

Eine Variante der NaCl-Struktur, die nach Rechnungen bei tiefen Temperaturen oder in Gegenwart eingelagerter Teilchen stabil sein sollte.

# Auf dem Weg zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie: Vorhersage existenzfähiger Strukturkandidaten mit Verfahren zur globalen Strukturoptimierung

J. Christian Schön und Martin Jansen\*

Wir stellen hier eine Methode vor, mit der im Prinzip die Existenz und Struktur von (meta)stabilen Festkörperverbindungen vorhergesagt werden kann. Sie beruht auf der Erkundung der Energiefunktion des betrachteten chemischen Systems mit Verfahren, die zunächst eine globale und schließlich eine lokale Optimierung ermöglichen. Das hierfür entwickelte Programmsystem ist modular aufgebaut. Die Hauptelemente sind eine Reihe von Routinen für globale und lokale Minimierungen sowie Algorithmen zur Untersuchung der Phasenraumstruktur in der Nähe lokaler Minima

ma der potentiellen Energie und zur Analyse und Charakterisierung der Strukturkandidaten. Derzeit behandeln wir damit ionische Verbindungen, wobei die Energiefunktion zunächst mit Hilfe empirischer Potentiale berechnet wird und danach die Ergebnisse mit einem Hartree-Fock-Algorithmus verfeinert werden. Die globale Optimierung erfolgt mit einem stochastischen „Simulated-Annealing“-Algorithmus, die lokale Minimierung verwendet einen stochastischen „Quench“ oder ein Gradientenverfahren. Die Umgebungen der lokalen Minima werden mit dem

„Threshold“-Algorithmus untersucht. Wir zeigen Ergebnisse dieses Ansatzes an binären Mischphasen der Edelgase sowie an binären und ternären ionischen Systemen. Diese schließen einige bislang noch nicht synthetisierte Substanzen ein, die jedoch kinetisch stabil sein sollten, z.B. weitere Alkalimetallnitride neben  $\text{Li}_3\text{N}$  sowie  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$  und  $\text{SrTi}_2\text{O}_5$ .

**Stichworte:** Computerchemie · Festkörperstrukturen · Strukturvorhersage · Syntheseplanung

## 1. Einleitung und Grundgedanken

Ein Prüfstein für den Entwicklungsstand einer naturwissenschaftlichen Disziplin ist das Ausmaß, in dem experimentelle Resultate richtig prognostiziert werden können. Bezogen auf das Hauptanliegen der Chemie – die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen – wäre dies, inwieweit die Existenzfähigkeit noch unbekannter Verbindungen unter vorgegebenen thermodynamischen Randbedingungen vorhergesagt und gangbare Reaktionswege für ihre Synthese entwickelt werden können.

Schon hinsichtlich des ersten Komplexes dieser beiden Teilschritte einer Syntheseplanung (Vorhersage existenzfähiger Verbindungen) gibt es drastische Unterschiede zwischen den verschiedenen Zweigen der präparativen Chemie. In der Molekulchemie des Kohlenstoffs und teilweise auch anderer Nichtmetalle hat man eine beeindruckende Sicherheit in der Vorhersage der Existenzfähigkeit und Struktur noch unbekannter Verbindungen erreicht. Darüber hinaus ist ein umfangreiches Repertoire an Techniken für die systematische Planung spezifischer Synthesewege entwickelt worden. Als ein Beispiel unter vielen sei die Retrosynthese<sup>[1]</sup> erwähnt, die in den Arbeiten von

Corey<sup>[2, 3]</sup> entwickelt und systematisiert wurde; ein anderer bemerkenswerter Ansatz ist die computergerechte Klassifizierung von Molekülreaktionen durch Ugi et al.<sup>[4]</sup>

In der präparativen Festkörperchemie ist es hingegen weder möglich vorherzusagen, ob eine hypothetische Verbindung existieren kann, noch welche Struktur(en) sie aufweisen würde. In der Regel ist hier die präparative Arbeit experimentell in der klassischen Bedeutung des Wortes. Die Erfolgsaussichten bei der Suche nach einer bestimmten Verbindung können zwar durch kluge Auswahl der Edukte sowie geeignete Temperatur- und Druckeinstellungen während der Synthese verbessert werden, aber eine Kontrolle über die ablaufenden Reaktionen, die für ein A-priori-Design eines spezifischen Syntheseweges ausreichte, ist zur Zeit noch nicht möglich. Diese unübersehbar großen Unterschiede, die sowohl in der Denkweise als auch in der experimentellen Methodik ihren Niederschlag finden, haben z.B. Harald Schäfer<sup>[5]</sup> – und in der Folgezeit auch andere<sup>[6]</sup> – zu der Bemerkung veranlaßt, daß eine Untergliederung der präparativen Chemie in „Festkörperchemie“ und „Molekulchemie“ angemessener sei als die historisch bedingte in Organische und Anorganische Chemie.

In Tabelle 1 haben wir versucht, den komplementären, ja geradezu antagonistischen Charakter dieser beiden Teilbereiche durch Gegenüberstellung jeweils eigentümlicher Gesetzmäßigkeiten herauszuarbeiten. Homogene Gleichgewichte zwischen

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. J. C. Schön  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735660  
E-mail: unc419@ibm.rhrz.uni-bonn.de

Tabelle 1. Vergleich einiger wesentlicher Merkmale von Reaktionen in der Molekül- und Festkörperchemie.

Molekülchemie	Festkörperchemie
homogenes Gleichgewicht	heterogenes Gleichgewicht
Alle Reaktionspartner sind im Gleichgewicht in endlichen Konzentrationen vorhanden.	Die Reaktion kann so lange ablaufen, bis eine der festen Phasen verschwunden ist oder sogar nur noch eine übrigbleibt.
niedrige Reaktionstemperaturen	hohe Reaktionstemperaturen
Reaktion kinetisch kontrolliert	Reaktion thermodynamisch kontrolliert
Erhaltung des Molekülgerüsts, Reaktion an funktionellen Gruppen	Zerstörung der Strukturen der Ausgangsmaterialien
Transportwege: etwa 5–10 Å	Transportwege: etwa $10^4$ – $10^6$ Å
Diffusionskoeffizienten: etwa $10^{-5}$ cm $^2$ s $^{-1}$	Diffusionskoeffizienten: etwa $10^{-10}$ – $10^{-14}$ cm $^2$ s $^{-1}$

molekulardispers in Lösung verteilten molekularen Edukten und Produkten stehen den Phasengleichgewichten zwischen makroskopisch verteilten Reaktionspartnern bei Festkörperreaktionen gegenüber. Hieraus folgt die bekannte Tatsache, daß im ersten Fall (homogenes Gleichgewicht) alle beteiligten Substanzen in endlicher Konzentration vorhanden sind, während die heterogenen Reaktionen bis zum vollständigen Verschwinden einer oder mehrerer kondensierter Phasen fortschreiten können. Entsprechend der Phasenregel von Gibbs<sup>[7]</sup> kann somit bei Festkörperreaktionen eine einzige feste Produktphase übrig bleiben.

Bereits aus dieser unterschiedlichen Natur der Gleichgewichte ergeben sich weitreichende Konsequenzen: Da Reaktionen in Lösung in der Regel bei niedriger thermischer Aktivierung ablaufen und nur eine oder höchstens einige wenige Bindungen unter Erhaltung des Molekülgerüsts gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden, sind sie meist kinetisch kontrolliert. Im Gegensatz hierzu sind Festkörperreaktionen wegen der ziemlich drastischen Temperatur- oder Druckbedingungen normalerweise thermodynamisch kontrolliert und haben eine vollständige Reorganisation der Strukturen der Ausgangsverbindungen zur Folge. Schließlich spiegeln die jeweils erforderlichen Synthese-

methoden stark den fundamentalen Unterschied in den Transportbedingungen bei Festkörper- und Molekülchemie wider (vgl. Tabelle 1).

Aus diesem sicherlich etwas holzschnittartigen, phänomenologischen Vergleich läßt sich verstehen, daß die Molekülchemie in der Regiospezifität und der kinetischen Kontrolle über ein wirkungsvolles Instrumentarium zur Planung von Molekülsynthesen verfügt, während vergleichbare Werkzeuge für Festkörperreaktionen nicht zur Verfügung stehen. Allerdings wird nicht erkennbar, warum und wie der Molekülchemiker vorhersagen kann, ob ein Zielmolekül und darüber hinaus die Zwischenprodukte existenzfähig oder der Synthese zugänglich sind.

Die Grundlage für das tiefgehende Verständnis der Details der Molekülchemie ist neben der relativ kleineren Zahl der beteiligten Atome die hierarchische Struktur der beteiligten Einflußgrößen. Die lokale Umgebung eines Atoms innerhalb eines vorgeschlagenen Moleküls wird von den Bindungen zu benachbarten Atomen und nur nachrangig von Packungseffekten dominiert. Da die Geometrie und Stabilität erlaubter Konfigurationen aus der Erfahrung wohlbekannt sind, kann jedes als stabil angenommene Molekül unter Verwendung solcher lokalen Umgebungen aus stabilen Strukturinkrementen leicht konstruiert werden. Auf der nächsten Ebene kann man die sekundäre (topologische) Struktur untersuchen, die Ringe, Ketten oder Cluster aufweisen kann und ebenfalls gewissen, meist noch überschaubaren Anforderungen an Abstände und Bindungswinkel genügt. Schließlich kann für größere Moleküle oder Ensembles die Anordnung der sekundären Strukturelemente in höhere Tertiär- oder Quartärstrukturen berücksichtigt werden. Dieser hierarchische Ansatz spiegelt die Tatsache wider, daß für kinetisch stabile Moleküle die Energiefunktion durch eine Summe von lokalen Wechselwirkungen (d.h. solchen mit kleiner Reichweite, „kurzreichweitig“) beschrieben werden kann. Diese Beschreibung scheint auch noch bei ziemlich starken Abweichungen von erwarteten durchschnittlichen Bindungslängen- und -winkeln ihre Gültigkeit zu behalten; die Toleranz eines solchen Systems von Bindungen gegenüber Verzerrungen kann

*Martin Jansen, geboren 1944 auf Pellworm, Schleswig-Holstein, studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und promovierte dort 1973 bei R. Hoppe. Nach der Habilitation im Jahre 1978 nahm er 1981 den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Hannover an. 1987 wechselte er an die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. Zu seinen Arbeitsgebieten gehören präparative Festkörperchemie, Kristallchemie, Materialforschung und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Feststoffen. Seine Arbeiten wurden unter anderem mit dem Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis und dem Otto-Bayer-Preis ausgezeichnet.*

*J. Christian Schön wurde 1957 in Bonn geboren und studierte Physik an der Universität Bonn und am Massachusetts Institute of Technology, an dem er 1982 den MS in mathematischer Physik und 1988 den PhD in theoretischer Festkörperphysik erhielt. Danach widmete er sich bis Ende 1991 als Postdoc in der Angewandten Mathematik an der San Diego State University Modellierungen im Bereich der Materialwissenschaften und der Thermodynamik. Nach einem Gastaufenthalt an der Universität Odense (Dänemark) war er Postdoc im Fachbereich Physik an der Universität von Kopenhagen. Seit 1993 ist er am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn mit dem Studium der Energielandschaft von Festkörpern und dabei insbesondere mit Fragen der Strukturmodellierung und -vorhersage befaßt.*



M. Jansen



J. C. Schön

erstaunlich sicher abgeschätzt werden. Die zugehörigen Potentiale<sup>[8, 9]</sup> sind in den letzten zwei Jahrzehnten erfolgreich in Molecular-Modeling-Pakete eingebaut worden, die in einem gewissen Sinne Hilfsmittel sind, das intuitive Verständnis des Molekülchemikers zu „quantifizieren“.

In Gegensatz hierzu scheint es in der Festkörperchemie nahezu unmöglich, auch nur die Existenzfähigkeit einer festen Phase für eine gegebene Zusammensetzung vorherzusagen, ganz zu schweigen von der Prognostizierung *aller* existenzfähigen Festkörper eines bestimmten Systems<sup>[10]</sup>. Weshalb sollte  $\text{Li}_3\text{N}$  existieren, aber nicht  $\text{Na}_3\text{N}$  oder  $\text{Cs}_3\text{N}$ ? Warum findet man  $\text{TiO}_2$  in vielen polymorphen Modifikationen, z.B. Rutil, Anatas oder Brookit, während  $\text{MgF}_2$  nur in einer dieser Strukturen vorliegen soll?

Ohne Zweifel ist es auch in der Festkörperchemie oft möglich abzuschätzen, ob ein Strukturvorschlag für eine bislang unbekannte Verbindung plausibel ist. So gibt es eine Reihe von empirischen Regeln oder Verfahren wie die Radienquotientenregel<sup>[11–13]</sup>, die Valenzelektronenkonzentrations-Regel<sup>[14, 15]</sup>, Paulings kristallchemische Regeln<sup>[13, 16]</sup> oder die Analyse der partiellen Madelung-Energien<sup>[17]</sup>, mit denen die Konsistenz einer Kristallstruktur im Nachhinein geprüft werden kann. Aber allein mit diesen Regeln und gegebenenfalls zusätzlichen Informationen über Ionenladungen und Ionenradien ist es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, dreidimensionale Strukturen einer hypothetischen Verbindung mit gegebener Zusammensetzung *a priori* abzuleiten. Und dabei ist noch nicht einmal die Frage angegangen, welche Struktur der thermodynamisch stabilen Phase zukommt (wenn überhaupt eine solche existiert) und welche der alternativen Strukturen kinetisch stabilen Verbindungen zuzuordnen sind! Ohne ein realistisches Syntheseziel ist natürlich an ein konzeptionelles Entwickeln von Synthesewegen schon gar nicht zu denken.

Daß man nicht einfach mit „gesundem Menschenverstand“ die Existenz einer Festkörperverbindung und deren Struktur vorhersagen kann, erklärt sich aus der Schwierigkeit, eine einfache Energiefunktion niederzuschreiben, die – wie im Fall des organischen Moleküls – von einer begrenzten Zahl lokaler Wechselwirkungen dominiert wird. Natürlich kann man für jede gegebene Struktur nachträglich ein rein kurzreichweitiges Potential formulieren, das z.B. aus elastischen Konstanten und Gitterparametern abgeleitete empirische Parameter enthält. Doch ein auf diese Weise konstruiertes Potential kann allenfalls zur Rechtfertigung, nicht aber zur Vorhersage der beobachteten Koordinationsverhältnisse dienen.

Darüber hinaus ist ein solches sehr spezifisches Potential in aller Regel nicht einmal auf eine andere polymorphe Modifikation derselben Verbindung übertragbar. Damit fehlt ihm die Verallgemeinerbarkeit, die den lokalen Potentialen zur Beschreibung der Wechselwirkungen innerhalb der Strukturinkremente von Molekülen innewohnt. Verallgemeinerbare effektive Energiefunktionen zur Beschreibung von Festkörpern müssen Terme enthalten, die auch die langreichweitigen Wechselwirkungen erfassen. Sonst sind sie zum Vergleich verschiedener hypothetischer Strukturen ein und derselben Verbindung nicht geeignet. Doch mit der Einführung solcher Terme verschwimmen die lokalen Bauelemente, die man als Inkremente benötigte, wollte man in Analogie zum Entwurf eines Moleküls konsistente Festkörperstrukturen aus lokalen Strukturinkrementen konstruieren. Darüber hinaus haben wir es mit makroskopischen dreidi-

mensionalen Festkörpern („extended solids“) zu tun, und die Zahl der Möglichkeiten, einfache Bauelemente wie die Koordinationspolyeder zu periodischen Strukturen zu verknüpfen, ist nahezu grenzenlos. Dabei sind noch amorphe oder quasikristalline Strukturen außer Betracht gelassen. Abgesehen von heuristischen Argumenten wie „Jedes Atom einer gegebenen Sorte sollte die gleiche Umgebung haben“ oder „Hochsymmetrische Strukturen sollten häufiger auftreten“ gibt es keine einfachen Kriterien, um unter Konfigurationen, die bei unterschiedlicher Fernordnung dieselben lokalen Strukturelemente aufweisen, eine Auswahl zu treffen.

Obwohl die Schwierigkeiten bei der Entwicklung von realistischen Synthesezielen in der Festkörperchemie geradezu unüberwindlich scheinen, werden doch auch Lösungsansätze erkennbar. Sicherlich wird es wegen der Komplexität der Aufgabe unmöglich bleiben, neue und interessante Festkörper allein durch Intuition oder auf der Basis einfacher Regeln ohne den Einsatz weiterer Hilfsmittel vorherzusagen, doch alternative, erfolgversprechende Vorgehensweisen scheinen durch die Verfügbarkeit leistungsfähiger Computer möglich. Vom physikalischen Standpunkt aus<sup>[17]</sup> entspricht eine kinetisch stabile Verbindung einem lokalen Minimum der Hyperfläche der potentiellen Energie oder Gibbs-Enthalpie<sup>[18]</sup> des chemischen Systems, wenn dieses Minimum von energetischen und/oder entropischen Barrieren umgeben ist, die hoch genug sind, um einen Zerfall oder eine Umwandlung in eine andere Struktur innerhalb einer (temperaturabhängigen) „Überlebenszeit“  $\tau(T)$ <sup>[18]</sup> zu verhindern. Somit ist es im Prinzip möglich, sämtliche (meta)stabilen Verbindungen eines gegebenen Systems durch die Untersuchung der entsprechenden Energiehyperfläche zu finden. An diesem Punkt treffen sich übrigens Festkörper- und Molekülchemie in dem Sinne wieder, daß der vollständige Satz von möglichen Molekülen und Festkörperverbindungen bereits auf der Energiehyperfläche eines gegebenen chemischen Systems, geradezu im Sinne Platons als eine ideelle Welt, vorgeprägt ist<sup>[19]</sup>. Unser Hauptanliegen bei einer solchen detaillierten Analyse der Energiehyperfläche bleibt zunächst das Erkennen realistischer Syntheseziele. Dennoch soll möglichst früh auch die Nachbarschaftsstruktur der lokalen Minima in die Analyse einzogen werden, da sie es ermöglicht, die kinetische Stabilität eines Strukturkandidaten zu bewerten, und unter Umständen sogar Hinweise auf mögliche Synthesewege liefert.

Da der direkte quantenmechanische Ansatz, d. h. die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein unbekanntes chemisches System der hier zu behandelnden Größe, noch nicht durchführbar ist<sup>[20]</sup>, schlagen wir ein stufenweises Vorgehen vor: Zunächst werden mögliche Strukturkandidaten mit relativ schnellen, aber nicht sehr präzisen Methoden bestimmt und danach auf ihre Eigenschaften, insbesondere ihre thermodynamische und kinetische Stabilität hin untersucht. Die vielversprechendsten können dann mit detaillierteren und genauerer, aber auch zeitaufwendigeren Algorithmen verfeinert werden. Der Versuch, ein solches Vorgehen zu implementieren, führt direkt zu dem modularen Ansatz, der in den beiden nächsten Abschnitten beschrieben wird.

Im vierten Abschnitt werden die Details der derzeitigen Implementierung, wie die bislang verwendeten Algorithmen oder die Art der untersuchten chemischen Systeme, vorgestellt. Danach werden ein Überblick über die bisherigen Resultate und

eine kritische Bewertung der derzeitigen Vorgehensweise gegeben. Mit dem hier vorgestellten Ansatz wird ein grundsätzlich neuer Weg zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie beschritten; ein Überblick über Berührungspunkte zwischen der vorgestellten Methodik und der Anwendung von Energieminimierungen im Gebiet der Strukturaufklärung und der Verfeinerung von Festkörperstrukturen auf lokaler Ebene sowie den Untersuchungen der Energiehyperfläche von Molekülen oder Clustern wird im letzten Abschnitt gegeben.

## 2. Die Grundelemente des modularen Ansatzes

Das oben beschriebene stufenweise Vorgehen schlägt sich in der Struktur des Programmsystems nieder, das die Module Input und Datenbasis, Präselektor, Optimierungsmodul, Eigenschaftsanalysator und Stabilitätsanalysator umfaßt. Jedes Element erfüllt spezifische Aufgaben und greift dazu auf eine Reihe von Algorithmen abgestufter Komplexität zurück, die dem jeweiligen Stadium der Strukturvorhersage angepaßt ist. Im Verlauf der Analyse eines bestimmten chemischen Systems werden die einzelnen Module vielfach aufgerufen, bis eine Auswahl optimaler Strukturkandidaten ermittelt worden ist.

### 2.1. Input und Datenbasis

Das erste Modul besteht aus zwei Teilen. Zunächst gibt es die Datenbasis, die so viel an gesichertem A-priori-Wissen wie möglich über das zu untersuchende stoffliche System enthält. Diese Vorabinformationen schließen allgemeine Eigenschaften wie Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten, effektive Radien der beteiligten Atome oder Ionen und die Zahl der relevanten Valenzelektronen ein. Aber die Datenbasis enthält auch erlaubte Bereiche für die Variation von Parametern in effektiven Potentialen oder Basissätze für ab-initio-Rechnungen, in summa all die Größen, die zur Berechnung der Energiefunktion innerhalb der gewählten Näherung erforderlich sind.

Der zweite Teil des Moduls ist der traditionelle Input, der für jede numerische Berechnung gewählt werden muß. Neben den physikalischen Randbedingungen wie äußere Spannungen (z.B. Druck) oder elektromagnetische Felder ist festzulegen, welches die chemischen Randbedingungen sein sollen. Da nur ein System mit einer begrenzten Zahl von Variablen im Computer repräsentiert werden kann, ist es durchweg erforderlich, periodische Randbedingungen zu verwenden<sup>[21]</sup>. Dazu wird eine Simulationszelle eingeführt, die eine optional fluktuiierende, aber dennoch endliche Zahl von Atomen enthält und periodisch wiederholt wird. Offensichtlich schließt dieser Ansatz Quasikristalle und amorphe Systeme aus, obwohl man erwarten kann, daß bei sehr großen Simulationszellen entsprechende Systeme auftreten könnten<sup>[22]</sup>.

Falls das zu untersuchende System vollkommen unerforscht ist, könnte es am sinnvollsten sein, keine weiteren Einschränkungen festzusetzen und die nun erfolgenden Optimierungen entscheiden zu lassen, für welche Zusammensetzungen, Ionenladungen, kristallographischen Elementarzellen etc. die vielversprechendsten Strukturen resultieren. Ist man dagegen wie häufig von vornherein z.B. an einer bestimmten Zusammensetzung

interessiert, würde man bestimmte Zahlenverhältnisse zwischen den beteiligten Atomen in der Simulationszelle fest vorgeben wollen.

### 2.2. Präselektor

Dieses Modul ist die Kontrolleinheit des Verfahrens. Wie ein Expertensystem analysiert es die Information, die von den anderen vier Modulen zur Verfügung gestellt wird, und entscheidet dann, welcher Schritt als nächster in welcher Form vollzogen werden soll. Die allgemeine Abfolge der globalen und lokalen Optimierungen sowie die Analyse der besten lokalen Minima liegen natürlich im großen und ganzen fest. Aber insbesondere die in diesem Modul erfolgenden Wahlen der Anfangskonfigurationen für die nächsten Optimierungsläufe und der Parameter der verschiedenen Algorithmen werden stark durch die Ergebnisse vorheriger Läufe („runs“) bestimmt. Je nach Problemstellung kann man den Präselektor auf einen Programmablauf festlegen oder einen mehr dynamischen Ablauf vorziehen. Im zweiten Fall würde man zudem entscheiden (oder den Präselektor entscheiden lassen), welche Methode zur Energieberechnung verwendet werden soll und wie die Parameter in empirischen Potentialen und ab-initio-Algorithmen variiert werden müssen, um die Robustheit der Strukturkandidaten gegenüber diesen Einflußgrößen zu beurteilen.

### 2.3. Optimierungsmodul

Die Aufgabe dieses Moduls ist offensichtlich. Mit den von Präselektor- und Inputmodul gegebenen Randbedingungen, Anfangskonfigurationen und Optimierungsparametern werden globale und/oder lokale Optimierungen durchgeführt, um lokale Minima der Hyperfläche der potentiellen Energie des Systems zu bestimmen und/oder zu verfeinern. Die tiefliegendsten lokalen Minima werden häufig auch als Suboptima bezeichnet, da für die meisten schwierigen globalen Optimierungen nicht garantiert werden kann, daß das globale Minimum während eines endlichen Optimierungslaufes gefunden wird<sup>[23-25]</sup>.

### 2.4. Eigenschaftsanalysator

Da die Hyperfläche der potentiellen Energie eine sehr große Zahl an lokalen Minima aufweist, ist zu erwarten, daß nahezu jeder Optimierungslauf ein anderes Resultat liefern wird. Es ist daher notwendig, diese Strukturen zu analysieren und in bestimmte Struktukategorien einzurichten. Darüber hinaus möchte man Unterstrukturen identifizieren, die als sinnvolle Anfangskonfigurationen für einen späteren Lauf dienen könnten. Schließlich sind natürlich die Eigenschaften der besten Strukturkandidaten von Interesse<sup>[26]</sup>. Die Bestimmung und Klassifizierung der Eigenschaften von Strukturkandidaten ist die Aufgabe des Eigenschaftsanalysatormoduls. Es muß Algorithmen zur Analyse der Geometrie einer gegebenen Struktur enthalten, und es kann darüber hinaus zusätzliche Algorithmen zur Berechnung weiterer relevanter Eigenschaften wie elastischer Konstanten einschließen.

## 2.5. Stabilitätsanalyse

Dieses Modul hätte man als Teil des vorherigen diskutieren können. Es ist jedoch mit der Analyse der lokalen Umgebung und der kinetischen Stabilität einer Minimumstruktur auf der Energiehyperfläche befaßt und unterscheidet sich deutlich von den typischen Algorithmen zur Berechnung der Eigenschaften einer gegebenen Struktur. Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt wurde, ist die Zahl der lokalen Minima auf der Energiehyperfläche sehr groß. Dies trifft auch dann noch zu, wenn Konfigurationen mit ähnlicher Struktur auf einen typischen Strukturrepräsentanten reduziert worden sind. Bei einer Temperatur von 0 K könnten alle diesen Minima jeweils entsprechenden Strukturen im Prinzip existenzfähig sein. Aber in den meisten chemischen Systemen wird nur eine kleine Zahl von (meta)stabilen periodischen Strukturen tatsächlich auf dem Wege der Synthese zugänglich sein. Ein Kriterium, das vermutlich viele Kandidaten von vornherein eliminieren könnte, ist eine nicht ausreichende kinetische Stabilität der Struktur. Wenn die Energiebarrieren um ein metastabiles Minimum zu niedrig sind, dann wird sogar bei tiefen Temperaturen die erforderliche Aktivierungsenergie für die Transformation in eine andere Struktur verfügbar sein. Die Höhen der Energiebarrieren und das Phasenraumvolumen nahe bei einem lokalen Minimum werden mit den im Stabilitätsanalysemodul implementierten Algorithmen untersucht.

## 3. Allgemeine Aspekte der Suchmethode

Bevor die zum Studium von Beispielsystemen verwendeten speziellen Algorithmen behandelt werden, sei skizziert, wie das geschilderte stufenweise Vorgehen für ein unbekanntes chemisches System, z.B. mit den Elementen A, B und C, aussehen könnte. Nachdem alle relevanten Informationen über die beteiligten Atome A, B und C in die Datenbasis eingegeben worden sind, muß der physikalisch sinnvolle Bereich der Parameter für die empirischen Potentiale, die für das System A/B/C geeignet scheinen, abgeschätzt werden. Dies kann entweder aus allgemeinen theoretischen Überlegungen oder aus empirischen Daten, z.B. wenn Informationen über binäre Verbindungen in den Systemen A/B, B/C und A/C verfügbar sind, geschehen. Eine Variationsbreite der Parameter muß auf jeden Fall in Betracht gezogen werden. Selbst bei Systemen, in denen bereits eine Verbindung bekannt ist und für diese Potentiale erfolgreich parametrisiert wurden, ist es bei weitem nicht klar, ob die vielleicht sehr spezielle Form des Potentials für die Modellierung alternativer Modifikationen geeignet ist.

Nachdem der äußere Druck, die anfängliche Zahl  $N$  der Atome etc. festgelegt sind, wird vom Präselektormodul eine Anfangskonfiguration aus  $N$  Atomen mit einer zufällig gewählten Zusammensetzung  $A_nB_mC_l$  ( $n + m + l = N$ ) erstellt. Den Atomen werden zufällige Positionen innerhalb der Simulationszelle zugewiesen, die durch drei Zellvektoren zufälliger Länge und Orientierung gegeben ist. Nach der Wahl des empirischen Potentials, das die schnellste Energieberechnung ermöglicht, wird eine globale Optimierung mit Modul 3 durchgeführt, wobei das System im Prinzip in allen seinen Eigenschaften wie Zahl, Identität, Zustand<sup>[27]</sup> und Position der Atome sowie Größe und Gestalt der Simulationszelle verändert werden kann. Die Ergebnisse

der globalen Optimierung, möglicherweise einschließlich einiger Zwischenkonfigurationen, sind meist nahe bei, aber nicht identisch mit einem lokalen Minimum. Daher folgt nun eine lokale Optimierung für alle interessanten Minima, und schließlich werden die Ergebnisse von Modul 3 in Modul 4 analysiert und in Strukturtypen klassifiziert. Die Resultate werden gespeichert, und die globale Optimierung wird für andere Ausgangskonfigurationen wiederholt, bis ein statistisch aussagekräftiger Satz optimierter Strukturkandidaten vorliegt. Wenn die Güte der empirischen Potentiale nicht sehr hoch war, muß man zusätzlich die Parameter der Energiefunktion variieren, um die Robustheit der beobachteten Strukturtypen gegenüber diesen Veränderungen zu testen.

Als nächstes analysiert der Präselektor die gefundenen lokalen Minima z.B. hinsichtlich gemeinsamer Zusammensetzungen, Ionenladungen oder Koordinationspolyeder. Mit den Ergebnissen dieser Analyse sowie möglicherweise anderen A-priori-Informationen über z.B. charakteristische Ionenladungen als Grundlage können nun Optimierungen mit gewissen Einschränkungen, etwa festen Zusammensetzungen, festen Ionenladungen und/oder fester Zahl der Atome, durchgeführt werden. Für jeden so begrenzten Konfigurationsraum erfolgen wieder globale Optimierungen, von denen nun die meisten in chemisch und physikalisch sinnvollen Strukturen enden. Falls das System sehr komplex ist, können auch jetzt noch die gefundenen Minimumskonfigurationen eine Mischung von nur lokal (innerhalb der Simulationszelle) optimierten Strukturelementen sein. In diesem Fall ist es eine gute Strategie, aus den gefundenen Bauelementen Strukturkandidaten auf rein geometrischer Basis zu konstruieren, die als Anfangskonfigurationen für einen weiteren Satz von Optimierungsläufen dienen können.

Während einfache empirische Potentiale viele qualitativ sinnvolle Strukturen liefern können, ist eine quantitative Übereinstimmung z.B. der Gitterkonstanten oder der genauen Atompositionen in der Zelle mit denen der wirklichen Struktur nicht zu erwarten. Solche Details erfordern weitere Optimierungen, wobei ein realistischeres Potential verwendet werden muß. Vorgezugsweise würde man hochverfeinerte (halb)empirische Potentiale<sup>[28–32]</sup> oder eine ab-initio-Methode<sup>[33–35]</sup> verwenden. Insbesondere im zweiten Fall sind die Energieberechnungen sehr zeitaufwendig, so daß eine globale Optimierung realistischer Systeme so kaum durchführbar ist. Aber da man in diesem Stadium im betrachteten System bereits viele gute Strukturkandidaten gefunden hat, würde man sich auf im Grunde lokale Minimierungen für jeden Strukturvorschlag beschränken können.

Nach Beendigung der Optimierungsphase werden die Strukturkandidaten mit der niedrigsten Grundzustandsenergie hinsichtlich ihrer Stabilität mit Modul 5 untersucht. Letztlich liefert dieses Vorgehen einen Überblick über eine große Zahl an bevorzugten Zusammensetzungen und möglichen Strukturtypen oder Strukturelementen, die man unter bestimmten Bedingungen in dem System A/B/C erwarten würde. Dazu kommen Abschätzungen ihrer relativen Grundzustandsenergien und der kinetischen Stabilität der vielversprechendsten Minimumsstrukturen. Die letztgenannte Information ermöglicht die vorläufige Identifizierung von thermodynamisch stabilen und metastabilen Strukturen.

## 4. Spezifische Algorithmen

### 4.1. Konstruktion der Potentiale und Wahl der Anfangskonfigurationen

Wir haben den hier beschriebenen modularen Ansatz bereits auf zwei Stoffklassen, Edelgase<sup>[36]</sup> und ihre Mischungen<sup>[37, 38]</sup> sowie binäre<sup>[39–42]</sup> und ternäre Ionenkristalle<sup>[43, 44]</sup>, angewendet. Der Grund für diese Auswahl ist die Möglichkeit, in diesen Systemen zur Berechnung der effektiven Energiefunktion auf relativ einfache Zwei-Körper-Potentiale zurückgreifen zu können, die viele qualitative und auch einige halbquantitative Aspekte der Energiedifferenzfläche der Verbindung erfassen können. Da ein einzelner Lauf zur globalen Optimierung typischerweise Hunderttausende oder mehrere Millionen von Energieberechnungen erfordert und darüber hinaus erst Hunderte solcher Läufe eine ausreichende Statistik über die Verteilung der tiefliegenden Minima ergeben, ist jede Reduzierung in der Zahl der Rechenschritte bei der Energieberechnung von großer Bedeutung.

Für Edelgase verwenden wir Lennard-Jones-Potentiale [Gl. (a)], wobei die Parameter  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$  aus experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Verfügung stehen<sup>[45]</sup>.

$$V_{ij}(r_{ij}) = \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (a)$$

Die Näherungspotentiale [Gl. (b)] für die Beschreibung ionischer Systeme bestehen aus drei Termen: einem Coulomb-Term mit Abschirmung,  $r^{-1} \exp(-\alpha r)$ , einem Abstoßungsterm,  $r^{-n}$ ,

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j \exp(-\alpha r_{ij})}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \epsilon_{ij}^1 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^n - \epsilon_{ij}^2 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \quad (b)$$

in der Regel  $n = 12$ , und einem anziehenden Dispersionsterm,  $r^{-6}$ . Falls der Dämpfungsfaktor im Coulomb-Term nicht auftritt, d. h. für  $\alpha = 0$ , wird die Energiefunktion mit der von de Leeuw vorgeschlagenen Summationsmethode berechnet<sup>[46]</sup>.

Zusätzlich zu diesen Zwei-Körper-Termen enthält die Energiefunktion Ein-Körper-Terme,  $E_0(i)$  (die Ionisierungsenergie oder die Elektronenaffinität) und  $\mu(i)$  (das chemische Potential), welches von Bedeutung ist, wenn die Zahl der Atome während der Optimierung verändert werden darf. Somit nimmt die Energiefunktion (pro Atom) die in Gleichung (c) wiedergegebene Form an.

$$E = \frac{E_{\text{pot}}}{N} = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) + \frac{1}{N} \sum_i E_0(i) + \mu(i) \quad (c)$$

Die Hauptaufgabe von Modul 1 ist es, die freien Parameter des Potentials zu bestimmen. In Abhängigkeit vom Vorwissen über das System sind drei Vorgehensweisen denkbar. Falls die beteiligten Atome bereits intensiv im Rahmen von Molekülstudien mit ab-initio-Methoden untersucht worden sind, ist es manchmal möglich, effektive Zwei- und Drei-Körper-Potentiale aus solchen theoretischen Ergebnissen abzuleiten<sup>[20, 47, 48]</sup>. Die Erfahrung zeigt allerdings, daß dieser Weg bislang einen ganz beträchtlichen Aufwand erfordert<sup>[49]</sup>. Darüber hinaus können die Potentiale nicht immer mit der nötigen (und erhofften) Genauigkeit von der Molekülumgebung auf den Festkörper über-

tragen werden<sup>[49]</sup>. Daher ist man meist gezwungen, die Parameter an experimentelle Daten anzupassen. Hier stehen nun zwei Optionen zur Verfügung: Entweder paßt man die Parameter an Eigenschaften wie Bindungslängen oder elastisches Verhalten bekannter Verbindungen im interessierenden System an, oder man stützt sich auf durchschnittliche Eigenschaften der beteiligten Atome, z.B. Ionenradien und Deformierbarkeiten der Ionen. Die erste Option ist besonders nützlich für die Untersuchung ternärer Systeme, in deren binären Randsystemen bereits Verbindungen bekannt sind. Im Falle der Untersuchung binärer Systeme gibt es jedoch zwei Probleme. Zunächst ist offensichtlich keine Anpassung der Potentialparameter möglich, wenn keine Verbindung im voraus bekannt ist. Falls jedoch eine solche Verbindung existiert, kann man durch die Verwendung experimenteller Daten nur dieser Verbindung die zur Optimierung genutzte Energiefunktion sehr leicht auf eine solche Struktur hin ausrichten und somit alternative Minima der (wahren) Energiedifferenzfläche unterdrücken. Im Gegensatz hierzu lassen sich mit „atomaren“ Eigenschaften, die über viele Verbindungen und lokale atomare Umgebungen gemittelt worden sind, weniger vorurteilsbehaftete Potentiale konstruieren (eine entsprechende Vorgehensweise ist vor kurzem von Bush et al.<sup>[50]</sup> vorgeschlagen worden). Ein Nachteil liegt natürlich in dem Mangel an Spezifität eines so entwickelten Potentials. Wegen dieser Balance zwischen Genauigkeit und Allgemeingültigkeit wird man sich bei der Anpassung von Parametern von spezifischen Umständen der Rechnung leiten lassen. In beiden Fällen, aber besonders bei der Verwendung gemittelter atomarer Parameter, sollte man daher die Optimierungsläufe unter Variation des Potentials um die besten Parameterwerte wiederholen. Gemittelte Ioneneigenschaften, die zur Konstruktion der effektiven Potentiale erforderlich sind, liegen in einer Datenbank vor, während die obige Variation der Parameter im Präselektor erfolgt. Das Anpassen an die Eigenschaften von binären Verbindungen ist bislang nicht automatisiert und erfolgt für jeden Fall individuell. In einer Reihe von Fällen ist es auch hier möglich, auf tabellierte Werte zurückzugreifen<sup>[29]</sup>.

Für die abschließende Verfeinerung von guten Strukturkandidaten verwenden wir das ab-initio-Programm CRYSTAL92<sup>[34]</sup> vom Hartree-Fock-Typ. Auch hier besteht eine gewisse Freiheit in der Wahl der Basissätze und Pseudopotentialparameter, und es ist erforderlich, diese Parameter für jedes chemische System oder sogar für jeden Strukturkandidaten anzupassen.

Der derzeit implementierte Präselektor erzeugt zufällige Anfangskonfigurationen, wobei das Ausmaß an Einschränkungen (z.B. festgelegte Zusammensetzung und/oder Ionenladungen) frei wählbar ist. Normalerweise werden den Atomen zufällig erzeugte Ortskoordinaten zugeordnet, und das Volumen der Zelle zu Beginn des Optimierungslaufs ist etwa zehnmal größer, als man für eine dichte Packung der anfänglich in der Simulationszelle vorhandenen Atome benötigte.

### 4.2. Verfahren zur globalen und lokalen Optimierung

Die Verfügbarkeit eines Verfahrens zur globalen Optimierung ist von zentraler Bedeutung für unseren Ansatz zur Vorhersage existenzfähiger Festkörper. Bislang wurde nur eine Familie von Algorithmen verwendet, die auf dem von Kirkpatrick et al.<sup>[51]</sup>

und Cerny<sup>[52]</sup> eingeführten stochastischen „Simulated-Annealing“-Algorithmus<sup>[53]</sup> basiert. Natürlich lassen sich immer hochgradig verfeinerte Optimierungsalgorithmen konstruieren, wenn bereits detaillierte Kenntnisse über die Energiefunktion eines Systems vorhanden sind. Aber der große Vorteil des von uns verwendeten Algorithmus liegt außer in dem relativ geringen Programmieraufwand in der vom speziellen Optimierungsproblem unabhängigen Anwendbarkeit.

Simulated Annealing beruht auf dem Metropolis(Monte-Carlo)-Algorithmus<sup>[54]</sup>, der eine gewichtete Zufallswanderung im Konfigurationsraum darstellt. Ausgehend von einer aktuellen Konfiguration  $i$  wird eine Nachbarkonfiguration  $i + 1$  zufällig gemäß einem Satz von Regeln (der „Bewegungsklasse“ oder „moveclass“) ausgewählt. Falls ihre Energie  $E_{i+1}$  kleiner oder gleich  $E_i$  ist, wird die Wahl immer akzeptiert, d. h.  $i + 1$  wird die neue aktuelle Konfiguration. Ansonsten wird die Wahl nur mit der Wahrscheinlichkeit  $\exp(-(E_{i+1} - E_i)/C)$  angenommen, wobei  $C$  ein Kontrollparameter der Zufallswanderung ist. Während einer solchen Reihe von MC-Schritten kann also das System über Barrieren auf der Energiehyperfläche „klettern“. Im Grenzfall langer Läufe ( $t \rightarrow \infty$ ) ist für ein ergodisches System die Wahrscheinlichkeit  $p(i)$ , den Zustand ( $=$  die Konfiguration)  $i$  zu besuchen, gerade durch die Boltzmann-Verteilung des Systems bei der Temperatur  $T = C/k_B$ <sup>[55]</sup> gegeben. In Analogie zum Tempern eines Feststoffsystems können wir nun den Kontrollparameter  $C$  in der Erwartung auf Null reduzieren, daß das System mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem tiefliegenden Minimum enden wird. Es läßt sich zeigen, daß während eines solchen Simulated-Annealing-Laufs ein ergodisches System für  $t \rightarrow \infty$  das globale Minimum erreichen wird<sup>[25, 53, 56]</sup>.

Die wichtigsten Parameter dieses Optimierungsverfahrens sind das Temperaturprogramm, d. h. die Vorschrift, gemäß derer  $C$  auf Null reduziert wird, und die Bewegungsklasse, d. h. die Art, wie die nächste Probekonfiguration  $i + 1$  ausgehend von der aktuellen Konfiguration  $i$  erzeugt wird. Während beträchtliche Anstrengungen im Hinblick auf die Entwicklung eines effizienten, allgemeinen Temperaturprogramms unternommen wurden<sup>[56–64]</sup>, ist die Wahl einer guten Bewegungsklasse nach wie vor in hohem Maße vom Einzelproblem abhängig.

Bei der Erkundung der Energielandschaften von Festkörpersystemen wurden die besten Ergebnisse mit einer Bewegungsklasse erzielt, bei der 60–80% der Schritte für Bewegungen einzelner Atome, jeweils ca. 10% für die Änderung der Ionenladung und das Hinzufügen, Entfernen oder Austauschen von Atomen sowie die restlichen Anteile zur Veränderung der Größe und Gestalt der Simulationszelle verwendet werden. Dabei sind stets auch die Größe des Systems, die Ziele der Optimierung und die Wahl des Temperaturprogramms zu berücksichtigen. Oft kann es sogar nützlich sein, die Bewegungsklasse als Funktion der Temperatur zu variieren.

Gute Resultate wurden mit dem Temperaturprogramm  $T_n = T_0/f^n$  ( $n = 0 \dots n_{\max}$ ) erzielt, wobei  $m$  MC-Schritte zwischen den Temperaturveränderungen liegen.  $T_0$ ,  $f$ ,  $n_{\max}$  und  $m$  müssen an die Größe des Systems, die Bewegungsklasse und das jeweilige Ziel der Optimierung angepaßt sein. Ziele der Optimierung können z.B. sein, daß das tiefste Minimum in einer vorgegebenen Rechenzeit gefunden oder ein allgemeiner Überblick über die Verteilung der lokalen Minima und ihre Zugänglichkeit gewonnen werden soll.

Im Grenzfall kann man die globale Optimierung durch zahlreiche lokale Optimierungen ersetzen. Dabei wird unterstellt, daß die gewählten Anfangskonfigurationen alle relevanten Bereiche des Konfigurationsraums abdecken. Soll diese Strategie erfolgreich sein, muß also entweder die Barrierenstruktur einfach genug sein, so daß die „Quench“-Läufe nicht in hochliegenden Minima hängenbleiben, oder die Anfangskonfigurationen müssen bereits sehr nahe bei den besten Suboptima liegen und folglich nur noch geringfügige Veränderungen zum Erreichen der gewünschten Minimumskonfigurationen notwendig sein. Der zweite Fall trifft dann zu, wenn die Anfangskonfigurationen durch einen speziellen Algorithmus bereits realitätsnah erzeugt wurden oder auf den Endresultaten früherer Optimierungen aufbauen.

Für die lokale Optimierung kamen zwei Algorithmen zum Einsatz. Es sind dies ein stochastischer „Quench“, der einem Simulated Annealing mit  $C = 0$  entspricht, und ein „Steepest-descent“-Algorithmus mit einer Liniensuchoption<sup>[23]</sup>. Während der stochastische Quench mit der vollen Bewegungsklasse einschließlich Ladungsübertragung und Atomaustausch durchgeführt werden kann, sind die Gradientenverfahren nur einsetzbar, wenn nur noch die Zellparameter und die Atompositionen verändert werden müssen.

### 4.3. „Findcell“-Algorithmus

Mit dem Findcell-Algorithmus<sup>[65, 66]</sup> kann festgestellt werden, ob ein Strukturkandidat innerhalb der Simulationszelle Translationssymmetrie aufweist, also primitive Elementarzellen enthält, welche die gesamte Struktur oder zumindest größere Teile beschreiben können. Diese Option ist besonders für große Simulationszellen interessant, da die Optimierungsläufe gelegentlich zu Konfigurationen führen, die mehrere Bereiche mit verschiedenen, aber individuell existenzfähigen Strukturen enthalten. Jede solche mit dem Findcell-Algorithmus identifizierte Substruktur sollte dann im Detail untersucht werden, indem man sie als Anfangskonfiguration einer weiteren globalen Optimierung einsetzt. Falls sich diese Substrukturen in der Zusammensetzung unterscheiden, kann ihr Auftreten nebeneinander als Hinweis auf eine Tendenz des Systems zur Phasentrennung aufgefaßt werden.

Die Bestimmung der Gitterbasis, also des Kristallsystems, ist ein erster Schritt zur kristallographischen Klassifizierung, die unter Anwendung bereits verfügbarer Algorithmen<sup>[67–69]</sup> weitergeführt werden kann.

### 4.4. Energiegrenzenmethode („Threshold“-Algorithmus)

Der Threshold- oder Lid-Algorithmus<sup>[70]</sup> ist eine Version der Energiegrenzenmethode<sup>[71]</sup>, die zur Klassifizierung der Energielandschaft in der Umgebung lokaler Minima von diskreten Multiminimasystemen verwendet wird<sup>[72, 73]</sup>. Ausgehend von einem lokalen Minimum wird eine Folge von Energiegrenzen gewählt, die etwas oberhalb der Energie dieses Minimums liegen. Für jede solche Grenze wird eine Zufallswanderung mit der einzigen Einschränkung durchgeführt, daß keine Schritte oberhalb der Energiegrenze erlaubt sind. Zwischendurch wird das

System regelmäßig durch einen Quench in das nächstliegende lokale Minimum überführt. Ab einer gewissen Energiegrenze werden einige der Quencläufe eine andere Konfiguration als die des ursprünglichen Minimums finden. Dieser Wert gibt uns eine obere Schranke für die Höhe der Energiebarrieren, die das Anfangsminimum von den anderen Minima im jetzt zugänglich gewordenen Bereich des Konfigurationsraums trennen. Darüber hinaus liefert die Verteilung der Energien, die während der Zufallswanderung(en) registriert werden, Informationen über die lokale Zustandsdichte des Systems. Faßt man die so erhaltenen Informationen über Energiebarrieren und lokale Zustandsdichten zusammen, so läßt sich ein Modell der Energielandschaft in Form eines Baumgraphen mit gewichteten Knoten formulieren. Dieses Modell ermöglicht es, die Stabilität der Strukturkandidaten abzuschätzen und die wahrscheinlichsten Transformationswege in konkurrierende Strukturen zu erkennen.

## 5. Beispiele

Der modulare Ansatz ist bislang an zwei Bindungsarten, der ionischen und der van-der-Waals-Bindung, erprobt worden. In diesem Abschnitt wird eine kurze Zusammenfassung der Resultate gegeben, und es werden einige charakteristische Beispiele diskutiert. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurden die Anfangskonfigurationen der globalen Optimierungen durch eine Zufallsverteilung neutraler Atome in einer Simulationszelle erzeugt, deren Volumen ungefähr dem Zehnfachen des Volumens aller beteiligten Atome entsprach.

### 5.1. Edelgase

#### 5.1.1. Lennard-Jones-Gas aus einer einzigen Teilchensorte<sup>[36]</sup>

Das Lennard-Jones-Potential hat sich als eine sehr gute Näherung für die potentielle Energie von Edelgasen bewährt. Diese Stoffklasse schien daher besonders gut geeignet, die Leistungsfähigkeit des Simulated-Annealing-Algorithmus zur Bestimmung von Suboptima der Energiehyperfläche von chemischen Systemen zu testen. Bei bis zu 36 Atomen in der Simulationszelle wurden als optimale Konfigurationen hexagonal und kubisch dichte Packungen der Atome gefunden. Die nächstbesten waren dichtest gepackte Anordnungen mit einem Punktdefekt (Leerstelle) pro Simulationszelle. Einige wenige Läufe resultierten in stark verzerrten oder amorphen Strukturen.

Zur weiteren Bewertung dieser Ergebnisse wurde für zweidimensionale Strukturen (sechzehn Atome in der Simulationszelle) eines Lennard-Jones-Gases mit einem oder mehreren Punktdefekten die Energienlandschaft untersucht<sup>[38, 70]</sup>. Nach der gefundenen Barrierenstruktur ist die Struktur, bei der nur ein Atom pro Simulationszelle in einer dichten Packung fehlt, sowohl das energetisch tiefliegendste als auch das stabilste Nebenminimum. Es ist also keine Überraschung, daß ein entsprechender Strukturkandidat auch im dreidimensionalen Fall bei Optimierungsläufen mittlerer oder kürzerer Länge als häufigstes Nebenminimum neben den beiden besten Suboptima auftrat.

#### 5.1.2. Binäre Edelgasmischungen<sup>[37, 38]</sup>

Während die Details der Energie- und Längenskalen für die Untersuchung eines einkomponentigen Lennard-Jones-Gases irrelevant sind, ist es für den Fall binärer Edelgasmischungen unerlässlich, passende Werte der Parameter  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$  in der Lennard-Jones-Näherung zu verwenden. Soweit verfügbar, wurde hier auf experimentell bestimmte Parameter zurückgegriffen, die, wenn sie widersprüchlich oder unvollständig waren, korrigiert bzw. ergänzt wurden<sup>[45]</sup>. Die Zahl der Atome in der Simulationszelle wurde während der Läufe nicht verändert und lag zwischen 8 und 64. Die besten Strukturkandidaten wurden mit einem stochastischen Quench und einem Steepest-descent-Algorithmus verfeinert.

Während der meisten Läufe wurde eine Zusammensetzung von 1:1 vorgegeben<sup>[74]</sup>, und es wurden sehr lange Läufe durchgeführt. Bei den Systemen Ne/Ar, Ne/Kr, Ne/Xe und Ar/Xe zeigten die besten suboptimalen Strukturen in 90 % der Fälle Phasentrennung, d. h. die Komponenten bildeten jeweils getrennt eine dichte Kugelpackung aus. Im Gegensatz hierzu zeigten im Ar/Kr-System 90 % der Resultate eine dichtgepackte „Legierung“ der Ar- und Kr-Atome. Schließlich ergaben bei Kr/Xe ungefähr 50 % der Läufe eine Phasentrennung, während die übrigen 50 % eine gemeinsame dichte Packung aufwiesen. Aus diesen Ergebnissen würde man folgern, daß Ar und Kr bei tiefen Temperaturen – in Übereinstimmung mit dem Experiment<sup>[75]</sup> – eine Legierung bilden könnten, während mit der möglichen Ausnahme von Kr/Xe die übrigen Mischungen beim Verhältnis 1:1 zur Phasentrennung neigen sollten.

### 5.2. Ionische Verbindungen

Die zweite Klasse von Testsystemen waren ionische Verbindungen. Sowohl binäre als auch ternäre Phasen wurden behandelt, wobei auch noch nicht synthetisierte Verbindungen eingeschlossen wurden. Die allgemeine Form des Potentials entsprach der in Abschnitt 4.1 angegebenen [siehe Gl. (b)]. Sie wurde sowohl mit  $\alpha = 0$ , was eine Ewald-Summation erfordert, als auch mit  $\alpha > 0$  (= abgeschirmtes Coulomb-Potential) eingesetzt. Gemittelte Ionenradien sowie Informationen über die Polarisierbarkeit oder Härte der Ionen wurden zur Bestimmung der Anfangswerte der freien Parameter des Potentials,  $n$ ,  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$ , verwendet.

Die generelle Anwendbarkeit der Optimierungsmethode auf ionische Systeme wurde anhand einer größeren Zahl binärer Systeme geprüft<sup>[39]</sup>. In diesen Fällen wurden vorzugsweise lange Simulated-Annealing-Läufe gewählt, von denen man erwartete, daß sie ein sehr gutes Suboptimum der Energiehyperfläche erreichen ( $> 10^6$  MC-Schritte). Meist wurden die Zusammensetzung des Systems und die Zahl der Atome in der Simulationszelle nicht verändert. Elektronenübertragungen zwischen beliebig gewählten Paaren von Atomen/Ionen waren zunächst erlaubt. Nachdem die günstigsten Ladungen als Teil der globalen Optimierung ermittelt worden waren, wurden weitere Untersuchungen in diesen Systemen unter Annahme von Ionen mit unveränderter Ladung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. In nahezu allen Fällen entspricht das beste während des Simulated-Annealing-Laufs gefundene Suboptimum entweder der experimentell beobachteten oder der mit der Radienquotientenregel übereinstimmenden Struktur.

Tabelle 2. Vergleich der besten Ergebnisse von Simulated-Annealing-Läufen für ionische Verbindungen mit den beobachteten Strukturen. Bei den Optimierungen wurden viele weitere Strukturen gefunden, die lokalen Minima der Energiehyperfläche entsprechen.

Input	Struktur (berechnet)	Struktur (beobachtet)
Na/Cl	NaCl-Struktur	Na-Cl-Struktur
Cs/Cl	CsCl-Struktur	CsCl-Struktur
Li/F	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Na/F	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
K/F	NaCl/CsCl-Struktur	NaCl-Struktur
Rb/F	NaCl/CsCl-Struktur	NaCl-Struktur
Cs/F	NaCl/CsCl-Struktur	NaCl-Struktur
Ba/O	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Li/I	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Sr/O	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Ni/O	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Ca/O	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Mg/O	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Ca/F	Fluoritstruktur	Fluoritstruktur
Mg/F	Rutilestruktur	Rutilestruktur
Li/O	Antifluoritstruktur	Antifluoritstruktur
K/O	Antifluoritstruktur	Antifluoritstruktur
Sr/Cl	Fluoritstruktur	Fluoritstruktur
Ca/Cl	CaCl <sub>2</sub> -Struktur	CaCl <sub>2</sub> -Struktur
Sn/O	Rutilestruktur	Rutilestruktur
Ti/O	Rutilestruktur	Rutilestruktur
Na/O	Antifluoritstruktur	Antifluoritstruktur
Si/O	Cristobalitstruktur, Tridymitstruktur	z. B. Tridymitstruktur, Cristobalitstruktur

### 5.2.1. Binäre Systeme

Die obigen Resultate zeigen klar, daß es prinzipiell möglich ist, sehr gute Suboptima der Energiehyperfläche von binären ionischen Verbindungen unter Verwendung effektiver Potentiale zu finden, die auf charakteristischen atomaren Größen beruhen. Da es unser vorrangiges Ziel ist, die Energiedlandschaft möglichst detailliert zu erkunden, also möglichst viele lokale Minima, d. h. kinetisch stabile Strukturen, zu erfassen, wurden ausgewählte Systeme sehr ausführlich untersucht. Hierfür haben wir NaCl als ein typisches AB-System<sup>[39]</sup> und MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> als AB<sub>2</sub>-Systeme<sup>[41, 42]</sup> ausgewählt. Die Parameter des effektiven Potentials wurden schrittweise von einem Satz von Optimierungsläufen zum nächsten variiert, um die Robustheit der gefundenen Strukturkandidaten gegenüber diesen Veränderungen zu untersuchen. Jeder solche Satz von Läufen bestand aus 14 oder 20 globalen Optimierungen mit 10<sup>5</sup> bis 3 × 10<sup>5</sup> Simulated-Annealing-Schritten. Insgesamt wurden also für jedes der Systeme mehrere hundert globale Optimierungen durchgeführt. Da bereits im Vorfeld während einer Reihe von Optimierungen mit Ladungsübertragung festgestellt worden war, daß die besten Suboptima auftreten, wenn vollständig ionisierte Atome vorlagen (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), wurden diese Ionenladungen festgehalten. Die Bewegungsklasse bestand dann aus der Verschiebung/dem Austausch von Ionen und der Variation von Größe und Gestalt der Simulationszelle.

#### Na/Cl

Die im Na/Cl-System aufgefundenen größere Zahl an Strukturkandidaten, die lokalen Minima der Energiehyperfläche entsprechen, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Zwei dieser Strukturen verdienen besondere Aufmerksamkeit. Eine 5-5-Variante (Abb. 1) besteht aus kommutativen Teilstrukturen von Na und Cl, die sich gegenseitig trigonal-bipyramidal koordinieren. Die zweite entspricht der NiAs-Struktur, die vor kurzem von Martin

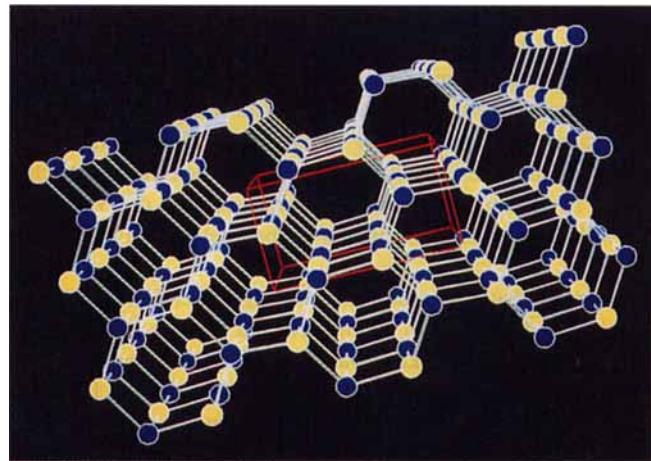


Abb. 1. 5-5-Struktur von NaCl; Na (gelb) und Cl (blau) koordinieren sich gegenseitig trigonal bipyramidal. Die Ionen sind nicht skaliert. Durchschnittlicher Na-Cl-Abstand 2.7 Å.

Tabelle 3. Überblick über die im System Na/Cl mit der Zusammensetzung 1:1 gefundenen Strukturen. Die Bezeichnungen dichte/offene Strukturen beziehen sich auf Polyederanordnungen ohne bzw. mit großen Kanälen oder Hohlräumen in der Struktur.

Zahl der ein Na <sup>+</sup> koordinierenden Cl <sup>-</sup>	Strukturtypen/Strukturelemente	Häufigkeit [%]
4	Anti-PtS-Struktur Sphalerit kantenverknüpfte Tetraeder	5.5
5	kantenverknüpfte trigonale Bipyramiden	6.8
5	kantenverknüpfte quadratische Pyramiden	3.0
6	NaCl-Struktur	37.2
6	NiAs-Struktur	20.0
6	Anti-NiAs-Struktur	4.3
6	andere Strukturen	1.8
7	einfach überdachte Prismen (Abb. 2)	0.3
8	CsCl-Struktur	0.1
gemischt	„dichte“ Strukturen	12.0
gemischt	„offene“ Strukturen	9.0

und Corbett erstmals auch als ein Monohalogenid, LaI, experimentell realisiert wurde<sup>[76]</sup>. Für beide Varianten wurden die Energiebarrieren, die sie von anderen lokalen Minima trennen, mit dem Threshold-Algorithmus bestimmt. Während NaCl in der NiAs-Struktur eine Barriere von zumindest 0.13 eV pro Atom ( $T \approx 1300$  K) aufweist, lag die niedrigste Energiebarriere für die 5-5-Struktur bei ungefähr 0.02 eV pro Atom ( $T \approx 200$  K). Diese Struktur dürfte also bei hohen Temperaturen nicht existenzfähig sein, es sei denn, sie würde in irgendeiner Form stabilisiert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß in einem Satz von Optimierungsläufen mit einem festgehaltenen hohen Chlorüberschuß die 5-5-Struktur mit in den Kanälen eingelagertem Chlor die am häufigsten gefundene stabile Alternative zur Phasentrennung in einen Bereich mit neutralem Chlor und einen mit der üblichen NaCl-Struktur war. Man würde daher erwarten, daß beim Einsatz einer dritten Komponente, die die Kanäle in der 5-5-Struktur füllen kann, diese stabilisiert werden könnte.

Weiterhin erwiesen sich die tiefsten lokalen Minima als recht robust, d. h. sie wurden selbst bei beachtlichen Variationen der Potentialparameter gut reproduziert. In diesem Zusammenhang wurde auch sichergestellt, daß bei der Berechnung der elektrostatischen Gitterenergie die Wahl eines Dämpfungsfaktors ( $\alpha > 0$ ) anstelle der Ewald-Summation für die elektrostatischen Terme zu keinen signifikanten Unterschieden in der Verteilung der während der Optimierungen beobachteten lokalen Minima führte.

Einen Eindruck von der Auswirkung hoher Drücke auf die Ergebnisse der globalen Optimierungen vermitteln Läufe mit fixierten äußeren Drücken. Dazu wurde ein Term  $pv'$  zur Energiefunktion hinzugefügt,  $H = E + pv'$ . Für  $p$  wurden 1, 10, 100 und  $10^3$  GPa eingesetzt,  $v'$  ist das Volumen pro Atom. Bei der Minimierung der Enthalpie  $H$  fanden wir, daß für Drücke bis zu 10 GPa der NaCl-Typ das tiefste Minimum ist, während über 100 GPa die siebenfache (Abb. 2) oder achtfache Koordination von Na durch Cl (CsCl-Struktur) der sechsfaschen vorgezogen wird. Dies stimmt qualitativ mit der experimentellen Beobachtung überein, daß oberhalb von 29 GPa eine Hochdruckmodifikation von NaCl mit einer CsCl-Struktur vorliegt<sup>[77]</sup>.

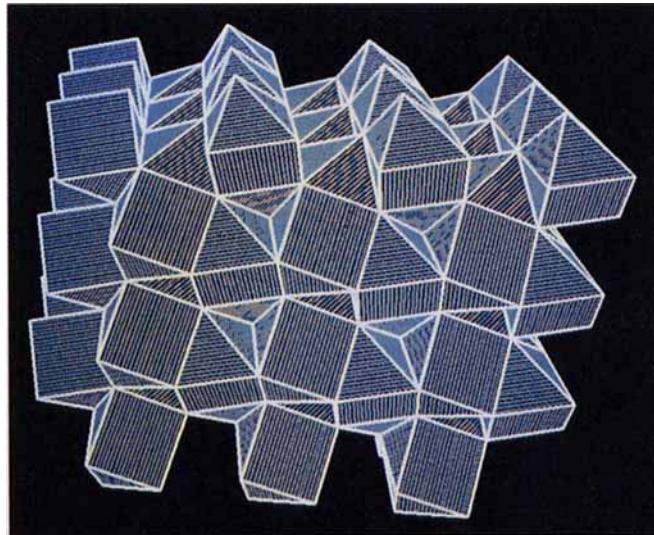


Abb. 2. Strukturkandidat für NaCl, der aus flächenverknüpften, einfach überdachten Cl<sup>-</sup>-Prismen um Na<sup>+</sup>-Ionen besteht (in Polyederdarstellung).

### AB<sub>2</sub>-Systeme

In AB<sub>2</sub>-Systemen sind bekanntlich Schichtstrukturen wichtige Varianten (z.B. die CdI<sub>2</sub>- und CdCl<sub>2</sub>-Strukturfamilien). Es wurde daher als wichtig erachtet, ausschließlich ein Coulomb-Potential ohne Abschirmungsfaktor zu verwenden. Die zur Berechnung der vollen Summation der Coulomb-Terme gewählte Methode war das von de Leeuw et al. vorgeschlagene Verfahren<sup>[46]</sup>. Auch hier hingen die resultierenden Strukturkandidaten im allgemeinen nicht von den genauen Parameterwerten des effektiven Potentials ab. (Für einen Optimierungslauf von  $10^5$  Schritten mit 6 Atomen pro Zelle und Ewald-Summation wurde auf einer HP-735-Workstation etwa 1 Stunde Rechenzeit benötigt.)

Die am häufigsten beobachteten Strukturtypen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Wie man sieht, sind viele in der Natur auftretende Strukturen wie Anatas und Fluorit, aber auch

Tabelle 4. Überblick über die wichtigsten Strukturelemente/-typen in den Systemen MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub>. Die aufgeführten Polyeder beziehen sich immer auf die Koordination der Kationen durch die Anionen. Die Häufigkeit des Auftretens bei Optimierungsläufen ist in Prozent angegeben.

Strukturelement/Strukturtyp	MgF <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Tetraeder (z.B. HgI <sub>2</sub> -Struktur, ZnO <sub>2</sub> -Unterstruktur von SrZnO <sub>2</sub> )	0	31	3	4
kanten/eckenverknüpfte trigonale Bipyramiden	6	1	0	0
CdCl <sub>2</sub> /CdI <sub>2</sub> -Struktur	20	7	5	16
Rutil	37	45	9	0
Anatas	2	0	0	0
CaCl <sub>2</sub> -Struktur	0	0	0	44
andere Strukturen mit oktaedrischer Koordination	7	10	0	10
kanten-/eckenverknüpfte Prismen	3	0	0	2
kanten-/eckenverknüpfte einfach überdachte Prismen	21	0	15	22
Fluorit	0	0	66	0
andere Strukturen	4	6	2	2

Schichtstrukturen wie CdI<sub>2</sub> generiert worden. Erwartungsgemäß liegen die Schichtstrukturen energetisch durchweg über den besten Suboptima, und es ist durchaus als eine angenehme Überraschung anzusehen, daß diese Schichtstrukturen in einem rein ionischen Modell überhaupt konkurrenzfähig sind. Eine sehr interessante Klasse von Strukturkandidaten weist einfach überdachte trigonale Prismen der Anionen um die Kationen auf, die sehr flachen Minima auf einem breiten Sattel zwischen den Strukturen des Rutil- und Fluorit-Typs (sechsfasche bzw. achtfache Koordination) entsprechen. Auch wurden gewisse Tendenzen in den gegenseitigen Orientierungen z.B. der Oktaeder in den rutilartigen Strukturen beobachtet, die andeuten, daß CaCl<sub>2</sub> tatsächlich stärker zum CaCl<sub>2</sub>-Strukturtyp neigt als MgF<sub>2</sub>, dessen Struktur nahezu der idealen Rutilstruktur entsprach.

Ermutigt durch diese Ergebnisse haben wir anschließend das effektive (ionische) Potential auf das partiell kovalente Si/O-System angewendet. In diesem Fall waren die besten beobachteten Strukturen die Tridymit- und Cristobalitstrukturen.

### AB<sub>3</sub>-Systeme

AB<sub>3</sub>-Systeme wurden am Beispiel der Alkalimetallnitride Li<sub>3</sub>N, Na<sub>3</sub>N, K<sub>3</sub>N, Rb<sub>3</sub>N und Cs<sub>3</sub>N analysiert<sup>[40]</sup>. Während der (längereren) Anfangsoptimierungen mit erlaubter Ladungsübertragung wurde festgestellt, daß in den ersten beiden Fällen volle Ladungsübertragung bis zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, N<sup>3-</sup>) leicht erzielt wurde, während es im Falle von K, Rb und Cs nicht gelang, die Barrieren auf der Energiehyperfläche zwischen den Konfigurationen mit vollständig und denen mit teilweise ionisierten Bausteinen zu überwinden. Sowohl Li<sub>3</sub>N als auch Na<sub>3</sub>N wiesen mehrere interessante Strukturkandidaten als gute Suboptima auf: zunächst die Li<sub>3</sub>N-Struktur, die bereits realisiert ist, und eine gescherte SrO<sub>3</sub>-Unterstruktur der SrTiO<sub>3</sub>-Perowskitstruktur (sowohl in einer kubischen als auch in einer hexagonalen Stapelvariante), die in Abbildung 3 gezeigt ist. Aufgrund dieser Ergebnisse erwarten wir, daß Na<sub>3</sub>N in einer dieser beiden Strukturen kristallisiert wird, wenn schließlich seine Synthese gelungen ist.

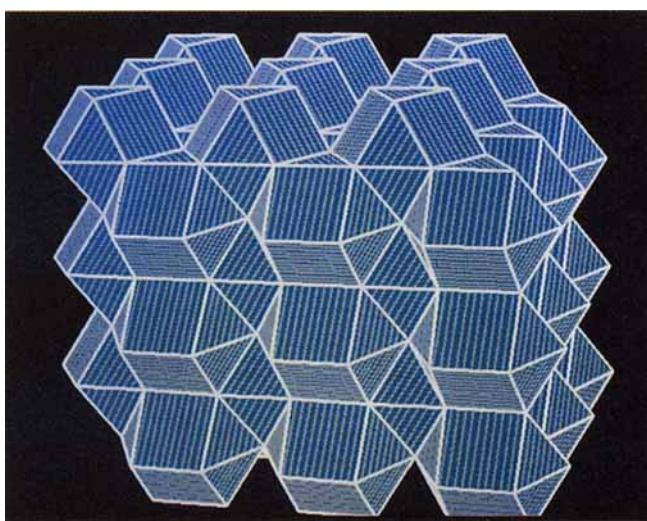


Abb. 3. Gescherte  $\text{SrO}_3$ -Unterstruktur der Perowskitstruktur als Modell für die hypothetische Verbindung  $\text{Na}_3\text{N}$ .  $\text{N}^{3-}$ -Ionen liegen in den von den  $\text{Na}^+$ -Ionen gebildeten, kubisch dicht gepackten Kuboktaedern. Durchschnittlicher  $\text{Na-Na}$ - und  $\text{Na-N}$ -Abstand etwa 2.6 Å.

Für die Nitride der schweren Alkalimetalle wurden Optimierungen mit  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ -,  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{N}^{3-}$ -Ionen als Anfangskonfigurationen durchgeführt. Die gefundenen Strukturen reichen von der  $\text{ReO}_3$ -Struktur für  $\text{Cs}_3\text{N}$  und einer würfelförmigen Variante der  $\text{Li}_3\text{N}$ -Struktur für  $\text{Rb}_3\text{N}$  und  $\text{Cs}_3\text{N}$  zu elffachen (tetragonal dichte Kugelpackung) und zwölffachen (wie  $\text{Na}_3\text{N}$ ) Koordinaten der  $\text{N}^{3-}$ -Ionen durch die Kationen in  $\text{K}_3\text{N}$ . Diese Abnahme der Koordinationszahl mit wachsender Größe der Kationen ist tendenziell in Einklang mit der Radianquotientenregel.

### 5.2.2. Ternäre Systeme

Wenn man von binären auf ternäre Systeme übergeht, so ergibt sich dadurch eine Alternative für die Konstruktion der effektiven Potentiale, daß in vielen Fällen binäre Verbindungen der Komponenten bekannt sind, die zum Anpassen der Parameter der Energiefunktion dienen können. Doch selbst wenn diese Option verfügbar ist, sollte man stets den vorurteilsfreieren Weg der Verwendung rein atomarer Parameter zum Vergleich heranziehen. Da die Energiehyperfläche dieser Systeme naturgemäß ziemlich komplex ist, sind lange Optimierungsläufe erforderlich.

#### $\text{Ca}/\text{Ti}/\text{O}$

In ternären Systemen gibt es eine nahezu beliebig große Zahl möglicher Zusammensetzungen mit vollständiger Ionisierung der Bausteine, in diesem Falle  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Für die allgemeine Form  $\text{Ca}_n\text{Ti}_m\text{O}_p$  gibt es nur die Einschränkung  $p = n + 2m$ . Während in binären Systemen die Zusammensetzung, die im Fall vollständiger Ionisierung zur Elektroneutralität führt, nahezu automatisch bei der allgemeinen globalen Optimierung erreicht wird, existieren jetzt mehrere gleichermaßen sinnvolle Möglichkeiten, die tiefen, durch hohe Energiebarrieren getrennten lokalen Minima entsprechen.

Für unsere Testzwecke<sup>[43]</sup> haben wir neben dem einfachsten Fall  $n = 1$  und  $m = 1$ , d. h.  $\text{CaTiO}_3$ , die drei Fälle  $n = 2$  und  $m = 1$ ,  $n = 1$  und  $m = 2$  sowie  $n = 3$  und  $m = 1$  betrachtet. Das Potential wurde aus den durchschnittlichen Ionenradien unter

der Annahme mittlerer Härten der Ionen abgeleitet, wobei ein abgeschirmter Coulomb-Term verwendet wurde.

Bei der Hälfte der relativ kurzen ( $2 \times 10^5$  Schritte) Läufe für den Fall  $n = 1$ ,  $m = 1$  entsprachen die besten Suboptima der Perowskitstruktur. Dies stimmt gut mit der experimentell beobachteten Struktur von  $\text{CaTiO}_3$ <sup>[12]</sup> überein, die eine leicht verzerrte Perowskitvariante ist. Nur in 20 % der Fälle endete das System in einer Konfiguration ohne vollständige Ionisierung ( $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{3+}\text{O}^-(\text{O}^{2-})_2$ ). Die Enthalpie der Bildung aus  $\text{CaO}$  und  $\text{TiO}_2$  bei 0 K ergibt sich zu etwa 130  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In Anbetracht des stark vereinfachten Modells für die potentielle Energie stimmt dieser Wert akzeptabel mit dem experimentellen Wert<sup>[79]</sup> von 90  $\text{kJ mol}^{-1}$  unter Standardbedingungen überein<sup>[78]</sup>. Für die anderen drei untersuchten Zusammensetzungen entsprachen die besten Suboptima ebenfalls Strukturen mit vollständig ionisierten Bausteinen. Jedoch nur einige mit der Struktur von  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ <sup>[80]</sup> verwandte Strukturkandidaten von  $\text{Ca}_2\text{TiO}_4$  erwiesen sich als thermodynamisch stabil (ungefähr 40  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) gegenüber der Zersetzung in  $\text{CaO}$  und  $\text{TiO}_2$ .

Mit den hier verwendeten Potentialen ist es nicht möglich (und war von uns auch nicht angestrebt), Aussagen über mögliche ferroelektrische Instabilitäten zu treffen, da dies eine detailliertere Analyse der kovalenten Aspekte des Systems erfordert würde<sup>[81]</sup>.

#### $\text{Sr}/\text{Ti}/\text{O}$

Die für das System  $\text{Ca}/\text{Ti}/\text{O}$  beschriebenen Optimierungen wurden analog für das System  $\text{Sr}/\text{Ti}/\text{O}$  wiederholt<sup>[43]</sup>. Wiederum entspricht dem tiefsten Minimum für  $\text{SrTiO}_3$  eine Perowskitstruktur mit einer Bildungsenthalpie von etwa 220  $\text{kJ mol}^{-1}$  bei 0 K bezogen auf die binären Verbindungen (experimenteller Wert<sup>[79]</sup>: 140  $\text{kJ mol}^{-1}$  unter Standardbedingungen). Mögliche stabile Strukturkandidaten der Zusammensetzung  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  wiesen Ketten aus kantenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern auf, wie sie auch in der bereits bekannten Struktur vorliegen<sup>[82]</sup>. Eine sinnvolle und zugleich ästhetisch schöne Struktur wurde bei der Zusammensetzung  $\text{SrTi}_2\text{O}_5$  gefunden:  $\text{SrO}_{12}$ -Antikuboktaeder, die in hexagonale Netze aus eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden ( $\text{TiO}_5$ ) eingelagert sind (Abb. 4).

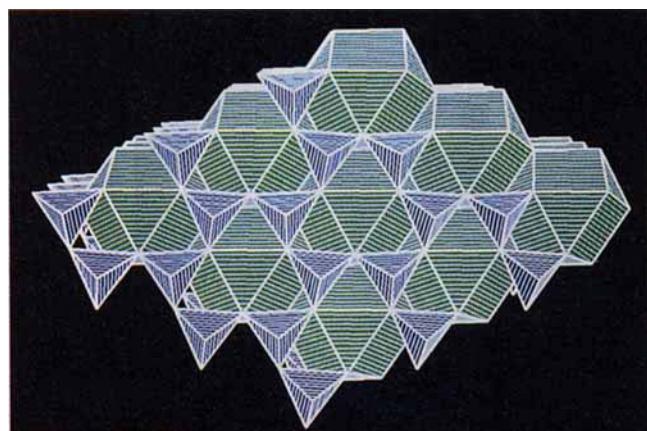


Abb. 4. Strukturkandidat für  $\text{SrTi}_2\text{O}_5$ . Die  $\text{Ti}-\text{O}$ -Teilstruktur besteht aus eckenverknüpften trigonalen Sauerstoff-Bipyramiden (blau) um die Titanatome. Die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen befinden sich in Sauerstoff-Antikuboktaedern (grün) zwischen den Schichten aus trigonalen Bipyramiden.

## Ca/Si/Br

Abgesehen von den Nitriden der Alkalimetalle wurden bisher Verbindungen beschrieben, die bereits in wenigstens einer Modifikation experimentell realisiert sind. Da es das erklärte Ziel unseres Ansatzes ist, noch unbekannte existenzfähige Festkörper vorherzusagen, kann der entscheidende Test für die Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode nur darin bestehen, sie auf experimentell noch nicht bearbeitete Systeme anzuwenden und danach die gefundenen Strukturen zu synthetisieren. Das System Ca/Si/Br scheint für diesen Zweck besonders geeignet. Zunächst kann man erwarten, daß eine hypothetische ternäre Verbindung z.B. der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$  genügend Ionencharakter aufweisen sollte ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4-}$ ,  $\text{Br}^-$ ), um die Verwendung der für Ionenkristalle geeigneten einfachen Potentialfunktionen zu rechtfertigen. Darüber hinaus sind die binären Komponenten ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ) bekannt, so daß die Parameter in den Zwei-Körper-Potentialen an deren Eigenschaften angepaßt werden können. Und schließlich scheint dieses System noch nicht präparativ bearbeitet worden zu sein.

Die binären Verbindungen erwiesen sich als stabile Minima während der Testläufe zum Anpassen der Parameter. Deshalb wurden den langen globalen Optimierungen nicht noch Voroptimierungen mit Ladungsübertragung vorgeschoben, sondern die Ionenladungen von Beginn an festgelegt. Für die Startkonfigurationen wurden die Ionen wie üblich zufällig in der großen Simulationszelle verteilt. Jeder Simulated-Annealing-Lauf ging über mehrere Millionen Schritte. Wir haben uns auf die Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$  konzentriert<sup>[44]</sup>, wobei bis zu vier Formeleinheiten pro Simulationszelle zugelassen wurden. (Für einen Optimierungslauf von  $10^6$  Schritten mit 24 Atomen pro Zelle wurden auf einer HP-735-Workstation etwa 2–3 Stunden Rechenzeit benötigt.)

Die Strukturkandidaten, die zu den beiden besten Suboptima gehören, sind in den Abbildungen 5 und 6 gezeigt. Die Struktur in Abbildung 5 kann von der NaCl-Struktur abgeleitet werden, wobei Natrium durch Calcium und Chlor durch Silicium und Brom ersetzt ist. In der geordneten Verteilung der Anionen sind

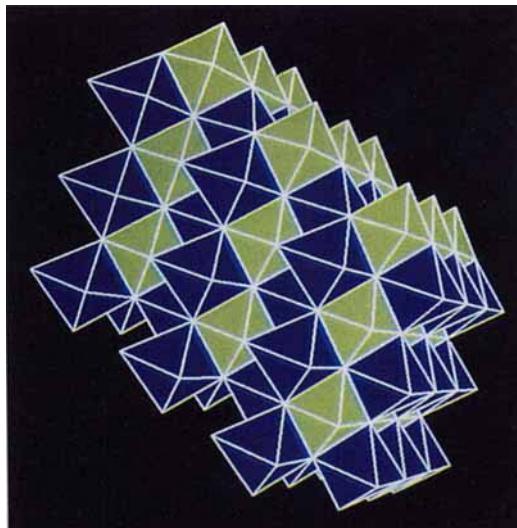


Abb. 5. Strukturkandidat für  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$  analog zur NaCl-Struktur.  $\text{Si}^{4-}$ -Ionen liegen innerhalb der grünen Oktaeder aus  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen,  $\text{Br}^-$ -Ionen innerhalb der blauen. Man beachte die Verzerrungen der Oktaeder wegen der unterschiedlichen Anionenspezies.

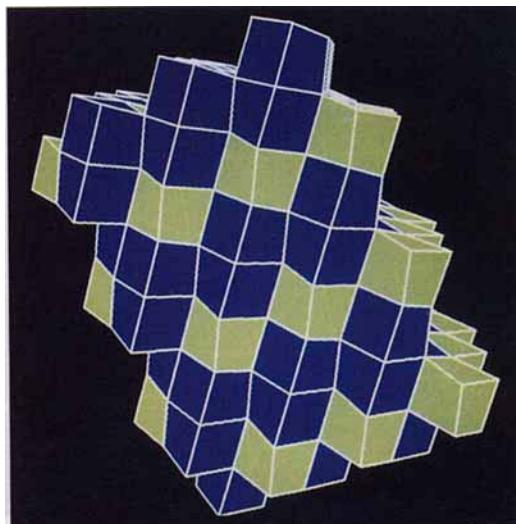


Abb. 6. Strukturkandidat für  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$  analog zur CsCl-Struktur.  $\text{Si}^{4-}$ -Ionen liegen innerhalb der grünen Würfel aus  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen,  $\text{Br}^-$ -Ionen innerhalb der blauen. Man beachte die Verzerrungen der Würfel wegen der unterschiedlichen Anionenspezies.

die  $\text{Si}^{4-}$ -Ionen soweit wie möglich voneinander entfernt. Zugeleich erfolgt eine Relaxierung der wegen der etwas unterschiedlichen Größe und Härte von  $\text{Si}^{4-}$ - und  $\text{Br}^-$ -Ionen unausweichlichen Verzerrungen. Abbildung 6 zeigt eine alternative Struktur, die sich vom CsCl-Typ ableitet. Die Anionen besetzen wieder die Chlorpositionen, während die Kationen die Caesiumpositionen einnehmen.

Da zunächst keine offensichtliche Möglichkeit besteht, die Güte dieser Strukturkandidaten zu beurteilen (zumindest nicht, bis die Verbindung synthetisiert worden ist!), wurden die Grundzustandsenergien auch mit dem Hartree-Fock-Programm CRYSTAL92<sup>[34]</sup> berechnet. Diese liegen so dicht beieinander, daß nicht entschieden werden kann, welche Struktur vorzugsweise auftreten wird ( $E_{\text{HF}}(\text{NaCl-Typ}) = -5.15$  eV pro Atom,  $E_{\text{HF}}(\text{CsCl-Typ}) = -5.11$  eV pro Atom, verglichen mit  $E(\text{NaCl-Typ}) = -5.53$  eV pro Atom und  $E(\text{CsCl-Typ}) = -5.49$  eV pro Atom mit den einfachen Potentialen).

 $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ 

Die Verbindung  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  soll als letztes Beispiel für ein ternäres System dienen. Bislang existiert sie nur als ein kinetisch sehr stabiler amorpher Festkörper<sup>[83]</sup>. Es ist fraglich, ob es je möglich sein wird, eine kristalline Variante zu synthetisieren. Obwohl sich die Bindungsverhältnisse in dieser Verbindung sicherlich am ehesten durch ein Netzwerk kovalenter Bindungen beschreiben lassen, haben wir unser übliches effektives (ionisches) Potential auf dieses System angewendet. Nach mehreren langen, globalen Optimierungen wurde eine sehr überzeugende, plausible kristalline Struktur (Abb. 7) gefunden, die die erwartete Koordination von  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{B}^{3+}$  durch  $\text{N}^{3-}$  (tetraedrisch bzw. trigonal planar) aufweist. Sogar jedes  $\text{N}^{3-}$ -Ion ist durch drei Kationen in angenehmt trigonal planarer Anordnung umgeben. Anscheinend reicht im Falle von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bereits die Berücksichtigung des rein ionischen Anteils, um eine auch unter dem Blickwinkel der lokalen, kovalenten Bindung sinnvolle Struktur zu generieren.

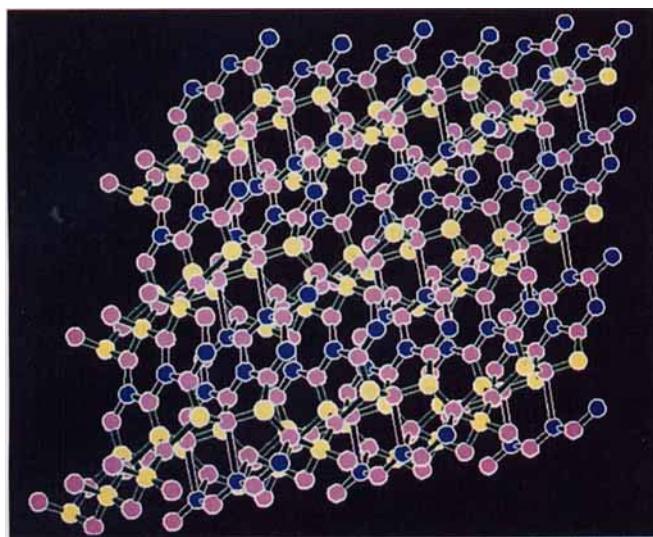


Abb. 7. Strukturkandidat für kristallines  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .  $\text{Si}^{4+}$  durch gelbe Kugeln,  $\text{B}^{3+}$  durch blaue Kugeln und  $\text{N}^{3-}$  durch rosa Kugeln dargestellt. Die Verknüpfungen der nächsten Nachbarn sind eingezeichnet und zeigen die tetraedrische Umgebung von Si und die trigonal planare von B. Die Ionen sind nicht skaliert.

## 6. Kritische Diskussion

Die Ergebnisse des vorigen Abschnitts haben gezeigt, daß der modulare Ansatz im allgemeinen und unsere derzeitige Implementierung für ionische Systeme im speziellen im Prinzip für die Bestimmung sinnvoller Strukturkandidaten für hypothetische Verbindungen, also für die Erzeugung lohnender Synthesenziele geeignet sind. Dabei ist für unsere allgemeine Zielsetzung von größter Bedeutung, daß keine Informationen außer der Identität der Komponenten und eventuell ihres Verhältnisses vorgegeben sind. Zum besseren Verständnis des vorgestellten Konzeptes, vor allem seiner Stärken und Schwächen, werden nachstehend sowohl der allgemeine Ansatz als auch die gewählte Implementierung analysiert.

### 6.1. Konstruktion der Energiehyperfläche

Das grundlegende Element unseres Ansatzes zur Vorhersage metastabiler Verbindungen ist die Annahme, daß eine detaillierte Untersuchung der Hyperfläche der (potentiellen) Energie eines chemischen Systems als Funktion der Atom/Ionenkonfigurationen ausreichend Informationen zum Erreichen dieses Ziels liefern wird. Dies stimmt definitiv mit dem Verständnis von klassischen physikalischen Systemen bei  $T = 0 \text{ K}$  überein, da alle Konfigurationen, die als (meta)stabile Verbindungen bei  $T = 0 \text{ K}$  existieren können, lokalen Minima der potentiellen Energie des Systems entsprechen.

Nach der statistischen Mechanik von Quantensystemen<sup>[7]</sup> wird bei  $T = 0 \text{ K}$  nur der Grundzustand populiert, die anderen lokalen Minima sind daher irrelevant. Allerdings bleiben bei den meisten chemisch interessanten Systemen Teile des klassischen Bildes in der Quantenmechanik erhalten, so lange man zeigen kann, daß die Wellenfunktionen, die klassischen lokalen Minimumskonfigurationen entsprechen, eine lange Lebensdauer haben. Dies trifft häufig zu, da die Energiebarrieren, die Minima der potentiellen Energie trennen, gewöhnlich groß ge-

nug sind, um den Zerfall einer metastabilen Konfiguration durch Tunneln zu verhindern. Dieser Gedankengang impliziert natürlich, daß es überhaupt möglich ist, solch eine Energiehyperfläche zu konstruieren.

Im allgemeinen sind die Eigenfunktionen eines Festkörpers komplizierte Funktionen sowohl der ionischen als auch der elektronischen Freiheitsgrade. Jede klassische ionische Konfiguration und ihre angeregten Zustände werden Linearkombinationen vieler solcher Eigenfunktionen sein. Um eine Energiehyperfläche (für den elektronischen Grundzustand) als parametrische Funktion allein der klassischen Ionenkonfiguration zu konstruieren, ist es erforderlich, daß a) die elektronischen und ionischen Freiheitsgrade angenähert getrennt werden können (Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[84]</sup>) und b) der ionische Teil der Wellenfunktion näherungsweise in wohldefinierte, nahezu klassische lokalisierte Teilchen sowie einen (vernachlässigbaren) Satz von Nullpunktsschwingungen aufgespalten werden kann. Die Problematik im Hinblick auf unser Anliegen ist offensichtlich: Es gibt viele Systeme, in denen die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle in der Stabilisierung oder Destabilisierung einer ansonsten labilen bzw. stabilen Struktur spielen. Deshalb können sowohl die Born-Oppenheimer-Näherung als auch die Annahme von vernachlässigbaren Nullpunktsschwingungen zu Fehlern führen<sup>[85-87]</sup>.

Aber diese Aspekte gehen etwas am Kernpunkt vorbei: Details der Strukturen (Erniedrigung einer hohen Symmetrie durch Verzerrungen, genaue Werte der Zellparameter), elektronische Eigenschaften (Metall, Isolator) und der Grad der Stabilität der Verbindungen können sich bei genauerer Analyse ändern, uns geht es aber in erster Linie um die Existenzfähigkeit und die prinzipielle Struktur einer hypothetischen Verbindung. Abgesehen von den Fällen, in denen es gute Gründe gibt anzunehmen, daß die Vernachlässigung der Quanteneffekte wichtige lokale Minima zerstört oder künstlich erzeugt (z.B. beim Phänomen der Superfluidität von flüssigem Helium), ist die Konstruktion einer Hyperfläche der (potentiellen) Energie ein guter erster Schritt.

Sehr viel fragwürdiger ist die Verwendung von effektiven Potentialen anstelle von ab-initio-Methoden für die Energieberechnung. Natürlich kann man durch eine detaillierte Untersuchung mit ab-initio-Verfahren effektive Potentiale konstruieren, die sehr gute Näherungen für die tatsächliche potentielle Energie sind. Aber dies ist sehr zeitaufwendig, und die Verbesserung der Ergebnisse muß nicht unbedingt den zusätzlichen Aufwand widerspiegeln. Insbesondere wenn keine A-priori-Informationen über das System zur Verfügung stehen, kann es leicht geschehen, daß wichtige Strukturmerkmale übersehen werden, die in die Konstruktion des Potentials einfließen sollten. Darüber hinaus müssen die Potentiale in vielen Systemen langreichweite Terme enthalten, damit sie für globale (im Gegensatz zu lokalen) Optimierungen ausreichend realistisch sind. Dies erfordert die Verwendung von relativ großen Clustern für die ab-initio-Berechnungen und führt damit zu einem Anwachsen der benötigten Rechenzeit. Wegen dieser Problematik haben wir uns entschlossen, ab-initio-Methoden im Rahmen des modularen Ansatzes erst einzusetzen, wenn eine erste Optimierungsrunde erfolgt ist und interessante Strukturkandidaten gefunden worden sind. Da dann die wichtigsten (Unter-)Strukturen bereits bekannt sind, scheint ein solcher selektiver Einsatz von ab-

itio-Verfahren ein effizienterer Umgang mit den Rechnerkapazitäten zu sein<sup>[88]</sup>.

Somit ist eine zentrale Aufgabe, geeignete effektive Potentiale zu konstruieren. Hierbei haben wir uns durch elementare Prinzipien leiten lassen, und zwar sowohl im Blick auf die Physik und Chemie der Verbindungen als auch im Hinblick auf die Anforderungen, die an einen effizienten Algorithmus zur globalen Optimierung gestellt werden. Zunächst müssen die Potentiale sowohl die lokalen als auch die langreichweitigen Kräfte zwischen den Atomen oder Ionen richtig widerspiegeln: Die Atome dürfen nicht zu stark überlappen, und außer elektrostatisch dürfen sie nicht über große Entfernung wechselwirken. Hinzu treten Terme, die die lokalen Bindungsverhältnisse der Atome berücksichtigen. Hier findet gewöhnlich eine Auswahl statt, die davon abhängt, ob wir z.B. den kovalenten, ionischen oder metallischen Charakter der hypothetischen Verbindung betonen wollen. Diese noch notwendige frühe Weichenstellung ist in unseren Augen die bedauerlichste Näherung bei der Konstruktion effektiver Potentiale, da sie viele mögliche Strukturen durch Änderung der Gewichtung bestimmter Konfigurationen ausschließt und sogar die Eliminierung echter und die Erzeugung künstlicher Minima zur Folge haben kann. Jedoch sehen wir im Augenblick keine Möglichkeit, eine solche Vorauswahl zu umgehen, d. h. einfache Potentiale zu konstruieren, die ionische, kovalente und metallische Verbindungen zugleich beschreiben können. Weniger einschneidend, jedoch oft ein strittiger Punkt ist die nachfolgende Wahl der Fit-Parameter für ein gegebenes Potential<sup>[89]</sup> – soll sie auf (gemittelten) atomaren Größen, (gemittelten) binären Verbindungen, elastischen Konstanten bereits bekannter Modifikationen etc. beruhen?

Die Vor- und Nachteile der stark vereinfachten Form unseres effektiven Potentials liegen auf der Hand: einfache, schnelle Berechnung, leicht einsehbarer physikalischer und chemischer Ursprung der Potentialterme, einfache Abhängigkeit von atomaren Größen auf der einen Seite, Mangel an quantitativer Genauigkeit, Verwendung gemittelter Parameter, Beschränkung auf kugelförmige Ionen und Ausschluß von Drei-Körper-Effekten auf der anderen. Es ist klar, daß für ein völlig unbekanntes (ionisches) System eine vollkommene quantitative Übereinstimmung einer halbphänomenologischen mit der tatsächlichen Energiehyperfläche nicht allein mittels der Kenntnis anderer Systeme, die dieselben Ionen enthalten, erzielt werden kann. Hierfür wären vielmehr ab-initio-Rechnungen erforderlich. Trotzdem meinen wir, daß das von uns verwendete einfache Potential die qualitativen Aspekte der wahren Energiehyperfläche zutreffend widerspiegelt und die notwendigen Informationen für den zweiten Rechengang zu liefern vermag, der mit exakteren Methoden und damit höherer Genauigkeit durchgeführt werden kann. Auch die Verwendung gemittelter Parameter ist kein kritisches Problem, da wir während der globalen Optimierung viele gute Suboptima bestimmen, die alle präparativ zugänglichen Strukturen einschließen dürfen. Trotzdem halten wir es für wichtig, diese Parameter leicht zu variieren, um zu beurteilen, welche der lokalen Minima gegenüber solchen Veränderungen am robustesten sind. In den bisher bearbeiteten Testsystemen, in denen die Strukturen bereits existierender Verbindungen bekannt sind, entsprechen die robustesten Strukturkandidaten den tatsächlich gefundenen Strukturen.

Der überraschende Erfolg des Ionenmodells, sogar in einigen Materialien mit stark kovalenten Bindungen die richtige lokale Atemumgebung im Festkörper zu reproduzieren, beruht darauf, daß in vielen Fällen die optimalen oder suboptimalen Umgebungen im ionischen und kovalenten Modell identisch sind. Tatsächlich ist es Ausdruck eines Grundprinzips der Kristallchemie, nach dem die tatsächlich auftretenden und existenzfähigen Kristallstrukturen unter allen relevanten Gesichtspunkten optimiert sind. So ist die Struktur eines überwiegend durch kovalente Bindungen zusammengehaltenen Festkörpers auch auf Maximierung des elektrostatischen Beitrags hin ausgelegt. Die größten Schwierigkeiten bis hin zum Versagen des ionischen Modells treten auf, wenn wegen der gerichteten Natur der kovalenten Bindungen der Raum in der Struktur nur unzureichend genutzt wird, z.B. bei linearen Zweifachkoordinationen<sup>[90]</sup> von  $\text{Cu}^+$  oder  $\text{Ag}^+$  oder bei einer quadratisch-planaren Umgebung (z.B. für  $\text{Ag}^{3+}$ )<sup>[91]</sup>, die im ionischen Modell zu einem Tetraeder verzerrt würde. Trotzdem können unter geeigneten Bedingungen sogar solche Koordinationen als sehr gute Suboptima auftreten<sup>[92]</sup>.

Natürlich wäre es von Interesse, nichtsphärische Ionen oder entsprechend modellierbare Komponenten wie Ionen mit freien Elektronenpaaren ( $\text{Sn}^{2+}$ , Übergangsmetallionen) oder komplexe Ionen ( $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_3^-$ ) einzubeziehen. Außer einem höheren Rechenaufwand gäbe es keine prinzipiellen Probleme. Allerdings könnten die Behandlung der Abstoßungskräfte zwischen solchen (benachbarten) Ionen und die Berechnung der entsprechenden Polarisationsterme kompliziert werden. Dasselbe gilt für die Drei-Körper-Terme, die man gewöhnlich für eine korrekte Beschreibung der kovalenten Bindung benötigt und die die Rechenzeit pro Energieberechnung beträchtlich erhöhen. Daher scheint es sinnvoll, solche Terme in den ersten Optimierungen zu vermeiden, solange ihr Ausschluß nicht das ganze Gedankengebäude zerstört.

## 6.2. Technische Details der Algorithmen

Nachdem die Parameter des Potentials festgelegt sind, ist die Energie jeder möglichen Ionen- oder Atomkonfiguration im Rahmen des Modells bestimbar. Dennoch verbleiben noch Optionen, zwischen denen zu wählen ist. Die wichtigsten sind die Randbedingungen (offen = Cluster, periodisch = Kristall), die Zahl der Atome in der Simulationszelle und die Wahl der Bewegungsklasse für den Simulated-Annealing-Algorithmus.

Für unsere Zwecke ist die Wahl von kristallartigen Randbedingungen sinnvoll, da wir hauptsächlich an (meta)stabilen kristallinen Strukturen interessiert sind. Da mit einer gasartigen Dichte des Systems begonnen und eine freie Variation der Simulationszelle zugelassen wird, ist die erzwungene Periodizität nicht sehr restriktiv. Ein größeres Problem wird durch eine Fixierung der Zahl der Formeleinheiten während der Optimierung hervorgerufen. Wenn sich die Zahl der Atome während der Optimierung nicht verändert läßt, kann man natürlich nur Strukturen finden, die durch Elementarzellen beschrieben werden, welche (maximal) diese Atome enthalten. Dieses Problem ist im Prinzip durch Variation der Atomzahl während des Laufes lösbar. Aber es hat sich oft herausgestellt, daß es günstiger ist, die Zusammensetzung während eines Laufs festzuhalten und die

Optimierung mit allen vielversprechenden Zusammensetzungen zu wiederholen. Da die Einschränkung auf ein bestimmtes Atomverhältnis das Hinzufügen und Entfernen von Atomen sehr erschwert, schließt eine Festlegung auf eine bestimmte Zusammensetzung gewöhnlich  feste Gesamtzahl der Atome ein. Es ist daher erforderlich, Läufe für feste Zusammensetzungen mit verschiedenem  von Formeleinheiten pro Simulationszelle zu wiederholen<sup>[93]</sup>. Unsere Beobachtungen haben gezeigt, daß z.B. bei der Verdopplung der Zahl der Formeleinheiten die ursprünglichen Minima immer noch vorhanden sind, daß aber natürlich viele zusätzliche Nebenminima auftreten. Wie bereits in der Einführung diskutiert wurde, scheint die Zahl der möglichen metastabilen periodischen Strukturen unendlich zu sein.

Schließlich muß man sich bewußt sein, daß die Wahl der Bewegungsklasse im Prinzip die Eigenschaften der Energielandschaft verändern kann. Solange die erlaubten Schritte physikalisch (Bewegung der Atome, Variation der Zelle = kollektive Bewegung aller Atome, Ladungsübertragung etc.) und vollständig (kein Ausschluß physikalisch möglicher mikroskopischer Veränderungen der Konfiguration) sind, wird jedes bei der Optimierung gefundene lokale Minimum automatisch kinetisch stabil sein. In der Regel wird man diese Bedingungen nicht verletzen. Aber wenn das globale Minimum so schnell wie möglich erreicht werden soll, kann es sinnvoll sein, den Optimierungsalgorithmus durch das Einfügen nichtphysikalischer Schritte zu verbessern. Selbstverständlich läuft man dadurch Gefahr, metastabile Minima zu verfehlten oder sogar zu eliminieren. Für unsere Zwecke wäre eine solche hocheffiziente Bewegungsklasse offensichtlich ein zweischneidiges Schwert. Daher haben wir nur solche nichtphysikalischen Schritte erlaubt, die ganze Ionen aus der Simulationszelle entfernen, hinzufügen oder austauschen. Solche Operationen führen nur in sehr speziellen Fällen zu der Eliminierung realistischer Suboptima<sup>[94]</sup>.

### 6.3. Anwendbarkeit des modularen Ansatzes bei allgemeinen thermodynamischen Randbedingungen

Wie bereits mehrfach erläutert, beschäftigen sich unsere derzeitigen Untersuchungen mit der Vorhersage von möglichen (meta)stabilen Strukturen einer Verbindung bei  $T = 0\text{ K}$  und  $p \approx 0\text{ Pa}$ , die damit lokalen Minima der Energiehyperfläche des Systems entsprechen. Unsere Optimierungen beziehen sich auf eine Energiefunktion, die im Konfigurationsraum, nicht jedoch im thermodynamischen Raum definiert ist. Sollen Hochtemperatur- oder Hochdruckmodifikationen einbezogen werden, müssen wir zwischen dem Raum aller hypothetischen Konfigurationen eines chemischen Systems, die durch Zahl und Art der beteiligten Atome, ihre genauen Positionskoordinaten, Ionenladungen etc. gekennzeichnet sind, und dem üblichen Raum der thermodynamischen Variablen  $p$ ,  $T$ ,  $N_i$  etc. unterscheiden.

Es gibt keine prinzipiellen Gründe, die einer Untersuchung von Systemen unter externen Einflüssen wie dem Druck  $p$  oder stationären externen elektrischen Feldern  $\mathbf{E}$  bei  $T = 0\text{ K}$  entgegenstehen. Anstelle der potentiellen Energie wären dann die Enthalpie  $H = E + pV$  oder ähnliche Erweiterungen der Energiefunktion<sup>[7]</sup> zu minimieren. Die größere praktische Schwierigkeit liegt in der normalerweise unbekannten Abhängigkeit der

Potentialparameter vom Druck oder von anderen externen Feldern. Dies trifft auch auf Potentiale zu, die an binäre Systeme angepaßt worden sind. In Einzelfällen kann eine Lösung dadurch gefunden werden, daß man die Parameter z.B. an gemessene elastische Konstanten anpaßt.

Die Identifizierung von „Hochtemperaturstrukturen“ ist ein sehr viel subtileres Unterfangen. Für  $T = 0\text{ K}$  ist eine (meta)stabile Struktur ganz eindeutig definiert: Es ist die Konfiguration, die einem lokalen (nichtentarteten) Minimum der Energiehyperfläche entspricht. Im Gegensatz hierzu ist für jede Konfiguration bei  $T > 0\text{ K}$  nach der statistischen Mechanik die Wahrscheinlichkeit, zu einem gegebenen Zeitpunkt vorgefunden zu werden, größer null. Dies impliziert, daß das Konzept einer einzigen spezifischen Konfiguration, die das System bei  $T > 0\text{ K}$  vertritt, nicht mehr zutrifft. Es ist jedoch häufig möglich, viele Konfigurationen nach gewissen gemeinsamen Eigenschaften (z.B. ihrer zeitlich gemittelten Struktur) in Gruppen zusammenzufassen. Nennt man nun diese gemeinsame Größe  $R$ <sup>[95]</sup>, so ist es möglich, die Wahrscheinlichkeit  $p(R)$  zu berechnen, mit der das System sich in einer Konfiguration befindet, die die gemeinsame Eigenschaft  $R$  aufweist [Gl. (d)].

$$p(R) = \sum_{i \in R} p(i) = \frac{Z(R)}{Z} = \frac{\exp(-F(R)/kT)}{\exp(-F/kT)} \quad (d)$$

$Z(R)$  ist die Zustandssumme für den Bereich des Phasenraums, der mit  $R$  assoziiert ist  $F(R)$  ist als die freie Energie der Struktur  $R$  definiert. Wie man sieht, entspricht die Bestimmung der wahrscheinlichsten Struktur des Systems bei der Temperatur  $T$  genau der Berechnung des Minimums der eingeschränkten freien Energie  $F(R)$  als Funktion von  $R$ . Obgleich es in speziellen Fällen möglich ist,  $F(R)$  analytisch zu beschreiben, ist seine Bestimmung im allgemeinen sehr schwierig. Daher haben wir bisher noch nicht versucht, unseren Ansatz auf diese Problematik auszudehnen.

### 7. Zusammenhänge mit früheren Untersuchungen der Energiehyperfläche komplexer Systeme

Das Konzept, das unserem Ansatz zugrundeliegt, eine möglichst umfassende und zugleich möglichst voraussetzungsfreie Erfassung der in einem chemischen System vorkommenden (meta)stabilen Festkörperverbindungen durch globale und anschließend lokale Optimierungen als ein Element der Syntheseplanung zu nutzen, ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Gleichwohl gibt es zahlreiche Berührungspunkte mit früheren oder aktuellen Arbeiten, die sich etwa mit der Berechnung von Festkörperenergien oder dem Einsatz von Optimierungsmethoden bei der Strukturaufklärung befassen.

Es hat in der Festkörpertheorie nicht an Versuchen gefehlt<sup>[96]</sup>, die Struktur von Festkörpern, seien sie nun kristallin oder amorph, makroskopisch oder mikroskopisch (wie Cluster), zu verstehen. Es ist immer klar gewesen, daß (meta)stabile Strukturen von Festkörpern bei niedrigen Temperaturen durch die Bestimmung der Minima der Energiehyperfläche des chemischen Systems identifiziert werden können, außer bei Systemen, die von Quanteneffekten dominiert werden. Insbesondere in den Anfängen der Festkörperphysik<sup>[97, 98]</sup> wurde viel Arbeit in die

Berechnung von kohäsiven Energien (Grundzustandsenergien) bekannter Strukturen<sup>[185]</sup> und in die Bestimmung von elastischen Konstanten durch Variation der Zellparameter gesteckt.

Mit der Entwicklung von Computern und schnellen Algorithmen standen der Theorie neue Hilfsmittel zur Verfügung. Von den Moleküldynamikstudien von Alder und Wainwright<sup>[99]</sup>, die Flüssigkeiten mit harten Kugeln als Bausteinen modellierten, bis zur ab-initio-Moleküldynamiksimulation mit dem Car-Parrinello-Algorithmus<sup>[135]</sup>, der lokale Optimierungen der Strukturen einfacher Festkörper ermöglicht<sup>[100]</sup>, verläuft ein direkter Weg stetigen Fortschritts. Parallel zu diesen Arbeiten gab es entsprechende Entwicklungen in der Theorie der Moleküle und ihrer Strukturen<sup>[101]</sup>. Es ist inzwischen Standard, lokale Optimierungen bei ab-initio-Untersuchungen von Molekülen einzusetzen.

Diese beiden Forschungsrichtungen begegnen sich bei der Untersuchung von Clustern<sup>[102-128]</sup>, die häufig entweder als große Moleküle oder als nanoskopische Festkörper angesehen werden. Ein frühes Beispiel ist die Arbeit von Welch et al.<sup>[129]</sup>, in der im Rahmen des Schalenmodells<sup>[130]</sup> lokale Energieminimierungen mit Gradientenverfahren für Alkalimetallhalogenidcluster (bis zu 44 Dimere) durchgeführt wurden. In neuerer Zeit haben z.B. Phillips et al.<sup>[131]</sup> die Geometrie von NaCl-Clustern und -Clusterionen, wieder unter Verwendung eines Schalenmodells, untersucht. Die globale Optimierung wurde durch eine Vielzahl von lokalen Optimierungen mit Gradientenverfahren ersetzt, wobei jeweils sinnvolle Anfangskonfigurationen durch die Addition von positiven und negativen Ionen an alternierende Positionen des Clusters erzeugt wurden. In ähnlicher Weise haben Rose und Berry<sup>[120]</sup> Born-Mayer-Potentiale und vielfache Gradientenminimierungen während Moleküldynamiksimulationen eingesetzt, um Phasenübergänge in  $(\text{KCl})_{32}$ -Clustern zu studieren. Mit dem Ziel, lokale Minima zu bestimmen, sind von Ochsenfeld und Ahlrichs<sup>[102]</sup> sowohl  $(\text{KCl})_n$ - als auch  $(\text{LiF})_n$ -Cluster ( $n \leq 15$ ) auf dem SCF(MP2)-Niveau mit SCF-Kraftfeldrechnungen untersucht worden. Jones und Seifert<sup>[116]</sup> haben Arbeiten an Phosphorclustern ( $n \leq 11$ ) durchgeführt, wobei sie ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen zusammen mit (relativ kurzen) moleküldynamischen Simulated-Annealing-Läufen verwendeten. Sinnvolle Anfangskonfigurationen erzeugten sie durch Simulated Annealing mit einem einfachen effektiven Potential auf dem Niveau von LCAO-Testfunktionen. Natürlich können hier nur einige der Bemühungen zur Berechnung von ionischen und kovalenten Systemen beschrieben werden. Probleme ähnlicher Größenordnung sind bei den Edelgas- und Metallclustern in großer Zahl behandelt worden.

Die bislang untersuchten Cluster sind meist viel zu klein, als daß man sie bereits als Festkörper auffassen könnte. Dennoch haben die Arbeiten an solchen mesoskopischen Systemen die Behandlung analoger Fragen bei Festkörpern stark beeinflußt. Denn beiden Problemen sind zwei Schwierigkeiten gemeinsam, die sich insbesondere bei der Untersuchung von Clustern klar herauskristallisiert haben<sup>[128, 132-134]</sup>. Zum einen ist die Zahl der möglichen (Cluster-)strukturen, die lokalen Minima der Energiehyperfläche zugeordnet werden können, sehr groß; zum anderen ist es bei weitem nicht offensichtlich, wie man die beste oder typischste Struktur bestimmen soll, ohne sich in allen Einzelheiten mit der Energielandschaft des Systems einschließlich

der Barrierenstruktur und dem Phasenraumvolumen in der Umgebung der Minima auseinanderzusetzen.

Bei der Analyse von Molekülreaktionen<sup>[135-139]</sup> werden gewöhnlich von der gesamten Barrierenstruktur immerhin die niedrigsten Sattelpunkte zwischen zwei lokalen Minima berücksichtigt. Dies steht im Gegensatz zu der üblichen Behandlung der Festkörper, bei der man sich hauptsächlich mit einzelnen Strukturen befaßt hat. Die Rechtfertigung dieses traditionellen Vorgehens liegt in der kinetischen Stabilität von Festkörpern, die mit dem Konzept der gebrochenen Ergodizität von Palmer<sup>[140]</sup> verstanden werden kann. Denn in realistischen, großen Systemen wird sich bei niedrigen Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht häufig nicht global einstellen. Nur in einem kleinen Bereich des Phasenraums entspricht das Zeitmittel, das in einem endlichen Zeitfenster der Beobachtung zugänglich ist, dem Ensemblemittel. Demzufolge kann es genügen, das thermodynamische Verhalten eines Festkörpers nur in einem kleinen Ausschnitt der Energielandschaft um eine (meta)stabile Struktur zu studieren.

Es war somit völlig vernünftig, sich auf die lokale Umgebung bereits bekannter oder erwarteter interessanter Strukturen zu konzentrieren und z.B. lokale Optimierungen von Energiefunktionen durchzuführen. Solche lokalen Optimierungen<sup>[35, 100, 141, 142]</sup> sind mit unterschiedlichen Einschränkungen hinsichtlich der Zahl der Atome, der Symmetrie der Struktur und der Werte der Zellparameter durchgeführt worden. So haben Wentzcovitch und Martins<sup>[100]</sup> flüssiges Li mit Moleküldynamiktechniken modelliert, wobei bei jedem Schritt die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst wurden. Hierdurch ist ihre Methode etwas besser geeignet, Volumenveränderungen während der (weiterhin lokalen) Optimierung zu berücksichtigen, als der ursprüngliche Car-Parrinello-Algorithmus, in dem eine fiktive Elektronendynamik die Bewegung der Ionenrumpfe komplementiert. In diesem Zusammenhang sollte man auch auf die Modellierung von Proteinen<sup>[143]</sup>, Wasser<sup>[144]</sup> und amorphen Strukturen<sup>[47, 145]</sup> hinweisen. Im letzten Fall ist das Verharren in einer ungeordneten Verteilung der Atome notwendig, und statt ein gutes Suboptimum mit einer globalen Optimierung zu suchen, wird eine lokale Optimierung durchgeführt, die in einer amorphen Struktur endet.

Eine interessante Anwendung von globalen Optimierungen in der Bestimmung von Festkörperstrukturen aus Pulverdaten ist in den letzten Jahren von Pannetier, Newsam, Freeman, Catlow und anderen<sup>[31, 146-150]</sup> eingeführt worden. Hierbei werden experimentell ermittelte Zusatzinformationen bei der Erstellung der Startkonfigurationen und der Wahl der Bewegungsklasse berücksichtigt. Meist sind dies die Gitterkonstanten (aus Beugungsexperimenten), die Zusammensetzung oder die Zahl der Formeleinheiten. Es fehlen also „nur“ die genauen Atompositionen in der Zelle, die besonders dann schwer erhältlich sind, wenn nur Röntgen- oder Neutronenpulverdaten zur Verfügung stehen. Unter Einbeziehung der obigen Vorgaben führen die Autoren globale oder lokale Minimierungen von speziellen Kostenfunktionen durch, die Energieterme aus effektiven Potentialem mit Straftermen kombinieren. Diese Straftermen können z.B. die Bindungsvalenz-Regeln von Pauling<sup>[148]</sup> oder die Auflage einer gleichmäßigen Verteilung der Ionen in der Zelle<sup>[147]</sup> wider spiegeln. Bei geeigneter Wahl der Kostenfunktion<sup>[151]</sup> ergibt die Minimierung sinnvolle Strukturvorschläge, die dann als Input

für ein übliches Strukturbestimmungsprogramm oder für eine Verfeinerung durch eine lokale Optimierung unter Verwendung einer realistischeren Energiefunktion dienen können. Im Extremfall besteht die Kostenfunktion nur aus Straftermen und entspricht einer Kennzahl (figure of merit), die auf der A-priori-Kenntnis der typischen Bindungsanordnungen im Festkörper beruht<sup>[152, 153]</sup>.

Zum Beispiel haben Pannetier et al.<sup>[148]</sup> eine Kombination aus Bindungsvalenz- und Coulomb-Termen als Kostenfunktion auf das Problem angewendet, mit Simulated Annealing die Positionen der Ionen in einer festen Elementarzelle mit bekanntem Ioneninhalt, z.B.  $\text{NbF}_4$  oder  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , zu optimieren. In ähnlicher Weise arbeiteten Freeman et al.<sup>[147]</sup> bei ihrer Bestimmung der Strukturen von  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen mit einer Elementarzelle, deren Größe, Gestalt und Inhalt als vom Experiment bekannt vorausgesetzt waren. Unter Verwendung rein abstoßender Wechselwirkungen wurden Anfangskonfigurationen mit Simulated Annealing und dem Conjugate-Gradient-Verfahren erzeugt. Ausgehend von diesen Konfigurationen wurden dann lokale Optimierungen mit einem empirischen Potential durchgeführt. Vor kurzem haben Bush et al.<sup>[154]</sup> gezeigt, daß auch genetische Algorithmen als Methode zur globalen Optimierung bei der Strukturbestimmung helfen können, wenn nur Pulverdaten und die Zusammensetzung der Elementarzelle verfügbar sind. Dabei wurde wieder für die globale Optimierung eine effektive Kostenfunktion ähnlich derjenigen von Pannetier et al.<sup>[148]</sup> verwendet.

Alternative Ansätze<sup>[155–159]</sup> zum Verständnis oder zur Bestimmung von Strukturen nutzen A-priori-Kenntnisse über bevorzugte Bindungsverhältnisse und/oder räumliche Zwangsbedingungen, darunter oft auch die Annahme einer bekannten Elementarzelle, zusammen mit Bindungsvalenz-Regeln, um mögliche Strukturen vorzuschlagen. Eine interessante Ableitung von kovalenten Strukturelementen des Phosphors ( $\text{P}_n$ ,  $n \leq 70$ ) durch lokale ab-initio-Optimierungen von mit heuristischen Verfahren hergeleiteten Netzwerkstrukturen ist vor kurzem von Böcker und Häser<sup>[160]</sup> vorgestellt worden.

Unser Ansatz weist in dem Sinne eine Parallele zu den zuvor erwähnten Clusterstudien auf, als eine genaue Untersuchung der Energielandschaft des Festkörpers nicht (nur) in der Umgebung einer gegebenen Struktur, sondern global erfolgt. Während man üblicherweise den Unterschied zwischen Cluster und Festkörper an der Zahl der Atome festmacht, möchten wir eher das Merkmal „periodische Randbedingungen“ bei der Unterscheidung betonen. So würde unsere Simulationszelle zuzüglich ihrer ersten Schale(n) aus Nachbarzellen einem Cluster äquivalent sein, d. h. der Aufwand, einen Cluster aus  $N$  Atomen zu analysieren, sollte in einem gewissen Sinne dem für die Berechnung einer Simulationszelle mit etwa  $N/27$  Atomen entsprechen. Natürlich bedingt die Periodizität eine Reihe von wichtigen Unterschieden. Langreichweite (z.B. elektrostatische) Kräfte müssen sorgfältiger behandelt werden, und die freie Variation der Größe und Gestalt der Simulationszelle spielt eine sehr wichtige Rolle in der Optimierung. Dieser letzte Punkt stellt zusammen mit der Variation der Zusammensetzung und der Ionenladungen einen entscheidenden konzeptionellen Schritt gegenüber den am Anfang dieses Abschnitts beschriebenen Arbeiten dar, die sich mit der Strukturbestimmung auf der Basis von A-priori-Informationen über die Elementarzelle von bereits

synthetisierten Strukturen befassen. In unseren Augen ist diese Freiheit in der Bewegungsklasse während der globalen Optimierung unerlässlich, damit das Ziel einer möglichst voraussetzungsfreien Vorhersage existenzfähiger Verbindungen als erster Schritt der Syntheseplanung in der Festkörperchemie erreicht werden kann.

## 8. Schlußwort

Wir haben ein Verfahren für die Vorhersage von sinnvollen Strukturkandidaten bei Festkörperverbindungen vorgestellt. Damit ist der Stand der Syntheseplanung in der Festkörperchemie dem in der Molekülchemie des Kohlenstoffs und anderer Nichtmetalle im Hinblick auf die Formulierung konkreter Syntheseziele vergleichbar geworden. Es ist zu erwarten, daß hier wie dort die Weiterentwicklung von zur globalen Optimierung geeigneten effektiven Potentialen einen breiten Raum einnehmen wird. Ein wichtiger Unterschied bleibt jedoch bestehen: In der Festkörperchemie existieren bislang noch keine theoretischen Werkzeuge für die Entwicklung eines detaillierten Weges zur Synthese einer vorhergesagten Struktur, die mit den Hilfsmitteln der Molekülchemie vergleichbar wären.

*Wir möchten den Teilnehmern am Strukturseminar am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn für interessante Diskussionen und insbesondere Dipl.-Chem. H. Putz und Dipl.-Chem. M. Wevers für ihre Beiträge danken. Einer von uns, J. C. S., möchte auch den Teilnehmern des Telluride Summer Research Center 1993 für nützliche Kommentare danken. Unser besonderer Dank gilt den Förderungen durch das Leibniz-Programm der DFG und durch die Pinguin-Stiftung.*

Eingegangen am 3. Juli 1995 [A 121]

- [1] E. Hjel, *Geschichte der Organischen Chemie*, Vieweg, Braunschweig, 1916.
- [2] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 469–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 455–465.
- [3] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19–37.
- [4] I. Ugi, J. Bauer, K. Bley, A. Dengler, A. Dietz, E. Fontain, B. Gruber, R. Herges, M. Knauer, K. Reitsam, N. Stein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 210–239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 201–227.
- [5] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 35–42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 43–50.
- [6] R. Dronskowski, R. Hoffmann, *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 514–520.
- [7] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part 1*, 3. Aufl., Pergamon, New York, 1985.
- [8] O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München, 1981.
- [9] S. R. Niketic, K. Rasmussen, *The Consistent Force Field*, Springer, New York, 1977.
- [10] M. Jansen, *Abh. Rheinisch Westfäl. Akad. Wiss.* **1996**, N 342, im Druck.
- [11] V. M. Goldschmidt, *Skrift Nor. Vidensk. Akad. Kl. 1: Mat. Naturvidensk. Kl.* **1926**, *I* (Mat.-Naturv. Kl.).
- [12] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, New York, 1984.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [14] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **1926**, *35*, 295–303.
- [15] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, 1992.
- [16] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1973**, *29*, 266–282.
- [17] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 387–438.
- [18] Strenggenommen betrifft die folgende Diskussion diejenigen Strukturen, die bereits allein durch Energiebarrieren stabilisiert werden können, d. h. Phasen, die im Prinzip bei  $T = 0$  K existieren können. Für diejenigen Phasen, die nur bei hoher Temperatur existieren können (z.B. der flüssige Zustand), verweisen wir auf die Diskussion in Abschnitt 6.3.
- [19] Damit entsprechen Entwurf und Synthese einer neuen Verbindung der theoretischen bzw. experimentellen Erkundung dieser Energielandschaft, so daß der

- Chemiker mehr einem Entdecker und weniger einem Schöpfer neuer Welten ähnelt.
- [20] J.-R. Hill, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1238–1244.
- [21] Man beachte, daß die Verwendung von periodischen Randbedingungen nichts über die endgültige Symmetrie des Strukturkandidaten impliziert.
- [22] Eine Alternative ist die Verwendung offener Randbedingungen, d.h. die Simulation eines Clusters. Zur Vermeidung von Oberflächeneffekten muß dieser möglicherweise in ein effektives Medium eingebettet werden, das die durchschnittliche Wechselwirkung mit dem übrigen Festkörper widerspiegelt.
- [23] D. A. Pierre, *Optimization Theory with Applications*, Dover Publications, New York, 1986.
- [24] L. Davis, *Genetic Algorithms and Simulated Annealing*, Pitman, London, 1987.
- [25] P. J. M. van Laarhoven, Dissertation, De Erasmus Universiteit Rotterdam, 1988.
- [26] Strukturen mit uninteressanten Eigenschaften im Hinblick auf das Ziel der Simulation möchte man ausschließen. Wenn man z.B. nach Isolatoren sucht, würde man keine Zeit auf die Verfeinerung von Strukturen verwenden, die metallisches Verhalten zeigen.
- [27] Der Ausdruck „Zustand“ bezieht sich auf die elektronische Konfiguration der Atome, die in einer Näherungsbeschreibung des Festkörpers auftritt, z.B. Ionenladung oder „Art“ und Besetzung von Molekülorbitalen.
- [28] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 7983–7991.
- [29] A. M. Stoneham, *Handbook of Interatomic Potentials. I. Ionic Crystals* (Vorabdruck, 1981).
- [30] M. P. Tosi, F. G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 45–52.
- [31] C. R. A. Catlow, R. G. Bell, J. D. Gale, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 781–792.
- [32] M. Finnis, *Acta Metall. Mater.* **1992**, *40*, S25–S37.
- [33] N. Chetty, K. Stokbro, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 3798–3809.
- [34] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio Treatment of Crystalline Systems*, Springer, Heidelberg, 1988.
- [35] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
- [36] J. C. Schön, M. Jansen, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1541–1544.
- [37] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1148–1153.
- [38] H. Putz, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1994.
- [39] J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Sci.* **1995**, *4*, 43–58.
- [40] J. C. Schön, M. Jansen, noch unveröffentlicht.
- [41] M. Wevers, J. C. Schön, M. Jansen, noch unveröffentlicht.
- [42] M. Wevers, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1995.
- [43] J. C. Schön, M. Jansen, noch unveröffentlicht.
- [44] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, noch unveröffentlicht.
- [45] M. Waldman, A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1077–1084.
- [46] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London A* **1980**, *373*, 27–56.
- [47] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4899–4907.
- [48] C. Oligschleger, H. R. Schober, *Physica A* **1993**, *201*, 391–394.
- [49] C. Oligschleger, Aachen, persönliche Mitteilung, 1995.
- [50] T. S. Bush, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, P. D. Battle, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 831–837.
- [51] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr., M. P. Vecchi, *Science* **1983**, *220*, 671–680.
- [52] V. Cerny, *J. Optim. Theor. Appl.* **1985**, *45*, 41–51.
- [53] P. J. M. van Laarhoven, E. H. L. Aarts, *Simulated Annealing*, Reidel, Dordrecht, Niederlande, 1987.
- [54] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [55] Hieraus können wir schließen, daß man unter bestimmten Umständen  $T$  als eine tatsächliche Temperatur auffassen kann.
- [56] S. Geman, D. Geman, *IEEE PAMI* **1984**, *6*, 721–741.
- [57] B. Andresen, K. H. Hofmann, K. Mosegaard, J. Nulton, J. M. Pedersen, P. Salamon, *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 1485–1492.
- [58] L. Goldstein, *Mean Square Rates of Convergence in the Continuous Time Simulated Annealing Algorithm on Rd* (Vorabdruck, 1985).
- [59] B. Hajek, *Math. Oper. Res.* **1988**, *13*, 311–329.
- [60] J. Lam, J.-M. Delosme, *An Adaptive Annealing Schedule* (Vorabdruck, 1987).
- [61] J. M. Pedersen, K. Mosegaard, M. O. Jakobsen, *Optimized Optimization* (Vorabdruck, 1989).
- [62] J. M. Pedersen, K. Mosegaard, M. O. Jakobsen, P. Salamon (Vorabdruck, 1990).
- [63] G. Ruppeiner, J. M. Pedersen, P. Salamon, *J. Phys. I* **1991**, *1*, 455–470.
- [64] P. Salamon, J. Nulton, J. Robinson, J. Pedersen, G. Ruppeiner, L. Liao, *Comput. Phys. Commun.* **1988**, *49*, 423–428.
- [65] J. C. Schön et al., noch unveröffentlicht.
- [66] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen in *Tagungsband der Arbeitstagung des Arbeitskreises Nichtkristalline und Partikelkristalline Strukturen der DKG* (Hrsg.: B. Müller), Schmiedefeld, 1996, im Druck.
- [67] H. Zimmermann, H. Burzlaff, *Z. Kristallogr.* **1985**, *170*, 241–246.
- [68] L. C. Andrews, H. J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, *44*, 1009–1018.
- [69] Y. LePage, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264–269.
- [70] J. C. Schön, H. Putz, M. Jansen, *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *8*, 143–156.
- [71] P. Sibani, J. C. Schön, P. Salamon, J.-O. Andersson, *Europophys. Lett.* **1993**, *22*, 479–485.
- [72] P. Sibani, J.-O. Andersson, *Physica A* **1994**, *206*, 1–12.
- [73] P. Sibani, P. Schriver, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 6667–6671.
- [74] In einer Reihe von Optimierungsläufen konnte auch die Zusammensetzung frei variiert. In diesen Fällen waren die Strukturkandidaten von einer dichten Packung der schweren Atome dominiert, während die leichteren Atome nach und nach aus der Simulationszelle entfernt wurden, was die große Bedeutung der Option der Phasentrennung in all diesen Systemen unterstreicht.
- [75] R. Heastie, *Nature* **1955**, *176*, 747–748.
- [76] J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 233–235.
- [77] W. F. Sherman, A. A. Stadtmüller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, Wiley, New York, 1987.
- [78] Man beachte, daß unsere Bildungsenthalpie in bezug auf die binären Verbindungen bei  $T = 0$  K und  $p = 0$  Pa berechnet wird, während der experimentelle Wert auf Standardbedingungen bezogen ist. Da die hierdurch entstehende Differenz hauptsächlich durch das Integral über die spezifische Wärme gegeben ist und der Beitrag hierzu von den binären Verbindungen zu einem großen Teil den Beitrag der ternären Verbindung aufwiegt, erscheint unser Vergleich im großen und ganzen berechtigt.
- [79] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, New York, 1989.
- [80] M. Troemel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 237–247.
- [81] R. E. Cohen, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 6416–6423.
- [82] K. Lukaszewicz, *Roczn. Chem.* **1959**, *33*, 239–242.
- [83] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen in *Materials Research Society Fall Meeting* (Hrsg.: W. G. Klemperer, C. J. Brinker), Materials Research Society, Boston, 1992, S. 821–826.
- [84] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, New York, 1974.
- [85] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College, New York, 1976.
- [86] J. K. Burdett, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1079–1083.
- [87] E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 965–1034.
- [88] Es sei angemerkt, daß die Energieunterschiede zwischen den lokalen Minima von  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$ , die mit dem effektiven Potential berechnet wurden, den mit der Hartree-Fock-Methode (vgl. Abschnitt 5.2) berechneten Größen sehr ähnlich sind. Natürlich darf man dies nicht überinterpretieren; dennoch zeigt die Übereinstimmung, daß man von den Optimierungen mit einem einfachen effektiven Potential zumindest sinnvolle qualitative Ergebnisse erwarten darf.
- [89] M. Kunz, T. Armbruster, *Acta Crystallogr. B* **1992**, *48*, 609–622.
- [90] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, 1975, 107.
- [91] M. Jansen, B. Standke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 39–46.
- [92] So zeigt z.B. für das quaternäre System  $\text{Sr}_2\text{NiO}_2\text{Cl}_2$  die beste bislang gefundene Konfiguration eine A-B-A-Schichtstruktur, die an die  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur erinnert, wobei jede Schicht auf einem quadratischen  $\text{O}^{2-}$ -Raster beruht und  $\text{Ni}^{2+}$  jedes zweite Quadrat füllt. Ober- und unterhalb eines jeden  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions befindet sich ein  $\text{Cl}^-$ -Ion, wodurch ein elongiertes Oktaeder um Ni entsteht. Die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen liegen ober- und unterhalb derjenigen  $\text{O}^{2-}$ -Quadrat, die keine  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen enthalten. Schließlich bedecken die  $\text{Cl}^-$ -Ionen die  $\text{Sr-Ni-O}$ -Schicht und bilden dadurch die  $\text{NiO}_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder und eine  $\text{O}_4\text{Cl}_4$ -Koordinationsum Sr.
- [93] Eine andere wichtige Beobachtung ist, daß bei Systemen mit vielen Atomen in der Simulationszelle die suboptimalen Lösungen dazu neigen, Punktdefekte aufzuweisen (vgl. Abschnitt 5.1). Es ist möglich, diese Defekte durch beträchtlich längere Optimierungsläufe zu entfernen. Die effektive Nutzung der Rechnerkapazitäten steht dann jedoch schnell im Mittelpunkt, insbesondere wenn die optimalen Strukturkandidaten bereits leicht aus den suboptimalen Defektstrukturen abgeleitet werden können.
- [94] Ein mögliches Beispiel wären Systeme mit einer Tendenz zur Bildung von festen Lösungen bei Atomen nahezu gleicher Größe.
- [95] Man beachte, daß  $R$  (manchmal als Ordnungsparameter bezeichnet) gewöhnlich keine thermodynamische Variable wie  $T$ ,  $p$  oder  $V$  ist. Seine Definition ist beliebig und beschreibt nur eine mögliche Weise, den Konfigurationsraum zu partitionieren.
- [96] M. L. Cohen, *Phys. Scr. T* **1982**, *1*, 5–10.
- [97] M. P. Tosi in *Solid State Physics*, Vol. 16 (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York, 1964, S. 1–120.
- [98] J. E. Jones, A. E. Ingham, *Proc. R. Soc. A* **1925**, *107*, 636–653.
- [99] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208–1209.
- [100] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins, *Solid State Commun.* **1991**, *8*, 831–834.
- [101] *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90* (Hrsg.: E. Clementi), ESCOM, Leiden, 1992.
- [102] C. Ochsnerfeld, R. Ahlrichs, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 34–47.
- [103] V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci, J. Koutecký, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1035–1108.
- [104] W. Andreoni in *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters* (Hrsg.: G. Scoles), North-Holland, Amsterdam, 1990, S. 159–175.
- [105] R. S. Berry, *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 161–165.

- [106] S. Björnholm, *Contemp. Phys.* **1990**, *31*, 309–324.
- [107] E. Blaisten-Barojas, D. Levesque, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 3910–3916.
- [108] L. A. Bloomfield, C. W. S. Conover, Y. A. Yang, Y. J. Twu, N. G. Phillips, *Z. Phys. D* **1991**, *20*, 93–96.
- [109] J. Buttet, *Z. Phys. D* **1986**, *3*, 155–157.
- [110] A. W. Castleman, Jr., R. G. Keesee, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 589–618.
- [111] W. Darmgaard Kristensen, E. J. Jensen, R. M. J. Cotterill, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4161–4169.
- [112] R. D. Eters, R. Danilowicz, J. Kaelberer, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4145–4148.
- [113] U. Even, N. Ben-Horin, J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 140–143.
- [114] R. M. Graves, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6602–6606.
- [115] M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* **1979**, *40*, 49–135.
- [116] R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7564–7572.
- [117] A. Maiti, L. M. Falicov, *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 4442–4449.
- [118] C. D. Maranas, C. A. Floudas, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7667–7678.
- [119] C. Ochsenfeld, R. Ahrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3487–3497.
- [120] J. P. Rose, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3246–3260.
- [121] J. Uppenbrink, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8520–8534.
- [122] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, R. Aris, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6891–6901.
- [123] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, R. Aris, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6880–6890.
- [124] D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7002–7010.
- [125] D. J. Wales, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 151–171.
- [126] R. S. Berry, P. A. Braier, R. J. Hinde, H.-P. Cheng, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 39–44.
- [127] R. S. Berry in *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters* (Hrsg.: G. Scates), North-Holland, Amsterdam, **1990**, S. 3–22.
- [128] R. S. Berry, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2379–2394.
- [129] D. O. Welch, O. W. Lazareth, G. J. Dienes, R. D. Hatcher, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2159–2171.
- [130] B. G. Dick, Jr., A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 90–103.
- [131] N. G. Phillips, C. W. S. Conover, L. A. Bloomfield, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4980–4987.
- [132] R. S. Berry, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6910–6918.
- [133] R. E. Kunz, R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3987–3990.
- [134] R. E. Kunz, R. S. Berry, *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 1895–1908.
- [135] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887–1930.
- [136] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767–792.
- [137] J. E. Eksterowicz, K. N. Houk, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2439–2461.
- [138] M. Page, J. W. McIver, Jr., *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922–935.
- [139] J. Pancik, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1975**, *40*, 1112–1118.
- [140] R. G. Palmer, *Adv. Phys.* **1982**, *31*, 669–735.
- [141] C. R. A. Catlow, A. N. Cormack, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1987**, *6*, 227–250.
- [142] M. P. Teter, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1993**, *27*, 155–162.
- [143] M. Wagener, J. Gasteiger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1245–1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1189–1192.
- [144] I. Ohmine, H. Tanaka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2545–2566.
- [145] C. Oligschleger, Dissertation, RWTH Aachen, **1994**.
- [146] C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc.* **1992**; *Chem. Commun.* **1992**, 89–91.
- [147] C. M. Freeman, J. M. Newsam, S. M. Levine, C. R. A. Catlow, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 531–535.
- [148] J. Pannetier, J. Bassas-Alsina, J. Rodriguez-Carvajal, V. Caignaert, *Nature* **1990**, *346*, 343–345.
- [149] P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, R. G. Bell, P. L. Gai-Boyes, R. H. Jones, J. Chen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1472–1475.
- [150] D. K. Belashenko, *Inorg. Mat.* **1994**, *30*, 966–976.
- [151] Da diese Straferme nicht einem physikalischen Energiebeitrag entsprechen, sondern nur intuitive chemische oder physikalische Kenntnisse über das System widerspiegeln, müssen sie mit großem Fingerspitzengefühl behandelt werden, wenn man ihnen einen quantitativen Wert, etwa wie den Termen aus einem effektiven Potential, zuweist.
- [152] M. W. Deem, J. M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7189–7198.
- [153] M. W. Deem, J. M. Newsam, *Nature* **1989**, *342*, 260–262.
- [154] T. S. Bush, C. R. A. Catlow, P. D. Battle, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1269–1272.
- [155] N. Engel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 849–858.
- [156] D. Brown, R. Duhlev, *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 51–63.
- [157] R. Duhlev, I. D. Brown, C. Balaew, *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 39–50.
- [158] I. D. Brown, *Z. Kristallogr.* **1988**, *185*, 503.
- [159] I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, *48*, 553–572.
- [160] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286.