich 408 at Bonn University. To date, the approaches comprise:

1. The mimesis of initial reactions during the building of ceramics with molecular and periodic *ab initio* methods

¹In fact, this is wanted by design: Inorganic, functionalised precursor molecules are ammonolysed or aminolysed to form a more or less viscous polymer which is subsequently “burnt” at several hundred degrees centigrade to form the final ceramic.

2. A static (i.e., a non-dynamical) modelling of Continuous Random Networks (CRN) aided by classical potential energy functions
3. A non-quantal, dynamical modelling on the grounds of classical molecular dynamics (MD)
4. A stochastic modelling with (Reverse-)Monte-Carlo methods (RMC/MC) which employs non-quantal potentials
5. A dynamical modelling of nuclear positions according to *ab initio* potentials by Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD)
6. Understanding trends of structure-property relationships by nuclear magnetic resonance — both theoretical and experimental

Some of these require (classical) potential energy functions that are fast to evaluate. In contrast to *ab initio* procedures, these are fitted to data and take simple analytic forms. The source of data is generally spoken of as “unascertained” (be they determined experimentally or theoretically) — albeit, they are considered as “observables”. It is thus possible to treat a much larger number of atoms compared to molecular orbital (MO) methods, as the evaluation of the energy and its derivatives etc. only takes a fraction of the time. The quality of results most certainly is strongly dependent on the fitting procedures — including the “observables” to which one has fitted.

This work in detail describes the fitting of empirical potential energy functions for Si/B/N/(H) materials and hence enables access to three of the previously mentioned approaches: CRN, MD, (R)MC. Secondly, it deals with the NMR chemical shifts of (Si,B)/N materials and their origin with respect to atomic and electronic structure.²

The organisation is as follows:

- Part I: Introduction — Borosilazane ceramics; Precursors, starting at page 17
- Part II: Theory — Basics of modelling the solid state as needed in this context (p. 29), demands, classification and methods of parameterisation of interatomic forces; quantum mechanical methods (p. 83); nuclear magnetic shielding (p. 101)
- Part III: Application — Details of fitted potentials (p. 113); new insight into structure-property relationships by NMR considerations (p. 177)

The reader will find an English version of “Summary and Perspectives” at the end (p. 209).

² The biggest part of this work is covered in the publications listed on page 275

Das Amorphe als Herausforderung

DIESE Arbeit behandelt die Entwicklung von theoretischen Werkzeugen zur Modellierung von Keramiken. Hochleistungskeramiken erschließen immer effektiver Arbeitsgebiete durch ihre in der Regel herausragende Stabilität bei hohen Temperaturen und gleich bleibender Härte des Materials. Im Vergleich zu den meisten Metallen erweisen sie sich auch besonders im Hinblick auf ihre Dichte überlegen. Es verwundert daher nicht, dass typische Anwendungen in Bereichen wie Turbinenbau, Flugzeug- und Weltraumforschung, aber auch in der Textiltechnik (feuerfeste Kleidung etc.) angetroffen werden können. Diese makroskopischen Phänomene sind in der Vorstellung von Chemikern Manifestation von Wirkungen, deren Ursachen im atomaren Bereich zu suchen sind. Man spricht von (quantitativen) *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen* (engl.: *quantitative structure property relationships*, *QSPR*) und entwickelt *Modelle* zum Verständnis dieser Beziehungen, die im Idealfalle so einfach wie möglich und komplex wie nötig sind. Das Verstehen der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zieht für den allgemeinen Fall die Möglichkeit von Veränderung der Synthese und letztlich die Verbesserung von Materialeigenschaften nach sich und motiviert und legitimiert so den Aufwand der Modellbildung.

Kristalline Substanzen ermöglichen durch ihre Translationssymmetrie (periodisches Aneinanderhängen einer Einheitszelle in alle drei Raumrichtungen) in der Regel ein recht genaues „Vermessen“ ihrer Struktur bzw. der Elementarzelle — eine Modellbildung wird hier durch die hohe Verlässlichkeit und Aussagekraft des Experimentes erleichtert. Im Falle der Siliciumbornitridkeramiken (Kapitel 2) jedoch zeigt sich, dass an das zu entwickelnde Modell besonders komplexe Anforderungen gestellt werden, da die vorliegenden Substanzen als **amorphe** Pulver (d.h. nicht-kristallin) anfallen — und dies ist durchaus beabsichtigt, um z.B. die Sprödigkeit der Keramiken herabzusetzen, wie die weiteren Ausführungen im Kapitel 2 zeigen werden. Allerdings: Experimentelle Verfahren zur Strukturaufklärung, insbesondere typische Beugungsmethoden wie die Röntgen- und Elektronenbeugung oder aber auch die magnetische Kernresonanz (NMR) liefern in solchen Fällen auf Grund der vielfältigen verschiedenen lokalen Umgebungen im Material und der entsprechenden Überlagerung der Signale aller im Spektrum unzureichende Information. Nicht selten muss man sich dabei mit Aussagen nicht über die erste Koordinationsschale eines Aufatoms hinaus zufrieden geben. Für eine Modellbildung von amorphen Festkörpern wie den hier zu Behandelnden ist daher eine intensive theoretische Betrachtung unerlässlich. Besonders ist darauf hinzuweisen, dass zur Bestätigung eines theoretischen Konstruktes idealerweise neben der inneren Konsistenz auch die experimentelle Reproduktion der Daten gehört. Theorie und Experiment sind komplementär (was oft unterbewertet wird)! Es steht zu hoffen, dass besonders dieser Punkt im Rahmen dieser Arbeit deutlich wird. Die vorliegende Schrift fügt sich auf der Seite der Theorie in ein System von sich ergänzenden Ansätzen ein, die maßgeblich im Bonner SFB 408 angegangen werden, wo auch die Synthese der in diesem

Zusammenhang vornehmlich interessierenden Siliciumbor(carbo)nitride erstmals gelang. Die sich ergänzenden Methoden umfassen dabei heute:

1. die Mimese der Initialreaktionen der Bildung von Keramiken mit *ab initio*-Methoden
2. eine statische, d.h. die Zeit nicht in Betracht ziehende, potenzialgestützte Modellierung durch Aufbau von Continuous Random Networks (CRN)
3. die dynamische, potenzialgestützte Modellierung durch Molekulardynamikverfahren (MD)
4. eine potenzialgestützte und stochastische Modellierung mit (Reverse) Monte-Carlo-Verfahren (MC, RMC)
5. die dynamische Modellierung der Kernpositionen durch ihre Behandlung in *ab initio*-Potenzialen (Car-Parrinello-Molekulardynamik, CPMD)
6. ein Trendverständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen anhand von theoretischer und experimenteller kernmagnetischer Resonanz (NMR)

„Potenzialgestützt“ in diesem Zusammenhang bedeutet, dass die (interatomare) potenzielle Energie eines Systems nicht mit quantenchemischen Methoden berechnet wird, sondern durch Anpassen („Fitten“) von einfacheren Funktionen an Daten genähert wird. Der Ursprung der Daten ist zunächst nicht bestimmt, er kann sich sowohl auf experimentelle Untersuchungen als auch auf Berechnungen beziehen. Ungeachtet dessen werden sie als „Observablen“ betrachtet (vgl. Kapitel 3). Auf diese Weise wird ermöglicht, mit weitaus weniger Aufwand als bei allen gängigen vergleichbaren Methoden, eine große Anzahl von Atomen zu betrachten, da die Berechnung von Energien und Kräften bzw. Zweitordnungsobservablen (Phononen etc.) lediglich Bruchteile der Zeit in Anspruch nimmt. Die Qualität der Ergebnisse hängt dabei *wesentlich* (in seinem Wortsinne) von der Art der Anpassung ab. Das schließt die Datenauswahl, an die angepasst wird, ausdrücklich mit ein.

Zum Aufbau: Diese Arbeit schafft durch die Parameterisierung von empirischen Potenzialen (Kapitel 7) eine Basis für drei der genannten Zugangswege (CRN, MD, (R)MC, die anderen kommen ohne sie aus) und gibt ein erstes Trendverständnis von Eigenschaften durch Untersuchungen der (rechentechnisch nur recht aufwändig zugänglichen) chemischen Verschiebung δ (Kapitel 8). Der erste Teil hat einleitenden Charakter, auch werden Borosilazane und die Precursorroute besprochen. Im zweiten, rein theoretischen Teil ab Seite 27 werden die Grundlagen der Festkörpermodellierung erläutert und die zu überprüfenden Observablen beleuchtet; des Weiteren werden Anspruch, Klassifikation und Wege zur Parameterisierung der interatomaren Kräfte besprochen (ab Seite 31), die verwendeten quantenchemischen Methoden abgerissen (S. 83) und auf Phänomenologie und Quantentheorie der chemischen Verschiebung eingegangen (S. 101). Ein praktischer Teil III (S. 111) konkretisiert das Obige durch die Details der angepassten Potenziale (S. 113) und ihrer Leistungsfähigkeit auf der einen Seite und durch eine ausführliche Schilderung der neuen Erkenntnisse auf Basis der NMR-Rechnungen (S. 177). Die beiden letzten Teile erweisen sich als eingeschränkt verschmelzbar, was eine effiziente Modellierung der Verbindungen ermöglichen sollte.¹

¹ Ein Großteil des hier Geschilderten ist in den Publikationen der Liste auf Seite 275 zu finden.

2

Keramiken aus Precursoren

WERKSTOFFE müssen heutzutage mehr denn je einer bestimmten Kombination von Anforderungen genügen, die eine „Maßschneiderung“ der Materialien sehr wünschenswert macht. Die Ansprüche sind klassifizierbar, berücksichtigt man einerseits Synthese, andererseits Materialeigenschaften. Zudem etablieren sich neben Metallen und Kunststoffen mehr und mehr Keramiken als Werkstoffe, an die sich meist eine Kombination der folgenden Punkte richtet:

- Zugangsweg optimiert: kostengünstig, schnell gangbar, Energie sparend und industriell unproblematisch durchführbar
- Materialeigenschaften optimiert: oxidationsstabil, korrosionsbeständig, hart, thermoschockbeständig bzw. hitzestabil/kältefest, bruchfest und wenig spröde, leicht formbar und schließlich leicht einzufärben

Üblicherweise finden auf dem Weg zum finalen keramischen Formkörper Sinterprozesse statt, die zum einen der Härtung und Verdichtung des Materials dienen, zum anderen aber auch ermöglichen sollen, dem Material eine gewünschte Form zu geben. Während dessen sind hohe Temperaturen nötig, die Zeit und zusätzliche Kosten nach sich ziehen. So sind Sinterverfahren zwar technisch routinemäßig durchführbar, sie werden jedoch erst rentabel, wenn große Serien produziert werden. Was den Punkt der Materialeigenschaften anlangt, so zeigten sich sowohl oxidische als auch nichtoxidische Substanzen in manchen Punkten als nachteilig: Zwar lässt sich für Oxidkeramiken bisweilen eine günstige Kombination von Eigenschaften durch Einsatz von multinären Verbindungen an Stelle der binären erzielen (prominente Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise das Bariumtitanat (BaTiO_3) oder auch Cobalt-Eisen-Oxid (CoFe_2O_4)), doch führt das Vorhandensein von Translationsasymmetrie in diesen Materialien verständlicherweise zur Förderung von Rissbildung. Auch amorphe oxidische Keramiken ließen die Vorteile vermissen, die Nichtoxide wie z.B. das Siliciumnitrid (Hochtemperaturstabilität, hohe Thermoschockbeständigkeit bei hoher Oxidationsresistenz) aufweisen. Amorphe Substanzen neigen strukturbedingt weit weniger zur Rissbildung als kristalline Komponenten; sie sind *per definitionem metastabil*, d.h. bezüglich des Übergangs zu einer (thermodynamisch) stabileren Konfiguration kinetisch gehemmt. Etwas anders formuliert: Es besteht in diesem Falle eine Barriere zwischen einem Punkt im Konfigurationsraum, der der Struktur des amorphen Festkörpers entspricht, und dem eines korrespondierenden Kristalls. Bildung Letzterer gilt es durch Verfolgen eines synthetischen Leitgedankens zu verhindern: Erhöhung der Barriere zwischen amorphem und kristallinem Zustand. So stabilisierte, amorphe Substanzen sollten durch das charakteristische Fehlen von Vorzugsrichtungen (bzw. Netzebenen) und nicht vollständig abgesättigte Atome (*dangling bonds*) inhärente Rissabsorption zeigen.

Ein möglicher Weg, der unter diesen Rahmenbedingungen vorgegeben ist, liegt also im Aufbau *amorpher, anorganischer und nichtoxidischer Netzwerke*, deren Charakteristikum

darin besteht, dass der maßgebliche Anteil der Gesamtbindungsenergie des Festkörpers in möglichst kovalenten Bindungen liegt und Madelungterme eine untergeordnete Rolle spielen. Synthetisch attraktive und nahe liegende „Netzwerkbildner“ sind offenbar Elemente, die in ausreichender Menge und kostengünstig zur Verfügung stehen und auf der Seite ihrer Strukturchemie zumeist drei- oder vierfach koordiniert bekannt sind und zu verbrückenden und/oder Netz bildenden Einheiten neigen: Silicium, Bor, Stickstoff, Kohlenstoff. Ein Weg, dies zunächst zumindest teilweise zu bewerkstelligen, fand sich im Beschreiten der so genannten „Polymerroute“: Die Elemente (vorzugsweise Elemente, die untereinander stark binden) sollten bereits in einer Vorstufe enthalten sein, idealerweise in einem *molekularen* Einkomponentenvorläufer, dem (*single source*) *Precursor*.¹ Insbesondere bot sich so die Möglichkeit zu (zumindest teilweiser) Formgebung von Materialien ohne zu Sintern. Die Nichtoxide, die zunächst eingesetzt wurden, waren bis zum Beginn der 90er Jahre fast ausschließlich binärer Natur. Die entsprechenden prominenten Vertreter in den Systemen Si/C, Si/N [Yajima u. a., 1975; Seyferth u. a., 1983] ließen hinsichtlich ihrer Homogenität aber noch Wünsche offen. Auch relativ früh bekannte, ternäre Phasen des Systems Si/C/N [Winter u. a., 1973] zeigten Neigung zur Phasenseparation und waren daher noch unzureichend, so dass die molekularen Vorstufen optimiert werden mussten. Angestrebt war und ist, dass die *Verknüpfung* der Elemente und ihr Verhältnis zueinander in der finalen Keramik möglichst weit vorgebildet ist. Dies umfasst neben der entsprechenden *Konnektivität* der Netzbildner *im* Precursor also insbesondere auch seine *Funktionalisierung* an den „Enden“.

Mittlerweile sind einige Precursoren bekannt, die zu hervorragenden Keramiken führen, und man diskutiert die „zweite Generation“ [Wideman u. a., 1998] der Polymerroute, bei der die (ja zur späteren Vernetzung notwendigerweise verhältnismäßig reaktiven) Polymere² bereits relativ stabil sind und z.B. zu Fasern gesponnen werden können. Für diese Arbeit sind im Wesentlichen jedoch die Si/B/N-haltigen Siliciumbornitridmaterialien (auch: Borosilazane³) von Interesse, daher sollen die Synthesen aus den entsprechenden Precursoren kurz skizziert werden. Abbildung 2.1 gibt die grundsätzlichen Zugangswege zu den Siliciumbor(carbo)nitriden wieder, die hier von Relevanz sind: Die Precursoren [(Trichlorsilyl)dichlor]aminoboran (TADB, IUPAC: 1,1-Dichlor-*N*-(trichlorsilyl)-boranamin) bzw. [(Trichlorsilyl)dichlorboryl]ethan (TSDE) werden mit Ammoniak oder Methylamin umgesetzt und das erhaltene (polymere) Gemisch (*Polyborosilazan*) in einer zweiten Stufe zum Festkörper bei Temperaturen um 1400°C vernetzt. Die entstehenden Keramiken weisen nach Elementaranalysen die Zusammensetzungen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$, $\text{SiBN}_{2.3}\text{C}_{0.8}$ bzw. $\text{SiBN}_{2.5}\text{C}_2$ auf [Müller, 2000]. Letztere ist in der Literatur oftmals auch (ungenauer) mit SiBN_3C angegeben. Bei allen Synthesen bildet sich in einer ersten Stufe ein nicht-kristallines Polymer, das nach Pyrolyse die eigentliche Keramik bildet. Diese Keramiken fallen als Pulver oder großporige Bruchstücke an, was zur Folge hat, dass Dichtemessungen extrem schwierig sind und die diesbezüglichen Ergebnisse mit Vorsicht bewertet werden müssen.⁴

¹Die Ursprünge dieser Idee sind alt: Bereits Mitte der sechziger Jahre entwickelten Chantrell und Popper [1964] eine „chemische“ Route zu Festkörpern.

²Andererseits sollte ein Precursor während der Polymerisation nicht zu stark vernetzen, um noch Formbarkeit zu gewährleisten.

³Die Nomenklatur ist nicht einheitlich; eine detaillierte Diskussion vor dem Hintergrund der IUPAC Empfehlungen gibt Kroschel [2001] in seiner Dissertation.

⁴Als „Faustregel“ setzt man für amorphe Substanzen erfahrungsgemäß Dichten an, die um 10 bis 20% unter denen korrespondierender Kristalle liegen. Die Werte, die von Herrn Dr. Enke, Martin-Luther-Universität Halle, für (homogen postuliertes) $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ermittelt wurden, erscheinen bei Ansetzen dieser

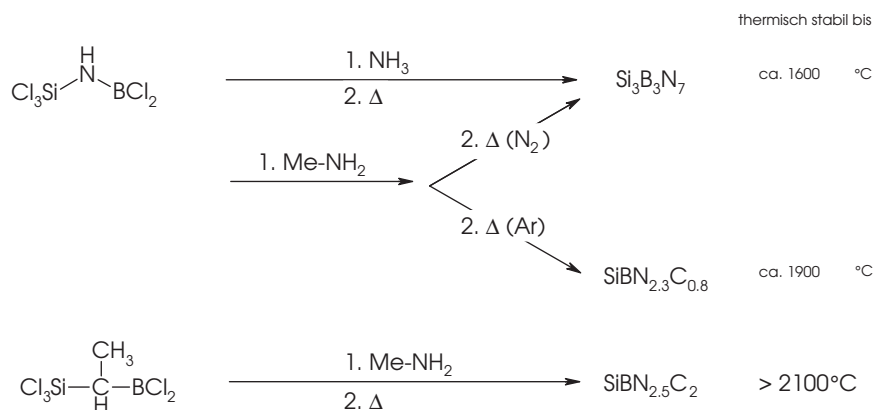


Abbildung 2.1: Zugangswege zu Si/B/N/(C)-Keramiken

Der Vollständigkeit halber seien die Synthesen der *Precursoren* hier ebenfalls mit angeführt (Abb. 2.2), im Rahmen der Methodenvalidierung ist ihnen zudem noch ein eigener Abschnitt (7.1.2.1) zugedacht. TADB ist durch eine Zweistufenreaktion aus Bis(trimethylsilyl)amin mit Siliciumtetrachlorid und nachfolgender Umsetzung des entstandenen Trichlor-silyl(trimethylsilyl)amins mit Trichlorboran zugänglich (Darstellung in [Wagner, 1991], Details zur quantenchemischen Charakterisierung in [Mühlhäuser u. a., 1996]). TSDE ist ebenfalls leicht aus BCl₃ und einem Gemisch aus Trichlorvinylsilan und Triethylsilan darstellbar (Darstellung: [Jüngermann, 1997], Charakterisierung: [Gastreich u. a., 1999]). Mittlerweile wurden die weiteren Precursoren MADB und DADB (Fig. 2.3) gefunden,

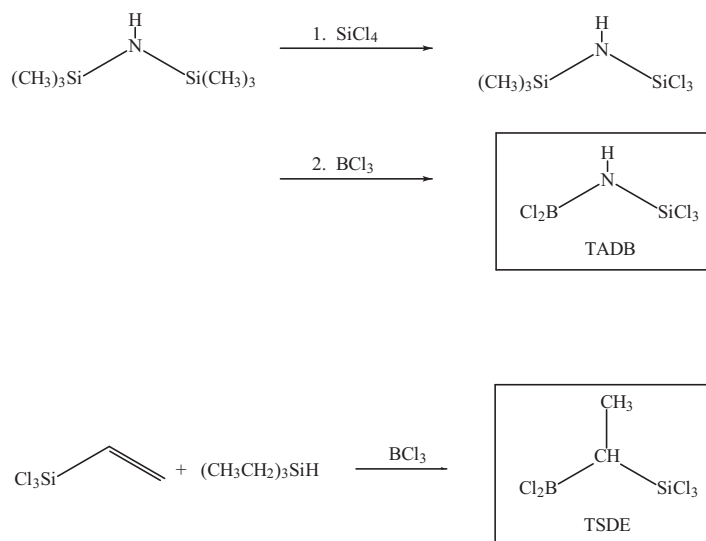


Abbildung 2.2: Darstellung von TADB und TSDE

thylsilyl)amin mit Siliciumtetrachlorid und nachfolgender Umsetzung des entstandenen Trichlor-silyl(trimethylsilyl)amins mit Trichlorboran zugänglich (Darstellung in [Wagner, 1991], Details zur quantenchemischen Charakterisierung in [Mühlhäuser u. a., 1996]). TSDE ist ebenfalls leicht aus BCl₃ und einem Gemisch aus Trichlorvinylsilan und Triethylsilan darstellbar (Darstellung: [Jüngermann, 1997], Charakterisierung: [Gastreich u. a., 1999]). Mittlerweile wurden die weiteren Precursoren MADB und DADB (Fig. 2.3) gefunden,

grobe Regel und Vergleich mit hypothetischen Polymorphen [Kroll und Hoffmann, 1998] dabei etwas zu gering: Si₃B₃N₇ (bei Vernetzung von TADB mit Ammoniak): 1.8990 g/cm³ (Standardabweichung: 0,0016 g/cm³), Si₃B₃N₇ (bei Vernetzung von TADB mit Methylamin im Ammoniakstrom): 1.8539 g/cm³ (Standardabweichung: 0,0012 g/cm³).

die es zum einen ermöglichen, ein gewisses „Viskositätstuning“ des Polymers zu erreichen und zum anderen demonstrieren, dass entstandene Keramiken gleicher Stöchiometrie eine unterschiedliche Temperaturstabilität in Abhängigkeit vom Precursor aufweisen [Müller, 2000]. Nicht nur diese Tatsache stützt die Arbeitshypothese, dass die „Anamnese“ der genannten Keramiken Struktur beeinflussend ist. Das ternäre System Si/B/N steht aus

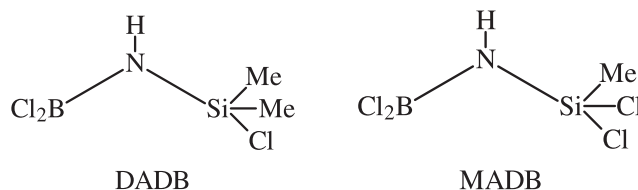


Abbildung 2.3: Einkomponentenvorläufer DADB und MADB

einem Grund klar im Vordergrund der hier zu schildernden Entwicklungsarbeiten. Letztere sind die ersten ihrer Art zu diesen Materialien, der methodologische Erfahrungsschatz ist dementsprechend gering, und das weniger komplexe ternäre System dient als Test- und Lernfall für die spätere Stufe einer analogen, wesentlich schwierigeren Modellierung quaternärer Verbindungen.

Neben den Bonner Si/B/N/(C)-Projekten wird in einigen anderen Gruppen an ähnlichen Materialien gearbeitet: Von der chemischen Zusammensetzung her stehen die von Riedel in Darmstadt bzw. die in Stuttgart um Aldinger entwickelten Materialien am ehesten in der Nähe der Keramiken des SFB [Riedel u. a., 1996a,b]. Aber auch andere Arbeitsgruppen wie die Gruppe um Srivastava in Albuquerque [Srivastava u. a., 1998] entwickelten beispielsweise cyclische Borazinprecursoren, die z.B. exocyclisch Silyl- oder Methylfunktionalisiert sind und sich ebenfalls zu Si/B/N/(C)-Keramiken vernetzen lassen. Über Precursoren, deren Funktionalisierung über Mehrfachbindungen erfolgt und die zur Darstellung von Si/N Nanokomposit-Keramiken dienen, wurde unlängst in Review-Form von Schmidt u. a. [1999] oder von Seyferth und Plenio [1990] (etwas weniger aktuell, so doch u.a. von einem der Protagonisten auf dem Feld) berichtet. Einen guten Überblick über das aktuelle (synthetische und analytische) Forschungsvorgehen kann man neben einem etwas älteren Review-Artikel [Biroth u. a., 1995] auch durch die Übersichten in Buchform, z.B. die von Bill u. a. [1999] oder Petzow u. a. [1996] erlangen. Neuere empfehlenswerte Artikel sind von Corriù [2000] oder Kroke u. a. [2000] erschienen – Letzterer wartet mit über 400 Referenzen und einiger Statistik auf.

II

THEORETISCHER TEIL

3

Festkörpermodellierung

DIESES Kapitel geht auf einige Grundlagen der Festkörpermodellierung ein; die relevanten thermodynamischen Größen werden kurz besprochen, und ein Abschnitt widmet sich insbesondere der Theorie der Phononen — Letztere dienen später als wichtige Eigenschaften von Festkörpern zur Qualitätsprüfung von statischen Eigenschaften parameterisierter Potenziale: Für fast alle Phasen einer (klassischen) Modellierung werden Kostenfunktionen benötigt, die bewerten, wie gut oder schlecht ein Modell ist. Diese Kostenfunktionen sind in aller Regel *Energiefunktionen* der Kernkoordinaten (*Potenziale*), die einen der beiden zentralen Bausteine dieser Schrift bilden.

Eigenschaften, bei denen die *Zeit* eine Rolle spielt, werden oft anhand von Molekulardynamikverfahren (MD) bewertet bzw. berechnet. Auch auf sie soll am Ende dieses Kapitels kurz eingegangen werden.

3.1 Allgemeine Ansätze: Cluster *vs.* periodisches Modell

Ein Gramm eines Festkörpers enthält in sehr grober Näherung 1 Mol Atome. Das bedeutet: Ein „exaktes“ Modell für einen solchen Festkörper erforderte Teilchenzahlen in der Dimension 10^{23} , deren Koordinaten vorzugsweise gleichzeitig im Hauptspeicher einer Maschine zu halten wären. Doch damit nicht genug, darüber hinaus sind die entsprechenden interatomaren Kräfte oder gar zweite Ableitungen der Energie nach Kernkoordinaten vorzuhalten. Auch mit exponentiellem Wachstum von Rechnerressourcen ist mittelfristig nicht damit zu rechnen, dass sich dies bewerkstelligen ließe. Es gibt daher zwei Ansätze, die Modellbildung so zu vereinfachen, dass sie rechnerisch „verdaulicher“ wird: Den *Clusteransatz* und *periodische Modelle*.

3.1.1 Clustermodelle

Clustermodelle gehen davon aus, dass bestimmte Festkörpereigenschaften bereits mit weit geringerer Zahl von Atomen als der der makroskopischen konvergieren. So ist z.B. bekannt, dass einige Festkörper *Nahordnung* [Elliott, 1990] zeigen, d.h. dass sich die Abstände und Winkel zu den ersten Nachbarn eines Aufatoms nur wenig ändern. In der Regel unterliegen Bindungslängen ohnehin nicht sehr großen Schwankungen, so dass es plausibel erscheint, Modelle nach einigen Hundert Atomen zur Untersuchung von nah- oder mittelreichweitiger Ordnung als konvergiert zu betrachten. In der Tat werden durch diesen Ansatz auch im Vergleich mit dem Experiment bisweilen sehr gute Übereinstimmungen gefunden. Beispiele dafür sind die bekannten Silicatmodelle von Gladden und Elliott [1989]. Hier wurde von einem beliebigen „Keim“ (*random seed*) ausgehend ein kugelartiger Cluster aufgebaut, der zur Berechnung von Paarverteilungsfunktionen diente. Ähnliche Ansätze wurden unlängst auf GeO_2 übertragen [Wefing, 1999a,b], und auch bei den hier relevanten Borosilazanen

kommen entsprechende Cluster bei Tests von Resultaten zum Einsatz (Kapitel 7, ab Seite 113).

Doch nicht nur strukturelle Eigenschaften sind oft mit Clustermodellen angebar. Auch andere Eigenschaften wie elektronische oder magnetische können bei bestimmten Voraussetzungen durchaus modellierbar sein. In einem späteren Kapitel wird anhand der kernmagnetischen Resonanz gezeigt werden, wie z.B. für N-chemische Verschiebungen ein Clusteransatz zu hervorragenden Ergebnissen führen kann.

Einige Vorteile des Clusteransatzes sind:

- Amorpher Charakter von Substanzen (re-)produzierbar: Durch die räumlich begrenzte Geometrie von Clustern wird keine Translationsperiodizität induziert wie im Falle der periodischen Modelle (s.u.). Dies ist zwar von der Herangehensweise her attraktiv, muss aber nicht notwendigerweise bedeuten, dass die Physik besser erfasst wird.
- Wegfall von langreichweitiger Handhabung der Elektrostatik (Ewald-Summation): Die Elektrostatik kann im Regelfall explizit berechnet werden; aufwändigere, iterative Verfahren werden unnötig.
- Oftmals kontrollierbare Konvergenz der Eigenschaften mit wachsender Clustergröße. Dies bezieht sich insbesondere auf „lokale“ Eigenschaften, z.B. NMR-chemische Verschiebungen.
- Wegen der geringeren Anzahl von Atomen i.d.R. bessere Eignung für *ab initio*-Methoden

Die starke Begrenzung der Teilchenzahl zieht selbstverständlich auch Nachteile für das Clustermodell nach sich. Einige Mankos sind:

- Eigenschaften, die von langreichweisigem Verhalten herrühren, sind schwierig oder nicht modellierbar. So z.B. Phononendispersionen, Schallwellen etc. Insbesondere trifft dies auch zumindest auf die Intensität des viel diskutierten [Elliott, 1991] *first sharp diffraction peak*, FSDP, zu.
- Cluster haben eine relativ große Oberfläche. Es muss stets darauf geachtet werden, dass Oberflächen keine Artefakte verursachen, bzw. dass Oberflächeneffekte nicht dominieren, wenn es um die Berechnung von *bulk*-Eigenschaften (d.h. Nicht-Oberflächen-Eigenschaften) geht. Dies ist eng verknüpft mit dem Konvergieren von Eigenschaften mit der Clustergröße. Zwei- und Dreikörperpotenziale für Festkörper werden in aller Regel — wenn sie auf Festkörperdaten basieren — an Daten für Bulkmaterial angepasst. Dies kann dazu führen, dass beim Clusteransatz die Oberflächenbereiche fehlerhaft oder unzureichend beschrieben werden und das Gesamtergebnis verfälschen.

3.1.2 Periodische Modelle

Periodische Modelle erniedrigen die explizit zu behandelnde Teilchenzahl dadurch, dass sie eine Zelle periodisieren: Die Atome (von wenigen Hunderten bis zu mittlerweile einigen Mio.) werden in einer „Box“ behandelt, und Letztere wird in alle drei Raumrichtungen fortgesetzt. Interatomare Kräfte auf ein Atom A in der Box mit der Länge L werden unter Berücksichtigung von Atomen in der Nachbarzelle berechnet. Diese Nachbarzelle

enthält durch die Periodizität ein gespiegeltes Atom A' , dessen Koordinaten sich (für den eindimensionalen Fall) zu $x(A') = x(A) + L$ ergeben. Vorteile dieser Behandlung sind:

- Modelle können relativ klein gehalten werden, ermöglichen dennoch oftmals hochwertige Aussagen über Festkörpereigenschaften.
- Langreichweitige Eigenschaften sind gut beschreibbar und weitestgehend verstanden, so z.B. Gitterschwingungen (mit Quantum *Phonon*), Schallgeschwindigkeiten und elastische Eigenschaften.
- eine gute Kontrollierbarkeit der Methodik mit direktem Vergleich kristalliner Daten

Die Nachteile hingegen umfassen Punkte wie diese:

- Periodische Modelle sind *per constructionem* nicht-amorph. Sie zeigen gerade die Translationssymmetrie, die amorphe Substanzen nicht zeigen. Um zu vernünftigen (periodischen) Modellen für amorphe Substanzen zu gelangen, sind daher wesentlich größere „Elementarzellen“ nötig als dies bei den meisten Modellierungen für Kristalle notwendig ist.
- Zur Auswertung von elektrostatischen, also langreichweitigen Wechselwirkungen ist wegen der „Unendlichkeit“ des Modelles eine einfache Addition von elektrostatischen Termen nicht ohne weiteres möglich; vielmehr müssen zusätzliche, mehr oder weniger zeitaufwändige Algorithmen (Ewald-Summation, *fast multipole method*, *FMM* etc.) durchlaufen werden.

Ein tieferes Verständnis eines Materials durch ein theoretisches Modell kann also durchaus *Cluster* und *Periodisches Modell* umfassen. In diesem Kontext werden die beiden Ansätze explizit als komplementär betrachtet: Strukturelle Eigenschaften werden an Kristallen trainiert, kurzreichweitige Eigenschaften (chemische Verschiebung, Inputdaten für Kraftfelder bzw. Potenziale) werden mit Hilfe von Clustern (im weiteren Sinne auch: *Molekülen*) berechnet.

3.2 Kostenfunktionen: Potenziale

Zur Modellierung der Struktur von chemisch-physikalischen Systemen werden oft Kostenfunktionen benötigt, die eine Modellvalidierung ermöglichen bzw. unterstützen sollen. Die nächstliegende Möglichkeit liegt in der Bewertung einer Struktur über deren Energie. Ihre Bestimmung mit höchstmöglicher Qualität ist daher sehr wünschenswert. Als problematisch erweisen sich allerdings die Systemgrößen, mit denen man sich in der Festkörpermodellierung beschäftigt, und so ist man bemüht, schnell auszuwertende (analytische) Ausdrücke für die potenzielle Energie von Systemen *bei gegebenen Kernanordnungen* zur Verfügung zu haben. Um dies zu erreichen, werden verschiedene Hierarchien von Näherungen erreicht: Zunächst trennt man wegen der stark unterschiedlichen Massen die Kern- von der Elektronenbewegung, was Aussage der *Born-Oppenheimer-Näherung* ist. Als Konsequenz erhält man eine elektronische Energiefunktion, die parametrisch von den Koordinaten der Kerne abhängt (vgl. dazu die Ausführungen auf S. 84). Oder etwas anders formuliert: Die Kerne bewegen sich im „Feld“ der Elektronen, die elektronische Energie stellt ein *quantenmechanisches Potenzial* für die Bewegung der Kerne dar. Eine nächste Vergrößerung

eines Modells kann darin bestehen, Elektronen lediglich implizit zu behandeln, indem man die Wirkung ihres Feldes auf die Kerne parameterisiert. So erhält man weitaus schneller auszuwertende Energiefunktionen, die zwar den Quantencharakter verloren haben, aber dennoch eine gegebene Kernanordnung bewerten können. Im Folgenden werden solche Funktionen $U \equiv U(\mathbf{X})$ *Potenziale* genannt. Potenziale beider Typen, quantenmechanisch und klassisch, eröffnen den Zugang zu einer Fülle von interessierenden Größen wie Gleichgewichtslagen und den verschiedensten Observablen: In Analogie zur klassischen Mechanik reflektiert die negative erste Ableitung von Potenzialen nach den Kernkoordinaten, d.h. der Gradientenvektor, die Kräfte auf Atome. Eine nahe liegende Annahme für den Gleichgewichtszustand ist Kraftfreiheit, was bedeutet, dass Gleichgewichtsstrukturen Minima bzgl. eines Potenzials darstellen. Hat man es mit mehreren Atomen zu tun, so bildet das Potenzial vieler Atome eine u.U. hoch dimensionale *Multiminima-Hyperfläche*. Das „tiefste“ aller Minima wird *globales Minimum* genannt. Für Festkörper postuliert man, dass das globale Minimum stets einer kristallinen Form entspricht. *Amorphe* Stoffe hingegen stellen so genannte *lokale* Minima auf Hyperflächen dar. Einen eindimensionalen Schnitt durch eine Hyperfläche gibt die Zeichnung 3.1 wieder, die eng an eine Nature-Publikation von Debenedetti und Stillinger [2001] angelehnt ist. Je nach Kernposition resultiert eine

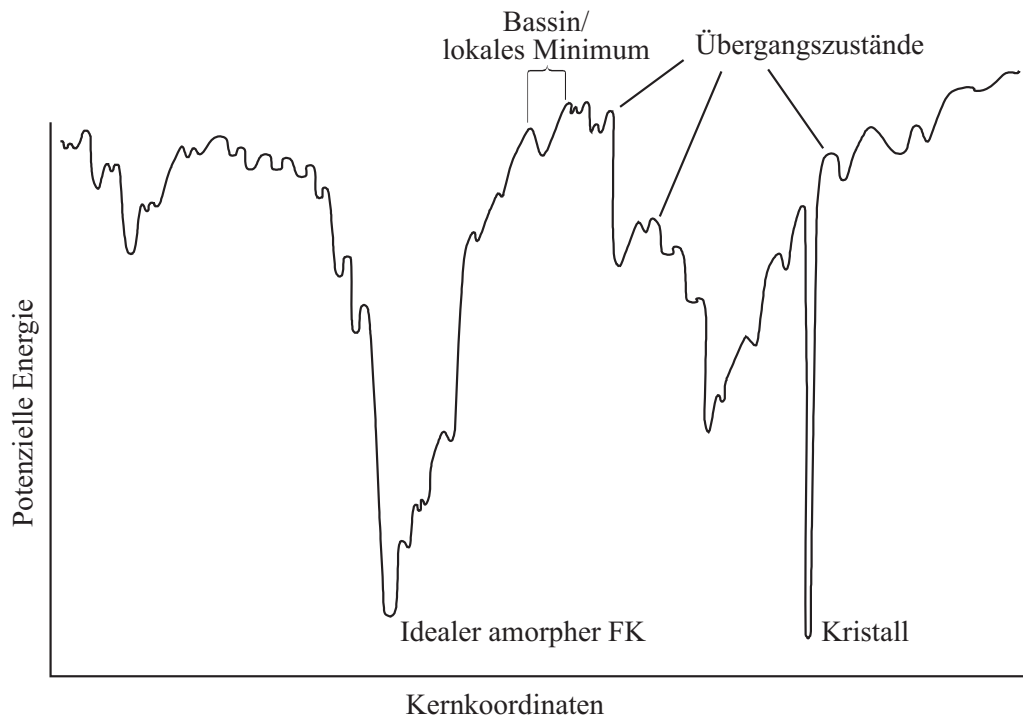


Abbildung 3.1: Schematischer Schnitt durch eine Hyperfläche (nach Debenedetti und Stillinger [2001]). Die kristalline Form entspricht dem globalen Minimum, amorphe Stoffe stellen lokale Minima dar.

potenzielle Energie, die bei (kraftfreien) Materialien minimal ist. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass die Modellbildung für amorphe Stoffe nicht ausschließlich nach den tiefsten Minima streben sollte: *Amorph* bedeutet: *gegenüber Kristallisation metastabil* und meist zudem: *kinetisch gehemmt*. Damit entsprechen die besonders tiefen Minima auf (parameterisierten) Hyperflächen in aller Regel Kristallformen. Obwohl „erfolgreich“ optimiert

worden wäre, wäre das Erreichen eines solchen Punktes auf der Hyperfläche dennoch ein Ergebnis naiver Modellierungsideen für nicht-kristalline Festkörper.

Potenziale lassen sich also mit verschiedenen Ansprüchen an Genauigkeit und Schnelligkeit ihrer Berechnung bestimmen. In diesem Kapitel werden verschiedene Grundlagen und Details der Anpassung von Potenzialen besprochen. Da dies für die Festkörpermodellierung sehr häufig mit einer Vernachlässigung von Quanteneffekten einhergeht, beschränkt sich die Diskussion an dieser Stelle auf klassische Potenziale — quantenmechanische Potenziale werden in einem späteren Kapitel besprochen (Kapitel 5, Seite 83.)

3.2.1 Klassifikation

Im Rahmen dieser Arbeiten sind zwei grundsätzliche Ansätze erwähnenswert: Molekülmechanik-(MM)-Kraftfelder und Mehrkörperpotenziale. Beide sind als Inkrementensysteme zu betrachten (d.h. die Gesamtenergie eines Systems setzt sich als Summe von Teilbeiträgen zusammen), und beide werden durch Anpassung von Parametern an experimentelle und/oder theoretische Daten gewonnen.

MM-Potenziale MM-Potenziale¹ setzen üblicherweise den Begriff der *chemischen Bindung* voraus und definieren sich daher über bindungsgekoppelte Inkremente. Das heißt, die Gesamtenergie wird als Summe von Bindungs-, Winkel- und ggf. Diederinkrementen angesetzt — unter Zufügung etwaiger Kopplungsterme bzw. so genannter nicht gebundener Wechselwirkungen.² Letztere können z.B. nicht direkt benachbarte, doch aber chemisch „gebundene“ Partner sein wie insbesondere H-Brücken, Dispersionswechselwirkungen oder elektrostatische Kräfte zwischen Atomen in unterschiedlichen Molekülen.

$$U_{\text{MM}} = \sum_{\text{Bind}} v_b(b) + \sum_{\text{Winkel}} v_\theta(\theta) + \sum_{\text{Dieder}} v_\tau(\tau) + \sum_{\text{Nichtgeb}} v_{nb}(r) + \sum_{\text{Bind/Bind}} v_{bb'}(bb') + \dots \quad (3.1)$$

Hier sind: b Bindungsabstände, θ Bindungswinkel, τ Torsionswinkel r , nicht-gebundene Abstände und bb' Korrelationen zwischen verschiedenen Bindungen; die Abbildung 3.2 verleiht den Termen mehr Anschaulichkeit. Ausdrücke für $v_b(b)$ sind in aller Regel harmonisch und daher rechentechnisch extrem unkompliziert und schnell, verbieten aber andererseits somit ein Dissoziieren von Bindungen. Es wundert nicht, diese Art von „Kraftfeldern“ häufig auf dem Feld der Organischen Chemie und Biochemie anzutreffen: Hier kommt es weniger auf Schmelzen bzw. den Bruch von kovalenten Bindungen an als vielmehr auf die Bewertung von verschiedenen Konformeren und verwandten Fragestellung nach Torsionswinkeln, H-Brücken etc., wie sie z.B. bei der Proteinfaltung eine Rolle spielen.

Mehrkörperpotenziale Ganz anderer Natur sind Mehrkörperpotenziale (*many body potentials*). Zwar wird hier auch inkrementell genähert, doch ist diesem Ansatz ein inhärenter *Bindungsgraf* (wie in Abb. 3.2 in den Strichen angedeutet) fremd. Mehrkörperpotenziale nähern die Gesamtenergie durch Ansetzen einer Summe über *alle* auftauchenden bzw.

¹Oft spricht man in diesem Zusammenhang von *Kraftfeldern*, womit in der Regel mindestens zweimal stetig differenzierbare Potenzialflächen gemeint sind. Bei den meisten Potenzialen, die in chemo-informatischen Verfahren eingesetzt werden, ist dies nicht gewährleistet.

²Vernachlässigt man die dreidimensionale Struktur eines Materials, so spricht man bei dieser Betrachtungsweise oftmals von einem *Bindungsgrafen*. Letzter beinhaltet im Wesentlichen die *Konnektivität* der Atome. Weiteres Wissen über Grafen in der Chemie wird z.B. in [Balaban, 1976] vermittelt.

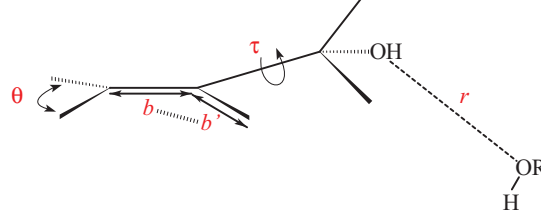


Abbildung 3.2: Inkremente beim Molekülmechanikansatz: Durch die Veränderung einer Bindungslänge, z.B. b , ändert sich eine andere (b'), was durch die gebrochene Linie in der linken Hälfte angedeutet wird. Die gestrichelte Linie rechts zeigt eine H-Brücke an.

nach Relevanz ausgewählten Zweikörperwechselwirkungen, Dreikörperwechselwirkungen und selten auch Wechselwirkungen noch höherer Ordnung. Zur Verdeutlichung diene die Abbildung 3.3. Die Gesamtenergie unter Ansetzen von Zwei- und Dreikörpertermen ergibt

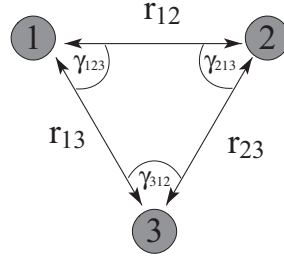


Abbildung 3.3:

Paarpotenzialwechselwirkungen: Wechselwirkungen existieren zwischen allen beteiligten Teilchen. Hier sind lediglich die Zweikörperanteile gezeichnet.

sich dann als Summe aller Wechselwirkungen V_2 und V_3

$$U_{\text{MB}} = \sum V_2 + \sum V_3, \quad (3.2)$$

wobei ein häufig angetroffener Ansatz für eine Zweikörperwechselwirkung beispielsweise das Buckingham-Potenzial [Buckingham, 1967] ist (r_{ij} ist der interatomare Abstand):

$$V_2 = A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}. \quad (3.3)$$

Es ist besonders darauf hinzuweisen, dass hier A , ρ und C_6 Parameter sind, deren Finden nicht trivial ist; diesem Punkt ist jedoch weiter unten ein eigener Absatz (3.2.4) gewidmet.

Üblicherweise, d.h. bei einem elektrostatischen Modell mit explizitem Einbeziehen von Ladungen, sind Zwei- und Dreikörperterme im Rahmen eines bestimmten Abschneideradius um ein Aufatom hinreichend gute Modelle. Für monoatomare Systeme in dichtesten Packungen kommt man oftmals ohne Dreikörperanteile aus [Vashishta u. a., 1997]. Repulsive Anteile korreliert man — einmal abgesehen von den noch zu diskutierenden Coulombkräften — meist mit den (Ionen-)Radien bzw. der Pauli-Repulsion, die attraktiven Anteile entsprechen dann van der Waals- oder anderen attraktiven Kräften im Material.

Vorrangig vor diesen Kräften dominieren üblicherweise jedoch Coulombwechselwirkungen. Die entsprechende Kraft, die ein Aufatom „erspürt“, setzt sich anschaulich aus der Summe der Inkremente durch Ladungen der Umgebung zusammen. Man würde erwarten, dass diese eine konvergierende Reihe liefern. Doch hat sich gezeigt, dass die Summe nur langsam und eingeschränkt konvergiert, d.h. die Konvergenz hängt von der Reihenfolge der Summation der einzelnen Terme ab. Die Grundlage der meisten modernen Behandlungen und noch häufig angetroffene Weg zur Lösung des Problems die sog. *Ewald-Summation*, die noch Gegenstand der Betrachtungen sein wird (Abschnitt 3.2.3, S. 39). Man löst dabei das Problem im inversen und Realraum separat, wodurch eine zügige Konvergenz der elektrostatischen Energie erreicht wird. Denkbar ist allerdings auch, dass den Partikeln des zu modellierenden Systems keine expliziten Ladungen zugeordnet werden, obwohl sie „existent“ sind. In einem solchen Fall muss man Coulombrepulsion und -attraktion explizit mit parameterisieren. Ein solches Modell hat prinzipiell den Vorteil, unabhängig von der elektrischen Neutralität einer Elementarzelle zu sein — es hat sie ohnehin — und (eher kovalent gebundene) Molekül- und (eher ionisch gebundene) Festkörpermodelle mit *einem* Satz von Parametern beschreiben zu können. Hier ist zu erwarten, dass die Abschneideradien wesentlich größer gewählt werden müssen und evtl. auch Terme höherer Ordnung eingeführt werden müssen. Auf der anderen Seite aber sind Verfahren wie die Ewald-Summation einzusparen. Die Entscheidung *pro* oder *contra* sollte pragmatischen Charakter tragen.

3.2.2 Ansprüche an Potenziale

Im Rahmen einer klassischen Beschreibung von Energien von Festkörpern ist es nicht möglich, alle beliebigen Eigenschaften mit einem Potenzial zu beschreiben. Es ist daher ratsam, sich vor dem Anpassen über bestimmte Ansprüche, die an die Leistungsfähigkeit eines Parametersatzes gestellt werden, klar zu werden. Die Definition der Ansprüche bestimmt das *Trainingsset*, d.h. die Auswahl von *Observablen*, an die angepasst wird. Auf der *atomistischen, strukturbezogenen* Seite ist dabei in diesem Rahmen anzustreben:

- eine möglichst gute Wiedergabe von Strukturcharakteristika — das bedeutet insbesondere, dass Strukturen, die im Experiment als existenzfähig vermessen und/oder in *ab initio*-Rechnungen als Gleichgewichtsstrukturen berechnet werden, auch auf den Modellflächen Minima darstellen.
- die vernünftige Reproduktion elastischer Eigenschaften/Schwingungen
- eine zufrieden stellende Reproduktion der Reihenfolge von Gesamtenergien ähnlicher Verbindungen

Diese Ansprüche sollten dazu führen, dass in Monte-Carlo- oder Molekulardynamiksimulationen nicht trainierte Minima mit einiger Sicherheit gefunden werden. Auf der *physiko-mathematischen* Seite stellen sich zwei Probleme, denen man gerecht werden muss und die das „Design“ der analytischen Ausdrücke u.U. maßgeblich mitbestimmen: ein physikalisch korrektes Verhalten bei großem interatomaren Abstand r und das Vermeiden eines Atom Kollapses. Diese beiden Ansprüche verdienen eine separate Diskussion.

3.2.2.1 Korrektes Verhalten im Langreichweitigen

Stetige Differenzierbarkeit der Energiehyperfläche $U(\mathbf{X})$ kann je nach Simulationsanforderungen unabdingbar sein. Unstetigkeiten führen in MD-Simulationen u.U. zu unphysikalischen Geschwindigkeiten von Atomen und einer Verletzung der Energieerhaltung, auch können z.B. (statische) Geometrieoptimierungen divergent sein, und bereits im Stadium der Anpassung treten Schwierigkeiten auf: Man wertet gemeinhin Nicht-Coulomb-Potenziale üblicherweise nicht mehr bei größeren Abständen aus, da die Beiträge nicht mehr signifikant sind. Ein hartes „Abschneiden“ hätte aber zur Folge, dass Diskontinuitäten erzeugt wurden. Das Vermeiden von Singularitäten erfolgt für *Zweikörperterme* i.d.R. dadurch, dass ab einem gewissen inneren Abschneideradius r_i eine Dämpfungsfunktion U^d auf das betrachtete Potenzial U_{ab} wirkt, wie es in der Abbildung 3.4 verdeutlicht ist. Der

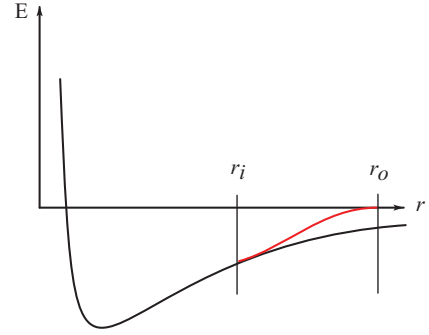


Abbildung 3.4:

Zweikörperdämpfungsfunktion schematisch: r_i und r_o stellen die innere bzw. äußere Grenze für ein Polynom fünfter Ordnung (rot) dar.

Gesamtausdruck U_{ab}^d , also Potenzial und die Dämpfungsfunktion, die ab einem „inneren“ r_i mit dem Potenzial multipliziert wird, verschwindet so mit anwachsendem interatomaren Abstand r über eine Distanz von wenigen Å bis hin zu einem festgelegten, äußeren r_o (*o* für *outer*). Diese Lösung ist für die hier anstehenden Probleme unkritisch, und die Forderungen an den Gesamtausdruck U_{ab}^d lauten:

$$U_{ab}^d \Big|_{r=r_i} \stackrel{!}{=} U_{ab} \Big|_{r=r_i} \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial U_{ab}^d}{\partial r} \Big|_{r=r_i} \stackrel{!}{=} \frac{\partial U_{ab}}{\partial r} \Big|_{r=r_i} \quad (3.4b)$$

$$\frac{\partial^2 U_{ab}^d}{\partial r^2} \Big|_{r=r_i} \stackrel{!}{=} \frac{\partial^2 U_{ab}}{\partial r^2} \Big|_{r=r_i} \quad (3.4c)$$

$$U_{ab}^d \Big|_{r=r_o} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.4d)$$

$$\frac{\partial U_{ab}^d}{\partial r} \Big|_{r=r_o} \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.4e)$$

Energien, erste und zweite Ableitungen sind bei Erfüllen dieser Kriterien an r_i also identisch, und für $r = r_o$ verschwinden Energie und erste Ableitung des Gesamtausdruckes. Die Dämpfungsfunktion wird bei dem verwendeten Programm GULP [Gale, 1997] (dort: *cutp*) üblicherweise als *multiplikatives* Polynom fünfter Ordnung angesetzt, so dass sie zügig

auszuwerten ist. Sie lautet für alle hier geschilderten Potenziale mit Zweikörpercharakter (also auch z.B. Morsepotenziale):

$$\begin{aligned}
U_{ab}^d = & (r_o - r_i)^{-5} \cdot \{ -6 \cdot r^5 + 15 (r_i + r_o) \cdot r^4 \\
& - 10 (r_i^2 + 4r_i r_o + r_o^2) \cdot r^3 + 30 (r_i^2 r_o + r_i r_o^2) \cdot r^2 \\
& - 30 r_i^2 r_o^2 \cdot r + 10 r_i^2 r_o^3 + r_o^5 - 5 r_i r_o^4 \} .
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Parameter r_i und r_o werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Potenzialen besprochen.

Dreikörperterme können in GULP aus programmtechnischen Gründen bisher nicht mit einer analogen, zusätzlichen Dämpfungsfunktion versehen werden. Aus diesem Grund wird einerseits ein Ansatz mit geringen Unstetigkeiten diesbezüglich besprochen werden, andererseits aber kann bereits durch den analytischen Ausdruck eines Dreikörperpotenzials vermieden werden, dass Singularitäten entstehen. Prominentestes Beispiel für einen solchen Ansatz sind die Potenziale vom Stillinger-Weber Typ [Stillinger u. a., 1986; Stillinger und Weber, 1987], die ursprünglich zur Simulation der verschiedenen Modifikationen von Schwefel parameterisiert wurden. Sie weisen eine inhärente Dämpfung durch den Term im Nenner des Exponentialausdrucks auf:

$$U_{\text{SW}} = A \cdot \exp \left(\frac{\rho}{r_{12} - r_{\max 12}} + \frac{\rho}{r_{13} - r_{\max 13}} \right) \cdot (\cos \theta - \cos \theta_0)^2. \tag{3.6}$$

A , $r_{\max 12}$, $r_{\max 13}$ und θ_0 sind dabei Parameter (vgl. auch Zeichnung 3.3).³ θ_0 entspricht dem (optimalen) Winkel $\angle 213$. Der Verlauf eines Stillinger-Weber Potenzials für einen festgehaltenen Abstand $r_{\max 23}$ ist auf der Seite 132 für einen Parametersatz dargestellt. Man erkennt dort, dass bei θ_0 und $360^\circ - \theta_0$ Minima erzeugt werden, was insofern wünschenswert ist, als eine Anordnung von drei Atomen mit einem günstigsten Winkel θ_0 einem Winkel von $360^\circ - \theta_0$ energetisch äquivalente Minima liefern sollte — zwischen denen allerdings eine gewisse Barriere liegt. Im Radialteil erkennt man die exponentielle Dämpfung.

3.2.2.2 Vermeiden von Atom-Kollapsen

Ein weiteres Problem, das im Auge zu behalten ist, kann bei kleinen r auftreten, wenn attraktive Wechselwirkungen nicht genügend gedämpft sind. Besonders anfällig für ein so entstehendes Kollapsszenario sind Parameterisierungen, die mit effektiven Ladungen arbeiten. Eine häufig angetroffene Parameterisierung (z.B. in der vielfach eingesetzten BKS-Formulierung von van Beest u. a. [1990]) basiert auf effektiven Ladungen, die im repulsiven Bereich exponentiellen Charakter haben. Bei zu kurzen r jedoch, d.h. unterhalb eines kritischen Wertes, dominieren die Coulombkräfte, und im Extremfall eines zweiatomigen Moleküls kommt es zum unphysikalischen Atomkollaps. Dieses Verhalten ist am Beispiel der Kombination aus Coulombenergie und einer exponentiellen Dämpfung in der Abbildung 3.5 aufgetragen.

Im Falle von Festkörpersimulationen herkömmlicher Natur wird es zwar wegen der restlichen repulsiven Kräfte in der Praxis nicht zum vollständigen Einbruch des Systems kommen (in aller Regel bewegt man sich im Bereich der Minima \pm ca. 10%), doch besteht die

³Die Implementierung von Dreikörperpotenzialen in GULP ist der Gestalt, dass es noch einen weiteren *cutoff* $r_{\max 23}$ gibt, der die Abhängigkeit der Energie vom Abstand der (ungebundenen) Atome 2 und 3 begrenzt. Dieser *cutoff* ist so gewählt, dass $r_{\max 23} = r_{\max 12} + r_{\max 13}$ gilt. Auf die Energie nimmt er keinen Einfluss

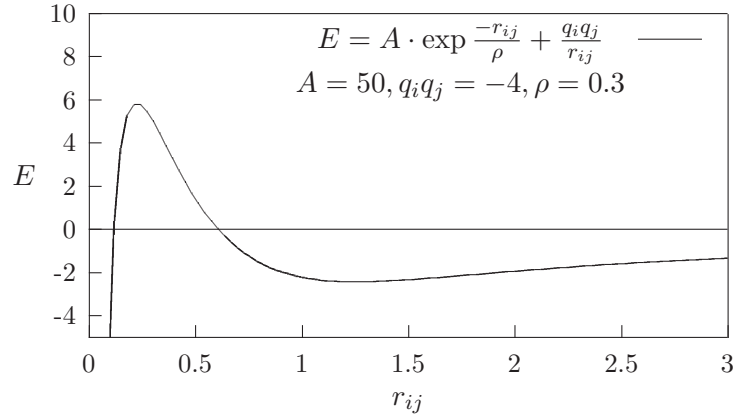


Abbildung 3.5: Atomkollaps: Ungedämpfte Coulombkraft in Kombination mit exponentieller Dämpfung (schematisch)

Möglichkeit der Dominanz viel zu kurzer Bindungen und so einer massiven Verzerrung der Ergebnisse, insbesondere der Bildung artifizierlicher Ringstrukturen. Eine Dämpfung kann nur durch Einführen eines Termes, der den Verlauf der Coulombkraft überkompensiert, erreicht werden. Wie im Falle der Dämpfung bei größeren r wurde hier eine Coulombdämpfung (*QTaper*) definiert und in GULP implementiert (*qtaper*), die ebenfalls auf einem Polynom fünfter Ordnung basiert und deren Gesamtausdruck für alle r mit $r < r_0$ die folgende analytische Form hat (q_i und q_j sind die Ladungen der beteiligten Species):

$$U_{ab}^{QTaper} = \frac{q_i q_j}{r} \cdot f(r) + C \cdot (1 - f(r)) \quad (3.7)$$

mit

$$f(r) = \frac{6r^5}{r_0^5} - \frac{15r^4}{r_0^4} + \frac{10r^3}{r_0^3}. \quad (3.8)$$

Wie sich zeigte, kann eine Coulombdämpfung in der Form des *QTapers* nicht nur zur Prävention von Kollapsen bei kurzen r genutzt werden. Der Ausdruck erwies sich auch als hilfreich, wenn die Dämpfung bei bereits relativ großen Abständen eingesetzt wird, um bei $r = 0$ auf einem finiten Wert zu enden. So werden ohne nennenswerten Aufwand und je nach Partner kleinere Korrekturen sowohl attraktiver als auch repulsiver Natur möglich. Insbesondere im Hinblick auf Gitterenergien ergaben sich Verbesserungen. Man muss sich allerdings darüber im Klaren sein, dass unter Umständen so dennoch (auch bei an sich repulsiven Wechselwirkungen) ein Atomkollaps herbeigeführt werden kann: Setzt man das Dämpfen bei zu großen r_0 an, dann kann u.U. der finite Wert C , auf den die Dämpfung bei $r = 0$ zurückfällt, kleiner sein als der Wert bei r_{\max} . In diesem Falle entsteht bei kleinen r ein Maximum, unterhalb dessen die Kräfte zu kleineren Abständen führen.

Nicht nur die Coulombkräfte können bei kleinen r dominant werden, auch können andere Terme — je nach funktionaler Form — schneller als der Rest des Potenzials nach $-\infty$ abfallen. Terme, die in diesem Kontext relevant werden, sind sog. *C6*-Terme, d.h. solche, die mit $-1/r^6$ abfallen. Ein solcher Verlauf entspricht dispersiven Wechselwirkungen und wird recht häufig angetroffen (so z.B. auch in dem gerade erwähnten BKS-Potenzial). Die Dämpfung dispersiver Wechselwirkungen wurde bereits zu Beginn der achtziger Jahre von

Tang und Toennies [1984] für Edelgase untersucht. Die Autoren schlagen in der Publikation vor, einen Ausdruck wie

$$U_{ab}^{\text{DD}} = - (C_6/r^6) \cdot f_6(r) \quad (3.9)$$

mit

$$f_6(r) = 1 - \left(\sum_{k=0}^6 \frac{(b_6 \cdot r)^k}{k!} \right) \cdot \exp(-b_6 \cdot r) \quad (3.10)$$

zu verwenden (C_6 und b_6 sind wiederum Parameter).⁴ Entwickelt man (3.9) in eine Potenzreihe, wird deutlich, dass die Dämpfung von Ordnung $n + 1$, d.h. sieben in diesem Falle ist.

3.2.3 Ewald-Summation

Die Ewald-Summation [Allen und Tildesley, 1987; Leach, 2001] ist eine Methode zur schnellen Berechnung der langreichweitigen Coulombenergie bzw. des entsprechenden Potentials in periodischen Systemen. Letztere konvergiert nur bedingt (d.h. abhängig von der Reihenfolge der Summanden), da die Anzahl der wechselwirkenden Partner mit dem Abstand schneller anwächst als das elektrostatische Potential abfällt.⁵ Das Verfahren zur Beschleunigung der Konvergenz ist bereits vor rund 80 Jahren vorgestellt worden [Ewald, 1921], und entsprechend existieren heutzutage vielfach Verbesserungen und Erweiterungen wie z.B. gitterbasierte Verfahren wie die *particle mesh*-Methode oder auch ein sehr effizientes Verfahren, das 1991 von Caillol und Levesque [1991] vorgestellt wurde. Als weitere Alternativen sollen an dieser Stelle die Schnellen Multipolentwicklungen (*fast multipole method*, *FMM*) nicht unerwähnt bleiben, deren Aufwand mit $\mathcal{O}(N)$ skaliert. Der Ansatz, der 1987 von Greengard und Rokhlin [1987] vorgeschlagen wurde, hat als Grundidee die Annahme, dass ein geladenes Aufatom, weit entfernte Atome nicht mehr als „individuelle“ Ladungen „spürt“, sondern eine Ladungsverteilung eines *Clusters*, die sich als Multipolentwicklung schreiben lässt. Um einen entsprechenden Computercode effizient laufen zu lassen, bedient man sich dabei Baumstrukturen: Ein „Blatt“ eines Baumes entspricht einem Würfel mit Kanten der normierten Länge 1; ein „Blatt“ der nächsttieferen Hierarchie entspricht dann einem Achtelwürfel der Elternzelle und so fort.⁶ Die Teilchen eines Systems werden auf alle Zellen (die bis zu einer bestimmten Tiefe R erzeugt werden) aufgeteilt und die jeweiligen Ladungsverteilungen über Multipolentwicklungen beschrieben. Parentalzellenverteilungen lassen sich Zeit sparend über die Multipolentwicklungen der Tochterzellen ausdrücken. Wechselwirkungen mit Teilchen in genügend entfernten Zellen können nun über die Multipolausdrücke ausgewertet werden. Wechselwirkungen innerhalb einer Zelle hingegen werden direkt berechnet. Für weitere Details sei auf die Literatur verwiesen [Frenkel und Smit [1996] und Verweise darin].

⁴Übrigens ist neulich von den gleichen Autoren eine Dämpfungsfunktion auch für Dreikörperwechselwirkungen vorgeschlagen worden [Sachse u. a., 2000].

⁵Ein weiteres Problem ist, dass die Coulombenergie bei kleinen Abständen üblicherweise stark schwankt.

⁶Das Halbieren jeder Kante eines Würfels führt zu acht Würfeln, weshalb man auch von *octal trees* spricht.

Zurück zur Ewaldschen Methode:

Der Beitrag zur potenziellen Energie durch Paare von Ladungen in einer (hier der Einfachheit halber kubischen) zentralen Simulationsbox ist

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (3.11)$$

r_{ij} ist dabei der Abstand zwischen den Teilchen i und j mit entsprechenden Ladungen q (wegen der Nähe zum implementierten Code sei hier die Dielektrizitätskonstante im Vakuum (ϵ_0) mitgeführt). Für periodische Randbedingungen ergibt sich

$$U = \frac{1}{2} \sum_{|\mathbf{n}|=0}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}. \quad (3.12)$$

Vermittels $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$ werden Abbildboxen in die Summation einbezogen (L ist die Kantenlänge des Würfels, n_x etc. ganze Zahlen. Das gestrichene Summenzeichen gibt an, dass der Term $i = j$ bei $\mathbf{n} = 0$ nicht zur Summe gehört — dies wäre eine Interaktion eines Teilchens der zentralen Zelle mit sich selbst. Es ist diese Summe, die Schwierigkeiten mit der Konvergenz bereitet. Durch ein Aufspalten der Summe gemäß

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (3.13)$$

in zwei Terme kann man das Problem beheben (der langreichweitige Anteil wird so im Impulsraum auswertbar). Der Sachverhalt, dass Coulombterme bei kleinen r sich stark ändern, aber mit großem r nur langsam abfallen, bestimmt die Anforderungen an die Funktion $f(r)$. In der Ewald-Summation wird jeder Ladung eine entgegengesetzt geladene Ladungsverteilung zugeordnet. In aller Regel sind dies Gaußfunktionen wie

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 r^2}. \quad (3.14)$$

In einem nächsten Schritt werden die Wechselwirkungen der Punktladung und die Kompensationsverteilung addiert, wie es im oberen rechten Teil der Abb. 3.6 veranschaulicht ist. Der Ausdruck für diese zweifache Summation lautet:

$$U_{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\mathbf{n}|=0}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}. \quad (3.15)$$

Die *komplementäre Fehlerfunktion* erfc ist definiert als

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt. \quad (3.16)$$

Durch das Verwenden der komplementären Fehlerfunktion konvergiert die Summe sehr schnell und wird ab einem gewissen Abstand vernachlässigbar. Man kann überdies sehen, dass erfc dem $f(r)$ im ersten Term der Gleichung 3.13 entspricht. Die Geschwindigkeit der Konvergenz hängt von der Breite der Gaußverteilungen ab: Für *diese* Summe gilt, dass die Reihe umso schneller konvergiert, je breiter die Gaußfunktion gewählt wurde.⁷

⁷Idealerweise sollte α so gewählt werden, dass die Summe 3.16 sich auf die Zentralbox beschränkt.

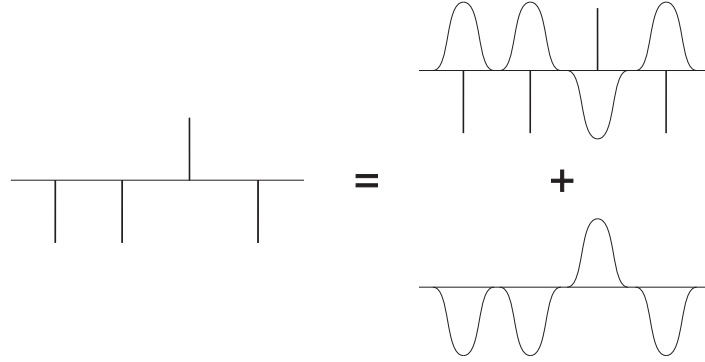


Abbildung 3.6: Ewald-Summation: Addition von Punktladungen (senkrechte Striche) und zwei kontinuierlich-periodischen Ladungsverteilungen entgegengesetzter Ladung (Gauß-Kurven), Zeichnung mit Genehmigung nach Frenkel und Smit [1996] (Copyright © 1996 by Academic Press).

Die soeben addierte, entgegengesetzte Ladungsverteilung führt selbstverständlich zu einer unkorrekten Energie; es bedarf einer Korrektur durch eine zweite Ladungsverteilung, die wiederum der ersten entgegengesetzt ist. Dieser Sachverhalt ist im *unteren* rechten Teil der Abb. 3.6 gezeigt. Der Anteil dieser Verteilung ist:

$$U_{\text{invers}} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{\pi L^3} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}). \quad (3.17)$$

Diese Summation wird, wie am reziproken Gittervektor $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ zu erkennen, im *inversen Raum* durchgeführt.⁸ Auch sie konvergiert wesentlich rascher als die Summe über die Punktladungen, allerdings verhält es sich hier mit der Rechenzeit gerade umgekehrt als im Falle der Summe des Realraumes. Das α wird in Rechnungen daher letztlich ein Parameter, der das Verhältnis von Arbeit im Real- zu Arbeit im reziproken Raum bestimmt.⁹ Die zweite Summe korrespondiert mit dem zweiten Term in Gleichung 3.13, es ist ihre Fourier-Transformation. Sie kommt in der Regel mit wenigen reziproken Gittervektoren zur Konvergenz.

Durch die Addition der Kompensationsladungsverteilung im Realraum wird ein Artefakt induziert, und zwar die Wechselwirkung jeder Gaußverteilung mit sich selbst. Dieser Artefakt bedarf der Korrektur durch Subtraktion:

$$U_{\text{selbst}} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (3.18)$$

Bisweilen wird ein vierter Term addiert, der das Medium reflektiert, in dem sich die Simulationsboxen befinden. Im Regelfall fällt dieser Term bei Festkörperrechnungen fort, er wird häufiger relevant, wenn man Simulationen von Flüssigkeiten durchführt; Details dazu in Frenkel und Smit [1996].

⁸Der Term $k = 0$ ist wg. seines Auftretens im Nenner aus der Summe ausgeschlossen.

⁹Bei den später zu schildernden Rechnungen wurden in aller Regel die Voreinstellungen von GULP unverändert übernommen. Details dazu finden sich (neben dem Manual) auch in einem Artikel von Gale [1998b].

Für Festkörperenergiebestimmungen ergibt sich also das Gitterpotenzial durch die Ladungen der Teilchen als:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \begin{aligned} & \sum_{|\mathbf{n}|=0} ' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \\ & \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\pi L^3} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\ & - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0}. \end{aligned} \right. \quad (3.19)$$

3.2.4 Anpassung/Potenzialextraktion

Empirische Potenziale $U^{\text{emp}}(\mathbf{X})$ beschreiben die potenzielle Energie einer Konfiguration von Kernkoordinaten \mathbf{X} als Funktion von Parametern \mathbf{c} in (vorgegebenen) analytischen Ausdrücken. Die *Anpassung* (oder *Parameterisierung*) besteht in dem Finden der Parameter eines Potenzials. Etwas anders formuliert: Die exakte innere/potenzielle Energie eines Systems $U^{\text{exakt}}(\mathbf{X})$ ist im Idealfall identisch mit der des empirischen Potenzials:

$$U^{\text{exakt}}(\mathbf{X}) \approx U^{\text{emp}}(\mathbf{X}, \mathbf{c}). \quad (3.20)$$

Wie die noch zu erläuternden Geometrieoptimierungen entspricht eine Parameterisierung also dem Lösen eines Minimierungsproblems. Das gesuchte Minimum ist allgemein die Differenz der beiden Funktionen:

$$|U(\mathbf{X}) - U^{\text{emp}}(\mathbf{X}, \mathbf{c})| \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.21)$$

Um eine Anpassung (einen „Fit“) zu ermöglichen, werden Observablen eines Satzes von Verbindungen (ein *Trainingssset*) herangezogen. „Exakt“ bedeutet daher in diesem Zusammenhang: „aus *ab initio*-Daten berechnet“ oder „experimentell bestimmt“. Insbesondere sind dies die Kernkoordinaten, Kräfte auf Atome, aber auch Observable, die Informationen über die Krümmung einer Energiehyperfläche liefern, also besonders Schwingungsfrequenzen/Phononen. Praktisch wird allerdings in der Regel nicht nur die Energie von Trainingsverbindungen eingesetzt, sondern als Kostenfunktion fungiert die Differenz der Quadratsumme aller Observablen (Methode der kleinsten Quadrate, *least squares*),

$$F = \sum_i^{\text{Observablen}} \omega_i \left(f_i^{\text{emp}} - f_i^{\text{Ref}} \right)^2, \quad (3.22)$$

wobei f_i^{emp} der Wert ist, den man bei Ansetzen des jeweils gültigen Potenzials für die Observable i erhält, und f_i^{Ref} der Referenzwert ist. ω_i ist ein Wichtungsfaktor für die Observable i .¹⁰ Die Summe der Fehlerquadrate (*sum of squares*) soll also letztlich minimiert werden:

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{c}} \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.23)$$

¹⁰Man kann sich vorstellen, dass beispielsweise Schwingungsfrequenzen, die im Bereich von 10^3 cm^{-1} liegen, ein anderes Gewicht benötigen als eine Gitterkonstante, die sich in der Dimension von wenigen Å bewegt.

Die Anzahl von Parametern bestimmt die Dimension dieses (globalen) Minimierungsproblems. Eine schematische Übersicht über dieses Prozedere findet sich in der Abbildung 3.7. In der Praxis beginnt man das iterative Verfahren der Anpassung zweckmäßigerweise da-

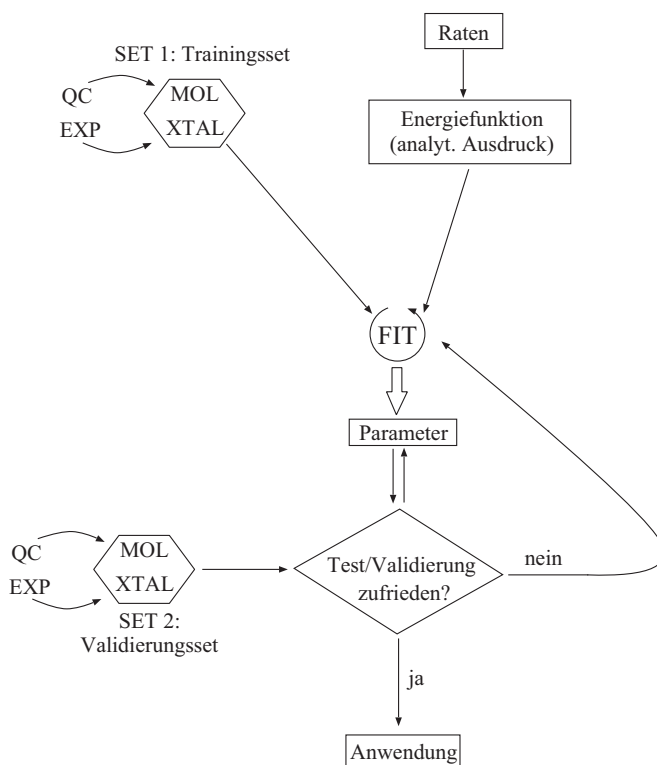


Abbildung 3.7: Die Anpassung von Potenzialen schematisch. Der Kreis mit Pfeil deutet einen iterativen Prozess an.

mit, zunächst vor allem Strukturen zu reproduzieren, d.h. einen Parametersatz zu finden, der es erlaubt, mit einer Relaxation die Geometrie des Trainingssets einigermaßen genau zurückzugeben. Im weiteren Verlauf einsetzbare Observablen (etwa Schwingungseigenwerte von Molekeln und Materialien) sind nur für die Gleichgewichtsstruktur, *i.e.* im Minimum der entsprechenden Energiehyperfläche mit dem Experiment vergleichbar. Es macht also keinen Sinn, an Observablen zu fitten, die ungültig sind (da fernab vom Gleichgewicht).¹¹ Konkret werden während der ersten Iterationen daher in der Regel die Kräfte auf Atome und/oder Zellen minimiert, d.h. die (negativen) Gradienten der Energie nach den entsprechenden Koordinaten. Man postuliert dafür, dass Gleichgewichtsstrukturen kraftfrei sind; die Gradienten eines gerade gültigen Parametersatzes lassen sich sehr schnell auswerten, und ihre Differenz zu Null geht in die *least squares* Auswertung ein. Alle diese Schritte wurden mit dem Paket GULP durchgeführt.

¹¹ An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass es nicht selbstverständlich ist, dass mit molekularen Daten Festkörperwechselwirkungspotenziale parameterisierbar sind. Es war vor allem die viel beachtete Arbeit zur Modellierung von Siliciumdioxid von Tsuneyuki u. a. [1988], die demonstrierte, dass *ab initio*-Daten von Molekülen („Clustern“) ein legitimes Trainingsset sein können. Den analogen Weg schlugen Takada u. a. [1995] mit der Parameterisierung von Boroxiden ein.

Die Auswahl der analytischen Ausdrücke ist von wesentlicher Bedeutung und hängt stark von der Chemie und Physik der zu modellierenden Materialien oder Verbindungen, aber auch besonders von den Anforderungen und Zielen der geplanten Simulationen ab. Weitere Details finden sich in Abschnitten über die jeweiligen Parameterisierungen (S. 126, 146 und 162) sowie in den allgemeinen Absätzen über Geometrieoptimierung (Abschnitt 4.2, S. 74) bzw. der Relaxation von Kristallen (Abschnitt 4.3, S. 80).

3.2.4.1 Relax-Fitting

Nach dem gerade Geschilderten liegt es nahe, schon während der Anpassungsiterationen Geometrieoptimierungen durchzuführen. Das ist die Idee des *relax fittings*: Potenziale sind im Anfangsstadium der Anpassung mangels hinreichender Qualität der Parameter selten in der Lage, die Minima von trainierten Strukturen wiederzugeben. Das zieht nach sich, dass Observablen keinen Sinn machen, schließlich beziehen sich alle Berechnungen auf eine grundsätzlich falsche Krümmung. Anders verhält es sich, wenn man mit dem jeweils gültigen Potenzial eine Geometrie„optimierung“ der Strukturen aller Systeme des Trainingssets durchführt und resultierende Strukturen mitsamt der dazugehörigen Observablen in die *least squares* Prozedur einsetzt. Dann nämlich beziehen sich Observablen auf die Minimumsstruktur mit dem jeweils gültigen Potenzial. Voraussetzung dabei ist, dass die Optimierung Sinn macht, d.h. insbesondere zu wirklichen Minima und nicht Sattelpunkten führt und die Strukturen nicht vollständig anderen Konnektivitätscharakter haben als die Referenz. Das Verfahren der Anpassung mit *interims*-Optimierungen während jeder Fit-Iteration hat Gale [1996] in der Implementierung von GULP *relax fitting* genannt. Dadurch, dass auch Zellparameter optimiert werden (können), erhält man weitere Observablen, was die Anpassung stabiler werden lässt. *Relax-fitting* führt zu einer wesentlich schnelleren Konvergenz der Kostenfunktion, ist aber wegen der *interims*-Optimierungen selbstverständlich ungefähr eine Größenordnung aufwändiger.

Andere Verfahren nutzen genetische Algorithmen oder neuronale Netze [Sumpter und Noid, 1992; Duch und Dierksen, 1994; Hunger und Huttner, 1999]. Erstere sind ebenfalls in GULP implementiert. Es erwies sich jedoch nicht als effizienter, einen solchen Weg zu gehen — vermutlich weil man nicht unbedarft anpasst, sondern vielmehr von der Chemie bzw. Physik der Systeme bereits Einiges bekannt ist und man es somit mit einem eingeschränkt globalen Optimierungsproblem zu tun hat. (Anders stellt sich die Situation dar, wenn es um die Optimierung oder das Finden von *Strukturen* geht, wie sich gezeigt hat [Woodley u. a., 1999; Hobday und Smith, 1997].)

3.2.4.2 Auswahl relevanter Wechselwirkungen

Je ionischer der Charakter von Verbindungen, desto wichtiger ist es, Wechselwirkungen entgegen gesetzt „geladener“ Partner und Wechselwirkungen der „großen“ Ionen untereinander zu parameterisieren. Eine Richtlinie zum Aufbau einer Hierarchie (im Sinne von *Wichtigkeit*, nicht *energetischer Reihenfolge*) der zu parameterisierenden Wechselwirkungen unter Annahme kleiner Kationen K^{\oplus} und großer Anionen A^{\ominus} ist:

$$K^{\oplus} \leftrightarrow A^{\ominus} > A^{\ominus} \leftrightarrow A^{\ominus} > K^{\oplus} \leftrightarrow K^{\oplus}. \quad (3.24)$$

Fast stets werden Wechselwirkungen von Kationen untereinander daher lediglich durch (unkorrigierte) Coulombwechselwirkungen beschrieben.¹² Dies hat zur Folge, dass interatomare Potenziale von solchen Partnerbeziehungen für alle r_{ij} repulsiv sind — was eigentlich nicht der Realität entspricht. Man vernachlässigt dies wegen der geringen Häufigkeit der entsprechenden Szenarien. Die kationischen Elemente sind bei den Siliciumbornitriden sicherlich B und Si, der anionische Partner der Stickstoff. Es ist daher auch hier davon auszugehen (und dafür sprechen sowohl die verwendeten Precursoren als auch die experimentelle Datenlage) dass direkte Si-Si-, B-B- und Si-B-Bindungen nicht struktcharakteristisch auftreten. Zwar existieren Precursoren mit direkten Si-B-Bindungen [Hsu u. a., 1991; Srivastava u. a., 1998; Paine u. a., 1994], doch übersteht eine solche Bindung jedoch sicherlich nicht die Pyrolysebedingungen der Polymerroute, was den repulsiven Charakter zur Strukturmodellierung der finalen Keramiken legitimiert.¹³ Im hier vorliegenden Fall wurde bei allen noch zu diskutierenden Potenzialen der Kompromiss gewählt wurde, die Kation-Kation-Beziehungen entweder explizit (z.B. mit Potenzialen vom Typ **General**, Abschnitt 7.3) zu beschreiben oder sie zusätzlich zu ihrer Ladung mit Nicht-Coulombtermen zu korrigieren. In allen Fällen jedoch bleiben (mit Ausnahme von H-H, siehe Abschnitt 7.4, S. 156) die Wechselwirkungen in der Summe rein repulsiv.

3.3 Thermodynamik

Für die später zu schildernden Validierungen von extrahierten Potenzialen und deren Anwendungen scheint es sinnvoll, nachfolgend einen Abriss der wichtigsten thermodynamischen Größen und daraus ableitbaren Eigenschaften von Festkörpern anzugeben.

3.3.1 Innere Energie, Enthalpie

Die *innere Energie* U eines Systems ist eine Zustandsfunktion, und ihre Änderung entspricht den Energiebeiträgen, die ein System durch zugeführte Wärme dq und an ihm verrichtete Arbeit dw erhalten hat:

$$dU = dq + dw. \quad (3.25)$$

Wird bei konstantem Volumen V keine andere Energie als Wärme übertragen, ergibt sich:

$$U = q_V. \quad (3.26)$$

Die *Enthalpie* H ist definiert als Summe aus innerer Energie U und der Volumenarbeit (p ist der Druck):

$$H = U + pV. \quad (3.27)$$

Für Festkörper und Flüssigkeiten ist die Volumenarbeit oftmals vernachlässigbar. Für diesen Fall lässt sich nähern:

$$H \approx U. \quad (3.28)$$

¹²Einen schnellen Überblick über einige Potenziale erlangt man beispielsweise bei <http://www.ri.ac.uk/Potentials>.

¹³Für Verbindungen mit direkten Si-B-Bindungen gibt es wegen ihrer Instabilität übrigens vergleichsweise wenig Belege. Grundlagen-orientierte Übersichten existieren z.B. von Nöth und Höllner [1966] und Timms [1968]; weitere beachtenswerte Verbindungen mit B-Si-Bindungen werden in [Palafox, 1997; Wesemann und Englert, 1996; Wesemann u. a., 1997; Pillot u. a., 1997] diskutiert.

3.3.2 Gitterenergie, Kohäsionsenergie

Die *Gitterenergie* (engl.: *lattice energy*) wird als die Energie angesetzt, die benötigt wird, um einen Ionenkristall in Anionen und Kationen unendlichen Abstands gleicher Elektronenkonfiguration zu zerlegen [Kittel, 1999; Ashcroft und Mermin, 1976]. Im Falle von herkömmlichen Paarpotenzialen, bei denen die Teilchen ebenfalls formal als Ionen betrachtet werden, wird sie angesetzt als:

$$E_{\text{lattice}} \approx U_{\text{static}} + \text{ZPVE} \quad (3.29)$$

mit U_{static} als innerer Energie und ZPVE als der Nullpunktschwingungsenergie (*zero point vibrational energy*).¹⁴

Die *Kohäsionsenergie* (engl.: *cohesive energy*) entspricht der Gitterenergie bei Molekulkristallen, d.h. der Separation eines Kristalls in seine neutralen Fragmente. Der Wortgebrauch ist hier nicht besonders stringent. Besonders in der angelsächsischen Literatur ist häufig auch bei Ionenkristallen der Ausdruck *cohesive energy* zu finden.

Bestandteil beider Energien ist die Nullpunktschwingungsenergie, die bei empirischen Potenzialen üblicherweise vernachlässigt wird, da sie bereits bei den Parameterisierungen eingeht.¹⁵ Bei Anpassung an *ab initio*-Gleichgewichtsdaten ist allerdings Aufmerksamkeit und u.U. eine entsprechende Korrektur geboten, wenn Geometrien auf statischen Born-Oppenheimer Flächen optimiert wurden und entsprechende Energien verwendet werden. Anders verhält es sich bei den Resultaten der Minimierung der *freien Energie*, den *free energy minimisations*, die durch das Wesen ihrer Behandlung die Schwingungsbeiträge mit berücksichtigen; mehr über diese Optimierungsmöglichkeit ab Seite 60 im Rahmen der Behandlung von Temperatureffekten.

3.3.3 Freie Gibbs/Helmholtz Energie, Entropie

Freie Gibbs Energie Die *Gibbs Energie* G bezieht die *Entropie* S ein und ist definiert als

$$G = H - TS, \quad (3.31)$$

bzw. unter Einbeziehen von 3.27:

$$G = U + pV - TS. \quad (3.32)$$

¹⁴Im Falle von LSDA-(*local spin density approximation*-)Pseudopotenzialrechnungen wird angesetzt:

$$E_{\text{coh}} \approx (E_{\text{PP}} + E_{\text{SP}}) - (E_{\text{tot}} + \text{ZPVE}). \quad (3.30)$$

Dabei sind: E_{PP} die mit dem gleichen Pseudopotenzial bestimmte Referenzenergie eines *Pseudoatoms*, d.h. eines isolierten Atoms, das im Core wechselwirkungsfrei ist [Denteneer, 1987], E_{SP} die (atomare) Spinpolarisationsenergie, die bei Atomen mit gepaarten Elektronen gleich Null ist [Gunnarsson u. a., 1974], und E_{tot} die Gesamtenergie. Im Trend lässt sich sagen, dass bei Dichtefunktionalrechnungen, insbesondere bei Verwenden lokaler Dichtefunktionale, Gitterenergien überschätzt werden, d.h. die Materialien zu fest gebunden sind (siehe auch Abschnitt 5.4). Dies ist nicht synonym mit steigender Härte: Die Erfahrung zeigt, dass für *ab initio*-Härten von Halbleitern eine lokale Dichtefunktionalapproximation oft geeigneter erscheint als gradientenkorrigierte Behandlungen [Mattesini u. a., 1999; Kroll, 2000a]. Dass dies nicht für andere Materialien gelten muss, kann man beispielsweise [Lichanot, 2000] entnehmen.

¹⁵Kristallstrukturen werden bereits bei finiten Temperaturen vermessen.

Freie Helmholtz Energie Das Pendant der inneren Energie zur Gibbs Energie wird *Helmholtz Energie* F (bisweilen auch A) genannt:

$$F = U - TS. \quad (3.33)$$

Entropie Für die Entropie S wird bei Festkörpern üblicherweise der Ansatz gemacht, sie in statische und Vibrationsbeiträge aufzuteilen, Rotationsbeiträge, die sonst wichtig sind, fallen hier weg. Die statischen Beiträge werden meist vernachlässigt (oder anderweitig berechnet), die Vibrationsbeiträge über eine Zustandssumme erfasst. Weitere Details dazu finden sich im Abschnitt über *free energy minimisations* (3.6).

3.3.4 Wärmekapazitäten, C_p , C_v

Isobare und isochore Wärmekapazitäten C_p und C_v stellen die ersten (partiellen) Ableitungen der Enthalpie bzw. inneren Energie nach der Temperatur T bei konstantem Druck oder Volumen dar:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (3.34)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (3.35)$$

In Computereperimenten hingegen erfasst man die C_v meist über die Schwingungszustandssumme Z_{vib} :

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_m \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (3.36)$$

Die $w_{\mathbf{k}}$ sind hier Wichtungen für einen gegebenen \mathbf{k} -Punkt (eine Koordinate im inversen Raum, siehe Abschnitt 3.5.1), mit m sind die Moden der Frequenz ν , und mit k ist die Boltzmannkonstante bezeichnet. Mit 3.36 lässt sich die Wärmekapazität formulieren (R ist die Gaskonstante):

$$C_v = RT \left[2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} \right) + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T^2} \right) \right]. \quad (3.37)$$

Für C_p ist der Sachverhalt komplexer und soll hier nicht diskutiert werden. Ohnehin wird für Festkörper oft die Näherung 3.28 gemacht, und Energieänderungen mit der Temperatur bei konstantem Druck sind in erster Näherung denen bei konstantem Volumen gleich, so dass $C_v \approx C_p$ gesetzt werden kann.

3.3.5 Druck

Das Einbeziehen von Druck in ein Modell ist unkompliziert: Bei den meisten nicht-quantentheoretischen Berechnungen von Festkörpern entspricht die innere Energie $U_{\text{static}} \equiv U$ der Energie der Energie des empirischen, klassischen Potentials. Die Addition des Terms pV überführt die innere Energie in die Enthalpie als Observablen und führt damit die Druckabhängigkeit der Kostenfunktionen ein. Alle Optimierungsalgorithmen arbeiten wie bisher — Weiterführendes dazu im Kapitel über Optimierungen (4).

3.3.6 Temperatur

Temperatureffekte werden am häufigsten mit zwei verschiedenen Möglichkeiten, der *free energy minimisation* oder der *Molekulardynamik* (MD), simuliert. Für die *freie Energie* verwendet man in der Regel Schwingungsbeiträge, die man wie oben über Zustandssummen erhält. Eine etwas detailliertere Schilderung der *free energy minimisation*-Techniken findet sich in einem gesonderten Abschnitt dieses Kapitels (3.6). Auch der MD ist ein eigener Absatz gewidmet (3.7).

Der Vorteil der *free energy minimisations* gegenüber der MD ist, dass die Rechnungen wesentlich weniger Ressourcen (Zeit und Partikelzahl) benötigen. Andererseits jedoch fußen die gemachten Näherungen auf der Annahme der Quasiharmonizität des Potentials, d.h. im Wesentlichen der Annahme, dass die Eigenschwingungen (nicht das gesamte Potential!) harmonisch genähert werden. Sie ist bei hohen Temperaturen in der Regel nicht mehr haltbar. In diesem Falle werden meist MD-Verfahren angewendet (S. 62).

3.4 Kristalleigenschaften, äußere Kräfte, Elastizität

Neben der Struktur und der Energie einer Verbindung sind Eigenschaften, die von *Ableitungen* der Energie abhängen, von wesentlicher Bedeutung für Parameterisierung und Leistungsfähigkeit eines empirischen Potentials. Aus diesem Grund sollen etwas detaillierter die Grundlagen zur Berechnung einiger der eingesetzten Observablen beleuchtet werden.

3.4.1 Spannung und Dehnung

Spannung Auf einen Körper können externe Kräfte wirken. Hier soll eine Beschränkung auf Kräfte durch Materialien gelten, die das Volumenelement des Körpers umschließen. (Gravitation o.ä. sind ausgeschlossen.) Solche Kräfte sind der Fläche, auf die sie wirken, proportional, und Kraft pro Einheitsfläche nennt man *Spannung*. Für die Spannung wird üblicherweise das Symbol σ verwendet. Eine Kraft auf eine Fläche eines Würfels kann für jeweils eine Fläche in drei Komponenten zerlegt werden. Entsprechend ergeben sich *Indices* für die Komponenten der Spannung (Fig. 3.8).

Dehnung Dehnt man einen elastischen Faden entlang einer Achse x , so erfährt eine Strecke $\overline{PQ} = \Delta x$ nahe beieinander liegender Punkte P und Q eine Verlängerung um Δu (Abb. 3.9). Der Anfangspunkt P wird um die Versetzung u verschoben. Die *Dehnung auf dem Stück \overline{PQ}* ist definiert als das Verhältnis von Längenzunahme zu ursprünglicher Länge:

$$\frac{\overline{P'Q'} - \overline{PQ}}{\overline{PQ}}. \quad (3.38)$$

Die *Dehnung* e im Punkt P entspricht dem Grenzwert für $\Delta x = 0$:

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}. \quad (3.39)$$

Für den zwei- bzw. dreidimensionalen Fall verallgemeinert sich das e entsprechend zu:

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, \quad e_{13} = \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \quad \text{etc.}, \quad (3.40)$$

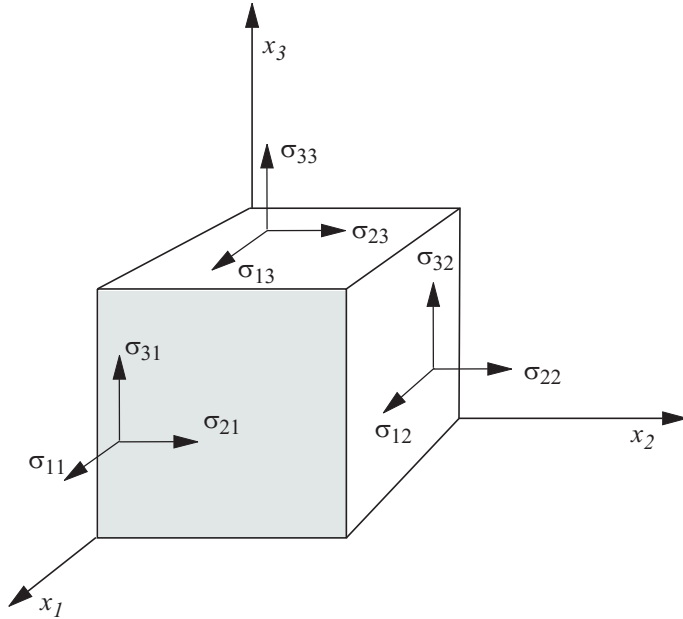


Abbildung 3.8: Kräfte auf Flächen eines kubischen Volumenelements, Nomenklatur der Spannungskomponenten

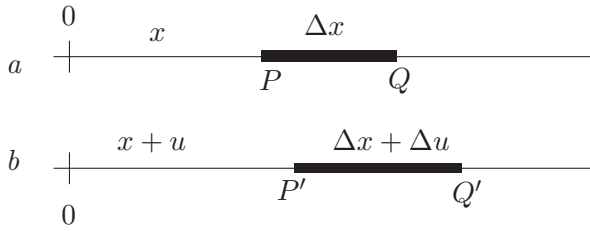


Abbildung 3.9: Deformation eines elastischen Stranges unter Dehnung, a: kraftfreier Zustand, b: gezogener Zustand, nach Nye [1985].

also

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (3.41)$$

mit $(i, j = 1, 2)$ im 2D- und $(i, j = 1, 2, 3)$ im 3D-Fall. Wie sich zeigen lässt, ist $[e_{ij}]$ ein Tensor zweiter Stufe. Man nennt ihn den *Verzerrungstensor* (engl.: *strain tensor*, vgl. Abschnitt 4.3, S. 80). Jeder Tensor zweiter Stufe lässt sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil zerlegen:

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varpi_{ij} \quad (3.42)$$

mit

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ji} + e_{ij}) \quad \text{und} \quad \varpi_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ji} - e_{ij}). \quad (3.43)$$

Der antisymmetrische Teil beschreibt Rotationen, daher definiert man für dreidimensionale Körper die *Dehnung* ε als den symmetrischen Teil des Verzerrungstensors:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.44)$$

3.4.2 Elastische Konstanten

Das elastische Verhalten von fester Materie ist oft durch das Hookesche Gesetz zu nähern. Diesem zu Folge ist die Spannung zur Dehnung proportional. Das verknüpfende Element sind die *Elastizitätskonstanten* (bzw. *elastischen Konstanten*). In der Notation von Tensorelementen (mit Einsteinscher Summenkonvention):

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (3.45)$$

Dabei verhalten sich Symbole und Nomenklatur wie folgt: σ_{ij} : Spannungstensor (engl.: *stress tensor*), c_{ijkl} : Elastizitätstensor (engl.: *tensor of elasticity*) und ε_{kl} : Verzerrungstensor (engl.: *strain tensor*). Weiter werden die Indexpaare ij bzw. kl nach der sog. *Voigt Nomenklatur* [1910] folgendermaßen abgekürzt.

$$ij \rightarrow i \quad \text{für } i = j \quad (3.46a)$$

$$ij \rightarrow 9 - i - j \quad \text{für } i \neq j. \quad (3.46b)$$

So resultiert:

$$1 \Rightarrow xx$$

$$2 \Rightarrow yy$$

$$3 \Rightarrow zz$$

$$4 \Rightarrow yz$$

$$5 \Rightarrow xz$$

$$6 \Rightarrow xy.$$

Im triklinen System erhält man 21 unabhängige elastische Konstanten, was sich je nach Kristallsymmetrie bis auf drei in kubischen Systemen reduzieren lässt — z.B. ist $c_{23} = c_{44}$ bzw. $c_{yyzz} = c_{yzyz}$.¹⁶ Man gelangt zu etwas mehr Anschaulichkeit, wenn man sie in vier Gruppen klassifiziert:

c_{11}, c_{22}, c_{33}	longitudinale Steifigkeit
c_{12}, c_{13}, c_{23}	transversale Wechselwirkungskoeffizienten
c_{44}, c_{55}, c_{66}	Schubsteifigkeit (engl.: <i>shear stiffness</i>)
$c_{14}, c_{15}, c_{16}, c_{24}, c_{25}, c_{26} \dots$	Kopplungskoeffizienten

Insgesamt ist die Handhabung der Begrifflichkeiten in diesem Themenkomplex relativ uneinheitlich. Auch innerhalb des angelsächsischen Sprachraums gibt es eine Vielzahl von Bezeichnungen, und Lehrbücher sind zu allem Überfluss auch noch zum Teil widersprüchlich, so dass die Tabelle 3.1 etwas Klarheit und eine gewisse Übersicht schaffen soll. Zur Eindeutigkeit werden beim Bulkmodul und Youngschen Modul im Folgenden allerdings Anglizismen verwendet.

Für die experimentelle Bestimmung von elastischen Konstanten werden Verfahren wie Ultraschall-Resonanzen, Photonen- oder Neutronenbeugung durch induzierte oder natürliche Phononen etc. verwendet. Aus diesen Daten erhält man im Wesentlichen Schallgeschwindigkeiten, aus denen der Elastizitätstensor berechnet werden kann [Mason, 1950].

¹⁶Die Symmetrie der *Indices* elastischer Konstanten ist in den so genannten *Cauchy-Beziehungen* [Born und Huang, 1954] zusammengefasst:

$$c_{23} = c_{44}, c_{31} = c_{55}$$

$$c_{12} = c_{66}, c_{14} = c_{56}$$

$$c_{25} = c_{64}, c_{36} = c_{45}.$$

Man beachte, dass sie nur für den Fall eines harmonischen Potenzials gültig sind.

Symbol	Amerikanisch	Englisch	Deutsch	Einheit
ε	strain	strain	Dehnung oder Verzerrung [Kittel, 1999] Deformation [Hellwege, 1988]	—
σ	stress	stress	Spannung	N/m ²
s oder S	(elastic) compliance (constant) [Nye, 1985] elastic constant [Ashcroft und Mermin, 1976]	(elastic) modulus	Nachgiebigkeitskonstanten, elastische Konstanten [Kittel, 1999]	m ² /N (Spannung ⁻¹)
c oder C	(elastic) stiffness (constant) [Nye, 1985]	(elastic) constant [Nye, 1985]	Steifigkeitskonstanten, Elastizitätsmodul [Kittel, 1999] Elastizitätskonstante [Kittel, 1999]	N/m ² (Spannung)
B_0	bulk modulus		Elastizitätsmodul [Kittel, 1999]	GPa
E_0	Young's modulus		Kompressionsmodul [http://dict.leo.org] Elastizitätsmodul, E-Modul [http://dict.leo.org] Youngscher Modul [Kittel, 1999]	GPa ⁻¹

Tabelle 3.1: Elastizität: Zum Sprachgebrauch im Englischen, Amerikanischen und Deutschen. Die Tabelle ist an das Buch von Nye [1985] angelehnt. Memotechnisch verhalten sich die Anfangsbuchstaben der c und s im Amerikanischen gerade umgekehrt zur Notation. Bedauerlicherweise ist der Begriff elastic constant prominenter Autoren widersprüchlich; allerdings ist in der heutigen Literatur meist das dem c Entsprechende gemeint. Hellwege [1988] fasst s und c schließlich zu den „elastischen Konstanten“ zusammen. Die Referenz [Kittel, 1999] bezieht sich auf vielfältige Übersetzungen des englischsprachigen Standardlehrbuches. Darüber hinaus herrscht Unklarheit bei dem c : Aus verständlichen Gründen ist in der Tabelle nicht erwähnt, dass englische Autoren bei isotropen Medien bisweilen auch c mit Young's module ansprechen — so tituliert entsprechende es keinem Modul sondern einer Konstante [Nye, 1985]. In dieser Schrift werden die c elastische Konstanten genannt. Für B_0 und E_0 werden zur Klarheit Anglizismen bemüht.

Elastische Konstanten aus empirischen Potenzialen Nachfolgend soll kurz erläutert werden, wie man mit empirischen Potenzialen zu genäherten Werten für die elastischen Konstanten c , bzw. die Matrix der elastischen Konstanten \mathbf{C} gelangen kann. Der Grundgedanke dabei ist, dass elastische Konstanten als die zweiten Ableitungen der Gitterenergie nach den Dehnungen (*strain*) definiert sind [Nye, 1985]. Im Falle eines Kristalls im Gleichgewicht verschwindet der Gradient \mathbf{g} in der Born-Huangschen Reihenentwicklung der Energie U eines Kristalls (vgl. Abschnitt 4.3). So ergibt sich aus der dort angegebenen Gleichung 4.21:

$$U(\mathbf{R}') = U(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \delta^\dagger \cdot \mathbf{W} \cdot \delta. \quad (3.47)$$

Wie weiter im Abschnitt 4.3 angegeben wird, ist δ ein Vektor mit Elementen der Dehnung externer (Zell-) $\delta\varepsilon$ und interner (Atom-)Koordinaten δr (siehe Gleichung 4.22). Die ausführlich formulierte Entwicklung von 3.47 wird so zu:

$$U(\mathbf{R}') = U(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \delta \mathbf{r}^\dagger \cdot \mathbf{W}_{rr} \cdot \delta \mathbf{r} + \delta \varepsilon^\dagger \cdot \mathbf{W}_{\varepsilon r} \cdot \delta \mathbf{r} + \frac{1}{2} \delta \varepsilon^\dagger \cdot \mathbf{W}_{\varepsilon \varepsilon} \cdot \delta \varepsilon, \quad (3.48)$$

wobei $\mathbf{W}_{rr} = \partial^2 U / (\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r})$ etc. Bei Verzerren eines Kristalls sind die externen Variablen nicht im Gleichgewicht, bezüglich der internen Koordinaten wird der Kristall aber als verzerrungsfrei angenommen. Die Stationaritätsbedingung lautet daher:

$$\frac{\partial U}{\partial(\delta \mathbf{r})} = 0. \quad (3.49)$$

Aus ihr erhält man einen Ausdruck für $\delta \mathbf{r}^\alpha$, mit $\alpha = \{x, y, z\}$:

$$\delta \mathbf{r}^\alpha = - (\mathbf{W}_{rr}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{r\varepsilon} \cdot \delta \varepsilon)^\alpha. \quad (3.50)$$

Einsetzen der Gleichung 3.50 in 3.48 führt zu einem entsprechenden Ausdruck für die Entwicklung der Energie:

$$U(\mathbf{R}') = U(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \delta \varepsilon^\dagger \cdot [\mathbf{W}_{\varepsilon \varepsilon} - \mathbf{W}_{\varepsilon r} \cdot \mathbf{W}_{rr}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{r\varepsilon}] \cdot \delta \varepsilon. \quad (3.51)$$

Im Sinne einer Matrix mit Elementen als Funktionswerten in Abhängigkeit von einem Potenzial lässt sich die Matrix der elastischen Konstanten \mathbf{C} , die auf das Zellvolumen V_{cell} normiert ist, mit dem Ausdruck in 3.51 schreiben als:

$$\mathbf{C} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} [\mathbf{W}_{\varepsilon \varepsilon} - \mathbf{W}_{\varepsilon r} \mathbf{W}_{rr}^{-1} \mathbf{W}_{r\varepsilon}]. \quad (3.52)$$

Die Matrix enthält zusammengefasst die Ableitungen der Energiedichte nach Koordinaten \mathbf{r} und der Dehnung ε . Offenbar hängt \mathbf{C} also von der Orientierung der Einheitszelle im Koordinatensystem ab. GULP orientiert die \mathbf{x} -Achse entlang der \mathbf{a} -Achse und die \mathbf{b} -Achse in der xy -Ebene [Gale, 1998b].

3.4.3 Bulk Modul, Elastizitätsmodul

Bulk Modul Der Bulk Modul B (auch: Kompressionsmodul) ist der Kehrwert der Kompressibilität bei konstanter Temperatur [Kittel, 1967]:

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (3.53)$$

Am absoluten Nullpunkt, für den die hier diskutierten Potenziale U parameterisiert wurden, herrscht konstante Entropie, und mit dem Volumen ändert sich die innere Energie wie

$$dU = -pdV. \quad (3.54)$$

Damit wird $dp/dV = -d^2U/dV^2$ und

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}, \quad (3.55)$$

bzw. am Gleichgewicht

$$B = \left(V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0}. \quad (3.56)$$

Der Bulkmodul ist also eine Zweitordnungseigenschaft von Kristallen bezüglich der inneren Energie. Bei Nulldruck und im Gleichgewicht ist die innere Energie stationär, und man erhält die Nebenbedingung $dU/dV = 0$, mit der das Gleichgewichtsvolumen V_0 berechenbar wird. Bulkmoduln lassen sich nach einigen Umformungen aber auch in Abhängigkeit von elastischen Konstanten angeben [Kittel, 1999]. So ergibt sich für einen kubischen Kristall beispielsweise

$$B = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}). \quad (3.57)$$

Für den Fall, dass keine analytischen Ableitungen verfügbar oder ihre Berechnung zu aufwändig ist, werden oftmals die Parameter der (Birch-)Murnaghan Zustandsgleichung(en) [Murnaghan, 1944, 1951; Birch, 1978] angepasst:

$$E(V) = B_0 V_0 \left[\frac{1}{B'(B'-1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'-1} + \frac{V}{B'V_0} - \frac{1}{B'-1} \right] + E_0. \quad (3.58)$$

Dabei gehen vier Parameter ein: V_0 (Volumen der Minimumskonfiguration), E_0 (Energie des Minimums), B_0 der Bulkmodul und B' , die Ableitung des Bulkmoduls nach dem Druck. Mit

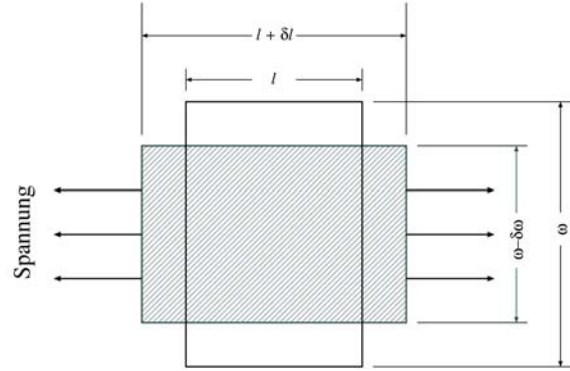
$$p = -\frac{dE}{dV} \quad (3.59)$$

ist es möglich, die $p(V)$ -Zustandsgleichung und ihr Inverses zu erhalten, wodurch alle V -abhängigen Eigenschaften der Gleichung 3.58 in druckabhängige umgeformt werden können.

Youngscher Modul Bisweilen trifft man Werte für den Youngschen Modul E_0 an. Phänomenologisch erhält man ihn als Verhältnis aus Spannung und Dehnung einer longitudinalen Zugspannung bei freien Seiten der Probe. Zur Verdeutlichung diene das Schema in Abb. 3.10. Mehr dazu in der einschlägigen Lehrbuchliteratur [Born und Huang, 1954; Kittel, 1967]. Hier wird auch deutlich gemacht, dass der Youngsche Modul ebenfalls eine Zweitordnungseigenschaft bzgl. eines Potenzials ist. Für das Weitere spielt er keine Rolle.

Abbildung 3.10:

Zum Youngschen Modul (*Spannung:Dehnung*); das Poisson-Verhältnis ergibt sich zu $(\delta\omega/\omega) : (\delta l/l)$. Zeichnung nach Kittel [1999] mit freundlicher Genehmigung durch den Verlag.



3.5 Phononen

Für viele Eigenschaften von Festkörpern ist die Krümmung der Potenzialhyperfläche von entscheidender Bedeutung. Insbesondere z.B. die Härte und alles, was auf den Schwingungseigenschaften von Festkörpern beruht, werden durch sie (mit)bestimmt. Aus diesem Grunde (und da einige dieser Eigenschaften als Observable während Anpassung und Validierung dienen) ist es hilfreich, kurz die Grundlagen der Theorie der Gitterschwingungen/Phononen zu beleuchten.¹⁷

3.5.1 Wellengleichungen, Dispersionsrelationen

Für einige der nachfolgenden Bemerkungen ist es von Bedeutung, die Begrifflichkeiten des reziproken Gitters zu kennen: Eine reelle periodische Funktion im Realraum $n(\mathbf{r})$ (beispielsweise die Elektronendichte in einem Kristall) wird durch geeignete Translationsoperationen auf sich selbst abgebildet $[n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r})]$. $n(\mathbf{r})$ lässt sich Fourier-analysieren. Für den *eindimensionalen* Fall gilt dann:

$$n(x) = n_o + \sum_{p>0} \left\{ C_p \cos\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) \right\}. \quad (3.60)$$

Dabei ist a die Periode, mit der sich n wiederholt, d.h.

$$n(x) = n(x + a), \quad (3.61)$$

C_p und S_p sind reelle Konstanten, die *Fourierkoeffizienten*, und p ist eine positive, ganze Zahl [Kittel, 1999]. Etwas übersichtlicher lässt sich die Reihe 3.60 schreiben als

$$n(x) = \sum_p n_p e^{i2\pi p x/a}. \quad (3.62)$$

Nummehr sind die Koeffizienten n_p komplexe Zahlen. Da $n(x)$ reell bleiben muss, ist die Geltung von

$$n_{-p}^* = n_p \quad (3.63)$$

¹⁷Eine umfassende Behandlung der Theorie der Phononen liefert Sinha [1973] in einer Monografie, des Weiteren gibt es eine Vielzahl von Lehrbüchern, die ebenfalls die Grundlagen auf mehr oder weniger hohem Niveau erläutern; eine Auswahl sind das populäre Lehrbuch von Kittel [1999] oder das Original von Brillouin [1946], etwas detaillierter und spezieller die Bücher von Bruesch [1982] und Born und Huang [1954]. Für viele Fälle ist ein systematischer Atlas mit einigen Beispielen für Phononendispersionen von Bilz und Kress [1979] zusammengestellt worden.

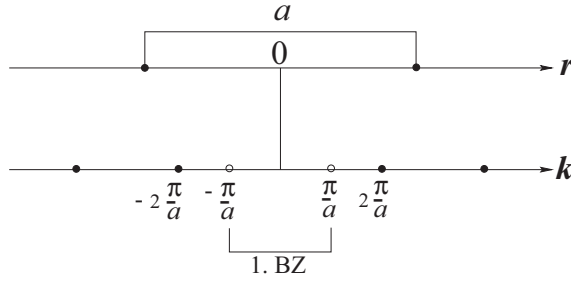


Abbildung 3.11: Zur Brillouin-Zone: Eindimensionaler Fall. Realraum oben, reziprokes Gitter unten. Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu (nach Kittel [1999], mit freundlicher Genehmigung des Oldenbourg Verlages).

zu fordern. Für den *dreidimensionalen* Fall ergibt sich

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (3.64)$$

Nunmehr sind die $n_{\mathbf{G}}$ die Fourierkoeffizienten der Entwicklung. \mathbf{G} nennt man die *reziproken Gittervektoren*. Sie sind zugänglich als:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad (3.65)$$

mit v_1, v_2 und v_3 , als ganzen Zahlen und

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (3.66)$$

den Einheitsvektoren im reziproken Raum (primitive Vektoren des primitiven Gitters) und \mathbf{a} den Translationsvektoren des Realraumes.¹⁸ Man erkennt in der Exponentialschreibweise der Gleichung 3.64 bereits die Analogie zu Wellen. Die kleinstmöglichen, (Real-)raumfüllenden Zellen eines Kristalles sind die so genannten *Wigner-Seitz Zellen*. Ihr Pendant im reziproken Raum, der durch \mathbf{k} aufgespannt wird, sind die *Brillouin-Zonen*. Zur Verdeutlichung ist auch hier der eindimensionale Fall skizziert (Abb. 3.11). Bei einer Periode a ist die Brillouin-Zone die kleinste periodisierte Zelle im reziproken Gitter: $-\pi/a \leq \mathbf{k} \leq \pi/a$.

Für Schwingungseigenschaften in diesem Zusammenhang genügt wegen der Periodizität die Beschränkung auf die erste Brillouin-Zone. Man setzt an, dass die Auslenkung u von Atomen aus der Gleichgewichtslage harmonisch zu nähern ist, d.h. dass das Hookesche Gesetz Gültigkeit besitzt oder die Kraft linear mit u läuft. Wie sich zeigen wird, ist dieser Ansatz weitgehend gerechtfertigt. Wie sind nun die Zusammenhänge zwischen der Auslenkung der Atome (insbesondere der Frequenz ω , mit der sie periodisch ausgelenkt werden) und einem *Wellenvektor* \mathbf{k} , der die Welle charakterisiert? Der einfachste Fall: Eine lineare Kette mit einem Atom in der primitiven Basis (vgl. auch Abb. 3.13). Der Einfachheit halber soll eine Wechselwirkung nur zwischen benachbarten Atomen angesetzt werden. s sei ein Zähler für „Nachbarschaftsentfernung“ vom Aufatom (das selber mit s bezeichnet ist), die Masse der Atome sei M , ihr Abstand betrage a . Die Kraft F_s auf das Aufatom durch „linke“ und „rechte“ Nachbarn ist dann:

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s). \quad (3.67)$$

¹⁸N.B.: Im Nenner der Ausdrücke 3.66 steht (falls die Komponenten von \mathbf{a} primitiven Translationsvektoren des Kristalls, d.h. den Zellkonstanten entsprechen) also nichts anderes als das Volumen der Zelle.

C sind hier Kraftkonstanten. Gesucht ist eine Lösung mit einer Zeitabhängigkeit wie $u_s(t) \propto e^{-i\omega t}$. Für diesen Fall ist $d^2 u_s / dt^2 = -\omega^2 u_s$, und Einsetzen in die Newtonsche Bewegungsgleichung führt auf dem äquidistanten Gitter zu

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s). \quad (3.68)$$

Die Lösung dieser Differenzengleichung in den Auslenkungen u sind laufende Wellen

$$u_{s\pm 1} = u \cdot e^{iska} \cdot e^{\pm ika}, \quad (3.69)$$

mit a als Abstand der Netzebenen und k dem Wellenvektor.¹⁹ Einsetzen in 3.68 führt zu:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos ka). \quad (3.70)$$

Diese Gleichung beschreibt die Dispersion von Phononen mit dem Wellenvektor k . Aus diesem Grunde nennt man solche Gleichungen *(Phononen-)Dispersionsrelationen*. Die Randbedingung ($\omega \geq 0$) führt im eindimensionalen Beispiel zu

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right|. \quad (3.71)$$

Für $C, M = 1$ ist sie in Abb. 3.12 aufgetragen. Am Zonenrand $k = \pm\pi/a$ verschwindet die

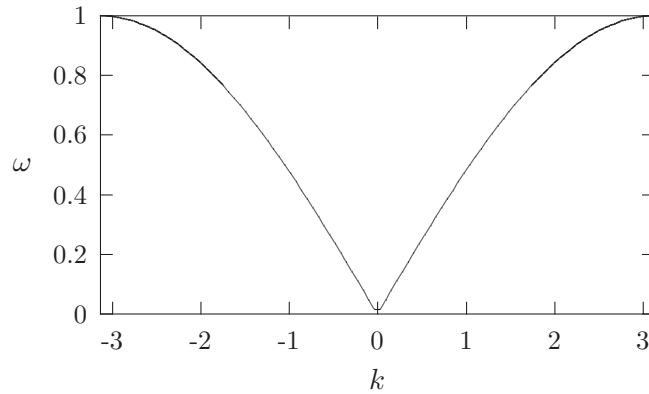


Abbildung 3.12: Zur Dispersionsrelation des eindimensionalen Falles: Die Funktion $\omega = |\sin \frac{1}{2} k|$, d.h. die Frequenz eines Phonons auf der Ordinate (in normierten Einheiten) gegen den Wellenvektor innerhalb der ersten Brillouin-Zone bei $M = a = 1$ und normiertem Vorfaktor $\sqrt{4C/M} = 1$. Man beachte das Verschwinden der Steigung am Zonenrand (hier: $k = \pm\pi$).

Ableitung der Frequenz nach k , und die Lösungen der Bewegungsgleichung sind stehende Wellen. Man erkennt an der Abbildung erneut, dass es genügt, die Lösungen für die erste Brillouin-Zone aufzutragen, denn die Dispersionsrelation ist eine periodische Funktion mit Periode $2\pi/a$.

¹⁹Man beachte, dass der Wert von a von der Richtung des Wellenvektors abhängt.

3.5.2 Transversale und longitudinale Phononen, akustische und optische Zweige

Im dreidimensionalen Fall klassifiziert man die Wellen je nach dem Verhältnis zwischen der Richtung der Auslenkung (*Polarisation*) und der Richtung des Wellenvektors (*Propagation*). Bewegen sich die Netzebenen orthogonal zum Wellenvektor, so nennt man die entsprechenden Moden *transversal* (T), sind die Vektoren der Auslenkung parallel zum Wellenvektor, nennt man sie *longitudinal* (L). Eine Zeichnung zu diesem Sachverhalt findet sich in Abb. 3.13. Für jedes \mathbf{k} gibt es eine longitudinale und zwei (aufeinander orthogonale)

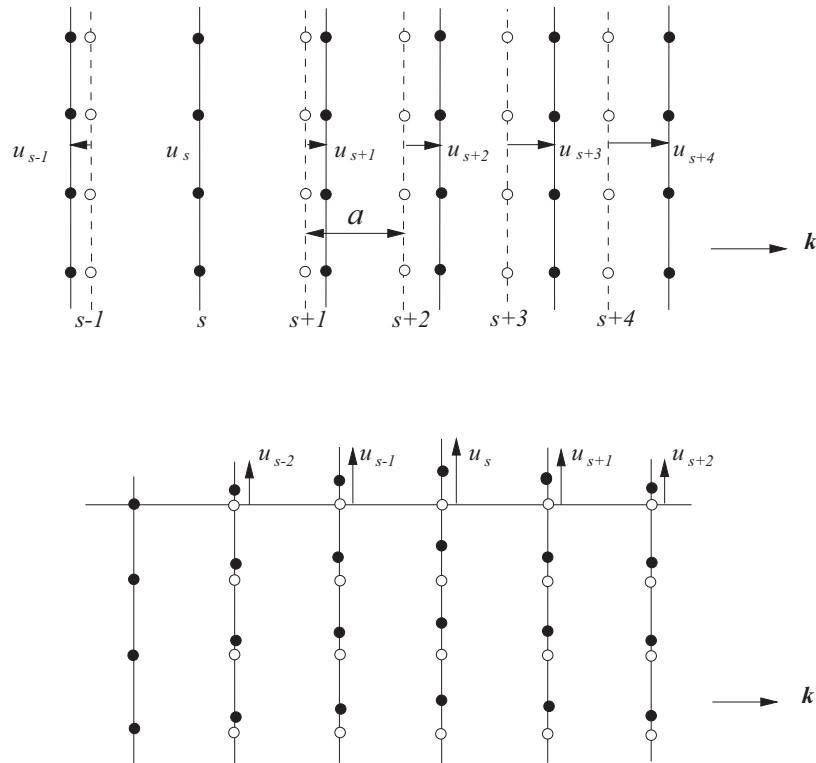


Abbildung 3.13: Phononen: Auslenkungen von Atomen bei Longitudinalwellen (oben) und Transversalwellen (unten). Gestrichelt sind die Gleichgewichtslagen von Netzebenen, nicht ausgefüllte Kreise für Gleichgewichtspositionen von Atomen (nach Kittel [1999], mit freundlicher Genehmigung des Verlages).

transversale Moden.

Für ein Gitter mit zwei Atomen in der primitiven Basis verkompliziert sich der Sachverhalt: Nun klassifiziert man die Moden weiter in optische (O) und akustische (A). Zusammen mit den L- und O-Moden spricht man nun von LO, LA, TO und TA-Moden. Ganz in Analogie zum obigen Vorgehen lassen sich mit den Auslenkungen (u und v) der unterschiedlichen Atome die Newtonschen Gleichungen lösen, und man gelangt (mit den Massen M_1 und M_2) zu einer Dispersionsrelation für den eindimensionalen Fall:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0. \quad (3.72)$$

Eine Fallunterscheidung ist hier instruktiv:

- $ka \ll 1$

Lösung I: $\omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$ (optisch)

Lösung II: $\omega^2 \approx \frac{C}{2(M_1+M_2)} k^2 a^2$ (akustisch)

- $ka = \pm\pi$ (Zonenrand)

Lösung I: $\omega^2 = \frac{2C}{M_1}$ (akustisch, wenn $M_1 > M_2$)

Lösung II: $\omega^2 = \frac{2C}{M_2}$ (optisch, wenn $M_1 > M_2$)

Trägt man diese Ergebnisse als Dispersionsrelation ω gegen k auf, so erkennt man den optischen und den akustischen Zweig; man beachte, dass für Letzteren bei $k = 0$ der Wert für ω Null ist (Abb. 3.14).

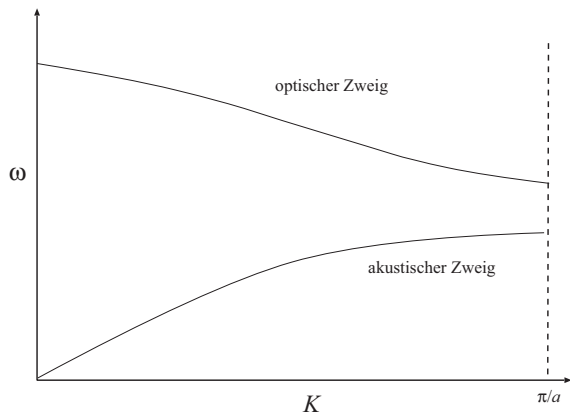


Abbildung 3.14: Phononen in einer Dimension: Akustischer (unten) und optischer Zweig (oben). In Bezug auf die Herleitung oben ist zu sagen, dass hier $M_1 > M_2$ angesetzt wurde.

Im dreidimensionalen Fall erhält man bei p Atomen in der primitiven Zelle $3p$ Zweige: drei akustische und $3p - 3$ optische. Die Bezeichnungen akustisch und optisch werden anschaulich, wenn man $k = 0$ in die optische Lösung für die Auslenkungen u und v einsetzt:

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_1}{M_2}. \quad (3.73)$$

Die Atome schwingen gegeneinander, ihr Schwerpunkt ist in Ruhe, für $k = 0$ ergibt sich im akustischen Zweig $u = v$, die Auslenkungen sind gleich gerichtet. Anschaulich ist dieser Sachverhalt in Zeichnung 3.15 skizziert. Ganz wie in der Molekülchemie entsprechen

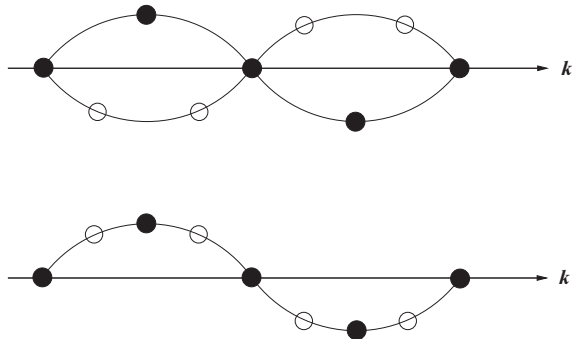


Abbildung 3.15: Phononen: transversal-optische (TO) Mode (oben) und transversal-akustische (TA) Mode (unten). Zeichnung nach Kittel [1999] mit freundlicher Genehmigung des Verlages. Die unterschiedlichen Kreise (voll und hohl) stehen für unterschiedliche Atomsorten, der Wellenvektor \mathbf{k} gibt die Propagationsrichtung an.

niedrigfrequente Phononen „weichen“ Moden, die bei der Umwandlung in stabilere Phasen oftmals eine Rolle spielen. Imaginäre Frequenzen deuten auf eine instabile Phase hin.

Ganz allgemein sind Phononendispersionen für dreidimensionale Kristalle mit beliebiger Anzahl p von Atomen in der primitiven Basis rechnerisch zugänglich durch Matrixdiagonalisierung der *dynamischen Matrix* bei vorgegebenen \mathbf{k} -Vektoren. Üblicherweise wählt man dabei besonders aussagekräftige „Wege“ durch die erste Brillouin-Zone, z.B. vom Zonenzentrum $\mathbf{k} = \Gamma = (000)$ ausgehend über $(\zeta 00)$, $(\zeta \zeta 0)$ und $(\zeta \zeta \zeta)$ zurück nach Γ (ζ nennt man den *reduzierten Wellenvektor*, wobei gilt: $-\pi/a < \zeta < +\pi/a$), a ist erneut eine periodische Größe, die Gitterkonstante.²⁰ Die Integration über den Impulsraum, oder genauer: über alle \mathbf{k} führt zur *Phononenzustandsdichte*, P-DOS, (ganz in Analogie zu elektronischen Zustandsdichten) bei der die Anzahl der Phononenzustände als Funktion der Energie aufgetragen wird. Im praktischen Teil wird \mathbf{k} natürlich diskretisiert.

3.5.3 Langwellige Grenzfälle, LO/TO Splitting

Eine Diskussion des Grenzfalles kleiner \mathbf{k} , d.h. des langwelligen Limits von Phononenspektren führt zu zwei grundlegenden Erkenntnissen, die nach dem Charakter der Phononen klassifiziert werden können (akustisch/optisch).

Zum einen ist dies die Verknüpfung der (quantisierten) Phononen mit der Theorie der Elastizität. Sie folgt aus der Näherung, dass beim *akustischen* Zweig des Phononenspektrums die genaue Anordnung der Atome innerhalb einer Elementarzelle unwesentlich ist, da alle Atome in der Basis in die gleiche Richtung ausgelenkt werden. Eine Analyse von akustischen Schwingungen der Atome pro Zelle kann daher auf den Masseschwerpunkt der Zelle reduziert werden. Details sind hier weniger relevant und können z.B. dem Lehrbuch von Madelung [1981] entnommen werden.

Im *optischen* Zweig hingegen kann es durch die *Art der Bewegung* der Atome bei $\mathbf{k} \approx 0$ zu einem Splitting oder einer Aufhebung von Entartung in der Phononendispersion im Vergleich zum nicht-schwingenden System kommen (*LO/TO-Splitting*) [Schober und Strauch, 1993]. In diesem Fall entsteht eine Frequenzlücke zwischen der Frequenz ω_L des longitudinalen Phonons und der des transversalen mit ω_T , in der der Wellenvektor rein imaginär und die Welle gedämpft ist. Ursache dieses Splittings ist die Kopplung zwischen elektromagnetischem Feld und den schwingenden Atomen/Ionen, die eine Ladung tragen und durch die Auslenkungen ihrerseits als Dipole beschrieben werden können. Durch das Feld der schwingenden „Dipole“ werden die Frequenzen der Eigenschwingungen beeinflusst. Die Kopplung betrifft lediglich die transversal-optischen Phononen.

In der Modellierung der Phononen kann man die formalen LO/TO Splittings bei Γ mit Hilfe einer Korrektur über *effektive Ladungen* beschreiben [Born und Huang, 1954]. In GULP ist diese Möglichkeit bisher nicht implementiert, so dass bei Anpassung und Validierung in den entsprechenden Fällen das Zonenzentrum Γ als (0.0001, 0.0001, 0.0001) genähert wurde.²¹

²⁰Zur Bestimmung von globalen Eigenschaften kann entlang eines gewählten Pfades in der Brillouin-Zone integriert werden. Oft herangezogen (so auch in GULP) wird eine Gittermethode, die von Monkhorst und Pack [1976] eingeführt wurde. Alternativ trifft man häufig ein Verfahren von Chadi und Cohen [1973] an. Schließlich lassen sich neben einer Integration aber auch besonders „repräsentative“ (einzelne) Punkte heranziehen. Eine Möglichkeit zum Auffinden solcher Punkte für die Bravais Gitter wurde von Baldereschi [1973] mit Erfolg angewendet.

²¹Streng genommen kommt es auf die Richtung der Annäherung an Γ an, wie genau das LO/TO Splitting aussieht. Dies wurde allerdings vernachlässigt; die Unterschiede liegen im Bereich weniger Wellenzahlen z.B. bei den hochfrequenten Schwingungen des hexagonalen Bornitrids.

Über empirische Potenziale berechnete Phononendispersionen und insbesondere die LO/TO-Splittings sind im Vergleich mit dem Experiment (oder natürlich auch geeigneten *ab initio*-Rechnungen) ein harter Prüfstein für das Potenzial. Es mag einleuchten, dass nur ein Potenzial, das den Atomen Ladungen zuordnet, in der Lage ist, die Splittings zu reproduzieren. Andererseits lassen sich selbstverständlich auch Phononen und die LO/TO-Splittings mit parameterisieren. In einem Fall ist dies auch hier geschehen, im praktischen Teil werden die Einzelheiten dazu erläutert (Abschnitt 7.2).

3.5.4 Experimentelle Bestimmung von Phononenspektren

Gitterschwingungen sind quantisiert. Mit der Kreisfrequenz ω ist die Energie eines Phonons $\hbar\omega$. Neutronen wechselwirken üblicherweise am stärksten mit den Kernen eines Atoms, daher wird meist die inelastische Neutronenstreuung zur Messung von Phononendispersionen herangezogen. Die Auswahlregel für einen Streuprozess, bei dem ein Phonon erzeugt (+) bzw. vernichtet (−) wird, lautet:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G} \pm \mathbf{K}. \quad (3.74)$$

\mathbf{k} bzw. \mathbf{k}' sind die Wellenvektoren von immitiertem bzw. emittiertem Neutron (oder Photon) und \mathbf{K} der Wellenvektor des entsprechenden Phonons. Mit dem Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ eines Neutrons ergibt sich für die Energiebilanz eines inelastischen Streuprozesses an einem Phonon:²²

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar\omega, \quad (3.75)$$

je nachdem, ob ein Phonon erzeugt (+) oder absorbiert (−) wurde, M_n ist die Masse des Neutrons. Aufgezeichnet wird der Energiegewinn oder -verlust als Funktion der Streurichtung $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

Der Vergleich von Experiment und Theorie im Hinblick auf Phononendispersionen und Phononenzustandsdichten stellt daher (wie schon oben im Zusammenhang der LO/TO-Splittings kurz diskutiert) eine gangbare und recht aussagefähige Möglichkeit zur Evaluierung eines Modells dar. In einem späteren Kapitel soll genau dies am Beispiel von Bornitriden und Siliciumnitriden beschrieben werden. Für Borosilazane wurden inelastische Neutronenstreuungsexperimente bedauerlicherweise bisher nicht mit Erfolg gekrönt, was zum einen an mangelnder Messzeit liegt, zum anderen aber auch am experimentellen Setup und der Rigidität des Netzwerkes.

3.6 Temperatureffekte und Free Energy Minimisation

Werden Systeme bei $T > 0$ betrachtet, ist es oft nötig, nicht nur die entsprechenden Grundzustände einzubeziehen, sondern den Regeln der statistischen Thermodynamik zu folgen, indem man über die Verteilung der Zustände summiert. Dies kann bedeuten, dass die potenzielle Energie alleine keine gute Näherung für die Gesamtenergie mehr darstellt und andere Energiefunktionen gesucht werden müssen, die auch entropische Beiträge in Betracht ziehen.

²²Wegen der Proportionalität zwischen \mathbf{k} und \mathbf{p} wird der reziproke Raum oft auch als *Impulsraum* bezeichnet.

Der Vorteil einer *free energy minimisation* [Jacucci und Quirke, 1982; Kantorovich, 1995a,b; Gale, 1998a; Taylor u. a., 1997] liegt in der relativ schnellen Auswertung von Temperatureffekten auf den Festkörper und der teilweisen Erfassung von Schwingungsquanteneffekten bei vergleichsweise sehr geringem numerischen Rauschen. Alternativen sind Monte-Carlo- und Molekulardynamikverfahren.

Nachteilig kann sich allerdings auswirken, dass die *free energy minimisation* von der Quasiharmonizität der Hyperfläche um das Minimum ausgeht. Diese Tatsache beschränkt die Anwendbarkeit der *free energy minimisation* auf ein gewisses Gebiet um das Minimum, *i.e.* auf Temperaturen um (erfahrungsgemäß [Gale, 1998b]) ca. die halbe Schmelztemperatur des entsprechenden (theoretischen) Systems.²³

Zur Technik: Neben dem Abbruch der Taylorentwicklung der Energie nach dem Glied zweiter Ordnung werden in der quasi-harmonischen Näherung Schwingungen des Festkörpers als Normalschwingungen betrachtet. Schließlich setzt man an, dass thermische Effekte, die durch Terme höherer Ordnung/Anharmonizität erklärt werden, indirekt durch eine veränderte Phononenzustandsdichte beschrieben werden können. Offenbar ist diese Annahme weithin gültig. Eine übersichtliche Einführung in Theorie und Techniken wurde unlängst von Taylor u. a. [1997] gegeben; etwas angewandter ist ein Artikel von Jacucci und Quirke [1982]. Zunächst wird die freie Energie F angesetzt als:²⁴

$$F = U - TS. \quad (3.76)$$

An dieser Stelle wird die Näherung gemacht, dass Konfigurations-Unordnung vernachlässigbar ist und lediglich die vibratorischen Beiträge zur Entropie eine Rolle spielen. Spielt die Konfigurations-Unordnung eine wesentliche Rolle, so müssen andere Verfahren gefunden werden (beispielsweise eine vorangegangene MD-Simulation). Für diesen Fall ist die Separation gültig:

$$F = U_{\text{static}} + U_{\text{vib}} - TS_{\text{vib}}. \quad (3.77)$$

Mit U_{static} ist die statische innere Energie notiert, d.h. die Energie, die z.B. ein empirisches Potenzial für eine gegebene Konfiguration erzielt. Die Vibrationsterme lassen sich mit einer Zustandssumme ausdrücken, wobei über eine finite Anzahl von (u.U. gewichteten) \mathbf{k} -Punkten summiert wird, um das Integral über die Brillouin-Zone zu approximieren (k ist die Boltzmannkonstante):

$$U_{\text{vib}} - TS_{\text{vib}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_z \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_z(\mathbf{k}) + kT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_z(\mathbf{k})}{kT} \right) \right] \right\}. \quad (3.78)$$

Die z -te Schwingungsfrequenz am jeweiligen \mathbf{k} -Punkt entspricht der Quadratwurzel des entsprechenden Eigenwertes der dynamischen Matrix \mathbf{D} :

$$\omega^2(\mathbf{k}) = e^{-1}(\mathbf{k}) \mathbf{D}(\mathbf{k}) e(\mathbf{k}). \quad (3.79)$$

²³Die tatsächliche Schmelztemperatur kann je nach Fragestellung einer Simulation durchaus mehrere Tausend Grad von der Realität abweichen, siehe z.B. Vollmayr und Kob [1996].

²⁴Hier ist mit „freier Energie“ bzw. *free energy* hauptsächlich der Helmholtz Ausdruck gemeint. In Abwesenheit eines externen Druckes sind die beiden ohnehin äquivalent — vorausgesetzt, die Gibbs Energie bezieht sich auf die Gleichgewichtsstruktur der Helmholtz Energie. Herrscht ein externer Druck, ist die freie Energie die Gibbs Energie — vorausgesetzt die Struktur wurde optimiert [Gale, 1998a].

Die Elemente der *dynamischen Matrix* sind Zweitordnungseinträge bezüglich der statischen potenziellen Energie U_{static} (des „Potenzials“); α bzw. β notieren die kartesischen Koordinaten der N Kerne (i bzw. j), m sind die entsprechenden Massen:

$$D_{\alpha\beta}^{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \cdot \sum_1^N \left(\frac{\partial U_{\text{static}}}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \exp(i\mathbf{k} \mathbf{r}_{ij}). \quad (3.80)$$

Die Summe läuft über alle Abbilder von j relativ zu i , das in der nullten Zelle fixiert bleibt (die Wahl der Fixierung von i ist willkürlich, man könnte es ebenso gut umgekehrt berechnen) [Ashcroft und Mermin, 1976]. Durch die kürzlich erfolgte Implementierung der entsprechenden Gradienten in GULP [Gale, 1998a] konnten auch im Rahmen des hier Geschilderten *free energy minimisations* durchgeführt werden, um die Leistungsfähigkeit der Potenziale bei höheren Temperaturen einzuschätzen. Bisweilen wurde dabei in der ZSISA-Näherung von Taylor u. a. [1997] gearbeitet. In diesem Falle werden die internen Variablen (siehe dazu auch Abschnitt 4.3, S. 80) in Bezug auf die *innere Energie* optimiert und lediglich die externen Variablen dem Minimum der Helmholtz Energie entsprechend eingestellt. Für die Gibbs freie Energie sind Korrekturen bzgl. des Druckes nötig, die über den sog. Phononendruck Einzug in die Optimierungen halten. Hinweise dazu finden sich in [Gale, 1998b].

3.7 Molekulardynamik, MD

Die (klassische) MD dient dazu, möglichst effizient Informationen über Energiehyperflächen und Assoziiertes (Kräfte, Schwingungseigenschaften, Materialeigenschaften etc.) zu sammeln. Konkret simuliert man dabei ein System als sich bewegende Teilchen (Atome, Kerne). Bewegungsgleichungen werden im Rahmen der klassischen Mechanik („newtonsch“) gelöst, was sich oft als gute Näherung herausgestellt hat. So werden die verschiedensten Eigenschaften des Systems „bio“-mimetisch zugänglich.²⁵ Nach Newton sind die Beschleunigungen von Teilchen den Kräften auf sie proportional. Um die Beschleunigungen zu kennen, müssen Kräfte bekannt sein, d.h. Potenziale/Kraftfelder müssen mindestens einmal (für die Diagonalisierung der Hesse-Matrix zweimal) stetig differenzierbar sein. Analytische Ausdrücke für Energie, damit für Kräfte und Geschwindigkeiten bzw. Beschleunigungen der Teilchen etc., sind prinzipiell über die oben diskutierten (üblicherweise parameterisierten) Potenziale zugänglich. Die über einen gewissen Zeitraum t betrachteten Bewegungen der N Teilchen werden Trajektorien genannt. Die Trajektorien werden „verfolgt“, indem man die Newtonschen Bewegungsgleichungen numerisch über die Zeit integriert. Die Diskretisierung erfolgt bzgl. der Zeit: Man definiert einen Zeitschritt Δt , nach dem die Kräfte neu berechnet werden.²⁶ Eine populäre Diskretisierung wird von Allen und Tildesley [1987] angegeben:

$$m_k \frac{\mathbf{r}_k(t_{n+1}) - 2\mathbf{r}_k(t_n) + \mathbf{r}_k(t_{n-1}))}{(\Delta t)^2} = \mathbf{F}_k(\mathbf{r}^N(t_n)). \quad (3.81)$$

²⁵Im Gegensatz dazu arbeiten *Monte-Carlo Methoden* stochastisch; sie tasten Punkte auf Hyperflächen nach gewissen Kriterien ab. Schritte können abgelehnt oder akzeptiert werden. Auch dafür existieren Kostenfunktionen.

²⁶Einige Algorithmen berechnen die Kräfte nicht nach jedem Schritt neu.

Dabei ist $\mathbf{F}_k = -\partial U(\mathbf{r}^N)/\partial \mathbf{r}_k$ die Kraft, die auf das k -te Atom wirkt (U ist wie zuvor die interatomare, potenzielle Energie, das *Potenzial*), m_k die Masse des k -ten Atoms und $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ein $3N$ -dimensionaler Positionsvektor für die N Atome. Der vermutlich meistimplementierte Algorithmus zur Lösung der Gleichungen in jedem Schritt ist der sog. *Velocity-Verlet Algorithmus*. Die Schritte dabei sind:

1. Kraftberechnung gemäß

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_k}.$$

Dabei ist $\mathbf{F}_k = \mathbf{F}_k(\mathbf{r}^N(t_n))$

2. Geschwindigkeitsaktualisierung gemäß

$$\mathbf{v}_k \leftarrow \mathbf{v}_k(t_n) + \mathbf{F}_k(t_n)\Delta t/2m_k$$

3. Positionsaktualisierung gemäß

$$\mathbf{r}(t_{n+1}) \leftarrow \mathbf{r}_k(t_n) + \mathbf{v}_k\Delta t$$

4. Kraftaktualisierung wie in 1. Jetzt ist $\mathbf{F}_k = \mathbf{F}_k(\mathbf{r}^N(t_{n+1}))$

5. Geschwindigkeitsaktualisierung gemäß

$$\mathbf{v}_k(t_{n+1}) \leftarrow \mathbf{v}_k(t_{n+1}) + \mathbf{F}_k(t_{n+1})\Delta t/2m_k$$

6. Zeitschritt durchführen $n \leftarrow n + 1$

Der Zyklus wird bis zu einem gesetzten Maximalwert für die Schrittzahl iteriert. Die *Ergodizitätshypothese* [Frenkel und Smit, 1996] besagt, dass im Grenzwert $t \rightarrow \infty$ die Eigenschaften dem statistischen *Limes* entsprechen. (Das „Ensemble-Mittel“ liefert die gleichen Resultate wie das „Zeit-Mittel“.) Gewisse Möglichkeiten zur Konvergenzkontrolle bei endlicher Anzahl von Schritten n bestehen.

Zu Beginn einer MD-Simulation wird ein System normalerweise äquilibriert. Das bedeutet: Die durch die mehr oder minder zufällig gewählte Startkonfiguration enthaltene Energie wird abgeführt, bzw. es wird dem System ein gewünschtes Maß an Energie zugeführt, bis die interessierenden Observablen (meist die Temperatur) eingestellt sind. Man kann verschiedene *Ensembles* definieren, bei denen bestimmte Observablen Erhaltungsgrößen sind. Sie werden mit den Begriffen *kanonisch* (NVT), *mikrokanonisch* (NVE) und *isobar-isotherm* (NpT) bezeichnet.

Im Abschnitt 3.6 wurde erwähnt, dass Molekulardynamik und Monte-Carlo (MC) Verfahren alternative Wege zur *free energy minimisation* bei der Simulation von Temperatureffekten darstellen. Dazu einige Bemerkungen an dieser Stelle. Bricht die quasi-harmonische Näherung zusammen, so sind meist dennoch die Gesetze der klassischen Mechanik haltbar. Auch die Annahme von paarweise additiven Potenzialen hat sich als meist sinnvoll erwiesen [Jacucci und Quirke, 1982], und so können Temperatureffekte durch stochastische oder dynamische Verfahren (z.B. MC oder MD) Bestandteile des Modells werden. Die Temperatureffekte werden bei diesem Ansatz wie angedeutet durch die Simulation selbst einbezogen. So erzielt eine Simulation nach hinreichender Laufzeit thermische Durchschnitte von Funktionen der Teilchenkoordinaten. Eigenschaften wie die innere Energie oder der

Druck können einerseits als Funktionen der Koordinaten formuliert werden, andererseits aber auch durch Zustandssummationen erhalten werden. Problematisch erweist sich für den ersten Weg allerdings die *Entropie*. Der Entropieunterschied zwischen zwei Zuständen lässt sich als Integral der Differenzialgleichung

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \quad (3.82)$$

entlang eines (thermodynamisch reversiblen) Pfades auswerten, der die beiden Zustände verbindet. Heutzutage geläufiger sind aber die direkten Verfahren, die auf Verteilungsfunktionen der freien Energie aufsetzen: Für den Fall des kanonischen (NVT) Ensembles (Teilchenzahl N , Volumen V und Temperatur T konstant) entspricht das thermodynamische Potenzial dann der Helmholtz Energie F , im Falle des isotherm-isobaren (NpT) Ensembles (N , T wie oben, p ist Druck) ist das Pendant die Gibbs Energie G .

Die Beziehungen für das kanonische (NVT) Ensemble gehen davon aus, dass die Helmholtz Energie F mit dem *Konfigurationsintegral* Q in folgender Beziehung steht [Jacucci und Quirke, 1982]:

$$\frac{1}{kT}F = -\ln Q \quad (3.83)$$

mit

$$Q = \int e^{-U(\mathbf{X})/(kT)} d\mathbf{X}. \quad (3.84)$$

$U(\mathbf{X})$ ist die innere Energie als Funktion der Teilchenkoordinaten \mathbf{X} , k die Boltzmannkonstante. Für das NpT Ensemble, bei dem für U die Enthalpie H einzusetzen ist, ergibt sich analog für zwei Zustände 0 und 1:

$$\frac{1}{kT}\Delta G = -\ln \frac{\Phi_1}{\Phi_0} \quad (3.85)$$

mit Φ_1 und Φ_0 als isotherm-isobare Konfigurationsintegrale (analog zum Q von oben). Letztere wiederum lassen sich aus der Verteilung der *Enthalpiedifferenzen* $\Delta H = \beta(H_0 - H_1) \equiv \beta(U_0 - U_1)$ für die Konfiguration bei gleichem Volumen erhalten ($\beta = 1/(kT)$). Weitere Einzelheiten zu Theorie und Implementierung und insbesondere die Referenzen zur Primärliteratur finden sich bei Jacucci und Quirke [1982].

3.8 Beugungsmethoden, Paarverteilungen

Ergebnisse von Beugungsexperimenten lassen sich (unter Einschränkungen) theoretisch modellieren. Als vorrangig zu bezeichnende experimentelle Methoden zur Strukturermittlung von (amorphen) Festkörpern sind Neutronen- und Röntgenexperimente zu nennen. (Später (S. 172) wird auch ein Ergebnis der *Transmissionselektronenmikroskopie* (TEM) herangezogen werden.) Beugungsmethoden führen zu radialen Verteilungsfunktionen, auf die weiter unten eingegangen werden wird. Die Daten, die aus Experimenten erhalten werden, stellen eindimensionale Projektionen von Strukturen des dreidimensionalen Raumes dar.²⁷ Dieses Defizit an direkter 3D-Information motiviert Modellierungen maßgeblich;

²⁷Das gilt selbstverständlich ebenso für Funktionen, die aus Modellen erhalten wurden; allerdings liegt hier in aller Regel ein 3D-Modell vor, aus dem die Daten erhalten wurden.

andererseits aber stellt der Vergleich zwischen Theorie und Experiment auch hier erneut einen Prüfstein für theoretische Modelle der Struktur von Festkörpern dar.

Zunächst zur Literatur: Für eher chemisch denn physikalisch Orientierte wird die Einführung in die Röntgenbeugung von Buerger [1977] empfohlen. Ein weiteres Standardwerk zur Röntgenbeugung, das zudem auch die Behandlung von nicht-kristallinen Substanzen erläutert, ist das Buch von Warren [1990]. Im Zusammenhang mit amorphen Festkörpern und der Aufklärung ihrer Struktur sollte daneben auch das Lehrbuch von Elliott [1990] genannt werden.

Die Berechnung der Radialverteilungen aus theoretischen (3D-)Strukturmodellen ist prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen möglich: Erstens über die Bestimmung und anschließendes Zählen von interatomaren Abständen eines Modells im *Realraum*. Dieses Vorgehen umfasst programmtechnisch im Wesentlichen Schleifen (*do loops*) über Atomkoordinaten des Modells. Die Abstandszählung erfordert ein Zusammenfassen von Abstandsdaten über äquidistante Intervalle (*binning*), womit Willkürlichkeiten in die Resultate eingebracht werden. Während der zweiten Möglichkeit werden zwar auch interatomare Abstände berücksichtigt, indem man sie gewichtet summiert: Die Beugungsintensitäten werden z.B. über die Debye-Beziehung (s.u., Gleichung 3.94) im *reziproken Raum* direkt berechnet und anschließend mit einer Fouriertransformation (FT) in den Realraum übertragen. Dieses Vorgehen erübrigt aber so ein *binning* von Abständen. In beiden Ansätzen behandelt man die Daten so, dass sie dem jeweiligen Experiment vergleichbar werden. Beispielsweise treten dabei Produkte der so genannten *Streulängen* (Neutronenexperimente) bzw. *Atomformfaktoren* (Röntgenexperimente) auf. Auf diese Dinge wird in Kürze detaillierter eingegangen werden.

Eine viel genutzte und für das Folgende wichtige Funktion ist die so genannte radiale Verteilungsfunktion (engl.: *radial distribution function*, RDF):

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r). \quad (3.86)$$

Wesentliches Argument dieser Funktion ist die Dichtefunktion $\rho(r)$, die eine Teilchenkorrelationsfunktion darstellt. Mit ihr wird die *Wahrscheinlichkeit* beschrieben, ein Atom im Abstand $r + dr$ von einem Aufatom im Ursprung anzutreffen. Demnach nimmt sie für alle Abstände r , die unterhalb eines kleinsten Nachbarabstandes r_1 liegen, den Wert 0 an, für große Abstände läuft sie gegen die mittlere Teilchendichte ρ_0 .²⁸ Struktur und $\rho(r)$ hängen in einer Form zusammen, wie sie durch die Zeichnung 3.16 illustriert ist. Das Aufatom liegt dabei im Ursprung. Durch Multiplikation von $\rho(r)$ mit $4\pi r^2 dr$ erhält man aus der Wahrscheinlichkeit die *mittlere Anzahl* der Atome im Intervall $r + dr$. Der Verlauf von J ähnelt damit dem von $\rho(r)$, wobei hier Oszillationen um die Parabel auftreten (die durch die Funktion $4\pi r^2 \rho_0$ vorgegeben wird, Abb. 3.17), die mit zunehmendem r schwächer werden. Durch die Definition der RDF sind neben den Abstandskorrelationen auch *Koordinationszahlen* zugänglich, denn das Integral über ein bestimmtes Abstandsintervall entspricht der Anzahl von Atomen innerhalb der Kugelschale mit Dicke dr und Abstand r vom Aufatom.²⁹ Kennt man die Erstnachbarabstände, sind aus den Signalen bei etwas größeren r u.U. auch Rückschlüsse auf Winkel(verteilungen) möglich.

²⁸Für einen (finiten) Cluster ist ρ_0 nicht direkt bestimmbar. Grabinski [2000] verwendete für die später zu schildernden Ergebnisse eine Fitfunktion, die die Geometrie der Cluster berücksichtigt. Details werden in seiner Dissertation dokumentiert werden.

²⁹Hierzu benötigt man partielle Verteilungsfunktionen, die für Modelle üblicherweise vorliegen oder berechnet werden können.

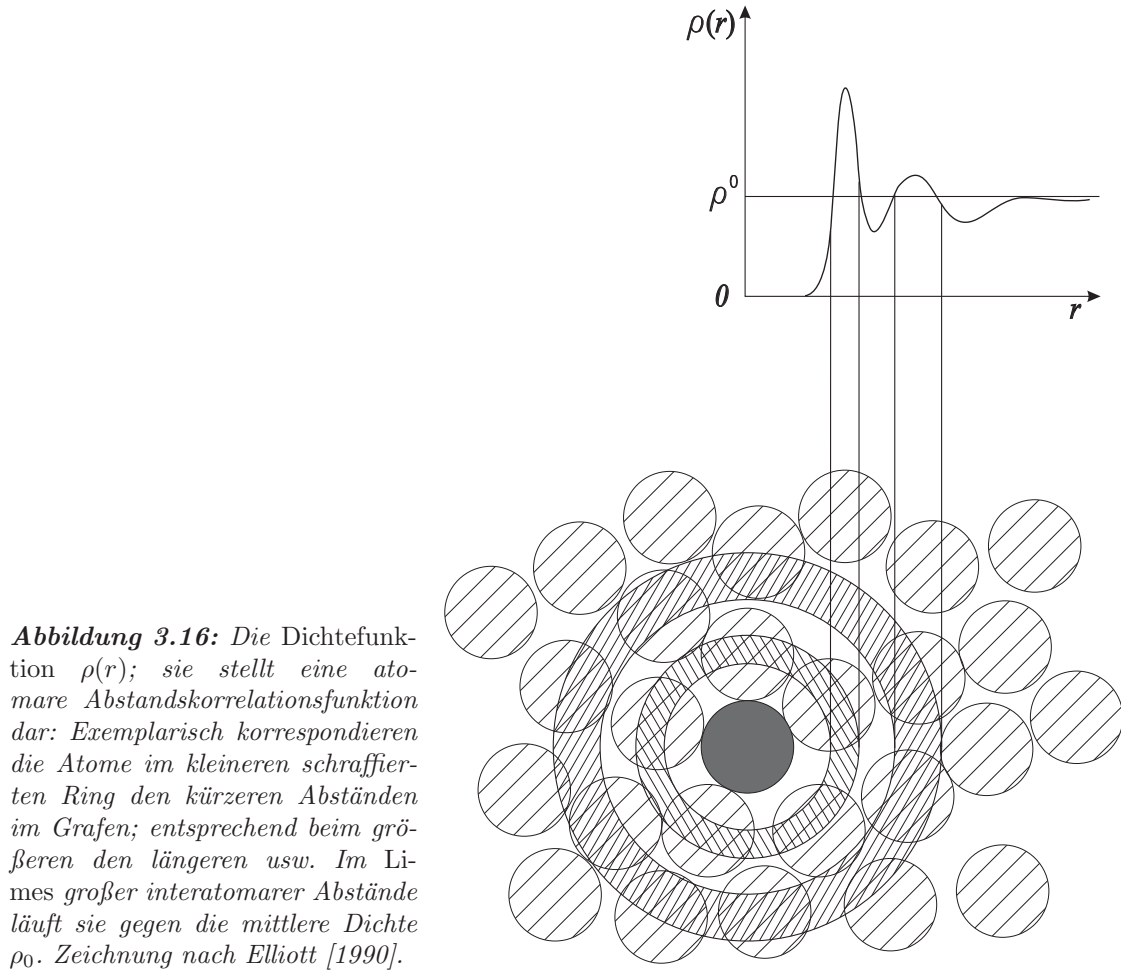


Abbildung 3.16: Die Dichtefunktion $\rho(r)$; sie stellt eine atomare Abstandskorrelationsfunktion dar: Exemplarisch korrespondieren die Atome im kleineren schraffierten Ring den kürzeren Abständen im Gitter; entsprechend beim größeren den längeren usw. Im Limes großer interatomarer Abstände läuft sie gegen die mittlere Dichte ρ_0 . Zeichnung nach Elliott [1990].

Neutronenbeugung Wird bei Beugungsexperimenten nur wenig Energie übertragen bzw. vernachlässigbar Impuls mit dem Streuobjekt ausgetauscht, spricht man von *elastischer*/kohärenter Streuung ($\hbar\omega = E - E_0 = 0, |\mathbf{Q}| = |\mathbf{Q}_0|$). (\mathbf{Q} bzw. \mathbf{Q}_0 sind dabei die Wellenvektoren der ein- und ausfallenden Welle.) Im Gegensatz dazu steht die *inelastische*/inkohärente Streuung, bei der Transfers stattfinden ($\hbar\omega \neq 0$). Für Neutronenexperimente ist die Wechselwirkung mit Kernen der Probe das maßgebliche Ereignis, und ihre Energie ($\lambda \approx 0.1$ bis 1 \AA bzw. 8 eV bis 80 meV) überstreicht den Bereich typischer Gitterschwingungsenergien. Aus diesem Grund können Neutronenexperimente in grundsätzlich verschiedener Form (*elastisch*, verbunden mit Information über die atomistische Struktur der Probe oder *inelastisch*, verbunden mit Information über die Dynamik des Systems) durchgeführt werden. An dieser Stelle interessieren im Wesentlichen (statische) Strukturinformationen, weshalb das Augenmerk auf elastischen Streuprozessen liegen soll.

Röntgenbeugung Röntgenstrahlen sind relativ hoch energetisch, so dass inelastische Phänomene für kleine Streuvektoren nur einen geringen Teil der Energie des Gesamtereignisses ausmachen, vielmehr werden sie an den Elektronen im Festkörper gebeugt. Inelastische Ereignisse, wie z.B. Compton-Streuung und elektronische Anregungen treten hingegen insbesondere bei höheren Q auf. Die inkohärente Streuung muss während der

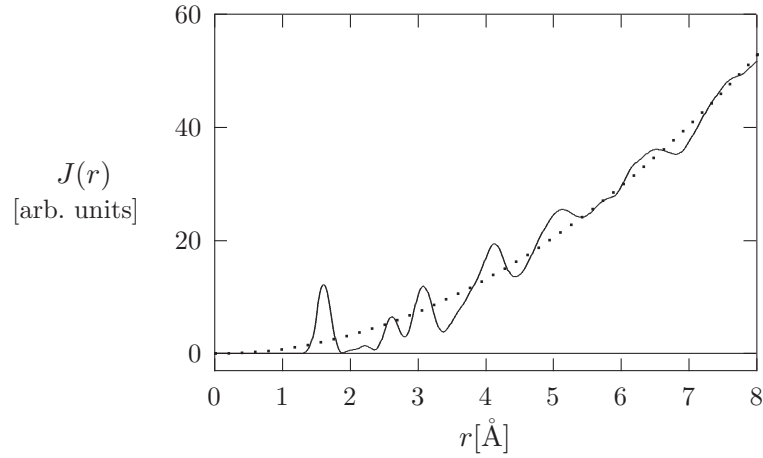


Abbildung 3.17: Die radiale Verteilungsfunktion $J(r)$ und die Funktion $4\pi\rho_0r^2$ (gepunktet) schematisch

Rohdatenaufbereitung berücksichtigt werden. Details dazu sind hier nicht relevant, und für die weitere theoretische Behandlung sei von rein elastischen Prozessen ausgegangen.

Elektronenbeugung Eine weitere Beugungsmethode ist die Elektronenbeugung. Hier werden Proben im Elektronenmikroskop der Beugung mit Elektronen ausgesetzt. Wegen der Energien der Elektronen, die um 50 bis 100 keV rangieren, wechselwirken sowohl die Kerne als auch die Elektronenhüllen mit der einfallenden Strahlung. Auf Grund der Coulombwechselwirkungen bei diesem Experiment fallen die Beugungsereignisse stärker aus. Unerwünschte Mehrfachstreuungen können zwar durch vergleichsweise dünne Proben-schichten unterdrückt werden, was aber im Hinblick auf Fragestellungen, die die Struktur von *Bulkmaterial* betreffen, problematisch sein kann.

Wegen der Analogien zwischen den Theorien für Röntgen- und Neutronenbeugung im Hinblick auf Strukturklärung soll hier die Röntgenbeugung als Beispiel dienen. Zu diesem Zwecke werden Elliott [1990] und Anderen folgend die Beugungen an den folgenden Systemen besprochen: Elektron als Punktladung, Elektron als Ladungsverteilung, mehrere Atome gleicher Sorte und beliebige Atomanordnungen.

Eine mit Intensität I_0 eingestrahlte und an O im Winkel von 2θ gebeugte Röntgenwelle weist nach der Beugung im Abstand R von O (Abbildung 3.18) eine *Intensität* I auf, die gegeben ist durch

$$I = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (3.87)$$

Die Einheiten der beiden Seiten der Gleichung werden Elektroneneinheiten (engl.: *electron units*, *e.u.*) genannt. ϵ_0 und m_e sind Elementarladung und Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die weiteren Gleichungen sind ebenfalls in e.u. notiert. Beim Übergang von Punktladung zu einer in einem Volumen V „verschmierten“ Ladungsverteilung mit einer Dichte ρ_e müssen Pfaddifferenzen der gebeugten Wellen aus

verschiedenen Teilen des Volumens berücksichtigt werden. Es lässt sich zeigen, dass für die Intensität I dann gilt:

$$I = f_e f_e^*. \quad (3.88)$$

Dabei sind die f_e die so genannten *Formfaktoren*:

$$\begin{aligned} f_e &= \int \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}\right) \rho_e(r) dV \\ &= \int \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} 2r \sin \theta \cos \phi\right) \rho_e(r) dV. \end{aligned} \quad (3.89)$$

Das Verhältnis der Streuvektoren \mathbf{s} bzw. \mathbf{s}_0 zu r, ϕ und θ ergibt sich aus Zeichnung 3.18. Neben diesen wird der *Streuvektor* k besonders hervorgehoben bezeichnet.³⁰ Er ist definiert als³¹

$$k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (3.90)$$

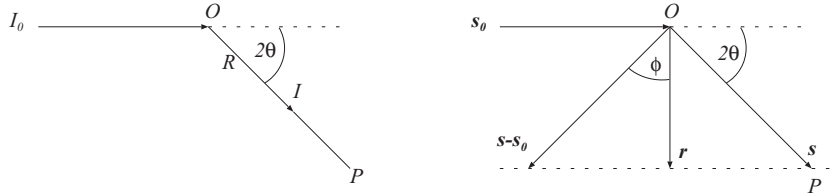


Abbildung 3.18: Streugeometrien für Punktladungen (links) und Verhältnisse von Streuvektoren zueinander (rechts); nach Elliott [1990].

Für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen, wie sie bei *closed-shell*-Systemen vorliegen oder bei Schweratomen wegen des überwiegenden Charakters der inneren Schalen meist angenommen werden können, gilt $\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_e(r)$, und die Streufaktoren für ein „separiertes“ Beugungsergebnis können formuliert werden als:

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_e(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (3.91)$$

Bei mehreren Elektronen in Atomen summiert man formal über alle Beugungen:

$$f = \sum_n f_{e,n} = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_{e,n}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (3.92)$$

Ein f für ein Atom wird *Atomformfaktor* (oder *Streufaktor*) genannt, und die Intensität der an einem Atom gebeugten Strahlung ergibt sich wie vor als $I = f f^*$. Atomformfaktoren sind Funktionen von k und Tabellen zu entnehmen; bei $k = 0$ ist f gleich der Zahl der Elektronen im Atom. Geht man nun zu mehreren Atomen über, an denen gebeugt wird, so ist einerseits über alle Amplituden gebeugter Strahlung zu summieren. Andererseits

³⁰Die Nomenklatur ist an dieser Stelle unsauber und auch nicht einheitlich. Obwohl kein Vektor, sondern ein Skalar, wird das k doch meistens als Streuvektor bezeichnet.

³¹Für Neutronendaten wird der dem k analoge Betrag des Wellenvektors häufig mit Q bezeichnet [Elliott, 1990].

sind die Interferenzen durch Atompaare $\{mn\}$ zu berücksichtigen. Mit den Ortsvektoren $\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n$ für die Atome und dem Differenzvektor $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$ gilt dann:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_{mn} \right). \quad (3.93)$$

Bis hierher entsprechen die Ausdrücke denen, die auch in der konventionellen Kristallstrukturanalyse bemüht werden. Im Falle einer sphärischen Mittelung lässt sich der Exponentialterm durch

$$\frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}}$$

ersetzen. Damit gelangt man zur *Debye-Formel* für die *Intensität* kohärent gebeugter Strahlung:

$$I_{\text{coh}} = \sum_m \sum_n f_m(k) f_n(k) \frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}}. \quad (3.94)$$

Der Debyesche Ausdruck lässt sich so umformulieren, dass man die anschaulichere Dichtefunktion $\rho(r)$ von oben als Argument erhält. Für ein N -atomiges System einer Atomsorte erhält man unter Vernachlässigung der so genannten *Kleinwinkelstreuung* für die Intensität

$$I = Nf^2 + Nf^2 \cdot \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (3.95)$$

Weiter definiert man die *reduzierte Streuintensität*, $F(k)$

$$F(k) = k \cdot \left(\frac{I/N - f^2}{f^2} \right). \quad (3.96)$$

Durch die Differenzbildung mit f^2 wird eine Unabhängigkeit von der *Art* der Streustrahlung (Röntgen-/Neutronenstrahlung oder Elektronen) erreicht. $F(k)$ steht mit $G(r)$, der reduzierten Radialverteilungsfunktion (RDF), über eine Fouriertransformation (FT) in Beziehung:

$$F(k) = \int_0^\infty G(r) \sin(kr) dr \quad (3.97)$$

und die entsprechende Rücktransformation

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(k) \sin(kr) dk. \quad (3.98)$$

$G(r)$ schafft eine Verbindung zur oben erläuterten, radialen Verteilungsfunktion und damit zur Realraumstruktur des Festkörpers:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{J(r)}{r} - 4\pi r \rho_0. \quad (3.99)$$

Der Verlauf der reduzierten Funktionen ist in der Zeichnung 3.19 für ein SiO_2 -Modell dargestellt; beide Funktionen oszillieren um Null. $F(k)$ ist nach der Rohdatenaufbereitung („Datenreduktion“)³² direkt aus dem Experiment erhältlich. Zur exakten Berechnung von

³²Ein Beispiel für ein Beugungsexperiment, für das besonders im Hinblick auf die Datenreduktion die durchgeführten Schritte ausführlich dokumentiert wurden, ist z.B. in [Poulsen u. a., 1995] veröffentlicht.

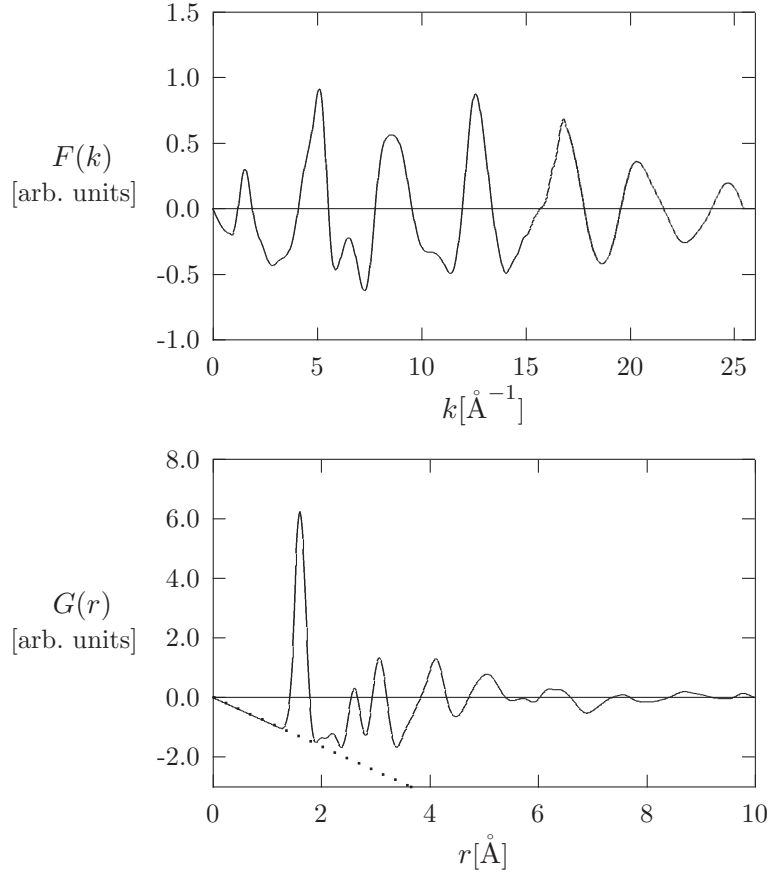


Abbildung 3.19: Die reduzierte Streuintensität $F(k)$ und eine reduzierte Radialverteilungsfunktion $G(r)$ schematisch. In der Praxis zeigen sich Oszillationen unterhalb des ersten interatomaren Abstandes, die auf Grund von Abbrucheffekten der Fouriertransformation (endliches k_{\max}) entstehen. Die gepunktete Linie hat die Steigung $-4\pi r \rho_0$.

G (sowohl aus experimentellen Daten als auch aus theoretischen Modellen) benötigte man eigentlich Werte über einen großen Bereich von k : Die Summation in der FT beginnt bei 0 und endet bei ∞ . Das Experiment liefert in aller Regel allerdings keinen Wert für k um Null, da die entsprechenden Beugungen vom Primärstrahl überlagert werden. Auch existiert auf experimenteller Seite ein größtmögliches k_{\max} , so dass eine Summation über k nicht bis $k = \infty$ durchgeführt werden kann. *Workarounds* aus dieser Situation bestehen — bezüglich der Abbrüche bei k_{\max} z.B. durch Ansetzen von Dämpfungsfunktionen (siehe z.B. Lorch [1969]). Schließlich ist zu bemerken, dass die reduzierte Streuintensität $F(k)$ die Werte gewichtet, die hohen k -Werten zugehören. Um dies zu vermeiden, wird häufig der so genannte *statische Strukturfaktor* $S(k)$ (oder oft $S(Q)$) herangezogen:

$$S(k) = \frac{I(k)}{N f^2} \quad \text{bzw.} \quad F(k) = k(S(k) - 1). \quad (3.100)$$

$S(k)$ oszilliert um Eins, wie die Abbildung 3.20 zeigt.

Der Übergang der hier am Beispiel der Röntgenbeugung geschilderten Theorie zum *Neutronenbeugungsexperiment* ist relativ unproblematisch: An die Stelle der Atomformfaktoren, die Q - bzw. k -abhängig sind, treten die Streulängen b , die in guter Näherung

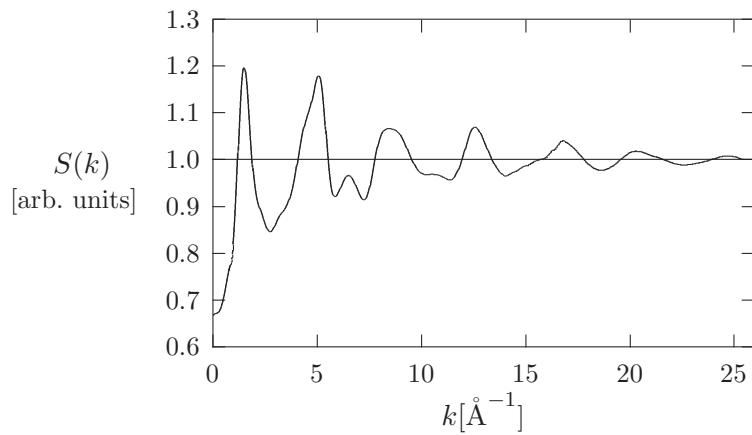


Abbildung 3.20: Der statische Strukturfaktor $S(k)$ bzw. $S(Q)$ schematisch. Man beachte, wie die Oszillationen um Eins bei großen k zunehmend unterdrückt werden.

unabhängig von \mathbf{Q} und lediglich isotopenabhängig sind. Für isotrope Medien werden dabei meist die den entsprechenden Verteilungen gewichteten, *gemittelten* Streulängen \bar{b} herangezogen.

4

Lokale Minimierung

DIESES Kapitel widmet sich der lokalen Optimierung bzw. Minimierung von Kostenfunktionen. In chemisch-physikalischen Fragestellungen sind dies meist Energiefunktionale.¹ Hier geht es um drei zentrale Bausteine, bei denen Optimierungsalgorithmen angewendet werden:

- Geometrieoptimierung von Molekülen und Clustern zur Methodenvalidierung und Bestimmung der NMR-chemischen Verschiebung δ
- Optimierung der Geometrie von Kristallen beim Anpassen und Anwenden der Potenziale
- Minimierung der Fehlerquadrate in den Fitroutinen

Im Folgenden werden die Verfahren am Beispiel der Geometrieoptimierungen für Moleküle dargestellt, ein Unterabschnitt widmet sich den Details der Unterschiede für *Kristalloptimierungen*. Die Verfahren sind bei Ersetzen der Energie gegen den Ausdruck für die Fehlerquadrate direkt auf die Fitprozeduren anwendbar. Entsprechende Hinweise finden sich im Text.

4.1 Generelles

Optimierungsprobleme sind sehr häufig hoch dimensional. Beispielsweise existieren für N -atomige, nicht lineare Moleküle $3N - 6$ geometrische Freiheitsgrade — und damit ebenso viele Dimensionen eines Optimierungsproblems, wenn der Algorithmus keine Symmetrie nutzt. Zum Verständnis kann man sich jedoch zunächst einen einfachen, eindimensionalen Fall vorstellen und sich diesen als Schnitt durch eine Potenzialenergiehyperfläche visualisieren (Fig. 4.1), wie es in ähnlicher Form bereits im Abschnitt über die Modellierung von Festkörpern auf S. 32 erfolgte. Später lässt sich dies auf einen Matrix/Vektor-Formalismus verallgemeinern. Ziel von *lokalen* Optimierungen ist das Erreichen von lokalen Minima (d.h. nächstgelegenen Minima von einem Aufpunkt aus) auf solchen Hyperflächen. Auch M_g stellt also unter Umständen ein lokales Minimum dar. Dem gegenüber sucht man bei *globalen* Optimierungen [Kan und Timmer, 1989] von allen Konfigurationen die günstigste. Zu diesem Zweck bedient man sich in der Regel Verfahren wie der Moleküldynamik (MD, siehe Abschnitt 3.7) oder auch beispielsweise stochastischer Verfahren wie der Monte-Carlo Techniken (MC) (vgl. z.B. Kap. 3 in Frenkel und Smit [1996]). Eine recht aktuelle Übersicht zum Thema „Globale Optimierung“ ist von Wales und Scheraga [1999] zusammengestellt worden.

¹Minimierungen — oder in allgemeiner Form *Optimierungen* — finden vielfach Anwendung, so z.B. interessanterweise auch bei Finanzanalysen und Portfoliooptimierungen, wobei es verständlicherweise nicht um Minimierung, sondern um (Gewinn-)maximierung geht [Gastreich, 1997].

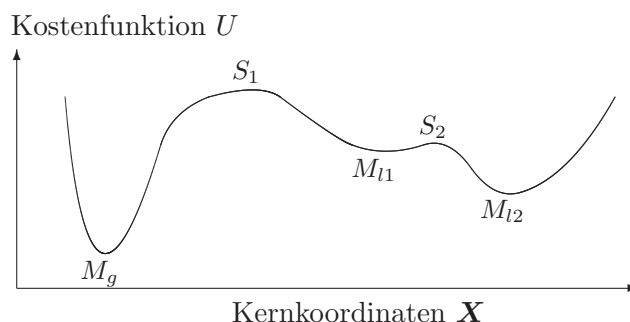


Abbildung 4.1: Schnitt durch eine fiktive Potenzialenergiehyperfläche. M_g ist das globale Minimum, M_{l1} und M_{l2} lokale Minima, S_1 und S_2 Sattelpunkte.

4.2 Geometrieoptimierung

Eigenschaften, die von chemischem Interesse sind, sind in der Regel dann sinnvoll, wenn sie von Gleichgewichtsstrukturen ausgehen. Diese Gleichgewichtsgeometrien von Molekülen zu finden, ist das Ziel von *Geometrieoptimierungen* (auch: Relaxationen). In der Sprache des Modells sucht man dabei wie oben angedeutet energetisch günstige Konformationen, d.h. hier ganz allgemein optimale Kernkoordinaten \mathbf{X}_{opt} . Eine Geometrieoptimierung entspricht also einem „Energieoptimieren“.

Es existiert eine große Zahl von Übersichtsartikeln zu diesem Thema in der Literatur, nicht zuletzt deshalb, weil in der Vergangenheit die dazugehörigen Methoden verbessert werden konnten. Insbesondere sind hier die verschiedenen Arbeiten zu effizienten Koordinatensystemen zu nennen, die einfache Verfahren bei den meisten (molekularen) Verbindungen um ein Vielfaches beschleunigen können. Maßgebliche Grundlagenentwicklung für Rechnungen in diesem Kontext wurde z.B. von Fogarasi und Pulay [1992], Schlegel [1995], Peng u. a. [1996] und Baker [1986b; 1986a] geleistet. Eine für Viele interessante Lektüre kann auch das Heftchen der CCP6-Gruppe aus Daresbury sein [Ernesti u. a., 1998].

Die methodischen Verbesserungen gehen einher mit Fortschritten der Rechnertechnologie. Mittlerweile können Geometrieoptimierungen Hilfe bei Beantwortung von Fragestellungen auch für relativ große Systeme (in der Dimension Hunderter Atome bei quantenchemischen Verfahren) leisten. Im Folgenden soll kurz geschildert werden, auf welchen Annahmen Geometrieoptimierungen fußen und wie die hier relevanten Rechnungen durchgeführt wurden.

4.2.1 Entwicklung der Energie, Hesse-Matrix

Grundidee der meisten (iterativen) Geometrieoptimierungen ist die Entwicklung der wie auch immer bestimmten Kostenfunktion des Systems in eine Reihe. Üblicherweise werden hier wie schon angedeutet die Kräfte auf Atome/Einheitszellen etc. oder die Gesamtenergie eines Systems herangezogen. Im Falle einer Taylorreihe der Energie ergibt sich an einer Stützstelle \mathbf{r}_i , die zu einer neuen Geometrie \mathbf{r}_{i+1} führen soll

$$E(\mathbf{r}) = E(\mathbf{r}_i) + \mathbf{g}_i^\dagger \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^\dagger \mathbf{H}_i \mathbf{x} + \dots \quad (4.1)$$

mit

$$\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i \quad (4.2)$$

Die Differenziation ist hier nach den Kernkoordinaten \mathbf{r} mit k Kernen

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_k \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

durchzuführen, für die mehrere Optionen bestehen:

- kartesische Koordinaten (die oft untereinander gekoppelt sind und redundante Translationen und/oder Rotationen beinhalten)
- interne Koordinaten (die vom chemischen Standpunkt attraktiv sind, weil sie eine Verbindung über Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel beschreiben, andererseits aber schwierig zu konstruieren sind)
- (lokalisierte) Normalkoordinaten (für die allerdings zunächst eine Hesse-Matrix (s.u.) verfügbar sein muss, da die entsprechenden Eigenvektoren die Basis darstellen)
- kurvilineare Koordinaten (die fast nie benutzt werden, da ihre Generierung zu aufwändig ist)
- redundante interne Koordinaten (die heutzutage meist genutzt werden). Sie werden aus Bindungslängen und Linearkombinationen von Winkeln und Diederwinkeln aufgebaut und weisen geringe Kopplungen untereinander auf.
- nicht-redundante delokalisierte interne Koordinaten; sie weisen keine bzw. nur sehr geringe Kopplungen untereinander auf und erlauben eine massive Effizienzsteigerung bei Optimierungen. Sie wurden erst kürzlich vorgestellt [Billeter u. a., 2000].

Wesentlich für die Wahl des Koordinatensystems ist seine Gültigkeit während der gesamten Optimierungsprozedur.²

Die Minimumsbedingung erfordert das Verschwinden des Gradienten \mathbf{g} der Energie $E(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial q_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial q_k} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.4)$$

Manche Verfahren brechen die Reihenentwicklung bereits nach dem ersten Glied ab und nutzen die Zweitordnungsinformation nicht. Daraus ergibt sich zwar üblicherweise ein erheblicher Geschwindigkeitsgewinn bei der Berechnung eines Schrittes, i.d.R. aber sind bis zur Konvergenz des Verfahrens weit mehr Iterationen notwendig. Ein Algorithmus erster

²Ein Diederwinkel z.B., der über vier Atome i, j, k, l definiert wird, ist nicht eindeutig, wenn alle Atome auf einer Linie liegen: Er mit könnte 180° bzw. 0° beziffert werden.

Ordnung ist beispielsweise das Verfahren konjugierter Gradienten (*conjugate gradients*), auf den unten eingegangen werden wird.

Für Zweitordnungsalgorithmen, also solche, die auch Informationen des zweiten Gliedes der Entwicklung (was der Krümmung der Funktion bzw. „Fläche“ entspricht) nutzen, ist für ein Minimum gefordert, dass die Eigenwerte der Matrix \mathbf{H} der zweiten Ableitungen nach den Kernkoordinaten positiv sind (positiv definite *Hesse-Matrix*) .

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E(\mathbf{r})}{\partial q_1 \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{r})}{\partial q_1 \partial q_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{r})}{\partial q_k \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{r})}{\partial q_k \partial q_k} \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Die so nach dem zweiten Entwicklungsglied beschriebene Energie entspricht im Eindimensionalen bildlich einer Parabel, die so an eine Stützstelle \mathbf{r}_i gelegt wird, dass die Steigung von Parabel und Funktion in \mathbf{r}_i gleich sind. Bei tatsächlich vorhandener harmonischer Form der Energie wird daher jetzt in einem Schritt das Minimum erreicht. Zur Berechnung der Schrittweite \mathbf{x} dieses mit *Newton-Raphson* (NR) benannten Algorithmus gelangt man, indem die Energieentwicklung abgeleitet und das Resultat von Null gefordert wird. Das Ergebnis lautet:

$$\mathbf{x} = -\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}^{-1}. \quad (4.6)$$

4.2.2 Spezielle Algorithmen

Entspricht die tatsächliche Fläche nicht der Entwicklung (was in der Regel der Fall ist), oder hat man es beispielsweise mit sehr großen Systemen zu tun, so kommen weitere Entwicklungen/Verbesserungen oder andere Algorithmen zum Einsatz. Die häufigsten sind

- Hesse-Matrix Aktualisierung (mit BFGS Schema nach Broyden [1970], Fletcher [1970], Goldfarb [1970] und Shanno [1970], DFP Schema nach Davidon [1959], Fletcher und Powell [1963]) während der Optimierung
- Schrittweitskalierung, Einführen eines (u.U. adaptiven) Vertrauensradius für maximale Schrittweiten; *line searches*
- Entwicklung der Energie in nicht-harmonische Funktionen, *rational function optimizer*, RFO
- Sicherstellen positiver Definitheit der Hesse-Matrix durch ihre Manipulation und/oder Ablehnen bestimmter Schritte

Sowohl für die Relaxationen von Festkörpern und Clustern, deren Energie über (empirische) Potenziale beschrieben wird, als auch zur Minimierung der Fehlerquadrate stehen in der vorliegenden Implementation von GULP die Verfahren *conjugate gradients*, NR und RFO zur Verfügung. Da alle benutzt wurden, sollen sie und das einfache *Steepest Descent*-Verfahren kurz angesprochen werden.

Steepest Descent, SD Das SD-Verfahren [Fletcher und Reeves, 1964; Greig, 1980; Press u. a., 1992] nutzt keine Zweitordnungsinformationen und ist aus diesem Grund erheblich Ressourcen schonender als das NR-Verfahren. Es wird, falls es überhaupt verwendet wird, üblicherweise bei großen Systemen eingesetzt, da hier nicht invertiert und die Hesse-Matrix-Elemente gespeichert werden müssen. Die einfache Vorschrift zur Minimierung nach dem SD-Algorithmus lautet:

Beginne am Punkt P_0 und laufe so oft wie nötig von P_i zu P_{i+1} , indem Du jeweils das *line minimum* entlang der negativen Gradientenrichtung findest!³

Durch diese Vorschrift sind die aufeinander folgenden Suchrichtungen stets orthogonal zueinander, wie der Abbildung 4.2 zu entnehmen ist. Offenbar benötigt man hier relativ viele

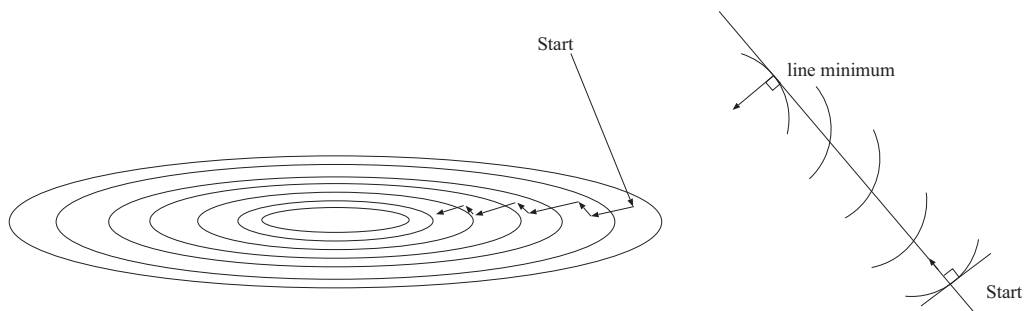


Abbildung 4.2: Steepest Descent: Mehrere Schritte (links) in einem schmalen, breiten Tal und ein Schritt vergrößert (rechts; man beachte, dass das Tal offenbar nicht „glatt“ umgeben ist, wie es die Konturlinien vereinfacht suggerieren!): Man folgt dem Gradienten bis zum line minimum, an dem die Suchrichtung parallel zu den Konturlinien läuft. Die Richtung des nachfolgenden Schrittes muss daher orthogonal zum vorangegangenen sein; nach [Press u. a., 1992].

Schritte zum Erreichen eines Minimums. Problematisch ist weiterhin, dass man gezwungen ist, nach einem Schritt, orthogonal zu ihm weiter zu laufen, was in aller Regel eine Richtung ist, die *nicht* zum Minimum führt. Dieses Problem geht eine Verbesserung ein, das Verfahren der *konjugierten Gradienten*, auch in deutschsprachiger Literatur meist als Anglizismus „*conjugate gradients*“ benannt.

Conjugate Gradients, CG Wesentliches Manko beim SD ist die Notwendigkeit, jeden Schritt jeweils orthogonal zum vorangegangenen zu gehen. Beim CG nutzt man die Information über die Richtung des letzten Schrittes und konstruiert „konjugierte“ Schritte, die vermeiden, dass man sich mehrmals in eine bereits einmal gelaufene Richtung bewegt.⁴ Eine (im Beispiel reelle) Funktion $f(\mathbf{x})$ sei näherungsweise zu schreiben als

$$f(\mathbf{x}) \approx \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + c. \quad (4.7)$$

\mathbf{H} sei dabei die Hesse-Matrix. Der Gradient von f ergibt sich allgemein als:

$$\nabla f = \mathbf{g} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b}. \quad (4.8)$$

³Ein *line minimum* ist der Punkt entlang einer Richtung, der den tiefsten Funktionswert zeigt.

⁴Literatur zu diesem Verfahren entnimmt man z.B. den beim *Steepest Descent* angegebenen Stellen.

Für die Änderung des Gradienten entlang einer willkürlichen Suchrichtung gilt:

$$\delta(\nabla f) = \mathbf{H} \cdot (\delta \mathbf{x}). \quad (4.9)$$

Möchte man nach Erreichen eines *line minimums* entlang einer speziellen Suchrichtung \mathbf{x}_i eine neue Richtung \mathbf{x}_{i+1} einschlagen, die die Information der Suche entlang von \mathbf{x}_i nicht ignoriert, dann ist die Voraussetzung dabei, dass man stets entlang Gradienten läuft, die orthogonal zu \mathbf{x}_i sind. Die Randbedingung dafür ist, dass das Skalarprodukt der beiden Vektoren verschwindet:

$$\begin{aligned} 0 &= \mathbf{x} \cdot \delta(\nabla f) \\ &= \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_{i+1}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Man erhält so N linear unabhängige Suchrichtungen, die zueinander orthogonal sind. \mathbf{x} und \mathbf{x}_{i+1} nennt man *konjugierte Richtungen* (*conjugate directions*). Der erste Schritt eines CG-Schrittes entspricht damit dem eines SD-Schrittes (Abb. 4.2), danach greift eine Rekursionsbeziehung:

$$\mathbf{x}_{i+1} = -\mathbf{g}_{i+1} + \beta_i \mathbf{x}_i. \quad (4.11)$$

Die β_i sind über verschiedene Beziehungen berechenbar; als erfolgreich hat sich ein Vorschlag von Polak [1971] erwiesen:

$$\beta_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}{\mathbf{x}_i \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}. \quad (4.12)$$

Rational Function Optimising, RFO Banerjee u. a. [1985] haben diese Methode vor einigen Jahren auf die Probleme von Geometrieoptimierungen angepasst: In diesem mit RFO bezeichneten Modell wird an Stelle der Taylorentwicklung der Energie wie in Gleichung 4.1 eine Entwicklung in eine rationale Funktion vorgenommen. Der Ansatz lautet:

$$\begin{aligned} E_{\text{RFO}} &= E_i + \frac{\mathbf{g}_i^\dagger \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^\dagger \mathbf{H}_i \mathbf{x}}{1 + \mathbf{x}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{x}} \\ &= E_i + \frac{1}{2} \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{x}^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{H}_i & \mathbf{g}_i \\ \mathbf{g}_i^\dagger & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ 1 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{x}^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ 1 \end{bmatrix}}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Entscheidend ist hier zum einen, dass mit dem Nenner das Modell nach oben und unten beschränkt wird, d.h. dass $\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \pm\infty} E_{\text{RFO}}(\mathbf{x}) = \text{const}$, zum anderen wird eine Matrix \mathbf{S} eingeführt, um eine gewisse Anharmonizität der zu minimierenden Funktion zu beschreiben. In der Regel ist dies eine Einheitsmatrix. Die Funktionalableitung von E_{RFO} muss am Minimum verschwinden, was zu

$$\begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{H}} \end{bmatrix} [\tilde{\mathbf{x}}] = \mu \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{S}} \end{bmatrix} [\tilde{\mathbf{x}}], \quad \mu = \frac{\begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{x}} \end{bmatrix}^\dagger \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{H}} \end{bmatrix} [\tilde{\mathbf{x}}]}{\begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{x}} \end{bmatrix}^\dagger \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{S}} \end{bmatrix} [\tilde{\mathbf{x}}]} \quad (4.14)$$

führt, wobei die folgende Kurzschreibweise eingesetzt wurde:

$$[\tilde{\mathbf{x}}] = \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ 1 \end{bmatrix}, \quad [\tilde{\mathbf{g}}] = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_i \\ 1 \end{bmatrix}, \quad [\tilde{\mathbf{H}}] = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_i & \mathbf{g}_i \\ \mathbf{g}_i^\dagger & 0 \end{bmatrix}, \quad [\tilde{\mathbf{S}}] = \begin{bmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4.15)$$

(Man beachte, dass die Gleichung 4.14 ein Eigenwertproblem darstellt.) Wegen der „Erweiterung“ von \mathbf{H} um die Gradienten wird die Matrix $[\tilde{\mathbf{H}}]$ auch *augmentierte* Hesse-Matrix (*augmented Hessian*) genannt. Der Schrittvektor ergibt sich schließlich nach einigen Umformungen zu:

$$\mathbf{x} = -(\mathbf{H}_i - \mu \mathbf{S})^{-1} \mathbf{g}_i. \quad (4.16)$$

Das μ trägt den Namen *level shift parameter* und ist eindeutig durch Verknüpfung mit der Matrix $\tilde{\mathbf{S}}$ und die Eigenwertgleichung 4.14 gegeben. Durch die Aufhebung der angenommenen harmonischen Form und das *level shifting* ist man im Gegensatz zum NR Schema nicht mehr auf den lokalen Bereich beschränkt. Letzteres sorgt für ein ständiges abwärts Gehen (bzw. aufwärts Gehen, falls Sattelpunkte gesucht werden). Andererseits aber muss bei jedem Schritt diagonalisiert werden. Nichts spricht gegen ein „Umschalten“ von schnelleren, „ungenaueren“ Optimierern zu „genaueren“ Optimieren, wenn man sich in der Nähe des gesuchten Minimums wähnt. Des Weiteren ist es in der Regel von Wichtigkeit, eine Schrittweitenbegrenzung zu beachten, denn ansonsten besteht die Gefahr, sich mit einem Schritt in eine Region ganz unterschiedlicher Krümmung zu begeben.

Davidon/Fletcher/Powell Aktualisierung, DFP Für die Aktualisierung der Hesse-Matrizen während der Minimierung der Fehlerquadrate (d.h. ihrer *Optimierung*) im Anpassungsschritt wurde bisweilen ein Verfahren verwendet, das von Davidon [1959] eingeführt und von Fletcher und Powell [1963] weiterentwickelt wurde. Es wird weitläufig mit der Abkürzung DFP verwendet. Die Gleichung 4.6 wird hier genähert als

$$\delta = -\lambda \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{g}. \quad (4.17)$$

\mathbf{H} ist hierbei die genäherte Hesse-Matrix und λ ein Parameter. Zu Beginn wird ein exaktes \mathbf{H} berechnet (mit $\lambda = 1$), die danach verwendete Aktualisierungsvorschrift lautet:

$$\mathbf{H}_{i+1}^{-1} = \mathbf{H}_i^{-1} - \frac{(\mathbf{H}_i^{-1} \cdot \mathbf{c}_i) \cdot (\mathbf{c}_i^\dagger \cdot \mathbf{H}_i^{-1})}{\mathbf{c}_i^\dagger \cdot \mathbf{H}_i^{-1} \cdot \mathbf{c}_i} - \frac{\delta_i \cdot \delta_i^\dagger}{\delta_i^\dagger \cdot \mathbf{c}_i}. \quad (4.18)$$

\mathbf{c}_i ist dabei der Vektor der Gradientendifferenzen: $\mathbf{c}_i = \mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i$.

Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Aktualisierung (BFGS) Bessere Ergebnisse erhält man in der Regel mit dem BFGS Verfahren. Es basiert ebenfalls auf einer Aktualisierungsvorschrift für den nächsten Schritt ($i + 1$) aus aktuellen Positionen und Gradienten. Bezeichnet man den Schritt zum nächsten Aufpunkt mit

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i. \quad (4.19)$$

und die Differenz von aktuellem und nächstem Gradienten wie oben mit \mathbf{c}_i , so lautet die Rekursionsbeziehung im BFGS Modell:

$$\mathbf{H}_{i+1}^{-1} = \mathbf{H}_i^{-1} + \left(1 + \frac{\mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{H}_i^{-1} \mathbf{c}_i}{\mathbf{x}_i^\dagger \mathbf{c}_i} \right) \cdot \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{x}_i^\dagger}{\mathbf{x}_i^\dagger \mathbf{c}_i} - \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{H}_i^{-1} + \mathbf{H}_i^{-1} \mathbf{c}_i \mathbf{x}_i^\dagger}{\mathbf{x}_i^\dagger \mathbf{c}_i}. \quad (4.20)$$

Wenn die Startmatrix \mathbf{H}_0^{-1} positiv definit war, lässt sich zeigen, dass \mathbf{H}_i^{-1} für große i gegen die exakte inverse Hesse-Matrix konvergiert.⁵ Diese Aktualisierung ist die Standardeinstellung in GULP für die Optimierung von Strukturen und Fehlerquadraten. Die Startmatrix wird exakt berechnet. Eine Nebeneinanderstellung der häufigsten Verfahren und Aktualisierungsvorschriften, die in diesem Kontext relevant sind, findet sich in einem Übersichtsartikel von Catlow und Mackrodt [1982].

4.3 Optimierung von Freiheitsgraden in Kristallen

Im Gegensatz zu molekularen Verbindungen, bei denen (natürlich ggf. neben den elektronischen Freiheitsgraden) eine Funktion der Kernpositionen zu minimieren ist, werden Energien von Kristallen wegen der Gittercharakteristik leicht abweichend minimiert: Bei Verwenden empirischer Potenziale variiert man i.d.R. fraktionelle Koordinaten (für die Atompositionen) und postuliert im Gleichgewicht einen Kristall, dessen Energie bezüglich infinitesimaler Verzerrungen stationär ist. Um dies zu nutzen, expandieren Born und Huang [1954] die Energie eines Kristalls mit s Atomen in der Einheitszelle in der Nähe des Gleichgewichts als Taylorreihe — entwickelt in die *Verzerrung* δ . Mit Abbruch nach dem Glied zweiter Ordnung (man beachte die Analogien zu den Gleichungen 4.1 bis 4.6) ergibt sich so:

$$U(\mathbf{R}') = U(\mathbf{R}) + \mathbf{g}^\dagger \cdot \delta + \delta^\dagger \cdot \mathbf{W} \cdot \delta. \quad (4.21)$$

Der Vektor δ enthalte die Verzerrungen von $3s$ *internen* Komponenten $\delta \mathbf{r}$ (Bezug auf die kartesischen Komponenten der fraktionellen Koordinaten) und maximal 6, bei Symmetrieanwendung u.U. weniger (*externen*) Bulkkomponenten $\delta \epsilon$ (Bezug auf die Zellparameter). Man behandelt ihn als verallgemeinerten Verzerrungsvektor (engl.: *strain vector*):⁶

$$\delta = (\delta \mathbf{r}, \delta \epsilon) = \begin{pmatrix} \delta r_{1x} \\ \delta r_{1y} \\ \delta r_{1z} \\ \delta r_{2x} \\ \vdots \\ \delta r_{sz} \\ \delta \epsilon_1 \\ \vdots \\ \delta \epsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

\mathbf{g} ist — wie oben — der entsprechende Gradient der Energie:

$$\mathbf{g} = [\partial U / \partial \mathbf{r}, \partial U / \partial \epsilon]; \quad (4.23)$$

\mathbf{W} schließlich ist die Matrix der zweiten Ableitungen (entsprechend der Hesse-Matrix)

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \partial^2 U / \partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r} & \partial^2 U / \partial \mathbf{r} \partial \epsilon \\ \partial^2 U / \partial \epsilon \partial \mathbf{r} & \partial^2 U / \partial \epsilon \partial \epsilon \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

⁵In der Tat sind DFP und BFGS verwandt und lassen sich auf eine verallgemeinerte rekursive Darstellung mit zwei Parametern zurückführen, wie es Oren und Luenberger [1974] zeigten.

⁶In jüngster Vergangenheit sind Optimierungen von Kristallen auch in nicht-kartesischen Koordinatensystemen vorgestellt worden, z.B. in einer Publikation von Andzelm u. a. [2001], die delokalisierte interne Koordinaten verwenden.

Eine Konfiguration $\mathbf{R}' \equiv \{\mathbf{r}'_s\}$ steht nun mit der Gleichgewichtskonfiguration \mathbf{R} über eine Transformation im Verhältnis, die ein (symmetrischer) Verzerrungstensor (engl.: *strain tensor*) $\Delta\epsilon$ beschreibt:

$$\mathbf{r}'_s = \Delta\epsilon \cdot (\mathbf{r}_s + \delta\mathbf{r}_s). \quad (4.25)$$

$\mathbf{r}'_s, \mathbf{r}_s$ und $\delta\mathbf{r}_s$ sind dreikomponentige Vektoren mit den kartesischen Komponenten für die s Atome in der Zelle. $\Delta\epsilon$ ist aus den Komponenten $\delta\epsilon_l, l = \{1 \dots 6\}$ der $\delta\epsilon$ zusammengesetzt:

$$\Delta\epsilon = \begin{bmatrix} \delta\epsilon_1 & \frac{1}{2}\delta\epsilon_6 & \frac{1}{2}\delta\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\delta\epsilon_6 & \delta\epsilon_2 & \frac{1}{2}\delta\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\delta\epsilon_5 & \frac{1}{2}\delta\epsilon_4 & \delta\epsilon_3 \end{bmatrix}. \quad (4.26)$$

Wie bei den elastischen Konstanten folgt die Notation der *Indices* hier der Voigt-Konvention (vgl. Abschnitt 3.4 und sein entsprechendes Lehrbuch [1910]).

Bei Abwesenheit externer Felder ist U in der Nähe des Gleichgewichtes näherungsweise eine harmonische Funktion von δ , und die Bedingung

$$\delta = -\mathbf{W}^{-1} \cdot \mathbf{g} \quad (4.27)$$

ist notwendiges und hinreichendes Stationaritätskriterium — vorausgesetzt, \mathbf{W} ist positiv definit. Dies entspricht offenbar dem Newton-Raphson Schrittvektor aus der Gleichung 4.6.

An dieser Stelle tritt ein entscheidendes Problem auf: Die *Position* des Gitters ist bis auf eine Translation der Gitteratome unbestimmt. Rotationen sind wegen der Tatsache, dass die Verzerrungsmatrix $\Delta\epsilon$ symmetrisch ist, davon unberührt. Auswege aus dieser Situation bestehen z.B. darin, ein Atom zu fixieren, d.h. die entsprechenden Spalten und Zeilen aus \mathbf{W} zu streichen oder große Diagonalterme an den Positionen des fixierten Atoms zu addieren [Catlow und Mackrodt, 1982].

Um einen Newton-Raphson-(NR)-analogen Schritt durchzuführen, benötigt man Ableitungen der potenziellen Energie der Kristalle. Sie sind bezüglich der Differenziation nach \mathbf{r} relativ unkompliziert: Setzt man ein Paarpotenzial

$$U = \sum_{i < j} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (4.28)$$

zwischen Atomen i und j an, so ist die erste Ableitung mit

$$\alpha = \{x, y, z\}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha} = \sum_j \left[\frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \cdot \Phi'_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (4.29)$$

Für die zweiten Ableitungen nach \mathbf{r} nimmt man eine Fallunterscheidung vor:

Für $i \neq j$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha \partial \mathbf{r}_j^\beta} &= -\delta_{\alpha\beta} \frac{\Phi'_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\quad - \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^\alpha (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^\beta}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \left[\Phi''_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \frac{\Phi'_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \end{aligned} \quad (4.30)$$

und für $i = j$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha \partial \mathbf{r}_i^\beta} = & \sum_{j \neq i} \left\{ -\delta_{\alpha\beta} \frac{\Phi'_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right. \\ & \left. + \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^\alpha (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^\beta}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \left[\Phi''_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \frac{\Phi'_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \right\}. \quad (4.31) \end{aligned}$$

$\delta_{\alpha\beta}$ ist in diesen Gleichung das Kroneckerdelta, die gestrichenen Φ entsprechen der ersten bzw. zweiten Ableitungen des Potentials Φ_{ij} . Wesentlich komplizierter gestalten sich die Ableitungen nach den externen Verzerrungen ε und die gemischten Ableitungen $(\mathbf{r}, \varepsilon)$. Die entsprechenden Matrizen zweiter Ordnung sind in dieser Notation $\mathbf{W}_{\varepsilon\varepsilon}$ und $\mathbf{W}_{\mathbf{r}\mathbf{r}}$. Hierzu sei auf die Literatur verwiesen [Catlow und Mackrodt, 1982]. Mit einem gegebenen Potential, den Ausdrücken für die Ableitungen und den Algorithmen, insbesondere Newton-Raphson-analogen Schritten wie in Gleichung 4.27, lassen sich die internen und externen Freiheitsgrade von Kristallen optimieren.

An Stelle der jetzt hier exemplarisch mit U notierten potenziellen Energie lassen sich prinzipiell auch andere Energien einsetzen. Zunehmend spielt hier die *freie Energie* eine Rolle, da über sie mit wenig Rechenaufwand Temperatureffekte erfasst werden können. Mehr dazu findet sich im Kapitel über Festkörpermodellierungen (Abschnitt 3.6, ab S. 60).

Hier wurden Verfahren behandelt, mit denen man unter Zuhilfenahme von Zweitabelitungsinformationen zu stationären Punkten auf Energiehyperflächen für Kristalle gelangen kann. Oft wird mit reinen Gradientenverfahren gearbeitet, und man ist *a priori* nicht sicher, ob der stationäre Punkt auch einem Minimum entspricht. Dazu wird üblicherweise nach einer Optimierung die Matrix der zweiten Ableitungen bestimmt (dynamische Matrix) und sicher gestellt, dass sie positiv definit ist. Ein solcher Test ist allerdings unvollständig, da er nur die \mathbf{k} -Punkte referenziert, die die Elementarzelle selber aufspannt. Auswege bestehen darin, die Elementarzelle zu vergrößern (*Supercell-Approach*) bzw. ein sog. *\mathbf{k} -point sampling* vorzunehmen, d.h. an verschiedenen \mathbf{k} -Punkten die dynamische Matrix erneut zu berechnen und zu diagonalisieren. Tritt an keinem der entsprechenden Punkte eine imaginäre Frequenz auf, ist es hochwahrscheinlich, tatsächlich im Minimum zu sein. Auch ein „Bewegen“ einzelner Atome in der Zelle mit anschließender Neuoptimierung stellt einen härteren Test dar [Stewart, 2000]. Bei den nachfolgenden Rechnungen wurde meist der Supercellenansatz gewählt bzw. die Phononendispersion berechnet.

5

Energien in der Quantenchemie — ein Abriss

ZUR Bestimmung von Gleichgewichtsstrukturen interessieren Form und relative Lage von Minima auf Energiehyperflächen. In sehr vielen Fällen genügt zur Beschreibung der Dynamik von Kernen die klassische Näherung, d.h. *Kernbewegungen* werden „newtonschen“ verfolgt. Es ist aber andererseits von entscheidender Bedeutung, wie Elektronen behandelt werden. Für quantenchemische Berechnungen werden Elektronen in mehr oder weniger einschneidenden Näherungen explizit mit einbezogen. Anders ist dies im Falle klassisch parameterisierter, effektiver Wechselwirkungspotenziale: Hier wird auf eine explizite Elektronenbehandlung vollkommen verzichtet. Je nach Charakter der interessierenden Eigenschaften sind die Näherungen der klassischen Mechanik nicht haltbar, und Energien, Strukturen, Eigenschaften etc. müssen unter Einbeziehen der Quantennatur der Elektronen berechnet werden. Nach dem Abschnitt 3.2 (von Seite 31 an) über klassisch-mechanische Potenziale steht daher nun eine knappe Schilderung quantenchemischer Verfahren zur Bestimmung der Energien von Atomen/Molekülen im Fokus dieses Kapitels. Literatur zu diesem Thema existiert in allen denkbaren Schwierigkeitsstufen; ein Standardwerk, auf das hier oft Bezug genommen wird, ist von Szabo und Ostlund [1996] verfasst worden, Alternativen bzw. Ergänzungen sind sicherlich „die Kutzelniggs“ [1975a; 1975b] oder z.B. auch das Lehrbuch von Levine [1999]. Für relativ aktuelle Übersichten kann seit kurzem auch die Enzyklopädie für Computerchemie [Schleyer u. a., 1998] herangezogen werden.

5.1 Erwartungswerte, Observablen

Quantenchemische Energien werden üblicherweise variationstheoretisch oder störungstheoretisch ermittelt. In Variationsverfahren wird die Energie

$$\langle E \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H}_{\text{tot}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5.1)$$

betrachtet, die in diesem Kontext nichtrelativistisch und zeitunabhängig angesetzt wird. (\mathcal{H}_{tot} ist ein noch näher zu bestimmender Hamiltonoperator, Ψ ist eine noch näher zu bestimmende Wellenfunktion). Nichtrelativistische Ansätze genügen, weil die Erfahrung [Desclaux, 1973] theoretische Überlegungen bestätigt hat, dass für *relative* Energien der benötigten Genauigkeit (in der Dimension eines mHa bei Optimierungen, ca. 0.001 mHa bei SCF-Iterationen (s.u.)) für die hier interessierenden, vergleichsweise leichten Elemente Silicium, Stickstoff, Bor, Kohlenstoff, Chlor und Wasserstoff nichtrelativistische Modelle eine hinreichende Näherung sind — und zeitunabhängig schließlich, weil weitere Erfahrung bestätigt hat, dass für das gesuchte Modell, eine Trennung der Zeitskalen zu vernünftigen

Ergebnissen führt; etwas konkreter: die adiabatische Beschreibung der Elektronenbewegung folgt der zeitlichen Propagation der Kerne im elektronischen Feld.

Der vollständige Hamiltonoperator \mathcal{H}_{tot} kann unter der *Born-Oppenheimer Approximation* in ein Kern- und ein Elektronenproblem partitioniert werden. Der elektronische Hamiltonoperator \mathcal{H} beschreibt die auftretenden Energien bzw. Wechselwirkungen der Elektronen. Dies sind: ihre kinetische Energie (T) und ihre potenzielle Energie (V). Beiträge zu Letzterer stammen von Kern–Elektron-Wechselwirkungen und ggf. aus Elektron–Elektron-Wechselwirkungen. Vor diesem Hintergrund partitioniert man den elektronischen Hamiltonoperator weiter in:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_{\text{elec}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}. \quad (5.2)$$

Die Operatoren (kalligrafisch notierte Operatoren tragen keinen *Circumflex*) sind in atomaren Einheiten gegeben durch:

$$\hat{T}_{\text{elec}} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (5.3a)$$

$$\hat{V}_{\text{ne}} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (5.3b)$$

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \sum_i^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \quad (5.3c)$$

mit dem externen Potenzial der Kerne A , die als Punktladungen angenommen werden:

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{iA}}. \quad (5.4)$$

Die elektronische Gesamtenergie \mathcal{E} ist demnach eine Funktion der Elektronenzahl N bzw. ein Funktional des externen Potenzials $v(\mathbf{r})$; Letzteres wird üblicherweise in der Notation mit eckiger Klammerung angedeutet: $\mathcal{E}[N, v(\mathbf{r})]$. Durch die Born-Oppenheimer Näherung hängt die elektronische Wellenfunktion Φ_{elec} explizit von den Elektronenkoordinaten, aber *parametrisch* von den Kernkoordinaten ab:

$$\Phi_{\text{elec}} = \Phi_{\text{elec}}(\mathbf{r}_i; \{\mathbf{R}_A\}). \quad (5.5)$$

Ebenso hängt die elektronische Gesamtenergie *parametrisch* von den Kernkoordinaten ab:

$$\mathcal{E}_{\text{elec}} = \mathcal{E}_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (5.6)$$

(Parametrische Abhängigkeiten deutet man üblicherweise mit geschwungener Klammerung an.) Einen solchen Zusammenhang nennt man (wie schon bei der Diskussion klassischer Potenziale auf Seite 32 erläutert) *Potenzialhyperfläche*, *Energiehyperfläche* oder einfach *Hyperfläche*. Der Hamiltonoperator für das Kernproblem besteht damit aus (a) der Energie der Elektronen, in dessen „Feld“ sich die Kerne befinden, (b) der Kern-Kern-Repulsion und (c) der kinetischen Energie der Kerne:

$$\mathcal{H}_{\text{nucl}} = \underbrace{\mathcal{E}_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\mathcal{E}_{\text{tot}}} - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2. \quad (5.7)$$

Der unterklammerte Ausdruck \mathcal{E}_{tot} als Funktion der Kernkoordinaten \mathbf{R}_A ist bis auf einen (bei gegebenem Kernabstand, was ja hier gelten soll, vgl. Gl. 5.5) konstanten Term gleich der Hyperfläche (Gl. 5.6), weshalb auch er eine Hyperfläche darstellt.

5.2 Hartree-Fock und das Selbstkonsistente Feld

Die Berechnung der wie oben angesetzten elektronischen Energie von Molekeln (= Atomen und Molekülen) ist alles andere als trivial, und erst durch die grundlegenden Arbeiten von Hartree, Fock, Roothaan, Hall und Slater¹ wurde das Problem für Moleküle chemischen Interesses lösbar. Wesentliche Schritte bestanden in der Darstellung des Systems von gekoppelten Integro-Differenzial-Gleichungen (HF-Gleichungen) als ein System von Matrixgleichungen (*Roothaan-Hall-Gleichungen*) durch die Entwicklung der Wellenfunktion in *Basisfunktionen*. Das Prozedere zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen nennt man das Verfahren des „Selbstkonsistenten Feldes“ (*Self Consistent Field*, kurz: SCF). Die davor stehende Hartree-Fock-Theorie soll wegen ihrer zentralen Bedeutung — auch für die störungstheoretischen Ansätze (Abschnitt 5.3, S. 88) und die Dichtefunktionalbehandlung (Abschnitt 5.4, S. 94) — kurz erläutert werden.

Für das Weitere ist die Kenntnis der Handhabung von elektronischen Wellenfunktionen von Bedeutung: Molekel sind meist Mehrelektronensysteme. Diesem Verhalten wird man gerecht, setzt man die *Mehrteilchenwellenfunktion*, die sie beschreiben soll, als Produkt von *Einteilchenwellenfunktionen* an. Letztere werden ihrerseits üblicherweise als Linearkombination von Atomfunktionen χ (*Atomorbitale*, *AOs*) angesetzt. Für diesen Fall spricht man von LCAOs, *linear combination of atomic orbitals*, also einer Linearkombination von AOs zu Molekülorbitalen (MOs).

Wegen des Fermionencharakters von Elektronen müssen elektronische Wellenfunktionen aber zusätzlich gegenüber der Vertauschung von Koordinaten x (= Ort und Spin) antisymmetrisch sein. Eine Funktion mit obigen Ansprüchen lässt sich elegant als *Slaterdeterminante* schreiben, die — der entsprechende Normierungsfaktor eingeschlossen — alle genannten Eigenschaften zeigt:

$$\psi_{\text{el}}(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_z(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_z(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_n) & \chi_j(x_n) & \dots & \chi_z(x_n) \end{vmatrix}. \quad (5.8)$$

Slaterdeterminanten (oder auch Linearkombinationen von ihnen) sind Mehrelektronenfunktionen und beschreiben als solche die Elektronenstruktur von Molekülen.

Das Ziel des HF-Verfahrens für geschlossenschalige Systeme (eines Ein-Determinanten-Verfahrens, d.h. nur eine Slaterdeterminante wird benutzt) besteht im Finden optimaler (Molekül)orbitale im Rahmen der Näherungen — was synonym mit dem Finden der niedrigstmöglichen Energie E_0 ist. Das Problem entspricht daher einer Minimierung mit Randbedingungen, das bekanntermaßen über das Verfahren der Lagrangeschen Multiplikatoren zu lösen ist. Die Stationaritätsbedingung ist das Verschwinden der Variation des Erwartungswertes der Energie (Gl. 5.1):

$$\delta E = 0. \quad (5.9)$$

¹Gerade ist eine bemerkenswerte Zusammenstellung einiger „klassischen“, großen Publikationen der Quantenchemie in englischer Sprache herausgegeben worden [Hettema, 2000].

Als Nebenbedingung geht die Orthonormalität der Atomorbitale χ ein:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle a | b \rangle = \delta_{ab}. \quad (5.10)$$

(Im Gegensatz zum Ausdruck 5.9 ist im letzten Ausdruck das δ_{ab} selbstverständlich das Kroneckerdelta.) Der zu minimierende Energieausdruck lässt sich finden, wenn man den Hamiltonoperator genauer betrachtet: Wie in Gleichung 5.2 bereits notiert, wird der elektronische Hamiltonoperator (und damit die resultierende Gesamtenergie) in drei Beiträge partitioniert: kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_{elec} , Kern–Elektron–Wechselwirkung \hat{V}_{ne} (beides Eielektronenoperatoren, die nur von den Koordinaten *eines* Elektrons abhängen) und der Elektron–Elektron–Wechselwirkung \hat{V}_{ee} (demnach ein so genannter Zweielektronenoperator \mathcal{O}_2). Mit diesen Operatoren gelangt man zu einem Ausdruck für die Hartree-Fock-Energie der folgenden Gestalt:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \quad (5.11a)$$

$$= \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \{ \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \} \quad (5.11b)$$

$$= \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle. \quad (5.11c)$$

Man beachte die Schreibweise der antisymmetrisierten Integrale $\langle ab || ab \rangle$ und dass gilt:

$$\langle ab | ab \rangle = \left\langle a(1)b(2) \left| \frac{1}{\hat{r}_{12}} \right| a(1)b(2) \right\rangle. \quad (5.12)$$

\hat{h} ist der Eielektronenteil des Hamiltonoperators, also der Teil, der die kinetische Energie und die Kern-Elektronwechselwirkung beschreibt (s.u.).

Das Lagrangesche Verfahren führt mit Ansatz von Einteilchenwellenfunktionen χ , dem obigen Energieausdruck und der Randbedingung (5.10) zu den *Hartree-Fock-Integro-Differentialgleichungen*:²

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int |\chi_b(2)|^2 \frac{1}{\hat{r}_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int \chi_b^*(2) \frac{1}{\hat{r}_{12}} \chi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_b(1) \\ = \varepsilon_a \chi_a(1). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Wie oben ist $\hat{h}(1)$ der Eielektronenteil des Hamiltonoperators, hier für Elektron 1. Die Orbitalenergie des Orbitals χ_a wird mit ε_a bezeichnet. Die erste Summation (*Coulomb-term*) kann man anschaulich folgendermaßen verstehen: Das Elektron 1 im Orbital χ_a „verspürt“ durch das Elektron 2 ein Coulombpotenzial. Dieses ist zusammengesetzt aus der (hier über Spin- und Raumkoordinaten \mathbf{x}) gemittelten Wechselwirkung der beiden Elektronen — gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit $|\chi_b(2)|^2 d\mathbf{x}_2$, das Elektron 2 bei \mathbf{x}_2 im Volumenelement $d\mathbf{x}_2$ anzutreffen. Der zweite Term ist komplizierter und tritt wegen der Antisymmetrie in den Slaterdeterminanten auf. Man nennt ihn *Austauschterm*. Für beide

²Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen kann man sich hier auf Notation mit lediglich zwei Elektronen 1 und 2 beschränken.

Summanden werden Operatoren eingeführt, die den Sachverhalt übersichtlicher werden lassen: den Coulomboperator \mathcal{J} ,

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int \chi_b^*(2) \frac{1}{\hat{r}_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1), \quad (5.14)$$

und den Austauschoperator \mathcal{K} ,

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int \chi_b^*(2) \frac{1}{\hat{r}_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (5.15)$$

Durch die Summation über b in 5.13 und mit der Definition der beiden Operatoren \mathcal{J} und \mathcal{K} lassen sich die HF-Gleichungen als *effektive* Einteilchengleichungen formulieren:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (5.16)$$

Der Ausdruck in den Klammern wird *Fockoperator* $\hat{f}(1)$ für das Elektron 1 genannt, der Zweielektronenteil firmiert unter dem Begriff *Hartree-Fock-Potenzial* \hat{v}^{HF} . Damit werden die HF-Gleichungen zu

$$\left[\hat{h}(1) + \hat{v}^{\text{HF}} \right] |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (5.17)$$

Für die allermeisten, später relevanten Fälle genügt die Diskussion von geschlossenschaligen (engl.: *closed shell*) Systemen. Man kann daher den Übergang von *Spinorbitalen* der Form $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_i \alpha(\omega)$ (bzw. entsprechend für β -Spin) zu doppelt besetzten *Raumorbitalen* ψ durchführen, indem man über den Spin ω integriert. Der Fockoperator für den geschlossenschaligen Fall wird dann zu:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_a^{N/2} 2 \mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1). \quad (5.18)$$

Die Integro-Differenzial-Form der HF-Gleichungen ist allerdings nur für sehr kleine Systeme geschlossen zu lösen, und es bedarf der Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion ψ in Basisfunktionen ϕ_μ , wie Roothaan bereits Anfang der fünfziger Jahre [1951] zeigte:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (5.19)$$

Dieser Ansatz hat sich mit großem Erfolg etabliert, was nicht zuletzt darin begründet liegt, dass so ein rechentechnisch gut handhabbares System von Matrixgleichungen, die *Roothaan-Hall-Gleichungen* erzeugt wird. Obwohl sie ein zentraler Bestandteil quantenchemischer Rechenroutine geworden sind, soll dennoch wegen ihres eher technischen Charakters nicht gesondert auf sie eingegangen werden. Wesentlich ist, dass sie wegen der Abhängigkeit des Zweielektronenteils von der Form der MOs, d.h. der Zweielektronenterme selber, iterativ bis zur *Selbstkonsistenz* gelöst werden müssen. Die Prozedur wird daher, wie oben bereits angerissen, SCF genannt.

Die meistverwendeten Basen sind wegen ihrer technisch leichten Integrier- (und Ableit-)barkeit Summen von Gauß-Funktionen mit Koeffizienten und Exponenten, die in der

Regel an atomaren Rechnungen optimiert werden. Man greift dabei zur Darstellung in sphärischen Polar- oder kartesischen Koordinaten:

$$g_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (5.20)$$

mit $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ als Kugelflächenfunktionen und $R_{nl}(r)$ dem Radialteil

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= N(n, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \\ N(n, \alpha) &= 2^{(n+1)} [(2n-1)!!]^{-\frac{1}{2}} (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \sqrt{(\alpha^{(2n+1)/2})} \end{aligned} \quad (5.21)$$

bzw. für den kartesischen Fall:

$$g_{abc}(x, y, z) = N(a, b, c, \alpha) x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (5.22)$$

mit

$$N(a, b, c) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} [(2a-1)!!(2b-1)!!(2c-1)!!]^{-\frac{1}{2}} \alpha^{(a+b+c\frac{3}{2})/2}. \quad (5.23)$$

Die Summe $a + b + c$ entspricht im letzten Fall der Nebenquantenzahl. Die Literatur zu diesem Bereich ist schwer zu überschauen,³ und je nach Problem stehen umfangreiche Basissatzbibliotheken zur Verfügung, für die oft auch bereits ein breiter Erfahrungsschatz besteht.

HF-SCF-Ergebnisse haben in der Regel die folgenden Qualitäten: Geometrien von Nichtmetallverbindungen sind — mit Ausnahme von Wasserstoff-Element-Verbindungen — recht verlässlich. Anregungsenergien sind im Wesentlichen unbrauchbar, und insbesondere bei der Berechnung der Energie von Übergangszuständen ist Vorsicht geboten.

Der wesentliche Nachteil der HF-Behandlung liegt im Hartree-Fock-Potenzial \hat{v}^{HF} , das die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wie oben erläutert nur gemittelt erfasst. Bessere Ergebnisse sind daher zu erwarten, wenn man die Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung des HF-Formalismus verbessert.

5.3 Störungstheorie, PT

Obwohl die Theorie zu störungstheoretisch ermittelten Energien in diesem Rahmen nicht intensiv bemüht wird, soll dennoch wegen der Analogien zum Abschnitt 6.2.1 etwas umfassender auf die Grundlagen eingegangen werden.

Eine ausführliche Übersicht zum Thema findet sich in einem *Review* von Hirschfelder u. a. [1964] und in Katos Standardwerk; für die Grundlagen im Rahmen quantenchemischer Energie- und Strukturbestimmungen sei das Lehrbuch von Szabo und Ostlund [1996] genannt. Ergebnisbewertung, Oszillationsverhalten der $\text{MP}(n)$ -Serien werden in einem Artikel von Cremer [1998] und den darin enthaltenen Literaturverweisen diskutiert. Schließlich sei auf eine kompakte elektronische Form hingewiesen: http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/pt/ptlec.html.

³Für eine Auswahl siehe beispielsweise neben Szabo und Ostlunds Lehrbuch [1996] die Schriften von Feller und Davidson [1994], Huzinaga [1991] und Poirier u. a. [1985]. Basissätze für die gängigen Programmpakete lassen sich seit einiger Zeit auch elektronisch abrufen: <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>.

Die bei gegebener Basis zum exakten Ergebnis (*Full CI*, FCI) fehlende Differenz in der Gesamtenergie eines Systems im Vergleich zum HF-Wert wurde von Löwdin [1959] *Korrelationsenergie* genannt. Sie ist stets stabilisierend, d.h. sie trägt negatives Vorzeichen. Jenseits der HF-Näherungen wird einiger Aufwand betrieben, um die Korrelationsenergie möglichst weitgehend zu erfassen. Paradigma der Störungstheorie für das Elektronenkorrelationsproblem liegt darin, sie über einen Hamiltonoperator zu berechnen, der auf einer Störentwicklung der Korrelationsenergie aufsetzt. Die prominenteste Version dieses Vorgehens benutzt dazu die Lösungen von HF-SCF-Rechnungen als Wellenfunktion nullter Ordnung.

5.3.1 Formalismus

Nimmt man an, dass das „volle“ Eigenwertproblem durch

$$\mathcal{H} |\Phi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\Phi_i\rangle \quad (5.24)$$

beschrieben ist, so besteht der Störansatz darin, den vollen Hamiltonoperator \mathcal{H} durch den Referenzoperator \mathcal{H}_0 und einen Störoperator \mathcal{V} auszudrücken:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}. \quad (5.25)$$

Die Eigenwerte zu \mathcal{H}_0 seien bekannt.⁴ Die lösbare (HF-)Eigenwertgleichung laute:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \\ &= E_i^{(0)} |i\rangle. \end{aligned} \quad (5.26)$$

$|\Psi_i^{(0)}\rangle \equiv |i\rangle$ wird üblicherweise *Referenzwellenfunktion* genannt. Um näher und näher an die angestrebten Eigenwerte und Eigenfunktionen von \mathcal{H} heranzukommen, soll die Störung mit einem *Ordnungs-* oder *Störparameter* λ multipliziert werden. λ wird später gleich Eins gesetzt werden und schafft die Voraussetzung für einen weiter unten erfolgenden Koeffizientenvergleich. Damit wird

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{V} \quad (5.27)$$

und 5.24 geht in

$$(\mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{V}) |\Phi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\Phi_i\rangle \quad (5.28)$$

über. Gestörte und ungestörte Eigenfunktionen und Eigenwerte werden nun in Potenzen von λ entwickelt:

$$\mathcal{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (5.29a)$$

$$\Phi_i = |i\rangle + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (5.29b)$$

⁴Verwendet man als „ungestörten“ Operator den *Fockoperator* $\mathcal{H}_0 = \sum_i \hat{f}_i$, so sind dies die HF-Orbitalenergien. Nicht immer jedoch dient als Wellenfunktion nullter Ordnung die HF-Lösung. Ein populäres anderes Verfahren, die Korrelationsenergie störungstheoretisch zu erfassen, ist z.B. das CASPT2, ein Verfahren mit Mehrkonfigurations-Referenz-Wellenfunktionen, das maßgeblich in Lund um Björn Roos entwickelt wurde/wird [Andersson und Roos, 1995]. In dieser Arbeit spielen solche Verfahren keine Rolle, da so gut wie alle hier interessierenden molekularen Systeme *closed shell*-Systeme sind, deren Wellenfunktionen mit einem Ein-Determinanten-Ansatz gut erfasst werden.

Die hoch gestellten *Indices* deuten die *Ordnung* der Störentwicklung an, d.h. z.B. die Energie zweiter Ordnung ist $E_i^{(2)}$. Nach Rayleigh und Schrödinger besteht ein Weg, das Korrelationsproblem zu lösen, darin, die gesuchten Energien n -ter Ordnung mit Hilfe der Energien nullter Ordnung $E_i^{(0)}$ und Matrixelementen aus ungestörten Wellenfunktionen vom Typ $\langle i|\mathcal{V}|j\rangle$ zu berechnen. Die Eigenfunktionen zur HF-Lösung seien normiert, d.h. $\langle i|i\rangle = 1$. Des Weiteren seien die vollen und Referenz-Eigenfunktionen normiert (*intermediate normalisation*):

$$\langle i|\Phi_i\rangle = 1. \quad (5.30)$$

Multipliziert man die Gleichung 5.29b mit $\langle i|$,

$$\langle i|\Phi_i\rangle = \langle i|i\rangle + \lambda \langle i|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 \langle i|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (5.31)$$

$$= 1, \quad (5.32)$$

so erhält man nach Koeffizientenvergleich

$$\langle i|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.33)$$

Man beachte, dass $n \neq 0$. Diese Orthogonalitätsrelation (5.33) wird später gebraucht werden. Einsetzen der Entwicklungen aus den Beziehungen 5.29 in die ursprünglich zu lösende Eigenwertgleichung (5.28) führt zu:

$$\begin{aligned} & (\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{V}) \left(|i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ &= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \left(|i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right). \end{aligned} \quad (5.34)$$

Nun kann der Koeffizientenvergleich für jede Ordnung in λ separat ausgeführt werden, denn die Gleichung muss für jeden Wert von λ Gültigkeit besitzen:

$$n = 0: \quad \mathcal{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle \quad (5.35a)$$

$$n = 1: \quad \mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \mathcal{V} |i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle \quad (5.35b)$$

$$n = 2: \quad \mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \mathcal{V} |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |i\rangle \quad (5.35c)$$

$$\begin{aligned} n = 3: \quad \mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \mathcal{V} |\Psi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(1)}\rangle \\ &+ E_i^{(3)} |i\rangle. \end{aligned} \quad (5.35d)$$

Mit der gerade hergeleiteten Orthogonalitätsrelation 5.33 erhält man für die Energieeigenwerte n -ter Ordnung in Form der angestrebten Matrixelemente mit \mathcal{H}_0 und dem Störoperator \mathcal{V} :

$$E_i^{(0)} = \langle i|\mathcal{H}_0|i\rangle \quad (5.36a)$$

$$E_i^{(1)} = \langle i|\mathcal{V}|i\rangle \quad (5.36b)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i|\mathcal{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (5.36c)$$

$$E_i^{(3)} = \langle i|\mathcal{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle. \quad (5.36d)$$

Mit diesen Beziehungen können die Eigenwertgleichungen des Blocks 5.35 im Prinzip berechnet werden. Die Ausdrücke für $\Psi_i^{(0)}$, $E_i^{(0)}$, $\Psi_i^{(1)}$ und $E_i^{(1)}$ sind bei Ansetzen von \mathcal{H}_0 als Hartree-Fock-Operator direkt berechenbar. (Die Form von \mathcal{V} wird weiter unten konkretisiert.) Schwieriger wird die Situation bzgl. $E_i^{(n)}$ mit $n \geq 2$, da hier inhomogene Differenzial- bzw. Integro-Differenzialgleichung auftreten: Als Beispiel diene die Herleitung der Energie zweiter Ordnung $E_i^{(2)}$: Wie aus 5.36c ersichtlich, ist dazu die Wellenfunktion erster Ordnung erforderlich. Letztere ist in 5.35b bestimmt. Formuliert man diese um und setzt in einem zweiten Schritt den (bereits bekannten) Ausdruck für $E_i^{(1)}$ aus 5.36b ein, erhält man:

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - \mathcal{H}_0) \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle &= (\mathcal{V} - E_i^{(1)}) |i\rangle \\ &= (\mathcal{V} - \langle i | \mathcal{V} | i \rangle) |i\rangle. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Offenbar ist diese Gleichung keine Eigenwertgleichung mehr. Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie nutzt zur Lösung des Problems eine *Basissatzentwicklung*. Eine nahe liegende Lösung (s.o.) ist es, in Eigenfunktionen von \mathcal{H}_0 zu entwickeln, denn diese sind ja bekannt bzw. berechenbar. Für das Beispiel der Wellenfunktion erster Ordnung $\Psi_i^{(1)}$ schreibt man:

$$\left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |n\rangle. \quad (5.38)$$

Multiplikation von links mit $\langle n |$ und Nutzen der Orthonormalität der $|n\rangle$ untereinander ergibt:

$$\langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)}. \quad (5.39)$$

Für den Fall, dass $n = i$, gilt $c_i^{(1)} = 0$; also kann man die eingeschränkte Summation ($n \neq i$, gestrichenes Summenzeichen) formulieren:

$$\left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle = \sum'_n |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (5.40)$$

Nun kann die Differenzialgleichung 5.37 mit $\langle n |$ multipliziert und integriert werden. Unter Ausnutzen der Orthogonalität der Funktionen nullter Ordnung erhält man:

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \mathcal{V} | i \rangle \quad (5.41)$$

Mit dem zuvor gewonnenen Ausdruck für die Energie zweiter Ordnung (5.36c) und der Basissatzentwicklung aus Gleichung 5.40 ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle i | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \\ &= \sum'_n \langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (5.42)$$

Mit 5.41 kann die unerwünschte Wellenfunktion $\left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle$ eliminiert werden, so dass schließlich ein Ausdruck für die Energie zweiter Ordnung erhalten wird, der die gewünschten

Eigenschaften zeigt: Er ist vollständig durch Energien nullter Ordnung bzw. Matrixelemente von Zuständen nullter Ordnung und \mathcal{V} aufgebaut:

$$E_i^{(2)} = \sum_n' \frac{\langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (5.43)$$

Dieser Ausdruck wird oft als *Sum-Over-States*-Ausdruck bezeichnet.⁵ Für Energien höherer Ordnung lässt sich analog verfahren. Wie man im Falle der ersten Ordnung sieht, lässt sich ihre Energiekorrektur aus der Wellenfunktion nullter Ordnung berechnen (5.36b). Dieser Sachverhalt lässt sich auf die höheren Ordnungen verallgemeinern, was Inhalt des *Wigner-Theorems* ist:

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)} &\rightarrow E^{(0)}, E^{(1)} \\ \Psi^{(1)} &\rightarrow E^{(2)}, E^{(3)} \\ &\vdots \\ \Psi^{(p)} &\rightarrow E^{(2p)}, E^{(2p+1)}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Es stellt sich nun die Frage nach dem Aussehen des Störoperators \mathcal{V} . Der nahe liegende Ansatz, als ungestörten Operator den Hartree-Fock-Operator \mathcal{H}_0 einzusetzen, ist der meistgebräuchliche und wurde von Møller und Plesset [1934] eingeführt.⁶ Die resultierenden Methoden der jeweiligen Ordnung n werden heute mit den Abkürzungen MP n bezeichnet. Die Störung sei die Differenz zwischen der „vollen“, „exakten“ Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der Summe von HF-Coulomb- und Austauschpotenzialen:

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \\ &= \sum_{i < j} \frac{1}{\hat{r}_{ij}} - \mathcal{V}^{\text{HF}} \\ &= \sum_{i < j} \frac{1}{\hat{r}_{ij}} - \sum_i \hat{v}^{\text{HF}}(i). \end{aligned} \quad (5.45)$$

Das Verhältnis zwischen den Ergebnissen der Störungstheorie und denen der Hartree-Fock-Theorie wird deutlich, wenn man die Zweielektronenmatrixelemente betrachtet. Bezüglich der Energie nullter Ordnung wird kein Störmatrixelement benötigt. Die Lösung ist, wie man aus Gleichung 5.36a erkennt, gerade die Summe der Orbitalenergien:

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a. \quad (5.46)$$

Die Korrektur erster Ordnung ist leicht ausgewertet, denn auf Grundlage der Gleichung 5.36b ist die Korrektur erster Ordnung mit Matrixelementen des Hartree-Fock-Potenzials zu bilden:

$$\langle i | \hat{v}^{\text{HF}} | j \rangle = v_{ij}^{\text{HF}} = \sum_b \langle ib | j b \rangle, \quad (5.47)$$

⁵Man beachte die Analogie zur Berechnung des isotropen Anteils der chemischen Verschiebung in Gleichung 6.23 des Kapitels 6 (S. 106).

⁶Offensichtlich variiert die Nomenklatur verschiedener Autoren. Was hier mit *Hartree-Fock-Operator* bezeichnet wird, ist die Summe der Einelektron-Fockoperatoren $f(i)$. Die Summe der entsprechenden Eigenwerte führt *nicht* zur HF-Energie, sondern zur Summe der Orbitalenergien. Nichtsdestotrotz ist $|\Psi_0\rangle$ Eigenfunktion zu \mathcal{H}_0 .

so dass:

$$\begin{aligned}
 E_i^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \mathcal{V} | \Psi_0 \rangle \\
 &= \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i < j} \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \right| \Psi_0 \right\rangle - \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i \hat{v}^{\text{HF}}(i) \right| \Psi_0 \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle - \sum_a \langle a | \hat{v}^{\text{HF}} | a \rangle \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle.
 \end{aligned} \tag{5.48}$$

Dies entspricht den J und K -Termen in der Hartree-Fock-Energie; mit anderen Worten: Die Hartree-Fock-Energie entspricht der Summe aus Störenergien nullter und erster Ordnung. Unterschiede zur HF-Energie treten erst ab der zweiten Ordnung auf. Hier lässt sich zeigen, dass nur Zweifachanregungen zum Energieausdruck beitragen; Einfachanregungen spielen wegen der Inhalte des Brillouin-Theorems keine Rolle, und höhere Anregungen fallen wegen der Zweiteilchennatur der beteiligten Operatoren heraus. Die entsprechenden Integrale in Dirac-Schreibweise [Szabo und Ostlund, 1996] sind wie folgt zu formulieren:

$$\left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i < j} \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \right| \Psi_{ab}^{rs} \right\rangle = \langle ab || rs \rangle, \tag{5.49}$$

wobei a und b besetzte und r und s unbesetzte Hartree-Fock-Spinorbitale bezeichnen; $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ bezeichnet eine Determinante, die durch Anregung von Elektronen aus a und b in r und s zustande kommt. Die Korrektur zweiter Ordnung, bei der über alle $|n\rangle$ summiert wird, die nicht dem Grundzustand entsprechen, kann wie folgt umformuliert werden:

$$\begin{aligned}
 E_0^{(2)} &= \sum_n' \frac{|\langle 0 | \mathcal{V} | n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\
 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}.
 \end{aligned} \tag{5.50}$$

Die Energie zweiter Ordnung, $E_0^{(2)}$, hängt damit im Nenner lediglich von Differenzen von Orbitalenergien ab.

5.3.2 Nachbemerkenngen/Technisches

Einige Bemerkungen zu Störungsrechnungen. Basen für MP n -Rechnungen müssen relativ groß gewählt werden, um Korrelationseffekte erfassen zu können. Anschaulich ist beispielsweise verständlich, dass zur Beschreibung von Polarisierungseffekten einer s -Schale zumindest p -Funktionen benötigt werden. Entsprechendes gilt für höhere Drehimpulse.

MP-Methoden sind nicht variationell, d.h. die Energien, die über MP-Ansätze gewonnen werden, können unter denen einer *Full CI* (FCI)-Rechnung bei gleicher Basis liegen.

Je nach System können MP-Energien oszillieren. Dieses Phänomen tritt meist erst bei hohen Ordnungen auf, und bei niedrigen Ordnungen profitiert man oft von Fehlerkompensation (zu kleine Basis/zu geringe Ordnung). Zu diesem Punkt existieren umfangreiche Untersuchungen [Cremer und He, 1996].

Zweielektronenintegrale, die für eine MP2-Rechnung benötigt werden, müssen, wie oben verdeutlicht werden sollte, in MO-Darstellung vorliegen. Aus einer HF-Rechnung stehen allerdings lediglich Integrale des Typs $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ über Basisfunktionen $\mu = \chi_\mu$ etc. zur Verfügung. Für die daraus resultierenden, sehr aufwändigen Integraltransformationen stehen Verfahren zur Verfügung, die die Skalierung mit \mathcal{O}^8 auf \mathcal{O}^5 reduzieren [Nesbet, 1963; Yoshimine, 1969; Bender, 1972].⁷

5.4 Dichtefunktionaltheorie

Seit ca. fünfzehn Jahren kann sich als schnelle Korrelationsbehandlung in der molekularen Quantenchemie eine weitere Theorie großer Beliebtheit erfreuen, die „Dichtefunktionaltheorie“ (DFT). In der theoretischen Festkörperphysik ist sie seit längerer Zeit etabliert und wird zur Bestimmung von Gleichgewichtsstrukturen, Energien und weiteren Eigenschaften eingesetzt. Eine umfassende Einführung geben Parr und Yang [1994] in ihrem Buch. Neben dem Beitrag von Peter Gill [1998] in der Encyclopedia of Computational Chemistry samt der dort genannten Referenzen können auch weitere erschienene Übersichtsartikel tiefer gehendes Wissen vermitteln. Als eine Auswahl mögen Arbeiten der Autoren Handy [1988], Pople u. a. [1992] und Teter [1993] gelten. Wegen der Tatsache, dass DFT-Ergebnisse im Laufe dieser Untersuchungen fast ausschließlich auf molekulare Verbindungen angewendet wurden, wird im Folgenden nicht gesondert auf Festkörper-DFT-Techniken eingegangen.⁸

5.4.1 Grundlagen

Dem Verständnis ist es dienlich, die elektronische Gesamtenergie (ähnlich wie bereits oben im Rahmen der HF-Näherung) in fünf Terme zu partitionieren:

$$E = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C. \quad (5.51)$$

Im Einzelnen sind dies: E_T die kinetische Energie der Elektronen, E_V die potenzielle Energie, die durch das Kernfeld auf die Elektronen ausgeübt wird, E_J die Coulombenergie, E_X die Austauschenergie und E_C die Korrelationsenergie. Die ersten drei Terme dominieren, und üblicherweise gilt, dass $E_X \gg E_C$. Es fällt auf, dass im Vergleich zur HF-Theorie der Term für die Korrelationsenergie E_C zusätzlich auftritt. Auf diesen wichtigen Sachverhalt soll weiter unten eingegangen werden. Die Coulombenergie ist als Energie der Elektronen im eigenen Feld unter der Annahme angesetzt, dass sie sich (a) von sich selbst abstoßen und (b) unabhängig voneinander bewegen (was beides nicht der Fall ist!). Die Austausch- und Korrelationsterme korrigieren im Idealfall diese beiden falschen Annahmen.

In den Sechzigern gelang Hohenberg und Kohn [1964] der Beweis, dass jeder dieser fünf Terme als Funktional der Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ausgedrückt werden kann. Für E_V

⁷Streng genommen gilt dieses Skalierungsverhalten nur für MP n -Rechnungen mit höheren n . Für MP2 werden weniger Integrale benötigt ($M^2 m^2$ mit M der Zahl besetzter und m der Zahl virtueller Orbitale).

⁸Im Wesentlichen werden für Festkörper auch die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst. Im Vergleich zur molekularen Behandlung wird unter anderem eine weitere, dreidimensionale „Quantenzahl“ im inversen Raum (der Wellenvektor \mathbf{k}) eingeführt, von dem die Wellenfunktion abhängt, so dass $\Psi \equiv \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{k})$ (mit \mathbf{X} den Kernpositionen). Für die Dichte der n KS-Orbitale gilt dann: $\rho(\mathbf{X}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_n |\Psi_n(\mathbf{X}, \mathbf{k})|^2$ [Catti, 1998]. Ausnahmen von diesem Vorgehen sind insbesondere die Car-Parrinello-Verfahren (CPMD, Car und Parrinello [1985]).

und E_J ist dieser Beweis relativ unkompliziert. Ersteres ist mit klassischer Elektrostatik zu finden:

$$E_V = - \sum_A^M Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r}; \quad (5.52)$$

R_A ist der Kernort des A -ten Kernes, M ist die Gesamtzahl der Kerne. Wenn man die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ als Summe von Gauß- oder anderen Exponentialfunktionen schreiben kann, lassen sich geschlossene Integrale für Gleichung 5.52 finden. Wird angenommen, dass die Bewegung der Elektronen unkorreliert ist und jedes Elektron nur ein mittleres Gesamtfeld aller Elektronen „spürt“, ist auch die Coulombenergie E_J als Dichtefunktional exakt auszudrücken:

$$E_J = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (5.53)$$

Wie schon für Gleichung 5.52 galt, lassen sich auch hier geschlossene Integralformen finden, sofern die Dichte z.B. als Summe von Gauß-Funktionen zu schreiben ist. Die den Annahmen inhärenten Defizite müssen durch E_X und E_C korrigiert werden. Fast alle SCF-Verfahren nutzen diesen Ausdruck [Gill, 1998].

Für die anderen Terme ist die Lage schwieriger, und auf Grund der Tatsache, dass der von Hohenberg und Kohn gegebene Beweis nicht vorschreibt, *wie* die entsprechenden Funktionale für E_X und E_C zu konstruieren sind, wird bis heute ein erheblicher Aufwand zu ihrer Konstruktion betrieben.

Als hilfreich zur Bestimmung einiger Terme als Funktional der Dichte hat sich ein relativ einfaches System erwiesen: das so genannte homogene Elektronengas (auch: *Jellium*): Ein N -Elektronensystem in einer kubischen Box des Volumens V mit einer homogen verteilten Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ im Limes von $N, V \rightarrow \infty$. Obwohl dieses (virtuelle) System ein Mehrkörpersystem ist, ist es doch durch eine einzige Variable, seine Dichte, vollständig definiert. Für das homogene Elektronengas lassen sich die problematischeren Größen E_T , E_J , E_X und E_C , in der Gleichung 5.51 finden: Die Energie nach Thomas [1927] und Fermi [1927],

$$E_T^{\text{TF27}} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (5.54)$$

ist vergleichsweise ungenau; sie erzielt Werte, die um rund 10% unter denen liegen, die über den Hartreeschen Ansatz [1928] von n sich unkorreliert bewegenden Elektronen

$$E_T^{\text{H28}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.55)$$

erzielt werden.⁹ Die Austauschenergie des homogenen Elektronengases wurde von Dirac [1930] angegeben als:

$$E_X^{\text{D30}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (5.56)$$

⁹Die weiter unten besprochenen Austauschkorrelationsfunktionale S-VWN, B-LYP und B3-LYP nutzen alle das Hartreesche Funktional für das Inkrement der kinetischen Energie und kein Dichtefunktional.

Zur Bestimmung der Korrelationsenergie E_C schließlich verwendeten Ceperley und Alder [1980] Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (also numerische Algorithmen). Deren Ergebnisse wurden von Vosko u. a. [1980] genutzt, um ein Korrelationsfunktional an das *Jellium* anzupassen, das unter dem Akronym VWN in Literatur und Programmpakete Einzug gehalten hat. Der entsprechende Ausdruck ist kompliziert und soll hier nicht angegeben werden.¹⁰

Es ist erstaunlich, dass aus Erkenntnissen, die auf Betrachtungen über das homogene Elektronengas fußen, so gute Ergebnisse erzielt werden können. Für Atome und Moleküle sollten dennoch anspruchsvollere Systeme bessere Ergebnisse liefern. Es zeigte sich in der Tat schnell, dass Funktionale, die von der Dichte und dem mittleren Dichtegradienten $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ abhängen, signifikante Verbesserungen der Ergebnisse mit sich bringen. Modellsystem war hier unter anderem das durch von Weizsäcker [1935] untersuchte „fast homogene Elektronengas“. Funktionale, die sowohl von $\rho(\mathbf{r})$ als auch von der *reduzierten Dichte*

$$x(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (5.57)$$

abhängen, nennt man *gradientenkorrigierte* Dichtefunktionale, die Näherung ist als *generalised gradient approximation* mit Abkürzung „GGA“ in der Literatur bekannt. Ende der Achtziger fanden Lee u. a. [1988] mit Helium als Referenzsystem ein (gradientenkorrigiertes) Korrelationsfunktional, das dem VWN-Funktional überlegen ist. Üblicherweise wird es mit „LYP“ abgekürzt.

Becke [1988] stellte heraus, dass ein weiterer wichtiger Punkt im korrekten asymptotischen Verhalten der Austauschenergie liegt. Er parameterisierte sein Funktional B88 so, dass die so genannte Austauschenergie*dichte* korrektes asymptotisches Verhalten (d.h. Abfall mit $1/r$) zeigt.

Schließlich konnten weitere Verbesserungen erzielt werden, nachdem erneut Becke [1993] und andere vorschlugen, einen Teil der „exakten“ Austauschenergie (d.h. der Hartree-Fock-Austauschenergie) mit einem weiteren Teil eines parameterisierten Austauschenergiefunktional $E_X[\rho]$ zu kombinieren. Solche Funktionale werden gemeinhin *Hybridfunktionale* genannt. Resultat dieser Arbeiten wurde das populäre B3-LYP Funktional. Die fortgeschrittenen Austauschkorrelationsfunktionale beinhalten *de facto* meist auch Korrekturterme für die kinetische Energie, die ja unzutreffender Weise über das Hartreesche Funktional (Beziehung 5.55) als die kinetische Energie nicht wechselwirkender Elektronen erfasst wird.

Nichts spricht prinzipiell gegen weitere Kombinationen verschiedener Funktionale untereinander, und so tauchen in der Literatur verschiedene Akronyme wie S-VWN (Slater-Austausch [1951], Vosko-Wilk-Nusair-Austausch, s.o.), B3-LYP, B-P86 etc. auf. In aller Regel bezeichnet der erste Teil dabei das Austausch- und der zweite das Korrelationsfunktional. Wegen der Vielzahl der Funktionale, die heutzutage benutzt werden, können an dieser Stelle nicht alle besprochen werden. Aktuelle Übersichten bzw. Referenzen zu den gängigsten Austauschkorrelationsfunktionalen finden sich in [Wright u. a., 2000; Cohen und Handy, 2000].

5.4.2 Technisches

Die Berechnung von DFT-Energien verläuft ebenfalls nach einem selbstkonsistenten (SCF)-Schema. Es ist dem oben erläuterten HF-SCF sehr ähnlich. Der wesentliche Vorteil der

¹⁰Er findet sich im Anhang E des Buches von Parr und Yang [1994]. Bedauerlicherweise fehlt im ersten Term dort eine Quadrierung im Vergleich mit der Originalarbeit.

DFT liegt offenbar darin, dass bei weniger Aufwand als bei einer SCF-Rechnung (je nach Funktional und Implementation) ein mehr oder minder großer Anteil der Korrelationsenergie erhalten wird. Der Fockoperator in der Hartree-Fock-Theorie laute (in leicht veränderter Nomenklatur zu der auf Seite 87):

$$\hat{F}_{\text{HF}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{HF-X}}(\mathbf{r}). \quad (5.58)$$

Der Term $v_{\text{HF-X}}(\mathbf{r})$ stellt den Austauschanteil des bereits erläuterten (S. 87) *Hartree-Fock-Potenzials* [Szabo und Ostlund, 1996] dar, also des „mittleren“ Feldes, das ein Elektron verspürt. Das Pendant in der Kohn-Sham-Theorie lautet:

$$\hat{F}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}). \quad (5.59)$$

$v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ ist die Funktionalableitung der jeweiligen Austauschkorrelationsenergie:

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (5.60)$$

Mit diesem Operator werden analog zur SCF-Prozedur MO-Koeffizienten bestimmt und bis zur Konvergenz iteriert. Die den HF-Gleichungen (5.16) analogen Kohn-Sham-(KS)-Gleichungen lauten damit:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (5.61)$$

Die meisten Integrale, die dabei anfallen, sind von der Form

$$E = \int f(\rho(\mathbf{r}), x(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (5.62)$$

wobei mit $x(\mathbf{r})$ hier die reduzierte Dichte aus Gleichung 5.57 gemeint ist. Bis auf wenige Ausnahmen (s.o.) lassen sich für solche Integrale keine geschlossenen Formen finden, und man ist auf eine numerische Integration auf einem Gitter (*grid*) angewiesen. Für alle Berechnungen wurden hier die Standards unverändert übernommen, für TURBOMOLE wurde ein (erfahrungsgemäß hinreichendes) Gitter des Typs **m3** (TURBOMOLE-Nomenklatur) gewählt.

Die Funktionale sind wegen der Gültigkeit der Partitionierung in Gleichung 5.51 kombinierbar, und Ergebnisse mit Austauschkorrelationsfunktionalen wie S-VWN oder B-LYP liefern alle mehr oder weniger gute Ergebnisse. Als Faustregel ist zu sagen, dass Geometrien weniger sensitiv bzgl. der Unterschiede in den Parameterisierungen sind als beispielsweise Energien. Für die VWN-Korrelation ist allgemein bekannt [Johnson u. a., 1993], dass Element-H-Bindungen zu lang resultieren, und auch in Bezug auf vergleichsweise neue (Hybrid)funktionale wie z.B. die B3-LYP Parameterisierung gibt es (bei marginalen Unterschieden in den Implementierungen [Hertwig und Koch, 1997]) natürlich kritische Untersuchungen (siehe z.B. die von Cohen und Handy [2000]). Wegen der Vielzahl der möglichen Kombinationen von Austausch- und Korrelationsfunktionalen und ihres empirischen Charakters sind Validierungen an den zu untersuchenden Verbindungen absolut unerlässlich. Dies ist auch hier der Fall gewesen; Vorgehen und Ergebnisse finden sich im Abschnitt 7.1.2.1, der auf Seite 116 beginnt, im Detail wieder.

Auch für elektronisch angeregte Zustände gibt es mittlerweile verschiedene Ansätze, insbesondere die, die auf Ausnutzen der Pole der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit basieren. Letztere treten bekanntermaßen gerade bei Anregungsenergien auf [Bauernschmitt und Ahlrichs, 1996; Colwell u. a., 1996; Handy und Tozer, 1999]. Für Multikonfigurationsfälle haben Grimme [1996] bzw. Grimme und Waletzke [1999] kürzlich eine CI-Methode auf Basis von Kohn-Sham-Orbitalen vorgestellt.

5.4.3 RI: Resolution of the Identity

Zweielektronenintegrale der Gestalt $\langle pq|rs\rangle = (pr|qs)$ sind sehr speicherintensiv, und es hat sich in bestimmten Bereichen als gangbar erwiesen, eine Näherung für solche Vierzentrenintegrale durch Dreizentrenintegrale anzusetzen. Das Problem lässt sich reduzieren auf die Frage nach der bestmöglichen Darstellung des Produktes von Basisfunktionen $|pq\rangle$ in einer *Hilfsbasis* (*Auxiliarbasis*) $\{\alpha_u\}$:

$$\begin{aligned}\chi_p(\mathbf{r})\chi_q(\mathbf{r}) &\equiv |pq\rangle \\ &\approx |\theta\rangle \\ &\equiv \sum_u C_u^{pq} \alpha_u \\ &= \boldsymbol{\alpha} C^{pq}.\end{aligned}\tag{5.63}$$

Problematisch ist dabei die Bestimmung der Expansionskoeffizienten C_u^{pq} . Offensichtlich soll die Hilfsbasis das Produkt möglichst gut darstellen; es bietet sich an, eine Residuumsfunktion Δ_{pq} zu definieren, die minimal werden soll:

$$\Delta_{pq}(\mathbf{r}) = |pq\rangle - \theta_{pq}.\tag{5.64}$$

Von mehreren Kriterien, vermittels derer das Δ_{pq} minimiert werden könnte, konnten Vahtras u. a. [1993] eines als besonders geeignet zeigen: die Minimierung der *Selbstrepulsion*

$$\begin{aligned}\|\Delta_{pq}\|^2 &= \langle \Delta_{pq} | \Delta_{pq} \rangle \\ &= \int \Delta_{pq} \frac{1}{r_{12}} \Delta_{pq} d\tau \stackrel{!}{=} \min.\end{aligned}\tag{5.65}$$

Die Expansionskoeffizienten, die man mit dieser Randbedingung erhält, sind:

$$C_u^{pq} = \sum_t \langle pt|q\rangle V_{tu}^{-1},\tag{5.66}$$

wobei $\langle pt|q\rangle$ ein Dreizentren-Zweielektronen-Repulsionsintegral und V_{tu} an dieser Stelle kein Überlappingsintegral, sondern ein Zweizentren-Einelektronen-*Repulsions*-Integral

$$V_{tu} = \langle t|u\rangle = \left\langle t \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u \right\rangle\tag{5.67}$$

darstellt. Nach einigen Umformungen gelangt man damit zu folgendem Ausdruck für ein Vierzentrenintegral:

$$\langle pq|rs\rangle \approx \sum_{\alpha\beta} \langle pq|u\rangle \langle u|v\rangle^{-1} \langle v|rs\rangle.\tag{5.68}$$

Die rechte Seite der Gleichung 5.68 weist also lediglich Zwei- und Dreizentrensterme auf, deren Auswertung wesentlich günstiger skaliert (\mathcal{O}^2) als die vollständige Auswertung der Vierzentrenanaloge (\mathcal{O}^4).

Üblicherweise wählt man die Qualität der Hilfsbasen so, dass die höchste Drehimpulsquantenzahl $n + 2$ entspricht (mit n als höchstem Drehimpuls der Basisfunktionen bei fehlender RI-Behandlung). Bei allen zu schildernden Rechnungen wurden entsprechende Hilfsbasen der TURBOMOLE Basissatzbibliothek entnommen.

Die Zeitersparnis ist besonders effizient für den Coulombausdruck, der allgemein bzw. in der sog. RI- J Näherung folgende Gestalt hat:

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} \\
 &\approx \sum_{\alpha\beta} \langle \rho | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle^{-1} \langle \beta | \rho \rangle \\
 &= \sum_{abcd\alpha\beta} D_{ab} \langle ab | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle^{-1} \langle \beta | cd \rangle D_{cd}.
 \end{aligned} \tag{5.69}$$

D_{ab} entspricht der Koeffizientenmatrix (*Einteilchendichtematrix*) der LCAO-Entwicklung. Diese Näherung kann besonders effizient in DFT-Implementierungen eingesetzt werden, bei denen das Austauschkorrelationsfunktional keine HF-Austauschanteile hat und getrennt vom Coulombteil behandelt wird, wozu das populäre B3-LYP Funktional bedauerlicherweise nicht zählt. Auch für Möller-Plesset Störungsrechnungen kann die RI-Näherungen als RI-MP2 sehr effizient eingesetzt werden. Entsprechende Module stehen beispielsweise in der TURBOMOLE-Suite zur Verfügung. Fehler in den absoluten Energien liegen bei 0.1 kJ/mol pro Atom, bezüglich Energiedifferenzen findet man eine ungefähre Fehlerkompensation [Ahlrichs u. a., 1998].

6

Chemische Verschiebung

DAS Kernmagnetresonanzexperiment (*nuclear magnetic resonance, NMR*) untersucht Proben in einem statischen, äußeren Magnetfeld. Nach Anlegen und Entfernen eines Pulses im Radiofrequenzbereich wird das Abklingen der Magnetisierung der Probe in Form eines *free induction decays* gemessen und fouriertransformiert. Das Resultat ist das NMR-Spektrum, aus dem sich in aller Regel Einiges über die (chemisch-strukturelle) Nachbarschaft eines Aufatoms (bisweilen auch mehr, insbesondere durch mehrdimensionale NMR) lernen lässt [Jäger u. a., 1994; Spiess, 1997]. Phänomenologisch lässt sich sagen, dass ein Kern, dessen “Elektronenhülle” im Verhältnis zu einem beliebigen Referenzzustand elektronenarm, also *entschirmt* ist, zu „tieferem Feld” verschoben ist und umgekehrt. Diese Tatsache lässt sich nutzen, um Informationen über Typen/Abstände/Koordination etc. von Nachbaratomen eines Aufatoms zu erhalten. Dieses Kapitel erläutert insbesondere die Grundlagen zur Berechnung der chemischen Verschiebung δ .

6.1 Festkörper-NMR, Magic Angle Spinning

Bei Flüssigkeiten finden durch die schnellen Bewegungen der Teilchen Anisotropieausmittlungen statt. (Dies betrifft nicht nur die Anisotropien etwaiger dipolarer Wechselwirkungen, sondern auch die der chemischen Verschiebung und der quadrupolaren Wechselwirkungen.) Daher werden in Flüssigkeits-NMR-Experimenten ohne weiteres nur isotrope Werte registriert. Bei Festkörpern ist die Situation anders:¹ Hier ist eine solche Ausmittlung wegen der Starrheit der Bausteine nicht inhärent und resultiert i.d.R. in einer massiven Verbreiterung des Resonanzsignals. Es wird daher mittels spezieller Techniken versucht, den Einfluss dipolarer Wechselwirkungen der Probe auf das Spektrum zu minimieren. Eine dieser Techniken ist die *magic angle spinning* (MAS) Technik [Andrew u. a., 1958; Lowe, 1959; Lee und Goldburg, 1965]. Die (meist pulverisierte²) Probe wird dazu mit hoher Geschwindigkeit im *magic angle* von 54.7° zum Magnetfeld rotiert. Durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit erreicht man eine weitgehende Ausmittlung der Anisotropie der chemischen Verschiebung, und darüber hinaus verschwindet für den Winkel Θ_M der Ausdruck

$$3\cos^2\Theta_M - 1, \quad (6.1)$$

der die Winkelabhängigkeit der NMR-Resonanzfrequenz von dipolaren Kopplungen beschreibt. Es lässt sich so letztlich ein Verlust der ungewünschten Sichtbarkeit von Anisotropien im NMR-Spektrum erzielen.

¹Ein lesenswerter Übersichtsartikel zur Festkörper-NMR stammt von Grimmer und Blümich [1994].

²Vor nicht all zu langer Zeit ist auch MAS an Einkristallen beschrieben worden [Kunath-Fandrei u. a., 1998].

Im Falle von amorphen Festkörpern führt die MAS Technik allerdings auch oft nicht zu einer nennenswerten Linienverschmälerung, da die breiten Signale nicht nur von dipolarer Wechselwirkung herrühren (können), sondern insbesondere Manifestation von mehr oder weniger starken, unterschiedlichen Koordinationen eines Aufatoms repräsentieren. D.h. Ausschlag gebend für die Signalverbreiterung ist eine mehr oder minder breite Verteilung von Bindungslängen und Bindungswinkeln. Dies führt zu einer Überlagerung zahlreicher, einzelner Signale.

6.2 Theoretische Behandlung und Quantenmechanik

Eine allgemein verständliche Einführung in die theoretische Behandlung kernmagnetischer Verschiebungen geben Ando und Webb [1983]. Ein tiefer gehendes Verständnis wird in der umfangreichen Ausgabe der „Principles of Magnetic Resonance“ von Slichter [1989] oder im Standardwerk von Abragam [1983] vermittelt. Aktuelle Methoden, semiempirische Zugänge, relativistische Korrekturen und eine exemplarische biochemische Anwendung lassen sich in einer Sonderausgabe des Journal of Computational Chemistry („Quantum Chemical Calculations of NMR and EPR Parameters“) vom September 1999 finden. Dort findet sich auch ein Übersichtsartikel über DFT-basierte Verschiebungen [Bühl u. a., 1999].

Behandelt man Systeme, die aus magnetischen Untersystemen mit Drehimpulsen (also z.B. Elektronen oder Atomkernen) zusammengesetzt sind, so lässt sich dem Gesamtsystem ein (Gesamt-)magnetisches Moment μ und ein (Gesamt-)Drehimpuls J zuordnen. Die Proportionalitätskonstante zwischen diesen Vektoren wird die gyromagnetische Konstante γ genannt:

$$\mu = \gamma J \quad (6.2)$$

Zu \hat{J}^2 erhält man Eigenwerte $\hbar J(J+1)$ mit J als halb- oder ganzzahligen Werten. Insgesamt ergeben sich bei gegebenem J $2J+1$ Eigenwerte $\hbar m_J$.

Beschränken wir nun diese Betrachtung: I sei ein beliebiger Kernspin. Wird nun ein Atom mit einem von Null verschiedenen Kernspin I in ein statisches, homogenes Magnetfeld der Stärke B_0 und Orientierung in z -Richtung gebracht, so werden die möglichen Projektionen der Kernspineigenwerte auf die z -Achse in $2I+1$ Zustände gequantelt. Der Hamiltonoperator zu diesem Problem ist gerade

$$\mathcal{H} = -\gamma B_0 I_z, \quad (6.3)$$

und die entsprechenden Energien der Niveaux lauten daher

$$E_{m_I} = -\gamma B_0 \hbar m_I \quad (6.4)$$

mit m_I als der magnetischen Quantenzahl. Die Differenz zwischen zwei Niveaux ist demnach gegeben als

$$\Delta E = -\gamma \hbar B_0. \quad (6.5)$$

Aus dieser Beziehung und der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ folgt die Resonanzbedingung für das NMR-Experiment, bei dem eine Radiofrequenz mit Frequenz ω_0 eingestrahlt (bzw. ein oszillierendes zweites Magnetfeld angelegt) wird:³

$$\hbar \omega_0 = \Delta E = -\gamma \hbar B_0. \quad (6.6)$$

³Umgeformt gilt $\omega_0 = -\gamma B_0$, wobei auffällt, dass das \hbar weggefallen ist und es plausibel erscheint, ein klassisches Bild für den Sachverhalt finden zu können. Grobe Einschätzungen der Resonanzbedingung-

Diese Gleichung hätte chemisch keine wesentliche Bedeutung, wäre da nicht die Tatsache, dass gleiche Elemente in Verbindungen dennoch verschiedene Resonanzsignale liefern. Diese Entdeckung wurde bereits 1950 von Proctor und Yu [1950] an den beiden Stickstoffkernen im Ammoniumnitrat NH_4NO_3 gemacht.⁴ Die Erklärung liefert das Modell der *Abschirmung*: Man geht davon aus, dass die „chemische Umgebung“, d.h. die einen Kern A umgebenden Elektronen und Atome, die Resonanzbedingung verändert, den Kern *abschirmt*:

$$\omega_A = \gamma_A B_0 (1 - \sigma_A), \quad (6.7)$$

bzw. mit dem magnetischen Kernmoment $\mu = \gamma \hbar m_I$

$$\Delta E = -\mu_A (1 - \sigma_A) B_0. \quad (6.8)$$

σ_A ist dabei eine kernspezifische (nicht elementspezifische!) Abschirmung, die dann gemessen werden kann, wenn ω_A und B_0 sehr genau bestimmt werden können. Experimentell geht man allerdings wegen technischer Ungenauigkeiten so vor, dass man Referenzsubstanzen vermisst und die Ergebnisse als Differenzen der Abschirmung zwischen der Referenz (Standard) angibt; wegen ihrer numerischen Werte wird sie als *chemische Verschiebung* δ_A für einen Kern A in *parts per million*, ppm, angegeben:

$$\delta_A [\text{ppm}] = \frac{\nu_{\text{Probe}} [\text{Hz}] - \nu_{\text{Referenz}} [\text{Hz}]}{\text{Messfrequenz} [\text{MHz}]}.$$

Eine größere Resonanzfrequenz bedeutet also eine kleinere chemische Verschiebung. Das am Kern herrschende effektive Feld B' und das ursprüngliche Feld B_0 sind nicht notwendigerweise parallel angeordnet und daher in einer Tensorbeziehung zu erfassen:

$$\mathbf{B}' = -\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}. \quad (6.9)$$

Das $\boldsymbol{\sigma}$ wird als Abschirmungstensor bezeichnet, und seine Komponenten sind prinzipiell dem Experiment zugänglich. Die *Anisotropie* der kernmagnetischen Abschirmung wird definiert als:

$$\Delta \sigma_A = \sigma_{A\alpha\alpha} - \frac{1}{2} (\sigma_{A\beta\beta} + \sigma_{A\gamma\gamma}) \quad (6.10)$$

mit der Konvention $\sigma_{\alpha\alpha} \geq \sigma_{\beta\beta} \geq \sigma_{\gamma\gamma}$. Weiter sind α, β, γ die kartesischen Komponenten. Der *isotrope* Anteil der Abschirmung entspricht dem Drittel der Spur des Tensors:

$$\sigma_{A \text{ iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{A\alpha\alpha} + \sigma_{A\beta\beta} + \sigma_{A\gamma\gamma}). \quad (6.11)$$

Im Vergleich entspricht der im Festkörper gemessene isotrope Anteil des Verschiebungstensors (Gleichung 6.11) der in Flüssigkeiten messbaren chemischen Verschiebung.

Da die Nomenklatur bisweilen verwirrend erscheinen mag und auch die Auftragung oft Konventionen folgt, sei sie in der Abbildung 6.1 angegeben. Ist man in der Lage, diese

gen werden in der Tat möglich, setzt man für das System einen klassischen Drehimpuls mit $J = mvr$ und ein magnetisches Moment durch eine auf einer Kreisbahn befindlichen Ladung an ($\mu = iA$). A ist hierbei die vom Kreis umschlossene Fläche, $i = ec/T$ der Strom, e Elementarladung, T Kreisfrequenz, c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Es ergibt sich $\gamma = e/(2mc)$, kleine Massen haben also große γ 's.

⁴Das NMR-Phänomen als solches wurde 1946 von Felix Bloch und Edward Purcell entdeckt, die sechs Jahre später dafür mit dem Nobelpreis geehrt wurden. 1991 wurde für die Kernspinresonanz erneut ein Nobelpreis vergeben, und zwar an den Schweizer Richard Ernst für die hochauflösende Fourier-Transform-NMR [Ernst, 1992].

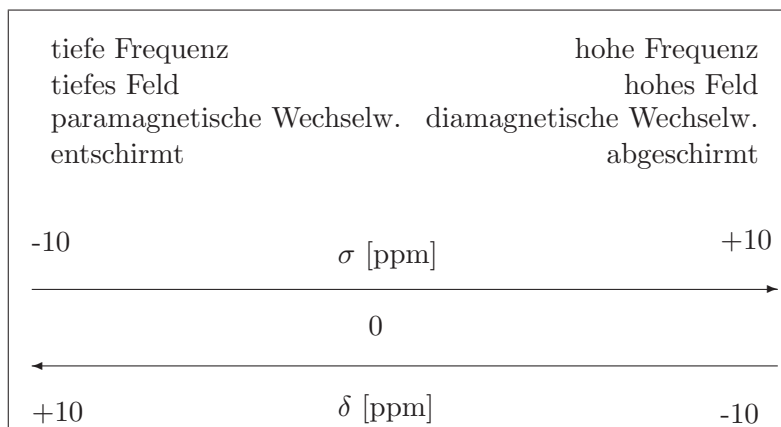


Abbildung 6.1: Abschirmung σ , Verschiebung δ und entsprechende Trends anschaulich, nach Grimmer und Blümich [1994].

Abschirmung zu berechnen, wird die Berechnung der Resonanz eines NMR-Signals ermöglicht. In der Tat ist dies mit Molekülorbitalmodellen möglich, und die Herangehensweise zur Lösung dieses Problems ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.⁵

6.2.1 Störungstheorien

Bei den zu behandelnden Verbindungen spielen relativistische Korrekturen zur chemischen Verschiebung eine vergleichsweise geringe Rolle, auch wurden alle zu besprechenden Kernverschiebungen auf Grundlage von Eindeterminanten-SCF-Wellenfunktionen bestimmt. Die sich durch die Qualität der Resultate legitimierende Arbeitshypothese ist, dass die elektronische Gesamtenergie durch den Aufbau des NMR-Experiments nur schwach gestört wird. Diese Störungen sind in zwei grundlegenden Zugängen theoretisch erfassbar, auf die die Diskussion beschränkt werden soll: Zum einen die Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie (RSPT) und zum anderen die Finite Störungstheorie (FPT). Als schwache Störungen werden die Wirkung des angelegten Magnetfeldes \mathbf{B} und das Kernmoment $\boldsymbol{\mu}_A$ angesetzt, die auf die Lösungsvektoren Ψ^0 der Schrödingergleichung im feldfreien Fall wirken.

6.2.1.1 Rayleigh-Schrödinger-Doppelstörungstheorie, RSPT

In der RS-Doppelstörungstheorie wird die Störwellenfunktion als Potenzreihenentwicklung in \mathbf{B} und $\boldsymbol{\mu}$ um $\mathbf{B} = 0$ und $\boldsymbol{\mu} = 0$ angesetzt (um die Übersichtlichkeit zu erhöhen und Verwechslungsgefahr mit *Matrices*/Tensoren zu verringern, wird nachfolgend auf Pfeile oder Fettschrift für diese Vektoren verzichtet):

$$\Psi(B, \mu_{\text{Kerne}}) = \Psi^0 + \Psi^{(1,0)} B + \sum_A^{\text{Kerne}} \Psi_A^{(0,1)} \mu_A + \dots \quad (6.12)$$

⁵Zum vollständigen Vergleich mit gemessenen Spektren kann es wesentlich werden, auch Spin-Spin-Kopplungseffekte und Relaxationszeiten zu berechnen. Dies ist hier nicht relevant, daher wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

Die $\Psi^{(0,1)}$ etc. entsprechen dabei den Entwicklungskoeffizienten, deren Ordnung bzgl. jener der Klammernotation entspricht: links für B , rechts für μ ; mit A werden Kerne bezeichnet. Der dazugehörige Hamiltonoperator lautet demnach

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(B, \mu_{\text{Kerne}}) &= \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^{(1,0)} \cdot B + \sum_A \mu_A \mathcal{H}_A^{(0,1)} \\ &+ \sum_A B \cdot \mathcal{H}^{(1,1)} \cdot \mu_A + \frac{1}{2} B \cdot \mathcal{H}^{(2,0)} \cdot B + \dots\end{aligned}\quad (6.13)$$

Die Eigenwerte der Schrödingergleichung mit diesem Hamiltonoperator zerfallen bei Vernachlässigung der Hyperfeinkopplung (3. Term) in vier wesentliche Terme:

$$\begin{aligned}E(B, \mu_{\text{Kerne}}) &= E^0 + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} + \sum_A \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} E_{A\alpha\beta}^{(1,1)} \mu_{A\beta} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} E_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} + \dots\end{aligned}\quad (6.14)$$

Dabei sind α und β wie oben die kartesischen Komponenten x, y, z . Bedenkt man die Definition von σ in 6.8, so ist plausibel, dass zur Berechnung der Abschirmungskonstanten für einen Kern A (bzw. des Abschirmungstensors σ_A) der Ausdruck $E_{A\alpha\beta}^{(1,1)}$ ausgewertet werden muss:

$$\sigma_A = E_A^{(1,1)} + I_3. \quad (6.15)$$

$E_{\alpha}^{(1,0)}$ entspricht (bis auf das Vorzeichen) der α -Komponente des magnetischen Dipolmomentes der Elektronen M_{α}^{elec} — was für geschlossenschalige Systeme gleich Null ist:

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} &= - \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{\text{elec}} B_{\alpha} \\ &= 0 \quad (\text{für geschlossenschalige Systeme}).\end{aligned}\quad (6.16)$$

Es gelten daher die Beziehungen

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} \left(-M_{\alpha}^{\text{elec}} - \sum_A \mu_{A\alpha} B_{\alpha} \right) &= - \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{\text{mol}} B_{\alpha} \\ &= -M^{\text{mol}} B.\end{aligned}\quad (6.17)$$

Der letzte Term der Gleichung 6.14 beschreibt die diamagnetische Polarisierung, der dritte Term aber beinhaltet sowohl die gesuchte Abschirmung als auch das magnetische Dipolmoment der „nackten“ Kerne.

$$\sum_A \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} E_{A\alpha\beta}^{(1,1)} \mu_{A\beta} = \sum_A \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (B_{\alpha} \sigma_{\alpha\beta} \mu_{A\beta}) - \sum_A \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \mu_{A\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.18)$$

Mit diesen Korrespondenzen lässt sich (6.14) ausdrücken als:

$$\begin{aligned}E(B, \mu_{\text{Kerne}}) &= E^0 - \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{\text{mol}} B_{\alpha} + \sum_A \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \sigma_{A\alpha\beta} \mu_{A\beta} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} + \dots\end{aligned}\quad (6.19)$$

Auflösen nach $E_{A\alpha\beta}^{(1,1)}$ führt schließlich zu:

$$E_{A\alpha\beta}^{(1,1)} = \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_A^{(1,1)} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_{A\alpha}^{(0,1)} | \Psi_\beta^{(1,0)} \rangle + \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} | \Psi_{A\beta}^{(0,1)} \rangle. \quad (6.20)$$

Die gestörten Wellenfunktionen in den *kets* der zweiten und dritten Terme, $\Psi_\beta^{(1,0)}$ und $\Psi_{A\beta}^{(0,1)}$, lassen sich ebenfalls in der Basis der ungestörten Wellenfunktionen Ψ^k ausdrücken:

$$\Psi_\beta^{(1,0)} = \sum_{k \neq 0}^{\infty} C_{k\beta}^{(1,0)} \Psi^k \quad (6.21)$$

mit

$$C_{k\beta}^{(1,0)} = - \frac{\langle \Psi^k | \mathcal{H}_\beta^{(1,0)} | \Psi^0 \rangle}{E_k - E_0}. \quad (6.22)$$

Vollständig ausgedrückt werden die Komponenten des Abschirmungstensors $\sigma_{A\alpha\beta}$ demnach

$$\begin{aligned} \sigma_{A\alpha\beta} &= \delta_{\alpha\beta} + \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} | \Psi^0 \rangle \\ &- \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \Psi^0 | \mathcal{H}_{A\alpha}^{(0,1)} | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \mathcal{H}_\beta^{(1,0)} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \mathcal{H}_{A\beta}^{(0,1)} | \Psi^0 \rangle}{E_k - E_0}. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Explizit lauten die Störoperatoren:

$$\mathcal{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{iA} \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} r_{i\beta}}{r_{iA}^3} \quad (6.24)$$

$$\mathcal{H}_\alpha^{(1,0)} = \frac{e}{2mc} \sum_i L_{i\alpha} \quad (6.25)$$

$$\mathcal{H}_{A\alpha}^{(0,1)} = \frac{e}{mc} \sum_i \frac{L_{iA\alpha}}{r^3}. \quad (6.26)$$

r_{iA} ist dabei der Kern-Elektron-Abstand, $\delta_{\alpha\beta}$ das Kroneckerdelta, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, m die Masse des Elektrons und L_i der elektronische Drehimpulsoperator bzw. die entsprechende kartesische Komponente.

Dia- und Paramagnetische Anteile Oft ist es lehrreich, die Abschirmung in dia- und paramagnetische Anteile aufzuspalten:

$$\sigma_{A\alpha\beta} = \sigma_{A\alpha\beta}^{\text{d}} + \sigma_{A\alpha\beta}^{\text{p}}. \quad (6.27)$$

Folgende Terme entsprechen nicht mehr exakt denen der o.g. Summen, eher erfolgt eine Separation in solche Terme, die den Drehimpulsoperator enthalten und solche, die ihn nicht enthalten. Die Definitionen lauten in expliziter Schreibweise:

$$\sigma_{A\alpha\beta}^{\text{d}} = \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \left\langle \Psi^0 \left| \sum_i \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{iA} \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} r_{iA\beta}}{r_{iA}^3} \right| \Psi^0 \right\rangle + \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.28a)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{A\alpha\beta}^{\text{p}} = & -\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \\ & \cdot \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\left\langle \Psi^0 \left| \sum_i L_{i\alpha} \right| \Psi^k \right\rangle \left\langle \Psi^k \left| \sum_i \frac{L_{iA\beta}}{r^3} \right| \Psi^0 \right\rangle}{E_k - E_0} \right. \\ & \left. + \frac{\left\langle \Psi^0 \left| \sum_i \frac{L_{iA\alpha}}{r^3} \right| \Psi^k \right\rangle \left\langle \Psi^k \left| \sum_i L_{i\beta} \right| \Psi^0 \right\rangle}{E_k - E_0} \right]. \end{aligned} \quad (6.28b)$$

μ_0 ist die Permeabilität (engl.: *permeability*) im Vakuum. Diamagnetische und paramagnetische Anteile wirken also gegensätzlich (Vorzeichen!). Paramagnetische Beiträge erhält man offenbar weiterhin nur für Valenzelektronen, für die das Bahnmoment von Null verschieden ist, also keine s Valenzelektronen.⁶ Im diamagnetischen Term findet sich die Grundzustandswellenfunktion sowohl im *bra* als auch im *ket*. Es lässt sich daher sagen, dass diese Beiträge ausschließlich vom elektronischen Grundzustand herrühren. Im Gegensatz dazu hängt der paramagnetische Anteil sowohl von der Grundzustandswellenfunktion als auch von angeregten- und Kontinuumsfunktionen ab (Summe über k , Nenner), über die im Allgemeinen weniger bekannt ist, bzw. die rechnerisch (und theoretisch) wesentlich schwieriger zugänglich sind.

Die Summe über alle Zustände in den obigen Gleichungen führte zu dem gebräuchlichen Namen SOS (*sum over states*)-Theorie für diese Theorie zur Berechnung der Kernresonanz. Protagonisten der Entwicklung dieser Methodik waren neben Ramsey [1950] Vladimir Malkin und Olga Malkina [1995].

6.2.1.2 Finite Störungstheorie, FPT

Wie bereits gesehen, resultiert bei Anwendung der RSPT zur Berechnung von NMR-Verschiebungen ein SOS-Ausdruck, der wegen der Schwierigkeit der Auswertung der entsprechenden Summation (sehr langsame Konvergenz) unter Umständen Probleme bereitet. Ein alternativer Zugang ist in der Finiten Störungstheorie gegeben, bei der die Entwicklung von \mathcal{H} in der folgenden Form geschrieben sei (die Indices notieren Ableitungen nach den λ_n):

$$\mathcal{H}(\lambda) = \mathcal{H}^0 + \lambda_1 \mathcal{H}_1 + \lambda_2 \mathcal{H}_2 + \dots \quad (6.29)$$

⁶ *Nota bene:* Das bedeutet offenbar nicht, dass formal diamagnetische Verbindungen nicht auch paramagnetische Beiträge haben können!

Die Komponenten des Tensors der chemischen Verschiebung werden bestimmt, indem man eine Störentwicklung um die Stelle $\mu_{A\beta} = B_\alpha = 0$ vornimmt. Es ergibt sich so:

$$\sigma_{A\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^2 E(\mu_A, B)}{\partial \mu_{A\beta} \partial B_\alpha} \right]_{\mu_{A\beta}=B_\alpha=0} + \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.30)$$

Gesucht ist also eine zweite Ableitung der Energie, die über die erste Ableitung eines gestörten Hamiltonoperators berechenbar sein sollte. Nach dem Hellmann-Feynman-Theorem gilt:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_1} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda_1} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle = \langle \Psi(\lambda) | \mathcal{H}_1 | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (6.31)$$

Für die zweite Ableitung folgt ganz analog:

$$\left[\frac{\partial^2 E(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots)}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} \right]_{\lambda_1=\lambda_2=0} = \left[\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \langle \Psi(\lambda_2) | \mathcal{H}_1 | \Psi(\lambda_2) \rangle \right]_{\lambda_2=0}. \quad (6.32)$$

Identifiziert man nun λ_1 mit μ_A und λ_2 mit B , so wird deutlich, dass man zur Berechnung einer doppelt gestörten Energie lediglich den Hamiltonoperator linear in beiden Störparametern benötigt, nicht aber die Wellenfunktion. Letztere geht lediglich als einfach gestört (in B , dem zweiten Parameter) ein, was einer Aussage des *Dalgarnoschen Austauschtheorems* entspricht [Dalgarno und Stewart, 1958].

$$\mathcal{H}(B) = \mathcal{H}^0 + B \mathcal{H}_2. \quad (6.33)$$

Diese Tatsache erleichtert die Berechnung von NMR-Verschiebungen größerer Verbindungen, da eine Abhängigkeit von der Kernzahl herausfällt — natürlich besteht sie indirekt über die Abhängigkeit von der Größe der Basis. Einsetzen von Gl. 6.32 in den Ausdruck für die Komponenten des Abschirmungstensors (6.30) führt schließlich zu

$$\sigma_{A\alpha\beta} = \left[\frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left\langle \Psi(B_\alpha) \left| \mathcal{H}_{A\beta}^{(0,1)} + \mathcal{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} \right| \Psi(B_\alpha) \right\rangle \right]_{B_\alpha=0} + \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.34)$$

Auch hier lässt sich nach Drehimpulsen ordnen, um paramagnetische und diamagnetische Anteile getrennt berechnen zu können; sie sollen ohne weitere Herleitung angegeben werden:

$$\sigma_{A\alpha\beta}^d = \left\langle \Psi^0 \left| \mathcal{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} \right| \Psi^0 \right\rangle + \delta_{\alpha\beta} \quad (6.35)$$

$$\sigma_{A\alpha\beta}^p = \left[\frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left\langle \Psi(B_\alpha) \left| \mathcal{H}_{A\beta}^{(0,1)} \right| \Psi(B_\alpha) \right\rangle \right]_{B_\alpha=0}. \quad (6.36)$$

Wie man sieht, taucht hier für den paramagnetischen Anteil nur die gestörte Wellenfunktion $\Psi(B_\alpha)$ auf; ein SOS Term ist nicht vorhanden. Es ist besonders darauf aufmerksam zu machen, dass wegen dieser elementaren Unterschiede die Vergleichbarkeit der jeweiligen Ausdrücke für paramagnetische Anteile in FPT und RSPT wegen der endlichen Summation in Gl. 6.28b eingeschränkt ist.

6.2.2 Eichvarianz

Eichvarianz (oder *Ursprungsabhängigkeit*) ist ein Problem bei der Berechnung kernmagnetischer Abschirmungen. Zu ihrem Verständnis müssen zunächst ein paar grundlegende Definitionen der Elektrodynamik gegeben werden. Anschließend wird geschildert werden, wie man vorgeht, um die auftauchenden Probleme zu beheben. Formuliert man den elektronischen Hamiltonoperator als

$$\mathcal{H}^{\text{elec}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (6.37)$$

so muss bei Anwesenheit eines Magnetfeldes der Impulsteil im Hamiltonoperator $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ um $e\mathbf{A}$ vergrößert werden. \mathbf{A} ist dabei das durch das Magnetfeld verursachte *Vektorpotenzial*, das (bei der üblichen Wahl der Eichung) durch drei Beziehungen charakterisiert ist:⁷

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (6.38)$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad (6.39)$$

$$\nabla \mathbf{A} = 0 \quad (\text{Coulombeichung}). \quad (6.40)$$

Selbst bei Näherung eines homogenen Magnetfeldes beinhaltet die erste der drei Gleichungen mit \mathbf{r} eine explizite Ortsabhängigkeit und für den Fall unvollständiger Basen (wie es i.d.R. der Praxis entspricht) damit eine Ursprungsabhängigkeit (engl.: *gauge dependence*), die allerdings aufgelöst werden kann. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine solche Eichvarianz zu minimieren [Gauss, 2000]. Üblicherweise benutzt man heutzutage sog. London-Orbitale oder auch *gauge independent atomic orbitals*, *GIAOs* ($\theta_\mu(\mathbf{B})$), deren Namensgebung etwas unsauber ist, denn sie enthalten sehr wohl einen Ursprung im Exponenten als eingefügten Phasenfaktor:⁸

$$\theta_\mu(\mathbf{B}) = \chi_\mu \exp \left[-\frac{ie}{\hbar} \mathbf{A}_\mu \cdot \mathbf{r} \right] \quad (6.41)$$

mit

$$\mathbf{A}_\mu = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_\mu. \quad (6.42)$$

Die üblichen Atomorbitale χ_μ werden also mit einem Phasenfaktor versehen, der vom Eichursprung des Vektorpotenzials abhängt. Der Wert von \mathbf{A} am Kernort \mathbf{r}_μ eines Atoms zum AO χ_μ ist \mathbf{A}_μ [Helgaker, 1997]. Hier ist \mathbf{r} der Ortsvektor eines Elektrons in χ_μ . Im CPHF (*coupled perturbed Hartree-Fock*), also dem HF-SCF doppelter Störungstheorie) optimiert man diesen Phasenfaktor mit, wodurch die erste Ableitung nach \mathbf{B} verschwindet. Die Wahl des Ursprungs ist im Prinzip beliebig, meist geht man so vor, dass man die entsprechenden Kernkoordinaten als Ursprung für das entsprechende GIAO ansetzt. Die Eichabhängigkeit wird also offenbar nicht aufgehoben, sondern auf mehrere Ursprünge „verteilt“ und eindeutig referenziert. Als weiterer Vorteil ist die massive Beschleunigung der Basissatzkonvergenz zu nennen. In allen zu berichtenden Berechnungen der Kernresonanz wurden solche GIAOs verwendet.

⁷Zur Notation: Divergenz: $\text{div } \mathbf{a} = \nabla \cdot \mathbf{a}$, Rotation: $\text{rot } \mathbf{a} = \nabla \times \mathbf{a}$, Gradient: $\text{grad } u = \nabla u$.

⁸Manche Autoren bevorzugen aus diesem Grunde bei gleicher Abkürzung eher den Begriff *gauge* including *atomic orbitals*.

III

PRAKTISCHER TEIL

Potenziale für Siliciumbornitride

HIER wird über die Menge der Eingabedaten berichtet, an die Potenziale angepasst wurden, und die damit das *Trainingsset* bilden. In weiteren Abschnitten stehen detaillierte Schilderungen der verschiedenen Parameterisierungen und der jeweiligen Leistungsfähigkeit der erzielten Potenziale an. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Parametersätze bildet den Abschluss dieses Kapitels.

7.1 Eingabedaten

Wie bereits im Abschnitt 3.2.4 (S. 42) angedeutet, dienten zur Parameterisierung von Wechselwirkungspotenzialen sowohl experimentelle als auch berechnete Zahlen als Inputdaten. Es ist eine nicht besonders alte Erkenntnis, dass es ratsam sei, beide Quellen zur Parameterisierung heran zu ziehen [Tsuneyuki u. a., 1988; van Beest u. a., 1990]. In den folgenden Absätzen soll sich etwas ausführlicher der Validierung der Methoden zur Erlangung der Eingabedaten gewidmet werden. Das schließt insbesondere die *Qualität* der quantenchemischen Verfahren ein. Die Validierung erfolgt anhand der Ergebnisse zweier Precursoren. Da nicht an jeder Stelle explizit erwähnt wird, mit welchen Programmen gearbeitet wurde, soll hier eine kurze Auflistung der Pakete erfolgen: Energien wurden üblicherweise mit TURBOMOLE [Ahlrichs u. a., 1989; Häser und Ahlrichs, 1989] oder GAUSSIAN98 [Frisch u. a., 1998] bestimmt; die Potenziale wurden mit GULP [Gale, 1997, 1996] parameterisiert. Radialverteilungsfunktionen ließen sich komfortabel mit dem von Grabinski [2001] geschriebenen CLUSCAT2000 berechnen, über das er ausführlich in seiner Dissertation berichten wird.

7.1.1 Experimentelle Eingabedaten

Experimentelle Ergebnisse, die als Inputdaten fungierten, wurden für zweiatomige Moleküle aus der Standardliteratur [Huber und Herzberg, 1979] bezogen; experimentelle Festkörperstrukturen hingegen wurden im Wesentlichen der International Crystal Structure Database (ICSD) entnommen [Bergerhoff u. a., 1983; Gmelin-Institut und FIZ, Karlsruhe, 1998]. Ausnahmen von diesem Vorgehen sind entsprechend gekennzeichnet.¹

Hexagonales Bornitrid wird teilweise unterschiedlich in der Literatur diskutiert; die Unterschiede beschränken sich aber im Wesentlichen auf den Interschichtabstand. Wegen des sehr schwachen Charakters der entsprechenden „Bindungen“ erscheint das plausibel. Hier wurde die bekannte Röntgenstruktur von Pease [1952] eingesetzt. Zweitordnungssei-

¹Vielleicht in diesem Kontext am bemerkenswertesten mag die Inkonsistenz zwischen der Originalliteratur und der ICSD für einen Eintrag bezüglich des β -Si₃N₄ sein: Die ICSD gibt die Zellkonstanten a und b um 0.1 Å größer an.

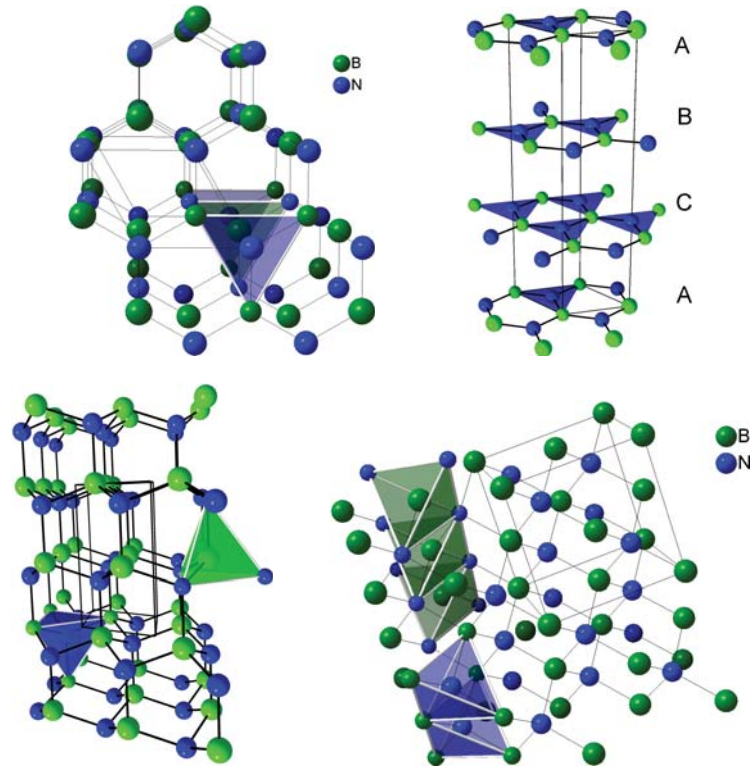


Abbildung 7.1: Bornitride (von links nach rechts und oben nach unten): hexagonales (α -BN) mit Schichtfolge A–B–A, rhomboedrisches BN mit Schichtfolge A–B–C, Wurtzit-BN (w -BN) mit vierfacher Koordination von Bor und Stickstoff in hexagonaler Einheitszelle und schließlich kubisches (β -BN), ebenfalls vierfach koordiniert.

genschaften von Bornitriden existieren vergleichsweise vielfältig in der Literatur. Als Konsequenz aus den Ungenauigkeiten bei der experimentellen Bestimmung des Interschichtabstands sind auch damit korrespondierenden Eigenschaften nicht unproblematisch zu erhalten: Die Frequenzen bzw. insbesondere das LO/TO-Splitting am Brillouin-Zonenzentrum sind für einige Zeit experimentell nur durch Untersuchungen an Schichten auf Nickel bekannt gewesen [Rokuta u. a., 1997] bzw. für Monolagen berechnet worden [Miyamoto u. a., 1995]. Erst unlängst haben Kern u. a. [1999] mit (lokalen) Dichtefunktionalen die vollständige Phononendispersion für kubisches und hexagonales BN berechnet. In den jüngeren Fitruns konnte dies mit einbezogen werden. Zu den elastischen Konstanten des hexagonalen Bornitrids ist zu sagen, dass die Werte für c_{11} , c_{12} und c_{44} gut untersucht wurden [Kim u. a., 1996; Wittkowski u. a., 1999], der entsprechende Wert für c_{33} allerdings jedoch nur selten angegangen wurde: Green u. a. [1976] schätzen anhand von Messungen, die Lynch und Drickamer [1966] durchführten, den Wert auf 31.2 GPa ab, das in zufrieden stellender Übereinstimmung mit einem recht alten Experiment von Ramani u. a. [1978] steht. Für die Anpassungen selber wurde ein Dichtefunktionalwert berechnet (Abschnitt 7.1.2.2, ab S. 124).

Die Struktur des α - Si_3N_4 wurde sowohl der Arbeit von Kato u. a. [1975] als auch dem Experiment von Yang u. a. [1995] entnommen (Abb. 7.2); die Daten unterscheiden sich numerisch, sind aber bzgl. der Raumgruppe eindeutig.

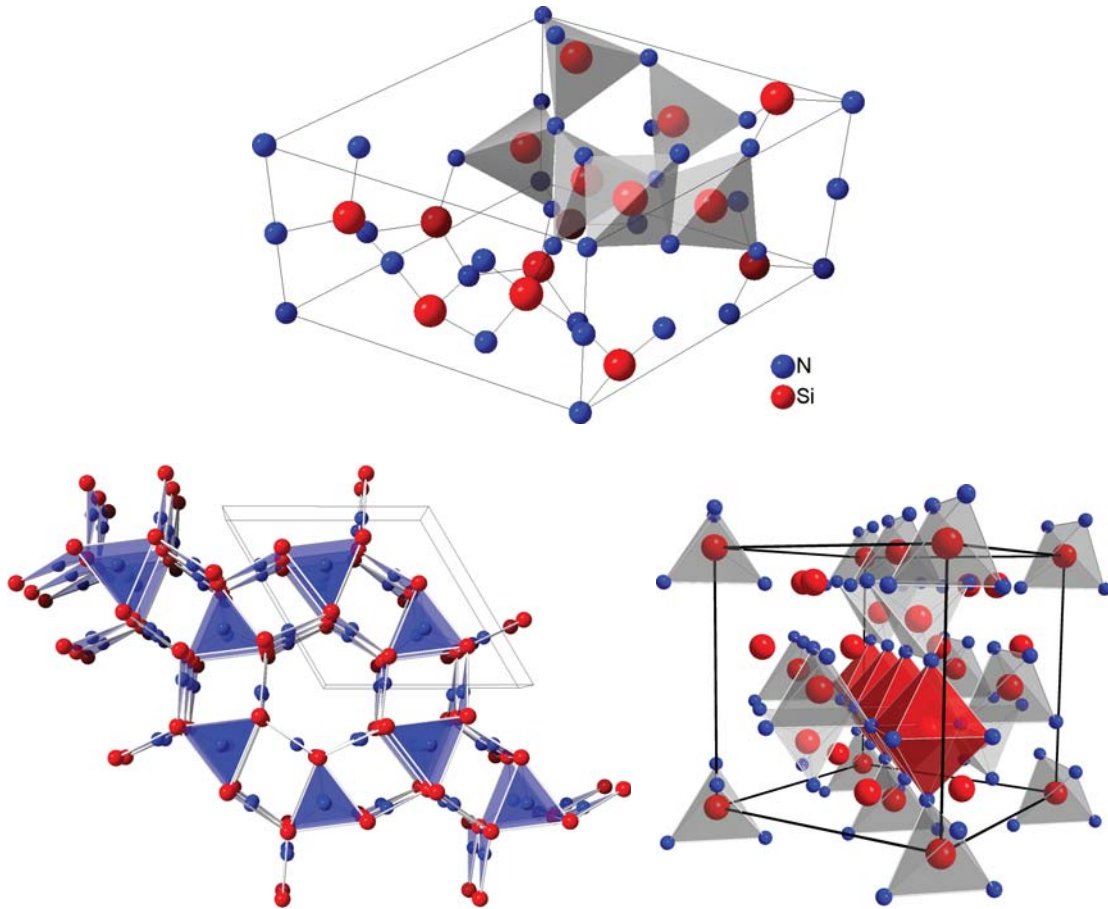


Abbildung 7.2: Siliciumnitride (von oben nach unten und links nach rechts): α - Si_3N_4 (ecken-verknüpfte Tetraeder SiN_4 , vier nicht symmetrie-äquivalente Stickstoffe in der Einheitszelle, von denen drei mehr oder weniger pyramidal (Torsionswinkel von ca. 2 – 5°), das andere so gut wie planar umgeben ist [Kato u. a., 1975]), β - Si_3N_4 (alle N in planarer Umgebung, die Dreiecke in Aufsicht deuten die Umgebung des C_3 -symmetrischen Stickstoffatoms an [Yang u. a., 1995]) und kubisches („Spinnell“-) Si_3N_4 [Zerr u. a., 1999]. Im letzten Fall ist die ungewöhnliche, oktaedrische Koordination des Siliciums durch rote Oktaeder hervorgehoben.

Im Falle des β - Si_3N_4 muss gesagt werden, dass sich insbesondere zwei unterschiedliche Strukturtypen standhaft in der Literatur halten, wobei es sich zum einen um eine $P6_3$ -symmetrische [Grün, 1979], zum anderen um eine $P6_3/m$ -symmetrische [Hardie und Jack, 1957] Verbindung handelt. Eine mögliche Ursache für die Schwierigkeit der Eindeutigkeit mag in den geringen Energieunterschieden der beiden Phasen, α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 , und den damit verbundenen Problemen liegen, Si_3N_4 -Einkristalle herzustellen [Liang u. a., 2000]. Zu Beginn der Arbeiten dienten die Grünschen Strukturparameter als Inputdaten. (Auf diese bezieht sich übrigens auch eine jüngere *ab initio*-Arbeit zu Struktur und Energie der Siliciumnitride von Ching u. a. [2000].) Im Verlauf der Anpassungen erschien es jedoch immer wahrscheinlicher, dass die Struktur *mit* der Spiegelebene die Wahrheit wiedergibt, so dass die späteren Potenziale auf Basis der Hardie- bzw. Yang-Struktur [1995] parametrisiert sind. Weiter zeigte sich im Laufe der Anpassungen eine gewisse „innere Konsistenz“: Die $P6_3/m$ -symmetrische Struktur lieferte meist die kleineren Fehlerquadrate. Ein weiteres Argument für die $P6_3/m$ -Struktur ist schließlich in der Tatsache zu sehen, dass die vor kur-

zem publizierten elastischen Konstanten des β -Si₃N₄ von Vogelgesang u. a. [2000] (an die teilweise auch angepasst wurde) ebenfalls von der Raumgruppe mit Spiegelebene ausgehen, so dass Eigenschaften und Struktur von ein und denselben Autoren verwendet wurden. Strukturdaten zum unlängst gefundenen (und theoretisch berechneten) *kubischen* (Spinell)-Siliciumnitrid entstammten zunächst der entsprechenden Erstpublikation [Zerr u. a., 1999]. In den nachfolgenden Monaten erschienen allerdings weitere Publikationen [Sekine u. a., 2000; Jiang u. a., 2000], die eher auf eine etwas kleinere Zelle ($a = b = c = 7.734$ statt 7.8 Å) hindeuteten, woraufhin entsprechend korrigiert wurde. Elastische Konstanten basieren auf Messungen von Soignard u. a. [2001]. (In diesem Zusammenhang möglicherweise relevante weitere Daten wurden in [He u. a., 2000] publiziert.) Um einen besseren Eindruck der (teilweise recht komplexen) Strukturen zu bekommen, sind auch die wichtigsten Siliciumnitrid-Kristalle in der nachfolgenden Abbildung (7.2) dargestellt. Im Appendix A finden sich die Strukturdaten auch quantitativ. Die Ramanspektren für α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄ sind ebenfalls bekannt [Wada u. a., 1981], allerdings in der Publikation nicht zugeordnet.² Wegen der geringen Unterschiede zwischen α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄ wurde für das β -Si₃N₄ in diesem Falle die höchste Mode der Frequenz 1047 cm^{-1} zugeordnet und an diese angepasst.

7.1.2 Theoretisch bestimmte Eingabedaten

7.1.2.1 Validierung der quantenchemischen Methoden

Zur Validierung der quantenchemischen Methodik und um nachfolgend eine zuverlässige Bestimmung von Eigenschaften Si/B/N/(C)-haltiger Moleküle zu erzielen, wurden (molekulare) Berechnungen am [(Trichlorsilyl)dichlor]aminoboran (TADB) und [(Trichlorsilyl)dichlorboryl]ethan (TSDE) durchgeführt und die erhaltenen Daten insbesondere mit Infrarot(IR)-Spektren verglichen. Es zeigte sich hier eine erstaunliche Übereinstimmung von Experiment und Theorie, die im Laufe der Zeit durch besseres Anpassen der Verfahren noch gesteigert wurde (TADB wurde knapp zwei Jahre vor TSDE berechnet). Erste methodische Absicherungen für die berechneten Systeme erfolgten darüber hinaus bereits im Jahre 1996 [Gastreich].

Da die nun zu besprechenden Verbindungen vergleichsweise klein sind, konnte ein Methodenvergleich mit anspruchsvolleren Methoden hier zeigen, welche Näherungen für Verbindungen dieser Klasse (Si,B,N,C-haltig) noch tragbar sind; so wurden neben SCF/HF- und MP2-Rechnungen auch Störungsrechnungen höherer Ordnung durchgeführt (MP3, MP4SDQ). Hier stand ebenfalls das Paradigma im Vordergrund, Referenzrechnungen möglichst Ressourcen schonend durchzuführen, um aus Gründen der methodischen Konsistenz mit gleichen Verfahren auch die Energie weit größerer Verbindungen erhalten zu können. (In Bezug auf diesen Punkt sind insbesondere auch die Geometrieoptimierungen der Clustermodelle für die Festkörper-NMR-Vorhersagen zu nennen (Kapitel 8, ab Seite 177)).

Im Wesentlichen wurden daher Dichtefunktionalrechnungen mit moderaten Basissätzen bzw. MP2-Rechnungen unter Anwendung der RI-Näherung für Coulombintegrale herangezogen, für die parallel implementierte Programmpakete zur Verfügung standen (z.B. DGAUSS [Oxford Molecular Group Ltd., 1997] und TURBOMOLE [Ahlrichs u. a., 1989; Häser und Ahlrichs, 1989]). Für die numerische Berechnung von Normalschwingungen auf RI-MP2-Niveau wurde eine Routine implementiert, die die Gradientendaten des entspre-

²Gruppentheoretische Überlegungen führen zu acht überzähligen Resonanzen im veröffentlichten Spektrum des α -Si₃N₄.

chenden TURBOMOLE-Moduls im Rahmen der Methode der Finiten Differenzen ausgewertet [Grimme u. a., 1996].

TADB Die *Geometrie* von TADB, [(Trichlorsilyl)dichlor]aminoboran — es ist in den nachfolgenden Grafiken dargestellt — wurde mit Dichtefunktionalverfahren bestimmt; für *Energiebestimmungen* kamen folgende Ansätze (Methode//Basis) zum Einsatz:

- SCF//6-31G*
- Dichtefunktional mit Slater-Austausch- und Vosko-Wilk-Nusair-Korrelationsfunktional (S-VWN)//6-31G*
- Dichtefunktional mit Becke3-Austausch- und Lee-Yang-Parr-Korrelation (B3-LYP)//6-31G*
- MP2//6-31G*
- MP3//6-31G*
- MP4SDQ//6-31G*

Das experimentelle IR-Spektrum wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn vermessen. Weitere technische Details finden sich in der entsprechenden Publikation [Mühlhäuser u. a., 1996]. Die Startgeometrien zur Suche von stationären Punkten der Hyperfläche des Moleküls hatten die in Abb. 7.3 wiedergegebenen Geometrien. Wie

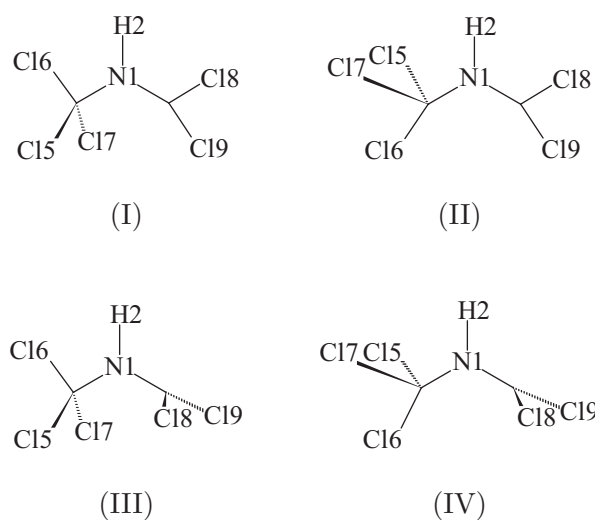


Abbildung 7.3: TADB: Startkonfigurationen vor Optimierungen

sich bei allen angewandten Methoden zeigte, erwies sich lediglich die Struktur (I) als ein Minimum auf der Grundzustandshyperfläche von TADB, (II) ist ein Sattelpunkt erster Ordnung. Wird mit Newton-Raphson Techniken in der Molekülpunktgruppe C_1 gerechnet, so gelangt man von der Struktur (III, C_s -Symmetrie), zur Struktur (IV), einem weiteren Sattelpunkt. Für die jeweiligen stationären Punkte (I: Minimum, II, IV: Sattel) wurden

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Geometrieparameter erhalten, die in Tabelle 7.1 wiedergegeben sind. Die Dichtefunktionalergebnisse unterscheiden sich bezüglich der Geometrie offenbar nur marginal. Im Trend neigt das S-VWN Funktional zu kürzeren Bindungslängen als das B3-LYP Funktional, was wegen fehlender Korrelationsenergie im lokalen Fall einsichtig ist.

Partner	Stationärer Punkt			
	(I)	(II)	(IV)	
	B3-LYP: R	S-VWN: R (SEN)		
N–H	1.02	1.03 (1.24)	1.03 (1.24)	1.03 (1.24)
N–Si	1.74	1.73 (1.24)	1.73 (1.24)	1.70 (1.32)
N–B	1.42	1.41 (1.71)	1.41 (1.70)	1.44 (1.54)
Si–Cl(5)	2.06	2.04 (1.11)	2.02 (1.10)	2.04 (1.11)
Si–Cl(6,7)	2.05	2.03 (1.10)	2.04 (1.14)	2.04 (1.11)
B–Cl(8,9)	1.77	1.75 (1.34)	1.75 (1.36)	1.75 (1.38)
$\angle[^\circ]$				
Si–N–B	131.6	128.0	136.4	123.9
Si–N–H	113.6	115.4	111.2	117.7
H–N–B	114.8	116.5	112.4	118.4
N–B–Cl(8)	119.2	119.7	117.6	121.0
N–B–Cl(9)	121.4	120.1	123.4	121.0
Cl(8)–B–Cl(9)	119.5	120.2	119.0	117.9
Cl(5)–Si–N	105.1	105.0	108.2	112.0
Cl(6)–Si–N	112.0	111.8	112.7	105.5
Cl(6)–Si–Cl(7)	109.0	109.3	107.7	110.1
Cl(5)–Si–Cl(6)	109.3	109.4	109.9	107.6

Tabelle 7.1: TADB: Geometrieparameter (B3-LYP und S-VWN) und shared electron numbers (SEN, in Klammern, S-VWN) für die Gleichgewichtsstruktur (I) und die zwei Sattelpunkte (II) und (IV); Abstände in Å, Winkel in Grad

Ein empfindlicherer Methodentest als der Vergleich der Geometrien von stationären Punkten liegt in der Begutachtung ihrer relativen Energien bezüglich ein und derselben Struktur. Auch hier erweisen sich die gewählten Methoden als relativ gut vergleichbar und homogen. Tab. 7.2 verdeutlicht dies anhand der S-VWN-optimierten, stationären Punkte (II) und (IV). Zur Charakterisierung bzw. Unterscheidung konkurrierender Kandidaten

E[kJ/mol]	Struktur	
	(II)	(IV)
S-VWN	+10.9	+67.8
SCF	+11.3	+67.8
MP2	+12.6	+68.6
MP3	+12.1	+68.6
MP4SDQ	+12.1	+68.2

Tabelle 7.2: TADB: Methodenspezifische potenzielle Energien der Punkte (II) und (IV) in kJ/Mol für ausgewählte Punkte der Hyperfläche des Moleküls, relativ zu Anordnung (I)

für Gleichgewichtsstrukturen stellt die lokale Dichteapproximation zunächst eine pragmatische und gut gangbare Lösung dar. Als Nebenbemerkung sei hier darauf hingewiesen,

dass die Berechnungen gezeigt haben, dass zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom die SEN (*shared electron number*, [Heinzmann und Ahlrichs, 1976]) von ≈ 1.7 auf moderaten Doppelbindungscharakter hindeutet. Anschaulich wird dieser Sachverhalt besonders, betrachtet man das *highest occupied molecular orbital*, HOMO, des TADB. Es ist in der Abbildung 7.4 wiedergegeben. Die π -Anteile orthogonal zur B–N-Bindung sind — neben den Atomorbitalen der einsamen Elektronen an vier der fünf Chloratome — in der Abbildung deutlich sichtbar (insbesondere der Anteil des p_z -Atomorbitals des Stickstoffs).

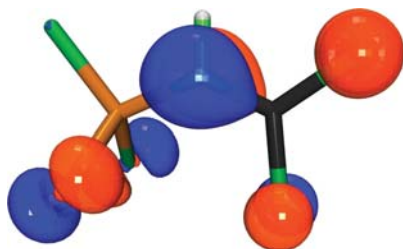


Abbildung 7.4: TADB: HOMO der Verbindung in ihrer Gleichgewichtskonformation; die Trichlorsilylgruppe ist links, die Dichlorborylgruppe rechts. Der partielle Doppelbindungscharakter wird durch die π -Anteile ober- und unterhalb der B–N–Si-Verbindungsachse anschaulich.

Wichtig ist weiter eine Bewertung berechneter Eigenschaften, die in *zweiter* Ordnung von der Energie abhängen, denn solche geben Hinweise auf die Genauigkeit der Berechnung der *Krümmung* von Hyperflächen. Hier bietet sich auf der Seite der experimentellen Referenzen die Infrarotspektroskopie an; ihre Ergebnisse lassen sich gut mit Rechnungen vertretbaren Aufwands vergleichen. Das experimentelle Spektrum für TADB, wie es in Abb. 7.5 wiedergegeben ist, weist im Fingerprintbereich zudem relativ scharfe Banden auf. Die Tabelle 7.3 fasst die theoretischen und experimentellen Ergebnisse zusammen.

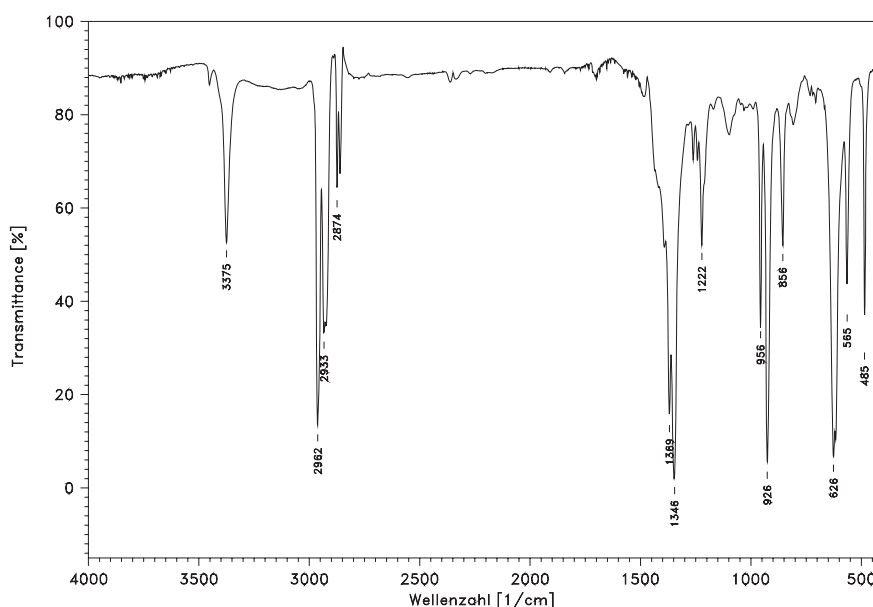


Abbildung 7.5: TADB: Experimentelles IR-Spektrum wie von C. Leben am Inst. für Anorg. Chemie der Uni Bonn vermessen; es ist in [Mühlhäuser u. a., 1996] bzw. der Dissertation von Jüngermann [1997] veröffentlicht. Banden bei 2874, 2933 und 2962 cm^{-1} gehören zum Lösemittel (Hexan).

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Insgesamt sind die Unterschiede relativ gering, die Übereinstimmung mit dem Experiment durchaus zufrieden stellend. Die Resonanzen der schnellen Wasserstoff-Element Streckschwingungen werden von der lokalen Behandlung nicht schlechter behandelt als vom B3-LYP Funktional; im Gegenteil: die Frequenzen weisen hier gar weniger Differenzen zum Experiment auf (was an den etwas zu langen H-X Bindungen im S-VWN Resultat liegen könnte). Eine weitere Verbesserung ist in diesem Punkt zu erzielen, wenn man neuere Dichtefunktionale einsetzt (z.B. in [Wright u. a., 2000] beschrieben) oder Störungsansätze verfolgt. Dazu mehr weiter unten.

Tabelle 7.3: TADB: Experimentelles Infrarotspektrum (nur intensivste Schwingungen) und zugeordnete, theoretisch ermittelte Eigenschwingungen samt ihrer relativen Intensität und Symmetrie, *i* steht für imaginäre Frequenz.

Experiment			Theorie						
Mode	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	I	B3-LYP		S-VWN				Symm
			Struktur (I)		Struktur (II)				
			ν	I^a	ν	I^b	ν	I^c	
1			36	0	42	0	26 <i>i</i>	0	A''
2			59	0	63	0	48	0	A''
3			78	0	79	0	109	0	A'
4			146	0	143	0	133	0	A'
5			163	0	161	0	151	0	A''
6			176	1	175	1	174	1	A'
7			205	1	198	1	204	0	A'
8			273	1	267	1	256	0	A''
9			274	1	269	1	268	2	A'
10			353	1	349	1	355	0	A'
11	485	11	478	10	485	8	480	6	A'
12			492	0	478	0	469	0	A''
13	565	15	561	12	572	8	558	9	A'
14			590	2	574	3	593	2	A''
15			613	15	624	17	643	16	A'
16	626	60	640	41	645	36	643	36	A''
17	856	14	850	8	861	10	854	6	A'
18	926/956	53	941	56	950	40	944	43	A'
19	1222	22	1242	21	1187	11	1220	9	A'
20	1346/1369	100	1385	100	1369	100	1381	100	A'
21	3375	19	3538	9	3466	9	3413	7	A'
$^a100\%=705\text{km/Mol}$			$^b100\%=729\text{km/Mol}$			$^c100\%=788\text{km/Mol}$			

TSDE [(Trichlorsilyl)dichlorboryl]ethan, die zweite Vorläufersubstanz, wurde 1998 im Anorganischen Institut der Universität Bonn gefunden [Jüngermann, 1997] und 1999 im Rahmen dieser Arbeiten theoretisch charakterisiert [Gastreich u. a., 1999]. Durch die Erfahrungen, die bereits am TADB gesammelt werden konnten, wurde hier auf die Behandlung mit lokalen Dichtefunktionalen verzichtet und statt dessen mit gradientenkorrigierten Funktionalen bzw. Störungsrechnungen in der RI-Näherung gearbeitet. Auch wurden Basissätze von *triple zeta*-Qualität aus der TURBOMOLE Basissatzbibliothek verwendet. Weitere technische Details finden sich ebenfalls in der Publikation. Alle Optimierungen führten zu derselben Konformation des Moleküls, wie sie in Abb. 7.6 wiedergegeben ist.

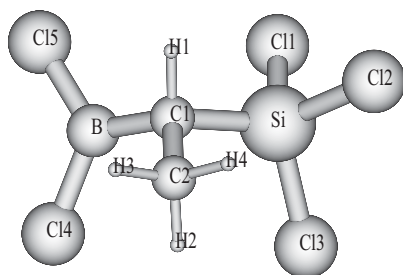


Abbildung 7.6: TSDE:
Gleichgewichtskonformation

Offenbar liegt dem Molekül eine planare BCl_2 - und eine verzerrt tetraedrische SiCl_3 -Gruppe zu Grunde. Die Methylfunktion ist so gedreht, dass sterische Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit den Chloratomen minimiert werden. Die zentrale Baueinheit entspricht mit reinem σ -Charakter den chemischen Erwartungen. Dies steht allerdings im Kontrast zu den Ergebnissen am TADB, bei dem die zentrale B–N-Bindung Doppelbindungscharakter zeigte. Quantitativ finden sich diese Aussagen in Tabelle 7.4 wieder. DFT- und störungstheoretische Verfahren erweisen sich auch hier als vergleichbar, die Abweichungen bei Bindungslängen liegen selbst bei Element–Wasserstoffbindungen bei maximal 2 pm und sind damit vernachlässigbar. Bei den Winkeln ergibt sich ein ganz ähnliches Bild: Abweichungen im Bereich von maximal einem Grad.

Bindungslängen			Bindungswinkel		
Partner	RI-MP2	B3-LYP	Partner	RI-MP2	B3-LYP
Cl1–Si	2.046	2.068	Cl1–Si–Cl1	108.4	107.8
Cl2–Si	2.053	2.075	Cl1–Si–Cl3	109.1	108.4
Cl3–Si	2.048	2.069	Cl2–Si–Cl3	108.5	108.0
Si–C1	1.869	1.893	Cl1–Si–C1	111.7	111.9
C1–H1	1.096	1.096	Cl2–Si–C1	108.7	108.9
C1–C2	1.560	1.551	Cl3–Si–C1	110.3	111.7
C2–H2	1.089	1.089	Si–C1–H1	103.0	102.0
C2–H4	1.089	1.090	Si–C1–C2	109.8	110.3
C2–H3	1.090	1.091	Si–C1–B	111.2	112.6
C1–B	1.560	1.567	H1–C1–C2	110.5	109.5
B–Cl4	1.748	1.763	C1–B–Cl4	120.5	121.5
B–Cl5	1.748	1.764	C1–B–Cl5	120.6	120.8
			C1–C2–H2	111.3	111.6
			C1–C2–H3	110.2	110.1
			C1–C2–H4	111.2	111.2
			H2–C2–H3	107.5	107.2
			H2–C2–H4	108.4	108.4
			H4–C2–H3	108.0	107.7
			Cl4–B–Cl5	118.9	117.8

Tabelle 7.4: TSDE: Geometrieparameter der Gleichgewichtsstruktur bei Berechnung mit verschiedenen Methoden im Vergleich. Stets wurde die TZVP-Basis der TURBOMOLE-Bibliothek verwendet.

Der Vergleich von theoretischen und experimentellen Infrarotdaten ist erstaunlich gut, wie Abbildung 7.7 und die dazugehörige Tabelle 7.5 verdeutlichen mögen. Beide Korrelationsbehandlungen erweisen sich als annähernd ebenbürtig. Die DFT Behandlung vertauscht allerdings die Zuordnung der Moden 30 und 31, die sich ihrerseits aber lediglich um 31 Wellenzahlen unterscheiden. Methodenspezifische Skalierungsfaktoren für ein *uniformes Skalieren* (alle Frequenzen werden mit dem gleichen Faktor gewichtet, Hehre u. a. [1986]) ergeben sich zu 0.9676 (DFT) und 0.9582 (RI-MP2).

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

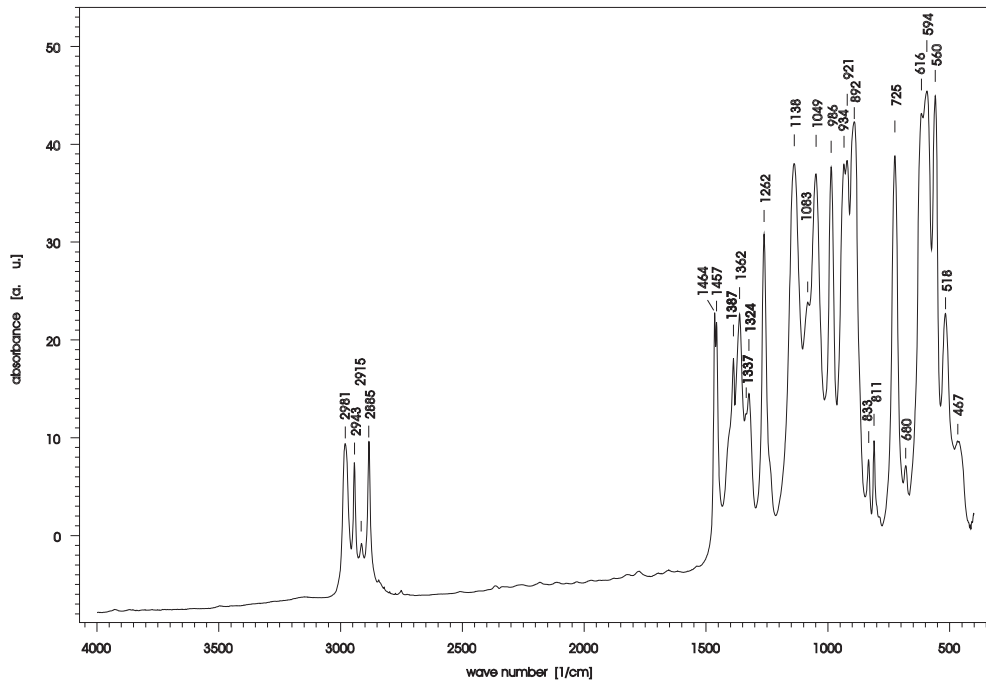


Abbildung 7.7: TSDE: IR-Absorptionsspektrum wie in [Jüngermann, 1997], a.u. steht hier für arbitrary units, willkürliche Einheiten.

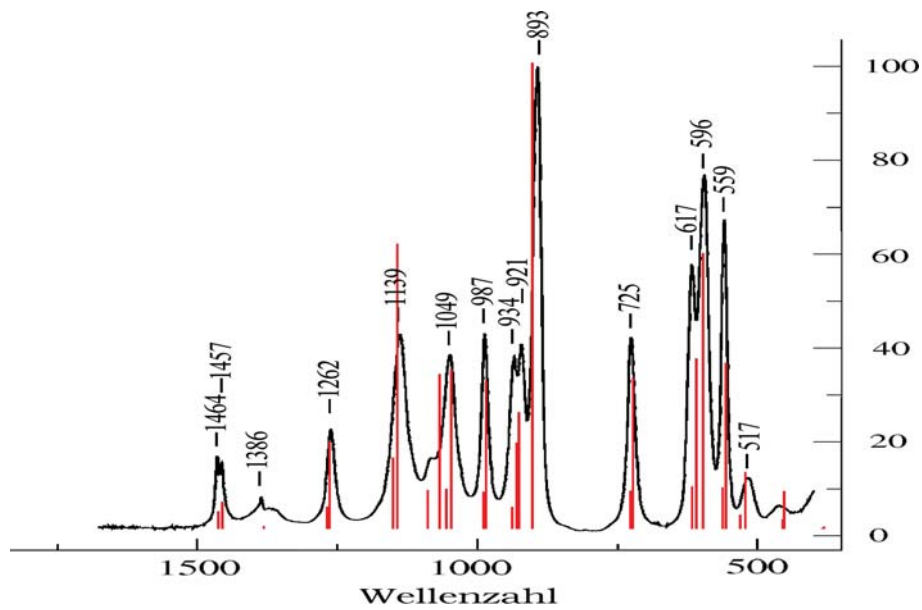


Abbildung 7.8: TSDE: Fingerprintbereich der IR-Absorptionen, (rotes) Strichspektrum entspricht den theoretischen Werten.

7.1. EINGABEDATEN

Tabelle 7.5: TSDE: Infrarot-Schwingungsdaten (experimentelle und skalierte bzw. unskalierte theoretische) im Vergleich.

Mode	Theorie						Experiment	
	B3-LYP			RI-MP2			ν	I
	ν	$\nu \cdot 0.9676$	I^a	ν	$\nu \cdot 0.9582$	I^b		
1	18	17	0	23	22	0		
2	44	42	0	56	53	0		
3	80	77	0	86	82	0		
4	114	111	0	125	120	0		
5	131	127	0	138	132	0		
6	169	164	1	181	173	1		
7	186	180	1	197	189	1		
8	194	188	0	207	198	1		
9	205	198	0	232	222	3		
10	223	215	4	239	229	3		
11	240	232	1	258	247	1		
12	307	297	0	320	307	1		
13	377	365	1	400	383	1		
14	453	439	9	474	454	8	467	w
15	523	506	14	544	521	12	517	m
16	549	531	42	583	558	36	559	s
17	584	565	54	623	597	61	596	vs
18	610	590	21	636	610	38	617	vs
19	712	689	29	755	723	33	725	s
20	892	863	100	941	902/923	100	893/921	vs/m ^c
21	937	906	24	970	930	19	934	s
22	1016	983	27	1028	985	33	987	s
23	1054	1020	39	1093	1047	35	1049	s
24	1106	1070	23	1116	1069	35	1083	s
25	1175	1137	41	1192	1143	64	1139	vs
26	1304	1262	12	1321	1265	19	1262	s
27	1427	1380	1	1444	1384	1	1386	m
28	1506	1457	5	1520	1456	6	1457	m
29	1513	1464	4	1528	1464	4	1464	m
30	3030	2932	1	3091	2962	7	2884	w
31	3047	2949	7	3098	2969	1	2915	vw
32	3108	3007	4	3176	3043	4	2945	w
33	3129	3028	3	3195	3062	2	2981	w

^a100%=266km/Mol

^b100%=244km/Mol

^cDie Schwingung höherer Frequenz entspricht einer Vibration mit ¹¹B.

Ein Vergleich insbesondere des vollständig zugeordneten Fingerprintbereiches des IR-Spektrums (wie er vergrößert in Fig. 7.8 dargestellt ist) zeigt Abweichungen von keiner bis zu wenigen Wellenzahlen.

Zusammenfassend ist an dieser Stelle festzustellen, dass die angewandten quantenchemischen Methoden zur Gewinnung von Geometrie-, Kraft- und Schwingungsparametern für die vorliegenden *molekularen* Systeme als durchaus geeignet angesehen werden müssen. Das B3-LYP Funktional ist der lokalen Behandlung von Molekülen überlegen, was

sich weniger in den Geometrien als in den Zweitordnungseigenschaften bemerkbar macht. Konsequenterweise wurden bei der Anpassung an theoretische Eigenfrequenzen dann B3-LYP-Daten verwendet. Festkörperdaten wurden (mit einer Ausnahme) nicht theoretisch oder lediglich von anderen Autoren bestimmt, weshalb auch nur dort, wo es relevant ist (Abschnitt 7.1.2.2), entsprechende methodische Bemerkungen gemacht werden.

7.1.2.2 Das quantenchemische Trainingsset: Moleküle und Kristalle

Wie bereits angerissen, setzen sich die jeweiligen *Trainingssets* für die verschiedenen Potenziale aus theoretischen und experimentellen Daten zusammen. *Molekulare* Verbindungen, deren theoretisch ermittelte Geometrien (und ggf. Energien) als Eingabeparameter dienten, sind in der Übersicht 7.9 skizziert. Es handelt sich dabei um binäre (H unberücksichtigt)

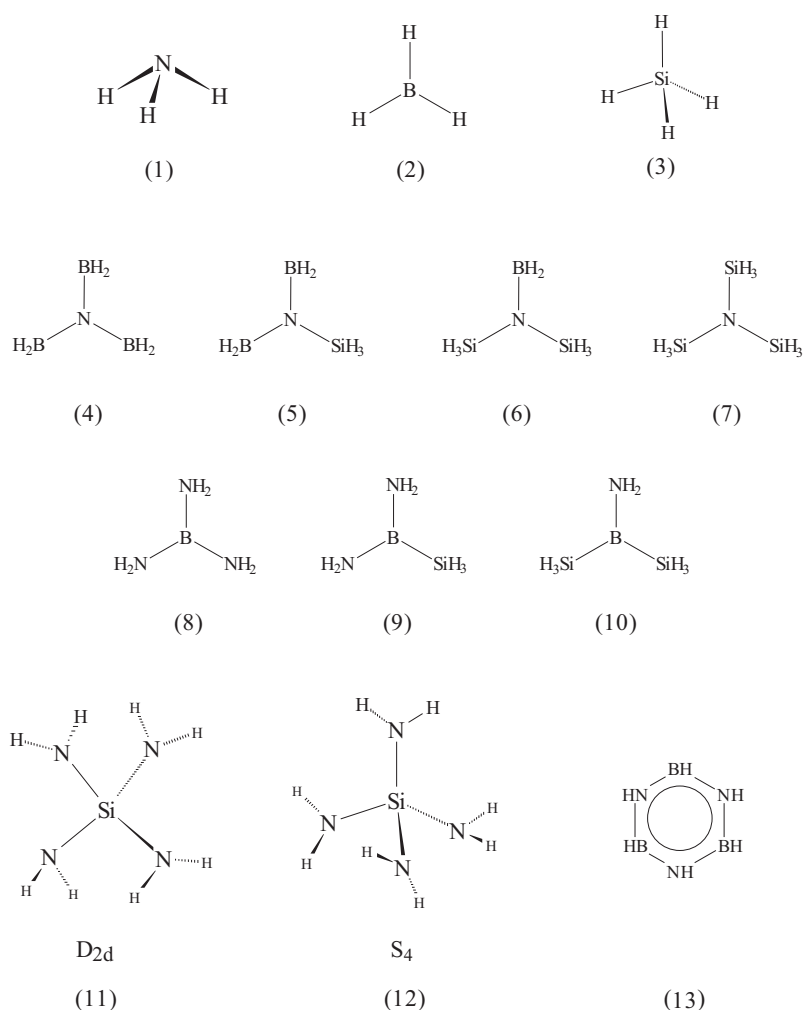


Abbildung 7.9: Molekulare Verbindungen, deren Geometrien/Energien und Eigenfrequenzen als Eingabedaten zur Anpassung von Potenzialen genutzt wurden.

und ternäre Verbindungen: Ammoniak, (Mono-)Boran, Silan, Triborylamin, Trisilylamin, Boryldisilylamin, Diborylsilylamin, Triaminoboran, Tetraminosilan und Borazin. Alle Verbindungen wurden mit Dichtefunktionalalgorithmen (B3-LYP) und i.d.R. NR-Schritten

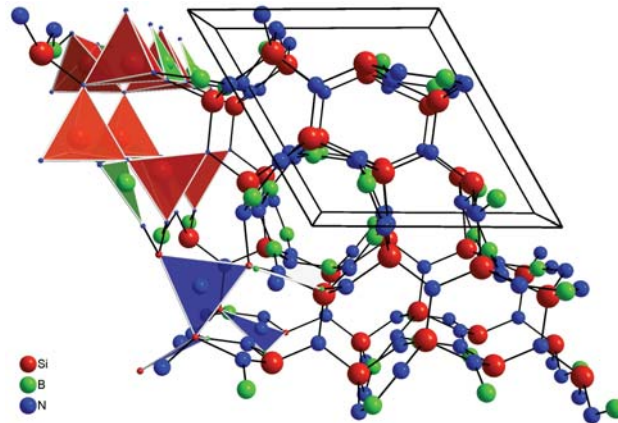


Abbildung 7.10: Borosilazane: Der stabilste, von Kroll und Hoffmann [1998] vorgeschlagene Polymorph ($\beta 2$) der Stöchiometrie $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. Seine „Anamnese“ ist deutlich an der Ähnlichkeit zum $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (vgl. Abb. 7.2, S. 115) zu erkennen.

geometrieoptimiert; bei Vorliegen positiver Definitheit der Hesse-Matrix (keine negativen Eigenwerte) wurden nachfolgend Schwingungsfrequenzen berechnet, die ebenfalls als Eingabedaten verwendet wurden. Nicht bei jedem noch vorzustellenden Potenzial wurden alle Daten verwendet, Details folgen weiter unten.

Im Laufe der Arbeiten zur Anpassung wurden von Kroll und Hoffmann [1998] einige hypothetische kristalline Strukturen der Zusammensetzung $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ bekannt gemacht. Die Vorschläge basieren auf einer Konstruktion ausgehend von Si_3N_4 und anschließender Optimierung mit Car-Parrinello-Berechnungen. Gitterenergie und elastische Konstanten des stabilsten Polymorphs ($\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ in der Nomenklatur der Autoren) konnten somit in die Anpassungen einfließen. Die Struktur von $\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ist in Abb. 7.10 gezeigt.

Neben diesen Verbindungen und ggf. den entsprechenden Kohäsionsenergien wurde lediglich ein weiteres, theoretisch bestimmtes Datum, die c_{33} elastische Konstante des hexagonalen Bornitrids, zur Anpassung eingesetzt. Dies erschien aus mehreren Gründen angesagt: Erstens sind die entsprechenden Veröffentlichungen experimenteller Arbeiten relativ frühen Datums [Green u. a., 1976; Ramani u. a., 1978]. Darüber hinaus repräsentiert zweitens die erste Arbeit einen *theoretischen Fit an experimentelle Ergebnisse* von Lynch und Drickamer [1966] und liefert letztlich drittens einen leicht unterschiedlichen Wert (32.4 GPa) als Ramanis Experiment (31.2 GPa). Der entsprechende Wert von 30.3 GPa, der im Rahmen dieser Arbeiten erhalten wurde, resultierte durch periodische Dichtefunktionalrechnungen unter Variation des Interschichtabstandes der hex. BN Einheitszelle orthogonal zur c -Achse des Kristalls. Dazu wurden ebene Wellen als Basisfunktionen eingesetzt, deren *cutoff* der kinetischen Energie bei 1000 eV lag. Core-Elektronen und Kerne wurden durch nicht lokale, Norm erhaltende Pseudopotenziale beschrieben, und sieben \mathbf{k} -Punkte (mit einem Gitterabstand von 0.08 Å) im asymmetrischen Teil der Brillouin-Zone dienten als Stützpunkte zur groben Bestimmung der Phononenzustandsdichte in diesen Rechnungen. Alle diese Ergebnisse und die Minimumsstruktur wurden mit CASTEP Modulen [MSI Inc., 1997; Payne u. a., 1992] unter Verwendung von *generalised gradient approximation*, GGA-Funktionalen [Perdew und Wang, 1992; Parr und Yang, 1994], erhalten.

7.2 Ein elektrostatisches Modell: \mathcal{Q}

7.2.1 Datengrundlage, Anpassung

Dieses Potenzial unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von den anderen Potenzialen. Insbesondere ist es jünger, d.h. neuere Daten konnten herangezogen werden. So ergab sich im Laufe der Arbeiten glücklicherweise z.B. die Verfügbarkeit von β - Si_3N_4 -Einkristallen genügender Größe, so dass die elastischen Konstanten experimentell vermessen werden konnten [Vogelgesang u. a., 2000]. Diese Informationen konnten mit in die Anpassung dieses Potenzials eingehen und waren von größtem Nutzen. (Die soeben zitierte Arbeit ist offenbar bisher die erste Arbeit, bei der zur Bestimmung der elastischen Konstanten tatsächlich mit Einkristallen gearbeitet wurde.)³ Im Gegensatz zu einem publizierten, nicht zugeordneten IR-Schwingungsspektrum des β - Si_3N_4 [Wada u. a., 1981], das neben den Zuordnungen auch bei Banden, Schultern etc. Einiges an Interpretationsspielraum lässt, sind die Zuordnungen der elastischen Konstanten nach Festlegen der Gitterorientierung eindeutig. Die nach dem Fit erhaltene, höchste Schwingungsfrequenz des β - Si_3N_4 liegt demnach auch bei rund 100 Wellenzahlen über dem berichteten Wert. Diese Verschiebung findet auch Unterstützung durch die Ergebnisse von Nakano u. a. [1995] am α - Si_3N_4 : Die dort vermessene und mit guter Übereinstimmung modellierte Phononenzustandsdichte (V-DOS) des α - Si_3N_4 endet im Hochfrequenten bei ca. 1400 cm^{-1} — um rund 200 Wellenzahlen über dem Wert, der resultiert, wenn ohne die elastischen Konstanten des β - Si_3N_4 gefittet wird. Schließlich ist zum β - Si_3N_4 zu sagen, dass Kroll [2001] Schwingungseigenwerte berechnet hat, die über Diagonalisierung der dynamischen Matrix (die ihrerseits mit LDA-Dichtefunktional-Wellenfunktionen bestimmt worden war) zugänglich ist. Die Informationen lagen *nach* Anpassung der Parameter vor, so dass sie nicht zum Trainingsset herangezogen wurden. Nach seinen Angaben ist die Qualität dieser Werte im Falle des kubischen Si_3N_4 in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Neben den Daten zum β - Si_3N_4 wurde darüber hinaus die α -Struktur von Yang u. a. [1995] verwendet. (Die Struktur für β - Si_3N_4 aus dieser Publikation weist die Raumgruppe $P63/m$ auf.) Alles in Allem dienten als Eingabedaten:

- hexagonales BN: Struktur [Pease, 1952], Kohäsionsenergie (Bereich zwischen -25 eV [Albe u. a., 1997] und -32.6 eV [Kroll, 2000a]), elastische Konstanten c_{33} (Ramani u. a. [1978] und *ab initio*, diese Arbeit), Eigenfrequenzen (exp.: [Nemanich u. a., 1981]) — und (z.T., s.u.) Punkte der Phononendispersion und LO/TO-Aufspaltung (*ab initio*: [Kern u. a., 1999])
- kubisches BN: Struktur [Solozenko u. a., 1990], Kohäsionsenergie [Albe u. a., 1997], elastische Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} [Grimsditch und Zouboulis, 1994], Eigenfrequenzen/Punkte der Phononendispersion und LO/TO-Aufspaltung (*ab initio*, s.o.)
- α - Si_3N_4 : Struktur [Yang u. a., 1995] höchste Eigenfrequenz (exp., Wada u. a. [1981]), Bulkmodul [Kruger u. a., 1997]

³Sowohl bei Tanaka u. a. [2000] — der den Einkristall sogar im Titel führt — als auch bei Hay u. a. [1998] wurde nicht mit Einkristallen, sondern mit „einkristallinen“ Pulvern bzw. Whiskern gearbeitet und auf Einkristalleigenschaften zurückgerechnet. Die Daten weichen untereinander zum Teil erheblich voneinander ab.

- β -Si₃N₄: Struktur [Yang u. a., 1995] Kohäsionsenergie (*ab initio*, Liu und Cohen [1990]; Kroll [2000a]), Bulkmodul und elastische Konstanten c_{11} , c_{33} , c_{13} , c_{44} , c_{66} [Vogelgesang u. a., 2000] (auch abhängige, im Sinne von: redundante Werte wurden mitgefittet, um die Anpassung zu stabilisieren), Translationseigenwerte (Null), höchste Eigenfrequenz (exp., Wada u. a. [1981])
- kubisches Si₃N₄: Struktur [Jiang u. a., 2000], Translationseigenwerte (Null), niedrigste und höchste Schwingungsfrequenzen [Kroll, 2000a], elastische Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44}
- β 2-Si₃B₃N₇: Struktur [Kroll und Hoffmann, 1998], Kohäsionsenergie, Translationseigenwerte (Null), Bulkmodul und elastische Konstanten (alle) [Kroll, 2000a]

Insbesondere beim hexagonalen Bornitrid zeigte sich immer wieder, dass man mit fast beliebigen Linearkombinationen von Stillinger-Weber-(SW3-)Termen für $\angle\text{N-B-N}$ und $\angle\text{B-N-B}$ zu ebenbürtigen Parametersätzen gelangt. Offensichtlich ist dies unphysikalisch. Ein möglicher Ausweg aus dieser Situation liegt zum einen in der Parameterisierung an *ab initio*-Daten von Molekülen, die eine entsprechende Stöchiometrie aufweisen: Eine Parameterisierung von SW3($\angle\text{N-B-N}$) mit zentralem Bor an B(NH₂)₃ und entsprechend SW3($\angle\text{B-N-B}$) an N(BH₂)₃ sollte diese Ambiguität beheben helfen. In der Tat wurde bei den noch zu schildernden, ladungsfreien Potenzialen gerade so vorgegangen. Auch die Leistungsfähigkeit ist in den entsprechenden Absätzen (7.3, S. 145 bzw. 7.5, S. 162) dokumentiert.

Eine andere Möglichkeit wird mit der anschaulichen Überlegung plausibel, dass z.B. eine (Normal-)Schwingung (bzw. ein Phonon) um ein Aufatom N, bei der sich die N-B-Bindungen um das Aufatom bewegen, eine andere Dispersion liefern sollte als der reziproke Fall (N und B vertauscht). Für einen Ausschnitt aus einem (imaginär) unendlich ausgedehnten Festkörper also beispielsweise zwei solche Situationen:



Abbildung 7.11: Anpassung: Zur Aufhebung der Ambiguität der Wirkung der Dreikörperterme im Falle des hexagonalen Bornitrids.

In der Tat ließ sich durch Anpassen an verschiedene Punkte der Phononendispersion von hexagonalem und kubischem Bornitrid ein vernünftiges Potenzial anpassen. Um den Rechenaufwand in Maßen zu halten, wurde nach hinreichender Konvergenz auf diese Möglichkeit verzichtet und ohne die Dispersionsdaten weiter iteriert.

7.2.2 Analytische Formate, Besonderheiten

Um einen Kollaps von Atomen zu verhindern, wurde bei diesem Potenzial die Ladungsdämpfung bei kurzen r eingeführt, wie sie im theoretischen Teil (3.2.2.2, S. 37) erläutert wurde. Die analytischen Formate zum Potenzial \mathcal{Q} sind in der Tabelle 7.6 aufgetragen.

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Tabelle 7.6: Analytische Ausdrücke zu Potenzialen \mathcal{Q} . Zu den Dreikörpertermen vom Typ SW3 existiert ein zusätzlicher Abschneidewert, der in den Tabellen mit $r_{\max, XY}$ angegeben ist.

Name	Analytischer Ausdruck	Parameter	Einheiten
<i>Zweikörperterme</i>			
Buckingham	$E = A \cdot \exp(-r/\rho)$	A, ρ	eV, Å
Damped Dispersion	$E = -C_6/r^6 \cdot \left(1 - e^{-b_6 r} \cdot \sum_{k=0}^6 \frac{(b_6 r)^k}{k!}\right)$	C_6, b_6	eV·Å ⁶ , Å ⁻¹
Zweikörpertaper (CutP)	$P_5 = (x_o - x_i)^{-5} \cdot \{-6 \cdot r^5 + 15(x_i + x_o) \cdot r^4 - 10(x_i^2 + 4x_i x_o + x_o^2) \cdot r^3 + 30(x_i^2 x_o + x_i x_o^2) \cdot r^2 - 30x_i^2 x_o^2 \cdot r + 10x_i^2 x_o^3 + x_o^5 - 5x_i x_o^4\}$	x_i, x_o	Å, Å
Coulombdämpfung (QTaper)	$E = (q_i q_j / r) \cdot f(r) + C \cdot [1 - f(r)]$ mit $f(r) = \frac{6r^5}{r_0^5} - \frac{15r^4}{r_0^4} + \frac{10r^3}{r_0^3}$	C, r_0	eV, Å
<i>Dreikörperterme</i>			
Stillinger-Weber ^a (SW3)	$E = A \cdot \exp\left(\frac{\rho}{r_{12} - r_{\max 12}} + \frac{\rho}{r_{13} - r_{\max 13}}\right) \cdot (\cos \theta - \cos \theta_0)^2$	$A, \rho, r_{\max 12}, r_{\max 13}, \theta_0$	eV·rad ⁻² , Å, Å, Å, deg

^aHier existiert ein weiterer *Cutoff* $r_{\max 23}$ für Abstände der (ungebundenen) Atome 2 und 3. Dieser wurde so eingestellt, dass $r_{\max 23} = r_{\max 12} + r_{\max 13}$. In die Energieausdrücke hält dieser nicht Einzug. Für alle Dreikörperterme vom Typ A-X-A gilt weiterhin $r_{\max 12} = r_{\max 13}$.

Bei diesem Potenzial tragen Siliciumatome 1.007 Elementarladungen, woraus sich die Ladungen für Bor und Stickstoff mit 0.8025 bzw. -0.8025 ergeben. Die Parameter zu den analytischen Ausdrücken von oben finden sich in Tabelle 7.7 wieder.

7.2. EIN ELEKTROSTATISCHES MODELL: \mathcal{Q}

Tabelle 7.7: Parameterset zum Potenzial \mathcal{Q} . Dreikörperterme verstehen sich mit dem zweiten Atom als Atom, an dem ein Winkel gemessen wird.

Wechselwirkungspartner	Potenzialtyp	Parameter	Wert
<i>Zweikörperterme</i>			
N–B	Buckingham	A	294.51
		ρ	0.277314
	QTaper	r_0	2.35
N–Si	Buckingham	C	−16.692
		A	1720.457
	QTaper	ρ	0.258404
		r_0	2.6
B—B	Buckingham	C	−20.936
		A	74.33
		ρ	0.507536
Si—Si	Buckingham	A	20.89
		ρ	0.712728
Si—B	Buckingham	A	1.134
		ρ	1.684486
N–N	Buckingham	A	112.87
		ρ	0.318973
	Damped Dispersion	C_6	208.98
		$b6$	2.88792
Zweikörperdämpfung (CutP)			
		x_i	6.0
		x_o	8.0
<i>Dreikörperterme</i>			
B–N–B	Stillinger Weber	A	9.40
		ρ	1.0
		$r_{\max\ 12/13}$	2.4
		θ_0	120.0
N–B–N	Stillinger Weber	A	35.2
		ρ	1.0
		$r_{\max\ 12/13}$	2.4
		θ_0	120.0
Si–N–Si	Stillinger Weber	A	6.04
		ρ	1.0
		$r_{\max\ 12/13}$	3.0
		θ_0	120.0
N–Si–N	Stillinger Weber	A	13.04
		ρ	1.0
		$r_{\max\ 12/13}$	3.0
		θ_0	109.47
B–N–Si	Stillinger Weber	A	9.40
		ρ	1.0
		$r_{\max\ \text{NB}}$	2.4
		$r_{\max\ \text{NSi}}$	3.0
		θ_0	120.0

Zu den Termen: Den größten Anteil an der (hier: enthalpischen) Gesamtenergie eines Systems stellt die *Coulombenergie* dar. Sie wird auf der repulsiven Seite durch Buckingham-Potenziale *ohne* den sonst üblichen attraktiven $1/r^6$ -Teil „ausbalanciert“, um negative

Singularitäten zu vermeiden. Die Korrekturen der Coulombterme umfassen alle Wechselwirkungen, d.h.: B/N, Si/N, N/N, B/B, Si/Si und B/Si. An den entsprechenden Werten für ρ ist bereits zu erkennen, dass die Buckinghamkorrekturen für die (üblicherweise nicht-bindenden) Partnerwechselwirkungen Si-{B/Si} noch bei größeren r wirksam sind. Diese Terme sind für korrekte Koordination nicht zwingend notwendig, führen jedoch zu einer erheblichen Verbesserung der elastischen Eigenschaften in Silicium(bor)nitriden. Ein Nebeneffekt ist die Korrektur der bekannten Gesamtenergiebilanz: $E(3 \text{ BN} + \text{Si}_3\text{N}_4) \overset{!}{<} E(\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7)$.

Wegen ihrer Wichtigkeit für den Aufbau eines Modells für $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ wurde Wert auf eine korrekte Beschreibung der hexagonalen Bornitridstruktur gelegt. Diese konnte nur durch eine realistische Verteilung von Kräften in der entsprechenden Inkrementierung realisiert werden: Es scheint legitim anzusetzen, dass die Schichten des Bornitrids untereinander nicht nur sehr schwach, sondern vermutlich sogar nur dispersiv/van-der-Waals gebunden sind [Grüneich und Hess, 1998]. Weiterhin ist davon auszugehen, dass Stickstoff das leichter polarisierbare Element im Vergleich zu Bor ist. Es wurde daher versucht, die Intraschichtkräfte durch die entsprechenden Coulomb-Terme und das B–N-Buckingham-Potenzial, die Interschichtkräfte hingegen durch eine N–N-Dispersionswechselwirkung ($1/r^6$) zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde das Tang und Toennies [1984]-Modell verwendet, das Singularitäten bei $r = 0$ durch Dämpfung vermeidet. Dieser Ansatz erwies sich als tragfähig, wie noch gezeigt werden wird.

Der Verlauf aller *Zweikörperterme* ist in der Abbildung 7.12 grafisch dargestellt. Die Topftiefen der attraktiven Wechselwirkungen B–N bzw. Si–N liegen zwischen -5 und -10 eV, wobei ein Si–N etwas schwächer gebunden ist. Repulsive Wechselwirkungen, bei denen das relativ große $\text{Si}^{m\oplus}$ beteiligt ist, sind bei größeren r repulsiver als Wechselwirkungen mit dem wesentlich kleineren $\text{B}^{l\oplus}$. (Man könnte den entsprechenden Verlauf beim Stickstoff mit einer gewissen „Weichheit“ in Kombination mit effektivem Volumen interpretieren: Am äußeren Rand des Potenzials ist die Wechselwirkung relativ schwach, bei abnehmendem Abstand dann aber stärker repulsiv, d.h. hier macht sich die Größe eines anionischen Stickstoffs bemerkbar.)

Dreikörperterme existieren ebenfalls für alle denkbaren Kombinationen („gebundener“ Zentren, d.h. über N–B- und N–Si-Bindungen verknüpfte Atome). Auch die Dreikörperterme sind für die korrekte Beschreibung von Koordinationspolyedern nicht zwingend nötig, verbessern aber massiv die elastischen Eigenschaften.

Das Potenzial über Partner 2–1–3 (1 ist das Zentralatom, umgekehrt zur GULP-Notation) ist gemäß der Form von Stillinger und Weber (GULP-Versionen bis zum 29. Juli 2001 arbeiten hier auf Grund falscher Übergaben an die Routine `threebody.f` fehlerhaft!). Mit zunehmender Bindungslänge 1–2 bzw. 1–3 wird es durch den Nenner im Argument des Exponentialausdrucks stark gedämpft; eine Verkürzung zieht starke Repulsion durch die Exponentialfunktion nach sich. Die Winkelabhängigkeit und ihre Periodizität kommt in den Cosinusaussdrücken zu tragen. Die Minimumswinkel θ_0 im SW3-Ausdruck wurden nicht angepasst, ebenso wenig die Dämpfung ρ . Erstere wurden bei perfekten trigonal-planaren bzw. tetraedrischen Koordination fixiert. Die r_{max} wurden iterativ und manuell in 0.1 \AA -Schritten vergrößert bzw. verkleinert und restliche Parameter nachrelaxiert. Mit den besten Sätzen wurde weiter gearbeitet.

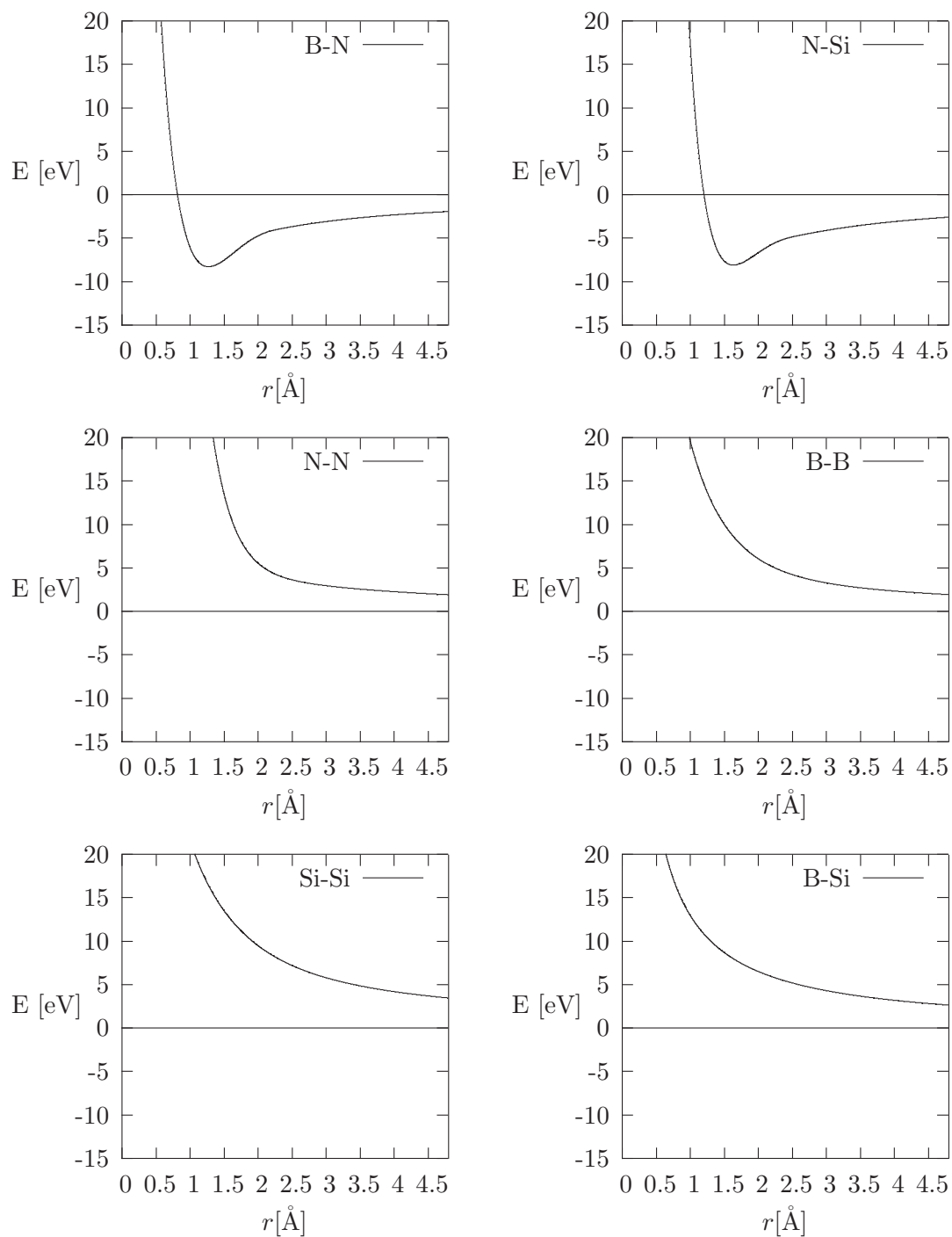


Abbildung 7.12: Potenzial \mathcal{Q} : Verlauf der Zweikörperterme

Die chemische Intuition, die zur Annahme eines „koordinationsharten“ Bors führt, findet Bestätigung im relativ großen Vorfaktor für die Dreikörperwechselwirkung N–B–N. Für diese Wechselwirkung ist das SW3-Potenzial exemplarisch in Abb. 7.13 gezeichnet. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass bzgl. der Si–N–B-Wechselwirkung eine Unsicherheit besteht: Die Kraftkonstante nimmt nicht unerheblich Einfluss auf die elastischen Eigenschaften von Siliciumbornitriden. Gerade hier ist bedauerlich, dass die experimentelle Lage kaum Hinweise gibt. Während der letzten Anpassungsiterationen wurde sie daher mit einem Faktor von Eins an den Wert für die B–N–B-Wechselwirkung (also die Wechselwirkung, die am N zentriert ist) gekoppelt.

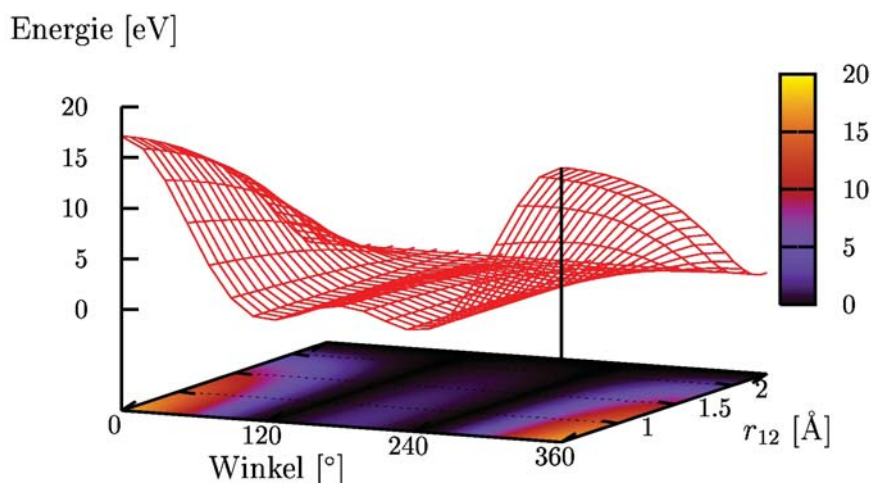


Abbildung 7.13: Verlauf des Dreikörperanteils N–B–N im Potenzial Q . Die Legende deutet an, bei welchen Koordinaten welche Energiewerte erreicht werden.

Dennoch werden die Ergebnisse für betroffene elastische Konstanten des hypothetischen β 2-Si₃B₃N₇ von Kroll & Hoffmann, an die hier angepasst wurde, hinreichend reproduziert. Aus chemischer Erfahrung und eigenen Arbeiten ist bekannt, dass mit Silicium und Bor dreifach koordinierter Stickstoff zur Planarität neigt, vorausgesetzt, es gibt keine wesentlichen anderen störenden Faktoren wie z.B. voluminöse Substituenten [Marian und Gastreich, 2000]. Aus diesem Grund sollte die Festlegung des Winkels θ_0 auf 120° auch hier gerechtfertigt sein.

7.2.3 Leistungsfähigkeit

Zur Organisation dieses Abschnittes: Zunächst soll die Reproduktion *statischer* Eigenschaften im Vordergrund stehen. Dies sind: Strukturen, Energien und elastische Eigenschaften. Anschließend werden dynamische Eigenschaften angegangen, deren Analyse sich auf Phänomenologie bzw. Auswertung von Radialverteilungsfunktionen von Molekulardynamiksimulationen beschränkt. Weiteres würde den Rahmen sprengen und ist für eine erste Validierung auch nicht notwendig. Die Resultate werden nachfolgend meist in der Reihenfolge *binäre Subsysteme* → *ternäres System* (und später auch) → *quaternäres System* (Si/B/N/H) besprochen.

7.2.3.1 Strukturen

Kristalle Alle bekannten Kristalle der Zusammensetzung Si/N, B/N, Si/B/N werden sehr genau reproduziert. Aus Gründen der Chronologie der Anpassung wurde hier für die Struktur der Siliciumnitride eine Referenz herangezogen, die sowohl α - als auch β -Si₃N₄ beleuchtet. Qualitative Abstriche gilt es, bei der einen oder anderen hypothetischen Si₃B₃N₇-Struktur von Kroll und Hoffmann [1998] zu machen, die aber mit (*ab initio*-)Bindungslängen von teilweise 1.40 (BN) und 1.68 (SiN) offensichtlich überbunden sind, bzw. *so* nur als Hochdruckmodifikation existieren sollten. Das Potenzial \mathcal{Q} weitet die Abstände auf Werte auf, die auch von radialen Verteilungsfunktionen her vertrauenswürdiger erscheinen. Um eine Übersicht zu erlangen, sind die (bei Symmetrieerhaltung 279) fraktionellen Koordinaten der Si/B/N-Polymorphe in der Grafik 7.14 vor und nach Optimierung gegenübergestellt. Der RMSD-Wert beläuft sich auf 0.011879 Å. Gibt man die Randbedingung der Symmetrieerhaltung auf, so erhält man 663 fraktionelle Koordinaten, und der RMSD-Wert nimmt nur geringfügig auf 0.01269 Å zu. Entgegen der Aussage von Bolding

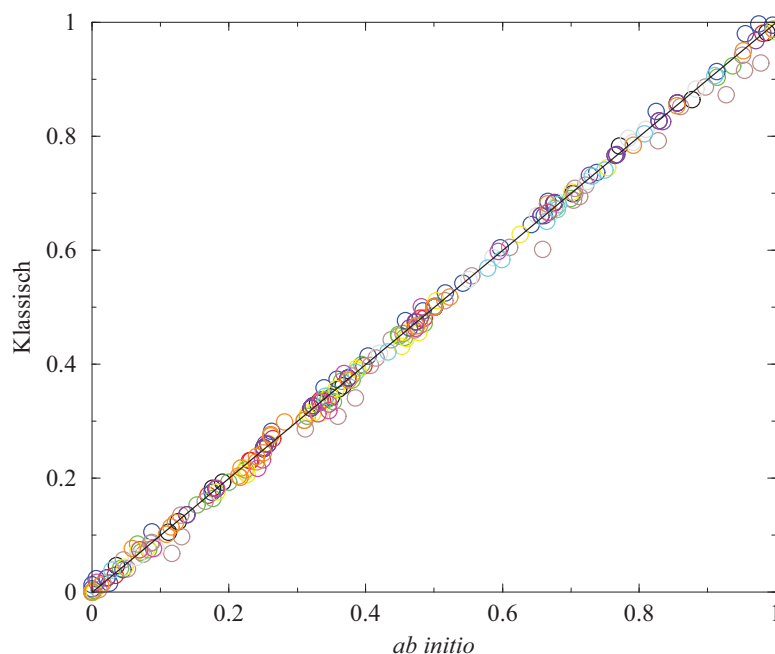


Abbildung 7.14: Fraktionelle Koordinaten aller SiBN-Polymorphe vor und nach Optimierung unter Symmetrieerhaltung mit Potenzial \mathcal{Q} im Vergleich; die Einsgerade ist eingetragen. Gleiche Farben symbolisieren denselben Kristall. Nur die Daten mit schwarzem Symbol gehören zum Trainingsset, alle anderen zum Testset.

und Andersen [1990], die ein Potenzial für Siliciumcluster angepasst hatten, und äußerten, dass SW-Terme schlecht für Unter- und Überkoordination geeignet seien, werden alle bekannten Koordinationen von Bor- und Siliciumnitriden gut beschrieben — und zwar nicht nur qualitativ, sondern auch in ihren Schwingungseigenschaften. Eine umfassende Übersicht geben die Tabellen 7.8 bis 7.10.

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Tabelle 7.8: Mit dem Potenzial \mathcal{Q} modellierte und Referenzwerte für kristalline BN-Modifikationen. Zellkonstanten a, b, c und Abstände in Å, Winkel α, β, γ und andere Winkel in Grad, Volumen der primitiven Zelle in Å³, Phononenfrequenzen ν_i an Γ in cm⁻¹, Gitterenergien E pro Formeleinheit in eV, elastische Konstanten c_{ij} und Bulkmoduln in GPa. Ein „+“ deutet Zugehörigkeit zum Trainingsset an.

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
hex. BN	+	a, b	2.508	2.504	[Pease, 1952]
	+	c	6.656	6.6516 ^b	[Pease, 1952]
	+	α, β	90.0	90.0	[Pease, 1952]
	+	γ	120.0	120.0	[Pease, 1952]
		V	36.29	36.17	
	^a	R_{NB}	1.448	1.446	
	^a	$\angle(\text{BNB})$	120.0	120.0	
	+	E	-12.85	-13.25 ^c	Mittelwert, s.u.
	+	c_{33}	31.6	30	[Ramani u. a., 1978]
	-	B_0	29.9	37	[Solozhenko u. a., 1995]
	+	ν_1	35.4	53	[Kuzuba u. a., 1978]
	-	ν_2	122	86	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_3	593	783	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_4	817	828	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_5	1418	1367	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_6	1419	1370	[Geick u. a., 1966]
rhomb. BN	-	a, b, c	3.6460	3.6456	[Ueno u. a., 1992]
	-	α, β, γ	40.239	40.235 ^d	[Ueno u. a., 1992]
		V	18.23	18.18 ^e	
	^a	R_{BN}	1.448	1.446	
	^a	$\angle(\text{NBN})$	120.0	120.0	
	-	E	-12.87	-	
	-	B_0	28.20	33.4	[Huepen u. a., 1995]
	-	ν_1	594	794	[Liu u. a., 1995]
	-	ν_2	1419	1375	[Liu u. a., 1995]
kub. BN	+	a, b, c	3.607	3.615	[Solozhenko u. a., 1990]
	+	α, β	90.0	90.0	[Solozhenko u. a., 1990]
	+	γ	120.0	120.0	[Solozhenko u. a., 1990]
		V	46.92	47.24	
	^a	R_{NB}	1.5618	1.5653	
	^a	$\angle(\text{BNB})$	120.0	120.0	
	-	E	-11.86	-12.94 ^f	[Albe u. a., 1997]
	+	c_{11}	838	820	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	+	c_{12}	181	190	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	+	c_{44}	374	480	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	-	B_0	400	400	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	+	ν_1	1048	1055	[Werninghaus u. a., 1997]

^aFraktionelle Koordinaten an Stelle von internen wurden verwendet.

^bDatum in der ICSD differiert.

^cUngefäher Mittelwert aus verschiedenen *ab initio*-Quellen in [Albe u. a., 1997], an diese wurde angepasst.

^dNicht-primitive Einheitszelle.

^ePrimitive Einheitszelle.

^fBei Albe stabilster Polymorph; Daten von Liu und Cohen [1990] stehen dem entgegen: „*The lowest-energy structure for both C and BN is a hexagonal layered structure*“. Causà und Zupan [1994] hingegen erhalten mit -13.55 eV einen etwas stabileren Kristall, wobei hier DFT-Algorithmen angewendet wurden, die vermutlich überbinden.

7.2. EIN ELEKTROSTATISCHES MODELL: \mathcal{Q}

Tabelle 7.9: Mit dem Potenzial \mathcal{Q} modellierte und Referenzwerte für kristalline Si_3N_4 -Modifikationen. Alle Einheiten etc. wie oben.

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	+	a	7.7517	7.818	[Yang u. a., 1995]
	+	c	5.6072	5.591	[Yang u. a., 1995]
	+	α, β	90.0	90.0	[Yang u. a., 1995]
	+	γ	120.0	120.0	[Yang u. a., 1995]
		V	291.78	295.95	
	–	E	–95.44	$>\beta\text{-Si}_3\text{N}_4^a$	
	b	R_{NSi}	1.724	1.715	
			1.726	1.740	
			1.736	1.746	
	b	$R_{\text{N'Si}}$	1.732	1.736	
			1.740	1.744	
			1.749	1.760	
	b	$R_{\text{N''Si}}$	1.741	1.746	
	b	$R_{\text{N'''Si}}$	1.728	1.759	
	–	B_0	244.0	228.5	[Kruger u. a., 1997]
	+	ν_{\max}	1116.4	1040 ^c	[Wada u. a., 1981]
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	+	a, b	7.609	7.595	[Yang u. a., 1995]
	+	c	2.910	2.902	[Yang u. a., 1995]
	+	α, β	90.0	90.0	[Yang u. a., 1995]
	+	γ	120.0	120.0	[Yang u. a., 1995]
		V	145.92	144.97	[Yang u. a., 1995]
	–	E	–95.86	$<\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4^a$	
	b	R_{NSi}	1.730	1.704	
			1.7354	1.728	
			1.7354	1.766	
	b	$R_{\text{N'Si}}$	1.7339	1.730	
	–	B_0	266.5	258.0	[Cartz und Jorgensen, 1981]
	+	ν_{\max}	1132.3	1047	[Wada u. a., 1981]
wil- Si_3N_4	–	a, b, c	6.4273	6.4030	[Kroll, 2001]
	–	α, β, γ	90.0	90.0	[Kroll, 2001]
	–	V	132.76	131.25	
	–	E	–95.53 ^d	–	
	–	R_{NSi}	1.7388	1.7334	
	–	B_0	294.27	–	
	–	ν_{\max}	1091	–	
kub- Si_3N_4^e	+	a, b, c	5.455	5.501	[Zerr u. a., 1999]
	+	α, β, γ	90.0	90.0	[Zerr u. a., 1999]
	–	V	115.36	117.68	[Zerr u. a., 1999]

(siehe Fortsetzung)

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Tabelle 7.9: (fortgesetzt)

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
	—	E	−34.4	—	
	—	R_{NSi}	1.7694	1.784	
	—	$R_{\text{NSi}'}$	1.8779	1.889	
	—	B_0	290.4	310 ± 5	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	ν_{max}	1045.0	—	

^aMadelung-Rechnungen von Grün: $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} \approx -0.31 \text{ eV}$; die Ref. [Ching u. a., 1998]: E_{tot} von β - Si_3N_4 liegt $\approx 1.63 \text{ eV}$ unter der von α - Si_3N_4 , siehe auch Text. Kroll [2001] gibt einen Wert von $-98 \text{ eV} \pm 1$ an.

^bEs wurde an fraktionelle Koordinaten, nicht an interne Koordinaten angepasst.

^cDie zwei höchsten (sehr schwachen) Ramanlinien wurden hier beachtet, aber kaum gewichtet — das Experiment [Kruger u. a., 1997] weist acht überzählige Signale auf, siehe Text.

^dPrimitive Einheitszelle.

^eZunächst wurde mit der Struktur aus der Originalarbeit gearbeitet. Später wurde eine Verfeinerung [Jiang u. a., 2000] entnommen, auch die Summe der Fehlerquadrate nahm mit diesen Daten ab.

Tabelle 7.10: Mit dem Potenzial \mathcal{Q} modellierte und Referenzwerte für ausgewählte kristalline $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modifikationen. Alle Einheiten etc. wie oben. Die erste Struktur wurde mit angepasst, wohingegen die untere dem Testset zugeschlagen wurde. Auch alle anderen Polymorphe werden reproduziert.

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
$\beta 2$ - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	+	a, b	7.523	7.488	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	c	5.277	5.292	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	α, β	90.0	90.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	+	γ	120.0	120.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		V	258.6	255.6	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		ρ	2.76	2.79	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	$(+)^a_b$	E	−85.54	x	
		R_{NB}	1.4473	1.432	
			1.4499	1.472	
	b	R_{NSi}	1.7466	1.725	
	b	$R_{\text{N'B}}$	1.4047	1.437	
	b	$R_{\text{N'Si}}$	1.7248	1.704	
			1.7288	1.720	
	b	$R_{\text{N''Si}}$	1.7316	1.716	
$\alpha 1$ - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	—	B_0	186.9	200.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	a, b	7.4096	7.395	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	c	5.28554	5.239	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	α, β	90.0	90.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	γ	120.0	120.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		V	251.31	248.10	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		ρ	2.83	2.88	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	E	−84.75	$x+0.2$	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	R_{NSi}	1.729	1.727	

(siehe Fortsetzung)

Tabelle 7.10: (fortgesetzt)

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
	—	R_{NB}	1.4976	1.486	
			1.4976	1.492	
	—	$R_{\text{N'Si}}$	1.7034	1.684	
			1.7034	1.689	
	—	$R_{\text{N'B}}$	1.3975	1.427	
	—	$R_{\text{N''Si}}$	1.7473	1.713	
	—	B_0	228.6	240.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]

^aGrober Richtwert; Kroll gibt -96 eV an, was mit den verwendeten Energien für BN/Si₃N₄ zu unzutreffender Bilanz führt. Dieser Wert wurde daher als „weicher“ Parameter betrachtet.

^bEs wurde an fraktionale Koordinaten, nicht an interne Koordinaten angepasst.

Cluster Im Wesentlichen wurde ein 949-atomiger Cluster, der auf Arbeiten von S. Wefing beruht und mit seiner Suite TUMBLEWEED generiert wurde, als Test eingesetzt [Wefing, 1999a,b]. Zur Genese des Clusters: Unter Randbedingungen, die sich insbesondere auf die korrekte Konnektivität beziehen, wird ein kugelförmiger Atomverbund erzeugt; per Design liegen die Bindungslängen dabei in vorgegebenen (aber relativ weit gefassten) Grenzen. Eine „korrekte“ Anzahl von Nachbarn eines Aufatoms wurde dort nicht erreicht, dem standen sowohl unrealistisch verteilte Bindungslängen und -winkel als auch insbesondere unzutreffende Diederwinkel am Bor entgegen (fehlende Planarität).⁴ Wird der so erhaltene Cluster von 979 Atomen einer statischen oder dynamischen (MD) Optimierung unterzogen, so bilden sich Poren, und der Cluster „franst aus“. Offenbar ist dies auf die gut 30-fach positive Ladung im Verhältnis zur Stöchiometrie Si₃B₃N₇ zurückzuführen.⁵ Es wurde daher eine MD bei 10K und wenigen Schritten vorgenommen und anschließend so lange die vom Zentrum des Clusters entferntesten Si und B entfernt, bis stöchiometrische Verhältnisse gewährleistet waren. Bis auf das Entfernen der randständigen Atome wurde dann mit dem Anfangszustand gearbeitet. Der so erhaltene Cluster zählt, wie oben gesagt, 949 Atome. Das Potenzial \mathcal{Q} behebt die geometrischen Defekte des *molecular mechanics*-Aufbaus (Bindungslängen und -winkel) bei einer Optimierung mit 20 Zyklen *conjugate gradients* und nachfolgend wenigen Zyklen mit dem RFO-Optimierer. Die Koordination des Clusters ist danach annähernd perfekt, und auch die RDF ist (dort bereits nach einer MD) in guter Übereinstimmung mit dem kurzreichweitigen Teil des Experiments (\mathcal{Q} -Linie in Abb. 7.29, S. 172. Den dortigen Resultaten ging eine MD voran, mehr dazu in Kürze). *Dangling bonds* am äußeren Rand des Clusters werden zum Teil zu Vierringen (re-)kombiniert (Abb. 7.15).

Im Inneren des Clusters treten ebenfalls Veränderungen auf, doch sind diese weit weniger ausgeprägt. (Hätten sich die Atome gar nicht „bewegt“, wären sie in blauer Farbe dargestellt.) Im „Bulk“ treten Randeffekte (insbesondere Rekombinationen von *dangling bonds*) zunehmend in den Hintergrund: Je mehr man ins Innere des Clusters vordringt, desto weniger Rekombinationen, d.h. Atombewegungen waren nötig, d.h. desto grün-blauer ist der Kernbereich des Clusters dargestellt. Die Gesamtenergie fällt während der Optimie-

⁴Natürlich standen Wefing diese Fakten klar vor Augen: Es existierte zum damaligen Zeitpunkt keine Energiefunktion, die dies hätte beheben können, und der Cluster wurde, gerade *um als Testfall dienen zu können*, nicht in irgendeiner anderen Form voroptimiert.

⁵Die Stöchiometrie des Clusters ist S₂₃₁B₂₃₇N₅₁₁. Damit und mit den Ladungen des effektiven Potenzials ergibt sich der Wert von ca. 30.

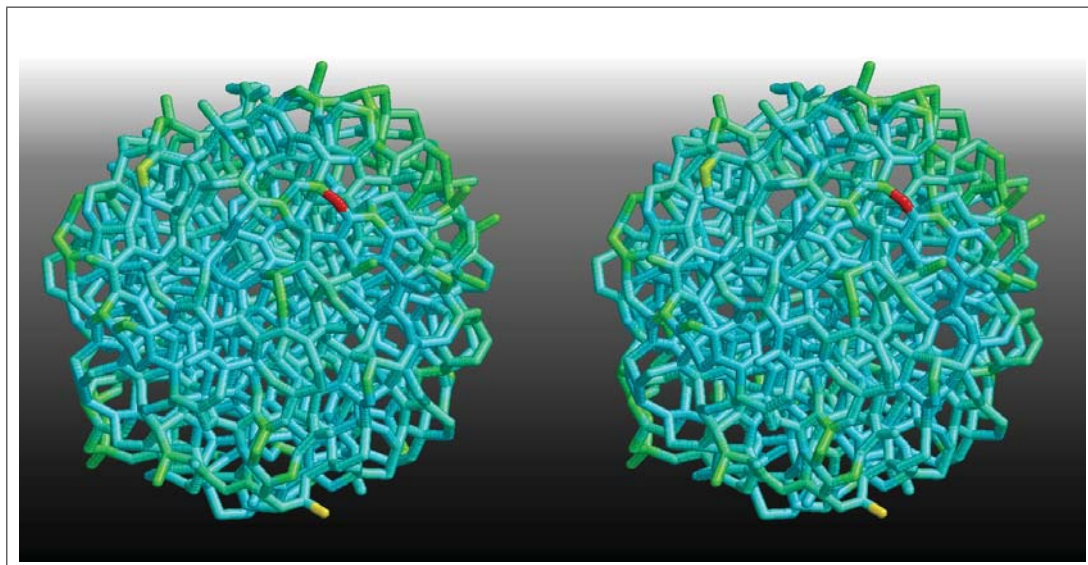


Abbildung 7.15: Optimierung eines 949-atomigen Si/B/N-Clusters, dessen ursprüngliche Konnektivität von Stephan Wefing mit seinem TUMBLEWEED-Programm erstellt wurde [Wefing, 1999a,b] (Stereoprojektion mit Farbkodierung): Von blaugrün nach rot sind die Atome danach codiert, wie weit sie sich vom Anfangszustand entfernt haben, Einzelheiten siehe Text.

rung um ca. 600 eV von rund -4900 auf -5690 eV, was zeigt, wie „heiss“ der Cluster unmittelbar nach der Konstruktion ist. Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, dass im Bild translatorische und rotatorische Beiträge vermittels einer Routine von Hoffmann [1998] aus der Grafik entfernt wurden, so dass die Farben tatsächlich lediglich die bereinigten Gesamtwege (RMSD) der Atome kodieren.⁶ Die Ergebnisse einer solchen, recht komplexen statischen Minimierung dokumentieren die Robustheit bzgl. der hier benötigten Funktionalitäten des Potenzials.

7.2.3.2 Energien

Was das Potenzial \mathcal{Q} von den allermeisten anderen ladungsorientierten Parametersätzen — auch für andere Substanzen — unterscheidet, ist, dass Kohäsionsenergien angepasst wurden. Insbesondere wenn Formalladungen bemüht werden, werden solche Energien in aller Regel in astronomischer Höhe berechnet. Doch auch wenn die Ladungen weit kleiner angesetzt werden, sind die Fehler enorm: So resultieren z.B. mit dem β - Si_3N_4 -Satz der Parameter von Ching u. a. [1998] ($q_{\text{N}} = -1.8750 e_0$, $q_{\text{Si}} = +2.5 e_0$) für das α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 Kohäsionsenergien von rund -212 eV pro Formeleinheit. Die *ab initio*-Werte schwanken zwischen -74.31 [Liu und Cohen, 1990] und -98.0 eV [Kroll, 2000a]. Es ist anzumerken, dass Strukturen oft hervorragend reproduziert werden. Dies trifft insbesondere auch auf das (dort nicht trainierte) kubische Si_3N_4 zu. Niedrigere Ladungen erfordern auf der anderen Seite ein feineres Abstimmen und daher u.U. zusätzliche Terme. Als Konsequenz aus dem Einbeziehen der Kohäsionsenergien lassen sich z.B. formale Energiebilanzen aufstellen, wie es weiter unten geschieht. In diesem Zusammenhang ist weiter zu sagen, dass man bei der Modellierung von Festkörpern die Kation-Kation-Wechselwirkungen oft-

⁶Die Rotationsanteile werden dabei nach den Referenzen [Kabsch, 1976] bzw. [Kabsch, 1978] behandelt.

mals (unkorrigiert) der Beschreibung durch die Coulombwechselwirkung überlässt (vgl. Seite 44). Es hat sich gezeigt, dass dies für strukturelle Gegebenheiten auch meist zulässig ist. Da mit dem hier vorliegenden Potenzialsatz aber *prinzipiell* ein Phasenübergang von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ zu BN und Si_3N_4 beschreibbar sein sollte, wurde auf vernünftige Energiebalancen Wert gelegt. So mag es auf den ersten Blick erstaunen, Wechselwirkungen vom Typ B–Si bzw. Si–Si zu finden, doch sind es gerade diese Terme, die Letzteres bewerkstelligen. Es ist bekannt, dass die Si/B/N-Keramiken zu BN und Siliciumnitriden kristallisieren, setzt man sie für wenige Tage Temperaturen um 1700 Grad aus. Die korrekte Bilanz wird nur von diesem Potenzial geliefert. Alle anderen Parametersätze in dieser Arbeit werden allein auf thermodynamischer Seite diesen Zerfall nicht ohne weiteres beschreiben können: Optimiert man also den stabilsten der vorgeschlagenen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Polymorphe und vergleicht mit den entsprechenden Formeleinheiten für hexagonales BN und α - bzw. β - Si_3N_4 , so ergibt sich das folgende Bild:

Tabelle 7.11: Kohäsionsenergien und -bilanzen [eV] im Vergleich mit Resultaten des Potenzials \mathcal{Q} : $\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und $3 \times \text{BN} + (\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bzw. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$. EZ: Einheitszelle, FE: Formeleinheit.

Material	Energie/EZ	Energie/FE	Referenzwert	Literatur
Hex. BN	−25.73286	−12.86643	−13.25 bis −16.3	[Albe u. a., 1997] ^a
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	−191.6061	−47.90153	−48.98, 48.94	[Kroll, 2000a] ^b
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	−96.22424	−48.11212	−49.00	[Kroll, 2000a]
			−37.15	[Liu und Cohen, 1990]
$\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	−171.0879	−85.54394	−96.00	[Kroll, 2000a]
$3 \times \text{BN} + \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	—	−86.50080	−96.86	[Kroll, 2000a]
$3 \times \text{BN} + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	—	−86.71141	−97.90	[Kroll, 2000a]
$\Delta E_{\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7}$ ^c		+1.17	+1.9	

^aReferenz verweist auf verschiedene Werte der Literatur.

^bUnterschiede durch verschiedene Programmpakete/Behandlung

^cMit $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Da Gesamtenergien bei Dichtefunktionalbehandlungen in aller Regel überschätzt werden, erscheinen die höheren Werte der klassischen Behandlung nicht unvernünftig. Wesentlich ist an dieser Stelle, dass — konsistent mit der Beobachtung und den *ab initio*-Rechnungen von Kroll — das $\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ vom thermodynamischen Standpunkt her in die kristallinen Subsysteme zerfallen muss.

Das Bild könnte sich hinsichtlich zweier Punkte ändern. Zum einen durch die Hinzunahme der Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE), zum anderen durch Betrachtung der Freien Energie an Stelle der Enthalpie. Die Ergebnisse ändern sich zwar numerisch, nicht aber prinzipiell, und der Abstand der Summe der binären Phasen zur ternären Phase liegt in realistischen Bereichen. Die Hinzunahme der Nullpunktschwingungsenergie führt zu den Daten der Tabelle 7.12.

Phase(n)	Energie/FE	$\Delta E_{\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7}$
E($\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$)	−83.71567	0.00
$3 \times \text{BN} + \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	−84.92862	−1.21
$3 \times \text{BN} + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	−85.17295	−1.46

Tabelle 7.12: Energiebilanzen von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und Si_3N_4 -Kristallen: Vergleich unter Einrechnen der Nullpunktschwingungsenergien

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Eine Optimierung auf Grundlage der *freien Energie* bedarf zu Vergleichszwecken verschiedener Temperaturen; der \mathbf{k} -Raum wurde bei den Rechnungen mit jeweils 125 Werten pro Elementarzelle abgerastert, was sich als hinreichend für diese Zwecke erwies. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.13 dargelegt. Mit zunehmender Temperatur werden zwar die

Temperatur [K]	Freie Energiebilanz/FE [eV]	Bemerkungen
297	-1.25	
497	-1.24	
600	-1.31	geringfügige Schwankungen der Anzahl der Symmetrieelemente bzw. nicht entarteten Schwingungsmoden während der Optimierung, Fehler dadurch im 0.01 eV Bereich
1200	≈ -0.7	ZSISA-Näherung, (s. S. 62), Schichten im hex. BN „driften“ bereits auseinander, Bilanz ist daher verfälscht und formal eher zu Gunsten der binären Phasen

Tabelle 7.13: Freie Energiebilanzen $\Delta E = E\{\beta\times\text{BN} + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4\} - E(\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7)$ pro Formeleinheit. Die Summe der Energie der binären Phasen zeigt stets ihre Stabilität gegenüber der ternären Phase an. Mit zunehmender Temperatur wird die Näherung schlechter (vgl. Kap. 3.6, S. 60).

Näherungen schlechter, die zur Berechnung der freien Energie dienen (vgl. Abschnitt 3.6, S. 60), aber der energetische Abstand ist bei den tieferen Temperaturen dennoch deutlich. Mit diesen Daten und der Reproduktion der Energien der binären Vertreter wurde hinreichend dokumentiert, dass eine Stärke des Potenzials \mathcal{Q} in der Reproduktion plausibler und experimentell gefundener Energiebilanzen liegt.

Abgesehen von Gesamtenergiebilanzen wird auch die Reihenfolge der relativen Energien von *nicht trainierten* $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristallen recht zuverlässig berechnet. Um dies zu demonstrieren, diene die Tabelle 7.14. Unter Berücksichtigung, dass der gesamte Energiebereich, um den es hier geht, gute 3 eV umfasst, wird die *ab initio*-Reihenfolge im Wesentlichen beibehalten. Man sei sich bewusst, dass der Evaluation eine Optimierung vorangeht; Letztere „nivelliert“ die Energiedifferenzen, die ohne Optimierung einen Bereich bis 5.8 eV umfasste, dadurch, dass Bindungslängen, die subjektiv zu kurz erscheinen (z.B. Si–N mit 1.68 Å bei Vierfachkoordination am Si) auf Bereiche um 1.72 Å geweitet werden. Die Daten können als grobe Richtwerte gesehen werden, mit welcher Genauigkeit hier gerechnet werden kann: Die Größenordnung liegt bei 0.1 eV/Atom.

7.2.3.3 Elastische, statische Eigenschaften

Die elastischen Eigenschaften der binären Vertreter werden gut bis sehr gut reproduziert. Recht anschaulich wird dies am Beispiel der Phononendispersion des hexagonalen BN demonstriert, wie sie in Abbildung 7.16 dargestellt ist. Als Weg durch die Brillouin-Zone wurde der Weg über M und K gewählt, wie er z.B. auch von Kern u. a. [1999] beschrieben ist. Selbstverständlich kann die Genauigkeit, mit der die *ab initio*-Daten das Experiment am Γ -Punkt reproduzieren, mit einem klassischen Potenzial nicht erreicht werden. Die

Kristall	DFT		Potenzial \mathcal{Q}	
	ΔE	Rang	ΔE	Rang
$\beta 2$	0.00	1	0.00	1
$\alpha 1$	0.19	2	0.79	2
$\alpha 4$	0.40	3	0.83	3
$\beta 1$	0.96	4	1.52	6
$\alpha 3$	1.14	5	0.84	4
sj	1.28	6	3.02	11
$cub1$	2.10	7	1.38	5
$crb1$	2.66	8	2.23	8
$\gamma 1$	2.68	9	2.05	7
$\alpha 2$	3.00	10	2.39	10
dzb	3.76	11	2.35	9

Tabelle 7.14: Potenzial \mathcal{Q} : Klassisch und quantenmechanisch bestimmte relative potenzielle Energien hypothetischer $Si_3B_3N_7$ -Kristalle pro Formeleinheit in eV. Die Nomenklatur der Kristalle geht mit der von Kroll und Hoffmann [1998] konform.

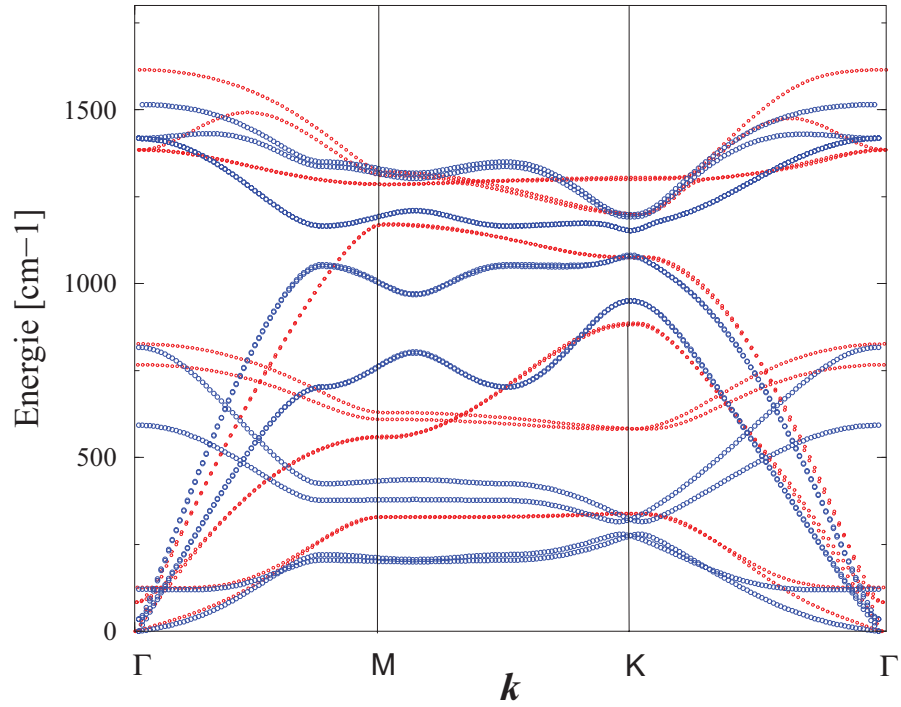


Abbildung 7.16: Phononendispersion ab initio (Kern/Kresse, DFT, rot) und mit Potenzial \mathcal{Q} modelliert (blau)

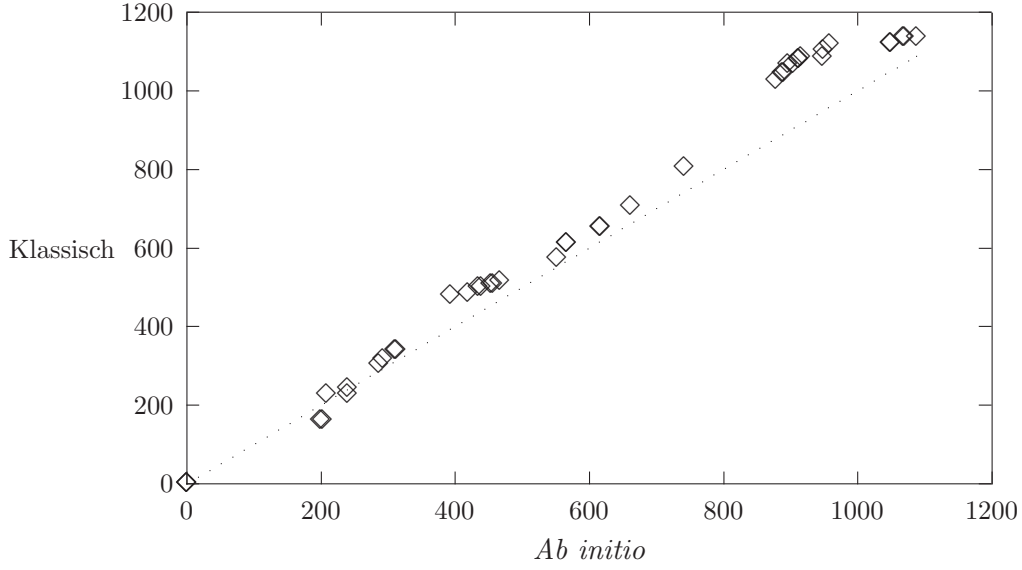


Abbildung 7.17: β - Si_3N_4 : Eigenwerte der dynamischen Matrices (bei Behandlung mit Potenzial \mathcal{Q} bzw. quantenmechanisch) umgerechnet auf Schwingungseigenwerte in Wellenzahlen (Einsgerade gepunktet)

Trends aber sind mit einer Ausnahme gut wiedergegeben: Der Abstand der Niveaux um gut 750 Wellenzahlen, wie sie die *ab initio*-Arbeit liefert, wird stark überschätzt. Dies ist allerdings nur auf Kosten des LO/TO-Splittings zu reduzieren, das seinerseits mit der Größe der effektiven Born-Ladungen zusammenhängt. Der Kompromiss wurde schwach zu Gunsten des LO/TO-Splittings entschieden, was nach sich zieht, dass die *out-of-plane* Schwingungsfrequenzen *innerhalb* einer Schicht (*buckling modes*) zu tief berechnet werden und an $\mathbf{k} = K$ einer vermiedenen Kreuzung entsprechen. Dieser Charakter wird von der *ab initio*-Rechnung stark gemindert berechnet, weil die beiden relevanten Äste ca. 200cm^{-1} voneinander entfernt sind. Es ist davon auszugehen, dass hier Polarisationsbehandlungen wie das *Born Shellmodell* [Dick und Overhauser, 1958] signifikante Verbesserungen gäben. Aber um Simulationen in vernünftigen Zeitskalen ablaufen zu lassen, wurde davon abgesehen. Von der Dispersion wurden (und das auch nur zu Beginn der Anpassungen, s.o.) nur das LO/TO-Splitting der beiden oberen Frequenzen und die Eigenwerte an M und K mit schwachen Wichtungsfaktoren mitgefittet.

Unsicherheiten bzgl. der Reproduktion elastischer Eigenschaften bestehen bei den *Siliciumnitriden*, weil die experimentellen Schwingungsspektren (a) nicht an Reinsubstanzen vermessen wurden, (b) gar nicht oder unsauber zugeordnet wurden, bzw. (c) weil unklar ist, welche Schwingung im aufgenommenen Spektrum einer (näherungsweisen) Eigenschwingung entspricht und welche nicht. Die quantitative Analyse mag die Grafik 7.17 erleichtern. Dort wurden die Eigenwerte der dynamischen Matrix verglichen, die mit dem Potenzialsatz \mathcal{Q} resultieren, bzw. wie sie aus einer LDA-Rechnung von Kroll [2001] stammen. Diese Daten sind *nicht* Bestandteil des Trainingsset gewesen. Man erkennt eine relativ gute Übereinstimmung mit der Einsgeraden bei schwacher systematischer Überschätzung höherer Frequenzen durch die klassische Behandlung.

Bedauerlicherweise ist nach heutigem Kenntnisstand eine Messung der Phononendispersion von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ nicht erfolgt, so dass die Lage der hochfrequenten „Kante“ des

Schwingungsspektrums von Siliciumbornitriden unsicher bleibt. Dies erschwert enorm eine saubere Anpassung der elastischen Eigenschaften der Si/B/N-Materialien. Ein Ausweg aus dieser Situation besteht in der Zuhilfenahme von *ab initio*-Daten der hypothetischen Kristalle. Letztere standen für die Krollischen Strukturen zur Verfügung. Andererseits ist eine Validierung ebendieser Daten bisher nicht ermöglicht worden, so dass man sich auch hier auf unsicherem Boden bewegt.

7.2.3.4 Dynamische Eigenschaften

Als „dynamische Eigenschaften“ eines Potenzials sollen hier diejenigen Eigenschaften angesehen werden, die durch zeitabhängige Simulationen erhalten wurden. (Im Gegensatz dazu stehen die statischen Eigenschaften, über die gerade berichtet wurde. Bei ihnen spielte die Zeit keine Rolle.) Dynamische Eigenschaften zu bewerten ist möglich, aber nicht unproblematisch, da ein Phasenraum von *wenigen* Atomen nur wenig Information enthält, ein Phasenraum *vieler* Atome hingegen zu komplex ist, um vollständig abgetastet zu werden. Eine in der Literatur häufig angetroffene „Objektivierung“ liegt im Vergleich radialer Verteilungsfunktionen (die meist aus MD-Simulationen erhalten wurden) mit experimentellen Beugungsdaten bzw. den daraus berechneten Radialverteilungsdaten. Hier erweist sich dieser Weg als sehr kritisch: Phasen mit hoher Dichte zeigen von porösen oder nano- bzw. mesoporösen Phasen oft nicht unterscheidbare Lagen der Maxima der entsprechenden RDFs (ein strukturell extremes Beispiel findet sich in Abb. 7.31, S. 173). An dieser Stelle sei deshalb auf den beschränkten Charakter solcher Aussagen hingewiesen. Es werden nachfolgend Trends angegeben, die bei einigen Simulationen festgestellt wurden und in anderen Teilbereichen des SFB einer weiteren Absicherung bedürfen.

Kristalle/Nicht-amorphe Substanzen Bezüglich der Koordinationsstabilität von Kristallen wurden mit GULP kleinere MD-Simulationen bei verschiedenen Temperaturen für Bornitride, β - Si_3N_4 und den β 2-Polymorphen von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ durchgeführt. Da größere Simulationen anderen Teilbereichen des SFB obliegen, werden hier nur erste Ergebnisse genannt: Für das **B/N-Subsystem** wurde eine Startkonfiguration von C. Marian dergestalt erzeugt, dass Schichten von hexagonalem BN zu eckigen Röhren aneinander gelegt wurden. Eine nachfolgende MD mit dem Potenzial \mathcal{Q} „heilt“ bereits in der Äquilibrierungsphase nicht nur die Kanten erwartungsgemäß, sondern sorgt für eine Ausbildung von Nanotubes, wie sie bekannt sind (Abbildung 7.18) [Ma u. a., 2001]. Eine (lokale) Optimierung mit Gradientenverfahren optimiert hauptsächlich die kantennahen Bereiche, konvergiert aber vor Ausbildung eines Nanotubes lokal. Bei beiden Resultaten, die in der Abbildung 7.18 gezeigt sind, resultieren vernünftige Bindungslängen. Dies dokumentiert die Robustheit des Potenzials bezüglich Dynamiksimulationen für das B/N-Subsystem auf struktureller Seite.

Im Übrigen zeigen die partiellen reduzierten Radialverteilungsfunktionen $G(r)$ an, dass keine unphysikalischen Verzerrungen der Bindungslängen oder größere Störungen der Regelmäßigkeit des Bauprinzips auftreten (Abb. 7.19): Die RDF weist in ihrer hohen Zahl von relativ scharfen Signalen Ähnlichkeiten zu kristallinen Materialien auf — ein Hinweis auf die Regelmäßigkeit des Sechsring-Bauprinzips der Tubes. Das erste Maximum in der B-N-Verteilung bei 1.45 Å sollte mit zunehmender Länge der Tubes schärfer werden, da der Prozentsatz von Randatomen abnimmt, an denen naturgemäß kürzere Bindungslängen vorherrschen (hier fehlt die Repulsion eines Dritten Nachbarn pro Aufatom).

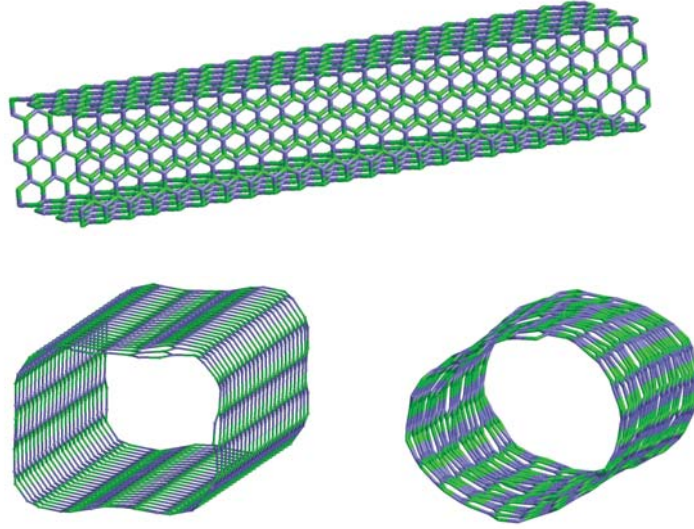


Abbildung 7.18: Ein BN-Nanotube relaxiert mit dem Parametersatz \mathcal{Q} und CG- und MD-Verfahren: Resultate der lokalen (unten links) bzw. globalen Optimierung (MD, unten rechts) bei chemisch unsinniger Startkonfiguration (oben). Nur die MD ist in der Lage, eine zylindrische Konfiguration zu erzeugen, die lokale Optimierung rundet vor allem die Ecken ab.

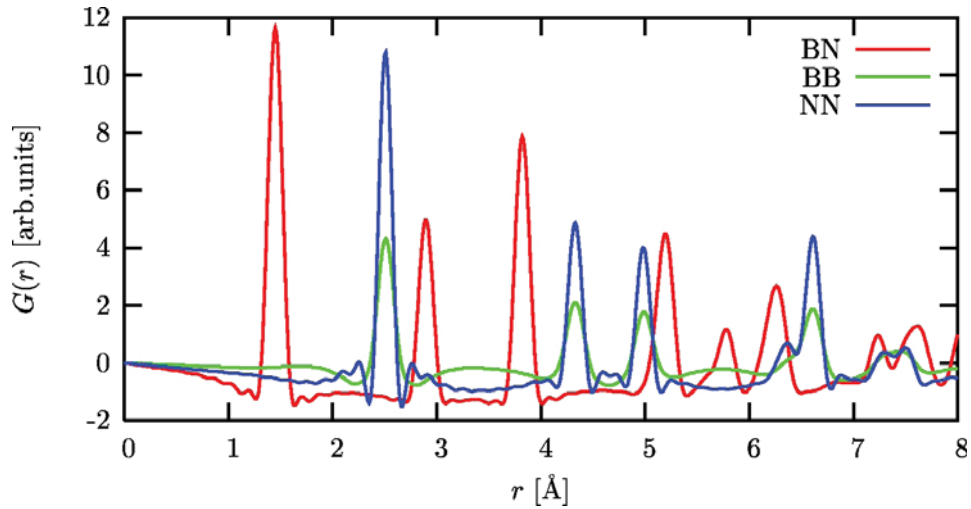


Abbildung 7.19: Partielle reduzierte RDFs des BN-Nanotubes (modelliert für ein Röntgenbeugungsexperiment): Deutlich ist die Fernordnung noch in der Schärfe der Signale — auch bei großen r zu erkennen.

Im Hinblick auf Topftiefen in MD-Simulationen ist exemplarisch eine andere Strategie verfolgt worden: Nach einer MD bei 1000 und 2000°C mit *hexagonalem Bornitrid* (4-4-2-Superzelle, NVE-Ensemble, 0.001 ps Zeitschritt, Äquilibrierung 5 ps, Produktion 2 ps) zeigt sich ein Verlust der Stapelfolge, der darin besteht, dass sich die Schichten gegeneinander verschoben haben, Sechsringe werden leicht deformiert, bleiben aber im Einklang mit der Zersetzungstemperatur von rund 2700°C weitgehend erhalten. Bei 3000°C ist in der Tat zusätzlich zur starken Verschiebung der Schichten gegeneinander ein Aufbrechen der Ringe zu beobachten. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass sich Topftiefen und Krümmungen in vernünftigen Regionen bewegen und dynamikstabil sind.

Für das β - Si_3N_4 ist die Situation auf Grund der mageren experimentellen Datenlage (Einkristallzüchtung) schwieriger zu bewerten. Auch stehen verlässliche, größer angelegte MD-Simulationen von Siliciumnitriden aus. Erste Läufe deuten auf eine hohe Temperatur ($>2500^\circ\text{C}$) hin, bei der das Gitter des Si_3N_4 zerstört wird. Es ist auf Grund der statischen Daten aber nicht davon auszugehen, dass hier stark unzutreffende Eigenschaften berechnet werden. Die experimentelle Zersetzungstemperatur liegt bei 1650°C [http://www accuratus.com/Silicon_Nitride.htm], wobei hier anzumerken ist, dass diese Temperatur sich auf kommerzielles Si_3N_4 bezieht, und bei Sauerstoffanwesenheit gemessen wurde. In diesem Falle liegt (bei der angegebenen Temperatur) das thermodynamische Gleichgewicht offenbar auf Seiten von SiO_2 und N_2 . Mit anderen Worten: Die reine Zersetzungstemperatur sollte wesentlich höher liegen, was im Einklang mit den vorläufigen Ergebnissen der MD ist.

Das $\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ scheint bis rund 1500°C in einer NVE-MD koordinationsstabil zu sein, Si–N-Bindungen brechen im Trend eher als B–N-Bindungen, und die getesteten „amorphen Zellen“ (die z.T. von A. Hannemann am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden, nicht gezeigt) neigen zur Ausbildung von „Poren“ der Dimension 5–15 Å — evtl. eine erste Möglichkeit, die die geringe experimentelle Dichte (1.8 g/cm^3) mit den höheren Dichten der frühen Simulationen im SFB in Einklang bringen könnte.

Cluster Zum Testen der Robustheit des Potenzials in Dynamiksimulationen von *Clustern* wurde der o.g., kugelförmige Cluster von 949 Atomen verwendet, der vor jeglicher Optimierung insbesondere zu breite frühe Maxima der Paarabstandsverteilungen aufwies und an einigen Boratomen mehr oder minder ausgeprägte pyramidale Koordination zeigte. Nach der oben geschilderten, statischen Optimierung (S. 138) wurde auch der Cluster einer MD-Simulation unterzogen.

Es zeigt sich, dass der Charakter der statischen Optimierung hier verstärkt auftritt: Am Rand des Clusters wird rekombiniert, Bindungslängen und -winkel etc. werden zu vernünftigen Bereichen korrigiert — zum Teil auf Kosten der Koordination. Es zeigen sich bei höheren Temperaturen auch hier kleinere „Poren“ im Cluster, an deren Grenzen naturgemäß Unterkoordination und Vierringe (sowohl B–N–B–N als auch Si–N–Si–N und Si–N–B–N) zu finden sind. Zum heutigen Zeitpunkt deuten auch NMR-Experimente darauf hin, dass dieser Sachverhalt nicht physikalisch korrekt ist, sondern Bor seine Koordinationspräferenz *auf Kosten von Silicium* durchsetzt [Jansen und Kroschel, 2000]; weitere deutliche Hinweise auf Poren („*free volume*“) werden von Christ u. a. [2000] bzw. Baufeld u. a. [1999] erhalten.

7.3 Ein Modell ohne Ladungen: *WAT*

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Auswertung der Energie von periodisch approximierten Festkörpern ist für beide oben geschilderten Fälle das Berechnen der elektrostatischen Energie. Man kann das Skalierungsverhalten für die Gesamtenergieberechnung (abgesehen von implementatorischen Verbesserungen) z.B. dadurch verkürzen, dass man einen *truncated* Coulombansatz wählt, d.h. die Coulombenergie nicht vollständig im Real- und Impulsraum bestimmt, sondern statt dessen das Potenzial nach einem tragbaren Abschneideradius zu Null verlaufen lässt. Eine weitere, auf den ersten Blick radikalere Möglichkeit besteht darin, vollständig auf effektive Ladungen zu verzichten. Direkt abseh-

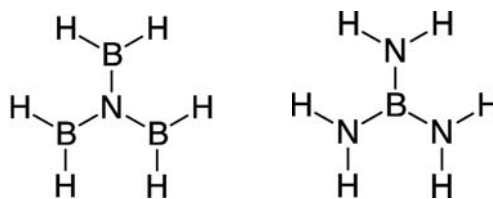
bare Vorteile wären neben dem Geschwindigkeitsgewinn z.B. ein Zugang zur Beschreibung vollständiger Dissoziation von Festkörpern und ein Wegfall von (bisweilen auch programmtechnisch bedingten) Ladungsneutralitätskriterien bei der Auswahl von Materialien. Als offensichtliche Nachteile fallen an: die Notwendigkeit einer expliziten Parameterisierung aller wesentlichen interatomaren Kräfte und der Verlust des Zugangs zu Dipolmomenten und anderen, ladungsgebundenen Phänomenen, z.B. Infrarotintensitäten. Wie gezeigt werden soll, ist eine solche Parameterisierung möglich und führt zu sinnvollen Resultaten.

7.3.1 Datengrundlage, Anpassung

Für das Beispiel des hexagonalen Bornitrids kann gezeigt werden, dass eine gleichwertige Parameterisierung dadurch erzielt werden kann, wenn entweder Dreikörperterme vom Typ $\angle\text{BNB}$ oder aber solche vom Typ $\angle\text{NBN}$ verwendet werden. Dieser Punkt wurde bereits in Abschnitt 7.2.1 angesprochen (siehe dazu auch die Zeichnung 7.11). Ein Ausweg aus dieser offenbar unphysikalischen Situation kann gefunden werden, verwendet man *ab initio*-Ergebnisse von kleineren Verbindungen die jeweils nur einen Typ der Wechselwirkung beinhalten: $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ beispielsweise weist die Konnektivität N–B–N auf, nicht jedoch die Konnektivität B–N–B (Abb. 7.20). Struktur und Frequenzen eines solchen Moleküls

Abbildung 7.20:

$\text{N}(\text{BH}_2)_3$ und $\text{B}(\text{NH}_2)_3$: Nur jeweils eine Wechselwirkung $X\text{--}Y$ ist vorhanden.



können daher prinzipiell genutzt werden, die $\angle\text{BNB}$ Dreikörperwechselwirkung zu parameterisieren. Ganz analog kann mit der Verbindung $\text{N}(\text{BH}_2)_3$ verfahren werden, um zu Parametern für eine $\angle\text{NBN}$ Wechselwirkung zu gelangen. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff in diesen Verbindungen resultierten für ein Modell mit effektiven Ladungen Verhältnisse von B:N=3:1 ($\text{N}(\text{BH}_2)_3$), bzw. B:N=1:3 ($\text{B}(\text{NH}_2)_3$), was jedoch unvereinbar mit dem Ausgleich der Ladungen in den bekannten Bornitriden (1:1) wäre. Dieser Schwierigkeit lässt sich wiederum begegnen, wenn man die interatomaren Kräfte *ohne* effektive Ladungen parameterisiert.

Als *ab initio*-Datengrundlage, wie bereits im theoretischen Teil bereits ausführlicher diskutiert, dienten Frequenzen und Strukturen auf B3-LYP-Energiehyperflächen der in Abbildung 7.9 skizzierten Verbindungen.⁷ Des Weiteren wurden die experimentell verfügbaren Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien der zweiatomigen BN und SiN genutzt. SiN hat einen $^2\Sigma^+$ Grundzustand, dessen Daten aus [Huber und Herzberg, 1979] entnommen wurden. Zum experimentellen D_0 [Naulin u. a., 1993] wurde $\frac{1}{2}\omega_e$ addiert, um eine Dissoziationsenergie zu erhalten, an die angepasst wurde. Für den Fall von molekularem BN ist die Sachlage schwieriger: BN liegt im Grundzustand mit Symmetrie $X^3\Pi$ vor. Nach Bauschlicher Jr. und Partridge [1996] zeigt dieses Molekül eine Bindungsordnung von ca. 2.5. Im Laufe der Anpassungen erwies es sich jedoch

⁷Auf die bekannten Ungenauigkeiten der eingesetzten Dichtefunktionale bezüglich der Beschreibung von Wasserstoff-Elementbindungen bzw. der entsprechenden Schwingungen wurde an dieser Stelle kaum Augenmerk gelegt. Anders sieht dies für das Potenzial $\text{WAT}+\mathcal{H}$ (Abschnitt 7.4, S. 156) aus, das eine Erweiterung des Parametersatzes um H-Wechselwirkungen aufweist.

als vorteilhafter (im Sinne der Fehlerquadrate), an den ersten angeregten Zustand mit einer Bindungsordnung von 3 und Symmetrie $a^1\Sigma^+$ anzupassen. Die Werte für ω_e von 1705.4 cm^{-1} und r_e von 1.2745 \AA entstammen dem Experiment [Ram und Bernath, 1996]. In der Tat sind die beiden Zustände fast isoenergetisch: Die adiabatische Anregungsenergie $T_e(a^1\Sigma^+)$ liegt zwischen 15 und 182 cm^{-1} [Lorenz u. a., 1996]. Der erste angeregte Zustand dissoziiert allerdings im Gegensatz zur Grundzustandsverbindung nicht in die atomaren Grundzustände $\text{N}(^4S_u) + \text{B}(^2P_u)$, sondern in den ersten angeregten Dissoziationskanal, $\text{N}(^2D_u) + \text{B}(^2P_u)$. Der Wert von $\approx 6.66\text{ eV}$ für D_e wurde daher auf Basis des Grundzustandswertes von 4.3 eV [Bauschlicher Jr. und Partridge, 1996] und einem experimentellen Wert [Moore, 1958] für die atomare Anregungsenergie von $^4S_u \rightarrow ^2D_u$ erhalten.

Um Festkörpereigenschaften zu trainieren, wurden schließlich auch Strukturen bzw. elastische Daten, Frequenzen etc. von *kristallinen* Verbindungen herangezogen: Die Struktur des hexagonalen Bornitrids entstammt dabei der Arbeit von Pease [1952], die des rhomboedrischen Wentorf Jr. [1957]. Kubisches BN wurde nicht mitparameterisiert, weil einigermaßen klar ist, dass Vierfachkoordination an B und N in den Keramiken ($\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$, SiBN_3C) keine strukturcharakteristische Rolle spielen. Vier Phononenfrequenzen des hexagonalen BN wurden relativ frühen Arbeiten [Kuzuba u. a., 1978] bzw. [Geick u. a., 1966] entnommen. Nur an eine elastische Konstante des Kristalls (c_{33}) wurde angepasst, um ein Maß für die Interschichtwechselwirkung mit zu parameterisieren. Auf der Seite der Siliciumnitride wurden $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [Kato u. a., 1975] und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [Grün, 1979] mit parameterisiert. Der Einsatz der Grünschen Struktur für $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ legitimiert sich aus Zeitgründen: Dieses Potenzial wurde relativ früh parameterisiert; späteren Versionen liegt die (vermutlich eher zutreffende) $P63/m$ -Struktur zu Grunde (siehe Diskussion im Abschnitt 7.1.1). Aus dem gleichen Grunde wurden hier auch keine elastischen Konstanten des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ mit parameterisiert. An die zweiatomigen Verbindungen wurden zunächst Morse-Potenziale angepasst, bevor weitere, komplexere Verbindungen und korrigierende Zwei- und Dreikörperterme eingeführt wurden.

7.3.2 Analytische Formen, Parameter

Da bei Abwesenheit effektiver Ladungen alle wichtigen Wechselwirkungen explizit parameterisiert werden müssen, bieten sich die Morse-Ausdrücke an; sie vereinen bei hoher Genauigkeit die attraktiven und repulsiven Kräfte von zweiatomigen Verbindungen. Als Korrekturterme für die Festkörpereigenschaften, denen selbstverständlich im Laufe der Anpassung immer mehr Wichtung zukam, wurden verschiedene Ansätze gewählt, von denen sich die **General- m - n** -Ausdrücke als am geeignetsten erwiesen. Attraktive Terme für N–N-Wechselwirkungen wurden als Dispersionswechselwirkung mit $1/r^6$ angesetzt. Die Dämpfung erfolgte analog zum Tang-Toennies Modell [1984] (siehe dazu auch den allgemeinen Abschnitt über Atomkollaps, Seite 37).

Dreikörperterme sind für die Wechselwirkungen N–Si–N, N–B–N und Si–N–B parameterisiert. Ein Term Si–N–Si war nicht nötig. GULP bietet bisher keine Dämpfung für solche Dreikörperterme an, die nicht bereits durch ihre eigenen Formen gedämpft sind. Eine Implementation/Erweiterung sollte aber keine allzu großen Schwierigkeiten aufwerfen. Es stellt sich dann allerdings die Frage, ob der Aufwand im Verhältnis zum Nutzen steht, denn gegen ein Ausweichen auf z.B. Stillinger-Weber Terme spricht auch zum heutigen Zeitpunkt prinzipiell nichts. Dies ist auch der Gedanke, der bei dem oben besprochenen Potenzial \mathcal{Q} (S. 126) verfolgt wurde.

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Der Verlauf der Zweikörperanteile ist in der Grafik 7.21 dargestellt, analytische Formen finden sich in der Tabelle 7.15, die Parameter in Tab. 7.16.

Tabelle 7.15: Analytische Ausdrücke zu Potenzialen \mathcal{WAT} und $\mathcal{WAT} + \mathcal{H}$ (s.u.). Zu den Dreikörpertermen vom Typ 3-Vessel existiert ein Abschneidewert, der in den Tabellen mit $r_{max, XY}$ angegeben ist.

Name	Analytischer Ausdruck	Parameter	Einheiten
<i>Zweikörperterme</i>			
Morse	$E = D_e \cdot \{(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 - 1\}$	D_e, a, r_0	eV, Å ⁻¹ , Å
General-1	$E = (A/r) \cdot e^{-r/\rho}$	A, ρ	eV·Å, Å
General-2-1	$E = (A/r^2) \cdot e^{-r/\rho} - \frac{C}{r}$	A, ρ, C	eV·Å ² , Å, eV·Å
Damped Disp.	$E = -C_6/r^6 \cdot \left(1 - e^{-b_6 r} \cdot \sum_{k=0}^6 \frac{(b_6 r)^k}{k!}\right)$	C_6, b_6	eV·Å ⁶ , Å ⁻¹
Zweikörperdämpfg.	$P_5 = (x_o - x_i)^{-5} \cdot \{-6 \cdot r^5 + 15(x_i + x_o) \cdot r^4 - 10(x_i^2 + 4x_i x_o + x_o^2) \cdot r^3 + 30(x_i^2 x_o + x_i x_o^2) \cdot r^2 - 30x_i^2 x_o^2 \cdot r + 10x_i^2 x_o^3 + x_o^5 - 5x_i x_o^4\}$	x_i, x_o	Å, Å
<i>Dreikörperterme</i>			
3-Vessel	$E = k \cdot \{[(\theta_0 - \pi)^2 - (\theta - \pi)^2]^2 / [8(\theta_0 - \pi)^2]\} \cdot \exp(-r_{12}/\rho_1) \cdot \exp(-r_{13}/\rho_2)$	$k, \theta_0, \rho_1, \rho_2$	eV·rad ⁻² , rad·Å ⁻¹ , Å ⁻¹ , Å ⁻¹

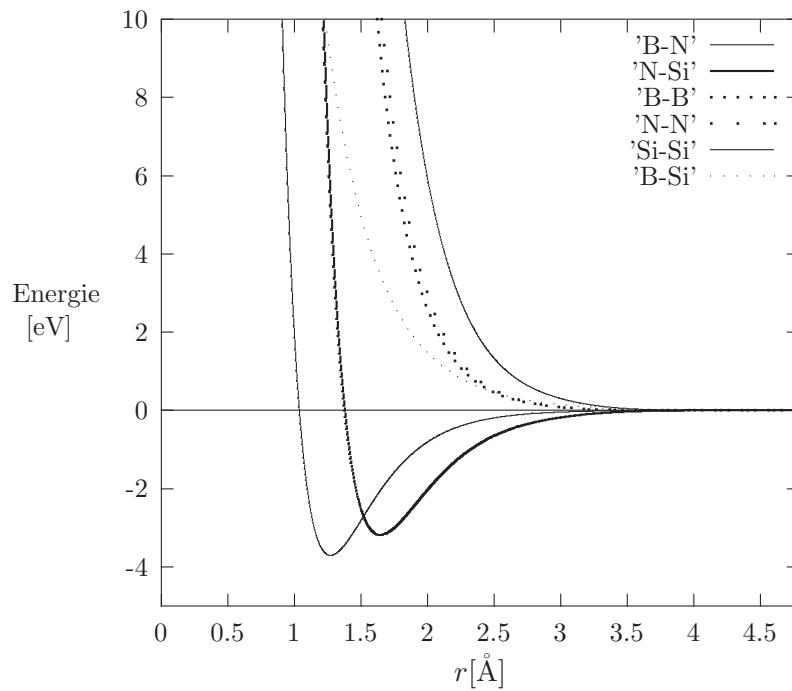
Tabelle 7.16: Parametersatz \mathcal{WAT} : die Parameter. Analytische Ausdrücke finden sich in der Tabelle 7.15. Die Dämpfung der Dreikörperterme bezieht sich auf die Argumente des Exponentialausdrucks im 3-Vessel Term dort.

Partner	Potenzialausdruck	Parameter	Wert
<i>Zweikörperterme</i>			
N-B	Morse	D_e	3·70594
		a	2·95940
		r_0	1·27256
N-Si	Morse	D_e	3·18209
		a	2·60440
		r_0	1·64324
N-N	Damped Dispersion	A	22927·6
		ρ	0·45770
N-N	General-1	A	2258·68
		ρ	0·335907
B-B	General-1	A	2071·62
		ρ	0·332705
Si-Si	General-1	A	1910·76
		ρ	0·393986

(siehe Fortsetzung)

Tabelle 7.16: (fortgesetzt)

Partner	Potenzialausdruck	Parameter	Wert
B-Si	General-1	A	121·465
Zweikörperdämpfung		ρ	0·537813
		x_i	2·80000
		x_o	4·40000
<i>Dreikörperterme</i>			
N-B-N	3-Vessal	k	100969·0
		θ_0	123·457
B-N-B	3-Vessal	k	27058·0
		θ_0	118·864
N-Si-N	3-Vessal	k	13303·2
		θ_0	130·948
B-N-Si	3-Vessal	k	23252·9
		θ_0	114·665
Dreikörperdämpfung		ρ_{BN}	0·317617
		ρ_{SiN}	0·332031
		$r_{\text{max, BN}}$	2·70000
		$r_{\text{max, NSi}}$	2·90000


Abbildung 7.21: Verlauf der Zweikörperterme im Potenzial WAT .

7.3.3 Leistungsfähigkeit

Statische Rechnungen Richard Catlow nennt als ein Hauptziel eines empirischen Potentials, dass es in der Lage sein muss, alle experimentell bekannten Kristalle der parameterisierten Stoffklasse in statischen Optimierungen zu reproduzieren [Catlow und Price, 1994]. Der Parametersatz *WAT* erfüllt diese Bedingung mit einer Ausnahme: Die Struktur des kubischen Bornitrids geht in die der rhomboedrischen Modifikation über, was im Zusammenhang mit den diskutierten Materialien nicht als inakzeptabel gelten muss; das Potenzial wurde mit Tendenz zur Dreifachkoordination parameterisiert. Hingegen werden die hypothetischen Si/B/N-Strukturen von Kroll und Hoffmann [1998] sämtlich als Minima auf der parameterisierten Hyperfläche gefunden. Die hexagonalen Strukturen von BN (α -BN und r-BN) werden sehr sauber auch quantitativ reproduziert. Dies betrifft neben der Struktur auch die bekannten Schwingungen und elastischen Konstanten bzw. Bulkmoduln (Tabelle 7.17).

Tabelle 7.17: Mit dem Potenzial *WAT* modellierte und Referenzwerte für kristalline BN-Modifikationen. Zellkonstanten a, b, c und Abstände in Å, Winkel α, β, γ und andere Winkel in Grad, Volumen der primitiven Zelle in Å³, Phononenfrequenzen ν_i an Γ in cm⁻¹, Gitterenergien E pro Formeleinheit in eV, elastische Konstanten c_{ij} und Bulkmoduln in GPa

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
hex. BN	^a +	a, b	2·511	2·504	[Pease, 1952]
	+	c	6·653	6·661	[Pease, 1952]
	+	α, β	90·0	90·0	[Pease, 1952]
	+	γ	120·0	120·0	[Pease, 1952]
		V	36·32	36·17	
	^b	R_{NB}	1·450	1·446	
	^b	$\angle(\text{BNB})$	120·0	120·0	
	−	E	−6·622	−	
	+	c_{33}	31·6	30·3	
	−	B_0	30·44	36·7	[Solozhenko u. a., 1995]
	+	ν_1	51·2	52·5	[Kuzuba u. a., 1978]
	−	ν_2	119·2	−	
	+	ν_3	783·3	783·0	[Geick u. a., 1966]
	−	ν_4	814·6	−	
	+	ν_5	1366·4	1367·0	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_6	1366·6	1370·0	[Geick u. a., 1966]
rhom. BN	+	a, b, c	3·655	3·643	^b
	+	α, β, γ	40·175	40·235	^b
		V	18·31	18·18	
	^b	R_{BN}	1·449	1·446	
	^b	$\angle(\text{NBN})$	120·0	120·0	
	−	E	−6·618	−	
	−	B_0	26·93	33·4	[Huepen u. a., 1995]
	−	ν_1	784·6	794·1	[Liu u. a., 1995]
	−	ν_2	1368·0	1374·5	[Liu u. a., 1995]
kub. BN	−			→ r-BN	

^aEin Plus deutet Zugehörigkeit zum Trainingsset an, ein Minus Zugehörigkeit zum Testset.

^bEs wurde an fraktionelle Koordinaten, nicht an interne Koordinaten angepasst.

Naturgemäß kann das LO/TO-Splitting des hexagonalen BN nicht reproduziert werden, da dieses Potenzial ladungsfrei parameterisiert wurde. Die höchste Phononenfrequenz bei Γ ist daher bei rund 1360 Wellenzahlen an Stelle von rund 1610. Es ist erstaunlich, mit welcher Qualität auch die niederfrequenten Moden reproduziert werden. Hier finden sich maximale Abweichungen von wenigen Wellenzahlen, was deutlich die Gültigkeit einer vermeintlich einschneidenden Näherung wie die der harmonischen um das Minimum demonstriert. Ähnlich wie bereits bei den Bornitriden verhält es sich mit den bekannten Siliciumnitriden. Der Parametersatz reproduziert α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 hervorragend; auch das Volumen des kubischen Si_3N_4 das nicht Bestandteil der gefitteten Observablen war, wird um gerade einmal gute 2.5% im Verhältnis zu den Daten der Originalpublikation verkleinert. Kleinere Abstriche sind bei der Elastizität dieser nicht trainierten Konfiguration zu machen: Der Bulkmodul wird um gute 30% überschätzt. Andererseits sind Phononenfrequenzen dieses neuen Materials bisher nicht bekannt, und die höchste, hier berechnete, liegt mit guten tausend Wellenzahlen in einer vernünftigen Region (Tabelle 7.18).

Tabelle 7.18: Mit den Potenzial WAT modellierte und Referenzwerte für kristalline Si_3N_4 -Modifikationen. Alle Einheiten etc. wie oben.

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
α - Si_3N_4	+	a	7.809	7.818	[Kato u. a., 1975]
	+	c	5.594	5.591	[Kato u. a., 1975]
	+	α, β	90.0	90.0	[Kato u. a., 1975]
	+	γ	120.0	120.0	[Kato u. a., 1975]
		V	295.40	295.95	
	—	E	−30.193	$>\beta$ - $Si_3N_4^a$	
	b	R_{NSi}	1.719	1.715	
			1.741	1.740	
			1.746	1.746	
	b	$R_{N'Si}$	1.734	1.736	
			1.743	1.744	
			1.755	1.760	
	b	$R_{N''Si}$	1.744	1.746	
	b	$R_{N'''Si}$	1.750	1.759	
	—	B_0	239.7	228.5	[Kruger u. a., 1997]
	+	ν_{max}	1030.6	1040 ^c	[Wada u. a., 1981]
β - Si_3N_4	+	a, b	7.588	7.595	[Grün, 1979]
	+	c	2.920	2.902	[Grün, 1979]
	+	α, β	90.0	90.0	[Grün, 1979]
	+	γ	120.0	120.0	[Grün, 1979]
		V	145.60	144.97	[Grün, 1979]
	—	E	−30.294	$<\alpha$ - $Si_3N_4^a$	
	b	R_{NSi}	1.735	1.704	
			1.742	1.728	
			1.735	1.766	
	b	$R_{N'Si}$	1.732	1.730	
	—	B_0	267.8	258.0	[Cartz und Jorgensen, 1981]
	+	ν_{max}	998.0	1047	[Wada u. a., 1981]

(siehe Fortsetzung)

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Tabelle 7.18: (fortgesetzt)

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
kub-Si ₃ N ₄	—	a, b, c	5·455	5·501	[Zerr u. a., 1999]
	—	α, β, γ	90·0	90·0	[Zerr u. a., 1999]
	—	V	114·76	117·68	[Zerr u. a., 1999]
	—	E	−29·744	—	
	—	R_{NSi}	1·757	1·784	
	—	$R_{\text{NSi}'}$	1·880	1·889	
	—	B_0	413·2	310 ± 5	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	ν_{max}	1027·0	—	

^aKohäsionsenergien von Siliciumnitriden wurden nicht angepasst; dennoch: Madelung Rechnungen von Grün: $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} \approx -0.31\text{eV}$; die Ref. [Ching u. a., 1998]: E_{tot} von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ liegt $\approx 1.63\text{eV}$ unter der von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; vgl. auch den Abschnitt über das Potenzial Q .

^bEs wurde an fraktionale Koordinaten, nicht an interne Koordinaten angepasst.

^cDie zwei höchsten (sehr schwachen) Ramanlinien wurden nicht beachtet, das Experiment [Kruger u. a., 1997] weist acht überzählige Signale auf, siehe Text.

Lediglich die Struktur des stabilsten der Si/B/N-Kristalle, die von Kroll und Hoffmann [1998] vorgeschlagen wurden, war Bestandteil des Trainingssets. Da die Strukturen auf Dichtefunktionalwerten fußen, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie tendenziell eher auf der kurzen Seite liegen, wurde beim $\beta\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ eine geringfügig größere Zelle als die Referenz als korrekt angesehen. Alle resultierenden Parameter für die Kroll/Hoffmannschen Si/B/N-Verbindungen aufzulisten, wäre nicht hilfreich zum Verständnis und zur Bewertung; lediglich die Daten beider stabilsten Polymorphe sollen daher hier als Beispiel dienen (Tabelle 7.19).

Wie sich weiter in statischen Rechnungen zeigt, wird auch die energetische Reihenfolge der Si/B/N-Kristalle im Großen und Ganzen übereinstimmend mit den quantenmechanischen Rechnungen reproduziert. Dies ist besonders wichtig, da eine Kostenfunktion ja gerade zwischen solchen Konstellationen zu unterscheiden hat. Die Daten lassen sich ebenfalls einfacher Weise tabellarisch darstellen (Tabelle 7.20).

Krümmungsbezogene Eigenschaften dieses Parametersatzes werden nicht nur hier und im nachfolgenden Abschnitt über die Erweiterung des Satzes um Wasserstoffparameter, sondern auch beim Vergleich aller parameterisierten Potenziale ab Seite 168 besprochen. Für *hexagonales Bornitrid* existieren Experimente zur Kompressibilität [Solozenko u. a., 1995], an denen sich die Krümmung des Potenzial im BN-Subsystem messen lassen kann. Zum Vorgehen: Hexagonales Bornitrid wurde unter den entsprechenden Drücken bei Null Grad RFO-Optimierungen unterzogen. Die jeweils zu minimierende Energie war die potenzielle Energie und wegen der Nullpunktsbedingung nicht die Freie Energie (siehe dazu auch den Abschnitt 3.6 über *free energy minimisations*.)

Auch hier wird wieder deutlich, dass die Schwierigkeit der Modellierung einer Krümmung eher auf Seiten der ganz schwachen Interschichtwechselwirkungen liegt (c/c_0) als auf der der Schichtebene. Allerdings: Die Gesamtleistung des Potenzials ist bis zu 5.0 GPa Druck sehr gut, insbesondere wenn man bedenkt, dass während der Parameterisierung alle Daten als bei Nulldruck gültig angesehen wurden.

Auch im Zweitordnungsbereich des *Siliciumnitrid*-Systems ist die Leistung des Potenzials recht zufrieden stellend. Bulkmoduln und höchste Frequenzen werden im Bereich von unter 10 GPa bzw. 20–50 Wellenzahlen reproduziert, solange man nicht starke Überkoo-

7.3. EIN MODELL OHNE LADUNGEN: \mathcal{WAT}

Tabelle 7.19: Mit den Potenzial \mathcal{WAT} modellierte und Referenzwerte für kristalline $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modifikationen. Alle Einheiten etc. wie oben.

Kristall	Gefittet	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	+	a, b	7.474	7.488	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	c	5.262	5.292	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	α, β	90.0	90.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	+	γ	120.0	120.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		V	254.5	255.6	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		ρ	2.80	2.79	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	E	−51.235	x	
	^a	R_{NSi}	1.727	1.725	
	^a	R_{NB}	1.433	1.432	
			1.455	1.472	
	^a	$R_{\text{N'Si}}$	1.714	1.704	
			1.727	1.720	
	^a	$R_{\text{N'B}}$	1.405	1.437	
	^a	$R_{\text{N''Si}}$	1.726	1.716	
	—	B_0	176.6	200.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
α -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	—	a, b	7.405	7.395	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	c	5.192	5.239	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	α, β	90.0	90.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	γ	120.0	120.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		V	252.60	248.10	[Kroll und Hoffmann, 1998]
		ρ	2.89	2.88	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	E	−50.869	$x + 0.2$	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	—	R_{NSi}	1.709	1.727	
	—	R_{NB}	1.487	1.486	
			1.487	1.492	
	—	$R_{\text{N'Si}}$	1.711	1.684	
			1.711	1.689	
	—	$R_{\text{N'B}}$	1.375	1.427	
	—	$R_{\text{N''Si}}$	1.744	1.713	
	—	B_0	241.4	240.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]

^a Es wurde an fraktionelle Koordinaten, nicht an interne Koordinaten angepasst.

Kristall	DFT		Potenzial \mathcal{WAT}	
	ΔE	Rang	ΔE	Rang
$\beta 2$	0.00	1	0.00	1
$\alpha 1$	0.19	2	0.37	2
$\alpha 4$	0.40	3	0.46	3
$\beta 1$	0.96	4	1.40	6
$\alpha 3$	1.14	5	0.59	4
sj	1.28	6	1.98	9
$cub1$	2.10	7	1.60	8
$crb1$	2.66	8	0.92	5
$\gamma 1$	2.68	9	1.42	7
$\alpha 2$	3.00	10	2.25	11
$dz b$	3.76	11	2.12	10

Tabelle 7.20: Potenzial \mathcal{WAT} : Klassisch und quantenmechanisch bestimmte relative potenzielle Energien hypothetischer $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristalle pro Formeleinheit in eV. Die Nomenklatur der Kristalle geht mit der von Kroll und Hoffmann [1998] konform.

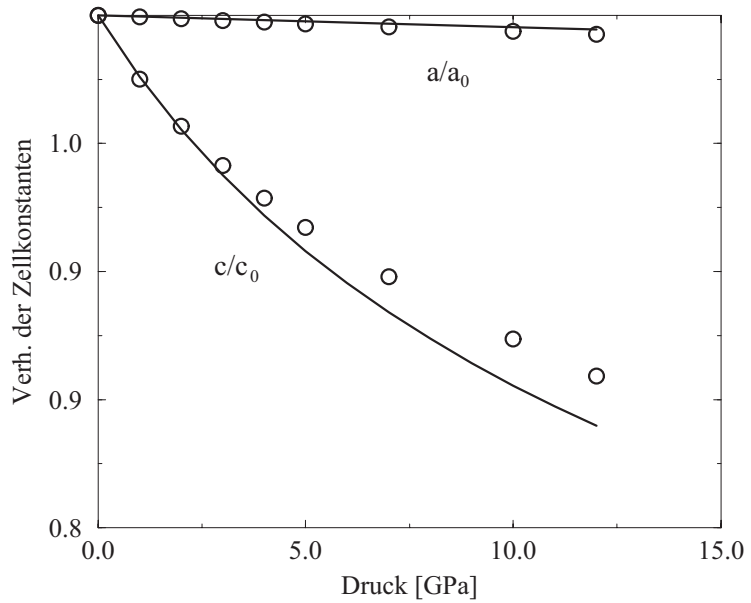


Abbildung 7.22: Kompressibilität von hexagonalem Bornitrid modelliert mit Potenzial \mathcal{WAT} (\circ) und experimentell vermessen (durchgezogene Linie [Solozhenko u. a., 1995]).

dination feststellt wie im Falle des kubischen Si_3N_4 . Hier wird um runde 30% überschätzt (vgl. Tab. 7.18).

Für Si/B/N-Polymorphe existieren bisher nur wenige Daten, die zur Krümmung eines Potenzials in Beziehung stehen. Die Kroll/Hoffmannschen Werte werden sehr gut bis gut reproduziert, obwohl an sie hier nicht gefittet wurde. Eine Bewertung des Potenzials \mathcal{WAT} in Bezug auf diese Eigenschaft ist schwierig, da die Autoren unlängst mitteilten, dass es bei einem Versuch der Reproduktion der experimentellen elastischen Konstanten des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ auch mehr oder minder starke Abweichungen zum Experiment gibt [Kroll, 2000a].

Dynamische Rechnungen Der Parametersatz \mathcal{WAT} ist, was die Dreikörperterme anlangt, nicht stetig differenzierbar. Zwar belaufen sich die Energiedifferenzen der Stufenfunktionen nur auf Werte in der Größenordnung von 10^{-3} eV an den Abschniederadien, andererseits aber sollte man bei Verwenden von MD-Verfahren sehr vorsichtig sein und darauf achten, dass insbesondere die Energieerhaltung noch näherungsweise gilt. Ist dies nicht der Fall, sollte explizit gedämpft und nachgefittet werden. An dieser Stelle wurden mit dem Potenzial bisher nur wenige dynamische Rechnungen durchgeführt, da andere Potenziale mit stärkerem Fokus auf Eignung in MD-Rechnungen parameterisiert wurden.

Einen frühen Testfall stellt dennoch ein knapp 1000-atomiger Cluster dar, dessen Konnektivität im Teilprojekt C1 des SFB 408 erstellt wurde. Eine nachfolgende Minimierung (1000 Schritte *conjugate gradients*) und MD in kleinem Maßstab (NVE Ensemble, 20 ps Equilibrierung bei 300 K, nachfolgend 8 ps Produktionszeit, Zeitschritt 0.001 ps) führte zu einer Geometrie, die frei von imaginären Moden und in den Abbildungen 7.23 und 7.24 dargestellt ist. In der oberen Zeichnung, deren Polyeder die N-Umgebungen hervorhebt, sieht man die annähernd perfekte trigonal-planare Umgebung mit ausschließlich Bor bzw. Siliciumatomen. An der rechten Seite und am oberen Rand erkennt man auch Tetraeder — ein Hinweis auf kürzere Bindungen am Rand des Clusters.

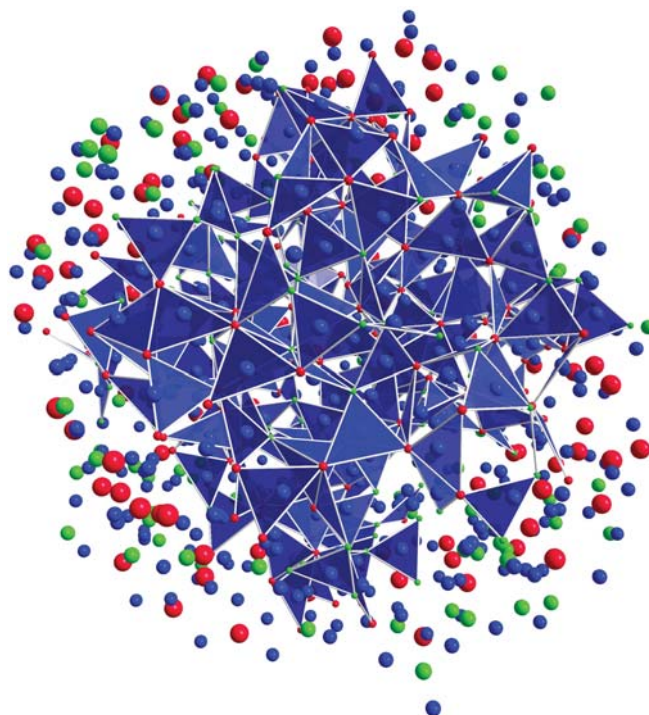


Abbildung 7.23: $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Cluster (979 Atome) nach lokaler Optimierung und MD mit Potenzial *WAT*. Bor grün, Stickstoff blau, Silicium rot. Hier sind alle N-Umgebungen, d.h. alle Partnerschaften innerhalb einer Kugel mit 2 Å Radius, mit einem „Polyeder“ versehen, siehe dazu Text.

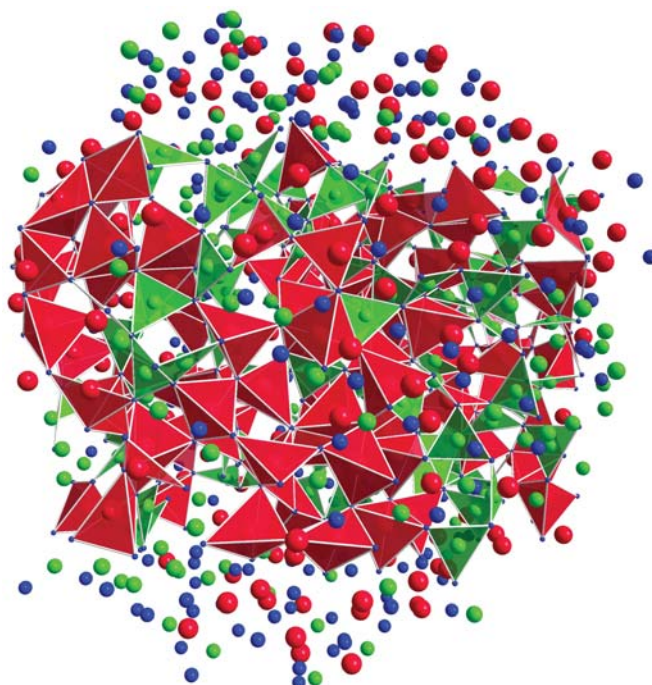


Abbildung 7.24: $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Cluster (979 Atome) nach lokaler Optimierung und MD mit Potenzial *WAT*. Farben wie oben; hier werden Si- und B-Umgebungen ($r_{ij} \leq 2 \text{ Å}$) mit einem „Polyeder“ versehen. Im Gegensatz zur Borumgebung zeigen die Siliciumpolyeder starke Verzerrungen.

In der unteren Zeichnung, in der mit roten Polyedern die Siliciumumgebung und mit grünen die Borumgebung eingezeichnet ist, findet man ähnliche Phänomene, allerdings erweist sich die Borumgebung als wesentlich stabiler als die Si-Umgebung bzgl. solcher „Fehler“: Insbesondere in der linken oberen Hälfte erkennt man z.B. zwei kantenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder, was einer Ringkonstellation N–Si–N–Si mit vier Atomen entspricht. Im Zentrum des Clusters sind solche nicht augenscheinlich.

Eine genauere Analyse des Clusters zeigt, dass er im Kern (Kugel von 14 Å Durchmesser) vier zweifach- und ein vierfach koordiniertes Boratom bei 29 trigonal umgebenen beinhaltet. Für Stickstoff beobachtet man fünf unterkoordinierte und zwei tetraedrisch koordinierte von insgesamt 76 N-Atomen. Von 30 Siliciumatomen ist nur eines trigonal umgeben, alle anderen vierfach. Damit ist eine chemisch sinnvolle Konnektivität erhalten worden, die demonstriert, dass die Unstetigkeiten beim längerreichweitigen Teil der Dreikörperterme so gering sind, dass sich das Potenzial dennoch als recht robust gegenüber Dynamiksimulationen erweist.

7.4 Ein Modell für H-haltige Si/B/N-Verbindungen — $\mathcal{WAT} + \mathcal{H}$

Die Erweiterung um H-gebundene Wechselwirkungen auf Grundlage des Potenzials \mathcal{WAT} ist bei Fehlen von Ladungen im Prinzip kein Problem. So wird der Parametersatz, der ursprünglich für Festkörper geplant ist, auch für Moleküle anwendbar. Ein solches Potenzial, das gleichermaßen Strukturen und Eigenschaften von sowohl Festkörpern als auch Molekülen zu beschreiben in der Lage ist, ist relativ selten.

7.4.1 Inputdatenbasis, Analytische Formate, Parameter

Als Eingabedaten dienen die gleichen Festkörper- und Moleküldaten wie zuvor im Falle des Potenzials \mathcal{WAT} . Auch hier wurde die D_{2d} -Struktur des Tetraminosilans eingesetzt (siehe Abb. 7.9). Es ist bekannt [Mühlhäuser u. a., 1996; Gastreich u. a., 1999], dass nicht nur für diese Stoffklasse die Schwingungsfrequenzen von H-Element-Bindungen in S-VWN Berechnungen um rund 10% überschätzt werden. Etwas weniger gravierend, dennoch im Trend genau so verhält es sich beim B3-LYP Funktional. Da die Modellierung der (zumindest formal zum größten Teil) H-freien Keramiken im Vordergrund der Untersuchungen stand, konnte diese Ungenauigkeit zum Vorteil der Geschwindigkeit der Rechnungen in Kauf genommen werden. Naturgemäß wurde das Potenzial \mathcal{WAT} um die Ausdrücke erweitert, die die hauptsächlich auftretenden X–H-Bindungen betreffen. Dies sind zum einen die Zweikörperterme mit $X = \{\text{N}, \text{B}, \text{Si}\}$ und zum anderen die Dreikörperterme H–X–H mit X wie oben und H–X–Y, wobei Y auch N, B oder Si entspricht und weiter $X \neq Y$ gilt. Wechselwirkungen X–X sind also auch hier nicht bindend parameterisiert (mit Ausnahme der N–N-Dispersionskräfte und einer zu vernachlässigenden Attraktion für H–H im Bereich um 2 Å), Dreikörperkonstellationen H–X–X gar nicht. Die analytischen Ausdrücke für Zwei- und Dreikörperterme sind identisch mit denen, die bereits oben (Tabelle: 7.15) angegeben wurden. Die Parameter finden sich in Tabelle 7.21, der Verlauf der Wasserstoff–X-Terme ist in Abbildung 7.25 wiedergegeben.

Partner	Potenzialausdruck	Parameter	Wert
<i>Zweikörperterme</i>			
N–H	Morse	D_e	3·23693
		a	2·72300
		r_0	0·98937
B–H	Morse	D_e	3·16429
		a	2·46750
		r_0	1·10772
Si–H	Morse	D_e	1·69248
		a	2·34130
		r_0	1·45436
H–H	General 2-1	A	23042·2
		ρ	0·135868
		C	0·01970
Zweikörperdämpfung		x_i	2·80000
		x_o	4·40000
<i>Dreikörperterme</i>			
H–B–H	3-Vessal	k	1959·23
		θ_0	145·662
H–N–H	3-Vessal	k	2260·17
		θ_0	101·343
H–Si–H	3-Vessal	k	21692·5
		θ_0	123·190
H–B–N	3-Vessal	k	1147·74
		θ_0	148·314
H–N–B	3-Vessal	k	7279·31
		θ_0	124·618
H–Si–N	3-Vessal	k	94074·4
		θ_0	122·803
H–N–Si	3-Vessal	k	16861·5
		θ_0	116·097
Dreikörperdämpfung		ρ_{BH}	0·312420
		ρ_{NH}	0·304307
		ρ_{SiH}	0·312997
		$r_{\text{max, BH}}$	2·15000
		$r_{\text{max, NH}}$	2·26000
		$r_{\text{max, SiH}}$	2·40000

Tabelle 7.21: Parametersatz $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$: Erweiterung des Potenzials \mathcal{WAT} um die Wasserstoffwechselwirkungen; Analytische Ausdrücke finden sich in der Tabelle 7.15. Die Dämpfung der Dreikörperterme bezieht sich auf die Argumente des Exponentialausdrucks im 3-Vessal Term dort.

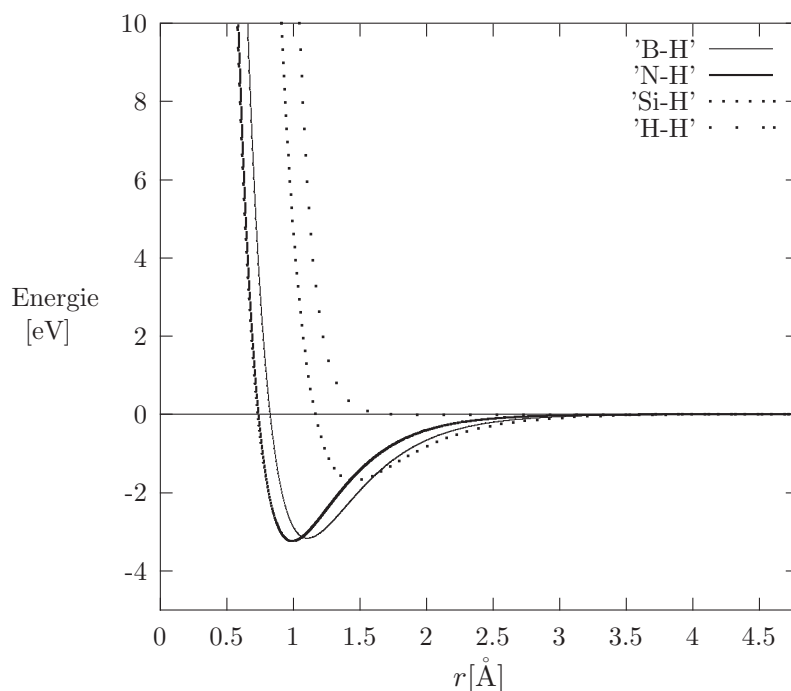


Abbildung 7.25: Verlauf der zusätzlichen Wasserstoff-Zweikörperterme im Potenzial $\mathcal{WAT} + \mathcal{H}$. Molekularer Wasserstoff wäre mit diesem Potenzial nicht sonderlich stabil.

7.4.2 Leistungsfähigkeit

Statische Untersuchungen wurden an den Verbindungen durchgeführt, die bereits oben im Zusammenhang mit dem Potenzial \mathcal{WAT} erläutert wurden. Hier soll sich die Diskussion daher auf die H-haltigen, molekularen Verbindungen konzentrieren. Strukturen bezüglich der H-Parameter resultieren im Großen und Ganzen recht gut. Besondere Feinheiten in dieser Stoffklasse sind beispielsweise die Torsionswinkel von NH_2 -Resten oder die Frage nach pyramidalen oder planaren Koordination von H am Stickstoff. Eine Auswahl von Daten, die vollständig in [Marian und Gastreich, 2000] publiziert sind, ist in der Tabelle 7.22 zusammengestellt.⁸

Tabelle 7.22: Geometrieparameter optimierter molekularer Si/B/N/(H)-Verbindungen: *Ab initio*: B3-LYP Dichtefunktional, TZVP-Basis, Molekulare Verbindungen optimiert

Koordinate ^a	Exp.	<i>ab initio</i>	Klassisch: Pot. $\mathcal{WAT} + \mathcal{H}$
<i>Ammoniak^b</i>			
N-H	1.1012	1.013	1.009
\angle N-H-N	106.7	107.8	107.4
<i>(Mono)-Boran^c</i>			
B-H	1.188	1.191	1.154
\angle H-B-H	120.0	120.0	120.0
<i>(siehe Fortsetzung)</i>			

⁸Zusätzliche Daten insbesondere über Schwingungen und optimierte Strukturen finden sich in elektronischer Form unter <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/download/addmat.marian.theochem2000.zip>

Koordinate ^a	Exp.	<i>ab initio</i>	Klassisch: Pot. $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$
<i>(Mono-)Silan^d</i>			
Si-H	1.480	1.487	1.488
∠ H-Si-H	109.5	109.5	109.5
<i>Triborylamin^e</i>			
N-B	1.4548	1.449	1.440
B-H	–	1.190	1.182
∠ B-N-B	124.53	120.0	120.0
∠ N-B-H	–	119.3	118.8
∠ H-B-H	–	121.5	122.4
<i>N(BH₂)(SiH₃)₂</i>			
N-B		1.414	1.413
N-Si		1.778, 1.772	1.781
B-H		1.198	1.195
Si-H		1.482–1.488	1.482–1.490
∠ Si-N-Si		120.6	119.0
∠ Si-N-B		117.6, 121.8	120.4, 120.6
∠ N-Si-H		108.6–110.4	108.6–110.3
∠ N-B-H		119.3, 120.7	119.9
<i>N(BH₂)₂(SiH₃)</i>			
N-B		1.432, 1.434	1.430, 1.431
N-Si		1.797	1.794
B-H		1.191–1.196	1.189–1.195
Si-H		1.483–1.486	1.483–1.486
∠ B-N-B		120.7	120.7
∠ Si-N-B		117.2, 122.0	117.2, 122.0
∠ N-Si-H		108.6–109.7	108.8–109.4
∠ N-B-H		119.0–120.0	118.9–119.9
<i>Trisilylamin^f</i>			
N-Si	1.734	1.761	1.691
Si-H	1.485	1.489–1.490	1.495
∠ N-Si-H	108.1	107.4–111.6	112.0–113.1
∠ Si-N-Si	119.7	119.9–120.1	120.0
∠ H-Si-H	110.8	108.0–109.1	105.3–106.9
<i>Triaminoboran^g</i>			
B-N	1.432	1.433	1.430–1.431
N-H	1.022	1.004	1.004
∠ N-B-N	120.0	120.0	120.0
∠ B-N-H	122.0	123.2	123.2
∠ H-N-H	–	113.5	113.6
θ B-N-H-H	–	175.6, 179.1, 178.4	175.6, 178.4, 180.0
<i>Tetraminosilan, D_{2d}</i>			
Si-N		1.740	1.741
N-H		1.008	1.008
∠ N-Si-N (4×)		102.6	102.5–102.7
(2×)		124.4	124.3
<i>(siehe Fortsetzung)</i>			

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Koordinate ^a	Exp.	<i>ab initio</i>	Klassisch: Pot. $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$
\angle Si-N-H		119.5	119.3-119.6
\angle H-N-H		111.5	111.4-111.5
<i>Tetraminosilan, S₄^h</i>			
Si-N	1.701	1.739-1.740	1.738
N-H	0.911	1.008-1.009	1.007-1.009
\angle N-Si-N (4×)	121.0	113.0-113.4	113.0-113.5
(2×)	103.8, 103.9	102.3, 102.7	102.1, 102.3
\angle Si-N-H	121.4	119.6-120.1	119.5-120.2
\angle H-N-H	–	111.4-111.8	111.5-111.8
<i>Borazinⁱ</i>			
B-N	1.429(∅)	1.432	1.408-1.419
B-H	–	1.193	1.185
N-H	–	1.008	1.016
\angle N-B-N	117.1(∅)	117.0	117.9-118.4
\angle B-N-B	122.9(∅)	123.0	121.7-122.0
\angle N-B-H	–	121.5	120.7-120.9
\angle B-N-H	–	118.5	118.9-119.3

^aDie Fußnoten am Verbindungsnamen zeigen an, aus welchen Arbeiten die experimentellen Daten stammen.

^bChase u. a. [1982]

^cWickham-Jones u. a. [1989]

^dChase u. a. [1982]

^eMeller u. a. [1997], Experiment bezieht sich auf 1,3-Bis-[bis(dimethylamin)]-*N*-methyl-diborylamin, N(Me)(BNMe₂)₂

^fBeagley und Conrad [1970]

^gAlmenningen u. a. [1981]; die Autoren untersuchten das Methylanalogon, B(NHMe)₃, auf das sich diese Daten auch beziehen.

^hAndersch und Jansen [1990]; Werte beziehen sich auf Tetrakis(methylamin)silan.

ⁱR. Boese [1994]

Zufrieden stellend ist die Situation auch bezüglich des Bors: Bei Dreifachkoordination unter Wasserstoffbeteiligung setzt dieses Element seine Präferenz für Planarität in der Regel durch, was vom Potenzial gut wiedergegeben wird.

Als weitaus schwieriger gilt gemeinhin die Reproduktion von Zweitordnungseigenschaften, hier in Form der Eigenschwingungen von Molekülen. Der Test dieser 255 Frequenzen beruht auf dem Vergleich mit B3-LYP Daten aus verschiedenen Verbindungen, wie z.B. dem S₄-Minimum von Tetrakis(borylamin)silan, (B, B', B'')-Tris(silylamino)borazin und der Struktur zweier ringförmiger Verbindungen, die bereits früher in LDA-Näherung optimiert [Gastreich, 1996] und in diesem Rahmen in Gradientenkorrektur verfeinert wurden. Weiter wurden die Verbindungen der Abbildung 8.20 (S. 200) und die C-freien BN-Verbindungen der Abbildungen 8.2 (S. 180) und 8.3 (S. 183) mit berücksichtigt.

Die Schwingungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, liegen natürlicherweise durch das Überschätzen der Dichtefunktionalergebnisse, an die angepasst wurde, bei etwas zu hohen Frequenzen. Insgesamt sieht es so aus, als ob der Parametersatz $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$ zu noch etwas höheren Frequenzen unter H-Beteiligung neigt, wie aus der Abbildung 7.26 hervorgeht. Da-

zu kommt, dass die Anharmonizitätseffekte der Schwingungen bei Wasserstoffbeteiligung üblicherweise höher ausfallen als bei schwereren Kernen.

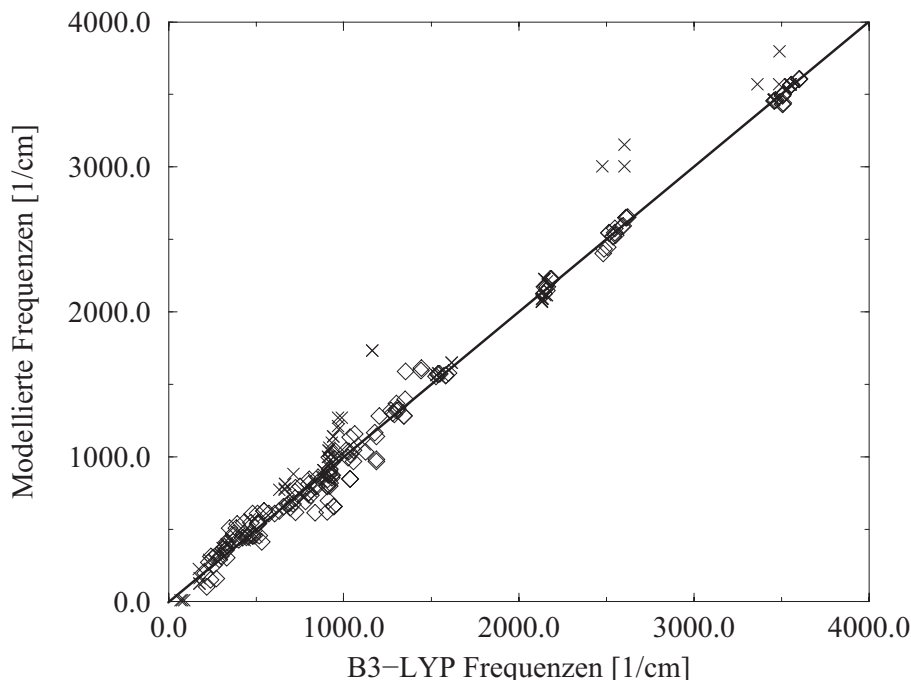


Abbildung 7.26: Potenziale \mathcal{WAT} bzw. $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$: Korrelation der quantenchemisch ermittelten (B3-LYP) Eigenschwingungen von molekularen Verbindungen. Verbindungen außerhalb des Trainingsset sind mit einem \times gekennzeichnet.

Die vom Kraftfeld in der Grafik gut sichtbar und stärker überschätzten Frequenzen von Verbindungen außerhalb des Trainingssets z.B. bei 1250/1700, 2500/3000 und 2600/3000 cm^{-1} betreffen alle die vieratomigen NH_3 - und BH_3 -Moleküle, die auch nach der Kraftfeldoptimierung pyramidal bzw. planar bleiben;⁹ aber ihre Bindungslängen sind verkürzt, und die Verbindungen schwingen deshalb mit höherer Frequenz als die Referenz. Vor dem Hintergrund, dass das Potenzial insbesondere für Keramiken parameterisiert wurde, ist dies nicht verwunderlich: Im Festkörper bzw. bei größeren Verbindungen treten durch die zusätzlichen Atome repulsive Kräfte auf, die die Teilchen einer „gesehenen“ Bindung stärker auseinander drücken. NH_2 -, BH_2 - und SiH_3 -Gruppen in den größeren Verbindungen werden zudem gut reproduziert. Weitere, insbesondere numerische Details zu den molekularen Verbindungen und ihrer Reproduktion durch das Kraftfeld sind der entsprechenden Publikation und der auf S. 158 angegebenen URL zu entnehmen [Marian und Gastreich, 2000].

Für kleinere bis mittelgroße molekulare Verbindungen sind dynamische Untersuchungen in der Regel nicht angesagt, da mit chemischer Intuition die Gleichgewichtsstrukturen

⁹Manche Strukturen liefern bei den Voreinstellungen mit GULP imaginäre Frequenzen, sind also keine Minima. Dies mag mit den kleinen Diskontinuitäten in den Dreikörpertermen zusammenhängen. Die Gradientennorm bleibt allerdings über einige Zyklen unverändert, was GULP zum Abbruch der Optimierungen veranlasst und auf die Stationarität der Hyperflächen hinweist. Mit verschiedenen Einstellungen für Differenzintervalle, Umschalten von Optimierern etc. lassen sich hier Verbesserungen erzielen.

(i.e. die *Minima der Energie*) ohnehin meist korrekt gefunden werden; die Stufe in der parameterisierten Energie dürfte annähernd irrelevant sein. Zu bemerken ist noch einmal die Tatsache, dass aus pragmatischen Gründen in dieser Parameterisierung keine signifikante (bindende) Wechselwirkung für die Bildung von H–H existiert. In diesem Zusammenhang war dies andererseits nicht erforderlich, und nichts spricht gegen eine entsprechende Erweiterung der Parameterisierung.

7.5 Ein reines Zweikörpermodell: \mathcal{TB}

Unter Inkaufnahme geringerer Genauigkeit von insbesondere elastischen Eigenschaften ließ sich ein reines Zweikörperpotenzial für Borosilazane parameterisieren. Auch dieser Parametersatz kommt ohne Ladungen aus und ist daher besonders zur schnellen Relaxierung und MD etc. von Si/B/N Bedingungen geeignet. Hinweise darauf, dass der Si/N-Teil des Potenzials ohne Dreikörperterme auskommt, gab es immer wieder; so publizierten beispielsweise Ching u. a. [1998] vor drei Jahren ein klassisches Potenzial mit Coulombtermen, das bezüglich struktureller und vibratorischer Eigenschaften von α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄ vernünftige Werte liefert.

7.5.1 Anpassung

Die Parameter wurden wie bei den vorangegangenen Schilderungen mit GULP durch Anpassen der Minimalstrukturen von kristallinen und zweiatomigen Verbindungen und nachfolgendes Relax-Fitting erhalten. Im Trainingsset befanden sich hexagonales und rhomboedrisches Bornitrid, α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄, sowie zwei Kroll/Hoffmann-Polymorphe (β 2 und α 1).¹⁰ Im Laufe der Anpassungen zeigten sich allerdings immer wieder starke (unphysikalische) Schwankungen der Vorfaktoren der Dreikörperterme, woraufhin beschlossen wurde, zunächst ein reines Zweikörperpotenzial zu parameterisieren. Letzteres erwies sich auch ohne die Dreikörperanteile als recht leistungsfähig; da durch den reinen Zweikörpercharakter assoziierter Rechenaufwand erheblich reduziert ist, soll es hier im Detail besprochen werden.

7.5.2 Analytische Ausdrücke, Parameter

Die analytischen Ausdrücke des Zweikörperpotenzials \mathcal{TB} bedienen sich des Satzes, der bereits im Potenzial \mathcal{WAT} verwendet wurde. Für die bindenden Wechselwirkungen wurde zu Morse-Potenzialen gegriffen, die rein repulsiven Terme (N–N, B–B, Si–Si und B–Si) werden über **General-1**-Ausdrücke, wie sie schon in der Übersicht 7.15 auf Seite 148 angegeben wurden, beschrieben. Die Zahlen sind in Tabelle 7.23 aufgelistet.

7.5.3 Leistungsfähigkeit

Statische Rechnungen Wie bereits für Modell \mathcal{WAT} werden alle trainierten Strukturen als Minima auf der Hyperfläche mit solchen Differenzen zur Referenz reproduziert, die die Vertrauensbereiche der meisten Experimente unterschreitet. In diesem Fall betrifft dies auch das kubische Bornitrid, dessen Struktur hier nahezu perfekt resultiert (Tabelle 7.24).

¹⁰Weitere Details können der entsprechenden Publikation entnommen werden [Marian u. a., 2000].

7.5. EIN REINES ZWEIKÖRPERMODELL: \mathcal{TB}

Partner	Potenzialausdruck	Parameter	Wert
N-B	Morse	D_e	5·50007
		a	2·84990
		r_0	1·32521
N-Si	Morse	D_e	3·88461
		a	2·32660
		r_0	1·62136
N-N	Damped Dispersion	C_6	16691·4
		b_6	0·50328
N-N	General-1	A	2499·01
		ρ	0·36029
B-B	General-1	A	1231·52
		ρ	0·36119
Si-Si	General-1	A	177·510
		ρ	0·63685
B-Si	General-1	A	643·332
		ρ	0·43302
Zweikörperdämpfung		x_i	4·30000
		x_o	5·80000

Tabelle 7.23: Parametersatz zum Potenzial \mathcal{TB}

Tabelle 7.24: Modellerte und gemessene Eigenschaften kristalliner Bornitrid-Modifikationen. Zellkonstanten a, b, c und interatomare Abstände in Å, Zellwinkel α, β, γ in Grad, Phononenfrequenzen ν_i an Γ in cm^{-1} , Gitterenergien E und Nullpunktschwingungsenergien ZPVE pro Formeleinheit in eV, Bulkmoduln B_0 in GPa. Ein + deutet an, dass an die entsprechende Observable angepasst wurde, ein Minus das Gegenteil.

Material	Gefittet?	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
h-BN	+	a, b	2·517	2·504	[Pease, 1952]
	+	c	6·647	6·661	[Pease, 1952]
	+	α, β	90·0	90·0	[Pease, 1952]
	+	γ	120·0	120·0	[Pease, 1952]
	a	R_{NB}	1·453	1·446	
	a	$\angle \text{NBN}$	120·0	120·0	
	–	E	–11·491	–12·813	[Albe, 1997]
	–	ZPVE	0·225	–	
	+	c_{33}	31·6	32·4	[Ramani u. a., 1978]
	–	B_0	30·9	36·7	[Solozenko u. a., 1995]
	+	ν_1	53·3	52·5	[Kuzuba u. a., 1978]
	–	ν_2	117·9	–	
	+	ν_3	770·8	783·0	[Geick u. a., 1966]
	–	ν_4	821·9	828·0	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_5	1361·6	1367·0	[Geick u. a., 1966]
	+	ν_6	1361·8	1370·0	[Geick u. a., 1966]

(siehe Fortsetzung)

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Tabelle 7.24: (fortgesetzt)

Material	Gefittet?	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
r-BN	+	a, b, c	3·665	3·643	^b
	+	α, β, γ	40·159	40·235	^b
	^a	R_{BN}	1·453	1·446	
	^a	$\angle \text{NBN}$	120·0	120·0	
	–	E	–11·487	–12·813	[Albe, 1997]
	–	ZPVE	0·217	–	
	–	B_0	32·7	33·4	[Huepen u. a., 1995]
	–	ν_1	774·4	794·1	[Liu u. a., 1995]
	–	ν_2	1362·6	1374·5	[Liu u. a., 1995]
c-BN	–	a, b, c	2·560	2·557	^c
	–	α, β, γ	60·0	60·0	^c
	–	R_{BN}	1·567	1·566	
	–	$\angle \text{NBN}$	109·47	109·47	
	–	E	–10·76	–13·2	[Lam u. a., 1990]
				–12·94	[Albe, 1997]
				–16·30	[Furthmüller u. a., 1994]
	–	ZPVE	0·13	–	
	–	B_0	620	369·400	[Grimsditch und Zouboulis, 1994; Soma u. a., 1974]
	–	c_{11}	922	820	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	–	c_{12}	469	190	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	–	c_{44}	452	480	[Grimsditch und Zouboulis, 1994]
	–	ν_1	701	1055	[Liu u. a., 1995; Sanjurjo u. a., 1983; Werninghaus u. a., 1997]
w-BN	–	a, b	2·567	2·553	[Bundy und Wentorf, 1963]
	–	c	4·141	4·200	[Bundy und Wentorf, 1963]
	–	α, β	90·0	90·0	[Bundy und Wentorf, 1963]
	–	γ	120·0	120·0	[Bundy und Wentorf, 1963]
	–	$R_{\text{BN}}(3)$	1·564	1·566	
	–	$R_{\text{BN}'}$	1·573	1·571	
	–	$\angle \text{NBN}$	110·45	109·75	
	–	$\angle \text{NBN}$	108·58	109·19	
	–	E	–10·83	–	
	–	ZPVE	0·21	–	
	–	B_0	637	394	[Albe u. a., 1997]
	–	ν_{max}	1299	–	

^aEs wurden fraktionelle an Stelle interner Koordinaten eingesetzt.

^bZellparameter beziehen sich auf eine hexagonale Einheitszelle mit Dimensionen $a = b = 2.506$ und $c = 10.030$ Å wie sie von Ueno u. a. [1992] bestimmt wurden.

^cZellparameter beziehen sich auf eine kubische Einheitszelle mit $a = b = c = 3.6715$ Å nach Solozhenko u. a. [1990].

Die Situation präsentiert sich ebenso für die Siliciumnitride. Die reproduzierten Strukturen differieren in den Bindungslängen von den Referenzen um max. 3 pm. Dies ist durchaus akzeptabel, wenn man beispielsweise den asymmetrischen Stickstoff im β -Si₃N₄

7.5. EIN REINES ZWEIKÖRPERMODELL: \mathcal{TB}

betrachtet: Ein Experiment liefert Bindungslängen von 1.70, 1.73 und 1.77 [Grün, 1979], ein neueres [Yang u. a., 1995] dokumentiert Bindungslängen zwischen 1.70 und 1.79 (Tabelle 7.25).

Tabelle 7.25: Mit dem Potenzial \mathcal{TB} modellierte und gemessene Eigenschaften kristalliner Si_3N_4 -Modifikationen. Alle Einheiten wie oben.

Material	Gefittet?	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	+	a	7.754	7.818	[Kato u. a., 1975]
	+	c	5.630	5.591	[Kato u. a., 1975]
	+	α, β	90.0	90.0	[Kato u. a., 1975]
	+	γ	120.0	120.0	[Kato u. a., 1975]
	—	E	−35.08	$> \beta\text{-Si}_3\text{N}_4^a$	
	—	ZPVE	0.76	—	
	b	R_{NSi}	1.727	1.715	
			1.739	1.740	
			1.743	1.746	
	b	$R_{\text{N'Si}}$	1.732	1.736	
			1.741	1.744	
			1.745	1.760	
	b	$R_{\text{N''Si}}(3)$	1.737	1.746	
	b	$R_{\text{N'''Si}}(3)$	1.729	1.759	
	—	B_0	242.5	228.5	[Kruger u. a., 1997]
	+	ν_{max}	1017	1040 ^c	[Wada u. a., 1981]
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	+	a, b	7.593	7.595	[Grün, 1979]
	+	c	2.921	2.902	[Grün, 1979]
	+	α, β	90.0	90.0	[Grün, 1979]
	+	γ	120.0	120.0	[Grün, 1979]
	—	E	−35.14	−37.15	[Liu und Cohen, 1990]
	—	ZPVE	0.72	—	
	b	R_{NSi}	1.734	1.704	
			1.735	1.728	
			1.738	1.766	
	b	$R_{\text{N'Si}}(3)$	1.734	1.730	
	—	B_0	262.1	258.0	[Cartz und Jorgensen, 1981]
	+	ν_{max}	1010	1047	[Wada u. a., 1981]
kub- Si_3N_4	—	a, b, c	5.425	5.501	[Zerr u. a., 1999]
	—	α, β, γ	90.0	90.0	[Zerr u. a., 1999]
	—	E	−35.69	—	
	—	ZPVE	0.76	—	
	—	$R_{\text{SiN}}(4)$	1.752	1.784	
	—	$R_{\text{Si'N}}(6)$	1.867	1.889	
	—	B_0	411.9	310 ± 5	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	—	ν_{max}	1119	—	

^aMadelung Rechnungen von Grün: $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} \approx -0.31\text{eV}$; Ref.: [Ching u. a., 1998]: E_{tot} von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ liegt $\approx 1.63\text{eV}$ unter der von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

^aEs wurde an fraktionelle Koordinaten, nicht an interne Koordinaten angepasst.

^aDie zwei höchsten (sehr schwachen) Ramanlinien wurden außer Acht gelassen, das Experiment [Kruger u. a., 1997] weist acht überzählige Signale auf, siehe Text.

7. POTENZIALE FÜR SILICIUMBORNITRIDE

Auch für das ternäre System Si/B/N wurden lokale (statische) Optimierungen durchgeführt und Analysen bezüglich Struktur und Zweitordnungseigenschaften durchgeführt. Die Ergebnisse listet Tabelle 7.26 auf.

Tabelle 7.26: Mit dem Potenzial \mathcal{TB} modellierte und gemessene Eigenschaften Si/B/N-Kristalle. Für weitere Erklärungen siehe obige Tabellen.

Material	Gefittet?	Eigenschaft	Modell	Referenz	Literatur
β -2-Si ₃ B ₃ N ₇	+	a, b	7.495	7.488	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	c	5.372	5.292	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	α, β	90.0	90.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	+	γ	120.0	120.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	–	E	–70.57	x	
	–	ZPVE	1.75	–	
	^a	R_{NSi}	1.753	1.725	
	^a	R_{NB}	1.445	1.432	
			1.458	1.472	
	^a	$R_{\text{N'Si}}$	1.729	1.704	
			1.760	1.720	
	^a	$R_{\text{N'B}}$	1.429	1.437	
	^a	$R_{\text{N''Si}}(3)$	1.726	1.716	
	–	B_0	170.1	200.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
α -1-Si ₃ B ₃ N ₇	+	a, b	7.455	7.395	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	c	5.241	5.239	[Kroll und Hoffmann, 1999]
	+	α, β	90.0	90.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	+	γ	120.0	120.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	–	E	–70.03	$x + 0.2$	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	–	ZPVE	1.72	–	
	–	R_{NSi}	1.747	1.727	
	–	R_{NB}	1.473	1.486	
			1.473	1.492	
	–	$R_{\text{N'Si}}$	1.716	1.684	
			1.716	1.689	
	–	$R_{\text{N'B}}$	1.436	1.427	
	–	$R_{\text{N''Si}}(3)$	1.732	1.713	
	–	B_0	290.9	240.0	[Kroll und Hoffmann, 1998]

^aEs wurden fraktionelle an Stelle interner Koordinaten eingesetzt.

Die Struktur der hypothetischen Polymorphe [Kroll und Hoffmann, 1998] werden sämtlich reproduziert: Gradienten und Hesse-Matrices sind Null bzw. positiv definit. Generell zeigt sich ein Trend zu größeren Volumina. Bedenkt man, dass die Si/B/N-Referenzen sich auf Dichtefunktionalergebnisse beziehen, die zur Überbindung neigen, ist auch dieses Ergebnis nicht nur akzeptabel, sondern vor allem konsistent mit den anderen Werten (Tabelle 7.26).

Legt man die Krollschen Daten als Referenz an, wird die energetische Reihenfolge der Polymorphe nur mäßig wiedergegeben (Tabelle 7.27). Dabei ist zu sagen, dass es dabei um eine Schwankung über einen Bereich von gut knapp 4 eV bei 13 Atomen geht. Auch die Differenzen werden unterschätzt. Da beide Energiefunktionen das *dzb*-Modell als den deutlich instabilsten Polymorph anzeigen, kann man davon ausgehen, dass man mit einer Genauigkeit von rund 0.3 eV/Atom bei diesem Potenzial für ähnliche Konstellationen rechnen kann.

Kristall	DFT		Potenzial \mathcal{TB}	
	ΔE	Rang	ΔE	Rang
$\beta 2$	0.00	1	0.05	2
$\alpha 1$	0.19	2	0.60	4
$\alpha 4$	0.40	3	0.00	1
$\beta 1$	0.96	4	1.28	8
$\alpha 3$	1.14	5	0.52	3
sj	1.28	6	1.36	9
$cub1$	2.10	7	1.55	10
$crb1$	2.66	8	0.66	5
$\gamma 1$	2.68	9	0.88	6
$\alpha 2$	3.00	10	0.95	7
dzb	3.76	11	2.45	11

Tabelle 7.27: Potenzial \mathcal{TB} : Klassisch und quantenmechanisch bestimmte relative potenzielle Energien hypothetischer $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristalle pro Formeleinheit in eV. Die Nomenklatur der Kristalle geht mit der von Kroll und Hoffmann [1998] konform.

Zwar ist auch bezüglich der Zweitordnungseigenschaften das Potenzial weniger verlässlich als die aufwändigeren Parameterisierungen (im Falle des $\beta 2$ - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ist der Bulkmodul um 30 GPa zu gering, im Falle des zweitstabilsten $\alpha 1$ - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ um 50 GPa zu hoch), insgesamt werden jedoch die Größenordnungen korrekt wiedergegeben.

Dynamische Rechnungen Dynamische Rechnungen wurden nur am ternären System durchgeführt. Diese Rechnungen dienten in erster Regel einer groben Überprüfung des dynamischen Verhaltens des Potenzials, weniger der Produktion in größerem Maßstab. Ein bereits oben erwähnter, im Teilprojekt C1 des SFB 408 erzeugter (979-atomiger) Cluster mit „korrekter“ Stöchiometrie ($\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$) und Koordination (Si vierfach, N dreifach, B dreifach) wurde dazu einer MD-Simulation im kanonischen Ensemble (NVE) bei 300 K und nachfolgender RFO-Optimierung bis zum Erreichen der Konvergenzkriterien und Freiheit von imaginären Moden unterzogen. Die erhaltenen Koordinationen sind in der Abbildung 7.27 bzw. 7.28 gezeichnet. Gut zu erkennen auch hier die Koordinationszahl von drei bei Stickstoff und Bor, ebenso die Koordination von vier an Silicium. Die Koordination von Stickstoff ist offenbar zum allergrößten Teil trigonal planar, wie es auch NMR-Experimente am amorphen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ zeigen. In der unteren linken Hälfte des Clusters, der in der ersten Zeichnung abgebildet ist, ist ein Tetraeder zu sehen; hier kommt man erneut in die Nähe des Randes, an dem sich auf Grund fehlender (repulsiver) Wechselwirkungen die Bindungen verkürzen und sich so Überkoordinationen ausbilden. Für die Siliciumkoordination (Abb. 7.28), ist zunächst festzuhalten, dass es in einem Radius von 2 Å ausschließlich von N umgeben ist. Die Koordination ist (zum Teil stark verzerrt) tetraedrisch, was vernünftig erscheint und vom NMR-Experiment bestätigt ist. Eine Kantenverknüpfung wie sie beim Fall des Potenzials \mathcal{WAT} aufgetreten ist (Abb. 7.23 bzw. 7.24) ist nicht offensichtlich, tritt jedoch (vereinzelt) auf, z.B. oben in der zweiten Abbildung. Wenn Partner, d.h. in diesem Falle Stickstoffatome, vollkommen fehlen, können „Polyeder“ auch Dreiecke darstellen, wie z.B. am äußersten linken Rand gezeigt, wo ein Silicium fast planar koordiniert ist. Dies ist ganz offensichtlich ein Randartefakt. Die Borkoordination erweist sich als stabil trigonal-planar bis zu den Rändern.

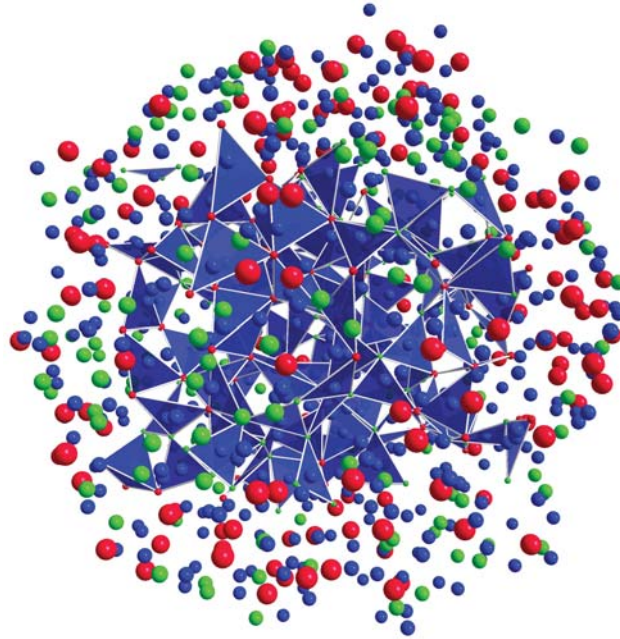


Abbildung 7.27: $Si_3B_3N_7$ -Cluster (979 Atome) nach MD und nachfolgender RFO-Optimierung mit Potenzial \mathcal{TB} . Polyeder deuten die N-Umgebungen an, Si rot, B grün, N blau.

Für diesen Cluster wurden von Robert Grabinski [2000] freundlicherweise röntgengeachtete Paarverteilungen berechnet. Die Ergebnisse sind — vergleichend mit Experimenten aus den anderen Teilprojekten des SFB und daher etwas weiter unten, im vergleichenden Abschnitt — in der Abbildung 7.29 auf S. 172) dargestellt.

Die Signale bis zu ca. 1.3 \AA stammen aus der Fouriertransformation der experimentellen Daten. Es steht zu vermuten, dass auch die Intensitäten bei ca. 1.45 \AA (BN) und 1.75 \AA (SiN) noch Artefakt-Beiträge aus der FT enthalten.¹¹ Offenbar wird nicht nur die erste Nachbarschaft, sondern auch die Struktur der radialen Verteilung zweiter Nachbarn zwischen ca. 2.5 und 3.5 \AA recht gut wiedergegeben. Je größer der Clusterausschnitt, d.h. je mehr Randatome mitgenommen werden, desto schlechter die Statistik für Bulkcharakteristika — hier werden erneut die Randartefakte des Clusteransatzes offensichtlich.

Obwohl das Potenzial \mathcal{TB} zu etwas zu schwachen Bindungsenergien und auf Grund fehlender Dreikörperterme zu etwas zu weichen Materialien neigt, stellt es mit seiner schnellen Auswertbarkeit einen idealen Kandidaten für *large scale*-MD dar.

7.6 Kritischer Vergleich

Zum Vergleich stehen drei Sätze von Potenzialen: eine Kombination aus Coulombwechselwirkungen mit zusätzlichen Zwei- und Dreikörperwechselwirkungen (\mathcal{Q}), eine Beschränkung auf Zweikörperterme ohne effektive Ladungen (\mathcal{TB}) und ein ladungsfreier Parametersatz mit Korrektur durch sowohl Zwei- als auch Dreikörperterme ($\mathcal{WAT}/\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$).

¹¹Die Experimentatoren gehen davon aus, dass auch das starke Signal im Experiment bei 2.1 \AA noch im Wesentlichen als FT-Artefakte anzusehen sind. Dies wird von der Clustersimulation z.T. gestützt.

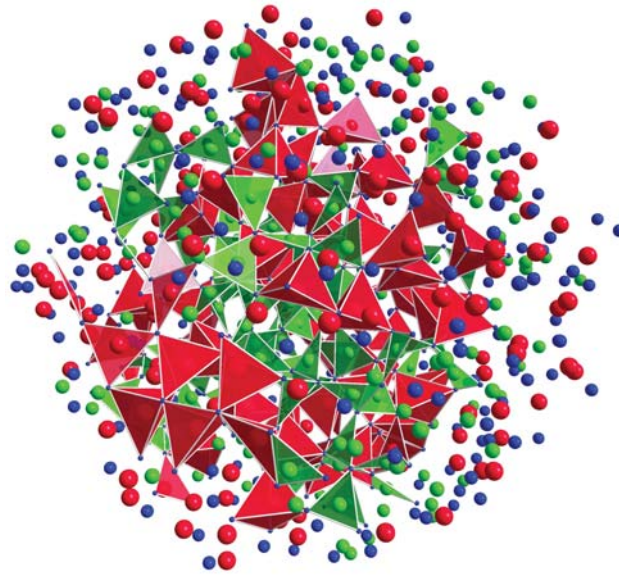


Abbildung 7.28: $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Cluster (979 Atome) nach MD und nachfolgender RFO-Optimierung mit Potenzial \mathcal{TB} . Polyeder wie oben, hier B- bzw. Si-Umgebungen (grün bzw. rot).

Die Anzahl der Parameter verhält sich zur Anzahl der Wechselwirkungen von Elementen mit- und untereinander (bzw. in der Sprache von Kraftfeldern) „Atomtypen“ wie folgt:

Potenzial	Anzahl Parameter	Atomtypen
\mathcal{TB}	18	Si, B, N
\mathcal{WAT}	30	Si, B, N
$\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$	34	Si, B, N, H
\mathcal{Q}	39 + 1 wg. Ladung	Si, B, N

Mit einem Atomtyp wächst allerdings die Möglichkeit der Wechselwirkung nicht um Eins, sondern exponentiell:

Anzahl Atomtypen	denkbare Wechselwirkungen
1	1 (mit sich selbst)
2	3
3	6
4	10

Daher wird mit mehr als zwei Atomtypen eine Parameterisierung immer komplexer. Alle bekannten Strukturen werden hier mit maximal 40 Parametern reproduziert. Zum Vergleich: Nakano u. a. [1995] benötigen zur Beschreibung von Si_3N_4 19 Parameter, das *Hessian Biased Force Field* von Wendel und Goddard III [1992] derer 14, um allein die beiden binären kristallinen Phasen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ zu modellieren, und Ching u. a. [1998] verwenden gar 10 für *jeweils* einen Polymorphen (α - oder $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) — in letzterem Falle werden dabei Kohäsionsenergien massiv überschätzt (an sie wurde allerdings auch nicht angepasst).

Paradigmatisch lässt sich für die hier gefundenen Modelle festhalten, dass Art und Ansprüche einer Anwendung bestimmen sollte, zu welchem Potenzial man greift; wie so oft üblich, ist zwischen Geschwindigkeit und Genauigkeit abzuwägen.

7.6.1 Geschwindigkeit

Je nach Implementation wird die Evaluation der Energie mehr oder weniger aufwändig sein. Als Faustregel gilt: Die Bestimmung der Coulombkraft und die Auswertung der Dreikörperterme sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. Kommt es also vorrangig auf Geschwindigkeit der Evaluation an, so ist das Potenzial \mathcal{TB} konkurrenzlos. Nächst-schnellster Satz wird in aller Regel der Satz \mathcal{WAT} sein, gefolgt von \mathcal{Q} . Die Rechenzeiten des Satzes \mathcal{Q} hängen massiv davon ab, wie die Coulombkräfte behandelt werden. GULP macht eine Standard-Ewald-Summation, die z.B. durch Gitterverfahren stark beschleunigt werden kann. Für den Fall von Clustern wird die Coulombenergie im Realraum explizit ausgewertet. Zwei Beispiele dokumentieren die Sachverhalte (Tab. 7.28), weitergehende Analysen sind zu abhängig von der jeweiligen Implementierung, so dass ein systematischer Vergleich ohne besondere Aussagekraft wäre.

Modell	Potenzial	Rechenzeit [s]
β 2-Si ₃ B ₃ N ₇	\mathcal{TB}	0.66
	\mathcal{WAT}	2.83
	\mathcal{Q}	5.33
979/949-atomiger Cluster	\mathcal{TB}	0.41
	\mathcal{WAT}	0.69
	\mathcal{Q}	0.83

Tabelle 7.28: Richtwerte von Rechenzeiten bei einer Energieevaluation anhand zweier Beispiele. Oben: Kristalline Verbindung, Coulombenergie bei Potenzial \mathcal{Q} mittels Ewald-Summation ausgewertet; unten: Cluster, Coulombenergie bei Potenzial \mathcal{Q} explizit berechnet.

7.6.2 Energien

Die Genauigkeit der Energiebestimmung für Festkörper nimmt in der Reihenfolge $\mathcal{Q} > \mathcal{WAT} > \mathcal{TB}$ ab. Der Satz \mathcal{Q} ist in dieser Hinsicht vor allem das vorne liegende Potenzial, weil Kohäsionsenergien von Festkörpern mit angepasst wurden – im Gegensatz zu den beiden anderen, bei denen nur für die zweiatomigen Verbindungen BN und SiN Daten eingingen und diese Daten für Festkörper zu flache Töpfe liefern. Für molekulare Verbindungen dürften die Ergebnisse realistischer sein.

7.6.3 Erstordnungseigenschaften/Strukturen

Strukturen sind für alle Potenziale ein kaum nennenswertes Problem. Bis auf das kubische BN, das von den Sätzen $\mathcal{WAT}/\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$ in die (trigonal koordinierte) rhomboedrische Form überführt wird, führen Optimierungen mit allen Potenzialen an allen Fällen zu den bekannten Kristallstrukturen. Dies gilt für B/N, Si/N und Si/B/N-Verbindungen.

Da die strukturelle Reproduktion von bekannten Festkörpern erstes Ziel ist (perfekte Reproduktion von Schwingungen bei unzutreffender Gleichgewichtsstruktur ist ein sinnloses Unternehmen), liegt es nahe, auch alle bekannten Strukturen mit anzupassen. Dem entgegen steht, das mit der maximalen Größe des *Trainingsset* das *Testset* minimiert wird. So wurden beim Anpassen aus dem System Si/N die bisher postulierte Willemit-Struktur,¹² aus dem B/N-System die rhomboedrische und aus dem Si/B/N-System alle Nicht- β - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen entfernt, um sie dem Testset zuschlagen zu können. Die resultierenden Strukturen weisen bei den Zellparametern der *trainierten* Vertreter Fehler von maximal rund 1% auf. Beim Willemit- Si_3N_4 werden die Zellkonstanten mit weit weniger als 1% Fehler (Q , TB : 0.4%, WAT : 0.09%) reproduziert. (Die „Nicht-Coulomb-Potenziale“ berechnen die Schwingung, die der höchsten *ab initio*-Schwingung entspricht, leicht niedriger mit rund 980 statt 1050 cm^{-1} , wobei die höhere Dichte und höhere Härte des Materials im Verhältnis zu α - und β - Si_3N_4 eher für höhere Frequenzkanten sprechen; nicht gezeigt.)

Bei statischen und dynamischen Simulationen mit allen Potenzialen fiel auf, dass bisweilen Vierringe vom Typ Si-N-Si-N (und seltener N-B-N-B) gebildet werden. Dies mag auf den ersten Blick beunruhigend erscheinen, erweist sich aber z.B. im Hinblick auf Untersuchungen, die bereits am Si/N-System durchgeführt wurden, als nicht unplausibel [de Brito Mota u. a., 1998; Kroll, 2000b].

Wie bereits im Abschnitt 7.5.3 angerissen, wurden mit allen drei Potenzialen Cluster relaxiert, die auf dem Wefingschen „Rohmodell“ beruhen (Details in den jeweiligen Abschnitten).¹³ In der Abbildung 7.29 finden sich die reduzierten Radialverteilungsfunktionen $G(r)$ im Vergleich. Die erste Nachbarschaft wird von den Clustern annähernd perfekt wiedergegeben. Alle Potenziale „schieben“ die Bindungen um ca. 2% zu größeren Bindungslängen, was nicht weiter verwunderlich ist, da wir hier mit einem Röntgenbeugungsexperiment vergleichen, bei dem Wechselwirkungen mit den Elektronen überwiegen. Hin zu größeren Werten von r (bis ca. 4 Å) wird die Form ebenfalls noch hinreichend reproduziert, hier machen sich aber bereits Unterschiede der Cluster bzw. der Behandlung mit unterschiedlichen Potenzialen bemerkbar: Während die Parameter WAT und Q das experimentelle Maximum um 3 Å in den Zählraten etwas überschätzen, liefert das Zweikörperpotenzial zu wenige Abstände in diesem Bereich und überschätzt bei 2.6 Å. Bei 4.5 Å erweist sich nur noch das Potenzial Q als in der Lage, den Verlauf von G zu spiegeln; andererseits ist unklar, in wie weit das Experiment hier reproduzierbar ist. Die Aufschlüsselung nach Koordinationssphären ist prinzipiell möglich, erfordert aber für vernünftige Aussagen größere Modelle.

Vergleicht man also mit Daten aus *Neutronenexperimenten*, so konvergieren die ersten Abstände besser. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 7.30 verdeutlicht, der auf dem Cluster basiert, der mit dem Potenzial Q relaxiert wurde.

Das deutliche Signal im Röntgenexperiment bei 2.1 Å wird von den Experimentatoren (wie bereits gesagt) als Artefakt der Fouriertransformation angesehen — allerdings tritt ein Ähnliches auch in der Neutronenstreuung auf [Hagenmayer u. a., 1999]). Bei einer solchen Intensität ist dennoch nicht auszuschließen, dass ein Artefakt noch realistische Signale überlagert. In der Tat findet man bei 2.1 Å bei *allen* Clustern ein mehr oder minder signifikantes Signal, das sich durch seine Lage eindeutig Vierringen vom Typ B-N-B-N und

¹²Diese ist analog zu der für C_3N_4 als superharte Modifikation vorhergesagten Struktur [Teter und Hemley, 1996].

¹³Hier sollte angemerkt werden, dass nicht der Anspruch besteht, ein Modell für $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ entwickelt zu haben, vielmehr geht es um die (Re-)produktion vernünftiger Daten durch die Potenziale!

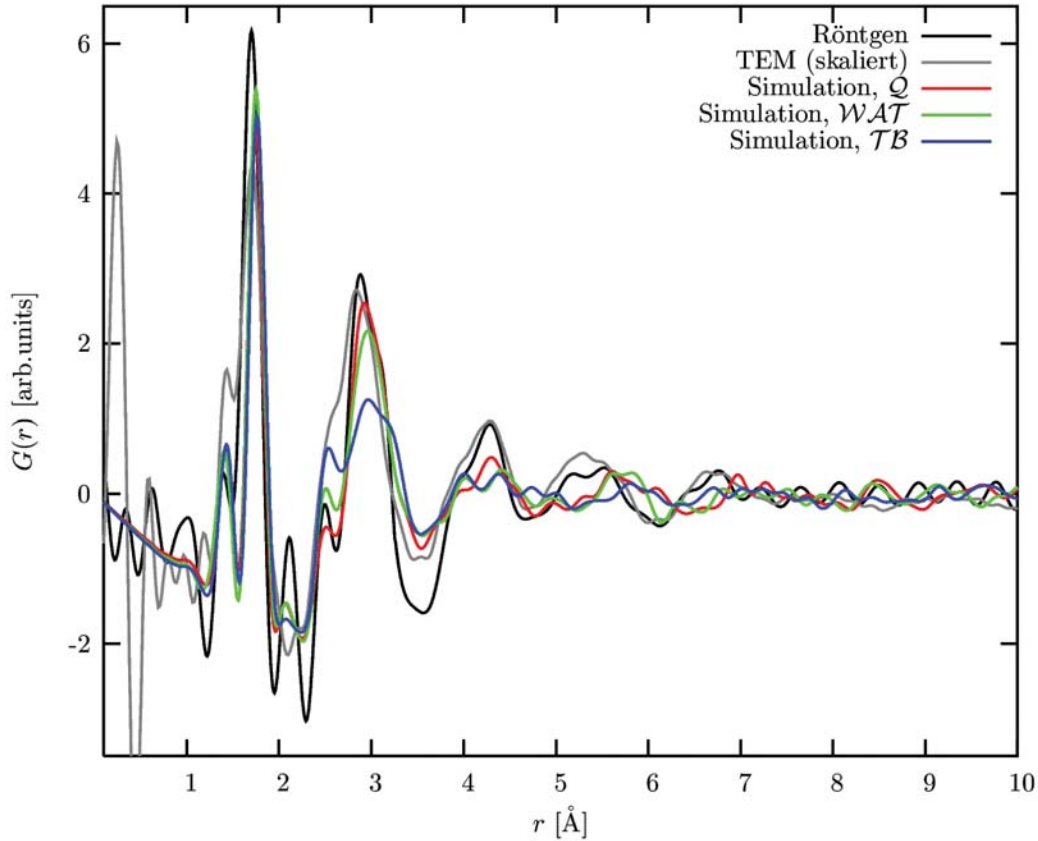


Abbildung 7.29: Radialverteilungen von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Clustern bei Verwenden der drei diskutierten Potenziale (\mathcal{TB} , \mathcal{WAT} und \mathcal{Q}) im Vergleich mit dem Experiment an der Keramik. TEM steht für ein unveröffentlichtes Transmissionselektronenmikroskop-Experiment im SFB 408 von Schulmeister [2000], das (mit minderer Auflösung) zuvor bereits von Heinemann u. a. [1999] vermessen und publiziert wurde.

B-N-Si-N zuordnen lässt. Im Falle der Cluster sind dies zum allergrößten Teil Randatome. Hätten die Keramiken allerdings einen erheblichen Anteil an freiem Volumen, so ist zu erwarten, dass die Anzahl solcher Konstellationen zunimmt. Zum heutigen Zeitpunkt jedoch ist nicht klar, wie hoch der Anteil von Vierringen in $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ist.

Aus der Steigung einer Ausgleichsgerade durch die frühen Werte der reduzierten Radialverteilung lassen sich prinzipiell Dichten bestimmen. Man erkennt, dass diese von allen Potenzialen im Cluster recht gut mit dem Abfall der Oszillationen in Einklang zu bringen ist. Doch auch hier ist Vorsicht geboten: Die experimentellen Werte für die Dichte der $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Materialien bewegen sich um 1.8 bis 1.9 g/cm³, die Cluster weisen in ihrem Inneren eine Dichte von ca. 2.5 g/cm³ oder mehr auf. Allein aus dem Vergleich von Radialverteilungsfunktionen mit Modellierungsdaten daher auf die Dichte zu schließen, erscheint an dieser Stelle nicht unproblematisch, insbesondere auch deshalb, weil Modelle unterschiedlicher Dichte nicht hinreichend unterschiedliche RDFs liefern, wie in Abb. 7.31 dokumentiert. Dort wurden hypothetische Kristalle (crb1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$) einer MD und nach-

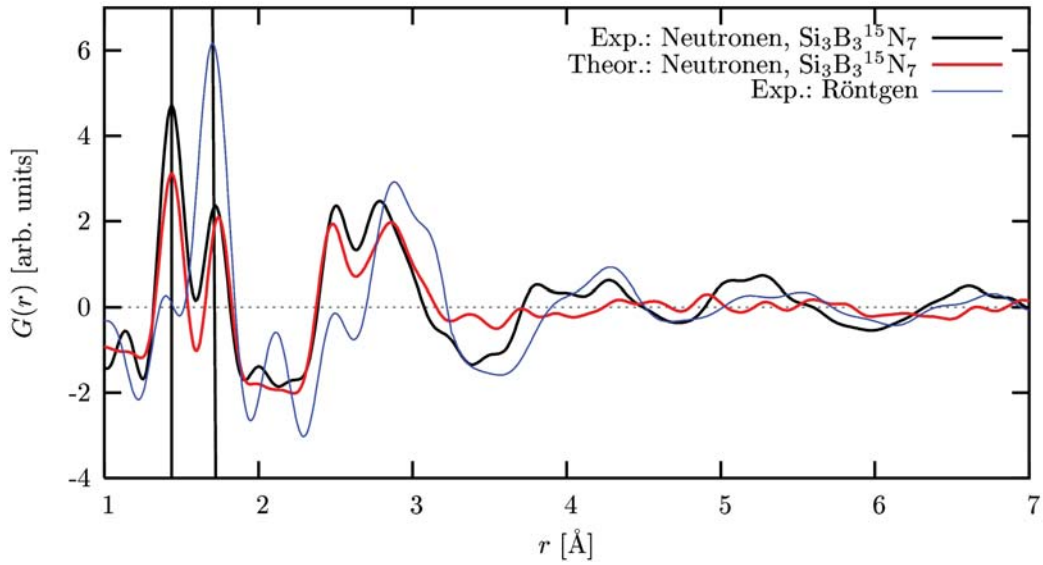


Abbildung 7.30: Radialverteilungen im Vergleich: Neutronenbeugung an $\text{Si}_3\text{B}_3^{15}\text{N}_7$ experimentell (schwarz, [Hagenmayer u. a., 1999]) und berechnet (rot, Cluster, Potenzial Q); im Vergleich die Röntgenbeugung am nicht-dotierten Material. Die senkrechten Striche sollen zu sehen erleichtern, dass die Röntgenbeugung kürzere Abstände suggeriert; dies ist insbesondere beim B–N-Abstand um 1.4 \AA gut zu erkennen. Dem Stickstoff liegt eine Streulänge von ^{15}N zu Grunde, die dem Tabellenwerk von Sears [1992] entnommen wurde; die anderen Streulängen entstammen <http://www.isis.rl.ac.uk/largescale/loq/documents/sans.htm>.

folgender Optimierung unterzogen. Durch Skalieren der Gitterkonstanten wurden stark unterschiedliche Dichten von rund 2.0 bzw. 2.8 g/cm^3 eingestellt.

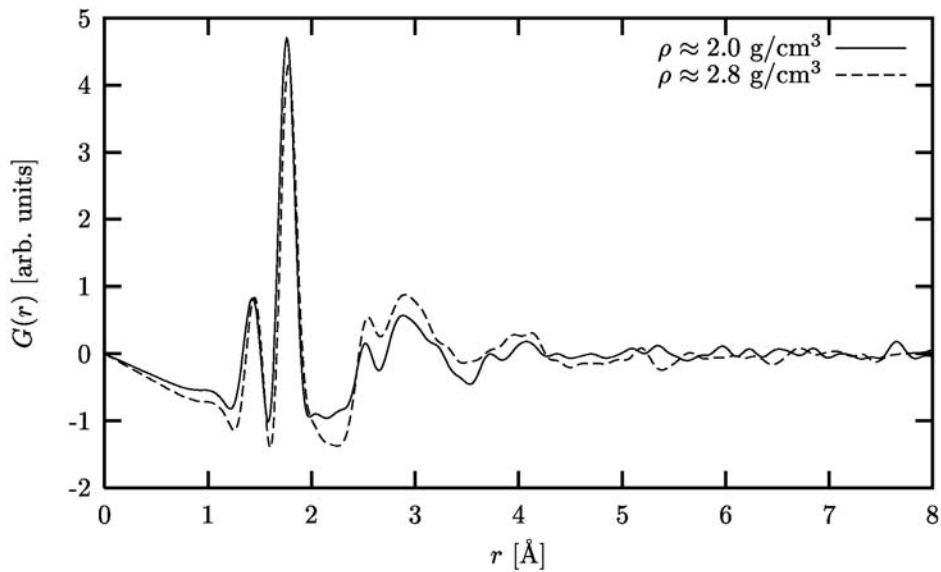
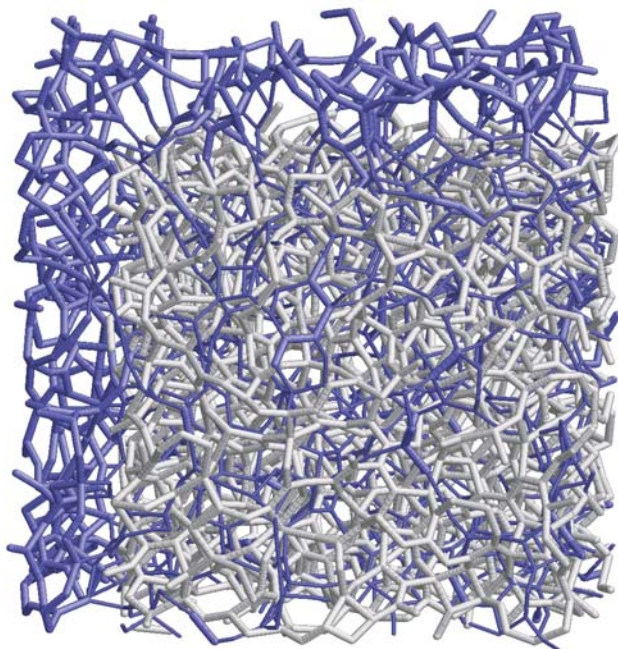


Abbildung 7.31: $G(r)$ für Materialien verschiedener Dichte aber gleicher Stöchiometrie

Eine Überlagerung der Cluster zeigt deutlich die unterschiedlichen Charaktere der Modelle (Abb. 7.32).

Abbildung 7.32:

Überlagerung zweier Modelle verschiedener Dichte; die Radialverteilungen zu den Modellen sind nicht signifikant genug, um auf ihrer Basis zu diskriminieren. (Atome sind dann mit dünnen Bindungsstrichen verbunden, wenn sie dem blauen Fragment angehören und höchstens einen Abstand von 2.0 Å zu einem Atom des grauen Modells aufweisen. Dies mindert den Eindruck noch höherer Dichten im entsprechenden Bereich.)



Die Berechnung der RDFs erfolgte hier (wie auch bei allen anderen gezeigten RDFs) als Cluster von 1625 Atomen mit dem Paket CLUSCAT2000, das im Rahmen des SFB von Grabinski [2001] geschrieben wurde und die Debye-Formel anwendet. Zwar gibt es Unterschiede in $G(r)$, doch sind diese (und das die Erfahrung mehrfach gezeigt) nicht signifikant genug, um zwischen zwei Möglichkeiten hinreichend differenzieren zu können; obwohl die Steigung der „Geraden“ im vorderen Bereich einen Hinweis auf die mittlere Dichte gibt, sind auch hier die Differenzen nicht besonders ausgeprägt. Dies ist offensichtlich nicht den Potenzialen anzulasten, sondern erfordert ein sorgfältiges „Design“ der jeweiligen Modelle, die konsistent mit bisher existierenden Rahmenbedingungen sind. Hier bieten sich Dichte- und NMR-Randbedingungen an, auf die später eingegangen wird.

7.6.4 Zweitordnungseigenschaften, Schwingungen

Hier gibt es Unterschiede prinzipieller Art. Kein Potenzial, das Ladungen nicht als solche behandelt oder besonders im Hinblick darauf korrigiert wird, kann ein LO/TO-Splitting reproduzieren, da dies gerade dadurch entsteht, dass ein schwingendes Coulombfeld an die Schwingungen der Atome koppelt. Das Gleiche trifft auf andere, ladungsgebundene Phänomene zu, z.B. Intensitäten von Schwingungsspektren. Naturgemäß können assoziierte Eigenschaften nur vom Potenzial Q geliefert werden. Da bei den ladungsfreien Potenzialen mit Dreikörpertermen die Randbedingung des LO/TO-Splittings nicht bestand, können diese andererseits die Aufspaltung der Interschichtschwingungen im hexagonalen (und rhomboedrischen) BN weit genauer reproduzieren. Insgesamt liefern die ladungsfreien Modelle mit Dreikörpertermen ansonsten recht gute schwingungs- bzw. krümmungsrelatierte Eigenschaften, die *Pendants ohne* Dreikörperkorrektur hingegen im Trend etwas zu „weiche“ Materialien, sofern keine höhere Koordination vorherrscht: In solchen Fällen (B/N:

4, Si: 6) liefern die Potenziale ohne Coulombenergien stark überhöhte Bulkmoduln: kubisches BN: Experiment 360-400, \mathcal{TB} : 620, \mathcal{WAT} : 614 GPa (ohne Optimierung), kubisches Siliciumnitrid: *ab initio*-Rechnung und Experiment: ca. 300, \mathcal{TB} : 412, \mathcal{WAT} : 413 GPa. Offenbar sind die repulsiven Äste im Festkörper mit Morse-Potentialen bei höherer Koordination zu steil bzw. in dieser Hinsicht nicht recht „festkörperrepräsentativ“. Die gerade angesprochenen Koordinationsszenarien werden allerdings vom Satz \mathcal{Q} recht gut reproduziert: kubisches Si_3N_4 : 290 GPa (Exp.: 300 GPa), kubisches BN: 400 GPa, was exakt dem Experiment entspricht. Man hat damit eine sichere Behandlungsmöglichkeit bei entsprechenden Fragestellungen.

Zusammenfassend bietet sich ein Algorithmus mit zunehmender Genauigkeit an, um möglichst effektiv zu arbeiten. Ein Beispiel wäre: MD/MC mit \mathcal{TB} , ggf. zwischenzeitliche Relaxationen mit \mathcal{WAT} , Schwingungsanalyse insbesondere im Hinblick auf ladungsgebundene Eigenschaften mit \mathcal{Q} .

Ganz abgesehen davon steht mit dem Parametersatz $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$ ein neues Werkzeug zur Verfügung, mit dem sehr große Si/B/N/H-Moleküle relaxiert und analysiert werden können und vermittels dessen eine Basis geschaffen wurde, offene Fragen, wie das Verhalten von Restwasserstoff oder Diffusion von H in Siliciumbornitriden anzugehen.

Chemische Verschiebung in Si/B/N-Verbindungen

Ein frühes Experiment zur Bestimmung lokaler Strukturelemente in Festkörpern ist das NMR-Experiment. Möchte man ein konsistentes Modell für amorphe Materialien entwickeln, so ist neben der Reproduktion von Beugungsdaten ein denkbarer Prüfstein auch die Reproduktion des NMR-Signals. In diesem Abschnitt wird erläutert, ob, und wenn ja, wie sich ein solches Modell prinzipiell aufbauen lässt. Die Validierung nimmt dabei, wie schon im vorangegangenen Kapitel, einen großen Stellenwert ein.

8.1 Experimente am $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$

Verschiedene Proben der Borosilazankeramiken wurden mit NMR-Experimenten untersucht [Müller u. a., 2000; Jeschke u. a., 1999; van Wüllen u. a., 2000; Jansen und Kroschel, 2000], wobei sich die *Silicium*- und *Bor*kerne als relativ aussagekräftig herausstellten und vergleichsweise wenig technische Probleme bereiteten. Bezüglich des *Stickstoffs* in den Festkörpern allerdings sind Aussagen zur Koordination schwieriger zu treffen, wie man aus der Breite des in Abbildung 8.1 gezeigten Spektrums ersieht: Sie gibt das von Hoffbauer gemessene und in [Müller u. a., 2000] veröffentlichte ^{15}N -MAS-NMR Spektrum wieder.¹ Wie man erkennt, erstreckt sich der Bereich der Resonanz über gute 100 ppm. Ein solches Signal lässt *a priori* keine Aussagen zu. Durch Analogiebetrachtungen zwischen diesem und den Stickstoffsignalen von kristallinen Proben von Si_3N_4 und kubischem wie hexagonalem Bornitrid lässt sich jedoch mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass Stickstoff zumeist in dreifacher Koordination in der Keramik $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ vorliegt [Müller u. a., 2000]. Nichtsdestotrotz ist bisher ungeklärt, zu welchen *Anteilen* das Signal Stickstoffresonanzen der Koordination NSi_3 , NSi_2B , NSiB_2 und NB_3 repräsentiert. Nach einer Strukturmodellbildung für $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und einer Berechnung von NMR-Verschiebungen geeigneter Strukturmodelle mag es in nicht allzu ferner Zukunft möglich sein, auch das NMR Signal der Probe zu reproduzieren und so einen entscheidenden Beitrag zur Konsolidierung von Modellen zu liefern.² Voraussetzung

¹Die Referenz ist in diesem Fall festes Ammoniumchlorid gewesen. Es handelt sich im Übrigen bei der Probe um ein ^{15}N -angereichertes Produkt; ^{15}N mit $I = 1/2$ ist mit einer natürlichen Häufigkeit von lediglich rund 0.37% vertreten, und erschwerend kommt hinzu, dass wegen der langen Spin-Gitter-Relaxationszeit die Wartezeit zwischen der Pulsanregung verlängert und damit eine schlechte Zählstatistik (schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis) erzeugt wird. ^{14}N -Kerne schließlich zeigen mit $I = 1$ ein Quadrupolmoment, was in aller Regel eine starke Linienverbreiterung nach sich zieht — es sei denn, man setzt MAS-Technik ein und hat es mit hochsymmetrischen Umgebungen zu tun [Jeschke und Jansen, 1998].

²Ein erster ermutigender Schritt auf Grundlage dieser Arbeiten wurde in der Tat bereits von der Gruppe um Florence Babonneau in Paris getan, die eine Entfaltung des komplexen NMR-Signals eines BN-Polymers vornahm [Gervais u. a., 2001].

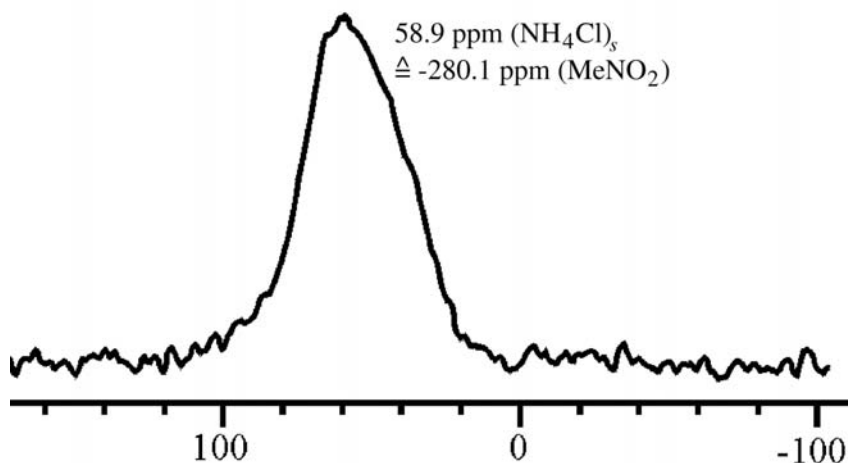


Abbildung 8.1: ^{15}N -NMR Spektrum von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ nach Müller u. a. [2000]. Chemische Verschiebung in ppm.

dafür ist das Finden einer (quantitativen) Struktur-Eigenschaftsbeziehung (engl.: *quantitative structure property relationship*, *QSPR*) bezüglich der chemischen Verschiebung.

In den nächsten Abschnitten werden die binären Systeme B/N und Si/N untersucht, und es wird versucht festzustellen, ob, und wenn ja, wie sich Stickstoffverschiebungen von großen Clustern so schnell berechnen lassen könnten, dass sie Bestandteil von Modellierungen im großen Maßstab sein können.

8.2 Berechnungen an B/N-Verbindungen

Für das B/N-System ist zunächst zu differenzieren zwischen den existierenden hexagonalen Formen (hexagonales, rhomboedrisches, turbostratisches BN) und der kubischen, diamantähnlichen oder Wurtzit-Form. Die wesentlichen Strukturtypen sind in den Zeichnungen 7.1 auf Seite 114 bereits dargestellt worden. Auf Grund der Tatsache, dass sowohl der Vorläufer [(Trichlorsilyl)dichlor]aminoboran als auch das NMR-Signal starke Hinweise auf trigonale Umgebung von Stickstoff mit Nachbarn geben, stand die hexagonale Modifikation, bzw. die trigonal-planare Koordination von Bor mit Stickstoff zu Beginn der Untersuchungen. Zudem ist diese etwas unkomplizierter als die vierfache, so dass das Auftreten von Trends vermutlich leichter zu klassifizieren ist. Es zeigte sich, dass auch das kubische BN analogen Betrachtungen zugänglich ist; die entsprechenden Ergebnisse werden weiter unten geschildert werden (ab S. 191). Die B/N Untersuchungen gliedern sich in mehrere Phasen: Erstens eine Konvergenz der Simulation von N-Verschiebungen für das System α -BN und die Untersuchung des Effektes von Bindungslängenvariationen auf die chemische Verschiebung der Stickstoffkerne. Dies soll anhand von Clusterrechnungen demonstriert werden;³ folgt die Übertragung des Gelernten auf β -BN-analoge molekulare Verbindungen bzw. den Festkörper.

³Dieses Vorgehen ist relativ neu und daher bisher nur von wenigen anderen Substanzen bekannt; neulich wurde z.B. von einer Anwendung in hydroxiliertem Siliciumdioxid (*Sylanole*) berichtet [Casanovas u. a., 1999], eine andere Publikation beschäftigt sich mit Clustern für Silicate [Xue und Kanzaki, 2000].

8.2.1 Simulation der Verschiebungen in α -BN-analogen Systemen

Es mag zunächst überraschen, dass bis vor kurzem die ^{15}N -chemische Verschiebung eines *der* traditionellen Protagonisten der Hochleistungskeramiken, des Bornitrids, sowohl experimentell als auch theoretisch unbekannt war. Dies wird andererseits verständlich, denn technische Probleme sind z.B. in der geringen Häufigkeit des $I = 1/2$ -Kernes ^{15}N , der langen Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) des ^{15}N Kernes und im kleinen gyromagnetischen Verhältnis begründet (vgl. auch Fußnote auf S. 177). Auch der Modellierung der chemischen Verschiebung durch quantenchemische Rechenverfahren standen vor allem technische Hindernisse entgegen, z.B. die Möglichkeit zu Optimierung und δ -Berechnung hinreichend großer Cluster. Aber auch methodisch offen war die Frage nach einer Kontrollmöglichkeit der Konvergenz der Verschiebung bei zunehmender Clustergröße. Auch eine Abschätzung darüber, wie repräsentativ Berechnungen mit H-abgesättigten Clustern für den Festkörper in diesem Kontext ist, war nicht vorgezeichnet. Um eine theoretische Vorhersage für die Stickstoffverschiebung in Bornitriden zu erreichen, wurden vier Stufen der Simulation der ^{15}N -chemischen Verschiebung durchlaufen:

1. Test der theoretischen Verfahren an kleineren molekularen Systemen im Vergleich mit dem Experiment
2. Produktionsphase:
 - (a) Wahl geeigneter Strukturausschnitte des Bornitrids
 - (b) Absättigung mit Wasserstoff
 - (c) geometrische Relaxation
 - (d) Berechnung der Stickstoffverschiebungen
3. Klassifikation der N-Verschiebungen aller untersuchter Verbindungen anhand von Bindungsmustern
4. Konvergenzkontrolle mit wachsender Molekül-/„Cluster“-größe im Hinblick auf den Festkörper

Zu 1.: Validierung

Molekulare Testverbindungen wurden nach dem Kriterium der Verfügbarkeit verlässlicher, experimenteller Daten ausgewählt: Eine Übersicht dieser Strukturen ist in Zeichnung 8.2 zu finden, Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 dokumentiert. In allen Fällen wurden Geometrien mit DFT-Verfahren bestimmt (S-VWN-Optimierungen, 6-31G*-Basen) und die Abschirmungstensoren mit HF-SCF-Wellenfunktionen und der größeren 6-311G*-Basis berechnet.

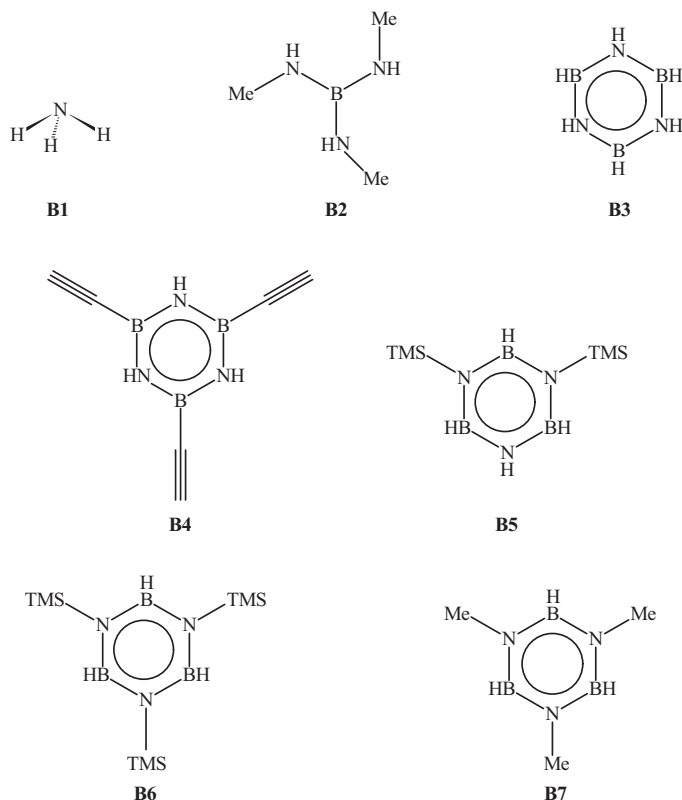


Abbildung 8.2: Berechnete Testverbindungen, **TMS** kürzt den Trimethylsilylrest $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ab, **Me** steht für Methyl-

Tabelle 8.1: N-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) von Testverbindungen im Vergleich zwischen Theorie und Experiment; Nitromethan diente als Standard

Verbindung	N-chemische Verschiebung in ppm		Referenz
	Theorie	Experiment	
B1 NH_3	−382	−380	[Berger u. a., 1992]
B2 $\text{B}(\text{NH}(\text{Me}))_3$	−349	−352	[Wrackmeyer, 1986]
B3 $(\text{BHNH})_3$	−269	−266 (^{14}N)	[Wrackmeyer u. a., 1995]
B4 $(\text{BC}_2\text{H}_3)_3$	−269	−269	[Bonhomme u. a., 1995] ^a
B5 $\text{B}_3\text{H}_3\text{N}_3(\text{TMS})_2\text{H}$	−264 (N–H) −265	−255 (^{14}N –H) −261 (^{14}N)	[Wrackmeyer u. a., 1995] ^b
B6 $(\text{BHN}(\text{TMS}))_3$	−252	−256 (^{14}N)	[Wrackmeyer u. a., 1995]
B7 $(\text{BHN}(\text{Me}))_3$	−273	−267 (^{14}N)	[Wrackmeyer u. a., 1995]

^aDer Wert von −266 ppm, wie er von Bonhomme u. a. [1995] angegeben wird, bezieht sich auf $\text{NH}_4(^{15}\text{NO}_3)$ als Standard.

^b ^{14}N und ^{15}N -chemische Verschiebungen sind nach Witanowski u. a. [1993] im Rahmen der Messgrenzen identisch.

Um eine Vergleichbarkeit zwischen experimentellen Verschiebungen und absoluten theoretischen Werten zu erzielen, dienten zunächst Resultate am Ammoniumion. Der Abso-

lutwert von +237.1 ppm für NH_4^+ wurde dem experimentellen Wert von -353 ppm für eine wässrige Ammoniumchlorid-Lösung zugeordnet [Berger u. a., 1992], wodurch sich von der Theorie zum experimentellen Vergleichswert eine Addition von 115.9 ppm und ein Vorzeichenwechsel ergibt. Weiter wurden Verschiebungen dann mit Hilfe der Beziehung

$$\delta_{\text{sample, th}} = \delta_{\text{ref, exp}} + \sigma_{\text{ref, th}} - \sigma_{\text{sample, th}} \quad (8.1)$$

wenn nötig auf andere Referenzen konvertiert. Dabei stehen die *Indices* (th) für theoretische oder (exp) experimentelle Bestimmung, (sample) für die Probe und (ref) für die Referenzsubstanz [Schneider und Ahlrichs, 1994].

Zu 2.: Produktion

$\text{B}(\text{NH}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BH}_2)_3$ erwiesen sich — wie zu erwarten — mit Verschiebungen von -353 und -171 ppm als wenig geeignet, den Festkörper zu simulieren, da diese Verschiebungen neben ihrer geringen Größe fernab der breiten Signale im $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und dem des Borazins (**B3**) [Wrackmeyer, 1986] liegen. Geeigneter erschienen daher Modelle, die aus planaren Sechsringen bestehen und an den Enden (*dangling bonds*) mit Wasserstoff abgesättigt wurden: Die Übersicht über Verbindungen, deren Daten letztlich genutzt wurden, findet sich in Zeichnung 8.3. Alle Verbindungen wurden wegen der Absicht, weit größere Systeme noch berechnen zu können, mit lokalen Dichtefunktionalen (S-VWN) und moderaten Basen (6-31G*) optimiert. Die Verschiebungen wurden nachfolgend mit etwas flexibleren Basen (6-311G*) und SCF Wellenfunktionen berechnet. Ergebnisse für alle Verschiebungen finden sich in der Tabelle 8.2. Zur in der fünften Spalte angegebenen Typisierung in Form von Symbolen soll in Kürze mehr gesagt werden.

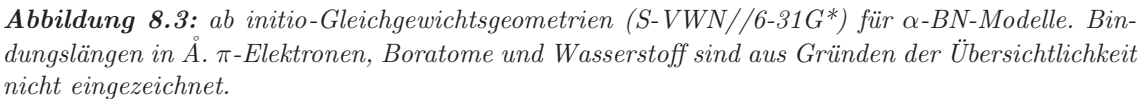
Zu 3.: Klassifikation von Verschiebungen

Für die N-Atome der Verbindungen **1** bis **11** wurde ein Grund für die Unterschiede in den Verschiebungen gesucht. Eine Analyse der Gesamt- π -Population am jeweiligen Stickstoff zeigte sich dafür am geeignetsten. Trägt man die Gesamt- π -Population am Stickstoff gegen die chemische Verschiebung auf (Fig. 8.4), so werden zwei relativ leicht unterscheidbare Bereiche deutlich: Im oberen Teil finden sich Daten für Stickstoffatome, die in direkter Nachbarschaft zu einem Wasserstoff liegen. In der unteren Hälfte hingegen ist mindestens ein Boratom zwischen Wasserstoff und Stickstoff zu finden. Der größte Unterschied wird offenbar durch Unterschiede in der direkten Nachbarschaft des Aufatoms erzeugt. Innerhalb der einzelnen Bereiche findet sich eine weitere Unterscheidbarkeit der Signale parallel zu weiterer Differenzierung der Verknüpfungssituation. Je geringer die Zahl der Wasserstoffatome in den Koordinationssphären, zu desto höherem Feld ist das Signal verschoben. In der Abbildung sind die entsprechenden Signalgruppen mit Symbolen notiert, die durch die Zeichnung 8.5 erläutert werden. In der Tabelle 8.2 ist neben den bereits erwähnten Ergebnissen für die chemische Verschiebung der zweidimensionalen Modelle auch der Typus der Konnektivität angegeben. Schließlich findet sich in Abbildung 8.6 eine Übersicht über alle α -BN-analogen 2D-Modelle mitsamt der Symbolik für die Konnektivitäten.

8. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG IN SI/B/N-VERBINDUNGEN

Verbindung	Summenformel	Stickstoff Nr.	Verschiebung in ppm	Typ
1	B ₃ N ₃ H ₆	3, 4, 9	−269	●
2	B ₇ N ₇ H ₁₀	2	−269	●
		7	−254	▲
		6	−284	▼
		6	−284	▼
		6	−284	▼
		12	−284	▼
		14	−275	◆
		19	−285	▼
		20	−270	●
3	B ₇ N ₇ H ₁₀	6, 21	−270	●
		3, 14	−287	▼
		8, 15	−252	▲
		9	−304	■
4	B ₇ N ₆ H ₉	1, 3, 4	−253	▲
		11, 15, 20	−264	●
5	B ₉ N ₉ H ₁₂	2, 22, 30	−270	●
		5, 14, 17	−283	▼
		6, 13, 18	−274	◆
6	B ₆ N ₇ H ₉	2	−287	★
		6, 5, 7, 8, 9, 10	−290	▼
7	B ₈ N ₈ H ₁₀	1	−285	★
		7	−265	●
		5, 9	−255	▲
		3, 11	−283	▼
		13, 15	−290	▼
8	B ₁₂ N ₁₀ H ₁₂	7, 17, 21	−264	●
		1	−280	★
		3, 5, 9, 11, 13, 15	−251	▲
9	B ₁₀ N ₁₂ H ₁₂	3, 5, 13, 15, 20, 22	−290	▼
		7, 11, 17	−305	■
		1, 9, 19	−289	★
10	B ₁₂ N ₁₂ H ₁₂	1, 9, 24	−284	★
		5, 12, 20	−257	▲
		3, 7, 14, 16, 18, 22	−284	▼
11	B ₂₁ N ₂₁ H ₁₈	3, 9, 15	−284	★
		5, 11, 17	−285	★
		1, 7, 13, 20, 22, 28	−273	◆
		21, 25, 30, 33, 38, 41	−287	▼
		32, 36, 40	−266	●

Tabelle 8.2: Ergebnisse der zweidimensionalen BN-Modelle, zur Nummerierung der Atome sei auf die Grafik 8.3 verwiesen.



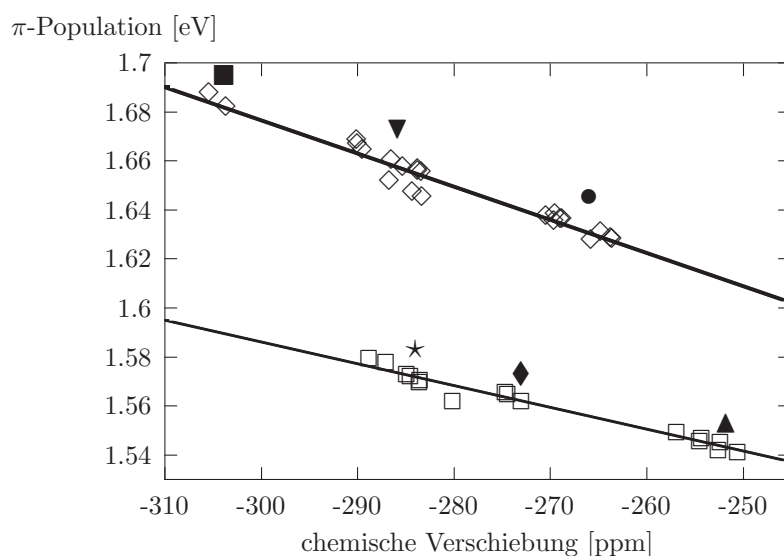


Abbildung 8.4:

Modelle für hexagonales Bornitrid: π -Population am Stickstoff vs. chemische Verschiebung δ für alle berechneten, 2D-Modelle. Die Symbole sind im Text erläutert und konform zu der in Fig. 8.5 (s.u.).

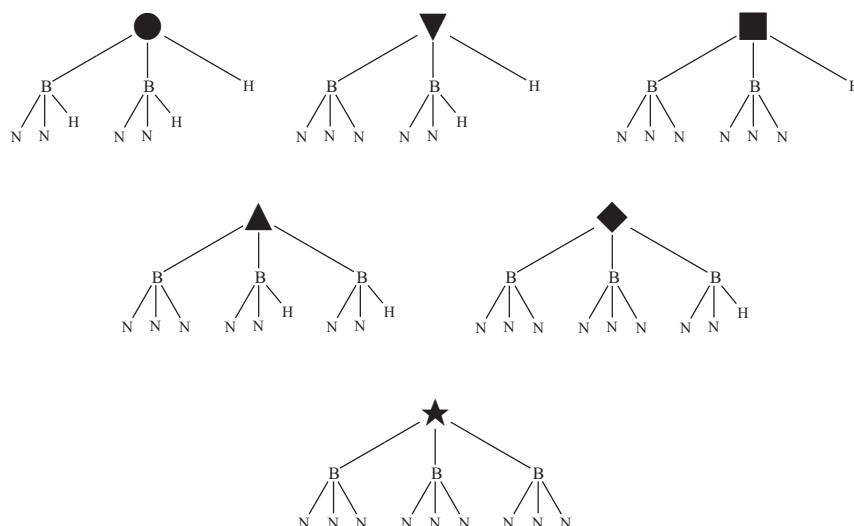


Abbildung 8.5:

Konnektivitätsmuster der untersuchten BN-Verbindungen. Die Symbole beziehen sich auf das Verknüpfungsmuster und entsprechen denen in Fig. 8.2 und 8.4.

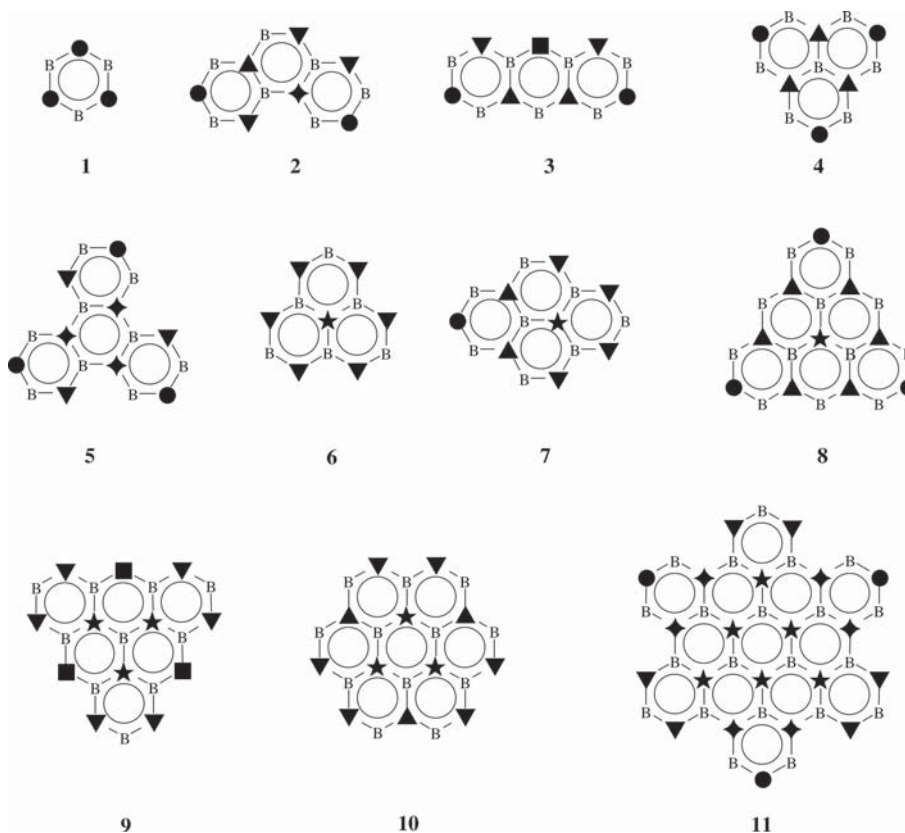


Abbildung 8.6: Kennzeichnung der Modelle zur ^{15}N -Verschiebung des hexagonalen BNs. Die Symbole sind die Gleichen wie in Abb. 8.5.

Zu 4.: Konvergenz hin zum Festkörper

Um eine Abschätzung zu erlangen, wie repräsentativ die 2D-Modelle für den Festkörper sind, wurde zunächst zusätzlich zu den zweidimensionalen Modellen der Einfluss von Schichten ober- und unterhalb der „scheibenartigen“ Modelle untersucht, wie dies dem Strukturtyp des hexagonalen Bornitrids entspricht. Dazu wurden entsprechende Systeme ober- und unterhalb der Verbindung **6** angeordnet und die Verschiebung neu berechnet. Um weitere Effekte einer unzureichenden Beschreibung durch den Basissatz auszuschließen, wurden in einem weiteren Schritt 104 kartesische Gaußfunktionen auf halber Distanz zwischen den Schichten platziert, was allerdings zu keiner signifikanten Änderung der Verschiebung beitrug.

Die Verschiebungen der mit einem Stern gekennzeichneten (d.h. in der zweiten Koordinationssphäre noch wasserstofffreien) Stickstoffatome bewegen sich um -285 ppm. Dieser Wertebereich wird bereits durch das Zentralatom der Verbindung **6** erreicht, was eine Konvergenz der chemischen Verschiebung mit der Clustergröße andeutet. Die Qualität der Konvergenz wird durch die absoluten Werte der Differenz $|\sigma_{11} - \sigma_{22}|$ der Komponenten des Abschirmungstensors dokumentiert (z senkrecht zur Molekülebene): Ein unendlich ausgedehntes, einschichtiges Modell für hexagonales Bornitrid sollte einen axialsymmetrischen Abschirmungstensor aufweisen, die Komponenten σ_{11} und σ_{22} sollten gleich groß sein. Für Stickstoffatome, für die sich der Wert nicht aus Symmetriegründen bereits zu

Null beläuft, nimmt sie in den Modellen kontinuierlich von rund 6 ppm (**6**) auf Null ppm (**11**) ab und dokumentiert damit die hinreichende Größe insbesondere des Modells **11**, wobei die chemischen Verschiebungen bereits bei Verbindung **6** konvergiert scheinen.

Wegen der Tatsache, dass Schichten ober- und unterhalb der Verbindung **6** nur marginalen Einfluss auf die Verschiebung ausüben und auch weitere Basisfunktionen fast unmerklich bleiben (s.o.), konnte geschlossen werden, dass auch für den Festkörper, das hexagonale Bornitrid, eine ^{15}N -Verschiebung von ca. -285 ± 5 ppm realistisch sein sollte. Dieser Wert wurde bereits publiziert [Gastreich und Marian, 1998] und rund ein halbes Jahr später im SFB 408 mit -280 ± 3 ppm experimentell bestätigt [Jeschke u. a., 1998].⁴

Um die *Borverschiebung* im hexagonalen BN zu simulieren, wurde das Elementinverse des Modells **6** (nachfolgend mit HEX-I bezeichnet, s.u.) eingesetzt (nicht gezeigt). Die Borverschiebung erweist sich als weit insensitive gegenüber Verzerrung des Gerüsts als das Stickstoffpendant. Der *ab initio*-Wert von 30.2 ppm wird mit hoher Genauigkeit vom Experiment reproduziert (30.4 ppm, Jeschke u. a. [1998]).

8.2.1.1 Korrelation von Struktur und chemischer Verschiebung, Zweitnachbareffekte am α -BN

Da das α -BN von seiner Konnektivität her relativ unkompliziert aufgebaut ist, liegt eine Untersuchung des Einflusses besonders der Bindungslänge(n) auf die chemische Verschiebung nahe. Mit der bereits gezeigten Eignung der größeren Cluster zur Vorhersage von chemischen Verschiebungen von Festkörpern sollte es möglich sein, etwaige Korrelationen auch mit Hilfe von Clusterrechnungen zu finden. Aus diesem Grunde wurde das Modell **6** (in der vorangegangenen Nomenklatur der Abbildung 8.3, S. 183) herangezogen und einige Verzerrungen vorgenommen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen seien die Atome mit folgender Notation versehen: N_c für den zentralen Stickstoff (das Aufatom), B_n für an N_c direkt gebundene Boratome, N_{sn} für zweitnächste Nachbarn und B_{tn} für Boratome der drittnächsten Koordinationssphäre bezüglich des Aufatoms. Das Modell soll fortan mit HEX-I bezeichnet werden, um die Tatsache hervorzuheben, dass es als Modell für hexagonales BN dient.

Bindungslängenverzerrungen wurden sowohl symmetrisch (alle drei $\text{N}_c\text{--B}_n$ gleichermaßen verkürzt bzw. verlängert) als auch asymmetrisch (zwei kurz, eine lang und umgekehrt) vorgenommen. (Letztere sind zwar in der Grafik 8.7 eingetragen, nicht aber numerisch angegeben.)

Neben den Bindungslängenvariationen erscheinen in amorphen Substanzen auch Abweichungen von optimalen Bindungswinkeln bzw. Pyramidalisierungen am N wahrscheinlich. Intuitiv erwartete Änderungen erweisen sich als vernachlässigbar. So zeigen die Ergebnisse für Winkeländerungen um 30 Grad z.B. Schwankungen im Bereich von 2 ppm, die unabhängig davon sind, ob der Teil des Moleküls, der nicht verzerrt wurde, auf die Störung reagieren kann (sprich: nachrelaxiert wird) oder nicht (Tabelle 8.3). Auch selbst stärkere *Pyramidalisierungen* der Umgebung des N_c bleiben ohne nennenswerten Einfluss

⁴ Je nach Quelle und Referenzsubstanz (fest/flüssiges NH_4Cl , bzw. $\text{H}_3\text{C--NO}_2$) erzielt man recht unterschiedliche Werte: In [Jeschke u. a., 1999] wird ein Datum von -292 ppm erzielt, in [Jeschke und Jansen, 1998] liegt die Verschiebung bei -277.9 ppm. Umrechnung erfolgt hier von NH_4Cl über eine Differenzbildung mit 341.2 ppm. Nach persönlicher Mitteilung durch Hoffbauer [1998] erscheint der oben angegebene Wert als kanonische Referenz.

Winkel	$\delta(\text{Rest unoptimiert})$	$\delta(\text{Rest optimiert})$
100	-288.6	-288.2
120	-286.9	-287.0
130	-287.4	-287.3

Tabelle 8.3: Hex. BN: Effekte von Bindungswinkelvariation auf die chemische Verschiebung am Stickstoff. Die Verteilung der Winkel am N entspricht der Pendelbewegung einer Bindung N-B um den Gleichgewichtswert von 120° : 100: 100, 120, 140; 120: 120, 120, 120; 130: 130, 120, 110.

(Tabelle 8.4). Das Aufatom wurde bei diesen Rechnungen entlang der z-Achse aus der Molekülebene der Verbindung **6** bewegt.

Auslenkung vom GGW-Wert [Å]	$\delta(^{15}\text{N})$	Differenz
0.05	-286.9	0.1
0.15	-286.4	-0.4
0.20	-286.1	-0.7

Tabelle 8.4: Modelle für hexagonales Bornitrid: Effekte der Pyramidalisierung des zentralen Stickstoffatoms auf die chemische Verschiebung [ppm] bzgl. $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$. Die Spalte Differenz bezieht sich auf die Abweichung vom Gleichgewicht.

Die Ergebnisse für die Bindungslängenvariationen (Abb. 8.7) dokumentieren allerdings, dass es eine quadratische (und annähernd lineare) Korrelation zwischen dem mittleren N_c-B_n -Abstand und der chemischen Verschiebung gibt. Asymmetrische und symmetrische Verzerrungen liefern dabei annähernd gleiche Werte.⁵ Eine quadratische Regression für die Daten der Grafik führt zu mit \bar{r} als dem mittleren Bindungsabstand N-B zu einer Beziehung wie

$$\delta(^{15}\text{N}_{\text{hex}}) = a\bar{r}^2 + b\bar{r} + c, \text{ mit } a = 295.2, b = -656.7 \text{ und } c = 46.3. \quad (8.2)$$

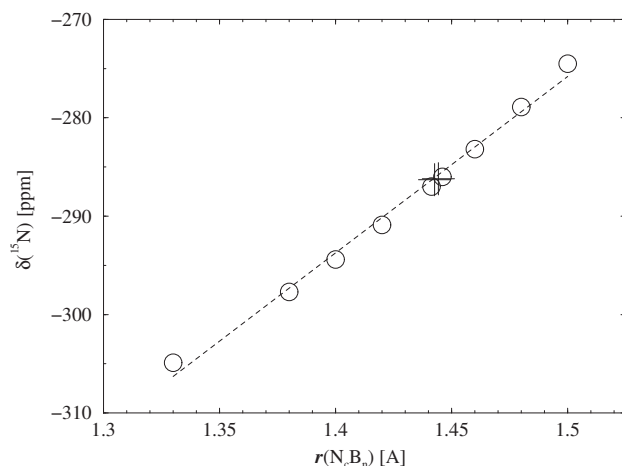


Abbildung 8.7: Modell HEX-I: Korrelation der ^{15}N chemischen Verschiebung mit mittlerer N_c-B_n -Bindungslänge; Kreuze stehen für Daten aus asymmetrischen, Kreise für Daten aus symmetrischen Verzerrungen. Zu den asymmetrischen Fällen: Der Durchschnitt von 1.4426 Å entstammt zweier Bindungen mit 1.414 und einer anderen mit 1.5 Å Länge; der Wert von 1.4443 Å zwei Bindungen mit 1.5 und einer mit 1.333 Å. Die Linie gibt das Resultat einer linearen Regression wieder.

⁵Man beachte, dass eine Abweichung der lokalen Umgebung von N_c von D_{3h} -Symmetrie sich demnach nicht notwendigerweise in der (isotropen) Verschiebung widerspiegeln muss.

Zum damaligen Zeitpunkt der Diskussion konnten Artefakte durch Variationen der Struktur von HEX-I während der Geometrieoptimierung im Muster I nicht ausgeschlossen werden. Um zu untersuchen, welche der Koordinaten die Unterschiede in den Abschirmungen verursachen, wurden daher weitere Verzerrungsalgorithmen durchlaufen, bei denen gezielt bestimmte Koordinaten festgehalten und andere vorgegeben variiert wurden (Muster II-IV in Abb. 8.8).

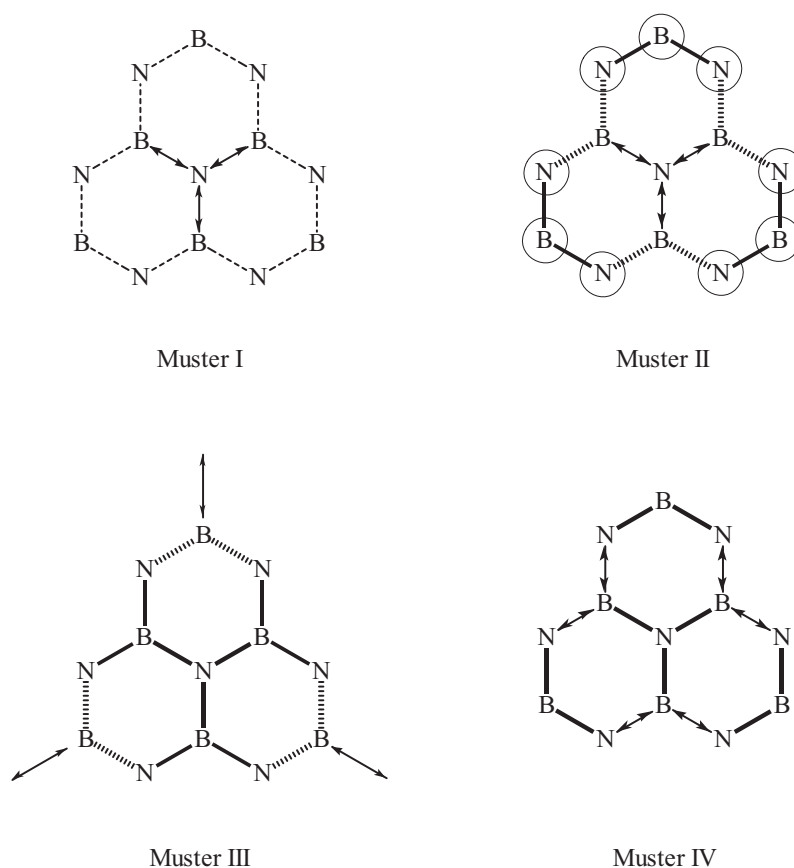


Abbildung 8.8: Das Modell HEX-I für α -BN: Verzerrungsmuster. Gestrichelte Linien stehen für geometrieoptimierte Bindungen, gebrochene Linien für an die jeweilige Verzerrung gekoppelte Koordinaten, Kreise und dicke Linien für festgehaltene Koordinaten; Wasserstoffe sind nicht eingezeichnet.

Im Verzerrungsfall II wurden lediglich die nächsten Nachbarn B_n bewegt und alle anderen Koordinaten fixiert. Der dritte Fall stellt Bewegungen von drittnächsten Nachbarn (B_{tn}) nach; die an an die B_{tn} gebundenen Wasserstoffatome bewegen sich entsprechend. Im vierten Verzerrungsmuster wurden die $N_{sn}-B_{tn}-N_{sn}$ -Brücken bewegt, so dass durch Vergleich mit Muster III Zweitnachbareffekte zugänglich werden, wie noch gezeigt werden wird. Die relativ große Menge an erhaltenen Daten für Strukturen, Abschirmung und Verschiebungen ist in Tabelle 8.5 zusammengefasst.

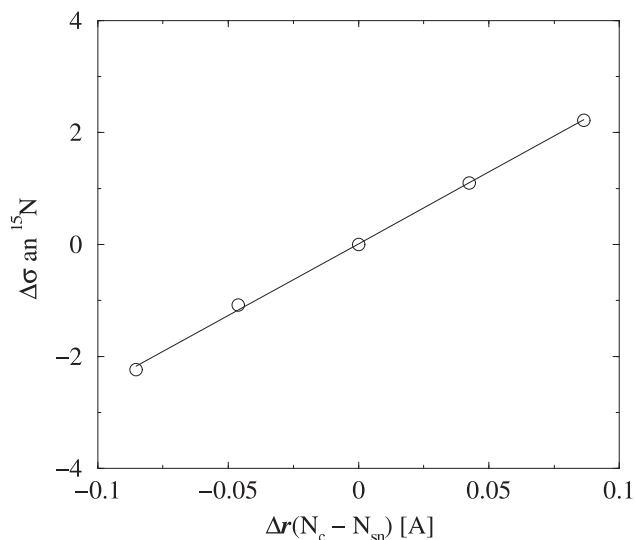
8.2. BERECHNUNGEN AN B/N-VERBINDUNGEN

Verzerrung	$r(N_c-B_n)$	$r(N_c-N_{sn})$	$r(N_c-B_{tn})$	$\delta(^{15}N_c)$	σ_{abs}	σ_{dia}	σ_{para}	Δ_{LDA}
Muster I	1.33	2.42	2.87	-304.9	189.0	313.5	-124.5	87
	1.38	2.44	2.88	-297.7	181.8	314.5	-132.7	26
	1.40	2.45	2.88	-294.4	178.5	315.0	-136.5	12
	1.42	2.46	2.89	-290.9	175.0	315.6	-140.6	3
	1.44	2.47	2.89	-287.0	171.1	316.2	-145.2	0
	1.46	2.48	2.89	-283.2	167.3	316.8	-149.5	2
	1.48	2.49	2.89	-278.9	163.0	317.3	-154.3	8
	1.50	2.50	2.89	-274.5	158.6	317.9	-159.3	18
Muster II	1.33	2.47	2.89	-305.4	189.5	313.4	-123.9	
	1.38	\vdots	\vdots	-298.2	182.3	314.5	-132.3	
	1.40			-294.8	178.9	315.1	-136.2	
	1.42			-291.1	175.2	315.6	-140.4	
	1.44			-287.0	171.1	316.2	-145.2	
	1.46			-283.0	167.1	316.8	-149.7	
	1.48			-278.5	162.6	317.3	-154.7	
	1.50			-273.6	157.7	317.8	-160.1	
Muster III	1.44	2.47	2.79	-287.0	171.1	317.0	-145.9	
	\vdots	\vdots	2.89	-287.0	171.1	316.2	-145.2	
			2.99	-287.2	171.3	315.5	-147.2	
Muster IV	1.44	2.39	2.79	-300.4	184.5	316.9	-132.4	
	\vdots	2.43	2.84	-293.5	177.6	316.3	-138.6	
		2.47	2.89	-287.0	171.1	316.2	-145.2	
		2.51	2.94	-280.4	164.5	315.8	-151.4	
		2.56	2.99	-273.7	157.8	315.4	-157.6	

Tabelle 8.5: Modellrechnungen für α -BN: Strukturdaten, chemische Verschiebungen $\delta(^{15}N_c)$ [ppm], absolute isotrope Abschirmungen (σ_{abs}) und diamagnetische und paramagnetische Beiträge für die vier verschiedenen Verzerrungen der Abbildung 8.8. Reihenfolge folgt dem inneren N_c-B_n Abstand. Für die Nomenklatur sei auf den Text verwiesen. Die letzte Spalte gibt die relativen Energien (DFT/LDA) beim Muster I in kJ/Mol wieder, um eine Abschätzung für den energetischen Aufwand von Verzerrungen zu erhalten. Muster I: Feste $r(N_c-B_n)$, alle anderen Koordinaten (DFT-) optimiert. Muster II: Festes Molekülgerüst, nur die B_{sn} wurden bewegt. Muster III: Festes Molekülgerüst, nur die B_{tn} wurden bewegt. Muster IV: Feste $N_c(B_n)_3$ -Einheit, die überbrückenden $N_{sn}-B_{tn}-N_{sn}$ wurden bewegt.

Offenbar verändert sich der N_c-B_{tn} -Abstand durch die Optimierung nicht wesentlich; auch der B_n-N_{sn} -Abstand bleibt annähernd gleich, was impliziert, dass sich der Winkel $B_n-N_{sn}-B_{tn}$ ändern muss. Auch der N_c-N_{sn} -Abstand bleibt im Großen und Ganzen unverändert. Durch Vorgabe von Muster II, also insbesondere der Variation der Nächstnachbarabstände, ändern sich die chemischen Verschiebungen *im Vergleich zu Muster I* nur im Bereich von einem ppm. Dadurch aber, dass hier Zweit- und Drittnachbareffekte ausgeschlossen werden, bildet diese Verzerrung eine Grundlage für weitere Untersuchungen. Die Daten aus Rechnungen des Musters III zeigen deutlich, dass Drittnachbareffekte für die chemische Verschiebung an N_c vernachlässigt werden können. Diese Aussage gilt trotz der relativ starken Verzerrungen der Koordinaten (± 0.1 Å). Im Muster IV schließlich wurden zweite und dritte Nachbarn bewegt. Durch Vergleich mit den Ergebnissen aus Muster III lassen sich diese Effekte eindeutig den zweiten Nachbarn zuordnen. Nimmt man eine Additivität der Effekte an, so lassen sie sich linear nähern (Abb. 8.9). Bei genauerem

Abbildung 8.9: Modell HEX-I: Einfluss auf Abschirmung am $^{15}\text{N}_c$ Atom durch Abweichungen vom $\text{N}_c\text{-N}_{\text{sn}}$ -Gleichgewichtsabstand. Differenzielle Abschirmungen wurden auf die Anzahl der zweitnächsten Nachbarn (6) normiert. Die Linie entstammt einer linearen Regression.



Betrachten der Beiträge zur Abschirmung in Tabelle 8.5 fällt auf, dass es die *paramagnetischen* Anteile sind, die die Abschirmung bzw. Verschiebung bestimmen; die *diamagnetischen* Anteile bleiben bei allen Verzerrungsmustern relativ unverändert. Wie zuvor im Abschnitt 6.2.1.1 mit der dortigen Gleichung 6.28b auf Seite 107 erläutert wurde, verknüpft die SOS-Theorie den paramagnetischen Anteil der Abschirmung mit Energieunterschieden zwischen elektronischen Grundzuständen und angeregten Zuständen. Anregungsenergien treten im Nenner der entsprechenden Ausdrücke auf, so dass kleinere Differenzen größere paramagnetische Anteile nach sich ziehen. Die Annahme liegt nahe, dass die HOMO-LUMO-Differenz (*Gap-Energie*) dabei die entscheidende Rolle spielt. Allerdings ist dies nicht der Fall: Nimmt man das Muster II als Beispiel, so zeigt sich bei Variation von $r(\text{N}_c\text{-B}_n)=1.33 \text{ \AA}$ bis 1.5 \AA , dass sich die HOMO-LUMO-Anregungsenergie nur um ca. 0.005 Ha bzw. runde 0.13 eV ändert. Eine eingehende Untersuchung der tiefer liegenden Orbitalenergien führt jedoch weiter. Betrachtet man die Orbitale unterhalb des HOMO und beschränkt sich dabei auf die Nähe des HOMO-LUMO-Gaps,⁶ findet man insbesondere die Energie des $2a_2''$, die sich stark ändert (Abb. 8.10). (Ähnliche Trends lassen sich für die tiefer liegenden Orbitale $5a_1'$, $6a_1'$, $7e'$ und $1a_2''$ ausmachen.) Das $2a_2''$ MO zeigt in seiner Visualisierung (Abb. 8.11) sehr plakativ, dass seine Linearkombination große Zweitnachbarbeiträge hat: Es handelt sich dabei um ein π -System, das im Zentrum, an N_c und den direkten Nachbarn, einen p -artigen Beitrag zeigt. Die Vorzeichen der Wellenfunktion im Zentrum sind gerade umgekehrt zu den Beiträgen p -artiger Orbitale an den außen gelegenen Zweitnachbarn, die untereinander positiv linearkombiniert sind. Die Energie des korrespondierenden π^* -Orbitals ($2a_1''$) sinkt bei zunehmendem Abstand $\text{N}_c\text{-B}_n$, was niedrigere Anregungsenergien und größere paramagnetische Beiträge zur Verschiebung nach sich zieht.

⁶Dies erscheint plausibel, da Störungstheorie für schwächer gebundene Elektronen die Störsumme größer werden lässt als für stärker gebundene.

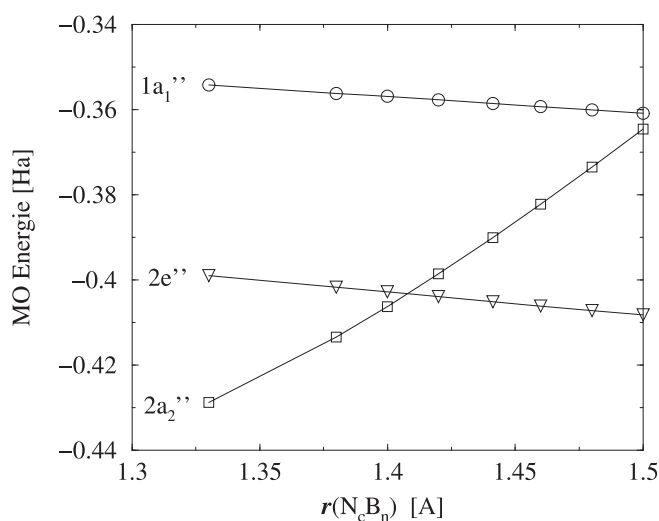


Abbildung 8.10: HEX-I: Energie der MOs in der Nähe des HOMO-LUMO-Gaps. Die Energie des $2a_2''$ MO ändert sich am stärksten bei Variation des N_c-B_n -Abstandes.

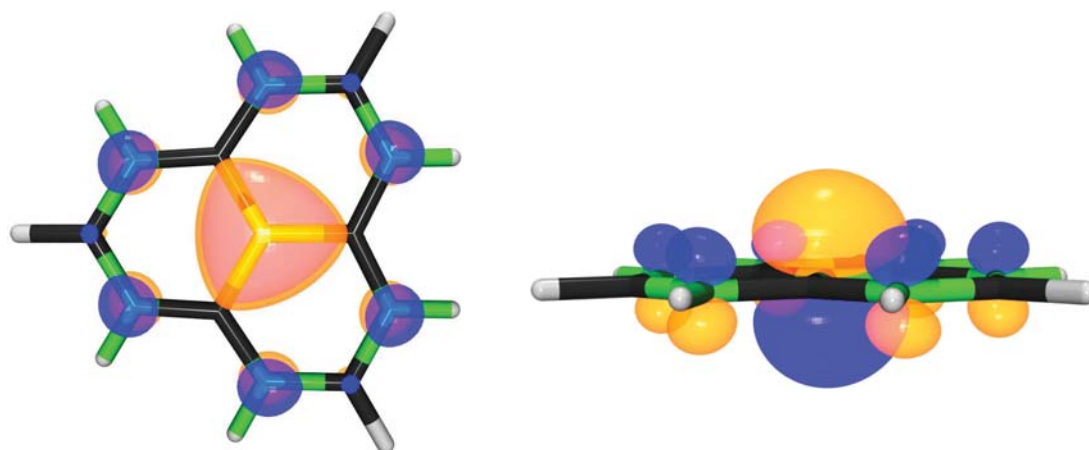


Abbildung 8.11: Das HOMO-2 Molekülorbital im Modell HEX-I für hexagonales Bornitrid aus zwei verschiedenen Richtungen. Deutlich zu erkennen die p-Beiträge der zweitnächsten Nachbarn N_{sn} und die Knotenebene zwischen diesen und der zentralen NB_3 Einheit.

8.2.2 Simulation der N-Verschiebung in β -BN-analogen Systemen

Wegen der stärkeren (3D) Vernetzung der Bor- bzw. Stickstoffatome im *kubischen* Bornitrid ist ein wesentlich größerer Ausschnitt (im Sinne von: mehr Atome) vonnöten, um Wasserstoff-Freiheit in der dritten Koordinationsschale zu gewährleisten als im Falle des hexagonalen BNs (2D Struktur). Der in Abbildung 8.12 wiedergegebene Cluster (KUB-I) enthält 86 Atome. Er wurde mit den o.g. Methoden und Basen geometrioptimiert; die ^{15}N -chemische Verschiebung für den zentralen Stickstoff dieses Clusters beläuft sich auf -14 ppm bzgl. festem NH_4Cl (bzw. -353 ppm bzgl. $\text{H}_3\text{C}-^{14}\text{NO}_2$). Auch dieser steht zum erst kürzlich gemessenen, experimentellen Wert von -17.6 ± 5 ppm [Jeschke u. a., 1998] in hervorragender Übereinstimmung. Betrachtet man die Geometrie um das Aufatom jedoch genauer, so stellt man fest, dass der Cluster die (zu Beginn der Optimierung vorhandene)

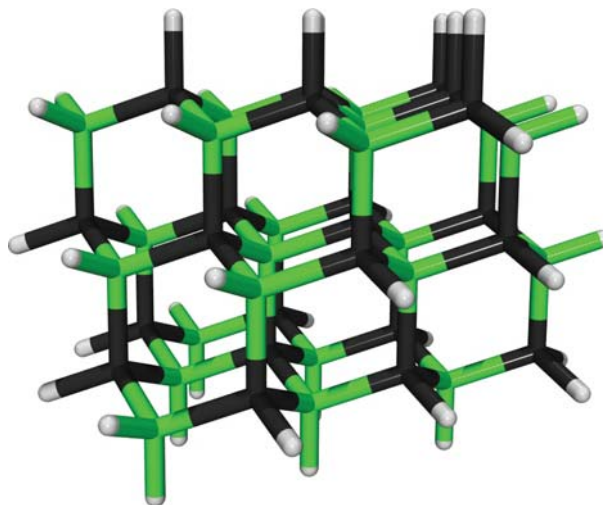


Abbildung 8.12: β -BN-analoger, wasserstoff-abgesättigter Ausschnitt KUB-I, Stickstoff grün, Bor dunkelgrau.

T_d -Symmetrie verloren hat — ein erster Hinweis auf die potenzielle Bedeutung mittlerer Bindungslängen um eine Aufatom. Da interessierende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unter Beibehalten der T_d -Symmetrie untersucht werden sollten, wurde ein weiteres Modell der Zusammensetzung $[\text{B}_{16}\text{N}_{19}\text{H}_{36}]$ konstruiert; es ist in Abb. 8.13 wiedergegeben. Dieses Modell wurde in T_d -Symmetrie und mit RI-DFT (LDA) in der stets dazu verwendeten Popleschen Basis relaxiert. Die (programm-)technische Notwendigkeit der Behandlung eines geschlossenschaligen Systems und die dreifache Entartung des (SCF-)HOMO für den neutralen Fall der gezeigten Verbindung führte letztlich zu einem dreifach positiv geladenen Gerüst (KUB-II) als Modell.⁷

Wie sich zeigte, ließ sich neben dem Stickstoffwert auch die ^{11}B -chemische Verschiebung mit diesem Modell wiedergeben, obwohl bzgl. des Bor-Aufatoms die zweite Koordinationsschale nicht wasserstofffrei ist. Weitere Details finden sich neben dem Absatz auf Seite 198 in einer Veröffentlichung [Gastreich und Marian, 2001]. Der Übersicht halber seien die erhaltenen Daten tabellarisch dargestellt (Tabelle 8.6).

Eine der den Modellen für das hexagonale Bornitrid vergleichbare Bindungsmusteranalyse lässt sich auch für die Modelle KUB-I und KUB-II aufstellen. Bezeichnet man die Aufatome über zunehmenden Wasserstoffcharakter, so ergibt sich z.B. ein Schema wie es in Abbildung 8.14 wiedergegeben ist. Die Bereiche, in denen sich die Verschiebungen (mit Schwankungen um rund ± 5 ppm bei den beiden Clustern) bewegen, sind den Tabellen 8.10 und 8.11 (S. 205) zu entnehmen. Wegen der Bindungsmuster der Modelle tauchen nicht alle denkbaren Koordinationstypen in der Grafik auf. Wasserstoffan- oder -abwesenheit in direkter Nachbarschaft zum Aufatom sorgt für Differenzen in den Verschiebungen um rund 30 bis 40 ppm. Von ① zu ⑤ nimmt der Wasserstoffgehalt in der Nähe des Aufatoms zu,

⁷In der Tat erweist sich bzgl. der chemischen Verschiebung das dreifach negativ geladene Modell als gleichwertig (-358.5 ppm (M^{3+}) vs. -358 ppm (M^{3-})); in einer *open shell* Rechnung kann man zeigen, dass das N_c -Atom nur wenig zur Linearkombination des HOMO (t) beiträgt. Die lokale Ladungsdichte wird also durch Hinzufügen oder Hinwegnahme von drei Elektronen nicht wesentlich beeinflusst, wodurch die Nähe der Verschiebungen plausibel wird. Der negative Cluster konvergiert erheblich langsamer, so dass der positive als Modell gewählt wurde.

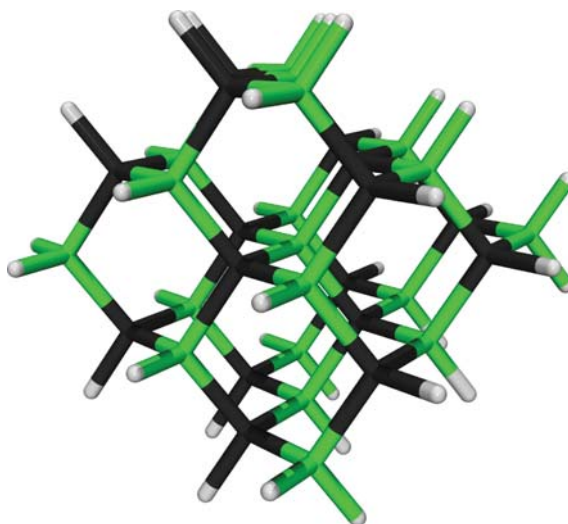


Abbildung 8.13: Kubisches Bornitrid: Das 71-atomige Modell KUB-II. In der Mitte das Stickstoff-Aufatom.

	System	Kern	
		^{11}B	^{15}N
Theorie	Modell KUB-I	2.2	–353.0
	Modell KUB-II	0.3	–358.5
Experiment [Jeschke u. a., 1998]	Festkörper	1.6 ± 0.2	–358.6

Tabelle 8.6: Kubisches Bornitrid: Theoretische und exp. Werte für die ^{11}B und ^{15}N -chemische Verschiebung (ppm). Bor-Verschiebungen beziehen sich auf $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$; Stickstoff-Verschiebungen auf $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$. Nomenklatur der Modelle siehe Text.

die Näherung der entsprechenden Atome als Teilchen eines (wasserstofffreien) Festkörpers ab, wie auch aus den Zahlen der Tab. 8.11 auf Seite 206 hervorgeht.

8.2.2.1 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, Verzerrungen, Zweitnachteffekte

Gibt es geometrische Effekte auf die Verschiebung des zentralen Stickstoffatoms auch im kubischen Bornitrid? Zur Beantwortung dieser Frage mit einer gewissen Systematik ist das Modell KUB-II wegen seiner T_d -Symmetrie geeignet. Auch in dieser Diskussion werden verschiedene Verzerrungsszenarien verwendet werden, die im kubischen Fall in kalligrafischer Notation (\mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C}) unterschieden werden. Eine stark schematisierte Übersicht findet sich in Skizze 8.15.⁸

Zunächst zur Erfassung von Korrelationen, wie man sie intuitiv auffassen würde: Einer erzwungenen Störung im Inneren des Modellclusters folgt die Relaxation weiter außen liegender Atome. Dies ist der Leitgedanke des Szenarios \mathcal{A} : Störung der direkten Nachbarschaft um das Aufatom, nachfolgende (partielle und Symmetrie erhaltende) Geometrieoptimierung. Eine weitere Information, die über dieses Muster einen sinnvollen Charakter

⁸Man beachte, dass die Nomenklatur sich an dieser Stelle geringfügig von der in der entsprechenden Publikation [Gastreich und Marian, 2001] unterscheidet.

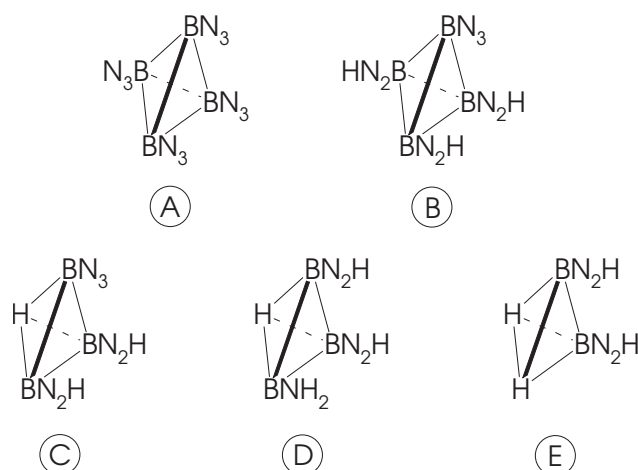


Abbildung 8.14: Koordinationstypen bei Modellen KUB-I und KUB-II; das Stickstoffaufatom sei im Zentrum der Tetraeder; ein Stickstoff vom Typ (A) beispielsweise ist von vier Bor koordiniert, die jeweils drei weitere Stickstoffe tragen. Von (A) nach (E) nimmt der Wasserstoffcharakter in der „koordinativen Nähe“ des Aufatoms zu.

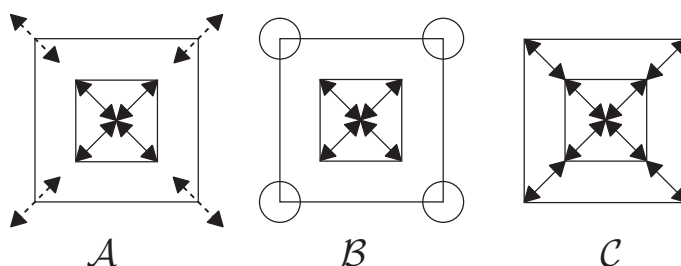


Abbildung 8.15: Kubisches BN: Verzerrungsszenarien für den Modellcluster. Durchgezogene Pfeile deuten induzierte Verzerrungen an, gebrochene Relaxationen, Kreise ein Festhalten kartesischer Koordinaten; das Aufatom ist in der Mitte und nicht gezeichnet. Die Fälle im Einzelnen: A: Störung im Inneren, d.h. Variation der Bindungslänge zum direkten Nachbarn, gefolgt von Relaxation der nicht betroffenen Atome; B: wie A, ohne Relaxation; C: Alle Abstände N–B werden jeweils auf gleicher Länge gehalten, keine Relaxation.

erhält, ist die über die *Energie*. Nur wenn nachoptimiert wird, erhält man eine realistische Abschätzung für den energetischen Aufwand bei Verzerrungen von Strukturinkrementen. Anderenfalls werden Störungen durch die umliegenden, gestauchten oder verlängerten Bindungen etc. mit berücksichtigt und das Ergebnis verfälscht. Das Prinzip, dass Szenarien niedriger Energie häufiger vorkommen als solche hoher Energie (analog zur Boltzmann-Statistik), lässt durch die energetischen Abschätzungen auch auf Häufigkeiten bestimmter Verzerrungsstärken im Amorphen schließen. Kennt man Korrelationen zwischen Struktur (im Sinne von: *mehr oder minder gestörten Fragmenten, deren Umgebungen relaxiert wurden*) und isotroper Verschiebung, lassen sich Form und Lage eines NMR-Signals modellieren. Die Zahlen sind in der Tabelle 8.7 zusammengefasst.⁹

⁹Es wurde schon früher gefunden, dass die Energien bei ähnlichen Verzerrungen sich weitgehend additiv verhalten [Gastreich, 1996].

$r(\text{N}_c\text{-B}_n)$	$\delta(^{15}\text{N})$	ΔE
1.40	-383.7	212
1.45	-378.4	101
1.50	-372.0	33
1.55	-364.3	3
1.60	-355.3	4
1.65	-345.3	31
1.70	-334.2	77
1.75	-321.8	136
1.80	-308.2	207

Tabelle 8.7: Chemische Verschiebungen [ppm] und damit assoziierte Energien in kJ/mol für das T_d -symmetrische Modell und Szenario \mathcal{A}

Eine quadratische Regression für die Verzerrungsdaten liefert hier die folgenden Parameter:

$$\delta(^{15}\text{N}_{\text{kub}}) = a\bar{r}^2 + b\bar{r} + c \quad \text{mit } a = 232.0, b = -553.7 \text{ und } c = -63.29, \quad (8.3)$$

mit \bar{r} wie zuvor als mittlerem Bindungsabstand (N–B). An den Unterschieden zwischen den Parametern der Gleichungen 8.2 (S. 187) und 8.3 ist bereits zu ersehen, dass ein Programmcode, der ein isotropes NMR-Signal eines bezüglich der Koordination vorurteilsfreien BN-Modelles simulieren soll, nicht mit einem Satz von Parametern auskommen wird.

Es stellt sich die Frage nach Effekten höherer Ordnung, d.h. als Nachbareffekte von Atomen der Koordinationsschalen ≥ 2 . Um ein der Dreifachkoordinierungssituation analoges Subtraktionsschema verwenden zu können, werden Relaxationen bei dieser Diskussion vernachlässigt und entsprechend verzerrt (Szenario \mathcal{B}): Stört man nur die Nächstnachbarabstände und fixiert den Rest des molekularen Modells, so ist die Korrelation zwar *numerisch* unterschiedlich zum Fall \mathcal{A} , *prinzipiell* aber unverändert (Abb. 8.16).

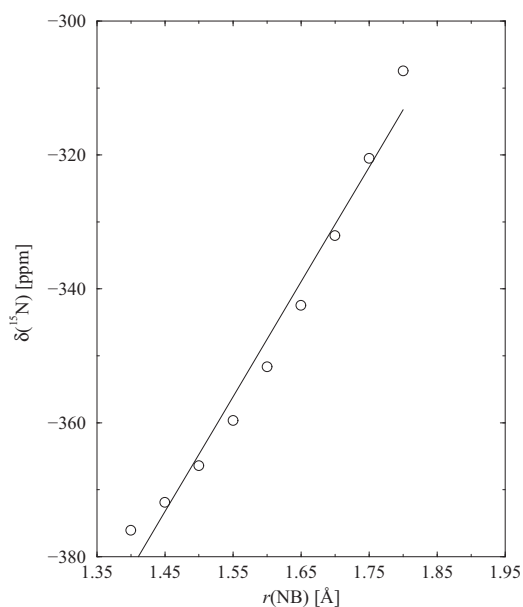


Abbildung 8.16: Kubisches BN: Korrelation von $\delta(^{15}\text{N})$ mit mittlerem B–N-Abstand im Modell KUB-II, Gerade entstammt einer linearen Regression.

$\bar{r}(\text{N}_c\text{-B}_n)$	$\delta(^{15}\text{N})$	σ_{abs}	σ_{dia}	σ_{para}
1.40	-376.0	260.1	323.6	-63.4
1.45	-371.9	256.0	322.2	-66.2
1.50	-366.4	250.5	321.3	-70.9
1.55	-359.7	243.8	320.8	-77.1
1.60	-351.6	235.7	320.6	-84.8
1.65	-342.5	226.6	320.5	-93.9
1.70	-332.0	216.1	320.4	-104.3
1.75	-320.5	204.6	320.4	-115.8
1.80	-307.4	191.5	320.4	-128.8

Tabelle 8.8: Kubisches BN: Chemische Verschiebungen [ppm], absolute Abschirmungen, diamagnetische und paramagnetische Anteile mit sich änderndem Abstand $\text{N}_c\text{-B}_n$ wie im Szenario \mathcal{B} durchlaufen (Verzerrungen innen, fixierte Atome außen). Der Gleichgewichtsabstand liegt bei rund 1.58 Å.

Man beachte dabei, dass die Verkürzung der inneren B–N-Abstände mit einer entsprechenden Verlängerung äußerer Abstände einhergeht (und umgekehrt), da alle (kartesischen) Koordinaten der Atome, die nicht direkt an den zentralen Stickstoff gebunden sind, unverändert bleiben.¹⁰ Eine Zusammenstellung der Daten für diese Verzerrungen ist in der Tabelle 8.8 zu finden.

Ganz analog zum hexagonalen Fall stammen wie schon beim α -BN die Unterschiede in der Verschiebung maßgeblich vom paramagnetischen Anteil. Diese Beobachtung trifft sowohl auf die ^{15}N - als auch auf die ^{11}B -Kerne zu. Die Diskussion für die (elektronischen) Ursachen dieser Beobachtung lässt sich wie oben im hexagonalen System angehen: Gesucht sind stark variierende Orbitalenergien in der Nähe des HOMO-LUMO-*Gaps*.¹¹ Das Stickstoff-Aufatom in KUB-II sei erneut mit N_c und sein übernächster Nachbar mit N_{sn} bezeichnet. Von kurzen zu langen $\text{N}_c\text{-B}$ -Abständen steigt insbesondere die Energie des $15t_2$ MO stark an. Bei 1.4 Å ist es maßgeblich durch eine Linearkombination aus Beiträgen eines p -Orbitals an N_c und N_{sn} (weniger) zusammengesetzt (Abb. 8.17). Sein Charakter findet sich in den MOs $19t_2$ und (bei größeren Abständen) $20t_2$ wieder. Beachtenswerterweise erscheinen im MO $20t_2$ bei 1.8 Å allerdings die Anteile des N_{sn} nicht mehr. Anregungen aus diesem Orbital sind also mit zunehmendem Abstand mit weniger Energie verbunden, die Differenz nimmt ab, und folglich wächst der paramagnetische Anteil an der chemischen Verschiebung, was quantitativ auch aus der Abbildung 8.18 hervorgeht.

¹⁰Da der *mittlere* B–N Abstand im Prinzip unverändert bleibt, verändert sich übrigens auch die ^{11}B -Verschiebung nur unwesentlich.

¹¹Um die Möglichkeit der Anwendung des Subtraktionsschemas zu erhalten, beschränkt sich die Diskussion hier auf die Verzerrungen vom Typ \mathcal{B} und \mathcal{C} , d.h. Effekte durch Nachrelaxieren werden vernachlässigt; für das Teilergebnis *dieses* Abschnittes spielen sie ohnehin keine Rolle.

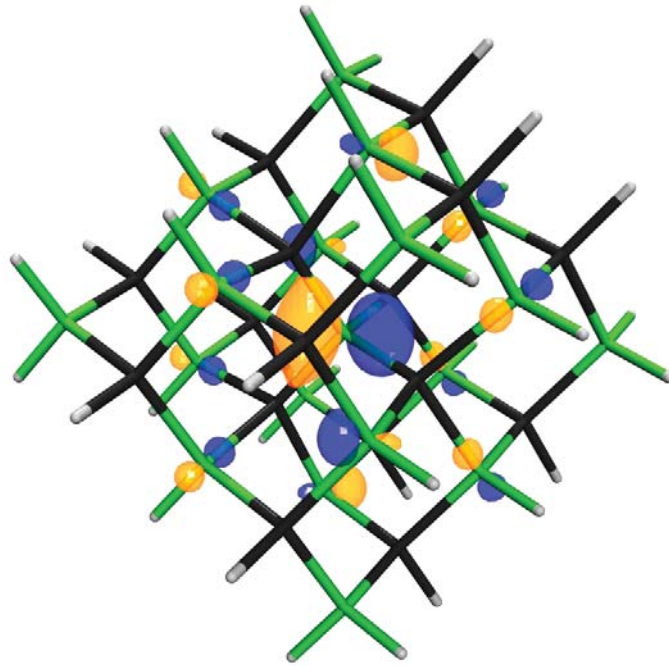


Abbildung 8.17: Kubisches Bornitrid: Das MO $15t_2$ bei 1.40 \AA im Modellcluster $[B_{16}N_{19}H_{36}]^{3+}$, klar zu erkennen ist der p -Charakter am zentralen Stickstoff.

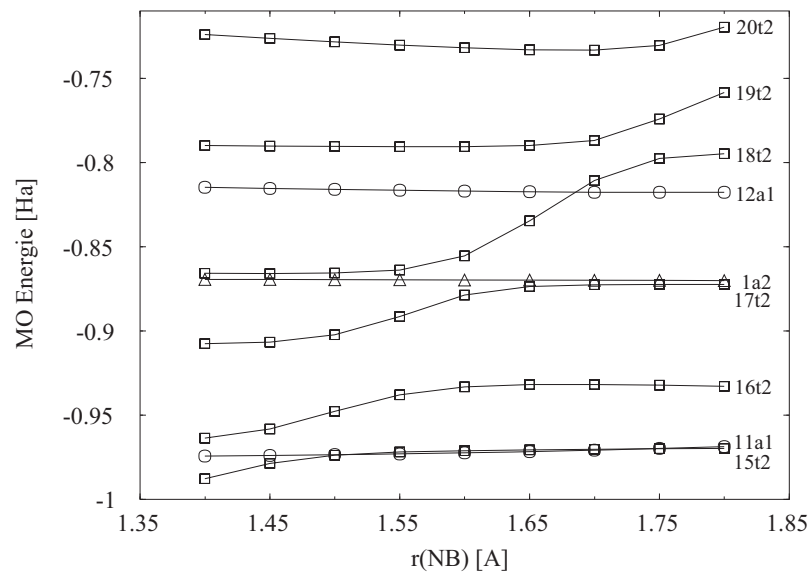


Abbildung 8.18: Oberer Bereich der MO-Energien im Modell KUB-II. Der Charakter des MOs $15t_2$ bei kurzen Abständen findet sich bei größeren Abständen in den MOs $19t_2$ und $20t_2$ wieder.

Offenbar gibt es wie im Falle des hexagonalen BN einen Effekt auf die Verschiebung, der durch Orbitalbeiträge an den zweitnächsten Nachbarn erklärbar ist. Dieser *Zweitnachbareffekt* (*second nearest neighbour effect*) wurde erst kürzlich von Tossell [1999] konstatiert, konnte von ihm allerdings weder erklärt noch quantifiziert werden.

Den Zugang zur quantitativen Analyse dieser Effekte mag schließlich das dritte Verzerrungsszenario \mathcal{C} eröffnen: Eine Verzerrung *aller* B–N–Abstände im Modell KUB-II nimmt Einfluss auf den interessierenden Abstand N_c-N_{sn} . Auf den ersten Blick allerdings hat dieser Algorithmus einen Nachteil: Man variiert nicht nur den Abstand zum zweitnächsten, sondern auch zum direkten, nächsten Nachbarn (d.h. die N_c –B–Bindungslänge). Die so erzeugten, unerwünschten „Direktnachbareffekte“ aber können durch Subtraktion der Daten aus beiden Verzerrungsszenarien weitgehend minimiert werden. So gerechnet findet man in der Tat Beiträge der Zweitnachbaratome auf $\delta(^{15}\text{N})$ für KUB-II, wie sie in Abb. 8.19 dargestellt sind. Über den untersuchten Bereich von ($\Delta r_{\max}(\text{N–N})=0.35 \text{ \AA}$)

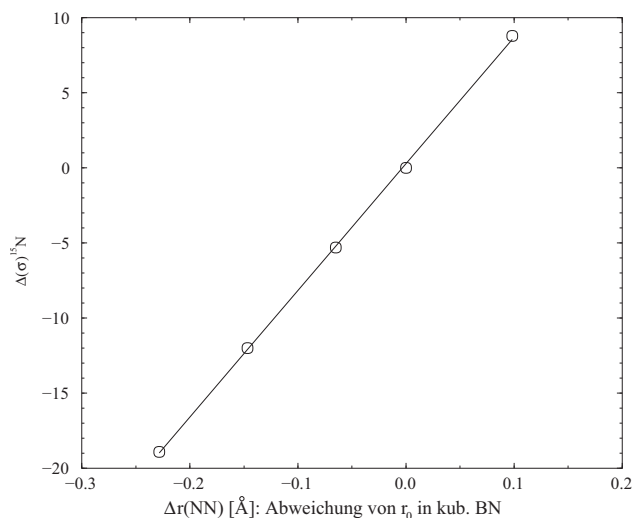


Abbildung 8.19: Kubisches Bornitrid: Effekte der zweitnächsten Nachbarn auf den isotropen Anteil des Abschirmungstensors σ von ^{15}N ; Abstände sind auf den Referenzabstand in kubischem Bornitrid normiert.

tritt eine (praktisch lineare) Variation der Verschiebung um rund 30 ppm auf.

Noch ein Wort bezüglich der chemischen Verschiebung am ^{11}B -Atom. Obwohl bezüglich dieses Aufatoms der Cluster KUB-II nicht dem Anspruch genügt, in der zweiten Koordinationsschale wasserstofffrei zu sein, erzielt man doch mit dem Modell einen hervorragenden Wert von 17.7 ppm (Exp.: 17.6 ppm, Jeschke u. a. [1998]), was schließen lässt, dass Zweitnachbareffekte auf die chemische Verschiebung des Boratoms wenn überhaupt, dann nur eine untergeordnete Rolle spielen.

8.3 Berechnungen an Si/N-Verbindungen

8.3.1 Validierung: Reproduktion experimentell bekannter Kristalldaten

Alle vorzustellenden Untersuchungen fußen auf den Bauprinzipien von β - Si_3N_4 , dessen Struktur in der Mitte der Abbildung 7.2 auf Seite 115 dargestellt ist.¹² Dieser Fall ist mit zwei kristallografisch unterschiedlichen Stickstoffatomen in der Einheitszelle der weniger komplizierte und daher für diese frühen Untersuchungen der geeignetere. Zum einen findet man dort einen C_3 -symmetrisch umgebenen Stickstoff $\text{N}[C_3]$, zu dem alle Siliciumatome im Abstand von rund 1.72 Å entfernt sind. Die $\text{N}[C_3]$ befinden sich in den Mitten der dort eingezeichneten Dreiecke. Zum anderen gibt es einen zweiten Stickstoff, $\text{N}[\text{asymm}]$, der drei unterschiedliche N-Si-Bindungslängen von ca. 1.70, 1.73 und 1.76 aufweist. Naturgemäß zeigt das MAS-NMR-Experiment am β - Si_3N_4 also zwei Signale im Abstand von rund 17 ppm [Harris u. a., 1990].

Zur Modellierung der chemischen Verschiebung wurden auch hier zunächst Aussagekraft und methodische Konsistenz untersucht, indem verschiedene Strukturausschnitte des Si_3N_4 mit Wasserstoff abgesättigt und bis zur Konvergenz der Daten vergrößert wurden.¹³ Die Cluster wurden aus Konsistenzgründen erneut S-VWN//6-31G*-geometrieoptimiert, wobei sich zeigte, dass — neben dem Paradigma der H-Freiheit in zweiter Koordinations-sphäre — dreidimensionale Cluster auch eine gewisse „Mindestvernetzung“ haben sollten, um rigide genug zu sein. Anderenfalls wächst die Gefahr, dass der Cluster eine andere Geometrie als die festkörperanaloge annimmt und so unrepräsentativ wird. Für das Beispiel des KS2 (s.u.) allerdings hat man es offenbar mit Fehlerkompensation zu tun, denn obwohl das Molekül vor und nach der Optimierung durchaus anders aussieht, zeigt es fast identische Shifts (−316.9 und −316 ppm, Tabelle 8.9). Die konstruierten Cluster (SiN_{C_3} -NoCover, McSiN_{C_3} , KS2 und KS3) sind in den nachfolgenden Abbildungen 8.20 und 8.21 gezeigt.

Wie schon im Fall des Bornitrids lassen sich auch im Falle des β - Si_3N_4 die beiden unterschiedlichen Stickstoffsignale des Experiments erstmals eindeutig durch Rechnungen bestätigen (Tab. 8.9): Mit zunehmender „Größe“ der Cluster zeigt sich eine deutliche Konvergenz hin zum experimentellen Wert. Dabei schlägt die Qualität der Wellenfunktion während der *Optimierungen* der Wasserstoffatome praktisch nicht zu Buche; semiempirische Verfahren wie die AM1-Parameterisierung [Dewar u. a., 1978, 1985] beispielsweise führen zu einer Differenz von lediglich 2 ppm im Vergleich zu einer entsprechenden DFT-Rechnung (nicht gezeigt, Becke-Austausch [Becke, 1988], Perdew-Korrelation, B-P86 [Perdew, 1986]). Von mehr Bedeutung scheint der Erhalt des Charakters der Koordination zu sein, wie sie im Festkörper vorliegt: Obwohl die Optimierung von McSiN_{C_3} in C_1 -Symmetrie erfolgte, liefert sie einen schlechteren Wert als eine entsprechende Optimierung in höherer Symmetrie (C_3): Hier werden wegen der Randbedingungen „Verdrillungen“ der zentralen NSi_3 -Einheit gegen die oben und unten platzierten, deckelartigen NSi_3 -Baugruppen verhindert,

¹²Für das α - Si_3N_4 konnte durch Wolff u. a. [1997] eine Zuordnung von theoretisch ermittelten chemischen Verschiebungen gefunden werden.

¹³Clusterrechnungen an molekularen $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$ -Verbindungen mit dem Ziel der Verschiebungs-Modellierung insbesondere des β - Si_3N_4 wurden vor kurzem von Tossell [1997] durchgeführt. Die dortigen Modelle erwiesen sich jedoch als zu klein (und die verwendeten Algorithmen zur Behandlung der Quantenchemie als zu ineffizient), um eine sichere Unterscheidung der beiden Stickstoffatome im asymmetrischen Teil der Zelle treffen zu können.

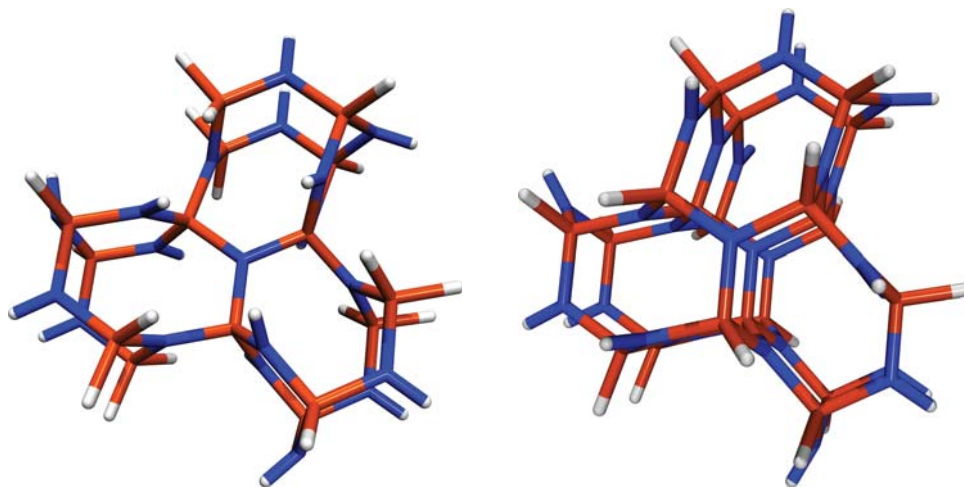


Abbildung 8.20: Modelle $\text{SiN}_{C3}\text{-NoCover}$ (links) und McSiN_{C3} (rechts) für die Stickstoffverschiebung am C_3 -symmetrischen N-Zentrum in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Stickstoff blau, Silicium rot. Das Aufatom der linken Struktur steht ober- und unterhalb der Papierebene frei; die rechte enthält hingegen jeweils ein N-Atom und erinnert daher an einen „Hamburger“. (Wasserstoff-)Geometrieparameter wurden mit verschiedenen Methoden optimiert, siehe Text.

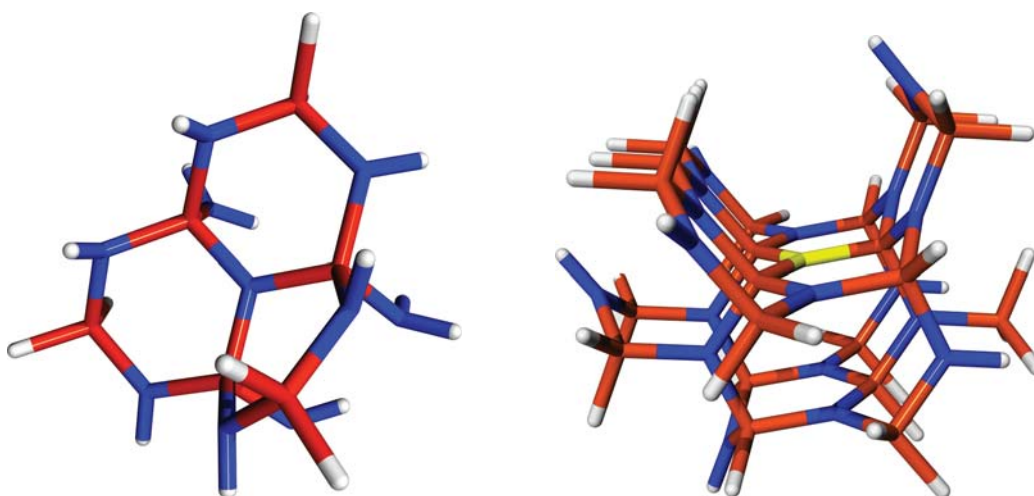


Abbildung 8.21: Modelle KS2 (links) und KS3 (rechts) für die Stickstoffverschiebung am asymmetrisch umgebenen N-Zentrum in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Stickstoff blau, Silicium rot. Das linke Modell ist bis einschließlich der zweiten Koordinationssphäre um das (zentrale) Aufatom mit Nicht-Wasserstoffen versehen. Rechts das Pendant, das auch in der dritten Koordinationsschale noch wasserstofffrei ist. Das Aufatom ist hier in der Mitte der U-förmigen, käfigartigen Struktur in der oberen Hälfte des Clusters und gelb markiert.

so dass die Gleichgewichtsstruktur des in C_3 gerechneten Clusters dem Festkörper ähnlicher ist als der Cluster niedrigerer Energie. Evtl. sollte mittelfristig die gesamte Geometrie mit anspruchsvolleren Wellenfunktionen Symmetrie erhaltend relaxiert werden.

Tabelle 8.9: β - Si_3N_4 : Übersicht der chemischen Verschiebungen $\delta(^{15}\text{N})$ im Kristall und Modellsystemen, Werte in ppm

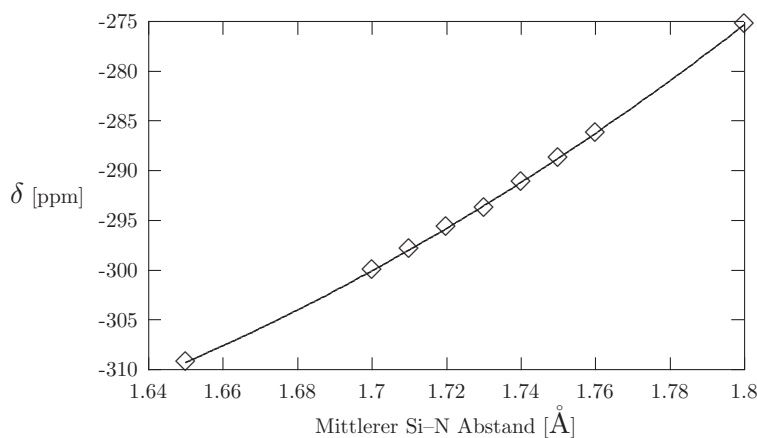
System	N[C ₃]	N[asymm]	Bemerkungen
SiN _{C3} -NoCover	-306.2		
McSiN _{C3}	-293.6		DFT-Optimierung der H
McSiN _{C3}	-297.6		annähernd volle Opt. in C ₃ ^a
McSiN _{C3}	-297.7		annähernd volle Opt. in C ₁ ^b
KS2		-316.9	
KS2		-316.0	volle Opt. in C ₁
KS3		-313.5	
Exp. [Harris u. a., 1990]	-289.5	-306.6	

^aDie Struktur wurde im Sinne eines Erreichens des Energiekonvergenzkriteriums annähernd vollständig optimiert, die Rechnung dann jedoch aus Zeitgründen abgebrochen — weitere Iterationen hätten lediglich zu marginalen Änderungen der Wasserstoffkoordinaten bei minimaler Energieänderung geführt.

^bRI-DFT-Optimierung, die wie oben aus Zeitgründen abgebrochen wurde, die Energie ist in diesem Falle geringfügig niedriger.

8.3.2 Korrelationen von Struktur und chem. Verschiebung beim β - Si_3N_4

Um zu ersten Struktur-Eigenschafts-Relationen im System Si/N zu gelangen, wurden im Wesentlichen Trends der Stickstoffverschiebung untersucht, die mit den drei folgenden Strukturvariationen simuliert wurden: (a) Bindungslängenvariation an planarem Stickstoff, der ausschließlich mit Silicium umgeben ist, (b) Pyramidalisierung am Aufatom und (c) Variation von N–N Abständen übereinander liegender N(Si₃)-Baeinheiten. Die gute Konvergenz zum Experiment im Modell McSiN_{C3} legt nahe, dieses Modell für weitere Studien zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen heranzuziehen. Wie sich zeigt, führen alle diese Verzerrungen der „Gleichgewichtsgeometrie“¹⁴ jedoch nur zu Variationen von wenigen ppm — bei typischen Verzerrungsstärken von unter 10 ppm. Wie im Falle des Bornitrids zeigt die chemische Verschiebung am C₃-symmetrisch umgebenen Stickstoff eine annähernd lineare Korrelation mit der *mittleren* Bindungslänge am Aufatom (Abbildung 8.22). Die

**Abbildung 8.22:**

McSiN_{C3}: Einfluss durch Bindungslängenvariation auf die chemische Verschiebung am zentralen Stickstoffatom. Die Linie zeigt einen quadratischen Fit.

¹⁴Die Referenzgeometrie entsprach dem Cluster, bei dem lediglich die Wasserstoffatome relaxiert wurden.

quadratische Regression sei der Vollständigkeit halber angegeben als:

$$\delta(^{15}\text{N}_{\text{McSiN}_{C_3}, \text{N-}C_3}) = a\bar{r}^2 + b\bar{r} + c \quad \text{mit } a = 422.7, b = -1232 \text{ und } c = 573.$$

Diese Beziehung ist allerdings im Hinblick auf eine Parameterisierung der chemischen Verschiebung in Si/N-Verbindungen nicht besonders hilfreich, da z.B. die beiden kristallografisch unterschiedlichen N-Atome im β - Si_3N_4 so gut wie identische mittlere Abstände, aber knapp 20 ppm unterschiedliche Verschiebungen zeigen. Normiert man diese Daten auf eine Bindung, so lässt sich der Bereich, in dem sich die Bindungen im β - Si_3N_4 bewegen, auf gerade einmal gute 4 ppm eingrenzen; ein Bereich, der nicht ausreicht, um die große Differenz der beiden N im Experiment zu erklären.

Auch eine Pyramidalisierung um gut 10° ($\angle [\text{N-Si-Si}]$) ist fast ohne Effekt auf den isotropen Teil des ^{15}N -Signals, wie die Grafik 8.23 zeigt. Das zentrale Aufatom wurde dabei auf der C_3 -Achse hin- und herbewegt und die Verschiebung neu berechnet, ohne zu relaxieren. Eine Korrektur der (geringen) Bindungslängenverzerrung über die obige Beziehung wäre möglich, macht aber bei der Schwankung von ca. 3 ppm kaum Sinn.

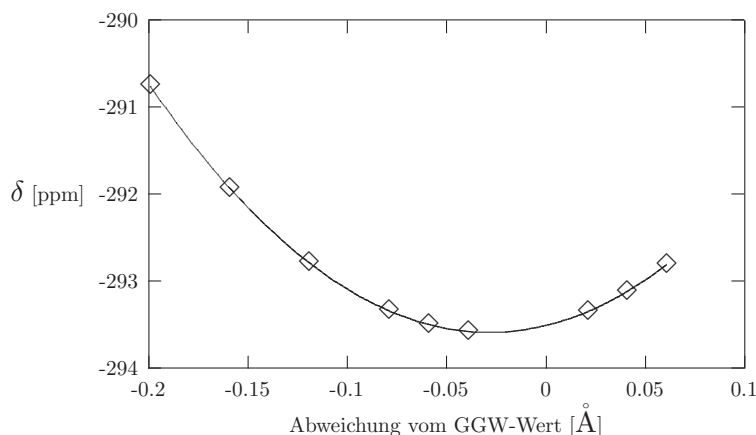


Abbildung 8.23: Modell McSiN_{C_3} : Einfluss auf die chemische Verschiebung durch Pyramidalisierung (Auf- und Abbewegen) des zentralen Aufatoms. Die fehlende Symmetrie der Daten um Null kommt durch numerische Fehler und Näherungen (a) bei der (iterativen) Inputerstellung und (b) durch geringfügige Unterschiede bei TURBOMOLE- und GAUSSIAN 98-Rechnungen mit Pople Basen zustande. Kurve entspricht einem quadratischen Fit.

Um zu quantifizieren, wie sich die Verschiebung am Aufatom ändert, wenn man den Abstand der „Bedeckung“ des Aufatoms mit weiteren Stickstoffen ändert, wurden entsprechende Rechnungen durchgeführt: Wird ein zentrales N-Atom der Schicht *oberhalb* des Aufatoms auf der C_3 -Achse hin- und herbewegt, resultiert dies in Variationen der Verschiebung von nur gut 4 ppm (Abb. 8.24). Zur elektronenstrukturellen Klärung der vergleichsweise großen Differenz von 17 ppm zwischen den beiden Stickstoffsignalen im NMR-Experiment bedarf es demnach Modellen, die andere Faktoren mit in Betracht ziehen. Als nicht unwahrscheinlich erscheint es dabei, die (gerichteten) Beiträge der einsamen Elektronenpaare an den N in zweiter Nachbarschaft in nähere Erwägung zu ziehen: Ein Unterschied der elektronischen Struktur zwischen den beiden symmetrieinäquivalenten Stickstoffatomen im β - Si_3N_4 liegt in ihrer Anordnung zueinander bzw. der (lokalen) Symmetrie begründet:

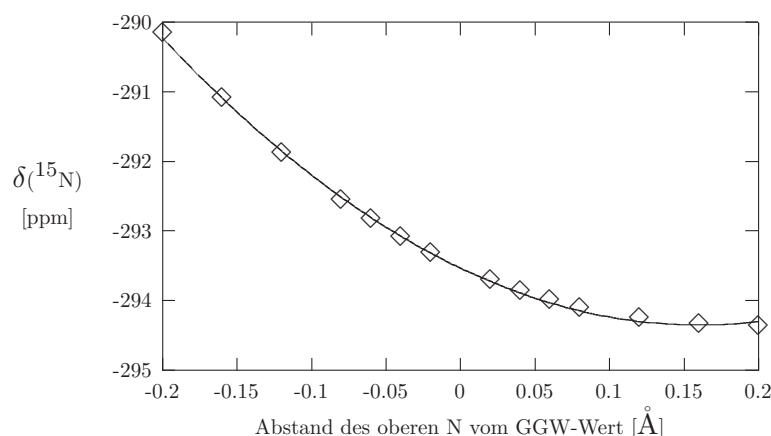


Abbildung 8.24: Modell $\text{McSiN}_{\text{C}_3}$: Einfluss auf die chemische Verschiebung durch Variation der „Bedeckung“ (Auf- und Abbewegen des oben liegenden Stickstoffatoms). Kurve entspricht einem quadratischen Fit.

Während die eine Klasse von Stickstoffen allesamt auf einer (eben der C_3 -)Achse liegen, sind die asymmetrischen Stickstoffatome „auf Lücke“ koordiniert (Abb. 8.25). Einsame Elektronenpaare am N[asymm] sollten in die Richtung von Ringzentren weisen. Für den anderen Fall, die C_3 -symmetrischen Stickstoffatome, führt die gleiche Überlegung dazu, dass p -artige Beiträge in MOs, stärker überlappen bzw. sich stärker abstoßen, da sie aufeinander weisen. Fänden sich die entsprechenden Orbitale in der Nähe des HOMO-LUMO-Gaps, so wäre das Zutreffen der Annahme nicht unwahrscheinlich. An dieser Stelle können solche Aussagen zwar nur spekulativen Charakter haben, aber als einen ersten Anhaltspunkt finden sich in der Tat einige MOs in der Nähe des HOMO/LUMO-Gaps, die gerade positive und negative Linearkombination solcher p -AOs darstellen. Sie sind in den Zeichnungen (8.25) gut zu erkennen.

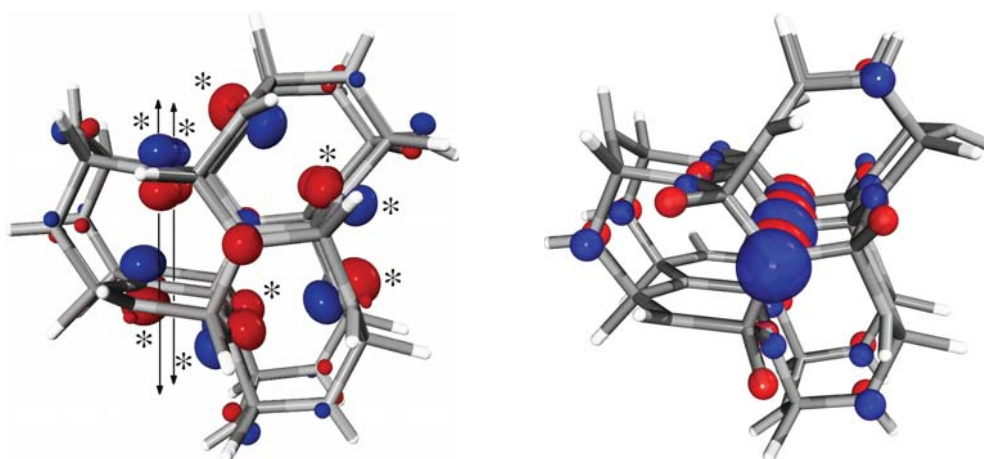


Abbildung 8.25: MOs im Modell $\text{McSiN}_{\text{C}_3}$: HF/SCF-HOMO (links) und HOMO-4 (rechts). Die p -Orbitale der N[asymm] (nur links mit * gekennzeichnet, nicht alle sind sichtbar) weisen mit ihren (lokalen) z -Achsen in Richtung von Ringzentren, was die Pfeile andeuten sollen. Im MO des rechten Beispiels (HOMO-4) verhält es sich anders: Die z -Achsen der p -Anteile aller zentralen N[C_3] zeigen aufeinander, ihre Verschiebung gegeneinander sollte einen relativ großen Einfluss haben.

Als weiterer Faktor kommt eventuell auch die fehlende Behandlung von (elektronischen) Korrelationseffekten in Betracht [Xue und Kanzaki, 2000]. Hier bedarf es aber noch genauerer Untersuchungen; entsprechende Rechnungen sind anvisiert.

8.4 Parameterisierte chemische Verschiebungen auf parameterisierten Potenzialflächen

Dieser kurze Abschnitt dokumentiert exemplarisch die Möglichkeit der Synthese der beiden Baueinheiten dieser Arbeit: Modellpotenzialgenerierung und Simulation chemischer Verschiebung. Wenn beide Teile konsistent entwickelt wurden, sollte es möglich sein, Strukturen durch Anwenden eines klassischen Potenzials zu relaxieren und nachfolgend eine nicht-explicite, d.h. nicht-quantenchemische Berechnung der entsprechenden NMR-Daten durchzuführen. So erhaltene Ergebnisse können durch Experimente (oder *ab initio*-Rechnungen) überprüft werden; dieser Schritt stellt so eine zusätzliche Validierung des gesamten, hier entwickelten theoretischen Konstruktes dar. Eine Implementation beispielsweise in Reverse-MC-Routinen würde den Rahmen dieser Arbeiten übersteigen, aber eine Machbarkeitsstudie an kleineren Verbindungen scheint lohnenswert. (Für amorphes Bornitrid, die nächst komplexere Stufe, sind weitere Anwendungen in Arbeit.)¹⁵

Der nachfolgende Vergleich basiert auf zweie Ansätzen: Test von Korrelation der chemischen Verschiebung mit (a) der gefundenen Abstandskorrelation ($\bar{r} \rightarrow \delta$) und (b) der Analyse des Bindungsgraphen ($C \rightarrow \delta$), wobei hier eine Diskretisierung mit einem 5 ppm-Gitter vorgeschlagen wird. Letztere erfordert offensichtlich keine Geometrieoptimierung und schließt daher *a priori* eine Applikation bei verzerrten Strukturelementen aus. Für (a) hingegen wurde eine Auswahl von Verbindungen verschiedener Größe mit dem Potenzial, das Wasserstoffparameter zur Verfügung stellt, geometrieoptimiert ($\mathcal{WAT} + \mathcal{H}$). Um die Reproduzierbarkeit der Daten an diesem Schritt zu erhöhen und Artefakte durch die weiter oben (S. 154) geschilderten, kleinen Diskontinuitäten in den Potenzialflächen zu vermeiden, wurde in allen Fällen von der *ab initio*-Geometrie gestartet und ein *conjugate gradients*-Optimierer eingesetzt. Im Folgenden wird wegen der Relaxation auf einer parameterisierten Fläche und der Shiftberechnung auf Grundlage von parameterisierten Korrelationen von einer *Doppelparameterisierung* gesprochen werden, die mit $FF \rightarrow \bar{r} \rightarrow \delta$ abgekürzt werden soll. Die Übertragbarkeit der Doppelparameterisierung ist offenbar nur für Verbindungen mit einer gewissen Größe gewährleistet, denn dann liegt der Großteil der N-Atome im Innern der Verbindung. Der Wasserstoff ist — wie abzusehen war — ein Hindernis für eine generelle Anwendung. Andererseits aber ist die Doppelparameterisierung bei H-freien Koordinationen (1. und 2. Schale) absolut zufrieden stellend (mit \star gekennzeichnete Atome). Ist Wasserstoff in der Nähe eines Aufatoms, lässt sich die Verschiebung durch den Bindungsgraphen approximieren. Die Tatsache, dass hier eine recht grobe Approximation vorliegt, sollte besonders hervorgehoben werden: Der Bindungsgraph ignoriert Abweichungen von struktur-inkrementellen Optima — d.h. Stauchungen, Bindungswinkelverzerrungen usw. sind nicht Bestandteil der Information. Daraus folgt, dass Szenarien abseits des Gleichgewichts (*off-equilibrium situations*) mit diesem Modell nicht allein über den Bindungsgraphen behandelbar sind.

¹⁵Publikationen, die in diesem Kontext nicht unerwähnt bleiben sollten, stellen z.B. eine Kostenfunktion auf, die NMR-Daten über Interprotonabstände bzw. damit assoziierte *Nuclear Overhauser Effekte* (NOE) als Randbedingungen bei der Strukturaufklärung von Peptiden mit einbezieht [Nilsson u. a., 1986; Klepeis u. a., 1999]. Für den NOE werden jedoch keine Parameterisierungen bemüht, weshalb sich die Schilderungen hier wesentlich von denen von Klepeis *et al.* unterscheiden. Ähnlich werden NMR-Randbedingungen in einer Studie von Nanzer u. a. [1994] einbezogen. Weiter ist gerade eine sorgfältige QSPR-Studie aus Spanien erschienen [Bosque und Sales, 2001], die sich mit der Parameterisierung von Phosphorshifts beschäftigt und dort für molekulare Verbindungen zu recht vernünftigen Werten kommt.

8.4. PARAMETERISIERTE VERSCHIEBUNGEN AUF PARAM. FLÄCHEN

Verbindung	Atom/Typ		Doppelparam. FF $\rightarrow \bar{r} \rightarrow \delta$	nur Konnektivität $C \rightarrow \delta$	<i>ab initio</i> -Werte
<i>Dreifachkoordination</i>					
B3	N2	●	−310.4	−265.0	−269.0
5	N2	●	−310.1	−265.0	−270.0
	N5	▼	−310.5	−285.0	−283.0
	N6	◆	−286.4	−275.0	−274.0
6	N2	★	−286.5	−285.0	−287.0
	N5	▼	−310.0	−285.0	−290.0
8	N1	★	−287.9	−285.0	−280.0
	N3	▲	−287.8	−252.0	−251.0
	N7	●	−310.4	−265.0	−264.0
11	N1	◆	−287.2	−275.0	−273.0
	N3	★	−286.6	−285.0	−284.0
	N5	★	−286.6	−285.0	−285.0
	N21	▼	−310.4	−285.0	−287.0
	N32	●	−310.2	−265.0	−266.0

Tabelle 8.10: Chemische Verschiebungen [ppm] bzgl. H_3C-NO_2 auf parameterisierten Hyperflächen von einigen dreifach koordinierten BN-Verbindungen im Vergleich mit Referenzen. Die Verbindungen wurden mit dem Potenzial $WAT+\mathcal{H}$ ohne Anwendung von Symmetrie optimiert. Nomenklatur der Verbindungen und Atome siehe S. 184; *ab initio*-Referenzen wie zuvor berechnet. Der Wasserstoffgehalt in koordinativer Nähe zum Aufatom wächst in der Reihenfolge $\star > \blacklozenge > \blacktriangledown > \bullet$ (s. Abb. 8.5 auf S. 184).

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Vierfachkoordination, wobei gesagt werden muss, dass hier aus Mangel an hinreichenden Daten eine Aussage über die reine Konnektivität ($C \rightarrow \delta$) noch keinen Sinn macht; aus diesem Grund sind entsprechende Daten auch nicht in der Tabelle 8.11 erfasst. Hier müssten zunächst weitere Modellsysteme untersucht werden. Vermutlich erhält man auch hier durch die Konnektivität eine verwertbare Information für Simulationen im großen Maßstab.

In der gewählten Nomenklatur entsprechen die \textcircled{A} -Atome den bzgl. der ersten und zweiten Sphäre wasserstofffreien Aufatomen, wie sie bereits in der Abbildung 8.14 auf Seite 194 klassifiziert wurden. Entsprechend gut sind die Übereinstimmungen. Abweichungen vom Wert des Experiments (−358.6) treten hier auf, weil das Potenzial $WAT+\mathcal{H}$ im Vergleich zum S-VWN-Dichtefunktional längere und damit realistischere B–N-Bindungen vor allem für H-freie Umgebungen von Clustern liefert. Dieser Effekt ist im kubischen Fall stärker ausgeprägt als im hexagonalen. Der entsprechende Wert geht in die Korrelationsgleichungen ein (die ja für andere, und zwar die S-VWN-optimierten Geometrien aufgestellt wurde) und liefert dadurch Werte bei höherem Feld. Es ergibt sich so die (zunächst vielleicht nicht plausible) Situation, dass eine Kraftfeldrechnung bessere Werte liefert als das *ab initio*-Pendant.¹⁶ Hier ging es lediglich um eine Machbarkeitsstudie, der sauberste Weg aus diesem Problem sollte in einer Reparameterisierung mit realistischeren Dichtefunktionalen liegen darstellen, was mit heutiger Hard- und Software kein Problem mehr darstellt. Zu Beginn

¹⁶Weiter ist anzumerken, dass (im Gegensatz zum periodisch behandelten kubischen Bornitrid) die beiden Clusterausschnitte KUB-I und KUB-II unter Optimierung mit dem Potenzial $WAT+\mathcal{H}$ *nicht* in trigonal koordinierte Verbindungen umgewandelt werden, so dass die Analyse berechtigt bleibt.

Verbindung	Typ	Doppelparam. (FF $\rightarrow \bar{r} \rightarrow \delta$)	<i>ab initio</i> -Werte
<i>Vierfachkoordination</i>			
KUB-I	Ⓐ	−360.2	−355.0
	Ⓑ	−363.4	−358.5
	Ⓒ	−380.1	−321.1-331.7
	Ⓓ	−381.0-381.1	−338.0-341.0
	Ⓔ	−390.7	−323.6
KUB-II	Ⓐ	−359.8	−360.4
	Ⓒ	−380.9	−341.0
	Ⓔ	−391.1	−335.7

Tabelle 8.11: Chemische Verschiebungen [ppm] bzgl. H_3C-NO_2 auf parameterisierten Hyperflächen für kubische Koordination von BN im Vergleich mit Referenzen. Der Wasserstoffgehalt in koordinativer Nähe zum Aufatom nimmt hier von Ⓔ zu Ⓐ ab.

der Arbeiten wurde (wie weiter oben schon geschildert) aus pragmatischen Gründen das schneller auszuwertende lokale Funktional gewählt.

Zusammenfassend lässt sich für diesen Abschnitt und die vorgestellten ersten Machbarkeitsuntersuchungen sagen, dass eine Kostenfunktion für Modellierungen aufstellbar sein sollte, die nicht nur die Energie und Abweichung der Paarverteilungen eines Modelles vom Experiment, sondern auch Differenzen von ^{15}N -chemischen Verschiebungen mit einbezieht. Je weniger Wasserstoff im System, desto bessere Ergebnisse können vom NMR-Teil erwartet werden. (Auch Bor- oder Siliciumverschiebungen könnten im Prinzip mit einbezogen werden, da ihre Werte weit weniger von geometrischen Variationen abzuhängen scheinen als die der Stickstoffe). Die Minimierung einer Gesamtkostenfunktion mit Termen wie z.B. in

$$E_{\text{total}}(\mathbf{X}) = a \cdot E_{\text{Energie}}(\mathbf{X}) + b \cdot G_{\Delta\text{RDF}}(\mathbf{X}) + c \cdot N_{\Delta\delta}(\mathbf{X}) \quad (8.4)$$

(a, b, c sind Wichtungsfaktoren, \mathbf{X} Atomkoordinaten) wäre durch Strafterme bezüglich *verschiedener* Experimente sehr leistungsfähig.

Zusammenfassung und Perspektiven

DIESE Schrift schilderte die Entwicklung von Zugängen zur Modellierung amorpher Hochleistungskeramiken im System Silicium/Stickstoff/Bor(/Wasserstoff). Es ging dabei um zwei komplementäre Herangehensweisen: (a) der Parameterisierung von klassischen (d.h. die Elektronenstruktur nicht explizit behandelnden) Wechselwirkungspotenzialen und (b) dem Finden, Quantifizieren und Validieren von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bezüglich der chemischen Verschiebung. Erstere benötigt man als effiziente Kostenfunktionen zur Bewertung eines Modelles, und sie stellen für Si/B/N-Systeme eine Novität dar. Das Aufstellen Zweiterer ermöglicht es, experimentell gut überprüfbare, nahordnungsrelevante Information in Modelle einzubringen. Für das Verständnis der Struktur amorpher Stoffe ist Letzteres eine prinzipiell neuartige Herangehensweise. Die Struktur-Eigenschaftskorrelationen sind darüber hinaus von Interesse für die Grundlagenforschung.

Erstmals wurden für das System Si/B/N/(H) leistungsfähige interatomare Modellpotenziale zur Bestimmung von Energie, Kräften etc. parameterisiert. Es handelt sich dabei um drei unterschiedliche Parametersätze: Ein sehr zügig auszuwertendes Zweikörperpotenzial, ein Dreikörperpotenzial mit Erweiterung um Wasserstoffparameter und ein ladungsorientiertes Zwei- und Dreikörperpotenzial, das von seiner Konstruktion für Simulationen der Dynamik von Atomen geeignet ist, aber Stärken vor allem auf Seiten der Krümmung der Hyperflächen zeigt. Alle Potenziale wurden hinsichtlich ihrer analytischen Form, der Anpassung und Leistungsfähigkeit detailliert dargestellt; neuartige analytische Ausdrücke wurden besprochen. Ein häufig angetroffenes Problem tritt als Überbestimmtheit zu parameterisierender Systeme auf: Mit mehreren Parametersätzen lassen sich Referenzobservablen gleichwertig reproduzieren, was offenbar unphysikalisch ist. Dieser Schwierigkeit, die beim hexagonalen Bornitrid besonders stark zu Tage trat, wurde mittels zweier neuartiger Ansätze begegnet: (i) einer Parameterisierung an *ausgewählte Konnektivitäten* auf Basis quantenchemischer Rechnungen und (ii) der Parameterisierung an Punkte der *Phononendispersion*. Im ersten Fall wurden *ab initio*-Daten molekularer Verbindungen herangezogen, deren Elemente so verknüpft sind, dass Ambiguitäten bei der Parameterisierung ausgeschlossen sind, im anderen hingegen wurden durch Einbeziehen von Informationen über das Schwingungsverhalten an unterschiedlichen Punkten im Impulsraum zusätzliche Randbedingungen eingeführt. Beides erwies sich als beschleunigend für die Anpassungsstadien und stabilisierend für die Übertragbarkeit der Potenziale.

Auf Seiten der Beziehungen NMR \leftrightarrow Struktur konnte zu Beginn mittels einer Konnektivitätsanalyse und Untersuchungen an (bis zur Konvergenz der Eigenschaften) wachsenden Clustern die ^{15}N -chemische Verschiebung im hexagonalen Bornitrid vorhergesagt werden. Der Wert wurde ein halbes Jahr später experimentell bestätigt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit ^{15}N - und ^{11}B -chemischer Verschiebungen in Bor- und Siliciumnitriden durch Strukturvariationen ermöglicht. Die Konstruktion der entsprechenden Cluster folgte dem Paradigma der Zentrie-

rung des Aufatoms. Die ^{11}B -Verschiebung erwies sich als recht unsensibel auf strukturelle Verzerrungen der Umgebung, die Stickstoffverschiebung hingegen als (annähernd additiv und harmonisch) abhängig von N–X-Bindungslängen. In Bornitriden wurden vergleichsweise starke Einflüsse der zweiten Nachbarn auf $\delta(^{15}\text{N})$ festgestellt. Alle Effekte konnten quantifiziert werden. Für die Siliciumnitride ist die Situation auf Grund der komplexeren Struktur schwieriger. Hier konnten zwar erstmals die kristallografisch unterschiedlichen Stickstoffatome im $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ quantentheoretisch ermittelten chemischen Verschiebungen eindeutig zugeordnet werden, die Klärung etwaig vorhandener Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wie bei den BN-Verbindungen muss jedoch der nahen Zukunft vorbehalten bleiben.

Ausblickend erscheint es wahrscheinlich, dass sich der Erkenntnisgewinn aus beiden Teilen in Modellierungen komplementär zueinander verhalten wird: Wenn auch für Siliciumnitride und die gemischten N(B/Si)-Koordinationen die Beziehungen Struktur \leftrightarrow chemische Verschiebung geklärt sein werden, bietet ein solcher Zusammenschluss eine Möglichkeit zur *in situ*-Überprüfung während des Aufbaus eines Modells oder des Ablaufens einer Simulation von Borsiliciumnitriden und deren Untersysteme *unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebung in der Kostenfunktion*. Eine Machbarkeitsstudie dieses Gedankens für das System B/N in Reverse-MC-Simulationen wird zurzeit angegangen. Heute offene Fragen betreffen insbesondere die Leistungsfähigkeit der Potenziale in Simulationen großen Maßstabs bei hohen Temperaturen und die Erweiterbarkeit der Parameterisierungen um das Element Kohlenstoff. Einige der getroffenen Aussagen (beispielsweise über die Härten von kristallinen Si/B/N-Materialien, Phononendispersionen etc.) haben bisher den Charakter von Prognosen und verlangen nach einer baldigen Überprüfung seitens des Experiments.

Summary and Perspectives

THIS thesis described the development and capabilities of tools for modelling amorphous high-demand ceramics in the system Si/B/N. Of crucial importance were two complementary approaches: (a) a parameterisation of classical interatomic interaction potentials (i.e. electrons are not treated explicitly) and (b) the establishment, quantification and validation of structure-property relationships for the chemical shift δ .

Potentials (a) act as cost functions in almost all non-quantal modelling approaches. Access to chemical shifts (b) delivers an additional (very sensitive) control of short-range properties *during* the modelling itself and a precise check of the consistency of a model in the end. In contrast to (a) — potentials need to be parameterised — this is a principal novelty. Apart from this, it certainly is of basic research interest to investigate influences of structure on properties.

For the first time in the ternary boron/silicon/nitrogen system, powerful interaction potentials have been parameterised. They enable a determination of energies, forces on atoms and all other potential-related properties such as hardness, vibrational behaviour etc. Three different sets of parameters have been obtained: A short-ranged (i.e. charge-free) two-body expression which may be evaluated quickly, a three-body form with an optional extension to hydrogen-containing Si/B/N compounds (both solid and molecular) and a Coulomb potential of two- and threebody terms which is suited for simulations of dynamics and exhibits a particular power in the description of the slope of hypersurfaces. All potentials have been thoroughly discussed, their derivation, range and limits of validity assessed, and remarks to new analytical forms have been made. A problem often encountered is the fact that, with two different sets of parameters, one particular training set may be reproduced equivalently well. The probability of one potential being less physical than the other is very high. The risk of going with the wrong potential has been minimised through two novel approaches: (i) the fitting to *ab initio* data of *connectivities* excluding contributions to certain terms in the potential and (ii) the parameterisation to vibrational-related behaviour (phonon dispersion curves) in inverse space. Both these proved to speed up the convergence of the fit and they enhanced its transferability.

As to (b) (the relationship between structure and δ) the long-searched ^{15}N -chemical shift for hexagonal boron nitride (BN) could be predicted — and was confirmed by a cross-polarisation experiment half a year later. The prediction itself is based on an analysis of connectivities in growing clusters until convergence of δ . Having established this motif and the reliability of the results as a basis, pre-defined distortions on boron nitrides (both cubic and hexagonal) have been performed to yield chemical shifts for both ^{11}B and ^{15}N in disturbed environments. In all cases, the guideline was to locate the atom-in-focus in the centre of growing clusters. Nitrogen shifts may be parameterised almost linearly (and additively) with bond distances. In addition, relatively strong influences of second nearest neighbours could be found and quantified. Quite in contrast to ^{15}N , values for $\delta(^{11}\text{B})$

appeared to be almost insensitive to the bonding situations tested. In terms of systematic distortion patterns, silicon nitrides represent much more complicated systems due to their more complex structure. Yet, for the first time, quantum chemical data could be attributed unambiguously to the two crystallographically different nitrogen atoms in β -Si₃N₄. The nitrogen shift of one modification of silicon nitride showed only slight dependencies on the distortion patterns executed so far. An even deeper insight into these structure-shift relationships though, must remain future work.

Judged from today, it appears to be a promising pathway to unify the two approaches (a) and (b) in modelling borosilazane-like solids: Once the structural influences onto the chemical shifts in silicon nitrides and mixed coordinations N(Si/B) are pinned down, the combination of potential energy *and* NMR data as cost functions should represent a strong means of constructing and evaluating the quality of a structural model on the fly. A feasibility study for the subgroup B/N, that is amorphous boron nitride, has just been begun. More open questions today concern the power and abilities of the potentials parameterised in large scale dynamical simulations and at elevated temperatures. Further, it is of interest how good an extension of the existing potentials for Si/B/N/(H) to carbon-containing materials might be. Finally, some of the statements made in this work bear the character of a prediction. Obviously, it is wishful to see these confirmed by experiment in the near future.

ANHANG

A

Referenz-Strukturparameter von Festkörperstrukturen

Als Eingabe- und Testdaten wurden für alle angepassten Parametersätze insbesondere Strukturdaten verwendet. Diese Strukturdaten sind sowohl experimenteller als auch theoretischer Herkunft. In dieser Übersicht sind alle Strukturen zusammengefasst, die in irgendeiner Weise verwendet wurden. Es handelt hierbei sich um Bornitride, Siliciumnitride und Siliciumbornitride. Letztere sind sämtlich bisher experimentell unbeobachtet.

Tabelle A.1: Referenzdaten betrachteter ternärer Si/B/N-Strukturen. Abstände in Å, Winkel in Grad, alle anderen fraktionell. Nur die Atome im asymmetrischen Teil einer Einheitszelle sind angegeben.

Kristall	Raumgr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Referenz		
hex. BN	P -6 <i>m</i> 2	2.5040	2.5040	6.6562	90	90	120	[Pease, 1952]		
	B	0	0	1/2						
	B	1/3	2/3	0						
	N	0	0	0						
	N	1/3	2/3	1/2						
rhomb. BN	R 3 <i>m</i>	2.504	2.504	10.04	90	90	120			
	B	0	0	0						
	N	0	0	1/3						
cubic BN	F -4 3 <i>m</i>	3.615	3.615	3.615	90	90	90	[Wentorf Jr., 1957]		
	B	0	0	0						
	N	1/4	1/4	1/4						
w-BN	P 1	2.5530	2.5530	4.2000	90	90	120	[Bundy und Wentorf, 1963]		
	B	1/3	2/3	0.0005						
	B	2/3	1/3	0.5005						
	N	1/3	2/3	0.3745						
	N	2/3	1/3	0.8745						
α -Si ₃ N ₄ (Ka- to)	P 3 1 <i>c</i>	7.8180	7.8180	5.5912	90	90	120	[Kato u. a., 1975]		
	N	0.0038	0.3192	0.2459						
	Si	0.0829	0.5694	0.2055						
	Si	0.2555	0.0873	0.0006						
	N	0.3442	0.3925	0.4817						
	N	1/3	2/3	0.1423						
	N	0	0	0						
α -Si ₃ N ₄ (Yang)	P 3 1 <i>c</i>	7.7650	7.7650	5.6275	90	90	120	[Yang u. a., 1995]		
	N	0.3488	-0.0383	-0.0220						
	Si	0.1658	0.2520	-0.0168						
	Si	0.5106	0.0815	0.1904						
	N	0.3159	0.3165	0.2410						
(siehe Fortsetzung)										

(siehe Fortsetzung)

ANHANG A. FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Tabelle A.1: (fortgesetzt)

Kristall	Raumgr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Referenz
	N	1/3	2/3	0.6340				
	N	0	0	-0.029				
β -Si ₃ N ₄ (no-mirror)	P 63	7.5950	7.5950	2.9022	90	90	120	[Grün, 1979]
	Si	0.2314	0.4058	0.0108				
	N	0.3294	0.0298	0.0236				
	N	1/3	2/3	0				
β -Si ₃ N ₄ (mirror)	P 63/ <i>m</i>	7.6093	7.6093	2.9079	90	90	120	[Yang u. a., 1995]
	Si	0.1742	-0.2322	1/4				
	N	1/3	2/3	1/4				
	N	0.3290	0.0390	1/4				
cubic Si ₃ N ₄	F <i>d</i> 3 <i>n</i>	7.9000	7.9000	7.9000	90	90	90	[Zerr u. a., 1999]
	N	0.3842	0.3842	0.3842				
	Si	0	0	0				
	Si	0.6250	0.6250	0.6250				
cubic Si ₃ N ₄ (Jiang)	F <i>d</i> 3 <i>n</i>	7.7339	7.7339	7.7339	90	90	90	[Jiang u. a., 2000]
	N	0.3833	0.3833	0.3833				
	Si	0	0	0				
	Si	5/8	5/8	5/8				
willemite-Si ₃ N ₄	I -43 <i>d</i>	6.4030	6.4030	6.4030	90	90	90	[Kroll, 2001]
	Si	7/8	0	1/4				
	N	0.2805	0.2805	0.2805				
α 1-Si ₃ B ₃ N ₇	P 3 1 <i>c</i>	7.3952	7.3952	5.2387	90	90	120	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.1696	0.2639	0.9808				
	B	0.0009	0.4725	0.2301				
	N	0.3976	0.0336	0.4793				
	N	0.3335	0.3364	0.2318				
	N	0	0	0.4854				
α 2-Si ₃ B ₃ N ₇	P 3 1 <i>c</i>	7.4878	7.4878	5.1330	90	90	120	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.4813	0.0895	0.1820				
	B	0.2421	0.3302	0.0066				
	N	0.3461	0.3462	0.2489				
	N	0.3679	0.0692	0.4731				
	N	1/3	2/3	.5940				
α 3-Si ₃ B ₃ N ₇	P 3	7.4878	7.487	5.2124	90	90	120	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.0807	0.5030	0.7017				
	Si	0.2580	0.1825	0.4775				
	B	0.0025	0.4564	0.2235				
	B	0.2255	1/3	0.9982				
	N	0.0672	0.3881	0.9963				
	N	0.3471	0.3566	0.2263				
	N	0.3872	0.0477	0.4590				
	N	0.3160	0.3222	0.7536				
	N	0	0	0.4529				
	N	1/3	2/3	0.6260				
α 4-Si ₃ B ₃ N ₇	P 3	7.4085	7.4085	5.1859	90	90	120	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.0823	0.5013	0.1532				
	Si	0.1997	0.2511	0.4567				
	B	0.4482	0.0020	0.6765				
	B	0.3525	0.2244	0.9365				
	N	0.3646	0.0412	0.9137				
	N	0.3800	0.3449	0.6995				
	N	0.0713	0.3943	0.4487				

(siehe Fortsetzung)

Tabelle A.1: (fortgesetzt)

Kristall	Raumgr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Referenz
	N	0.3401	0.3146	0.1767				
	N	1/3	2/3	0.0661				
	N	0	0	0.4855				
$\beta 1$ -Si ₃ B ₃ N ₇	P 1	7.4084	7.4084	2.6724	90	90	120	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.9131	0.1753	0				
	Si	0.8247	0.7378	0.0001				
	Si	0.2622	0.0871	0.0001				
	N	0.6663	0.6610	0.5001				
	N	0.3392	0.0056	0.5001				
	N	0.9947	0.3338	0.5000				
	N	0.6419	0.0452	0				
	N	0.9550	0.5968	0				
	N	0.4031	0.3583	0.0001				
	N	0	0	0.0001				
	B	0.4836	0.4583	0.5001				
	B	0.5419	0.0255	0.5000				
	B	0.9747	0.5165	0.5000				
$\beta 2$ -Si ₃ B ₃ N ₇	P -3	7.4878	7.4878	5.2918	90	90	120	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.7714	0.1756	0.3671				
	B	0.1908	0.8772	0.1259				
	N	0.9867	0.7027	0.1115				
	N	0.0353	0.3297	0.3606				
	N	2/3	1/3	0.3499				
sj-Si ₃ B ₃ N ₇	P 1	7.3030	7.7260	2.6462	115.1	75.5	105.4	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.0872	0.5553	0.0158				
	Si	0.1653	0.9508	0.9776				
	Si	0.8602	0.1292	0.8276				
	B	0.5160	0.0101	0.3847				
	B	0.7054	0.4371	0.3593				
	B	0.4068	0.4710	0.1306				
	N	0.7219	0.0457	0.3114				
	N	0.3107	0.4788	0.7130				
	N	0.4153	0.9956	0.9271				
	N	0.0852	0.7057	0.7037				
	N	0.6102	0.4545	0.9536				
	N	0.8967	0.3793	0.1163				
	N	0.0746	0.0514	0.6586				
cub1-Si ₃ B ₃ N ₇	R 3	5.4104	5.4104	5.4104	110.48	110.48	110.48	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.1433	0.2467	0.8690				
	B	0.6505	0.3060	0.8015				
	N	0.5344	0.4382	0.9806				
	N	0.4720	0.9189	0.9806				
	N	0.0931	0.0931	0.0931				
$\gamma 1$ -Si ₃ B ₃ N ₇	R 3	5.0272	5.0272	5.0272	97	97	97	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.1931	0.3281	0.6357				
	B	0.2638	0.8451	0.6885				
	N	0.1144	0.7795	0.4034				
	N	0.2587	0.6293	0.8473				
	N	0.3409	0.3409	0.3409				
crb1-Si ₃ B ₃ N ₇	P 1	4.8155	4.8155	5.3447	90	90	90	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	0.1813	0.1813	0.4639				
	Si	0.3230	0.6748	0.7643				
	Si	0.6748	0.3230	0.7643				
	B	0.8558	0.8558	0.9706				
	B	0.2567	0.6561	0.2506				
	B	0.6561	0.2567	0.2506				
	N	0.3744	0.3744	0.2531				
	N	0.1383	0.7671	0.0217				

(siehe Fortsetzung)

ANHANG A. FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Tabelle A.1: (fortgesetzt)

Kristall	Raumgr.	a	b	c	α	β	γ	Referenz
	N	0.7671	0.1383	0.0217				
	N	0.6757	0.6757	0.8343				
	N	0.2501	0.8286	0.4735				
	N	0.8286	0.2501	0.4735				
	N	0.3200	0.3200	0.7271				
dzbb-Si ₃ B ₃ N ₇	Pmc2 ₁	5.7150	5.3446	7.3937	90	90	90	[Kroll und Hoffmann, 1998]
	Si	1/2	0.5230	0.0122				
	Si	0.2502	0.2166	0.2403				
	B	0	0.1087	0.9523				
	B	0.3096	0.2810	0.7914				
	N	1/2	0.2611	0.6657				
	N	0.2140	0.0584	0.8549				
	N	0	0.2173	0.1153				
	N	0.2609	0.4744	0.3749				
	N	1/2	0.2402	0.1219				

B

Ab initio-Gleichgewichtsgeometrien molekularer Verbindungen

Angegeben sind kartesische Koordinaten der molekularen Verbindungen, die entweder zur Validierung dienten oder deren Strukturdaten als Observablen zur Anpassung von Potenzialen eingesetzt wurden.

Tabelle B.1: Kartesische Gleichgewichtskoordinaten molekularer Verbindungen in Ångström. Die Notation entspricht Verbindung//Methode//Basis

Verbindung	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
TADB//B3-LYP//6-31G*	Cl	2.344	1.732	0
	Si	1.065	0.121	0
	N	-0.532	0.809	0
	Cl	1.411	-1.016	1.668
	Cl	1.410	-1.018	-1.667
	H	-0.537	1.827	0
	B	-1.813	0.210	0
	Cl	-3.251	1.246	0
	Cl	-2.007	-1.545	0
TADB//S-VWN//6-31G*	Cl	-2.353	1.688	-0.003
	Si	-1.039	0.131	0
	N	0.523	0.865	0.002
	Cl	-1.336	-1.007	-1.652
	Cl	-1.341	-1.004	1.653
	H	0.526	1.892	0.003
	B	1.779	0.231	0.001
	Cl	3.240	1.194	0.001
	Cl	1.876	-1.515	0
TSDE//B3-LYP//TZVP	Cl	2.804	0.119	1.125
	Si	1.089	0.093	-0.042
	Cl	0.946	1.921	-0.998
	C	-0.406	-0.241	1.072
	Cl	1.316	-1.380	-1.477
	H	-0.308	0.547	1.827
	C	-0.271	-1.628	1.753
	B	-1.770	-0.012	0.335
	Cl	-2.596	1.543	0.429
	Cl	-2.545	-1.300	-0.588
	H	0.667	-1.708	2.303
	H	-0.314	-2.438	1.026
	H	-1.085	-1.777	2.464
TSDE//RI-MP2//TZVP	Cl	2.795	-0.070	1.065
	Si	1.072	0.077	-0.043
	Cl	1.000	1.942	-0.881
	C	-0.390	-0.235	1.078
	Cl	1.136	-1.327	-1.532
	H	-0.304	0.564	1.824
	C	-0.252	-1.617	1.748
	B	-1.738	-0.031	0.319
	Cl	-2.508	1.538	0.279
	Cl	-2.513	-1.373	-0.489

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	H	0.643	-1.666	2.367
	H	-0.200	-2.412	1.006
	H	-1.114	-1.816	2.383
(Mono-)Boran, BH ₃ //B3-LYP//TZVP	B	0	0	0
	H	-0.598	-1.029	0
	H	-0.593	1.032	0
	H	1.190	-0.003	0
Diaminosilylboran, B(NH ₂) ₂ (SiH ₃)//B3-LYP//TZVP	Si	1.471	-0.012	0
	B	-0.568	0.005	-0.007
	N	-1.255	1.243	0.076
	N	-1.275	-1.223	-0.073
	H	-0.782	2.130	0.103
	H	-2.260	1.329	0.099
	H	-2.281	-1.294	-0.059
	H	-0.817	-2.113	-0.153
	H	2.023	-0.103	1.387
	H	2.044	1.228	-0.607
	H	2.024	-1.177	-0.757
Aminodisilylboran, B(SiH ₃) ₂ (NH ₂)//B3-LYP//TZVP	Si	0.535	0	-1.786
	B	-0.437	0	0
	Si	0.536	0	1.786
	N	-1.832	0	0
	H	1.412	-1.200	1.929
	H	-0.422	0	2.937
	H	-2.392	0	0.842
	H	-2.392	0	-0.841
	H	1.411	-1.201	-1.930
	H	1.411	1.200	-1.930
	H	-0.423	0	-2.937
	H	1.412	1.200	1.929
Diborylsilylamin, N(BH ₂) ₂ (SiH ₃)//B3-LYP//TZVP	N	0.550	-0.004	0
	B	1.194	1.276	0
	Si	-1.246	-0.029	0
	B	1.324	-1.209	0
	H	-1.700	-1.440	-0.001
	H	-1.746	0.671	-1.210
	H	0.775	-2.269	0
	H	0.527	2.268	0
	H	2.512	-1.135	0
	H	2.383	1.341	0
	H	-1.747	0.669	1.211
Ammoniak//B3-LYP//TZVP	N	-0.066	-0.080	-0.034
	H	0.092	-0.135	0.965
	H	0.834	-0.135	-0.494
	H	-0.463	0.831	-0.235
Trisilylamin, N(SiH ₃) ₃ //B3-LYP//TZVP	N	0	0	-0.001
	Si	1.760	0.005	-0.003
	Si	-0.885	1.522	-0.001
	Si	-0.876	-1.527	0.004
	H	-2.337	1.194	0.010
	H	-0.561	2.342	1.199
	H	0.134	-2.621	0.002
	H	2.309	-0.669	-1.212
	H	-1.744	-1.663	-1.198
	H	2.203	1.426	0.004
	H	-1.735	-1.660	1.213
	H	2.310	-0.683	1.198
	H	-0.578	2.332	-1.212
Silan//B3-LYP//TZVP	Si	0	0	0

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	x	y	z
	H	0.215	0	1.471
	H	1.315	0	-0.693
	H	-0.765	1.214	-0.389
	H	-0.765	-1.214	-0.389
Triaminoboran, $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ //B3-LYP//TZVP	N	0	0	0
	B	2.708	0	0
	N	4.058	2.347	0
	N	4.065	-2.343	0.004
	H	3.232	-4.030	-0.249
	H	3.221	4.026	0.287
	H	5.935	-2.459	0.307
	H	5.934	2.469	-0.259
	H	-1.039	-1.575	0.207
	H	-1.037	1.554	-0.338
Borazin//B3-LYP//TZVP	N	0	0	0
	B	2.706	0	0
	N	3.935	2.410	0
	B	2.582	4.754	0
	N	-0.120	4.613	0
	B	-1.473	2.270	0
	H	-3.726	2.211	0
	H	-1.115	6.237	0
	H	-0.910	-1.674	0
	H	3.658	6.735	0
	H	3.883	-1.923	0
	H	5.840	2.460	0
Triborylamin, $\text{N}(\text{BH}_2)_3$ //B3-LYP//TZVP	N	0	0	0
	B	2.738	0	0
	B	-1.368	2.371	0
	B	-1.368	-2.371	0
	H	-3.617	-2.344	0
	H	3.837	1.962	0
	H	-0.218	-4.304	0
	H	3.837	-1.962	0
	H	-3.617	2.344	0
	H	-0.218	4.304	0
Tetraminosilan (D_{2d}), $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ //B3-LYP//TZVP	N	-0.013	-0.015	-0.031
	Si	1.727	-0.004	0
	N	2.097	1.696	0.031
	N	2.735	-0.587	-1.293
	N	2.093	-1.110	1.293
	H	-0.501	0.627	-0.636
	H	2.802	-0.060	-2.149
	H	-0.506	-0.890	0.052
	H	2.801	-1.579	-1.462
	H	1.570	2.307	0.636
	H	3.058	1.994	-0.047
	H	1.562	-1.069	2.149
	H	3.053	-1.368	1.466

(siehe Fortsetzung)

ANHANG B. GGW-GEOMETRIEN MOLEKULARER VERBINDUNGEN

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Eichverbindungen zur Berechnung der chemischen Verschiebung:</i>				
Ammoniak, NH ₃ (B1)//S-VWN//6-31G*	N	−0.062	−0.089	−0.044
	H	−0.012	−0.116	0.978
	H	0.907	−0.076	−0.378
	H	−0.459	0.823	−0.287
Tris(methylamino)boran (B2)//S-VWN//6-31G*	N	1.345	0.470	−0.087
	B	0	−0.001	−0.107
	N	−0.262	−1.401	−0.060
	N	−1.080	0.928	−0.095
	C	2.488	−0.362	0.111
	H	1.541	1.410	−0.429
	H	0.457	−2.045	−0.383
	C	−1.559	−1.971	0.125
	H	−1.997	0.618	−0.412
	C	−0.931	2.337	0.075
	H	2.186	−1.236	0.717
	H	3.289	0.154	0.673
	H	2.946	−0.751	−0.825
	H	−1.521	−2.916	0.699
	H	−2.110	−2.184	−0.818
	H	−2.174	−1.266	0.713
	H	−0.010	2.527	0.657
	H	−1.767	2.780	0.649
	H	−0.848	2.912	−0.874
Borazin (B3)//S-VWN//6-31G*	N	0.364	−1.352	0
	B	−1.019	−1.021	0
	H	−1.871	−1.875	0
	N	−1.354	0.361	0
	H	0.629	−2.336	0
	B	1.394	−0.372	0
	B	−0.375	1.393	0
	H	2.560	−0.684	0
	N	0.989	0.991	0
	H	−0.687	2.558	0
	H	1.707	1.715	0
	H	−2.339	0.623	0
Triethinylborazin (B4) //S-VWN//6-31G*	N	1.388	0	−0.204
	B	0.532	0	−1.343
	N	−0.870	0	−1.100
	C	1.093	0	−2.756
	B	0.897	0	1.133
	H	2.398	0	−0.352
	B	−1.430	0	0.210
	H	−1.504	0	−1.900
	N	−0.517	0	1.304
	C	1.840	0	2.325
	C	−2.934	0	0.431
	H	−0.893	0	2.253
	C	2.598	0	3.281
	C	−4.140	0	0.609
	C	1.542	0	−3.890
	H	1.939	0	−4.892
	H	−5.206	0	0.766
	H	3.267	0	4.125
<i>N, N'</i> -(Bis-trimethylsilyl)-borazin (B5) //S-VWN//6-31G*	N	1.579	1.818	−0.984
	B	1.884	1.153	0.201
	H	2.907	1.433	0.780
	N	1.053	0.166	0.758
	H	2.178	2.500	−1.345
	B	0.393	1.486	−1.643

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	H	−4.342	0.062	−1.290
	B	−0.114	−0.109	0.039
	H	0.126	2.061	−2.670
	H	−2.256	2.126	−3.290
	N	−0.493	0.514	−1.159
	H	−0.863	−0.952	0.479
	H	−3.154	0.738	−3.989
	C	−2.205	1.030	−3.482
	C	−1.949	−1.704	−2.357
	C	−3.384	0.398	−0.832
	Si	−1.968	0.075	−1.943
	Si	1.496	−0.616	2.232
	H	−1.143	−1.950	−3.086
	H	−2.915	−2.025	−2.810
	H	−1.780	−2.335	−1.454
	H	−3.490	1.483	−0.601
	H	−3.275	−0.136	0.139
	C	3.112	−1.447	2.033
	C	0.253	−1.862	2.719
	C	1.641	0.619	3.572
	H	0.130	−2.654	1.945
	H	−0.749	−1.408	2.887
	H	0.550	−2.370	3.667
	H	2.359	1.429	3.309
	H	2.001	0.151	4.517
	H	0.663	1.104	3.794
	H	3.907	−0.732	1.719
	H	3.070	−2.253	1.265
	H	3.446	−1.917	2.987
	H	−1.377	0.862	−4.209
<i>N, N', N''</i> -(Tris-trimethylsilyl)borazin (B6)// S-VWN//6-31G* ^a	B	1.245	0.714	−0.045
	N	0	1.449	−0.060
	B	−1.245	0.714	−0.045
	H	−2.290	1.316	−0.008
	Si	0	3.252	−0.004
	C	0	3.812	1.823
	H	0	2.936	2.495
	H	−0.891	4.416	2.070
	H	0.890	4.417	2.070
	C	−1.549	3.887	−0.899
	H	−2.471	3.643	−0.347
	H	−1.641	3.446	−1.907
	H	−1.503	4.985	−1.013
	C	1.549	3.887	−0.899
	H	2.472	3.643	−0.347
	H	1.503	4.985	−1.013
	H	1.641	3.446	−1.907
	H	2.290	1.316	−0.009
	N	1.259	−0.731	−0.054
	Si	2.820	−1.633	−0.003
	C	3.314	−1.907	1.823
	H	2.565	−1.456	2.497
	H	4.288	−1.443	2.054
	H	3.385	−2.979	2.076
	C	4.142	−0.599	−0.892
	H	4.413	0.302	−0.316
	H	3.796	−0.267	−1.886
	H	5.061	−1.195	−1.031
	C	2.595	−3.286	−0.912
	H	1.948	−3.986	−0.358
	H	3.573	−3.776	−1.062
	H	2.141	−3.133	−1.907
	B	0	−1.442	−0.033
	H	0	−2.648	0.021

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	N	−1.259	−0.731	−0.054
	Si	−2.820	−1.633	−0.003
	C	−3.314	−1.907	1.823
	H	−2.565	−1.456	2.497
	H	−3.385	−2.979	2.076
	H	−4.288	−1.443	2.054
	C	−2.595	−3.286	−0.912
	H	−1.948	−3.986	−0.358
	H	−2.141	−3.133	−1.907
	H	−3.573	−3.776	−1.062
	C	−4.142	−0.599	−0.892
	H	−4.413	0.302	−0.317
	H	−5.061	−1.195	−1.031
	H	−3.796	−0.267	−1.886
	C	−2.478	−1.436	0.023
	N	−1.222	−0.719	0.009
<i>N, N', N''</i> -(Tris-methyl)borazin (B7)//S-VWN//6-31G*	B	1.231	0.719	−0.003
	B	−1.238	0.706	0.031
	B	0.007	−1.426	−0.019
	N	1.233	−0.699	−0.027
	N	−0.011	1.417	0.019
	H	−2.292	1.302	0.064
	H	0.018	−2.636	−0.032
	C	2.483	−1.428	−0.057
	C	−0.004	2.864	0.025
	H	2.273	1.334	0.004
	H	0.641	3.258	0.829
	H	−1.027	3.246	0.179
	H	0.372	3.271	−0.931
	H	2.548	−2.147	0.778
	H	3.330	−0.727	0.022
	H	2.595	−1.999	−0.996
Ammonium NH ₄ ⁺ //S-VWN//6-31G*	H	−2.292	−2.522	0.011
	H	−3.098	−1.182	−0.855
	H	−3.068	−1.197	0.925
	H	0.599	0.599	0.599
	N	0	0	0
	H	−0.599	−0.599	0.599
	H	−0.599	0.599	−0.599
	H	0.599	−0.599	−0.599
Festkörpermodelle				
KUB-I ^b //S-VWN//6-31G*	N	0	0	−0.817
	B	−0.733	1.269	−1.310
	N	−2.184	1.235	−0.797
	B	−2.220	1.261	0.828
	N	−1.449	2.510	1.302
	B	−1.486	2.574	2.893
	N	−0.739	1.280	3.350
	B	0.750	1.298	2.894
	N	1.478	0	3.350
	B	0.750	−1.298	2.894
	N	−0.739	−1.280	3.350
	B	−1.499	0	2.894
	N	−1.476	0	1.306
	B	−2.220	−1.261	0.828
	N	−1.449	−2.510	1.302
	B	−1.486	−2.574	2.893
	B	−0.733	−1.269	−1.310
	N	0.023	−2.509	−0.797
	B	1.485	−2.571	−1.285
	N	1.458	−2.525	−2.881

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	x	y	z
	B	0.732	-1.268	-3.473
	N	1.434	0	-2.906
	B	0.732	1.268	-3.473
	N	1.458	2.525	-2.881
	B	1.485	2.571	-1.285
	N	0.023	2.509	-0.797
	B	0.018	2.553	0.828
	N	0.738	1.279	1.306
	B	2.202	1.292	0.828
	H	2.811	2.298	1.154
	B	1.466	0	-1.310
	N	2.162	-1.274	-0.797
	B	2.202	-1.292	0.828
	N	2.898	0	1.302
	B	2.972	0	2.893
	B	0	0	0.835
	N	0.738	-1.279	1.306
	B	0.018	-2.553	0.828
	N	-2.184	-1.235	-0.797
	B	-2.969	0	-1.285
	N	-2.916	0	-2.881
	B	-1.464	0	-3.473
	N	-0.717	1.242	-2.906
	N	-0.717	-1.242	-2.906
	N	2.162	1.274	-0.797
	H	-4.136	0	-0.933
	H	2.068	3.582	-0.933
	H	-2.657	-2.552	3.257
	H	-0.452	3.387	-1.061
	H	-3.446	0.811	-3.237
	H	-1.200	2.078	-3.273
	H	3.538	-1.025	3.257
	H	0.585	3.584	1.154
	H	-1.947	3.372	1.039
	H	1.326	2.297	3.301
	H	-2.708	2.085	-1.061
	H	-3.396	1.286	1.154
	H	1.020	3.390	-3.237
	H	-3.396	-1.286	1.154
	H	1.326	-2.297	3.301
	H	3.538	1.025	3.257
	H	-2.652	0	3.301
	H	-0.881	-3.577	3.257
	H	3.894	0	1.039
	H	2.425	2.578	-3.237
	H	-1.493	0	-4.696
	H	-3.446	-0.811	-3.237
	H	0.585	-3.584	1.154
	H	-1.947	-3.372	1.039
	H	0.746	1.293	-4.696
	H	2.811	-2.298	1.154
	H	3.159	1.302	-1.061
	H	-1.200	-2.078	-3.273
	H	1.020	-3.390	-3.237
	H	2.400	0	-3.273
	H	0.746	-1.293	-4.696
	H	2.068	-3.582	-0.933
	H	-0.452	-3.387	-1.061
	H	3.159	-1.302	-1.061
	H	2.425	-2.578	-3.237
	H	-2.708	-2.085	-1.061
	H	-0.764	1.323	4.379
	H	1.528	0	4.379
	H	-0.764	-1.323	4.379

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (fortgesetzt)

Verbindung	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	H	−2.657	2.552	3.257
	H	−0.881	3.577	3.257
KUB-II//S-VWN//6-31G*	N	0	0	0
	B	−0.911	−0.911	−0.911
	N	0.023	−1.792	−1.792
	B	0.935	−2.737	−0.935
	N	0	−3.588	0
	H	0.568	−4.242	0.568
	H	−0.519	−2.415	−2.415
	H	1.630	−3.444	−1.630
	B	0.911	0.911	−0.911
	B	0.911	−0.911	0.911
	B	−0.911	0.911	0.911
	N	1.792	1.792	0.023
	N	−0.023	−1.792	1.792
	N	−1.792	1.792	−0.023
	N	−1.792	−0.023	1.792
	N	1.792	−1.792	−0.023
	N	−1.792	0.023	−1.792
	N	0.023	1.792	1.792
	N	1.792	−0.023	−1.792
	N	−1.792	−1.792	0.023
	N	1.792	0.023	1.792
	N	−0.023	1.792	−1.792
	B	0.935	2.737	0.935
	B	−0.935	−2.737	0.935
	B	−0.935	2.737	−0.935
	B	2.737	0.935	0.935
	B	−2.737	−0.935	0.935
	B	2.737	−0.935	−0.935
	B	−2.737	0.935	−0.935
	B	−0.935	−0.935	2.737
	B	−0.935	0.935	−2.737
	B	0.935	0.935	2.737
	B	0.935	−0.935	−2.737
	N	0	3.588	0
	N	3.588	0	0
	N	−3.588	0	0
	N	0	0	3.588
	N	0	0	−3.588
	H	−0.568	4.242	0.568
	H	−0.568	−4.242	−0.568
	H	0.568	4.242	−0.568
	H	4.242	−0.568	0.568
	H	−4.242	−0.568	−0.568
	H	4.242	0.568	−0.568
	H	−4.242	0.568	0.568
	H	−0.568	0.568	4.242
	H	0.568	0.568	−4.242
	H	0.568	−0.568	4.242
	H	−0.568	−0.568	−4.242
	H	2.415	2.415	−0.519
	H	0.519	−2.415	2.415
	H	−2.415	2.415	0.519
	H	−2.415	0.519	2.415
	H	2.415	−2.415	0.519
	H	−2.415	−0.519	−2.415
	H	−0.519	2.415	2.415
	H	2.415	0.519	−2.415
	H	−2.415	−2.415	−0.519
	H	2.415	−0.519	2.415
	H	0.519	2.415	−2.415
	H	1.630	3.444	1.630
	H	−1.630	−3.444	1.630

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.1: (*fortgesetzt*)


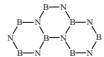
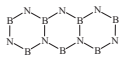
Verbindung	Element	x	y	z
	H	-1.630	3.444	-1.630
	H	3.444	1.630	1.630
	H	-3.444	-1.630	1.630
	H	3.444	-1.630	-1.630
	H	-3.444	1.630	-1.630
	H	-1.630	-1.630	3.444
	H	-1.630	1.630	-3.444
	H	1.630	1.630	3.444
	H	1.630	-1.630	-3.444

^aSattelpunkt dritter Ordnung bzgl. Torsionen um Methyl-Silicium Bindungen, wegen technischer Begrenzungen wurde auf volle Optimierung verzichtet.

^bFür Abkürzungen siehe Index und entsprechende Verweise darin.

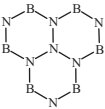
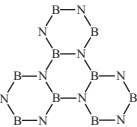
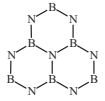
Nachfolgend die Daten der Verbindungen, die zur Berechnung von der chemischen Verschiebung von B/N-Verbindungen dienen. Verbindungskürzel/Nummerierung wie im Abschnitt 8.2

Tabelle B.2: Kartesische Gleichgewichtskoordinaten molekularer B/N-Verbindungen zur Berechnung der chemischen Verschiebung in Ångström.

Verbindung & Name/Nummer im Text	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
<div></div>	Borazin	siehe oben			
<div></div>	2	H	2.430	−3.868	0
		N	1.978	−3.002	0
		H	−0.066	−3.937	0
		B	0.587	−2.924	0
		N	2.115	−0.562	0
		N	−0.083	−1.686	0
		B	2.719	−1.816	0
		B	0.691	−0.459	0
		B	−1.485	−1.623	0
		H	3.923	−1.873	0
		H	1.863	2.103	0
		H	2.677	0.240	0
		N	−2.173	−0.419	0
		H	−2.116	−2.650	0
		H	−3.151	−0.423	0
		B	−1.454	0.816	0
		N	−2.145	2.071	0
		N	0	0.811	0
		B	−1.424	3.259	0
		H	−3.122	2.100	0
		H	−2.025	4.304	0
		N	−0.027	3.267	0
		H	0.463	4.112	0
		B	0.659	2.053	0
<div></div>	3	H	−4.797	1.287	0
		B	−3.747	0.693	0
		H	−2.535	2.405	0
		N	−2.511	1.385	0
		B	−2.483	−1.463	0
		B	−1.249	0.709	0
		N	−3.698	−0.731	0
		N	−1.243	−0.740	0
		N	0	1.396	0
		H	−4.575	−1.251	0
		H	0	−2.658	0
		H	−2.485	−2.669	0
		B	1.249	0.709	0
		H	0	2.418	0
		N	2.511	1.385	0
		N	1.243	−0.740	0
		H	2.485	−2.669	0
		B	0	−1.452	0
		B	3.747	0.693	0
		H	2.535	2.405	0
		H	4.797	1.287	0
		N	3.698	−0.731	0
		H	4.575	−1.251	0
		B	2.483	−1.463	0

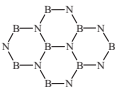
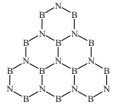
(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.2: (fortgesetzt)

Verbindung & Name/Nummer im Text	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	N	0.026	1.443	0
	B	0	0	0
	N	−1.263	−0.699	0
	N	1.237	−0.744	0
	B	−1.203	2.182	0
	B	1.282	2.137	0
	B	−2.491	0.042	0
	B	−1.288	−2.133	0
	B	1.209	−2.179	0
	B	2.491	−0.049	0
	N	−2.425	1.460	0
	H	−1.194	3.388	0
	H	1.317	3.342	0
	H	−3.299	1.986	0
	N	2.476	1.370	0
	H	3.530	−0.660	0
	H	−0.070	−3.850	0
	H	2.236	−2.811	0
	H	−2.337	−2.727	0
	N	−0.052	−2.830	0
	H	−3.552	−0.531	0
	H	3.369	1.864	0
	H	−4.588	−1.257	0
	N	−3.569	−1.265	0
	H	−3.535	0.993	0
	B	−2.883	−0.028	0
	N	−1.474	−2.465	0
	N	−1.451	−0.001	0
	B	−2.886	−2.516	0
	B	−0.725	−1.251	0
	B	−0.721	1.254	0
	H	−3.486	−3.562	0
	H	0.907	−3.558	0
	H	−0.944	−3.339	0
	N	0.725	1.257	0
	N	−1.398	2.509	0
	B	1.417	2.511	0
	B	1.446	−0.002	0
	N	2.872	−0.044	0
	N	0.726	−1.256	0
	B	3.622	−1.242	0
	H	3.364	0.852	0
	H	4.828	−1.239	0
	N	2.880	−2.459	0
	H	3.382	−3.345	0
	B	1.466	−2.483	0
	H	−2.420	2.487	0
	H	2.627	2.566	0
	B	−0.736	3.758	0
	H	1.205	4.602	0
	H	−1.343	4.800	0
	N	0.689	3.723	0
	B	−1.441	0	0.038
	N	0	0	0
	B	0.688	0	−1.267

(siehe Fortsetzung)

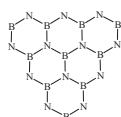
Tabelle B.2: (fortgesetzt)

Verbindung & Name/Nummer im Text	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	B	0.753	0	1.229
	N	-2.159	0	-1.201
	N	-2.094	0	1.312
	N	-0.089	0	-2.469
	N	2.120	0	-1.270
	N	2.183	0	1.157
	N	0.040	0	2.470
	B	-1.508	0	-2.462
	H	-3.180	0	-1.189
	H	-3.113	0	1.354
	H	-2.139	0	-3.492
	B	-1.378	0	2.537
	H	0.560	0	3.348
	H	4.094	0	-0.107
	H	2.729	0	2.019
	H	2.620	0	-2.159
	B	2.886	0	-0.076
	H	0.384	0	-3.373
	H	-1.954	0	3.599
7	N	0	0	-0.721
	B	-1.250	0	-1.448
	N	-2.473	0	-0.698
	B	-2.500	0	0.720
	N	-1.257	0	1.449
	B	-1.249	0	2.886
	N	0	0	3.567
	B	1.249	0	2.886
	N	1.257	0	1.449
	B	2.500	0	0.720
	N	2.473	0	-0.698
	B	1.250	0	-1.448
	N	1.219	0	-2.882
	B	0	0	-3.617
	N	-1.219	0	-2.882
	B	0	0	0.721
	H	2.076	0	-3.389
	H	3.344	0	-1.181
	H	0	0	-4.810
	H	-3.541	0	1.298
	H	-3.344	0	-1.181
	H	-2.076	0	-3.389
	H	3.541	0	1.298
	H	0	0	4.563
	H	2.269	0	3.501
	H	-2.269	0	3.501
8	N	0	0	0
	B	-1.142	-0.872	0
	N	-2.473	-0.313	0
	B	-2.656	1.108	0
	N	-1.517	1.977	0
	B	-1.699	3.402	0
	N	-0.545	4.228	0
	B	0.781	3.722	0
	N	0.966	2.298	0
	B	2.288	1.746	0
	N	2.471	0.325	0
	B	1.326	-0.553	0
	N	1.506	-1.985	0
	B	0.368	-2.854	0

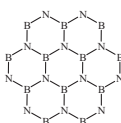
(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.2: (fortgesetzt)

Verbindung & Name/Nummer im Text	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	N	−0.954	−2.302	0
	B	−2.097	−3.173	0
	N	−3.389	−2.587	0
	B	−3.614	−1.185	0
	B	−0.183	1.425	0
	B	3.796	−0.229	0
	N	3.934	−1.642	0
	B	2.833	−2.537	0
	H	3.246	2.477	0
	H	−3.767	1.573	0
	H	0.523	−4.049	0
	H	−1.953	−4.369	0
	H	2.998	−3.730	0
	H	4.761	0.492	0
	H	1.732	4.462	0
	H	−2.806	3.877	0
	H	−4.729	−0.731	0
	H	4.875	−2.036	0
	H	−4.201	−3.205	0
	H	−0.676	5.240	0



9	N	−1.018	−1.019	0
	B	−2.411	−0.649	0
	N	−3.400	−1.686	0
	B	−3.062	−3.063	0
	N	−1.685	−3.401	0
	B	−0.649	−2.412	0
	N	0.737	−2.752	0
	B	1.767	−1.764	0
	N	1.392	−0.373	0
	B	2.412	0.645	0
	N	2.014	2.015	0
	B	0.643	2.413	0
	N	0.241	3.789	0
	B	−1.121	4.185	0
	N	−2.102	3.160	0
	B	−1.764	1.768	0
	N	−2.751	0.737	0
	B	0	0	0
	N	−0.373	1.392	0
	N	3.159	−2.103	0
	B	4.183	−1.121	0
	N	3.787	0.241	0
	H	2.736	2.736	0
	H	1.002	−3.738	0
	H	−3.737	1.001	0
	H	−4.388	−1.434	0
	H	−3.084	3.436	0
	H	0.954	4.517	0
	H	4.518	0.952	0
	H	3.437	−3.084	0
	H	−1.431	−4.389	0
	H	−1.435	5.351	0
	H	−3.917	−3.917	0
	H	5.350	−1.434	0

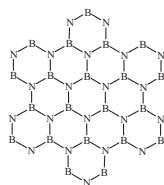


10	N	0.003	−1.437	0
	B	0.005	−2.877	0
	N	−1.251	−3.561	0
	B	−2.493	−2.882	0

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.2: (fortgesetzt)

Verbindung & Name/Nummer im Text	Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	N	−2.496	−1.448	0
	B	−3.740	−0.732	0
	N	−3.712	0.683	0
	B	−2.494	1.434	0
	N	−1.246	0.716	0
	B	−1.246	−0.722	0
	B	1.248	−0.718	0
	N	2.501	−1.438	0
	B	2.503	−2.873	0
	N	1.264	−3.556	0
	B	3.742	−0.718	0
	N	3.709	0.697	0
	B	2.489	1.443	0
	N	2.448	2.873	0
	B	1.237	3.604	0
	N	−0.005	2.886	0
	B	−1.250	3.600	0
	N	−2.458	2.864	0
	B	−0.003	1.440	0
	N	1.243	0.721	0
	H	3.320	3.402	0
	H	1.245	4.811	0
	H	−1.263	4.806	0
	H	−3.333	3.390	0
	H	−4.606	1.175	0
	H	−4.788	−1.328	0
	H	−3.531	−3.497	0
	H	−1.268	−4.581	0
	H	1.285	−4.576	0
	H	3.543	−3.484	0
	H	4.793	−1.310	0
	H	4.602	1.192	0



11

N	−2.049	0.621	−3.302
B	−2.023	−0.868	−3.260
N	−1.328	−1.563	−2.140
B	−0.665	−0.782	−1.071
N	0.025	−1.484	0.040
B	0.050	−2.964	0.080
N	0.741	−3.676	1.194
B	1.408	−2.889	2.269
N	1.378	−1.400	2.220
B	0.690	−0.701	1.111
N	0.665	0.783	1.072
B	1.328	1.563	2.141
N	1.308	3.055	2.108
B	0.615	3.757	0.991
N	−0.050	2.963	−0.080
B	−0.025	1.483	−0.040
N	−0.690	0.701	−1.112
B	−1.378	1.400	−2.221
B	−2.717	1.340	−4.378
N	−1.408	2.891	−2.268
N	−2.669	−1.676	−4.300
N	−0.617	−3.758	−0.994
B	−1.308	−3.053	−2.108
B	2.048	−0.623	3.301
N	2.100	−3.545	3.383
B	0.747	−5.132	1.203
B	−0.740	3.675	−1.192
N	2.024	0.866	3.262

(siehe Fortsetzung)

Tabelle B.2: (fortgesetzt)

Verbindung & Name/Nummer im Text	Element	x	y	z
	B	1.970	3.793	3.175
	N	0.569	5.221	0.917
	B	-0.573	-5.212	-0.924
	N	0.099	-5.875	0.159
	N	2.720	-1.351	4.382
	B	2.741	-2.784	4.416
	B	2.667	1.665	4.297
	N	2.634	3.100	4.244
	B	-0.099	5.893	-0.159
	N	-0.743	5.142	-1.197
	B	-2.093	3.547	-3.373
	N	-2.732	2.776	-4.403
	N	-1.977	-3.791	-3.185
	B	-2.642	-3.109	-4.257
	H	0.115	-6.859	0.185
	H	-1.084	-5.885	-1.747
	H	-1.975	-4.775	-3.183
	H	-3.170	-3.731	-5.108
	H	-3.133	-1.236	-5.048
	H	-3.190	3.240	-5.140
	H	-2.145	4.723	-3.456
	H	-1.193	5.632	-1.922
	H	-0.119	7.072	-0.191
	H	1.002	5.764	1.614
	H	1.982	4.972	3.194
	H	3.075	3.618	4.954
	H	3.229	1.161	5.204
	H	3.168	-0.857	5.105
	H	3.289	-3.341	5.299
	H	2.131	-4.527	3.434
	H	-3.262	0.770	-5.256
	H	1.279	-5.742	2.062



Koordinaten der Symmetriezentren in den 14 Brillouin-Zonen

Wegen der Möglichkeit des Nachvollziehens der Rechnungen im vorderen Teil dieser Schrift und des raren Charakters dieser Tabellen gibt die folgende Übersicht die Koordinaten von Symmetriezentren in Brillouin-Zonen der 14 Bravais Gitter an. Üblicherweise verwendet man griechische Buchstaben für Punkte innerhalb, römische für Punkte auf den Grenzen bzw. außerhalb der ersten Brillouin-Zone. Die Notation folgt einer Publikation von Bouckaert u. a. [1936] bzw. bis auf wenige Ausnahmen der von Miller und Love [1967]. Für alle Bravais Gitter ist Γ das Zonenzentrum mit $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Ausnahmen in der unten stehenden Übersicht sind das triklin und die monoklinen Systeme: Hier wurden die primitiven Einheitszellen des inversen Raumes und nicht die *Wigner-Seitz Zellen* zur Definition der ersten Brillouin-Zone herangezogen, vgl. dazu die Quelle, an die die Übersicht angelehnt ist [Bradley und Cracknell, 1972]. Für (hier weniger relevante) orthorhombisch basis-, raum- und flächenzentrierte, sowie für tetragonal raumzentrierte und trigonale Gitter machen Bradley & Cracknell Fallunterscheidungen nach Verhältnissen von Gitterkonstanten. Hier wird stets nur der Fall (a) angegeben. Neben ihrem Buch ist auch die Übersicht von Lax [1974] zu empfehlen; beide Bücher sind allerdings nicht mehr im Druck und variieren bisweilen in Nomenklatur und Konventionen.

Tabelle C.1: Symmetriezentren in Einheiten des reduzierten Wellenvektors in ersten Brillouin-Zonen ($2\pi/a$, s.o.) Die Namen der Bravais-Gitter beziehen sich auf den Realraum; p: primitiv, iz: innenzentriert, bz: basiszentriert. fz: flächenzentriert; $0 < \alpha < \frac{1}{2}$.

Name	triklin p	monoklin p	monoklin bz	orthorh. p	orthorh. bz	orthorh. iz	orthorh. fz
Δ				$\bar{\alpha}0\ 0$	$\bar{\alpha}\alpha 0$	$\alpha\bar{\alpha}\bar{\alpha}$	$0\ \bar{\alpha}\bar{\alpha}$
Λ		$0\ 0\ \alpha$	$0\ \bar{\alpha}\alpha$	$0\ 0\ \alpha$	$0\ 0\ \alpha$	$\alpha\alpha\bar{\alpha}$	$\alpha\alpha 0$
Σ				$0\ \alpha 0$	$\alpha\alpha 0$	$\alpha\bar{\alpha}\alpha$	$\alpha 0\ \alpha$
A		$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0\ 0$	$0\ \alpha\frac{1}{2}$	$\alpha\alpha\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}+\alpha, \frac{1}{2}, \alpha$
B	$\frac{1}{2}0\ 0$	$\frac{1}{2}0\ 0$		$\bar{\alpha}0\ \frac{1}{2}$	$\bar{\alpha}\alpha\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-\alpha, -\alpha$
C		$0\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}\alpha 0$			$\alpha, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+\alpha$
D		$\frac{1}{2}0\ \frac{1}{2}$		$\bar{\alpha}\frac{1}{2}0$	$0\ \frac{1}{2}\alpha$	$\frac{1}{2}+\alpha, -\alpha, -\frac{1}{2}+\alpha$	$\frac{1}{2}, -\alpha, \frac{1}{2}-\alpha$
E		$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}\alpha\frac{1}{2}$			
F	$0\ \frac{1}{2}0$				$\frac{1}{2}-\alpha, \frac{1}{2}+\alpha, 0$		
G	$0\ 0\ \frac{1}{2}$			$0\ \frac{1}{2}\alpha$	$\frac{1}{2}-\alpha, \frac{1}{2}+\alpha, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}+\alpha, -\frac{1}{2}+\alpha, \frac{1}{2}-\alpha$	$\frac{1}{2}+\alpha, \alpha, \frac{1}{2}$
H				$\frac{1}{2}0\ \alpha$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\alpha$		$\alpha, -\frac{1}{2}+\alpha, -\frac{1}{2}$
K							
L			$\frac{1}{2}0\ \frac{1}{2}$				$\frac{1}{2}0\ 0$
M			$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$				
N							
O							
P				$\bar{\alpha}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}+\alpha, -\frac{1}{2}+\alpha, -\alpha$	

(siehe Fortsetzung)

Tabelle C.1: (fortgesetzt)

Name	triklin p	monoklin p	monoklin bz	orthorh. p	orthorh. bz	orthorh. iz	orthorh. fz
Q				$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \alpha$			
R				$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 0$	
S				$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	
T				$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	
U		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \alpha$	$\frac{1}{2} \bar{\alpha} \alpha$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		$\frac{1}{2} + \alpha, -\frac{1}{2} - \alpha, \frac{1}{2} - \alpha$	
V		$\frac{1}{2} 0 \alpha$	$0 0 \frac{1}{2}$				
W		$0 \frac{1}{2} \alpha$				$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	
X				$0 \frac{1}{2} 0$		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
Y		$0 \frac{1}{2} 0$		$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$		$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Z		$0 0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$0 0 \frac{1}{2}$		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

Weitere Kristallsysteme:

Name	tetrag. p	tetragonal iz	trigonal p	hexagonal p	kubisch p	kubisch fz	kubisch iz
Δ	$0 \alpha 0$	$0 0 \alpha$		$0 0 \alpha$	$0 \alpha 0$	$\alpha 0 \alpha$	$\alpha \bar{\alpha} \alpha$
Λ	$0 0 \alpha$	$\alpha \alpha \bar{\alpha}$	$\alpha \alpha \alpha$		$\alpha \alpha \alpha$	$\alpha \alpha \alpha$	$\alpha \alpha \alpha$
Σ	$\alpha \alpha 0$	$\bar{\alpha} \alpha \alpha$	$0 \alpha \bar{\alpha}$	$0 \alpha 0$	$\alpha \alpha 0$	$\alpha \alpha 2\alpha$	$0 0 \alpha$
A	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$			$0 0 \frac{1}{2}$			
B							
C							
D							$\alpha, \alpha, \frac{1}{2} - \alpha$
E							
F			$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$				$\frac{1}{4} + \alpha, \frac{1}{4} - 3\alpha, \frac{1}{4} + \alpha$
G							$\alpha \bar{\alpha} \frac{1}{2}$
H				$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$			$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
K				$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$		$(\frac{3}{4} \frac{3}{8} \frac{3}{8})^a$	
L			$0 \frac{1}{2} 0$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	
M	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$			$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$		
N		$0 \frac{1}{2} 0$					$0 0 \frac{1}{2}$
O							
P		$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - \alpha, \frac{1}{2} - \alpha, -\frac{1}{2} - \alpha$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \alpha$			$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
Q		$\alpha, \frac{1}{2} - \alpha, \alpha$				$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \alpha, \frac{1}{2} + \alpha$	
R	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$			$0 \alpha \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		
S	$\alpha \alpha \frac{1}{2}$				$\alpha \frac{1}{2} \alpha$	$\frac{1}{2} + \alpha, 2\alpha, \frac{1}{2} + \alpha$	
T	$\alpha \frac{1}{2} \frac{1}{2}$			$\bar{\alpha} 2\alpha 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \alpha$		
U	$0 \alpha \frac{1}{2}$			$0 \frac{1}{2} \alpha$			
V	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \alpha$	$-\frac{1}{2} + \alpha, \frac{1}{2} + \alpha, \frac{1}{2} - \alpha$					
W	$0 \frac{1}{2} \alpha$	$\alpha, \alpha, \frac{1}{2} - \alpha$				$\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	
X	$0 \frac{1}{2} 0$	$0 0 \frac{1}{2}$			$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	
Y	$\alpha \frac{1}{2} 0$	$\bar{\alpha} \alpha \frac{1}{2}$	$\alpha \frac{1}{2} \bar{\alpha}$				
Z	$0 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		$\alpha \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2}, \alpha, \frac{1}{2} + \alpha$	

^aDer Punkt K (ebenso U , siehe Abbildung C.1) ist nach der Definition [Bradley und Cracknell, 1972] zwar kein Symmetriepunkt, wegen seiner allgemeinen Bedeutung für Phonendispersionen im kubischen Bornitrid sei er dennoch in der Form angegeben, in der er im CERUS²-Paket verwendet wird [Milman, 1999].

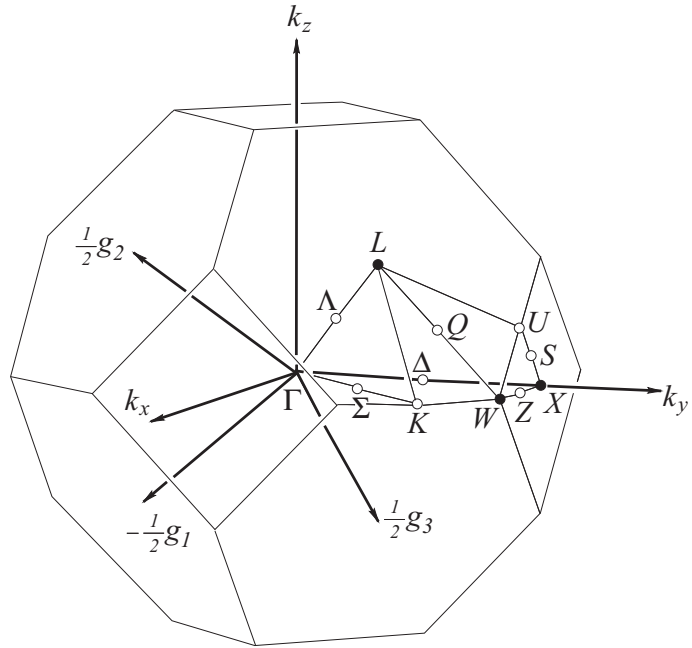


Abbildung C.1: Zur Verdeutlichung der Tabelle C.1: Erste Brillouin-Zone zum kubisch flächen-zentrierten (Bravais) Gitter des Realraums; Angabe von Punkten/Linien besonderen Interesses, insbesondere der Symmetriepunkte (gefüllte Kreise).

D

Potenzialparameter im GULP-Format

Die folgenden Listen enthalten alle diskutierten Potenziale in übersichtlicher Form in dem Format, in dem sie direkt in GULP eingelesen werden können. Die GULP-Version 1.3 hat — je nach Datum — eine unterschiedliche Syntax für die gedämpfte Dispersion (**damped dispersion**). In neueren Versionen muss nach den ersten beiden und nach dem dritten Parameter eine 0 eingefügt werden. Auch für SW3-Terme existiert bei neueren GULP-Versionen die Möglichkeit, verschiedene ρ zu wählen, weshalb beim Satz Q die Eins zweimal auftaucht.

D.1 Potenzial „ Q ”

```
#####
#
# q.lib
#
# Empirical Potential for Boron Nitride, Silicon Nitrides and
# Borosilazane Ceramics: Derivation of Parameters and Probing of
# Capabilities
#
# Marcus Gastreich and Julian Gale and Christel M. Marian
#     in preparation
#
#####
#
# this potential requires Gulp versions later than July 28 2001
#
# MIND: syntax in damped_dispersion and sw3 may differ
#     from older gulp versions
#
#
cutp 8.0 2.0
#
species 3
N      -0.8025
B       0.8025
Si      1.0700
qtaper
B  N      -16.692731      2.35000
N  Si     -20.936870      2.60000
buck
B  N      294.51769      0.277314 .00000e+00 0.000 8.000
N  Si     1720.4590      0.258404 .00000e+00 0.000 8.000
```

```

N N 1112.8735 0.318973 .00000e+00 0.000 8.000
B B 74.339713 0.507536 .00000e+00 0.000 8.000
Si Si 20.891824 0.712728 .00000e+00 0.000 8.000
B Si 1.1349744 1.684486 .00000e+00 0.000 8.000
damped_dispersion
N N 208.984229 0. 0. 2.88792 0.0 0.0 0.0 8.0
sw3
N B B 9.40448 120.0000 1. 1. 2.400 2.400 4.800
B N N 35.1977 120.0000 1. 1. 2.400 2.400 4.800
N Si Si 6.04307 120.0000 1. 1. 3.000 3.000 6.000
Si N N 13.0403 109.4700 1. 1. 3.000 3.000 6.000
N B Si 9.40448 120.0000 1. 1. 2.400 3.000 5.400
#
# end of q.lib
#

```

D.2 Potenzial „ \mathcal{WAT} “

```

#####
#
# watoc.lib
#
# Christel M. Marian and Marcus Gastreich
#
# A systematic theoretical study of molecular{Si/N}, {B/N},
# and Si/N/B compounds and parameterisation of a force-field for molecules
# and solids
# J. Mol. Struc. THEOCHEM 506 (1-3) 2000, 107-129.
#
#
#####
cutp 4.4000 1.6000
species 3
B core 0.000000
N core 0.000000
Si core 0.000000
morse
N core Si core 3.1820920 2.6044 1.64324 1.0000 6.000
B core N core 3.7059429 2.9594 1.27256 1.0000 6.000
general 1 0
N core N core 2258.6781 0.335907 0.0000 0.000 6.000
Si core Si core 1910.7586 0.393986 0.0000 0.000 6.000
B core B core 2071.6191 0.332705 0.0000 0.000 6.000
B core Si core 121.46546 0.537813 0.0000 0.000 6.000
damped_dispersion
N core N core 22927.575606 0.000000 0.45770 0.00000 0.000 6.000
#
# THREE BODIES
#
three vessal
Si c N c N c 13303.2 130.9483 0.332031 0.332031 2.9 2.9 5.8
N c B c B c 27058.0 118.8636 0.317617 0.317617 2.7 2.7 5.4

```

D.3. POTENZIAL „ \mathcal{TB} ”

```

B   c N   c N   c 100969.   123.4568 0.317617 0.317617  2.7 2.7 5.4
N   c B   c Si  c 23252.9   114.6654 0.317617 0.332031  2.7 2.9 5.6
#
# end of watoc.lib for non-hydrogen containing compounds
#
#####
#
# watoc + hydrogen (these hydrogens cannot properly produce H2!)
#
####
#
# hydrogen 2 bodies
#
morse
H   core N   core 3.2369255   2.7230   0.98937 1.0000 6.000
H   core B   core 3.1642917   2.4675   1.10772 1.0000 6.000
H   core Si   core 1.6924804   2.3413   1.45436 1.0000 6.000
general 2 1
H   core H   core 23042.170   0.135868 0.0197 0.000 6.000
####
#
# hydrogen threebodies
#
three vessal
B   c H c H   c 1959.23 145.6616 0.312420 0.312420  2.150 2.150 4.300
N   c H c H   c 2260.17 101.3425 0.304307 0.304307  2.260 2.260 4.520
Si  c H c H   c 21692.5 123.1904 0.312997 0.312997  2.400 2.400 4.600
B   c H c N   c 1147.74 148.3138 0.312420 0.317716  2.150 2.700 4.950
N   c H c B   c 7279.31 124.6181 0.304307 0.317617  2.260 2.700 5.060
Si  c H c N   c 94074.4 122.8028 0.312997 0.332031  2.400 2.900 5.200
N   c H c Si  c 16861.5 116.0971 0.304307 0.332031  2.260 2.900 5.160

```

D.3 Potenzial „ \mathcal{TB} ”

```

#####
#
# twobody.lib
#
# Empirical Two-Body Potential for Solid Silicon Nitride, Boron Nitride,
# and Borosilazane Modifications
#
# Christel Marian and Marcus Gastreich and Julian D. Gale
# Phys. Rev. B 62, 5, 2000 3117-3124
#
#####
cutp 5.8 1.5
species 3
B   core 0.000000
N   core 0.000000
Si  core 0.000000
morse
N   core Si core 3.8846091 2.3266 1.62136 1.0000 6.000

```

ANHANG D. POTENZIALPARAMETER IM GULP-FORMAT

```
B core N core 5.5000718 2.8499 1.32521 1.0000 6.000
general 1 0
B core Si core 643.33209 0.433018 0.0000 0.000 6.000
N core N core 2499.0072 0.360294 0.0000 0.000 6.000
Si core Si core 177.51005 0.636850 0.0000 0.000 6.000
B core B core 1231.5217 0.361190 0.0000 0.000 6.000
damped_dispersion
N core N core 16691.3625 0.0000 0.50328 0.00000 0.000 6.0
```


Abbildungen

2.1	Zugangswege zu Si/B/N/(C)-Keramiken	25
2.2	Darstellung von TADB und TSDE	25
2.3	Einkomponentenvorläufer DADB und MADB	26
3.1	Schematischer Schnitt durch eine Hyperfläche	32
3.2	Inkrementen beim Molekülmechanikansatz	34
3.3	Paarpotenzialwechselwirkungen	34
3.4	Zweikörperdämpfungsfunktion schematisch	36
3.5	Atomkollaps: Ungedämpfte Coulombkraft in Kombination mit exponentieller Dämpfung (schematisch)	38
3.6	Ewald-Summation: Addition von Punktladungen und zwei kontinuierlich-periodischen Ladungsverteilungen	41
3.7	Die Anpassung von Potenzialen schematisch.	43
3.8	Kräfte auf Flächen eines kubischen Volumenelements, Nomenklatur der Spannungskomponenten	49
3.9	Deformation eines elastischen Strangs	49
3.10	Youngscher Modul	54
3.11	Zur Brillouin-Zone: Eindimensionaler Fall	55
3.12	Dispersionsrelation des eindimensionalen Falles	56
3.13	Phononen: L und T-Wellen	57
3.14	Phononen: akustische und optische	58
3.15	Phononen: TO und TA Moden	58
3.16	Die <i>Dichtefunktion</i> $\rho(r)$	66
3.17	Die radiale Verteilungsfunktion $J(r)$ schematisch	67
3.18	Streugeometrien für Punktladungen und Verhältnisse von Streuvektoren zueinander	68
3.19	Die reduzierte Streuintensität $F(k)$ und eine reduzierte Radialverteilungsfunktion $G(r)$ schematisch	70
3.20	Der statische Strukturfaktor $S(k)$ bzw. $S(Q)$ schematisch	71
4.1	Schnitt durch eine fiktive Hyperfläche	74
4.2	Steepest Descent	77
6.1	Abschirmung σ , Verschiebung δ und entsprechende Trends anschaulich . . .	104
7.1	Bornitride	114
7.2	Siliciumnitride	115
7.3	TADB: Startkonfigurationen vor Optimierungen	117
7.4	TADB: HOMO	119
7.5	TADB: Infrarotspektrum	119

7.6	TSDE: Gleichgewichtskonformation	121
7.7	TSDE: IR-Absorptionsspektrum	122
7.8	TSDE: Fingerprintbereich der IR-Absorptionen	122
7.9	Molekulare Verbindungen, deren Geometrien/Energien und Eigenfrequenzen als Eingabedaten zur Anpassung von Potenzialen genutzt wurden.	124
7.10	Ein hypothetisches Borosilazan wie von Kroll und Hoffmann [1998] vorgeschlagen	125
7.11	Anpassung: Zur Aufhebung der Ambiguität von Dreikörpertermen	127
7.12	Potenzial \mathcal{Q} : Verlauf der Zweikörperterme	131
7.13	Verlauf des Dreikörperanteils N–B–N im Potenzial \mathcal{Q}	132
7.14	Fraktionale Koordinaten von Si/B/N-Polymorphen vor und nach Optimierung mit Potenzial \mathcal{Q}	133
7.15	Optimierung eines 949-atomigen Si/B/N-Clusters mit dem Potenzial \mathcal{Q}	138
7.16	Phononendispersion für hexagonales BN (<i>ab initio</i> und mit Potenzial \mathcal{Q})	141
7.17	β -Si ₃ N ₄ : Eigenwerte der dynamischen <i>Matrices</i>	142
7.18	Ein BN-Nanotube relaxiert mit dem Parametersatz \mathcal{Q} und CG- und MD-Verfahren.	144
7.19	Partielle reduzierte RDF eines BN-Nanotubes (modelliert für ein Röntgenbeugungsexperiment)	144
7.20	N(BH ₂) ₃ und B(NH ₂) ₃	146
7.21	Verlauf der Zweikörperterme im Potenzial \mathcal{WAT}	149
7.22	Kompressibilität von hexagonalem Bornitrid modelliert mit Potenzial \mathcal{WAT} und experimentell vermessen	154
7.23	Si ₃ B ₃ N ₇ -Cluster (979 Atome) nach lokaler Optimierung und MD mit Potenzial \mathcal{WAT} : N-Umgebung	155
7.24	Si ₃ B ₃ N ₇ -Cluster (979 Atome) nach lokaler Optimierung und MD mit Potenzial \mathcal{WAT} : B/Si-Umgebungen	155
7.25	Verlauf der zusätzlichen Wasserstoff-Zweikörperterme im Potenzial $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$	158
7.26	Potenziale \mathcal{WAT} bzw. $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$: Korrelation von B3-LYP Eigenschwingungen von molekularen Verbindungen.	161
7.27	Si ₃ B ₃ N ₇ -Cluster (979 Atome) nach MD und nachfolgender RFO-Optimierung mit Potenzial \mathcal{TB} (N-Umgebung)	168
7.28	Si ₃ B ₃ N ₇ -Cluster (979 Atome) nach MD und nachfolgender RFO-Optimierung mit Potenzial \mathcal{TB} (B- und Si-Umgebungen)	169
7.29	Radialverteilungen von Si ₃ B ₃ N ₇ -Clustern unterschiedlicher Genese im Vergleich mit dem Experiment: Röntgenbeugung und TEM	172
7.30	Radialverteilungen im Vergleich: Neutronenbeugung an Si ₃ B ₃ ¹⁵ N ₇ exp. und theoretisch. Röntgendaten am undotierten Material im Vergleich	173
7.31	$G(r)$ für Materialien verschiedener Dichte aber gleicher Stöchiometrie	173
7.32	Überlagerung zweier Modelle verschiedener Dichte	174
8.1	¹⁵ N-NMR Spektrum von Si ₃ B ₃ N ₇	178
8.2	Chemische Verschiebung: Berechnete Testverbindungen	180
8.3	<i>ab initio</i> -Gleichgewichtsgeometrien für α -BN-Modelle	183
8.4	BN Modelle: π -Population am Stickstoff	184
8.5	Konnektivitätsmuster der untersuchten BN-Verbindungen	184
8.6	Kennzeichnung der Modelle zur ¹⁵ N-Verschiebung des hexagonalen BNs.	185

8.7	Korrelation der ^{15}N chemischen Verschiebung mit <i>mittlerer</i> N_c – B_n -Bindungslänge im Modell HEX-I	187
8.8	Verzerrungen an Modellen für α -BN	188
8.9	Modell HEX-I: Einfluss auf die Abschirmung am $^{15}\text{N}_\text{c}$ Atom durch Abweichungen vom N_c – N_sn -Gleichgewichtsabstand	190
8.10	HEX-I: Energie der MOs in der Nähe des HOMO-LUMO-Gaps	191
8.11	Ein Modell für α -BN: HEX-I: HOMO-2	191
8.12	β -BN-analoger, wasserstoff-abgesättigter Ausschnitt KUB-I	192
8.13	Kubisches Bornitrid: Modell KUB-II	193
8.14	Koordinationstypen bei Modellen KUB-I und KUB-II	194
8.15	Kubisches BN: Verzerrungsszenarien	194
8.16	Kubisches BN: Korrelation von $\delta(^{15}\text{N})$ mit <i>mittlerem</i> B–N-Abstand im Modell KUB-II	195
8.17	Kubisches Bornitrid: Das MO $15t_2$	197
8.18	Oberer Bereich der MO-Energien im Modell KUB-II	197
8.19	Kubisches Bornitrid: Effekte der zweitnächsten Nachbarn auf den isotropen Anteil des Abschirmungstensors	198
8.20	Modelle für die Stickstoffverschiebung am C_3 -symmetrischen N-Zentrum in β - Si_3N_4	200
8.21	Modelle KS2 und KS3 für die Stickstoffverschiebung am <i>asymmetrisch</i> umgebenen N-Zentrum in β - Si_3N_4	200
8.22	McSiN_{C3} : Einfluss durch Bindungslängenverzerrung auf die chemische Verschiebung am zentralen Stickstoffatom	201
8.23	Modell McSiN_{C3} : Einfluss auf δ durch Pyramidalisierung am zentralen Atom.	202
8.24	Modell McSiN_{C3} : Einfluss auf δ durch Variation der „Bedeckung“.	203
8.25	MOs im Modell McSiN_{C3} : HF/SCF-HOMO und HOMO-4	203
C.1	Erste Brillouin-Zone zum kubisch flächenzentrierten (Bravais) Gitter des Realraums	235

Tabellen

3.1	Elastizität: Zum Sprachgebrauch im Englischen, Amerikanischen und Deutschen	51
7.1	TADB: Geometrieparameter (B3-LYP und S-VWN) und SEN	118
7.2	TADB: Methodenspezifische potenzielle Energien	118
7.3	TADB: Experimentelles Infrarotspektrum und theoretisch ermittelte Eigenschwingungen	120
7.4	TSDE: Geometrieparameter der Gleichgewichtsstruktur	121
7.5	TSDE: Infrarot-/Schwingungsdaten	123
7.6	Analytische Ausdrücke zu Potenzialen Q	128
7.7	Parameterset zum Potenzial Q	129
7.8	Mit dem Potenzial Q modellierte und Referenzwerte für kristalline BN-Modifikationen	134
7.9	Mit dem Potenzial Q modellierte und Referenzwerte für kristalline Si_3N_4 -Modifikationen.	135
7.10	Mit dem Potenzial Q modellierte und Referenzwerte für ausgewählte kristalline $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modifikationen.	136
7.11	Kohäsionsenergien und -bilanzen im Vergleich	139
7.12	Energiebilanzen von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und Si_3N_4 -Kristallen: Vergleich unter Einrechnen der Nullpunktschwingungsenergien	139
7.13	Freie Energiebilanzen mit Potenzial Q : $\Delta E = E\{3\times\text{BN} + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4\} - E(\beta 2\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7)$	140
7.14	Potenzial Q : Klassisch und quantenmechanisch bestimmte relative potenzielle Energien hypothetischer $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristalle	141
7.15	Analytische Ausdrücke zu Potenzialen \mathcal{WAT} und $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$	148
7.16	Parametersatz \mathcal{WAT}	148
7.17	Mit dem Potenzial \mathcal{WAT} modellierte und Referenzwerte für kristalline BN-Modifikationen	150
7.18	Mit dem Potenzial \mathcal{WAT} modellierte und Referenzwerte für kristalline Si_3N_4 -Modifikationen.	151
7.19	Mit dem Potenzial \mathcal{WAT} modellierte und Referenzwerte für kristalline $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modifikationen.	153
7.20	Potenzial \mathcal{WAT} : Klassisch und quantenmechanisch bestimmte relative potenzielle Energien hypothetischer $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristalle	153
7.21	Parametersatz $\mathcal{WAT}+\mathcal{H}$: Erweiterung des Potenzials \mathcal{WAT} um die Wasserstoffwechselwirkungen	157
7.22	Geometrieparameter optimierter molekularer Si/B/N/(H)-Verbindungen . .	158
7.23	Parametersatz zum Potenzial \mathcal{TB}	163
7.24	Mit dem Potenzial \mathcal{TB} Modellerte und gemessene Eigenschaften kristalliner Bornitrid-Modifikationen	163

7.25	Mit dem Potenzial \mathcal{TB} modellierte und gemessene Eigenschaften kristalliner Si_3N_4 -Modifikationen	165
7.26	Mit dem Potenzial \mathcal{TB} modellierte und gemessene Eigenschaften von Si/B/N-Kristallen mit Potenzial \mathcal{TB}	166
7.27	Potenzial \mathcal{TB} : Klassisch und quantenmechanisch bestimmte relative potenzielle Energien hypothetischer $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristalle	167
7.28	Richtwerte von Rechenzeiten bei einer Energieevaluation anhand zweier Beispiele	170
8.1	N-NMR-chemische Verschiebungen von Testverbindungen im Vergleich zwischen Theorie und Experiment	180
8.2	Theoretische NMR-Verschiebungen: Ergebnisse für zweidimensionalen BN-Modelle	182
8.3	Hex. BN: Effekte von Bindungswinkelvariation auf die chemische Verschiebung am Stickstoff	187
8.4	Modelle für hexagonales Bornitrid: Effekte der Pyramidalisierung des zentralen Stickstoffatoms auf die chemische Verschiebung bzgl. $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$. . .	187
8.5	NMR-Modellrechnungen für α -BN: Strukturdaten	189
8.6	Kubisches BN: Theoretische und exp. Werte für die ^{11}B und ^{15}N -chemische Verschiebung (ppm)	193
8.7	Chemische Verschiebungen und damit assoziierte Energien für das T_d -symmetrische Modell und Szenario \mathcal{A}	195
8.8	Kubisches BN: Daten für Verzerrung eines Clusters im Szenario \mathcal{B}	196
8.9	β - Si_3N_4 : Übersicht der ^{15}N -chemischen Verschiebungen	201
8.10	Chemische Verschiebungen bzgl. $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ auf parameterisierten Hyperflächen von einigen dreifach koordinierten BN-Verbindungen im Vergleich mit Referenzen	205
8.11	Chemische Verschiebungen auf parameterisierten Hyperflächen für kubische Koordination von BN im Vergleich	206
A.1	Referenzdaten betrachteter ternärer Si/B/N Strukturen	213
B.1	Gleichgewichtskoordinaten molekularer Verbindungen	217
B.2	GGW Koordinaten für BN Modelle zur Berechnung der chemischen Verschiebung	226
C.1	Symmetriezentren der Brillouin-Zonen	233

Literatur

- [Abragam 1983] ABRAGAM, A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1983 102
- [Ahlrichs u. a. 1989] AHLRICHS, R. ; BÄR, M. ; HÄSER, M. ; HORN, H. ; KÖLMEL, C.: Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: the Program System TURBOMOLE. In: *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989), S. 165–113, 116
- [Ahlrichs u. a. 1998] AHLRICHS, Reinhart ; ELLIOTT, Simon D. ; HUNJAR, Uwe: Quantum Chemistry: Large Molecules — Small Computers. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102 (1998), S. 795–804 99
- [Albe u. a. 1997] ALBE, K. ; MÖLLER, W. ; HEINIG, K. H.: Computer Simulation and Boron Nitride. In: *Radiation Eff. and Def. Sol.* 141 (1997), S. 85–97 126, 134, 139, 164
- [Albe 1997] ALBE, Karsten: Theoretical study of boron nitride modifications at hydrostatic pressures. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 6203–6210 163, 164
- [Allen und Tildesley 1987] ALLEN, M. P. ; TILDESLEY, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987 39, 62
- [Almenningen u. a. 1981] ALMENNINGEN, Aren ; GUNDERSEN, Grete ; MANGERUD, Marit ; SEIP, Ragnhild: Molecular Structures of Gaseous (Monomethylamino)dimethylborane, Bis(monomethylamino)methylborane and Tris(monomethylamino)borane, $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{NHCH}_3)_n$, $n=1,2,3$, Studied by Electron Diffraction. In: *Acta Chem. Scand.* A35 (1981), S. 341–357 160
- [Andersch und Jansen 1990] ANDERSCH, Helga ; JANSEN, Martin: Structure of Tetraakis(methylamino)silane. In: *Acta Cryst. C* 46 (1990), S. 1985–1986 160
- [Andersson und Roos 1995] ANDERSSON, K. ; ROOS, B. O.: Multiconfigurational second-order perturbation theory. In: YARKONY, R. (Hrsg.): *Modern Electronic Structure Theory* Bd. 2, Part I. World Scientific Publishing Co., Singapore, 1995, S. 55–109 89
- [Ando und Webb 1983] ANDO, I. ; WEBB, G. A.: *Theory of NMR Parameters*. Academic Press, 1983 102
- [Andrew u. a. 1958] ANDREW, E.R. ; BRADBURY, A. ; EADES, R.G.: Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. In: *Nature* 182 (1958), S. 1659–101
- [Andzelm u. a. 2001] ANDZELM, Jan ; KING-SMITH, R. D. ; FITZGERALD, George: Geometry optimization of solids using delocalized internal coordinates. In: *Chem. Phys. Lett.* 335 (2001), S. 321–326 80
- [Ashcroft und Mermin 1976] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. 2. Saunders College Publishing, 1976 46, 51, 62
- [Baker 1986a] BAKER, J.: An Algorithm for Geometry Optimisation Without Analytical Gradients. In: *J. Comput. Chem.* 8 (1986), S. 563–574 74
- [Baker 1986b] BAKER, J.: An Algorithm for the Location of Transition States. In: *J. Comput. Chem.* 7 (1986), S. 385–395 74

- [Balaban 1976] BALABAN, A. T. (Hrsg.): *Chemical Applications of Graph Theory*. Academic Press, 1976 33
- [Baldereschi 1973] BALDERESCHI, A.: Mean-Value Point in the Brillouin Zone. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), Nr. 12, S. 5212–5214 59
- [Banerjee u. a. 1985] BANERJEE, A. ; ADAMS, N. ; SIMONS, J. ; SHEPARD, R.: Search for Stationary Points on Surfaces. In: *J. Phys. Chem.* 89 (1985), S. 52–57 78
- [Bauernschmitt und Ahlrichs 1996] BAUERNSCHMITT, R. ; AHLRICHS, R.: Treatment of Electronic Excitations within the Adiabatic Approximation of Time Dependent Density Functional Theory. In: *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996), S. 454–464 98
- [Baufeld u. a. 1999] BAUFELD, B. ; GU, H. ; BILL, J. ; WAKAI, F. ; ALDINGER, F.: High Temperature Deformation of Precursor-derived Amorphous SiBCN Ceramics. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999), Nr. 16, S. 2797–2814 145
- [Bauschlicher Jr. und Partridge 1996] BAUSCHLICHER JR., Charles W. ; PARTRIDGE, Harry: The electronic excited states of BN. In: *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996), S. 601–608 146, 147
- [Beagley und Conrad 1970] BEAGLEY, B. ; CONRAD, A. R.: New Electron-Diffraction Study of the Molecular Dimensions and Planarity of Trisilylamine. In: *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970), S. 2740–2744 160
- [Becke 1988] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3098 96, 199
- [Becke 1993] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5648–5652 96
- [Bender 1972] BENDER, C. F.: Integral Transformations. A Bottleneck in Molecular Quantum Mechanical Calculations. In: *J. Comput. Phys.* 9 (1972), S. 547–554 94
- [Berger u. a. 1992] BERGER, S. ; BRAUN, S. ; KALINOWSKI, H.-O.: *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*. Stuttgart, Germany : Band 2, Georg Thieme Verlag, 1992 180, 181
- [Bergerhoff u. a. 1983] BERGERHOFF, G. ; HUNDT, R. ; SIEVERS, R. ; BROWN, I. D.: The Inorganic Crystal Structure Data Base. In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci* 23 (1983), S. 66–69 113
- [Bill u. a. 1999] BILL, Joachim (Hrsg.) ; WAKAI, Fumihiko (Hrsg.) ; ALDINGER, Fritz (Hrsg.): *Precursor-Derived Ceramics*. Wiley-VCH, 1999 26
- [Billeter u. a. 2000] BILLETER, Salomon R. ; TURNER, Alexander J. ; THIEL, Walter: Linear scaling geometry optimisation and transition state search in hybrid delocalised internal coordinates. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 2177–2186 75
- [Bilz und Kress 1979] BILZ, H. ; KRESS, W.: *Phonon Dispersion Relations in Insulators*. Springer, 1979 54
- [Birch 1978] BIRCH, F.: Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressure and 300K. In: *J. Geophys. Res.* 83 (1978), S. 1257–1268 53
- [Birot u. a. 1995] BIROT, M. ; PILLOT, J. P. ; DUNOGUES, J.: Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 1443–1477 26
- [Bolding und Andersen 1990] BOLDING, Barry C. ; ANDERSEN, Hans C.: Interatomic potential for silicon clusters, crystals, and surfaces. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 10568–10585 133

- [Bonhomme u. a. 1995] BONHOMME, C. ; BABONNEAU, F. ; MAQUET, I. ; LIVAGE, I. ; VAULTIER, M. ; FRAMERY, E.: Studies of model organic and inorganic compounds by ^{15}N CP MAS NMR using Inversion Recovery Cross Polarization. In: *J. Chim. Phys* 92 (1995), S. 1881–180
- [Born und Huang 1954] BORN, Max ; HUANG, Kun: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954 50, 53, 54, 59, 80
- [Bosque und Sales 2001] BOSQUE, Ramon ; SALES, Joaquim: A QSPR Study of the ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphines. In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci* 41 (2001), S. 225–232 204
- [Bouckaert u. a. 1936] BOUCKAERT, L. P. ; SMOLUCHOWSKI, R. ; WIGNER, E.: Theory of Brillouin Zones and Symmetry Properties of Wave Functions in Crystals. In: *Phys. Rev.* 50 (1936), S. 58–67 233
- [Bradley und Cracknell 1972] BRADLEY, C. J. ; CRACKNELL, A. P.: *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Clarendon Press, 1972 233, 234
- [Brillouin 1946] BRILLOUIN, Léon: *Wave Propagation in Periodic Structures*. Dover Publications, Inc., 1946 54
- [Broyden 1970] BROYDEN, C.G: The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms. In: *J. Inst. Math. Applic.* 6 (1970), S. 76–90 76
- [Brüesch 1982] BRÜESCH, Peter: *Phonons: Theory and Experiments I*. Springer, 1982 54
- [Buckingham 1967] BUCKINGHAM, A.D.: Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces. In: *Adv. Chem. Phys* 12 (1967), S. 107–34
- [Buerger 1977] BUERGER, Martin J.: *Kristallographie*. de Gruyter, Berlin, 1977 65
- [Bühl u. a. 1999] BÜHL, Michael ; KAUPP, Martin ; MALKINA, Olga L. ; MALKIN, Vladimir G.: The DFT Route to NMR Chemical Shifts. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), S. 91–105 102
- [Bundy und Wentorf 1963] BUNDY, F. P. ; WENTORF, R. H.: Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms. In: *J. Chem. Phys.* 38 (1963), S. 1144–1149 164, 213
- [Caillol und Levesque 1991] CAILLOL, J.-M. ; LEVESQUE, D.: Numerical simulations of homogeneous and inhomogeneous ionic systems: An efficient alternative to the Ewald method. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), S. 597–607 39
- [Car und Parrinello 1985] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 2471–94
- [Cartz und Jorgensen 1981] CARTZ, L. ; JORGENSEN, J. D.: The high pressure behavior of α -quartz, oxynitride, and nitride structures. In: *J. Appl. Phys.* 52 (1981), S. 236–244 135, 151, 165
- [Casanovas u. a. 1999] CASANOVAS, Jordi ; PACCHIONI, Gianfranco ; ILLAS, Francesc: ^{29}Si solid state NMR of hydroxyl groups in silica from first principle calculations. In: *Mat. Sci. Eng. B* 68 (1999), S. 16–21 178
- [Catlow und Mackrodt 1982] CATLOW, C. R. A. ; MACKRODT, W. C.: Theory of Simulation Methods for Lattice and Defect Energy Calculations in Crystals. In: CATLOW, C. R. A. (Hrsg.) ; MACKRODT, W. C. (Hrsg.): *Computer Simulation of Solids* Bd. 166. Springer, Berlin, 1982, S. 3–20 80, 81, 82
- [Catlow und Price 1994] CATLOW, C. R. A. ; PRICE, Geoffrey D.: Computer modellings of solid-state inorganic materials. In: *Nature* 347 (1994), S. 243–150

- [Catti 1998] CATTI, Michele: Crystal properties from quantum-mechanics: the periodic *ab initio* LCAO approach. In: SCHREUER, J. (Hrsg.): *Rigi Workshop Predictability of Physical Properties of Crystals*. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 1998 (Berichte aus Arbeitskreisen der DGK 2), S. 105–116 94
- [Causà und Zupan 1994] CAUSÀ, M. ; ZUPAN, A.: Density functional LCAO calculation of periodic systems. A posteriori correction of the Hartree-Fock energy of covalent and ionic crystals. In: *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994), S. 145–134
- [Ceperley und Alder 1980] CEPERLEY, D. M. ; ALDER, B. J.: Ground state of the electron gas by a stochastic method. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), S. 566–569 96
- [Chadi und Cohen 1973] CHADI, D. J. ; COHEN, Marvin L.: Special Points in the Brillouin Zone. In: *Phys. Rev. B* 8 (1973), S. 5747–5753 59
- [Chantrell und Popper 1964] CHANTRELL, P. G. ; POPPER, E. P.: Inorganic Polymers and Ceramics. In: POPPER, E. P. (Hrsg.): *Special Ceramics*. Academic Press, New York, 1964, S. 87–103 24
- [Chase u. a. 1982] CHASE, M. W. ; CURNUTT, J. L. ; DOWNY, J. R. ; McDONALD, R. A. ; SYVERRUD, A. N. ; VALENZUELA, E. A.: *JANAF Thermochemical Tables*. Bd. 11 **3**. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982 160
- [Ching u. a. 2000] CHING, W. Y. ; OUYANG, Lizhi ; GALE, Julian D.: Full *ab initio* geometry optimization of all known crystalline phases of Si₃N₄. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 8696–8700 115
- [Ching u. a. 1998] CHING, W. Y. ; YONG-NIAN, Xu ; GALE, Julian D. ; RÜHLE, Manfred: Ab-initio Total Energy Calculation of α - and β -phases of Silicon Nitride and the Derivation of Effective Pair Potentials with Application to Lattice Dynamics. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 81 (1998), S. 3189–3196 136, 138, 152, 162, 165, 169
- [Christ u. a. 2000] CHRIST, M ; THURN, G. ; WEINMANN, M. ; BILL, J. ; ALDINGER, F.: High-temperature mechanical properties of Si-B-C-N-precursor-derived amorphous ceramics and the applicability of deformation models developed for metallic glasses. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 12, S. 3025–3032 145
- [Cohen und Handy 2000] COHEN, Aron J. ; HANDY, Nicholas C.: Assessment of exchange correlation functionals. In: *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000), S. 160–166 96, 97
- [Colwell u. a. 1996] COLWELL, Susan M. ; HANDY, Nicholas C. ; LEE, Aaron M.: Determination of frequency-dependent polarizabilities using current density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 53 (1996), S. 1316–1322 98
- [Corriù 2000] CORRIÙ, Robert J. P.: Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen. In: *Angew. Chem.* 112 (2000), Nr. 8, S. 1432–1455 26
- [Cremer und He 1996] CREMER, D. ; HE, Z.: Sixth-Order Møller-Plesset — On the Convergence of the MP n -Series. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 6173–6188. – Siehe auch Referenzen darin 93
- [Cremer 1998] CREMER, Dieter: Møller-Plesset Perturbation Theory. In: *The Encyclopedia of Computational Chemistry*. John Wiley Sons, 1998, S. 1706–1735 88
- [Dalgarno und Stewart 1958] DALGARN, A. ; STEWART, A. L.: A perturbation calculation of properties of the helium iso-electronic sequence. In: *Proc. Roy. Soc. London A* 247 (1958), S. 245–259 108

- [Davidon 1959] DAVIDON, W. C.: Variable Metric Method for Minimization. In: *AEC Report* (1959), Nr. ANL-5990 (Rev.) 76, 79
- [de Brito Mota u. a. 1998] DE BRITO MOTA, F. ; JUSTO, J. F. ; FAZZIO, A.: Structural properties of amorphous silicon nitride. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 13, S. 8323–8328 171
- [Debenedetti und Stillinger 2001] DEBENEDETTI, Pablo G. ; STILLINGER, Frank H.: Supercooled liquids and the glass transition. In: *Nature* 410 (2001), March, S. 259–267 32
- [Dedkov u. a. 1996] DEDKOV, V. S. ; KABYSHEV, A. V. ; KONUSOV, F. V. ; LOPATIN, V. V. ; SHARUPIN, B. N.: Properties of Rhombohedral Pyrolytic Boron Nitride. In: *Inorg. Mat.* 32 (1996), S. 609–614 213
- [Denteneer 1987] DENTENEER, Peter Jan H.: *The Pseudopotential-Density-Functional Method Applied to Semiconducting Crystals*, Technische Universiteit Eindhoven, Dissertation, 1987. – <http://vubisweb.tue.nl/N/scripts/mgwms32.dll?TS=LY&YEAR=1987> 46
- [Desclaux 1973] DESCLAUX, J. P.: Relativistic Dirac-Fock Expectation Values for Atoms With $Z = 1$ to $Z = 120$. In: *Atomic Data & Nuclear Data Tables* Bd. 12. Academic Press, 1973, S. 311–406 83
- [Dewar u. a. 1978] DEWAR, M. J. S. ; MCKEE, M. L. ; RZEPA, H. S.: MNDO Parameters for Third Period Elements. In: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978), S. 3607 199
- [Dewar u. a. 1985] DEWAR, Michael J. ; ZOEBISCH, Eve G. ; HEALY, Eamonn F. ; STEWART, James J.: AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. In: *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), S. 3902 199
- [Dick und Overhauser 1958] DICK, B. G. ; OVERHAUSER, A. W.: Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. In: *Phys. Rev.* 112 (1958), S. 90–103 142
- [Dirac 1930] DIRAC, P. A. M.: Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930), S. 376–385 95
- [Duch und Diercksen 1994] DUCH, Włodzisław ; DIERCKSEN, Geerd H.: Neural networks as tools to solve problems in physics and chemistry. In: *Comput. Phys. Commun.* 82 (1994), S. 91 44
- [Elliott 1990] ELLIOTT, Stephen R.: *Physics of Amorphous Materials*. 2. Longman Scientific & Technical, 1990 29, 65, 66, 67, 68
- [Elliott 1991] ELLIOTT, Stephen R.: Medium-range structural order in covalent amorphous solids. In: *Nature* 354 (1991), S. 445–452 30
- [Ernesti u. a. 1998] ERNESTI, Andreas (Hrsg.) ; HUTSON, Jeremy M. (Hrsg.) ; WRIGHT, Nicholas J. (Hrsg.): *Fashioning a Model: Optimization Methods in Chemical Physics*. Daresbury Laboratory, Warrington WA4 4AD UK : Collab. Comput. Project on Heavy Particle Dynamics (CCP6), 1998 74
- [Ernst 1992] ERNST, Richard R.: Nuclear Magnetic Resonance Fourier Transform Spectroscopy (Nobel Lecture). In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992), S. 805–823 103
- [Ewald 1921] EWALD, P. P.: Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. In: *Ann. Phys.* 64 (1921), S. 253–287 39
- [Feller und Davidson 1994] FELLER, D. ; DAVIDSON, E. R.: Basis Sets for *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions. In: LIPKOWITZ, K. B. (Hrsg.) ; BOYD, D. B. (Hrsg.): *Rev. Comput. Chem.* Bd. 1. VCH New York, 1994 88

- [Fermi 1927] FERMI, E.: Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. In: *Rend. Accad., Lincei* 6 (1927), S. 602–607 95
- [Fletcher und Reeves 1964] FLETCHER, R. ; REEVES, C. M.: Function minimisation by conjugate gradients. In: *Comp. J.* (1964), S. 149 77
- [Fletcher 1970] FLETCHER, R.: A New Approach to Variable Metric Algorithms. In: *Comp. J.* 13 (1970), S. 317–322 76
- [Fletcher und Powell 1963] FLETCHER, R. ; POWELL, M. J. D.: A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization. In: *Comp. J.* 6 (1963), S. 163–168 76, 79
- [Fogarasi u. a. 1992] FOGARASI, G. ; ZHOU, X. ; TAYLOR, P. W. ; PULAY, P.: The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural coordinates and empirical correction by offset forces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), S. 8191 74
- [Frenkel und Smit 1996] FRENKEL, Daan ; SMIT, Berend: *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 1996 39, 41, 63, 73
- [Frisch u. a. 1998] FRISCH, M. J. ; TRUCKS, G. W. ; SCHLEGEL, H. B. ; SCUSERIA, G. E. ; ROBB, M. A. ; CHEESEMAN, J. R. ; ZAKRZEWSKI, V. G. ; JR., J. A. M. ; STRATMANN, R. E. ; BURANT, J. C. ; DAPPRICH, S. ; MILLAM, J. M. ; DANIELS, A. D. ; KUDIN, K. N. ; STRAIN, M. C. ; FARKAS, O. ; TOMASI, J. ; BARONE, V. ; COSSI, M. ; CAMMI, R. ; MENNUCCI, B. ; POMELLI, C. ; ADAMO, C. ; CLIFFORD, S. ; OCHTERSKI, J. ; PETERSSON, G. A. ; AYALA, P. Y. ; CUI, Q. ; MOROKUMA, K. ; MALICK, D. K. ; RABUCK, A. D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FORESMAN, J. B. ; CIOŚŁOWSKI, J. ; ORTIZ, J. V. ; STEFANOV, B. B. ; LIU, G. ; LIASHENKO, A. ; PISKORZ, P. ; KOMAROMI, I. ; GOMPERTS, R. ; MARTIN, R. L. ; FOX, D. J. ; KEITH, T. ; AL-LAHAM, M. A. ; PENG, C. Y. ; NANAYAKKARA, A. ; GONZALEZ, C. ; CHALLACOMBE, M. ; GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B. ; CHEN, W. ; WONG, M. W. ; ANDRES, J. L. ; GONZALEZ, C. ; HEAD-GORDON, M. ; REPLOGLE, E. S. ; ; POPLE, J. A.: *Gaussian 98, Revision A.5*. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1998 113
- [Furthmüller u. a. 1994] FURTHMÜLLER, J. ; HAFNER, J. ; KRESSE, G.: *Ab initio* calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 15606–15622 164
- [Gale 1996] GALE, Julian D.: Empirical potential derivation for ionic materials. In: *Phil. Mag. B.* 73 (1996), S. 3 44, 113
- [Gale 1997] GALE, Julian D.: GULP: a computer program for the symmetry adapted simulation of solids. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997), S. 629 36, 113
- [Gale 1998a] GALE, Julian D.: Analytical Free Energy Minimisation of Silica Polymorphs. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 5423–5431 61, 62
- [Gale 1998b] GALE, Julian D.: General Utility Lattice Program V1.2. In: WINKLER, B. (Hrsg.): *2nd Kiel workshop on the Application of Computer Simulations to Crystallography* Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 1998 (Berichte aus Arbeitskreisen der DGK 4), S. 139–236 41, 52, 61, 62
- [Gastreich 1996] GASTREICH, Marcus: *Quantenchemische Untersuchungen an Strukturelementen Si/B/N-haltiger Keramiken*. 1996. – Diplomarbeit, Universität Bonn. Download über: <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/TCB.download.html> 116, 160, 194
- [Gastreich u. a. 1999] GASTREICH, Marcus ; MARIAN, Christel ; JÜNGERMANN, Hardy ; JANSEN, Martin: Molecular Precursors to Ceramics II: [(Trichlorosilyl)dichloroboryl]ethane: Synthesis and Characterization by Means of Experiment and Theory. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), Nr. 1, S. 75–81 25, 120, 156

- [Gastreich und Marian 1998] GASTREICH, Marcus ; MARIAN, Christel M.: *Ab initio* prediction of ^{15}N -NMR chemical shift in α -boron nitride based on an analysis of connectivities. In: *J. Comput. Chem.* 19 (1998), S. 716–725 186
- [Gastreich und Marian 2001] GASTREICH, Marcus ; MARIAN, Christel M.: Quantitative Structure-Property Relationships in Boron Nitrides: The ^{15}N and ^{11}B Chemical Shifts. In: *Sol. State NMR* 19 (2001), Nr. 1/2, S. 29–44 192, 193
- [Gastreich 1997] GASTREICH, Nicola: *Die Rolle der β -Faktoren bei der Beurteilung des klassischen Kapitalmarktmodells*. 1997. – Diplomarbeit, Universität Hamburg 73
- [Gauss 2000] GAUSS, Jürgen: Molecular Properties. In: ESSER, Rüdiger (Hrsg.) ; GRASSBERGER, Peter (Hrsg.) ; GROTENDORST, Johannes (Hrsg.) ; LEWERENZ, Marius (Hrsg.): *Workshop on Molecular Dynamics on Parallel Computers*, World Scientific, Singapore, 2000, S. 509–560 109
- [Geick u. a. 1966] GEICK, R. ; PERRY, C. H. ; RUPRECHT, G.: Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride. In: *Phys. Rev.* 146 (1966), S. 543–547 134, 147, 150, 163
- [Gervais u. a. 2001] GERVAIS, Christel ; MAQUET, Jocelyne ; BABONNEAU, Florence ; DURIEZ, Christophe ; FRAMERY, Eric ; VAULTIER, Michel ; FLORIAN, Pierre ; MASSIOT, Dominique: Chemically Derived BN Ceramics: Extensive ^{11}B and ^{15}N Solid-State NMR Study of a Preceramic Polyborazilene. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), S. 1700–1707 177
- [Gill 1998] GILL, Peter M. W.: Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-consistent Field. In: SCHLEYER, P. V. R. (Hrsg.) ; ALLINGER, N. L. (Hrsg.) ; CLARK, T. (Hrsg.) ; GASTEIGER, J. (Hrsg.) ; KOLLMAN, P. A. (Hrsg.) ; III, H. S. (Hrsg.) ; SCHREINER, P. R. (Hrsg.): *The Encyclopedia of Computational Chemistry*. John Wiley Sons, 1998, S. 678–689 94, 95
- [Gladden und Elliott 1989] GLADDEN, L. F. ; ELLIOTT, Stephen R.: Computer-Generated Models of α - SiSe_2 . I. The algorithm. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 109 (1989), S. 211–222 29
- [Gmelin-Institut und FIZ, Karlsruhe 1998] Gmelin-Institut und FIZ, Karlsruhe: *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD. 1998. – Release 98/2 113
- [Goldfarb 1970] GOLDFARB, D.: A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means. In: *Mathematics of Computing* 24 (1970), S. 23–26 76
- [Grabinski 2000] GRABINSKI, Robert: *Univ. Bonn, pers. Mitteilung*. 2000 65, 168
- [Grabinski 2001] GRABINSKI, Robert: CLUSCAT2000. Univ. Bonn: Mineral. Inst., Poppelsdorfer Schloss, 2001 113, 174
- [Green u. a. 1976] GREEN, J. F. ; BOLLAND, T. K. ; BOLLAND, J. W.: Theoretical elastic behavior for hexagonal boron nitride. In: *Phys. Rev. B* 64 (1976), S. 656–662 114, 125
- [Greengard und Rokhlin 1987] GREENGARD, Leslie ; ROKHLIN, Vladimir: A Fast Algorithm for Particle Simulations. In: *J. Comput. Phys.* 73 (1987), S. 325–348 39
- [Greig 1980] GREIG, D. M.: *Optimisation*. Longman, London, 1980 77
- [Grimme 1996] GRIMME, Stefan: Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules. In: *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996), S. 128–137 98
- [Grimme u. a. 1996] GRIMME, Stefan ; GLEICHMANN, Matthias ; GASTREICH, Marcus ; MARIAN, Christel: EF.X, Universität Bonn. (1996) 117

- [Grimme und Waletzke 1999] GRIMME, Stefan ; WALETZKE, Mirko: A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 13, S. 5645–5655 98
- [Grimmer und Blümich 1994] GRIMMER, A.-R. ; BLÜMICH, B.: Introduction to Solid State NMR. In: *NMR: Basic Princ. and Prog.* Bd. 30. Springer, 1994, S. 1–62 101, 104
- [Grimsditch und Zouboulis 1994] GRIMSDITCH, M. ; ZOUBOULIS, E. S.: Elastic constants of boron nitride. In: *J. Appl. Phys.* 76 (1994), S. 832–834 126, 134, 164
- [Grün 1979] GRÜN, Reinar: The crystal structure of β -Si₃N₄: structural and stability considerations between α - and β -Si₃N₄. In: *Acta Cryst. B* 35 (1979), S. 800–804 115, 147, 151, 165, 214
- [Grüneich und Hess 1998] GRÜNEICH, Armin ; HESS, Bernd A.: Choosing GTO basis sets for periodic HF-calculations. In: *Theor. Chem. Acc.* 100 (1998), S. 253–263 130
- [Gunnarsson u. a. 1974] GUNNARSSON, O. ; LUNDQVIST, B. I. ; WILKINS, J. W.: Contribution to the cohesive energy of simple metals: Spin-dependent effect. In: *Phys. Rev. B* 10 (1974), Nr. 4 46
- [Hagenmayer u. a. 1999] HAGENMAYER, R. ; MÜLLER, Utz ; BENMORE, C. J. ; NEUEFEIND, J. ; JANSEN, Martin: Structural studies on amorphous silicon boron nitride Si₃B₃N₇: neutron contrast technique on nitrogen and high energy X-ray diffraction. In: *J. Mater. Chem.* 9 (1999), Nr. 11, S. 2865–2870 171, 173
- [Handy 1988] HANDY, Nicholas C.: Density Functional Theory. Springer, 1988 (Lecture Notes in Quantum Chemistry II), S. 91–123 94
- [Handy und Tozer 1999] HANDY, Nicholas C. ; TOZER, David J.: Excitation Energies of Benzene from Kohn-Sham Theory. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), S. 106–113 98
- [Hardie und Jack 1957] HARDIE, D. ; JACK, H.: Crystal Structures of Silicon Nitride. In: *Nature* 180 (1957), S. 332–333 115
- [Harris u. a. 1990] HARRIS, R. K. ; LEACH, M. J. ; THOMPSON, D. P.: Synthesis and Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance of ¹⁵N-Enriched Silicon Nitrides. In: *Chem. Mater.* 2 (1990), S. 320 199, 201
- [Hartree 1928] HARTREE, D. R.: The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. In: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928), S. 89–110 95
- [Häser und Ahlrichs 1989] HÄSER, M. ; AHLRICHS, R.: Improvements on the Direct SCF Method. In: *J. Comput. Chem.* 10 (1989), S. 104 113, 116
- [Hay u. a. 1998] HAY, Jack C. ; SUN, Ellen Y. ; PHARR, George M. ; BECHER, Paul F. ; ALEXANDER, Kathleen B.: Elastic Anisotropy of β -Silicon Nitride Whiskers. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998), Nr. 10, S. 2661–2669 126
- [He u. a. 2000] HE, Hongliang ; SEKINE, T. ; KOBAYASHI, T. ; HIROSAKI, H. ; SUZUKI, Isao: Shock-induced phase transition of β -Si₃N₄ to ϵ -Si₃N₄. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Nr. 17, S. 11412–11417 116
- [Hehre u. a. 1986] HEHRE, W.J. ; RADOM, L. ; SCHLEYER, P.v.R. ; POPLE, J.A.: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley, 1986 121

- [Heinemann u. a. 1999] HEINEMANN, D. ; ASSENMACHER, W. ; MADER, W. ; KROSCHER, M. ; JANSEN, M.: Structural characterization of amorphous ceramics in the system Si-B-N-(C) by means of transmission electron microscopy methods. In: *J. Mater. Res.* 14 (1999), Nr. 9, S. 3746–3753 172
- [Heinzmann und Ahlrichs 1976] HEINZMANN, Rolf ; AHLRICHS, Reinhart: Population Analysis Based on Occupation Numbers of Modified Atomic Orbitals (MAOs). In: *Theoret. Chim. Act.* 42 (1976), S. 33–45 119
- [Helgaker 1997] HELGAKER, Trygve: Analytical Gradient Theory. In: *Lecture Notes zur European Summerschool in Quantum Chemistry* (1997). – Das Heftchen ist nicht Bestandteil der von Springer zur Schule verlegten Bücher. 109
- [Hellwege 1988] HELLWEGE, Karl-Heinz: *Einführung in die Festkörperphysik*. 3. Springer-Verlag, Berlin, 1988 51
- [Hertwig und Koch 1997] HERTWIG, Roland H. ; KOCH, Wolfram: On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? In: *Chem. Phys. Lett.* 268 (1997), S. 345–351 97
- [Hetteema 2000] HETTEMA, Hinne (Hrsg.): *Quantum Chemistry — Classic Scientific Papers*. World Scientific, Singapore, 2000 (World Scientific Series in 20th Century Chemistry) 85
- [Hirschfelder u. a. 1964] HIRSCHFELDER, Joseph O. ; BROWN, W. B. ; EPSTEIN, Saul T.: Recent Developments in Perturbation Theory. In: *Adv. Quantum Chem.* I (1964), S. 255–375 88
- [Hobday und Smith 1997] HOBDAY, Steven ; SMITH, Roger: Optimisation of carbon cluster geometry using a genetic algorithm. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997), Nr. 22, S. 3919–3926 44
- [Hoffbauer 1998] HOFFBAUER, Wilfried: *Univ. Bonn, persönliche Mitteilung*. 1998 186
- [Hoffmann 1998] HOFFMANN, Daniel: *PDBKabsch*. Stiftung **caesar**: Bonn, 1998 138
- [Hohenberg und Kohn 1964] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev. B* 136 (1964), S. 864–871 94
- [Hsu u. a. 1991] HSU, M.-T. S. ; CHEN, T. S. ; RICCITIELLO, S. R.: Preceramic Organoboron-Silicon Polymers. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991), S. 851–861 45
- [Huber und Herzberg 1979] HUBER, K. P. ; HERZBERG, Gerhard: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Bd. IV: Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand, 1979 113, 146
- [Huepen u. a. 1995] HUEPEN, H. ; WILL, G. ; ELF, F. ; SOLOZHENKO, V. L.: Isothermal Compression of Rhombohedral Boron-Nitride up to 14 GPa. In: *Sol. State Comm.* 96 (1995), S. 1–3 134, 150, 164
- [Hunger und Huttner 1999] HUNGER, J. ; HUTTNER, G.: Optimization and Analysis of Force Field Parameters by Combination of Genetic Algorithms and Neural Networks. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), S. 455–471 44
- [Huzinaga 1991] HUZINAGA, S. (Hrsg.): *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier Science, 1991 88
- [Jacucci und Quirke 1982] JACUCCI, G. ; QUIRKE, N.: Free Energy Calculations for Crystals. In: *Computer Simulation of Solids*. Springer-Verlag, 1982 (Lecture Notes in Physics), S. 38–57 61, 63, 64

- [Jäger u. a. 1994] JÄGER, C. ; FEIKE, M. ; BORN, R. ; SPIESS, H. W.: Direct detection of connectivities in glasses by 2D NMR. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 180 (1994), S. 91–95 101
- [Jansen und Kroschel 2000] JANSEN, Martin ; KROSCHER, Matthias: Die Umwandlung von *N*-Methylpolyborosilazan in amorphes Siliciumborcarbonitrid. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000), Nr. 7, S. 1634–1638 145, 177
- [Jeschke u. a. 1998] JESCHKE, Gunnar ; HOFFBAUER, Wilfried ; JANSEN, Martin: A comprehensive NMR study of cubic and hexagonal boron nitride. In: *J. Solid State NMR* 12 (1998), S. 1–7 186, 191, 193, 198
- [Jeschke und Jansen 1998] JESCHKE, Gunnar ; JANSEN, Martin: High-Resolution ^{14}N -Solid-State NMR Spectroscopy. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998), S. 1282 177, 186
- [Jeschke u. a. 1999] JESCHKE, Gunnar ; KROSCHER, Matthias ; JANSEN, Martin: A magnetic resonance study on the structure of amorphous networks in the Si-B-N(-C) system. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 260 (1999), S. 216–227 177, 186
- [Jiang u. a. 2000] JIANG, J. Z. ; STÄHL, K. ; BERG, R. W. ; FROST, D. J.: Structural characterization of cubic silicon nitride. In: *Europhys. Lett.* 51 (2000), Nr. 1, S. 62–67 116, 127, 136, 214
- [Johnson u. a. 1993] JOHNSON, Benny G. ; GILL, Peter M. W. ; POPLE, John A.: The performance of a family of density functional methods. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5612–5626 97
- [Jüngermann 1997] JÜNGERMANN, Hardy: *Molekulare und polymere Vorläufer für quaternäre Keramiken im System Si/B/N/C*, Univ. Bonn, Dissertation, 1997 25, 119, 120, 122
- [Kabsch 1976] KABSCH, W.: A solution for the best rotation to relate two sets of vectors. In: *Acta Cryst.* A32 (1976), S. 922–923 138
- [Kabsch 1978] KABSCH, W.: A discussion of the solution for the best rotation to relate two sets of vectors. In: *Acta Cryst.* A34 (1978), S. 927–928 138
- [Kan und Timmer 1989] KAN, A. H. G. R. ; TIMMER, G. T.: *Handbooks in Operations Research and Management Science*. Bd. 1: *Global Optimization*. Kap. IX, Global Optimization, S. 631–662. In: NEMHAUSER, G. L. (Hrsg.) ; KAN, A. H. G. R. (Hrsg.) ; TODD, M. J. (Hrsg.): *Optimization* Bd. 1, Elsevier Science Publishers, 1989 73
- [Kantorovich 1995a] KANTOROVICH, L. N.: Thermoelastic properties of perfect crystals with nonprimitive lattices. I. General theory. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Nr. 6, S. 3520–3534 61
- [Kantorovich 1995b] KANTOROVICH, L. N.: Thermoelastic properties of perfect crystals with nonprimitive lattices. II. Application to KCl and NaCl. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Nr. 6, S. 3535–3548 61
- [Kato u. a. 1975] KATO, K. ; INOUE, Z. ; KIJIMA, K. ; KAWADA, I. ; TANAKA, H. ; YAMANE, T.: Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in α -Silicon Nitride. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 58 (1975), S. 90–91 114, 115, 147, 151, 165, 213
- [Kato 1976] KATO, T.: *Perturbation Theory for Linear Operators*. 2. Springer, Berlin, 1976 88
- [Kern u. a. 1999] KERN, G. ; KRESSE, G. ; HAFNER, J.: *Ab initio* calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 8551–8559 114, 126, 140

- [Kim u. a. 1996] KIM, Kwiseon ; LAMBRECHT, Walter R. L. ; SEGALL, B.: Elastic Constants and Related Properties of the Group III-Nitrides. In: DUPUIS, R. D. (Hrsg.) ; PONCE, F. A. (Hrsg.) ; NAKAMURA, S. (Hrsg.) ; EDMOND, J. A. (Hrsg.): *Gallium Nitride and Related Materials* Bd. 395 Mat. Res. Soc., 1996, S. 399–404 114
- [Kittel 1967] KITTEL, Charles: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967 52, 53
- [Kittel 1999] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 12. R. Oldenbourg Verlag, 1999 46, 51, 53, 54, 55, 57, 58
- [Klepeis u. a. 1999] KLEPEIS, J. L. ; FLOUDAS, C. A. ; MORIKIS, D. ; LAMBRIS, J. D.: Predicting Peptide Structures Using NMR Data and Deterministic Global Optimisation. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), Nr. 13, S. 1354–1370 204
- [Kroke u. a. 2000] KROKE, E. ; LI, Y.-L. ; KONETSCHNY, C. ; LECOMTE, E. ; FASEL, C. ; RIEDEL, R.: Silazane derived ceramics and related materials. In: *Mat. Sci. Eng. R: Reports* 26 (2000), Nr. 4-6, S. 97–199 26
- [Kroll 2000a] KROLL, Peter: *Persönliche Mitteilung*. 2000 46, 126, 127, 138, 139, 154
- [Kroll 2000b] KROLL, Peter: Structure and Reactivity of Amorphous Silicon Nitride investigated with Density-Functional Methods. In: *J. Non-Cryst. Sol.* (2000). – eingereicht 171
- [Kroll 2001] KROLL, Peter: *Persönliche Mitteilung*. 2001 126, 135, 136, 142, 214
- [Kroll und Hoffmann 1998] KROLL, Peter ; HOFFMANN, Roald: Silicon Boron Nitrides: Hypothetical Polymorphs of $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998), S. 2527–2530 25, 125, 127, 133, 136, 137, 141, 150, 152, 153, 166, 167, 214, 215, 216, 242
- [Kroll und Hoffmann 1999] KROLL, Peter ; HOFFMANN, Roald: *Persönliche Mitteilung*. 1999 136, 152, 153, 165, 166
- [Kroschel 2001] KROSCHER, Matthias: *Amorphe B/Si/C/N-Hochleistungskeramiken aus Einkomponentenvorläufern*, Univ. Bonn, Dissertation, 2001 24
- [Kruger u. a. 1997] KRUGER, M. B. ; NGUYEN, J. H. ; LI, Y. M. ; CALDWELL, W. A. ; MANGHANI, M. H. ; JEANLOZ, R.: Equation of state of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 3456–3460 126, 135, 136, 151, 152, 165
- [Kunath-Fandrei u. a. 1998] KUNATH-FANDREI, G. H. ; KELBAUSKAS, L. ; DÖRING, D. ; RAGER, H. ; JÄGER, C.: Determination of the orientation of ^{29}Si chemical shift tensors using rotorsynchronized MAS NMR of single crystals: forsterite (Mg_2SiO_4). In: *Phys. Chem. Minerals* 25 (1998), S. 55–62 101
- [Kutzelnigg 1975a] KUTZELNIGG, Werner: *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 1: Quantenmechanische Grundlagen*. Verlag Chemie, Weinheim, 1975 83
- [Kutzelnigg 1975b] KUTZELNIGG, Werner: *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2: Die chemische Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim, 1975 83
- [Kuzuba u. a. 1978] KUZUBA, T. ; ERA, K. ; ISHII, T. ; SATO, T.: A Low Frequency Raman-Active Vibration of Hexagonal Boron Nitride. In: *Solid State Comm.* 25 (1978), S. 863–865 134, 147, 150, 163

- [Lam u. a. 1990] LAM, P. K. ; M.WENTZCOVITCH, R. ; COHEN, M.L.: High density phases of Boron Nitride. In: POUCH, J. J. (Hrsg.) ; ALTEROVITZ, S. A. (Hrsg.): *Synthesis and Properties of Boron Nitride* Bd. 54-55. Materials Science Forum, Trans Tech Publications, Zürich, 1990, S. 165–192 164
- [Lax 1974] LAX, Melvin J.: *Symmetry principles in solid state and molecular physics*. John Wiley, 1974 233
- [Leach 2001] LEACH, Andrew R.: *Molecular Modelling — Principles and Applications*. 2. Prentice Hall, 2001 39
- [Lee u. a. 1988] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785–789 96
- [Lee und Goldburg 1965] LEE, Moses ; GOLDBURG, Walter I.: Nuclear-Magnetic-Resonance Line Narrowing by a Rotating rf Field. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nr. 4A, S. 1261–1271 101
- [Levine 1999] LEVINE, Ira N.: *Quantum Chemistry*. 5. Prentice Hall, 1999 83
- [Liang u. a. 2000] LIANG, J. ; TOPOR, L. ; NAVROTSKY, A. ; MITOMO, M.: Silicon nitride: Enthalpy of formation of the α - and β -polymorphs and the effect of C and O impurities. In: *J. Mater. Res.* 14 (2000), S. 1959–1968 115
- [Lichanot 2000] LICHANOT, A.: Hartree-Fock and density functional calculations of the elastic constants of the alkaline-earth oxides: comparison with experiment. In: *Solid State Comm.* 116 (2000), S. 543–546 46
- [Liu und Cohen 1990] LIU, Amy Y. ; COHEN, Marvin L.: Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Nr. 15, S. 10727–10734 127, 134, 138, 139, 165
- [Liu u. a. 1995] LIU, Jun ; VOHRA, Yogesh K. ; TARVIN, John T. ; VAGARALI, Suresh S.: Cubic-to-rhombohedral transformation in boron nitride induced by laser heating: In situ Raman-spectroscopy studies. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 8591–8594 134, 150, 164
- [Lorch 1969] LORCH, E. A.: Neutron Diffraction by Germania Silica and Radiation-Damaged Silica Glasses. In: *J. Phys. C* (1969), Nr. 2, S. 229–237 70
- [Lorenz u. a. 1996] LORENZ, M. ; AGREITER, J. ; SMITH, A. M. ; BONDYBEY, V. E.: Electronic structure of diatomic boron nitride. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 3143–3147 147
- [Löwdin 1959] LÖWDIN, P. O.: Correlation Problem im Many-Electron Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. In: *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959), S. 207–322 89
- [Lowe 1959] LOWE, I.J.: Free Induction Decay of Rotating Solids. In: *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959), Nr. 7, S. 285–287 101
- [Lynch und Drickamer 1966] LYNCH, R. W. ; DRICKAMER, H. G.: Effect of High Pressure on the Lattice Parameters of Diamond, Graphite, and Hexagonal Boron Nitride. In: *J. Chem. Phys.* 44 (1966), S. 181–184 114, 125
- [Ma u. a. 2001] MA, R. ; BANDO, Y. ; SATO, T.: CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. In: *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001), S. 61–64 143
- [Madelung 1981] MADELUNG, O.: *Introduction to Solid-State Theory*. 1st. Springer-Verlag Berlin, 1981. – 2nd Printing 1981 59

- [Malkin u. a. 1995] MALKIN, Vladimir G. ; MALKINA, Olga L. ; ERIKSSON, Leif A. ; SALAHUB, Dennis R.: *Theoretical and Computational Chemistry*. Bd. 2: *The calculation of NMR and ESR spectroscopy parameters using density functional theory*, Elsevier, Amsterdam, 1995 107
- [Marian u. a. 2000] MARIAN, Christel ; GASTREICH, Marcus ; GALE, Julian D.: Empirical two-body potential for solid silicon nitride, boron nitride, and borosilazane modifications. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Nr. 5, S. 3117–3124 162
- [Marian und Gastreich 2000] MARIAN, Christel M. ; GASTREICH, Marcus: A systematic theoretical study of molecular Si/N, B/N, and Si/N/B compounds and parameterisation of a force-field for molecules and solids. In: *J. Mol. Struct.: Theochem* 506 (2000), S. 107–129 132, 158, 161
- [Mason 1950] MASON, W. P.: *Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics*. 2nd. Van Nostrand, New York, 1950 50
- [Mattesini u. a. 1999] MATTESINI, M. ; MATAR, S. F. ; SNIS, A. ; ETourneau, J. ; MAVROMARAS, A.: Relative stabilities, bulk moduli and electronic structure properties of different ultra-hard materials investigated within the local spin density functional approximation. In: *J. Mat. Chem.* 9 (1999), Nr. 12, S. 3151–3158 46
- [Meller u. a. 1997] MELLER, Anton ; HOPPE, Holger ; ALBERS, Thomas: 1,3-Bis[bis(dimethylamino)]-*N*-methyldiborylamine. In: *Acta Cryst. C* 53 (1997), S. 1951–1952 160
- [Miller und Love 1967] MILLER, S. C. ; LOVE, W. H.: *Irreducible Representation of Space Groups*. Pruett Press, 1967 233
- [Milman 1999] MILMAN, Victor: *Molecular Simulations Inc., Cambridge, UK, persönliche Mitteilung*. 1999 234
- [Miyamoto u. a. 1995] MIYAMOTO, Yoshiyuki ; COHEN, Marvin L. ; LOUIE, Steven G.: *Ab initio* calculation of phonon spectra for graphite, BN, and BC₂N sheets. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), Nr. 20, S. 14971–14975 114
- [Møller und Plesset 1934] MØLLER, C. ; PLESSET, M. S.: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), S. 618 92
- [Monkhorst und Pack 1976] MONKHORST, Hendrik J. ; PACK, James D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), Nr. 12, S. 5188–5192 59
- [Moore 1958] MOORE, C. E.: *Atomic Energy Levels*. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467, U.S. GPO, 1958 147
- [MSI Inc. 1997] MSI INC.: CASTEP *v. 3.5*. 1997 125
- [Mühlhäuser u. a. 1996] MÜHLHÄUSER, Max ; GASTREICH, Marcus ; MARIAN, Christel M. ; JÜNGERMANN, Hardy ; JANSEN, M.: Structural Properties of [(Trichlorosilyl)amino]dichloroborane. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 16551–16554 25, 117, 119, 156
- [Müller 2000] MÜLLER, Utz: *Amorphe Keramiken im System Si/B/N/(C) Synthese neuer Einkomponentenvorläufer und Keramiken; Aufklärung neuer Strukturcharakteristika durch isotope Substitution*. Dissertation, Univ. Bonn. April 2000 24, 26
- [Müller u. a. 2000] MÜLLER, Utz ; HOFFBAUER, Wilfried ; JANSEN, Martin: Short-Range Ordering in Amorphous Si₃B₃N₇ As Determined by Multinuclear NMR-Spectroscopy. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2341–2346 177, 178

- [Murnaghan 1944] MURNAGHAN, F. D.: The Compressibility of Media under Extreme Pressures. In: *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* 30 (1944), S. 244–247 53
- [Murnaghan 1951] MURNAGHAN, F. D.: *Finite deformation of an elastic solid*. Wiley, New York, 1951 53
- [Nakano u. a. 1995] NAKANO, Aiichiro ; KALIA, Rajiv K. ; VASHISHTA, Priya: Dynamics and Morphology of Brittle Cracks: A Molecular-Dynamics Study of Silicon Nitride. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 3138–3146 169
- [Nanzer u. a. 1994] NANZER, A. P. ; POULSEN, F. M. ; VAN GUNSTEREN, W. F. ; TORDA, A. E.: A reassessment of the structure of chymotrypsin inhibitor 2 (CI-2) using time-averaged NMR restraints. In: *Biochemistry* 33 (1994), Nr. 48, S. 14503–14511 204
- [Naulin u. a. 1993] NAULIN, Christian ; COSTES, Michel ; MOUDDEN, Zakkaria ; GHANEM, Naima ; DORTHE, Gérard: The dissociation energy of the SiN radical determined from a crossed molecular beam study of the $\text{Si} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiN} + \text{NO}$ reaction. In: *Chem. Phys. Lett.* 202 (1993), S. 452–458 146
- [Nemanich u. a. 1981] NEMANICH, R. J. ; SOLIN, S. A. ; MARTIN, Richard M.: Light scattering study of boron nitride microcrystals. In: *Phys. Rev. B* 23 (1981), S. 6348–6356 126
- [Nesbet 1963] NESBET, R. K.: Computer Programs for Electronic Wavefunction Calculations. In: *Rev. Mod. Phys.* 35 (1963), S. 552–557 94
- [Nilsson u. a. 1986] NILSSON, L. ; CLORE, G. M. ; GRONENBORN, A. M. ; BRUNGER, A. T. ; KARPLUS, M.: Structure refinement of oligonucleotides by molecular dynamics with nuclear Overhauser effect interproton distance restraints: application to 5'd(C-G-T-A-C-G)2. In: *J. Mol. Biol.* 188 (1986), Nr. 3, S. 455–475 204
- [Nöth und Höllerer 1966] NÖTH, H. ; HÖLLERER, G.: Organylsilyl-borane. In: *Chem. Ber.* 99 (1966), S. 2197–2205 45
- [Nye 1985] NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals — Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, 1985 49, 51, 52
- [Oren und Luenberger 1974] OREN, Shmuel S. ; LUENBERGER, David G.: Self-Scaling Variable Metric (SSVM) Algorithms: Part I: Criteria and Sufficient Conditions for Scaling a Class of Algorithms. In: *Man. Sci.* 20 (1974), S. 845–862 80
- [Oxford Molecular Group Ltd. 1997] OXFORD MOLECULAR GROUP LTD.: DGAUSS, *Revision B.1*. The Medawar Centre, Oxford Science Park, Oxford OX4 4GA, UK: , 1997 116
- [Paine u. a. 1994] PAINE, R. T. ; JANIK, J. F. ; FAN, M.: Some Recent Developments in Precursor Routes to Ceramic Nanocomposites. In: *Polyhedron* 13 (1994), S. 1225–1232 45
- [Palafox 1997] PALAFOX, M. A.: Structures and Spectral Characteristics of Silylborane, Silyl-aluminum Hydride, Silylphosphine and Silyl Mercaptan. In: *Spectr. Lett.* 30 (1997), S. 379–402 45
- [Parr und Yang 1994] PARR, Robert G. ; YANG, Weitao: *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994 94, 96, 125
- [Payne u. a. 1992] PAYNE, M. C. ; TETER, M. P. ; ALLAN, D. C. ; ARIAS, T. A. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Iterative Minimization Techniques for *Ab Initio* Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. In: *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), S. 1045–1097 125

- [Pease 1952] PEASE, R. S.: An X-ray Study of Boron Nitride. In: *Acta Cryst.* 5 (1952), S. 356–361
113, 126, 134, 147, 150, 163, 213
- [Peng u. a. 1996] PENG, C. ; AYALA, P. Y. ; SCHLEGEL, H. B. ; FRISCH, M. J.: Using redundant internal coordinates to optimize geometries and transition states. In: *J. Comput. Chem.* 17 (1996), S. 49–56 74
- [Perdew 1986] PERDEW, J. P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 8822–8824 199
- [Perdew und Wang 1992] PERDEW, J. P. ; WANG, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 244–249 125
- [Petzow u. a. 1996] PETZOW, Günter (Hrsg.) ; TOBOLSKI, Jürgen (Hrsg.) ; TELLE, Rainer (Hrsg.): *Hochleistungskeramiken, Forschungsbericht der DFG*. VCH, Weinheim, 1996 26
- [Pillot u. a. 1997] PILLOT, J.-P. ; BIROT, M. ; BONNEFON, E. ; DUNOGUÈS, J. ; RAYEZ, J.-C. ; LIOTARD, D. ; DESVERGNE, L.-P.: First evidence of visible-range absorbing Si-B chromophores. In: *Chem. Commun.* 16 (1997), S. 1535–1536 45
- [Poirier u. a. 1985] POIRIER, Raymond ; KARI, Roy ; CSIZMADIA, Imre G.: *Handbook of Gaussian Basis Sets*. Elsevier Science, 1985 88
- [Polak 1971] POLAK, E.: *Computational Methods in Optimisation*. Academic Press, 1971 78
- [Pople u. a. 1992] POPLE, John A. ; GILL, Peter M. W. ; JOHNSON, Benny G.: Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set. In: *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992), S. 557–560 94
- [Poulsen u. a. 1995] POULSEN, H. F. ; NEUEFEIND, J. ; NEUMANN, H.-B. ; SCHNEIDER, J. R. ; ZEIDLER, M. D.: Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 188 (1995), S. 63–74 69
- [Press u. a. 1992] PRESS, William H. ; VETTERLING, William T. ; TEUKOLSKY, Saul A. ; FLANNERY, Brian P.: *Numerical Recipes in FORTRAN*. 2. Cambridge University Press, 1992 77
- [Proctor und Yu 1950] PROCTOR, W. G. ; YU, F. C.: The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound. In: *Phys. Rev.* 77 (1950), S. 717 103
- [R. Boese 1994] R. BOESE, P. S.: Solid-State Borazine: Does it Deserve to be Entitled “Inorganic Benzene”? In: *Chem. Ber.* 127 (1994), S. 1887–1889 160
- [Ram und Bernath 1996] RAM, R. S. ; BERNATH, P. F.: Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy of the $b^1\Pi-a^1\Sigma^+$ System of BN. In: *J. Molec. Spectrosc.* 180 (1996), S. 414–422 147
- [Ramani u. a. 1978] RAMANI, R. ; MANI, K. K. ; SINGH, R. P.: Long Optical Vibrations and Elastic Constants of Hexagonal Boron Nitride. In: *phys. stat. sol. (b)* 86 (1978), S. 759–763 114, 125, 126, 134, 163
- [Ramsey 1950] RAMSEY, N. F.: Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules. In: *Phys. Rev.* 78 (1950), S. 699–703 107
- [Riedel u. a. 1996a] RIEDEL, R. ; BILL, J. ; KIENZLE, A.: Boron-modified Inorganic Polymers - Precursors for the Synthesis of Multicomponent Ceramics. In: *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996), S. 241–256 26

- [Riedel u. a. 1996b] RIEDEL, R. ; KIENZLE, A. ; DRESSLER, W. ; RUWISCH, L. ; BILL, J. ; ALDINGER, F.: A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000°C. In: *Nature* 382 (1996), S. 796–798 26
- [Rokuta u. a. 1997] ROKUTA, E. ; GAMOU, Y. Hasegawa and K. Suzuki and Y. ; OSHIMA, C.: Phonon Dispersion of an Epitaxial Monolayer Film of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 23 114
- [Roothaan 1951] ROOTHAAN, C. C. J.: New Developments in Molecular Orbital Theory. In: *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951), S. 69–87
- [Sachse u. a. 2000] SACHSE, T. I. ; TANG, K. T. ; TOENNIES, J. P.: A simple damping function for the three-atom dispersion energy. In: *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000), S. 346–350 39
- [Sanjurjo u. a. 1983] SANJURJO, J. A. ; LÓPEZ-CRUZ, E. ; VOGL, P. ; CARDONA, M.: Dependence on volume of the phonon frequencies in nitrides. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 4579–4583 164
- [Schlegel 1995] SCHLEGEL, H. B.: Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces. In: YARKONY, David R. (Hrsg.): *Modern Electronic Structure Theory* Bd. 2. World Scientific, 1995, S. 459–500 74
- [Schleyer u. a. 1998] SCHLEYER, P. V. R. (Hrsg.) ; ALLINGER, N. L. (Hrsg.) ; CLARK, T. (Hrsg.) ; GASTEIGER, J. (Hrsg.) ; KOLLMAN, P. A. (Hrsg.) ; III, H. S. (Hrsg.) ; SCHREINER, P. R. (Hrsg.): *The Encyclopedia of Computational Chemistry*. John Wiley Sons, 1998 83
- [Schmidt u. a. 1999] SCHMIDT, Wayne R. ; NARSAVAGE-HEALD, Donna M. ; JONES, David M. ; MARCHETTI, Paul S. ; RAKER, David ; MACIEL, Gary E.: Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites. In: *Chem. Mater.* 11 (1999), S. 1455–1464 26
- [Schneider und Ahlrichs 1994] SCHNEIDER, Uwe ; AHLRICHS, Reinhart: Bis(η^5 -dicarbollide)aluminum: Ab initio investigation of structure and NMR spectra. In: *Chem. Phys. Lett.* 226 (1994), S. 491–491 181
- [Schober und Strauch 1993] SCHÖBER, H. ; STRAUCH, D.: Investigation of the LO-TO splitting in complex binary crystals. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993), Nr. 34, S. 6165–6182 59
- [Schulmeister 2000] SCHULMEISTER, Klaus: *unveröffentlichte Ergebnisse*. SFB 408, Univ. Bonn. 2000 172
- [Sears 1992] SEARS, V. F.: Special Feature: Neutron scattering lengths and cross sections of the elements and their isotopes. In: *Neutron News* 3 (1992), Nr. 3, S. 29–37 173
- [Sekine u. a. 2000] SEKINE, T. ; HE, Hongliang ; KOBAYASHI, T. ; ZHANG, Ming ; XU, Fangfang: Shock-induced transformation of β -Si₃N₄ to a high-pressure cubic-spinel phase. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 25, S. 3706–3708 116
- [Seyferth und Plenio 1990] SEYFERTH, D. ; PLENIO, H.: Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 7, S. 2131–2133 26
- [Seyferth u. a. 1983] SEYFERTH, Dietmar ; WISEMAN, G. H. ; C. PRUD'HOMME: A Liquid Silazane Precursor To Silicon Nitride. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* C13-C14 (1983), S. 66–67 24
- [Shanno 1970] SHANNO, D. F.: Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. In: *Mathematics of Computing* 24 (1970), S. 647–656 76
- [Sinha 1973] SINHA, S. K.: Phonons in Semiconductors. In: *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* Bd. 4. Chemical Rubber Company, 1973, S. 273–332 54

- [Slater 1951] SLATER, J. C.: A simplification of the Hartree-Fock method. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), S. 385–390 96
- [Slichter 1989] SLICHTER, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*. 3. Springer, 1989 102
- [Solozhenko u. a. 1995] SOLOZHENKO, V. L. ; WILL, G. ; ELF, F.: Isothermal Compression of Hexagonal Graphite-Like Boron-Nitride up to 12 GPa. In: *Sol. State Comm.* 96 (1995), S. 1–3 134, 150, 152, 154, 163
- [Soma u. a. 1974] SOMA, T. ; SAWAOKA, S. ; SAITO, S.: Characterization of Wurtzite Type Boron Nitride Synthesized by Shock Compression. In: *Mat. Res. Bull.* 9 (1974), S. 755–762 164
- [Soignard u. a. 2001] SOIGNARD, Emmanuel ; SOMAYAZULU, Maddury ; DONG, Jianjun ; SANKEY, Otto F. ; McMILLAN, Paul F.: High pressure-high temperature synthesis and elasticity of the cubic nitride spinel γ -Si₃N₄. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001), S. 557–563 116
- [Solozhenko u. a. 1990] SOLOZHENKO, V. L. ; CHERNYSHEV, V. V. ; FETISOV, G. V. ; RYBAKOV, V. B. ; PETRUSHA, I. A.: Structure Analysis of the Cubic Boron Nitride Crystals. In: *J. Phys. Chem. Solids* 51 (1990), S. 1011–1012 126, 134, 164
- [Spiess 1997] SPIESS, H. W.: Multidimensional Solid State NMR: A Unique Tool for the Characterisation of Complex Materials. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997), S. 153–168 101
- [Srivastava u. a. 1998] SRIVASTAVA, Dileep ; DUESLER, Eileen N. ; PAINE, Robert T.: Synthesis of Silylborazines and Their Utilization as Precursors to Silicon-Containing Boron Nitride. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998), S. 855–859 26, 45
- [Stewart 2000] STEWART, J. J. P.: A practical method for modeling solids using semiempirical methods. In: *J. Mol. Struc.* 556 (2000), S. 59–67 82
- [Stillinger und Weber 1987] STILLINGER, Frank H. ; WEBER, Thomas A.: Molecular Dynamics Study of Chemical Reactivity in Liquid Sulfur. In: *J. Phys. Chem.* 91 (1987), S. 4899–4907 37
- [Stillinger u. a. 1986] STILLINGER, Frank H. ; WEBER, Thomas A. ; LAVIOLETTE, Randall A.: Chemical reactions in liquids: Molecular dynamics simulation for sulfur. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), S. 6460–6469 37
- [Sumpter und Noid 1992] SUMPTER, B. G. ; NOID, D. W.: Potential energy surfaces for macromolecules. A neural network technique. In: *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992), S. 455–462 44
- [Szabo und Ostlund 1996] SZABO, Attila ; OSTLUND, Neil S.: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., 1996 83, 88, 93, 97
- [Takada u. a. 1995] TAKADA, Akira ; CATLOW, C. R. A. ; PRICE, G. D.: Computer modelling of B₂O₃: part I. New interatomic potentials, crystalline phases and predicted polymorphs. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995), S. 8659 43
- [Tanaka u. a. 2000] TANAKA, Keisuke ; SUZUKI, Kenji ; SAKAIDA, Yoshihisa ; KIMACHI, Hirohisa ; AKINIWA, Yoshiaki: Single Crystal Elastic Constants of β -Silicon Nitride Determined by X-Ray Powder Diffraction. In: *Mat. Sci. Res. Int. (Japan)* 6 (2000), Nr. 4, S. 249–254 126
- [Tang und Toennies 1984] TANG, K. T. ; TOENNIES, J. P.: An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. In: *J. Chem. Phys.* 80 (1984), S. 3726–3741 39, 130, 147

- [Taylor u. a. 1997] TAYLOR, M. B. ; BARRERA, G. D. ; ALLAN, N. L. ; BARRON, T. H. K.: Free-energy derivatives and structure optimization within quasiharmonic lattice dynamics. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Nr. 22, S. 14380–14390 61, 62
- [Teter und Hemley 1996] TETER, David M. ; HEMLEY, Russell J.: Low-Compressibility Carbon Nitrides. In: *Science* 271 (1996), January, S. 53–55 171
- [Teter 1993] TETER, M.P.: Density-Functional Theory in Glass Chemistry. In: *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 27 (1993), S. 155 94
- [Thomas 1927] THOMAS, L. H.: The calculation of atomic fields. In: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927), S. 542–548 95
- [Timms 1968] TIMMS, P. L.: Reactions of silicon dichloride. In: *Inorg. Chem.* 7 (1968), S. 387–389 45
- [Tossell 1997] TOSSELL, J. A.: Second-Nearest-Neighbor Effects upon N-NMR Shieldings in Models for Solid Si₃N₄ and C₃N₄. In: *J. Mag. Res.* 127 (1997), Nr. 1, S. 49–53 199
- [Tossell 1999] TOSSELL, J. A.: Second-nearest-neighbor effects on the NMR shielding of N in P₃N₅ and hexagonal BN. In: *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999), S. 435–440 198
- [Tsuneyuki u. a. 1988] TSUNEYUKI, S. ; TSUKADA, M. ; AOKI, H. ; MATSUI, Y.: First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), S. 869–872 43, 113
- [Ueno u. a. 1992] UENO, M. ; HASEGAWA, K. ; OSHIMA, R. ; ONODERA, A. ; SHIMOMURA, O. ; TAKEMURA, K. ; NAKAE, H. ; MATSUDA, T. ; HIRAI, T.: Room-temperature transition of rhombohedral-type boron nitride under high static pressure. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 10226–10230 134, 164
- [Vahtras u. a. 1993] VAHTRAS, O. ; ALMLÖF, J. ; FEYEREISEN, M. W.: Integral approximations for LCAO-SCF calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993), S. 514–518 98
- [van Beest u. a. 1990] VAN BEEST, B. W. H. ; KRAMER, G. J. ; VAN SANTEN, R. A.: Force Fields for Silicas and Aluminophosphates Based on *Ab initio* Calculations. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), S. 1955–1958 37, 113
- [van Wüllen u. a. 2000] VAN WÜLLEN, Leo ; MÜLLER, Utz ; JANSEN, Martin: Understanding Intermediate-Range Order in Amorphous Nitridic Ceramics: A ²⁹Si{¹¹B} REDOR/REAPDOR and ¹¹B{²⁹Si} REDOR Study. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2347–2352 177
- [Vashishta u. a. 1997] VASHISHTA, Priya ; KALIA, Rajiv K. ; NAKANO, Aiichiro ; LI, Wei ; EBBSJÖ, Ingvar: Molecular Dynamics Methods and Large-Scale Simulations of Amorphous Materials. In: THORPE, M. F. (Hrsg.) ; MITKOVA, M. I. (Hrsg.): *Amorphous Insulators and Semiconductors* Bd. 33. Kluwer Academic Publishers, 1997, S. 151–213 34
- [Vogelgesang u. a. 2000] VOGELGESANG, R. ; GRIMSDITCH, M. ; WALLACE, J. S.: The elastic constants of single crystal β -Si₃N₄. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 8, S. 982–984 116, 126, 127
- [Voigt 1910] VOIGT, W.: *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Berlin, 1910 50, 81
- [Vollmayr und Kob 1996] VOLLMAYR, K. ; KOB, W.: Investigating the Cooling Rate Dependence of Amorphous Silica: A Computer Simulation Study. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 1399–1401 61

- [von Weizsäcker 1935] VON WEIZSÄCKER, C. F.: Zur Theorie der Kernmassen. In: *Z. Physik* 96 (1935), S. 431–458 96
- [Vosko u. a. 1980] VOSKO, S. J. ; WILK, L. ; NUSAIR, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. In: *Can. J. Phys.* 58 (1980), S. 1200–1211 96
- [Wada u. a. 1981] WADA, N. ; SOLIN, S. A. ; WONG, J. ; PROCHAZKA, S.: Raman and IR Absorption Spectroscopic Studies on α, β , and Amorphous Si_3N_4 . In: *J. Non-Cryst. Sol.* 43 (1981), S. 7–15 116, 126, 127, 135, 151, 165
- [Wagner 1991] WAGNER, O.: *Molekulare Precursoren für Bor-Siliciumnitrid-Mischkeramiken*. Diplomarbeit, Univ. Bonn. 1991 25
- [Wales und Scheraga 1999] WALES, David J. ; SCHERAGA, Harold A.: Global Optimization of Clusters, Crystals and Biomolecules. In: *Science* 285 (1999), S. 1368–1372 73
- [Warren 1990] WARREN, B. E.: *X-Ray Diffraction*. Dover Publ., 1990. – Reprint des englischen Originals von 1969 65
- [Wefing 1999a] WEFING, Stephan: Modeling of Continuous Random Networks: A Case Study for Vitreous GeO_2 I. Model Generation. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 244 (1999), S. 89–111 29, 137, 138
- [Wefing 1999b] WEFING, Stephan: Modeling of Continuous Random Networks: A Case Study for Vitreous GeO_2 II. Topological Analysis and Refinement. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 244 (1999), S. 112–127 29, 137, 138
- [Wentorf Jr. 1957] WENTORF JR., R. H.: Cubic Form of Boron Nitride. In: *J. Chem. Phys.* 26 (1957), S. 956 147, 213
- [Wendel und Goddard III 1992] WENDEL, John A. ; GODDARD III, William A.: The Hessian biased force field for silicon nitride ceramics: Predictions of thermodynamic and mechanical properties for α - and β - Si_3N_4 . In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 5048–5062 169
- [Werninghaus u. a. 1997] WERNINGHAUS, T. ; HAHN, J. ; RICHTER, F. ; ZAHN, D. R. T.: Raman spectroscopy investigation of size effects in cubic boron nitride. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), S. 958–960 134, 164
- [Wesemann und Englert 1996] WESEMANN, Lars ; ENGLERT, Ulli: Das erste *closo*-Monosilaboran. In: *Angew. Chem.* 108 (1996), S. 586–587 45
- [Wesemann u. a. 1997] WESEMANN, Lars ; RAMJOIE, Yves ; GANTER, Beate ; WRACKMEYER, Bernd: Der erste Übergangsmetallkomplex eines Silaborans. In: *Angew. Chem.* 109 (1997), S. 902–903 45
- [Wickham-Jones u. a. 1989] WICKHAM-JONES, C. T. ; MORAN, Sean ; ELLISON, G. B.: Photoelectron spectroscopy of BH_3^- . In: *J. Phys. Chem.* 90 (1989), S. 795–806 160
- [Wideman u. a. 1998] WIDEMAN, Thomas ; FAZEN, Paul J. ; SU, Kai ; REMSEN, Edward E. ; LEGER, J. M.: Second-Generation Polymeric Precursors for BN and SiNCB Ceramic Materials. In: *Appl. Organometal. Chem* 12 (1998), S. 681–693 24
- [Winter u. a. 1973] WINTER, G. ; VERBEEK, W. ; M. MANSMANN, (Bayer A.: *Patent US 3892583*. 1973 24
- [Witanowski u. a. 1993] WITANOWSKI, M. ; STEFANIAK, L. ; WEBB, G.A.: Nitrogen NMR Spectroscopy. In: *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 25 (1993), S. 1–480 180

- [Wittkowski u. a. 1999] WITTKOWSKI, T. ; JORZICK, J. ; JUNG, K. ; HILLEBRANDS, B.: Elastic properties of thin h-BN films investigated by Brillouin light scattering. In: *Thin Solid Films* 353 (1999), S. 137–143 114
- [Wolff u. a. 1997] WOLFF, Renate ; JANCKE, Harald ; RADEGLIA, Reiner: On reasons of ^{29}Si NMR chemical shift/structure relations for silicon oxides, nitrides, and carbides: An individual-gauge-for-localized-orbitals study. In: *Solid State NMR* 9 (1997), S. 177–189 199
- [Woodley u. a. 1999] WOODLEY, S. M. ; BATTLE, P. D. ; GALE, J. D. ; CATLOW, C. R. A.: The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), S. 2535–2542 44
- [Wrackmeyer 1986] WRACKMEYER, B.: Natural-Abundance ^{15}N NMR of Amine-Borane Adducts and Correlation of $^1J(^{15}\text{N}^{11}\text{B})$ with $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B})$ in Phosphine-Borane Adducts. In: *J. Magn. Res.* 66 (1986), S. 172–175 180, 181
- [Wrackmeyer u. a. 1995] WRACKMEYER, Bernd ; SCHWARZE, Bernd ; DURRAN, D. M. ; WEBB, Graham A.: Multinuclear Magnetic Resonance Study of N, N', N''-Tris(trimethylsilyl)borazine. In: *Magn. Reson. Chem.* 33 (1995), S. 557 180
- [Wright u. a. 2000] WRIGHT, Nicholas J. ; GERBER, R. B. ; TOZER, David J.: Direct calculation of anharmonic vibrational states of polyatomic molecules using density functional theory: spectroscopic tests of recently developed functionals. In: *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000), S. 206–212 96, 120
- [Xue und Kanzaki 2000] XUE, Xianyu ; KANZAKI, Masami: An *ab initio* calculation of ^{17}O and ^{29}Si NMR parameters for SiO_2 polymorphs. In: *Solid State NMR* 16 (2000), S. 245–259 178, 203
- [Yajima u. a. 1975] YAJIMA, S. ; HAYASHI, J. ; OMORI, M.: Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength. In: *Chem. Lett.* (1975), S. 931–934 24
- [Yang u. a. 1995] YANG, P. ; FUN, H-K. ; RAHMAN, I. A. ; SALEH, M. I.: Two phase refinements of the structures of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ made from rice husk by Rietveld analysis. In: *Cer. Int.* 21 (1995), S. 137–142 114, 115, 126, 127, 135, 165, 213, 214
- [Yoshimine 1969] YOSHIMINE, M.: IBM Research Report / IBM. San Jose, 1969 (RJ 555). – Forschungsbericht 94
- [Zerr u. a. 1999] ZERR, Andreas ; MIEHE, Gerhard ; SERGHIOU, George ; SCHWARZ, Marcus ; KROKE, Edwin ; RIEDEL, Ralf ; FUESS, Hartmut ; KROLL, Peter ; BOEHLER, Reinhard: Synthesis of Cubic Silicon Nitride. In: *Nature* 400 (1999), S. 340–342 115, 116, 135, 152, 165, 214

Index

- β 2-Si₃B₃N₇, 125
- Abbruchartefakte, 70
- Abschirmung, 103
- Abschirmungstensor, 103
- Amorph, 32
- amorph, 21
- Anisotropie, 103
- Anpassung, 42
 - Ambiguität der Dreikörperterme, 127, 146
- Atom-Kollaps, 37
- Atomformfaktor, 65, 68
- Atomkollaps, 127
- Atomorbital, AO, 85
- Augmented Hessian, 79
- Austauschennergiedichte, 96
- Austauschoperator, 87
- Austauschterm, 86
- B–Si-Bindungen, 45
- B3-LYP, 96, 123, 146
- Basisfunktionen, 87, 93
- Basissatzentwicklung, 91
- Beugungsmethoden, 64
 - Elektronenbeugung, 67
 - Intensität, 67, 69
 - Neutronenbeugung, 66
 - Röntgenbeugung, 66
 - Theoretische Behandlung, 65
- BFGS, 76, 79
- Bindungsgraf, 33
- binning, 65
- Birch-Murnaghan Zustandsgleichung, 53
- BKS-Potenzial, 37
- Boltzmann-Statistik, 194
- Born Shellmodell, 142
- Born-Oppenheimer-Näherung, 31, 84
- Bornitrid, 179
 - hexagonales
 - Borverschiebung, 186
 - N-Verschiebung, 186
 - kubisches, 196
 - Modelle
 - HEX-I, 186
 - Modifikationen, 113, 178
 - Phononenzustandsdichte, 125
 - Strukturdaten, 213
 - Strukturen, 113
 - Wurtzitform, 178
- Borosilazane, 125
 - Dichtemessungen, 24
 - Polymerroute, 24
 - Syntheseparadigma, 23
- Borosilazanes (engl.), 19
- Bravais Gitter, 233, 235
- Brillouin-Theorem, 93
- Brillouin-Zone, 55, 235
 - Monkhorst-Pack Integration, 59
 - Symmetriepunkte, 233
 - Zonenzentrum, 59
- Bulk, 30
- Bulk Modul, 52
- Car-Parrinello, 20, 22, 94, 125
- Cauchy-Beziehungen, 50
- chemische Verschiebung, 103
- Clustermodell, 29, 179
- cohesive energy, 46
- configuration interaction, CI, 98
- Conjugate Gradients, CG, 77
- Continuous Random Network (CRN), 20, 22
- Coulombeichung, 109
- Coulomboperator, 87
- CPMD, 20, 22, 94, 125
- cutp, 36
- DADB, 25
- Dalgarnosches Austauschtheorem, 108
- dangling bonds, 23, 181
- Davidon-Fletcher-Powell Aktualisierung, 79
- Debye-Formel, 65, 69
- Dehnung, 48, 49
- DFP, 76, 79
- DFT, 94
- diamagnetisch, 106, 108
- Dichte
 - reduzierte, 96
- Dichtefunktion, 65, 66
- Dichtefunktionale
 - B3-LYP, 96, 123, 146
 - LYP, 96
 - S-VWN, 96, 181

- Dichtefunktionaltheorie, 94
 - Austauschkorrelationsfunktional, 99
 - generalised gradient approx., GGA, 96, 125
 - Gradientenkorrektur, 96, 125
 - Hybridfunktional, 96
- Dielektrizitätskonstante, ϵ , 40
- Differenzierbarkeit, 36
- Dirac-Schreibweise, 93
- Dispersion, 56
- Dispersionsrelation, 56
- Divergenz, 109
- Doppelparameterisierung, 204
- Dreikörperterme
 - Ambiguität, 127, 146
- Druck, 47, 64
- dynamische Matrix, 59, 61, 62, 82
- Dämpfungsfunktion, 36
- effektive Ladungen, 59, 146
- Eichvarianz, 109
- Einelektronenoperator, 86
- Einteilchendichtematrix, 99
- elastische Konstanten, 50
- Elastizitätstensor, 50
- electron units, 67
- Elektrodynamik, 109
- Elektronenbeugung, 67
- Elektroneneinheiten, 67
- Energie
 - Austausch-, 94
 - Coulomb-, 94
 - freie, 46, 48, 60, 63, 82
 - Gitterenergie, 46
 - innere, 45
 - kinetische, 94
 - Korrelations-, 89, 94
 - potenzielle, 94
- Energieerwartungswert, 85
- Energiehyperfläche, 32, 83, 84
- Ensemble
 - isobar-isothermes, 63
 - isotherm-isobares, NpT , 64
 - kanonisches, 63, 64
 - mikrokanonisches, 63
- Enthalpie, 45
- Entropie S , 46, 64
 - direkte Verfahren, 64
- Ergodizität, 63
- Ewald-Summation, 30, 35, 39
- fast multipole methods, FMM, 31, 39
 - octal tree, 39
- Fehlerfunktion
 - komplementäre, 40
- Finite Störungstheorie, 104, 107
- first sharp diffraction peak, FSDP, 30
- Fockoperator, 87, 89
- Formalladungen, 138
- Formfaktor, 68
- Fourierkoeffizienten, 54
- Free Energy Minimisation, 46, 48, 60, 63, 82
 - ZSISA-Näherung, 62
- free induction decay, FID, 101
- freie Energie, 46, 48, 60, 63, 82
 - Gibbs, 46
 - Helmholtz, 47
- FT-NMR, 103
- Gap-Energie, 190
- gauge independent atomic orbitals, GIAO, 109
- Geometrieoptimierung, 74
 - BFGS, 76
 - conjugate gradients, 77
 - DFP, 76, 79
 - konjugierte Gradienten, conjugate gradients, 76
 - Newton-Raphson Verfahren, 76, 124
 - rational function optimisation, 76
 - steepest descent, 77
- Gibbs Energie, G , 46
- Gitterenergie, 46
- globales Minimum, 32
- Gradient, 109
- Gulp, 36, 43, 130, 237
 - cutp, 36
 - qtaper, 38
- gyromagnetische Konstante, 102
- Hamiltonoperator, 83
- Hartree-Fock, 85
- Hartree-Fock-Gleichungen, 86
- Hartree-Fock-Potenzial, 87
- Hellmann-Feynman-Theorem, 108
- Helmholtz Energie, 47, 64
- Hesse-Matrix, 74–76
 - Aktualisierung, 76
 - augmentierte, 79
- HEX-I, 186
- Hilfsbasis, 98
- HOMO-LUMO-Gap, 190
- homogenes Elektronengas, 95
- Hookesches Gesetz, 50, 55
- Hybridfunktionale, 96
- Hyperfläche, 32, 73, 84
- Impulsraum, 60, 233

- Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, 113
- inelastische Neutronenstreuung, 60
- innere Energie, 45
- Intensität, 67, 69
- intermediate normalisation, 90
- Jellium, 95, 96
- kanonisch, 63
- Keramik, 23
 - Bornitrid, 179
 - Borosilazane, 24
 - Oxidkeramik, 23
 - Siliciumbor(carbo)nitride, 24
 - Siliciumbornitride, 24
- Kernspin, 102
- Kleinwinkelstreuung, 69
- Kohäsionsenergie, 46, 138
- komplementäre Fehlerfunktion, erfc, 40
- Kompressibilität, 52
- Kompressionsmodul, 52
- Konfigurations-Unordnung, 61
- Konfigurationsintegral, 64
- Konfigurationsraum, 23
- konjugierte Richtungen, 78
- Konstanten
 - elastische, 50
- Koordinaten, 75
- Koordinationszahlen, 65
- Korrelationsenergie, 89
- Kraftfeld, 33
- Kristall, 32
- KUB-I, 191, 222
- KUB-II, 192, 224
- Ladungen
 - effektive, 59, 146
- lattice energy, 46
- LCAO, 85
- least squares, 42
- level shift parameter, 79
- line minimum, 77
- linear combination of atomic orbitals, LCAO, 85
- LO/TO-Splitting, 59
- lokales Minimum, 32
- London-Orbitale, 109
- long range Taper, 36
- longitudinal, 57
- LYP, 96
- MADB, 25
- magic angle spinning, 101
- many body potentials, 33
- Matrix
 - dynamische, 61, 62, 82
- MD, 48, 62, 73
- Mehrelektronenfunktionen, 85
- Mehrkörperpotenziale, 33
- metastabil, 23
- Methode der kleinsten Quadrate, 42
- mikrokanonisch, 63
- Minimierung, 73
 - lokale, 73
- Minimum
 - globales, 32
 - lokales, 32
- mittlere Teilchendichte, 65
- Modelle
 - Cluster-, 29
 - periodisches, 30
- molecular dynamics, MD, 20
- Molekel, 85
- Molekulardynamik, 48, 62, 73
 - Car-Parrinello, 20, 22, 125
 - Ensembles, 63
 - klassische (MD), 62
 - Velocity-Verlet-Algorithmus, 63
- Molekülorbitale, 85
- Monkhorst-Pack Integration, 59
- Monte-Carlo Verfahren, MC, 62, 63
- Murnaghan-Zustandsgleichung, 53
- Nahordnung, 29
- Neutronenbeugung, 64, 66, 70
- Newton-Raphson Verfahren, 76
- NMR, 19, 101
 - Abschirmung, 103
 - Abschirmungstensor, 103
 - Anisotropie, 103
 - chemische Verschiebung, 103
 - diamagnetisch, 106, 108
 - Doppelparameterisierung, 204
 - Drittnachbareffekte, 189
 - Eichvarianz, 109
 - entschirmt, 101
 - Finite Störungstheorie, FPT, 104, 107
 - gyromagnetische Konstante, 102
 - hexagonales BN
 - Borverschiebung, 186
 - hexagonales BN
 - Korrelationen, 187
 - Modell HEX-I, 186
 - N-Verschiebung, 186
 - kubisches BN
 - Borverschiebung, 192, 198
 - Korrelationen, 195, 196
 - Modell KUB-I, 191

- Modell KUB-II, 192
- magic angle spinning, MAS, 101
- Modellierung eines Signals, 194
- Nomenklatur, 103
- off-equilibrium situations, 204
- paramagnetisch, 106, 108
- Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie, RSPT, 104
- Referenz, 103
- second nearest neighbour effect, 198
- SOS-Theorie, 107, 190
- Standard, 103, 180
- tieffeldverschoben, 101
- Ursprungsabhängigkeit, 109
- Zweitnachbareffekte, 188
- nuclear magnetic resonance, NMR, 19
- Nullpunktschwingungsenergie, ZPVE, 46, 139
- Observable, 22, 35
- off-equilibrium situations, 204
- Optimierung, 73
 - globale, 73
 - line minimum, 77
 - lokale, 73
- Orbitalenergie, 86
- Paarverteilungsfunktion, 64
- paramagnetisch, 106, 108
- Parameter, 34
- Parameterisierung, 42
- particle mesh method, 39
- periodisches Modell, 30
- Permeabilität, 107
- permittivity, 107
- Phononen, 31, 54, 127
 - Polarisation, 57
- Phononendispersion, 56, 82, 127
- Phononenzustandsdichte, P-DOS, 59, 125
- Poisson-Verhältnis, 54
- Polarisation, 57
- Polyborosilazan, 24
- Polymerroute, 24
- positiv definit, 76
- Potenzial, 29, 32
 - Anpassung, 42
 - BKS, 37
 - BNSi-
 - Gulp-Format, 237
 - Mehrkörperpotenziale, 33
 - Mehrkörpertyp, 33
 - MM Typ, 33
 - Parameterisierung, 42
 - QTaper, 38
 - Relax-Fitting, 44
 - Stillinger-Weber, 37
- Potenzialextraktion, 42
- Potenzialhyperfläche, 32, 84
- Precursor, 24
 - DADB, 25
 - MADB, 25
 - TADB, 116
 - TSDE, 116
- Propagation, 57
- Pseudoatom, 46
- QSPR, 21, 178
- QTaper, 38, 127
- Quasiharmonizität, 61
- radial distribution function, RDF, 65
- radiale Verteilungsfunktion, 65
- rational function optimisation, RFO, 78
- Raumorbitale, 87
- Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, 91
- Rayleigh-Schrödinger-Doppelstörungstheorie, 104
- reduzierte Radialverteilungsfunktion, $G(r)$, 69
- reduzierte Streuintensität, $F(k)$, 69
- reduzierter Wellenvektor, 59
- Referenzwellenfunktion, 89
- Relax-Fitting, 44
- Relaxation, 74
- reziproker Gittervektor, 55
- reziproker Raum, 54
- reziprokes Gitter, 54
- RI, resolution of the identity, 98
- RI-MP2, 99
- Roothaan-Hall-Gleichungen, 87
- Rotation, 109
- Röntgenbeugung, 66
- SCF, 85, 97
- Schnelle Multipolentwicklungen, 39
- Selbstrepulsion, 98
- SFB, 19, 22, 154, 167, 172
- shared electron number, SEN, 119
- Siliciumbornitride
 - Dichtemessung, 24
- Siliciumnitrid
 - Modifikationen, 113, 116
 - Strukturdaten, 213
 - Strukturen, 114
- Silicon boron nitrides, 19
- Singularitäten, 36
- Skalieren
 - uniformes, 121
- Slaterdeterminante, 85

- Sonderforschungsbereich 408, 19, 22, 154, 167
- Spannung, 48
- Spinorbitale, 87
- statischer Strukturfaktor, 70
- Steepest Descent, SD, 77
- Stillinger-Weber-Potenzial, 37
- strain tensor, 49, 81
- strain vector, 80
- Streufaktor, 68
- Streulänge, 65, 70, 173
- Streuung, 64
 - elastische, 66
 - inelastische, 66
- Streuvektor, 68
- structure-property relationships, 19
- Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, 21
- Strukturaufklärung, 21
- Strukturfaktor
 - statischer, 70
- Störparameter λ , 89
- Störungstheorie
 - doppelte, 104
 - intermediate normalisation, 90
 - Rayleigh-Schrödinger, 104
 - Referenzwellenfunktion, 89
 - Störparameter λ , 89
 - Sum-Over-States-Ausdruck, 92
- sum of squares, 42
- Sum-Over-States, SOS, 92, 107
- Summe der Fehlerquadrate, 42
- Supercell-Approach, 82
- Sylanole, 178

- TADB, 24, 116, 117
- Tensor
 - zweiter Stufe, 49
- Trainingsset, 35, 42
- Trajektorie, 62
- Translationssymmetrie, 21
- Transmissionselektronenmikroskopie, TEM, 64, 172
- transversal, 57
- truncated Coulombwechselwirkung, 145
- TSDE, 24, 116, 120

- Ursprungsabhängigkeit, 109

- Validierung, 116
- Vektorpotenzial, 109
- Velocity-Verlet-Algorithmus, 63
- Verzerrungstensor, 49, 50, 81
- Verzerrungsvektor, 80
- Vierringe, 171
- Voigt Nomenklatur, 50, 81
- Volumenarbeit, 45
- VWN, 96

- Wellenvektor, 55
 - reduzierter, 233
- Wigner-Seitz Zelle, 55, 233
- Wigner-Theorem, 92

- Youngscher Modul, 51, 53

- Zonenzentrum, 59
- ZSISA, 62
- Zustandsfunktion, 45
- Zustandssumme, 48, 61
- Zweielektronenoperator, 86

Danksagung

SELBSTVERSTÄNDLICH habe ich diese Arbeit eigenständig verfasst, wie vorne vermerkt, Smitnichten aber habe ich alle Gedanken dazu alleine zustande gebracht. Ich bin vielmehr froh sagen zu können, dass diese Schrift im Geiste von Teamarbeit zustande kam. Meiner fachlich und persönlich herausragenden Doktormutter, PD Dr. Christel Marian, gebührt dabei der größte Teil des Dankes; wesentliche Beiträge entstammen ihrem *Masterbrain*. Bei seinem Wissen und der puren Lust an seiner Weitergabe verneige ich mich vor meinem Lehrer im *Fitting Business*, Dr. Julian Gale vom Imperial College. Die Zeit in London war persönlichkeitsformend. Definitiv mit zum Team gehört auch Dr. Peter Kroll an der RWTH Aachen, der mit seinem wachen, kritischen Geist und seiner Erfahrung die Qualität dieser Arbeiten maßgeblich mit beeinflusst hat. An dieser Stelle ein herzliches Wort des Dankes an ihn und den ehrenwerten Prof. Roald Hoffmann für die unkomplizierte Handhabung der damals noch nicht publizierten Arbeiten. Prof. Christa Oligschleger, der Fachfrau der Molekulardynamik, sei herzlich für ihr stetes Interesse, ihre Hinweise, Warnungen und der Empathie mit Fittenden gedankt! Für schnelle Datenanalysen von Stukturmodellen und insbesondere für die Rückmeldungen bei parameterisierten Artefakten (...) sei Alexander Hannemann vom MPI Stuttgart herzlich gedankt. Die NMR-Seite bekam Verstärkung durch Rat und Tat, meine „Koffeinophilie“ Genugtuung durch Dr. Wilfried Hoffbauer, dem ich besonders für Beides danke. Entscheidende Hinweise bekam ich auch durch den erfahrenen Prof. Priya Vashishta, der mir zwar die ein oder andere schlaflose Nacht bescherte, mich aber so auch vor der einen oder anderen Falle bewahrte.

Bei Robert Grabinski vom Mineralogisch-Petrologischen Institut stehe ich für die kritische Durchsicht des Abschnitts über Paarverteilungen und die Berechnungen der PDFs der Cluster in der Schuld. Für Diskussionen und Anregungen auf Seiten der Materialien, der IR- und NMR-Spektroskopie sei weiter den Herren Dr. Utz Müller und Dr. Gunnar Jeschke herzlicher Dank ausgesprochen, genauso wie Dr. Stephan Wefing, der mir besonders in der Startphase des Projekts Fallstricke aufzeigte und mir mit seinem Programm die $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -„Drosophila“-Cluster generierte.

Vermutlich wäre ich bei einigen molekularen Rechnungen ohne den Fundus an Erfahrung von Herrn Prof. Stefan Grimme so schnell nicht weiter gekommen. Vielen Dank sei gesagt für seine „Niedrigschwelligkeit“ beim Beantworten meiner Fragen.

Frau Prof. Peyerimhoff danke ich für die Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Lengauer für die bereitwillige Zusage und der Unterstützung bei meinem Nebenfach Bioinformatik.

Dr. Frank „Chico“ Rakowitz schätze ich unter anderem wegen der ruhigen und gründlichen Art, mit der er meine ihm vorgelegte Gedanken zerlegt und sie anschließend meist besser und humorvoll wieder zusammensetzt. Herrn Dr. Timo Fleig danke ich für den „Scan“ des Quantenchemiekapitels, aber besonders auch für die anregende und humorvolle Zeit, die er zusammen mit mir in einem Büro verbrachte. Manch eine seiner vielen erkenntnisphilosophischen Weisheiten hat sich natürlich auch in dieser Arbeit niedergeschlagen.

Herzlichen Dank auch an Mirko Waletzke, ohne den ich nicht wüsste, dass manch eine Maschine Integer8 auf Integer4-Plätzen zwischengebuffert...

Eine besondere Freude ist es mir, auch nach der Fertigstellung dieser Arbeit wieder, meinem Freund und persönlichen Systemadministrator cand. chem. Frank „Schaum“ Schneider a.k.a. „Kannst Du mal eben“ den Dank auszusprechen, den er dafür verdient. Ich halte es ohnehin für nicht selbstverständlich, dass die allermeisten (Sonder-)Wünsche an Systemsoftware erfüllt werden, daher freundliche Worte des Dankes auch an Jens Melburger. Silke Reinhardt danke ich für die weibliche Note, die sie ins Zimmer C3-340 mit einbrachte. So ging es zu den guten, alten GMD-Zeiten auch den Pflanzen noch blendend...

Sehr verbunden bin ich Pat und John Barnes, die mich wie einen alten Freund in London aufnahmen — *Your home was my castle. Thanks a million!*

Das Internet ermöglicht manchmal intensive Kontakte mit Menschen, die man nie zuvor sah und vermutlich niemals kennenlernen wird. Nichtsdestotrotz ist es mir ein Bedürfnis, der „community“ in `comp.text.tex` und `sci.physics.cond-matter` (ganz besonders Heiko Oberdiek) herzlich für die von *netiquette* geprägten Antworten und Geduld meinen Respekt und meine Dankbarkeit auszudrücken.

Ich hoffe, dass die Inhalte dieser Arbeit die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft rechtfertigen — herzlichen Dank der DFG. Einigen weiteren Institutionen bin ich für Rechenzeit dankbar: Insbesondere sind dies: das Johann von Neumann Institut für Computing Jülich mit seinen Crays und den kompetenten Mitarbeitern (insbesondere die Herren Doktoren Grotendorst und Attig), das GMD Forschungszentrum Informationstechnik GmbH und das Rechenzentrum der Universität Köln.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich die überaus freundliche und unkomplizierte Bereitstellung der Erlaubnis der Wiedergabe von Zeichnungen durch den Oldenbourg-Verlag.



Publikationen

1. Max Mühlhäuser, Marcus Gastreich, Christel M. Marian, Hardy Jüngermann und Martin Jansen, *Structural Properties of [(Trichlorosilyl)amino]dichloroborane*, *J. Phys. Chem.* **100** 1996 16551-16554.
2. Marcus Gastreich, Christel Marian, Hardy Jüngermann und Martin Jansen, *Molecular Precursors to Ceramics II: [(Trichlorosilyl)dichloroboryl]ethane: Synthesis and Characterization by Means of Experiment and Theory*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 75-81.
3. Christel Marian und Marcus Gastreich, *A Systematic Theoretical Study of Molecular Si/N, B/N, and Si/B/N/(H) Compounds and Parameterisation of a Force-Field for Molecules and Solids* *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **506** 2000 107-129.
4. Marcus Gastreich, Christel Marian und Julian Gale, *Empirical Potential for Si-B-N Ceramics*, in: *Physics of Glasses — Structure and Dynamics*, Philippe Jund, Rémi Jullien (Hrsg.), Amer. Inst. Phys. 1999 237-242.
5. Marcus Gastreich und Christel Marian, *Ab initio prediction of ^{15}N -NMR chemical shift in α -boron nitride based on an analysis of connectivities*, *J. Comp. Chem.*, **19** 1998 716-725
6. Christel Marian, Marcus Gastreich und Julian D. Gale, *Empirical two-body potential for solid silicon nitride, boron nitride, and borosilazane modifications*, *Phys. Rev. B.*, **62**:5 2000 3117-3124.
7. Christel Marian und Marcus Gastreich, *Quantitative Structure-Property Relationships in Boron Nitrides: The ^{15}N - and ^{11}B Chemical Shifts Solid State NMR*, **19** 2001 29-44.
8. Silke Reinhardt, Marcus Gastreich und Christel M. Marian *Reactions in the initial stage of the CVD of BN - a quantum chemical investigation* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** 2000 955-963.
9. Silke Reinhardt, Marcus Gastreich und Christel M. Marian *Simulation of the Solid State Vibrational Spectra of Aminodichloroborane and Ammonia Boron Trichloride* *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **626** 2000 1871-1880.
10. Marcus Gastreich, Christel Marian und Julian D. Gale, *Empirical Potentials for Boron Nitrides, Silicon Nitrides and Borosilazane Ceramics: Derivation of Parameters and Probing of Capabilities*, in Vorbereitung