

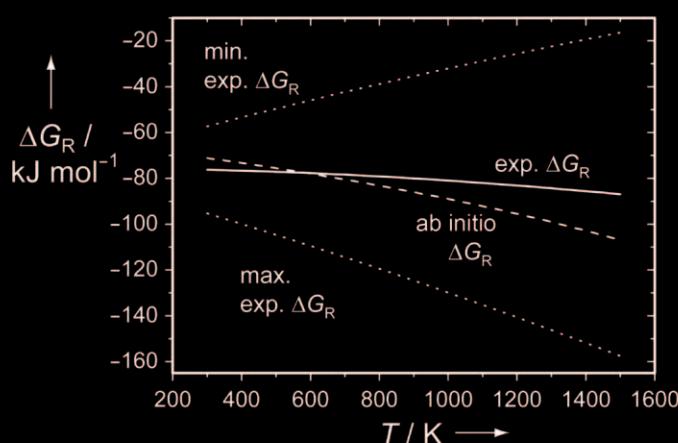
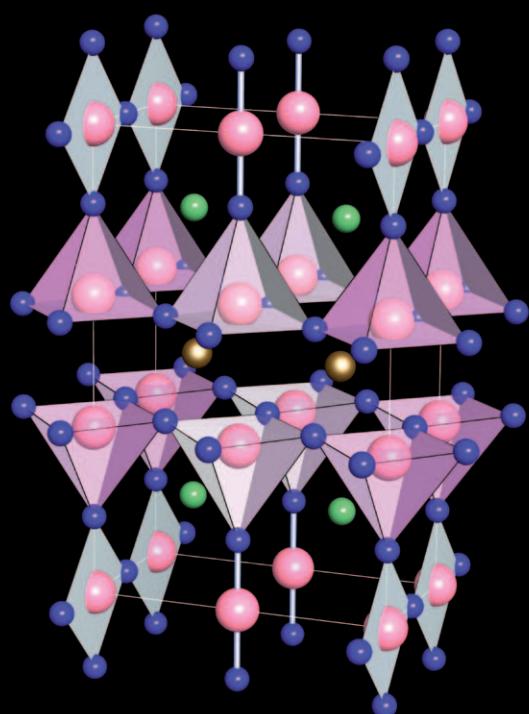
Ab-initio-Thermochemie fester Stoffe

Ralf Peter Stoffel, Claudia Wessel, Marck-Willem Lumey und
Richard Dronskowski*

Stichwörter:

Dichtefunktionalrechnungen ·
Festkörperchemie · Phononen ·
Thermochemie ·
Übergangszustände

Professor Arndt Simon zum
70. Geburtstag gewidmet



$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

In diesem Aufsatz stellen wir einen auf elektronentheoretischen Rechnungen beruhenden Zugang zu einer quantenchemischen Thermochemie von Feststoffen vor. Zunächst gehen wir auf lokale und kollektive Atomauslenkungen ein und erläutern kurz den theoretischen Hintergrund. Die fundamentale Bedeutung der Phononen, ihre Dispersionsrelationen, ihre experimentelle Bestimmung und ihre Berechnung wird beleuchtet, gefolgt von der systematischen Konstruktion thermodynamischer Potentiale auf dieser Basis. Anschließend liefern wir eine Rechenanleitung sowie eine kritische Analyse der erzielbaren Genauigkeit und zeigen dann, wie verschiedene festkörperchemische Probleme so angegangen werden können. Dazu gehört die Berechnung atomarer Aktivierungsenergien in perowskitischen Oxiden, aber auch die Berücksichtigung berechenbarer Schwingungsfrequenzen zur Aufklärung von Kristallstrukturen. Dann behandeln wir die klassisch oft beschriebene Druck- und Temperaturpolymorphie von elementarem Zinn und nehmen eine energetische Klassifikation metastabiler Oxidnitride des Tantals vor. Schließlich weisen wir für Hochtemperatsupraleiter nach, wie die Rechnungen zur Evaluation unbefriedigend präziser thermochimischer Daten herangezogen werden können. Am Ende zeigen wir die momentanen Grenzen und die zukünftigen Herausforderungen der Theorie auf.

1. Einführung

Man mag darüber streiten, ob man einer chemischen Fachdisziplin grobes Unrecht antut, wenn man ihr selbstgewähltes Motto allzu wörtlich nimmt, aber vermutlich erlaubt das stolze PERENNE NIL NISI SOLIDUM („nichts ist unvergänglich, es sei denn, es ist fest“) der deutschen Festkörperchemie doch eine ebenso prägnante Einschätzung ebendieser Wissenschaft. Auf Dauer hat also nur das Feste wirklichen Bestand, und diese Beständigkeit fester Stoffe, ihre praktisch nicht vorhandene Flüchtigkeit, ihr regelmäßiger Aufbau und ihre zumindest bei Raumtemperatur kaum vorhandene Reaktivität – Ausnahmen bestätigen die Regel – sind zweifelsohne Attribute, die manch Außenstehender unmittelbar mit der Festkörperchemie assoziiert.^[1-4] Nun trifft es zweifelsohne zu, daß selbst zu Beginn des 21. Jahrhunderts weite Bereiche dieser Disziplin geradezu selbstverständlich noch in erster Linie mit präparativen und kristallographischen Problemen beschäftigt sind, und dies mit zum Teil aufsehenerregenden Erfolgen. Immer neue Klassen von neuartigen (z. B. intermetallischen, stickstoffbasierten, nanostrukturierten usw.) Feststoffen mit phantastischen physikalischen Eigenschaften (Magnetika, Leuchtstoffe, Katalysatoren, Supraleiter usw.) werden berichtet,^[5] und moderne quantenchemische – in der Regel noch immer „statische“ – Rechnungen erlauben anschließend tiefgehende Einblicke in Struktur und Bindung dieser Substanzen.

Auf der anderen Seite fällt auf, wie selbst heute noch wichtige Fragen nach der *Dynamik* fester Stoffe, ihrer chemischen Reaktivität und ihrer Reaktionsmechanismen nicht die wünschenswerte Aufmerksamkeit erfahren, obschon über

die fundamentale Bedeutung thermodynamischer Größen in der Festkörperchemie – handelt es sich um eine stabile oder instabile Verbindung? – nicht der geringste Zweifel besteht. Bereits im Jahre 1926 veröffentlichte Tammann in genau dieser Zeitschrift, damals noch mit *Zeitschrift für Angewandte Chemie* betitelt, einen ersten gewichtigen Beitrag zur Reaktivität fester Stoffe,^[6] und die nach ihm benannte Regel erlaubt es bekanntlich, die Temperatur von Fest-fest-Reaktionen in bezug auf die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der leichter „flüchtigen“ Komponente zumindest halbquantitativ vorherzusagen. Naturgemäß spielt die Temperatur auch in späteren festkörperchemischen Monographien von Hedvall,^[7] Hauffe^[8] und Schmalzried^[9] eine herausragende Rolle, und diese Betrachtungen waren entweder empirisch-beobachtender Natur oder verwendeten rein klassische Modelle. Es wird ein Ergebnis dieses Aufsatzes sein, daß zu Anfang des 21. Jahrhunderts, genau 84 Jahre nach Tammann, eine vollständig nichtklassische Modellierung praktisch beliebig komplexer Feststoffe möglich geworden ist, die für die chemische Praxis einerseits genügend hohe Genauigkeit erlaubt und andererseits wegen des quantenchemischen und eben nicht mehr klassischen Ansatzes auch die „Stofflichkeit“ der behandelten Verbindungen zutreffend beschreibt.

Für die Chemie selbst ist aber zunächst etwas Bescheidenheit angebracht: Interessanterweise wurde die Bedeutung der Thermochemie in der benachbarten Disziplin der Me-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	5371
2. Klassische Thermochemie	5372
3. Temperaturabhängige atomare Auslenkungen	5374
4. Prinzipielles Vorgehen	5379
5. Praktische Durchführung	5381
6. Lösung verschiedener festkörper- und materialchemischer Probleme	5385
7. Ausblick	5391

tallforschung schon sehr früh erkannt,^[10] und zwar aus gutem Grund: Die große Anwendungsnähe dieser Wissenschaft, die sich in der Notwendigkeit zur Aufstellung komplizierter intermetallischer Phasendiagramme, der rationalen Stahlherstellung, der thermochemischen Beschreibung von Schlacken, der Hochtemperaturkorrosion sowie vieler anderer praktischer Fragestellungen deutlich widerspiegelt, hat die Entwicklung der quantitativen Thermochemie damit vermutlich viel stärker geprägt,^[11] als es andere Disziplinen vermochten, die Chemie eingeschlossen. Um also die quantitativen klassischen Modellierungswerzeuge der Thermochemie mit modernen elektronentheoretischen Methoden zu verknüpfen, ist zunächst eine Rückbesinnung auf ebendiese klassischen Zugänge vonnöten.

2. Klassische Thermochemie

„The whole is simpler than the sum of its parts.“
(Josiah Willard Gibbs)

2.1. Thermodynamische Potentiale und Datenbanken

Seit den fundamentalen Arbeiten von Gibbs gegen Ende des 19. Jahrhunderts^[12] liegt praktisch der gesamte mathematische Apparat zur quantitativen Beschreibung der klassischen Thermochemie bereit. Die Gibbs-Energie (oder freie Enthalpie) G stellt das „allgemeinste“ thermodynamische Potential dar, das die Richtung spontaner Prozesse und insbesondere chemischer Reaktionen vorgibt; im Gleichgewichtszustand nimmt G ein Minimum an. Die Gibbs-Energie

wird oft in Form einer Legendre-Transformation aus der Enthalpie H und der Entropie S bei der Temperatur T formuliert

$$G = H - TS \quad (1)$$

doch ist die Schreibweise von G in Form von Maxwell-Relationen völlig äquivalent und ebenfalls sehr gebräuchlich:

$$dG = Vdp - SdT \quad (2)$$

Unter Einschluß von Druck p und Volumen V sowie der Inneren Energie U und der Helmholtz-Energie A (manchmal auch als F bezeichnet, das thermodynamische Potential für konstantes Volumen) können alle nur denkbaren Maxwell-Relationen nach dem praktischen Schema von Guggenheim (siehe Abbildung 1) leicht hingeschrieben werden.^[13] Hängt die Energie eines System zusätzlich von äußeren Feldern (elektrisch, elektrochemisch, magnetisch usw.) ab, wird G natürlich entsprechend erweitert.

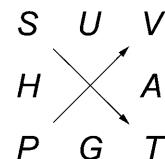


Abbildung 1. Guggenheim-Schema zum schnellen Aufstellen der Maxwell-Relationen zwischen den thermodynamischen Potentialen; die Buchstabenreihenfolge lässt sich einfach mit dem hochgradig sinnfreien Merkspruch „Schon unter Varus hatten alle praktischen Germanen Taschenrechner“ im Gedächtnis behalten.



Ralf Peter Stoffel, geboren 1975 in Stolberg (Rheinland), studierte Chemie an der RWTH Aachen und wurde im Jahre 2007 mit einer Analyse von linear skalierenden Elektronenstrukturverfahren diplomiert. Momentan arbeitet er am Lehrstuhl von Richard Dronskowski an seiner Dissertation, die die voraussetzungsfreie Berechnung thermodynamischer Potentiale von Festkörpern auf quantenchemischer Grundlage berührt.



Mark Lumey, geboren 1974 in Heerlen (Niederlande), studierte Chemie an der RWTH Aachen und wurde unter Anleitung von Richard Dronskowski im Jahre 2006 promoviert. Nach einem zweijährigen Postdoc-Aufenthalt in der chemischen Verfahrenstechnik kehrte er 2008 an den Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie zurück und beschäftigt sich seitdem mit quantenchemischen Rechnungen an komplexen ionenleitenden Materialien.



Claudia Wessel, geboren 1983 in Viersen, studierte Chemie an der RWTH Aachen und beschäftigte sich in ihrer Diplomarbeit mit der quantenchemischen Untersuchung von sauerstoffleitenden Membranen. Seit 2008 arbeitet sie an ihrer Doktorarbeit unter der Anleitung von Richard Dronskowski. Ihre Forschungen gelten der theoretischen Untersuchung von metastabilen Oxiden und Oxidnitriden der Vanadium- und Chromgruppe.



Richard Dronskowski, geboren 1961 in Brilon, studierte Chemie und Physik in Münster und wurde 1990 bei Arndt Simon in Stuttgart promoviert. Nach einem einjährigen Gastaufenthalt bei Roald Hoffmann habilitierte er sich 1995 in Dortmund und folgte 1996 dem Ruf an die RWTH Aachen, an der er den Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie innehat. Er ist mit der präparativen Festkörperchemie (Carbodiimide, Nitride, intermetallische Phasen, metastabile Feststoffe, Strukturforschung) und der Quantenchemie des festen Zustands (Elektronenstruktur, Magnetismus, lineare Methoden, Phasenvorhersage, Thermochemie) befaßt.

Im Computerzeitalter läuft die numerische Beschreibung eines thermodynamischen Systems aus beliebig vielen chemisch reinen Komponenten nun darauf hinaus, den kleinsten Wert der Gibbs-Energie unter Kenntnis sämtlicher thermodynamischer Einzelpotentiale mit Hilfe eines „G-Minimierers“^[11] zu ermitteln; eine reine Rechenaufgabe für einen möglichst schnellen Computer also. Hierzu speichert man aus praktischen Gründen für jeden Stoff dessen Enthalpie H und Entropie S als Summe aus einem Referenzterm (bei Standardbedingungen) und einem temperaturabhängigen Term entsprechend

$$H = H^{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p dT \quad \text{und} \quad S = S^{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3)$$

ab, so daß die Gibbs-Energie anschließend nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung [Gl. (1)] rechnerisch zusammengesetzt wird. Während man für Standardbedingungen den Wert von H^{ref} bei Elementen in ihren stabilen Allotropen definitionsgemäß zu null setzt und den gemessenen Wert von S^{ref} zweckmäßigerweise vertafelt, wird die temperaturabhängige Wärmekapazität nach einem Vorschlag von Meyer und Kelley^[14] durch einen Polynomansatz ausgedrückt:

$$C_p = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + \frac{c_4}{T^2} \quad (4)$$

Schließlich erhält man aus Enthalpie, Entropie und der temperaturabhängigen Wärmekapazität den Ausdruck für die Gibbs-Energie, der ebenso in Form eines polynomartigen Ausdrucks gefaßt werden kann:

$$G = A_1 + A_2 T + A_3 T \ln T + A_4 T^2 + A_5 T^3 + \frac{A_6}{T} \quad (5)$$

Praktischerweise werden die Koeffizienten A_i in G -Datenbanken abgelegt. Ohne jeden Zweifel gehören diese digitalisierten Informationen zu den kostbarsten Schätzen unserer technischen Zivilisation, und sie werden von ihren Betreibern – beispielsweise der SGTE (Scientific Group Thermo data Europe), einem Zusammenschluß europäischer und nordamerikanischer Forschungsorganisationen – sorgfältig gepflegt und laufend erweitert. Im Zusammenwirken mit leistungsfähiger klassischer Software – etwa ChemSheet, DICTRA, FactSage, GEMINI, Thermo-Calc u. a. – bilden sie das Rückgrat sämtlicher mit thermochemischen Fragestellungen befaßten Industriesparten (Energieerzeugung, Chemie, Stahl usw.) und natürlich auch der zweckfreien Grundlagenforschung^[11] – ohne daß dies außerhalb mancher Fachdisziplin genügend bekannt wäre.

Der unverschuldet „Schönheitsfehler“ obiger Herangehensweise besteht allerdings darin, daß die thermochemischen Datenbanken für bislang unbekannte Stoffe trivialerweise gar keine Einträge aufweisen; unbekannte Stoffe wurden schlicht noch nie vermessen. Gleichfalls existieren auch für oftmals gut bekannte Stoffe „weiße Flecken“ in den Datenbanken, eben weil nicht jede Substanz unter allen möglichen Bedingungen thermochemisch vermessen wurde. Selbstverständlich ist Kochsalz eine Allerweltsubstanz, aber

welchen Wert weist beispielsweise seine Entropie bei 73 K und einem Druck von 145 GPa auf? Selbst wenn es diesen Wert gäbe, wie sähe er bei einer Verdichtung um weitere 20 GPa aus? Wir wissen es nicht, zumindest nicht genau, denn die Messung ist leider noch nicht erfolgt.

Der Reifegrad der voraussetzungsfreien Elektronenstrukturtheorie erlaubt allerdings einen Zugriff auf solche Daten, und zwar unter Verzicht auf die Messung, dafür unter Rückgriff auf die Schrödinger-Gleichung. Damit wird eine ungeheure Erweiterung der Thermochemie auf noch völlig unbekannte chemische Systeme und gleichfalls auf meßtechnisch nahezu oder vollständig unerreichbare Bedingungen erreicht. Der Schlüssel liegt in der rechentechnischen Bewältigung der temperaturabhängigen Wärmekapazität, die fast vollständig auf atomare Bewegungen zurückgeht, und sie wird im weiteren behandelt.

2.2. Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität

Der theoretisch Kundige erkennt vermutlich intuitiv, daß die voraussetzungsfreie Berechnung thermochemischer Größen für endliche Temperaturen eine enorme rechentechnische Herausforderung sein sollte. Allerdings liefert schon eine flüchtige Betrachtung bereits ganz zu Anfang, daß die energetischen Aspekte eine klare Aufteilung zwischen Kern- und Elektronendynamik erlauben. Temperaturänderungen berühren praktisch allein die Kernbewegungen und eben nicht die elektronische Struktur, denn elektronische Energien (Elektronenvolt; 1 eV $\hat{=} 11606$ Kelvin) sind verglichen mit thermischen (Kelvin; 300 K $\hat{=} 26$ meV $\hat{=} 2.5$ kJ mol⁻¹) äußerst groß; das Verhältnis liegt bei etwa zwei Größenordnungen. Selbst für rot- oder weißglühende Feststoffe befinden sich die Elektronen trotz der heftig schwingenden Atomrumpfe also immer noch im elektronischen Grundzustand, so daß die üblichen quantenchemischen Rechentechniken unverändert übernommen werden können, wenn man einmal von kleinen Korrekturtermen (wichtig insbesondere bei Metallen, siehe Abschnitt 5) absieht. Es sind genau diese glücklichen Zusammenhänge, die noch vor Entdeckung der Quantenmechanik eine erste und rohe Abschätzung der Wärmekapazität fester Stoffe ermöglichten:

Nach Dulong und Petit^[15] schwingen bei Raumtemperatur alle Atome in einem kristallinen Feststoff mit der Energie von $k_B T$ in allen drei Raumrichtungen, so daß für die Innere Energie U von einem Mol eines aus einer Atomsorte aufgebauten Kristalls gilt:

$$U = 3 N_A k_B T = 3 R T \quad \text{bzw.} \\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3 R \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (6)$$

Zwar liegen sehr viele experimentelle Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen tatsächlich in der Größenordnung von diesen 25 J K⁻¹ mol⁻¹, allerdings fällt C_V für abnehmende Temperaturen ziemlich schnell auf null ab. Dieser quantenmechanische Effekt wurde schon von Einstein qualitativ richtig beschrieben,^[16] und zwar unter der mehr oder weniger plausiblen Annahme, daß sämtliche Atome mit der gleichen

Frequenz ω_E schwingen und die Energien dieser Schwingungen entsprechend $E = n\hbar\omega_E$ gequantelt sind. Damit erhält man sofort für die Innere Energie

$$U^E = \frac{3N_A\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \quad (7)$$

bzw. für die Wärmekapazität

$$C_V^E = 3R\xi \text{ mit } \xi = 3\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1}\right)^2 \quad (8)$$

und der Einstein-Temperatur $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$.

Eine Auftragung der Einsteinschen Wärmekapazität elementaren Kupfers mit kubisch-flächenzentrierter Struktur ist in Abbildung 2 gezeigt. Für hohe Temperaturen ($T \gg \theta_E$)

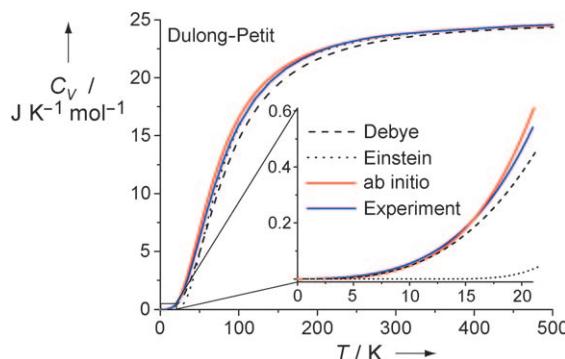


Abbildung 2. Dichtefunktionaltheoretisch (ebene Wellen, Pseudopotentiale, GGA) berechnete Wärmekapazität von kubisch-flächenzentriertem Kupfer bei konstantem Volumen (rot) als Funktion der Temperatur und zum Vergleich experimentelle Werte nach Lit. [17, 18] (blau) sowie nach dem Debye- (gestrichelt) und Einstein-Modell (gepunktet).

ergibt eine Reihenentwicklung sofort den Dulong-Petitschen Wert von $3R$, und für tiefe Temperaturen findet man einen exponentiellen Abfall, also entsprechend

$$\xi \approx \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T}}\right)^2 = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T} \quad (9)$$

der vom tatsächlichen Verlauf aber deutlich abweicht.^[19]

Debye hat schließlich erkannt,^[20] daß im Feststoff nicht alle Schwingungen die gleiche Frequenz ω aufweisen. Zur quantitativen Berechnung ist es vielmehr erforderlich, die Zustandsdichte aller Schwingungszustände zu finden. Die in vielen namhaften Lehrbüchern der Physikalischen Chemie^[21, 22] behandelte Debye-Theorie liefert dann für die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V^D = 3R\xi \text{ mit } \xi = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (10)$$

mit der Debye-Temperatur $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$.

Auch diese Näherung für C_V ist in Abbildung 2 aufgetragen, und sie gibt tatsächlich den Verlauf der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen (T^3 -Gesetz^[19]) halbquantitativ richtig wieder, weil in der Nähe des absoluten Nullpunkts nur langwellige Schwingungen niedriger Energie angeregt sind. Allerdings liegt dem Debyeschen Ansatz eine völlig unstrukturierte modellhafte Zustandsdichte zugrunde, die einfach mit dem Quadrat der Schwingungsfrequenz anwächst, und diese Näherung trifft im allgemeinen eben nicht zu. Abbildung 3 zeigt einen schematischen Vergleich dieser

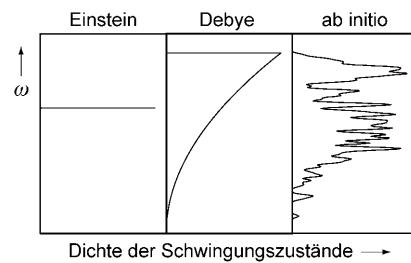


Abbildung 3. Frequenzverteilung der Schwingungszustände von kubisch-flächenzentriertem Kupfer nach dem Einstein- und Debye-Modell sowie auf der Basis von voraussetzungsfreien Dichtefunktionalrechnungen.

Dichten der Schwingungszustände aus dem Einstein- und dem Debye-Modell sowie, zum Vergleich, eine moderne quantitative Berechnung auf quantenmechanischer Grundlage. Um also realistische und von Stoff zu Stoff unterschiedliche Wärmekapazitäten^[23] berechnen zu können, ist die explizite Erfassung aller Schwingungszustände mit quantitativen theoretischen Verfahren jenseits der Modelle von Einstein und Debye vonnöten.

Gelingt eine solche voraussetzungsfreie (und nicht modellhafte) Berechnung der Schwingungszustände, so verlaufen die quantenchemisch berechnete und die experimentell vermessene Wärmekapazität praktisch deckungsgleich, und zwar über den gesamten Temperaturbereich; auch dies ist in Abbildung 2 für den zugegebenermaßen sehr einfachen Fall kubisch-raumzentrierter Kupfers gezeigt. Um die atomaren Auslenkungen richtig erfassen zu können, sind noch weitere Überlegungen vonnöten, die in den nächsten Abschnitten ausführlicher behandelt werden.

3. Temperaturabhängige atomare Auslenkungen

Trotz des grundsätzlich translationsinvarianten Aufbaus kristalliner Feststoffe findet man in kondensierter Materie immer zwei Grenzfälle für physikochemische Eigenschaften vor, und zwar unabhängig davon, ob sie etwa den Grundzustand oder auch verschiedene Anregungen berühren. Bekanntlich kann eine magnetische Eigenschaft beispielsweise aus einem lokalen magnetischen Moment eines einzelnen im Gitter eingebauten Atoms resultieren, aber oftmals liegen auch delokalisierte magnetische Eigenschaften wie itineranter Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus vor.^[24] Gleich-

falls mag ein optisches Signal aus der elektronischen Anregung eines einzelnen Atoms im Festkörper entstammen, so etwa in mit 4f-Atomen dotierten Leuchttstoffen,^[25] aber die Anregungen sind natürlich auch in Form eines kollektiven bzw. sogar kohärenten Zustands denkbar, der den ganzen Kristall überstreicht, wie im klassischen Fall des Rubinlasers.^[26] Und natürlich findet man den Antagonismus von Lokalisierung und Delokalisierung auch bei atomaren Auslenkungen, und deshalb bietet sich eine vereinfachte Unterteilung zur besseren Übersicht an.

3.1. Lokale Anregungen

Die Berechnung lokaler Anregungen von Atomen, Ionen oder ganzen Molekülen hat wegen der Existenz von Übergangszuständen in der Chemie eine herausragende Bedeutung, und zwar um so stärker, je „kinetischer“ das zugrundeliegende chemische Problem ist. In diesem Zusammenhang erinnern wir beispielsweise an die Erforschung katalytischer Prozesse an Oberflächen^[27] oder an atomare Diffusionsprozesse in Festkörpern,^[28] die im weiteren Verlauf eine gewichtige Rolle spielen werden. Bekanntlich werden in jedem kristallinen Festkörper mit zunehmender Temperatur aus Entropiegründen zwangsläufig Fehlstellen erzeugt, und damit beginnen einzelne Atome als Funktion der verfügbaren Energie mit der Wanderung zwischen alternativen Atomlagen. Glücklicherweise sind quantenchemische Methoden heutzutage in der Lage, den gesuchten Übergangszustand oder auch Reaktionspfad zu bestimmen, allerdings mit unterschiedlicher Genauigkeit. Ist der Reaktionspfad auf atomarer Ebene bekannt, lassen sich auch die chemischen Prozesse verstehen und gegebenenfalls optimieren.

Mittlerweile existieren verschiedene theoretische Zugänge, um lokale Anregungen zu berechnen,^[29] doch wollen wir uns hier aus Gründen der Prägnanz auf eine besonders erfolgreiche Methode konzentrieren, nämlich die des „angezupften Gummibandes“ (nudged elastic band, NEB).^[30] Der Leser sei zugleich auf alternative Methoden zur Abtastung der Energiehyperfläche verwiesen, wie etwa die Metadynamik (meta-dynamics),^[31] das parallele Tempern (parallel tempering)^[32] oder auch die Übergangspfadsammlung (transition-path sampling).^[33]

Sofern es darum geht, die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang eines einzelnen Atoms theoretisch zu ermitteln, muß der minimale Energiepfad für diesen Diffusionsvorgang gefunden werden, und dabei handelt es sich um jenen Reaktionspfad, der Anfangs- und Endzustand auf dem zueinander energetisch niedrigsten Weg verbindet. Mit anderen Worten liegen der Eduktzustand, der Produktzustand und der Übergangszustand einer Reaktion oder eines Prozesses auf ausgewählten Punkten der gleichen Hyperfläche der potentiellen Energie, und alle drei lassen sich mittels Elektronenstrukturrechnungen erfassen, allerdings in unterschiedlicher Form: der thermodynamisch stabile Anfangs- und Endzustand entsprechen den (absoluten bzw. regionalen) Minima der Hyperfläche, und reaktive Intermediate werden als lokale Minima identifiziert. Der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Übergangszustand schließlich ist ein

Sattelpunkt erster Ordnung auf der Hyperfläche (Abbildung 4).

Ein Sattelpunkt erster Ordnung ist in einer Richtung ein Maximum und in alle anderen Richtungen ein Minimum, so daß zur Berechnung des Übergangszustands eine Methode

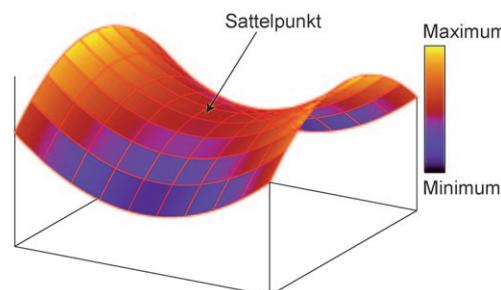


Abbildung 4. Schematische Darstellung einer Hyperfläche der potentiellen Energie mit zwei Minima, zwei Maxima und einem Sattelpunkt erster Ordnung.

genutzt werden muß, die die Maximierung eines Freiheitsgrades und die gleichzeitige Minimierung aller anderen gewährleistet; genau dies ermöglicht die NEB-Methode, denn sie ist bei der Bestimmung des minimalen Energiepfades zwischen Anfangs- und Endzustand sehr effizient. Um beispielsweise den Reaktionspfad eines Diffusionsvorgangs zu berechnen, werden eine Reihe von geometrischen „Schritten“ zwischen den (mehr oder weniger stabilen) Anfangs- und Endzuständen erzeugt, die sich meistens nur in der Position des wandernden Atoms unterscheiden und die also die Diffusion im Sinne des Wortes bildlich widerspiegeln. Die strukturelle Optimierung jedes einzelnen Zwischenschrittes auf der Basis der Schrödinger-Gleichung verläuft jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern unter Zuhilfenahme einer künstlich eingefügten Wechselwirkung („Feder“) zwischen den Schritten. Auf diese Weise wird eine Art von „Gummiband“ imitiert, das schematisch in Abbildung 5 verdeutlicht ist. Nun werden bei der energetischen Optimierung des Bandes alle auf die einzelnen Zwischenschritte wirkenden Kräfte systematisch minimiert, so daß das Band letztendlich

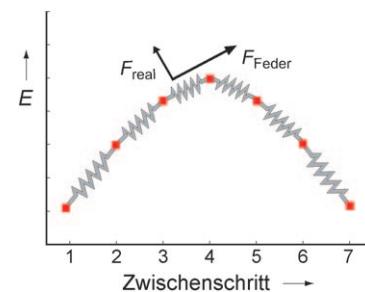


Abbildung 5. Schematische Verdeutlichung von mit „Federn“ verknüpften Zwischenschritten sowie der Kräftezerlegung in die senkrecht zum elastischen Band wirkende reale Kraft F_{real} und die parallele Federkraft F_{Feder} .

den minimalen Energiepfad beschreibt. Die Notwendigkeit eines solchen zunächst willkürlich erscheinenden Gummibandes ist leicht ersichtlich, denn man bedenke, daß eine konventionelle Optimierung eines Übergangszustands zu einer Relaxation entweder in den Anfangs- oder den Endzustand führt.

Die NEB-Methode ist insbesondere durch ihre Kraftprojektion ausgezeichnet. Diese garantiert, daß die künstlichen Federkräfte zwischen den Schritten nicht durch die Optimierung des Bandes gestört werden und daß die Verteilung der Zwischenschritte entlang des Pfades unbeeinflußt bleibt. Man erreicht diese durchgehende Unabhängigkeit der Federkräfte hin zum minimalen Energiepfad dadurch, daß bei jedem Optimierungsschritt an jedem Zwischenschritt eine Tangente an das Band angelegt wird, die eine Aufteilung der auf die Zwischenschritte wirkenden Kräfte ermöglicht (siehe Abbildung 5). Parallel zur Tangente wirkt die Federkraft, die den Abstand zwischen den Schritten kontrolliert, und senkrecht dazu die eigentliche potentielle Kraft, die minimiert werden soll. Die Gesamtkraft, die auf einen Zwischenschritt wirkt, setzt sich also aus der Summe der Federkraft entlang der Tangente und der potentiellen Kraft senkrecht zu dieser zusammen.

3.2. Kollektive Anregungen: Phononen

Für kollektive Anregungen müssen wir erheblich weiter ausholen: Bekanntlich führen die in Kristallen vorhandenen Atome bei thermischer Anregung verschiedene kollektive Schwingungen bzw. Gitterschwingungen aus. Aufgrund der quantenmechanischen Gesetze sind die Energien der Gitterschwingungen entsprechend

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (11)$$

gequantelt, und die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}\hbar\omega$ ist selbst beim absoluten Nullpunkt durchweg vorhanden. Das entsprechende Quasiteilchen der kollektiven Schwingung wird in der Physik als Phonon bezeichnet. Die Ausbreitung eines Phonons erfolgt entlang des Wellenvektors \mathbf{k} mit dem Betrag $k = 2\pi/\lambda$, wobei λ für die Wellenlänge des Phonons steht.

In völliger Analogie zum Fall ausgedehnter elektronischer Zustände – die elektronische „Bandstruktur“^[34] – erzwingt die Translationsinvarianz eines Feststoffs auch für die phononischen Energien eine ausgeprägte Dispersionsbeziehung, die als Phononenbandstruktur am einfachsten für Modellsysteme verstanden werden kann. Wir stellen uns dazu eine eindimensionale und unendlich lange Kette aus Wasserstoffatomen – die Drosophila der Quantenchemie des festen Zustands – vor, die als Funktion ihrer chemischen Bindung und der zugrundeliegenden elektronischen Struktur erneut mit einer „Feder“ der Federkonstante f verbunden sind; dieses Modell ist in Abbildung 6 (oben) gezeigt. Natürlich spiegelt die „Feder“ die Summe aller quantenchemischen Bindungskräfte wider.

Für ein H-Atom pro Elementarzelle mit dem Gitterparameter a ergibt die in allen grundlegenden Lehrbüchern der Festkörperphysik^[35,36] durchexerzierte analytische Rechnung

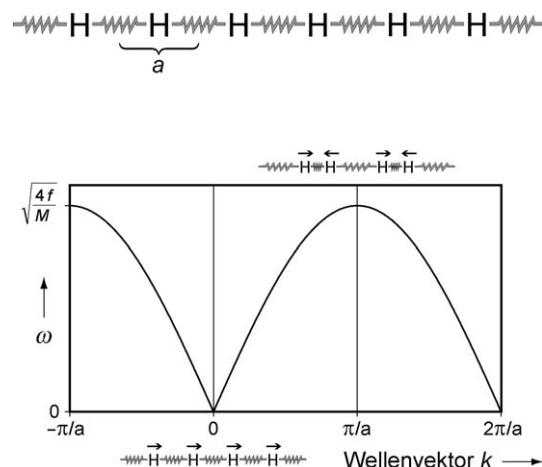


Abbildung 6. Oben: eindimensional-unendliche Kette aus Wasserstoffatomen mit dem Gleichgewichtsabstand a ; die Atome seien mit einer „Feder“ verbunden, die die Summe der chemischen Bindungskräfte symbolisiert. Unten: analytische Phononendispersion dieser eindimensional-unendlichen Kette aus Wasserstoffatomen mit der Atommasse M .

eine Phononenfrequenz ω , die vom Wellenvektor k und der atomaren Masse M abhängt

$$\omega = \sqrt{\frac{4f}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| \quad (12)$$

und die Auftragung von ω als Funktion von k liefert die in Abbildung 6 (unten) dargestellte Phononenbandstruktur. Wegen des eindimensionalen Problems haben wir zugunsten einfacherer Lesbarkeit bereits auf die vektorielle Schreibweise verzichtet.

Am Zonenzentrum Γ ($k = 0$) ist ein H-Atom mit sämtlichen Nachbaratomen in Phase, so daß der H-H-Abstand durchgängig a beträgt; keine Feder wird gestaucht oder gedehnt, und die Frequenz und somit die Energie sind ebenso gleich null; die gesamte H-Kette aus Abbildung 6 (oben) bewegt sich konzertiert in eine Richtung. Für kleine Wellenvektoren k nimmt ω praktisch linear zu und weicht erst in der Nähe des Zonenrandes X ($k = \pi/a$) merklich vom linearen Verlauf ab, um schließlich am X-Punkt waagerecht einzulaufen. Genau hier also beträgt die Phonengeschwindigkeit $v = d\omega/dk$ exakt null, so daß eine „stehende“ Welle mit der Frequenz $\sqrt{4f/M}$ vorliegt. Für eine analoge eindimensionale Kette aus Lithiumatomen mit gleicher Federkonstante für die Li-Li-Bindung wäre die Frequenz daher um den Faktor $\sqrt{7}$, der Wurzel aus dem Verhältnis der Atommassen von Li zu H, kleiner. In ebenso völliger Analogie zu elektronischen Bandstrukturen weist auch die Phononenbandstruktur eine Periodizität mit $2\pi/a$ auf, so daß es völlig ausreicht, diese auf den Bereich der ersten Brillouin-Zone zu beschränken.^[37,38]

Die Bandstruktur einer eindimensionalen Kette aus Li- und H-Atomen mit äquidistanten Li-H-Abständen ist nur geringfügig komplizierter. Der Gitterparameter a beschreibt weiterhin eine eindimensionale Elementarzelle, die aber nun zwei Atome enthält (Abbildung 7, oben), und zwangsläufig

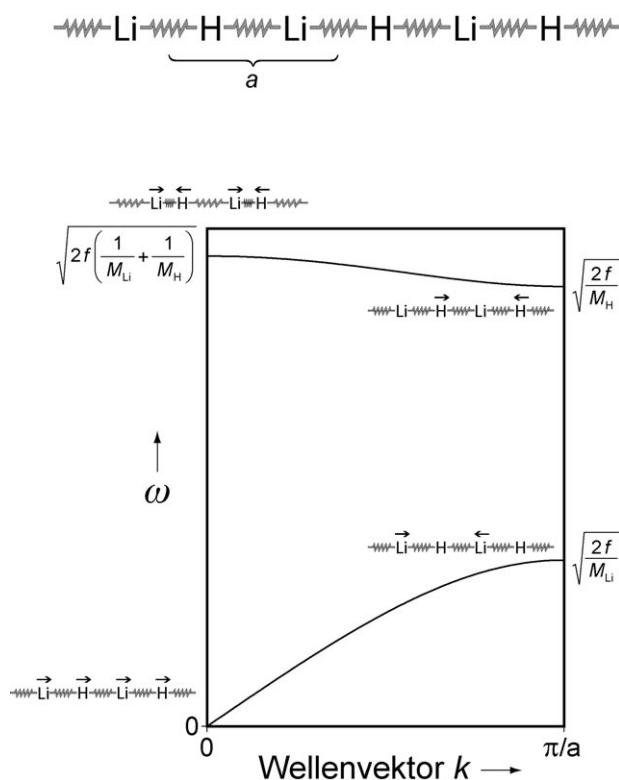


Abbildung 7. Oben: eindimensional-unendliche Lithiumhydridkette mit dem Gleichgewichtsabstand a ; die Atome seien mit einer „Feder“ verbunden, die die Summe der chemischen Bindungskräfte symbolisiert. Unten: analytische Phononenendispersion dieser eindimensionalen LiH-Kette mit den Atommassen M_{Li} für Lithium und M_H für Wasserstoff.

findet man auch zwei Zweige in der Phononenbandstruktur (Abbildung 7, unten).

Die Energien der beiden Zweige sind analytisch leicht anzugeben;^[35,36] für eine Li-H-Federkonstante f ergibt die Rechnung für die Frequenz

$$\omega = \sqrt{f\left(\frac{1}{M_{Li}} + \frac{1}{M_H}\right)} \pm f\sqrt{\left(\frac{1}{M_{Li}} + \frac{1}{M_H}\right)^2 - \frac{4}{M_{Li}M_H}\sin^2 \frac{ka}{2}} \quad (13)$$

so daß sich die in Abbildung 7 (unten) aufgeführten Phononenfrequenzen am Zonenzentrum und -rand durch einfaches Einsetzen ($k=0$ und π/a) ergeben. Der untere Zweig der Phononenbandstrukturen verschwindet wegen $\omega=0$ im Zonenzentrum Γ und wird „akustischer“ Zweig genannt; der obere Zweig (mit $\omega(\Gamma) \neq 0$) heißt „optischer“ Zweig, weil er bei einem interatomaren Ladungsübertrag wegen des entstehenden Dipolmoments an ein Photon (z.B. Infrarotstrahlung) ankoppeln kann. Die hohe Energie des optischen Zweigs an Γ führt daher, daß zwar die Auslenkungen in jeder Elementarzelle phasengleich sind, aber Li und H mit einer mittleren Masse *gegeneinander* schwingen. Am Zonenrand X hingegen liegen Schwingungsmoden ganz anderen Charakters vor, und zwar schwingen dort entweder das schwere (Li, akustischer Zweig, unten) oder das leichte (H, optischer Zweig, oben) Atomuntergitter, und deshalb tauchen in den Frequenzen nur entweder die eine oder die andere Atom-

masse auf. Das jeweils andere Atomuntergitter ruht. Die Verallgemeinerung für den Fall dreidimensionaler Systeme ist seit langer Zeit bekannt.^[39] Enthält eine Elementarzelle N Atome, so weist die Phononenbandstruktur genau 3 akustische und $3N-3$ optische Phononenzweige auf.

Wir wollen nun ein einfaches dreidimensionales Beispiel betrachten, nämlich kubisch-flächenzentriertes Kupfer (fcc-Cu), dessen primitive Zelle nur ein Cu-Atom enthält. Seine Phononenbandstruktur, die in Abbildung 8 gezeigt ist, kann

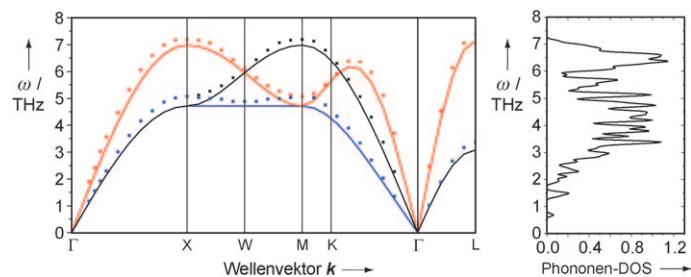


Abbildung 8. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete Phononenendispersion (links) und Phononenzustandsdichte (rechts) von kubisch-flächenzentriertem Kupfer; theoretische Werte durchgezogen, experimentelle Meßwerte punktiert.

also nur akustische Zweige aufweisen, wovon einer „longitudinaler“ Natur ist, weil die Schwingungsrichtung entlang der Ausbreitungsrichtung verläuft, ganz analog also zur Symmetrie der σ -Wechselwirkung bei elektronischen Systemen. Zusätzlich findet man für fcc-Cu zwei „transversale“ Zweige, in denen die Schwingung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verläuft, d.h. analog zur Symmetrie der π -Wechselwirkung. Diamant, mit zwei Atomen in der Elementarzelle ($N=2$), besitzt logischerweise eine Phononenbandstruktur mit drei akustischen und drei optischen Ästen; auch wenn wegen des fehlenden Dipolmoments an die letzteren nicht IR-spektroskopisch angekoppelt werden kann, ändert dies nichts an der Benennung.

Zum besseren Verständnis der Phononenbandstruktur des Kupfers sind in Abbildung 9 die dazu passende Brillouin-Zone zur primitiven Elementarzelle der kubisch-flächenzentrierten Struktur sowie die Schwingungsmoden^[39] an den Punkten $\mathbf{k}=(2\pi/a)(1,0,0)$ (X-Punkt) und $\mathbf{k}=(2\pi/a)(1/2,1/2,0)$ dargestellt. An X zeigt der Wellenvektor \mathbf{k} in x -Richtung, und die Wellenlänge beträgt $\lambda=a$. Benachbarte Atomebenen schwingen gegeneinander und bedingen so die energetische Entartung der beiden transversalen Schwingungsmoden. Bei der longitudinalen Mode schwingen die Atome aber gegeneinander in Richtung des jeweils nächsten Atoms, so daß bei gleicher Schwingungsamplitude eine größere Stauchung und Streckung der interatomaren Bindungslängen resultiert. Deshalb fällt die Frequenz dieser Schwingung höher als die der beiden anderen aus.

Die Schwingungsmoden am Punkt $\mathbf{k}=(2\pi/a)(1/2,1/2,0)$, sozusagen auf dem halben Weg zum Punkt M, sind energetisch jeweils unterschiedlich. Die Ausbreitungsrichtung ist hier die Diagonale der xy -Ebene, und die Wellenlänge beträgt $\lambda=\sqrt{2}a$; also befindet sich jede zweite Atomebene in Ruhe, während die anderen Ebenen gegeneinander schwingen. Am

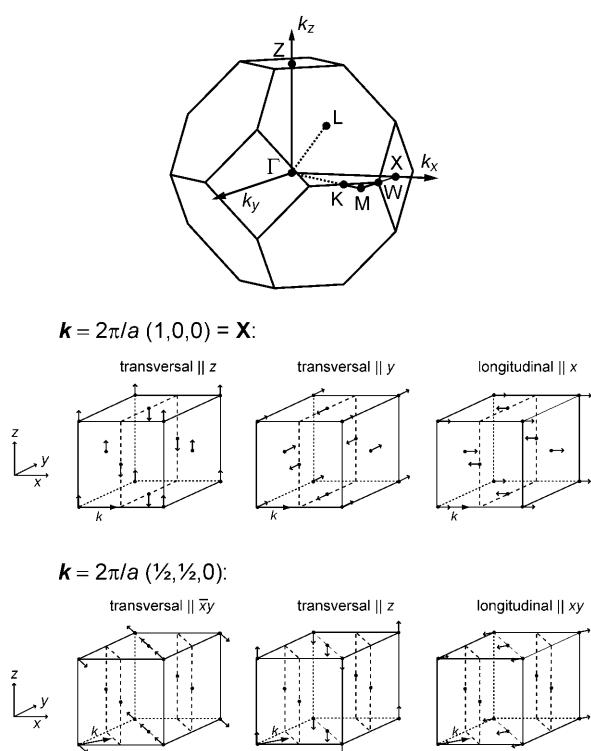


Abbildung 9. Erste Brillouin-Zone (oben) einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle^[40,41] mit Angabe der speziellen k -Punkte und schematische Darstellung der Phononen dieser Elementarzelle (unten) an zwei ausgewählten speziellen Punkten; man vergleiche mit der Phononendispersion von kubisch-flächenzentriertem Cu aus Abbildung 8.

M-Punkt, $\mathbf{k} = (2\pi/a)(1,1,0)$, hier nicht abgebildet, beträgt die Wellenlänge $\lambda = a/\sqrt{2}$, und die Ausbreitungsrichtung ist ebenfalls die Diagonale der xy -Ebene. Der **M**-Punkt befindet sich jedoch nicht in der ursprünglichen Brillouin-Zone, sondern ist äquivalent zum **Z**-Punkt, $\mathbf{k} = (2\pi/a)(0,0,1)$, einer anderen Brillouin-Zone. Deshalb kann man sich die Schwingungszustände am **M**-Punkt wie die am **X**-Punkt vorstellen, allerdings mit der Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle parallel zu z .

Durch Summierung über alle im reziproken Raum vorkommenden Phononenfrequenzen ω lässt sich selbstverständlich auch eine phononische Zustandsdichte (phonon density-of-states, pDOS) berechnen, die man sinnvollerweise gern neben die phononische Bandstruktur zeichnet (Abbildung 8). Die pDOS bringt uns der gesamten Schwingungsenergie des Kristalls (siehe Abschnitt 3.3) erheblich näher. Im dreidimensionalen Fall erhält man die phononische Zustandsdichte über

$$\text{pDOS}(\omega) = \sum_j g_j(\omega) \quad \text{mit} \quad g_j = \frac{Na \, d\mathbf{k}}{\pi \, d\omega} \quad (14)$$

wobei über sämtliche Zweige j der Phononendispersion integriert wird. Genau wie im „elektronischen“ Fall^[37,38] ist eine hohe Dispersion mit einer niedrigen Zustandsdichte verknüpft, und umgekehrt.

In Anbetracht der Symmetrieanalyse entlang spezieller Punkte der ersten Brillouin-Zone ist die in Abbildung 8 ge-

zeigte dreidimensionale Phononenbandstruktur von fcc-Cu somit im kleinsten Detail verständlich. Zusätzlich liefert diese Abbildung nicht nur die auf voraussetzungsfreier Grundlage berechneten Werte (durchgezogene Linien), sondern auch diejenigen Frequenzen, die aus experimentellen Meßwerten entnommen wurden (gepunktet), beispielsweise mit inelastischer Neutronenstreuung. Bereits die Bezeichnung letzterer Technik erweist diese als Verlustspektroskopie mittels eines Teilchenstrahles.^[35,36] Für die Bestimmung der Phononen-dispersion gilt zunächst der Impulssatz

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' + \mathbf{K} \quad (15)$$

und hierbei sind \mathbf{k} und \mathbf{k}' die Streuvektoren des einfallenden und ausfallenden Neutrons, \mathbf{G} ein beliebiger reziproker Gittervektor sowie \mathbf{K} das entstandene (oder vernichtete) Phonon. Gleichzeitig muß der Energiesatz

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2M_n} \pm \hbar\omega \quad (16)$$

erfüllt sein, so daß nur die Neutronenenergie als Funktion des Streuwinkels untersucht werden muß. Dies ist in der Festkörperphysik ein zwar ausgereiftes Verfahren, doch kennt man bis zum heutigen Tag nur von sehr wenigen, recht simpel aufgebauten Materialien ihre tatsächliche Phononendispersion, einfach wegen des extremen experimentellen Aufwands: Winkelaufgelöste neutronenspektroskopische Experimente an großen Einkristallen müssen aufwendig beantragt und nicht weniger aufwendig durchgeführt und ausgewertet werden.

3.3. Freie Phononenenergie

Offensichtlich bildet die genaue Kenntnis der Schwingungszustände eines Feststoffs den Schlüssel zur Berechnung seiner thermodynamischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur. Steht erst einmal der elektronische (Grund-)Zustand eines Systems aus Atomkernen und Elektronen fest, muß dieses System nur noch auf die gewünschte Temperatur „angehoben“ und dort hinsichtlich seiner freien Energie analysiert werden.^[42]

Würden wir beispielsweise die Federkonstanten f der zuvor besprochenen eindimensionalen H- oder LiH-Kette absolut präzise kennen, dann ließe sich ein (mikrokanonisches) Ensemble aus einigen Tausend von H- bzw. Li-Atomen in einem vorgegebenen Volumen präparieren, dessen zeitliche Entwicklung^[43] nach Art der Molekulardynamik^[44,45] zu verfolgen wäre. Alternativ ließen sich sämtliche Kernkonfigurationen nach dem Monte-Carlo-Verfahren^[46] auswürfeln, um das thermodynamische Gleichgewicht rein stochastisch zu ermitteln. Beide Verfahren sind durchaus plausibel und rechentechnisch die Ultima Ratio, und gerade deshalb liegt ein noch einfacherer Zugang auf der Hand, der näher an der Elektronenstrukturtheorie der Feststoffe positioniert ist:

Ausgehend von den „Federkräften“ haben wir zuvor bereits die zentrale Bedeutung der Phononenfrequenzen ω beleuchtet. Nun kann man aus den Frequenzen aber nicht nur

die phononische Zustandsdichte berechnen, sondern, sehr viel wichtiger noch, direkt die temperaturabhängige harmonische Phononenenergie; sie lautet einfach

$$E_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega(\mathbf{k})/k_{\text{B}} T) - 1} \right] \quad (17)$$

Aus Prägnanzgründen haben wir auf die Herleitung^[35,36] verzichtet, doch sei zumindest erwähnt, daß obiger Ausdruck einerseits auf der Energiegleichung des harmonischen Oszillators [Gl. (11)] fußt und andererseits die Tatsache berücksichtigt, daß Phononen als bosonische Quasiteilchen der Bose-Einstein-Statistik unterliegen. Nutzt man nun noch den klassisch-thermochemischen Ausdruck für die Wärmekapazität entsprechend der Gleichung (6), so läßt sich die Wärmekapazität bei konstantem Volumen unmittelbar zu

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \{ U_{\text{berechnet}}^{\text{OK}} + E_{\text{ph}} \}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{ph}}}{\partial T} \right)_V \quad (18)$$

festhalten. Wir haben also die Innere Energie U aus einem temperaturunabhängigen Basisterm am absoluten Nullpunkt und der temperaturabhängigen harmonischen Phononenenergie zusammengesetzt, und weil der erste Term eben nicht von der Temperatur abhängt, fällt er aus der Differentialgleichung heraus. Nun existiert zudem ein einfacher mathematischer Zusammenhang (siehe Appendix B) zwischen der Zustandssumme Z und der harmonischen Phononenenergie, so daß sich die freie Phononenenergie A_{ph} letztendlich zu

$$A_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega(\mathbf{k}) + k_{\text{B}} T \sum_{\mathbf{k}} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega(\mathbf{k})/k_{\text{B}} T)] \quad (19)$$

ergibt. Wir erhalten also das konzeptionell bestechend einfache Ergebnis, daß zur Bestimmung der harmonischen – und in der rechentechnischen Praxis tatsächlich quasiharmonischen (siehe Abschnitt 4.2) – freien Schwingungsenergie in Abhängigkeit von der Temperatur tatsächlich nur die Phononenfrequenzen gesucht sind, und diese sind auf quantenchemischem Weg direkt berechenbar. Von der freien Schwingungsenergie gelangt man relativ einfach zur freien Enthalpie (oder Gibbs-Energie), und der freie Weg zur thermodynamischen Ab-initio-Modellierung ist gebahnt.

4. Prinzipielles Vorgehen

4.1. Elektronenstrukturtheorie

Zur Berechnung der elektronischen Struktur kondensierter Materie ist die Lösung der stationären Wellengleichung nach Schrödinger^[47]

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (20)$$

oder ihrer relativistischen Formulierung nach Dirac^[48] vonnöten, wobei der Hamilton-Operator \mathcal{H} nach Ausnutzung der Born-Oppenheimer-Näherung^[49] nur noch die kinetische Energie der Elektronen, ihre potentielle Energie im Feld der

Atomkerne und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthält; die Kernstruktur ruht also, und die Elektronen wechselwirken erstens mit den Atomrumpfen sowie zweitens untereinander, genau wie man es aus der molekularen Quantenchemie^[50-54] kennt.

Der Unterschied zu molekularen Problemen wird für kristalline Materie anhand der Translationsinvarianz des Kernpotentials ersichtlich, die zweckmäßigerweise mittels des Theorems von Bloch^[55] berücksichtigt wird, so daß eine etwaige Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) nicht zu Molekül-, sondern vielmehr zu Kristallorbitalen führt, deren chemische (Bindungs-)Interpretation völlig analog zur molekularen Quantenchemie verläuft.^[37] Diese Konstruktion der ausgedehnten Wellenfunktion aus *lokalen* Funktionen mutet richtigerweise chemisch transparent an, und hierfür existieren diverse, unterschiedlich präzise, und in aller Regel numerisch ausgereifte Verfahren,^[56-61] deren Vor- und Nachteile in entsprechenden Lehrbüchern^[38] behandelt werden.

Auf der anderen Seite liegt für periodische Systeme die Konstruktion der ausgedehnten Wellenfunktion aus ebenen Wellen gemäß $\exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}]$ als „natürlicher“ Basis auf der Hand,^[38] dessen Größe einfach anhand eines energetischen Abschneidekriteriums festgelegt werden kann. Trotz der chemischen Intransparenz weist dieses Vorgehen enorme rechentechnische Vorteile auf (etwa den Wegfall sämtlicher Pulay-Kräfte^[62]), erzwingt aber andererseits den Einsatz von Pseudopotentialen,^[63] um nicht die hohe kinetische Energie der Rumpfelektronen mitnehmen zu müssen. In Kombination mit hocheffizienten Verfahren zur Erzeugung diverser Pseudopotentiale^[64-79] sowie auf Allelektronenmethoden fußenden Pseudopotentialabkömlingen (etwa wie projector augmented wave, PAW)^[80] ist der Siegeszug der Kombination von Pseudopotentialen/ebenen Wellen beeindruckend und zugleich sehr gut verständlich.^[81,82] Leicht zu bedienende, numerisch verlässliche und in der Regel stabil arbeitende Computerprogramme wie VASP, CASTEP, ABINIT usw. illustrieren diesen Sachverhalt. Die völlige Äquivalenz des „lokalen“ (Atomorbitale) und „delokalisierten“ (ebene Wellen) Ansatzes bei der Berechnung elektronischer Strukturen wurde erst kürzlich beispielhaft und überzeugend illustriert.^[83]

Das Ausmaß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in aller Regel nach den Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[84-88] berücksichtigt, auch wenn die Hartree-Fock-Näherung^[89,90] in Kombination mit periodischen Ansätzen zur expliziten Mitnahme der Elektronenkorrelation^[91] nach Møller-Plesset^[92] gegenwärtig eine gewisse Renaissance erlebt und langfristig möglicherweise noch bedeutender werden wird. Innerhalb der DFT nimmt die lokale Dichtennäherung (LDA)^[88] in verschiedenen numerischen Parametrisierungen^[93-95] eine zentrale Rolle ein. Höhere numerische Präzision insbesondere hinsichtlich atomarer Energetiken wird der generalisierten Gradientennäherung (GGA) mit einer Vielzahl von Parametrisierungen^[96,97] zugewiesen, obwohl die Ergebnisse je nach Fragestellung differieren.

Bei der Mitnahme endlicher Temperaturen gilt es aber, ein gängiges Vorurteil zumindest teilweise zu revidieren.^[38] Man liest oft, daß die LDA wegen einer gewissen energeti-

schen „Überbindung“ die Gitterparameter kristalliner Stoffe um einige Prozent unterschätzt, wohingegen die GGA meist zu einer leichten Überschätzung ebendieser Gitterparameter führt. Das ist richtig, allerdings werden zu diesen Vergleichen fast regelmäßig die Gitterparameter bei Raumtemperatur und nicht die beim absoluten Nullpunkt herangezogen. So beträgt beispielsweise der Gitterparameter von fcc-Cu bei Raumtemperatur genau 3.615 Å, und der für den absoluten Nullpunkt berechnete Wert lautet 3.517 Å innerhalb der LDA (2.3% Unterschätzung) und 3.644 Å innerhalb der GGA (0.8% Überschätzung).

Wir wollen einen noch extremeren Fall betrachten, nämlich festes Lithiumhydrid in der Kochsalzstruktur. Abbildung 10 erweist anhand der Auftragung der rein elektroni-

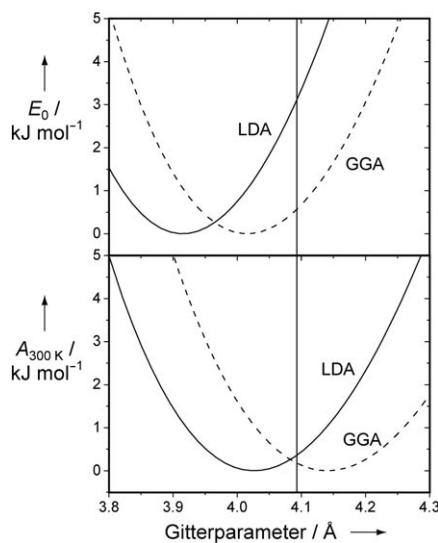


Abbildung 10. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete Energie-Volumen-Kurven für Lithiumhydrid auf der Basis der LDA (durchgezogene) und der GGA (gestrichelt). Im obigen Teil der Abbildung werden elektronische Gesamtenergien, im unteren die Helmholtz-Energien bei 300 K verglichen. Der experimentelle Gitterparameter bei 300 K (4.093 Å) ist als senkrechte Linie eingezeichnet.

schen Energie (oben), daß die LDA den Gitterparameter von LiH bei Raumtemperatur sehr deutlich unterschätzt (4.4%), und sogar die GGA führt zu einer merklichen Unterschätzung (1.9%), und nicht zu einer Überschätzung. Die Dinge wieder etwas vorwegnehmend, erweist die Auftragung der Helmholtz-Energie (unten) aber, daß der Einfluß der Nullpunktsschwingung und der bei 300 K angeregten Gitterschwingungen zu einer signifikanten Gitteraufweitung führt, und zwar sowohl für die LDA als auch für die GGA. Ob also bei Raumtemperatur die LDA (um 1.6% zu klein) oder die GGA (um 1.2% zu groß) die überzeugend leistungsfähigere Beschreibung ist, dürfte zu diskutieren sein, in recht guter Übereinstimmung mit unabhängigen Beobachtungen.^[98]

Zugegebenermaßen ist LiH ein extremer Fall, denn für diese leichten Atome fällt die Nullpunktsschwingung enorm ins Gewicht. Die sukzessive Aufweitung der Gitterparameter und deshalb Verringerung der Dichte lässt sich aber auch gut für fcc-Cu demonstrieren. Einen Vergleich ihrer Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 11 dargestellt, und zwar

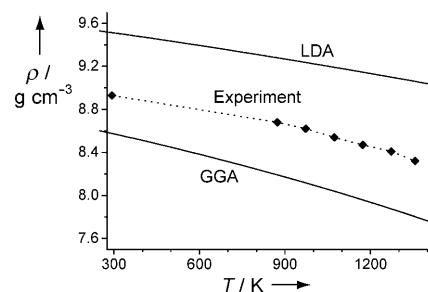


Abbildung 11. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete Dichte von Kupfer auf der Basis der LDA und der GGA (durchgezogen). Die experimentelle Dichte (Karos und gestrichelte Linie) liegt zwischen den beiden theoretischen Werten.

sowohl basierend auf LDA- und GGA-Funktionalen. Gegenüber den experimentellen Werten^[99] ist die vermutete Überschätzung (LDA) und Unterschätzung (GGA) wieder offensichtlich, und zwar über den gesamten Temperaturbereich bis hin zum Schmelzpunkt von 1358 K.

Aus den oben genannten Ausführungen zur Elektronenstrukturtheorie ist sofort eine Art „Komplementarität“ von Experiment und Theorie bei der thermodynamischen Beschreibung von Feststoffen erkennbar: Während die Ausübung von hohen Drücken (etwa im GPa-Bereich) für den Experimentator mit größten Anstrengungen und enormen Kosten (Hochdruckpressen) verbunden ist, kostet die theoretische Behandlung den Theoretiker nur ein leichtes Achselzucken, denn es werden allein die interatomaren Abstände (bzw. die Gitterparameter) für die selbstkonsistente Lösung der Schrödinger-Gleichung ein wenig verkleinert, also einer trivialen Modifizierung des Problems gleichkommend. Auf der anderen Seite ist die Temperatur die experimentell wohl am einfachsten einzustellende und „billigste“ Zustandsgröße (Bunsenbrenner, Heizschlange, Kühlzelle usw.), bringt den Theoretiker aber im wahren Sinne des Wortes ins Schwitzen. Handelt es sich um eine *lokale* thermische Anregung, so wird „nur“ ein einzelnes Atom ausgelenkt, und dies ist gleichbedeutend mit der Brechung der Translationssymmetrie, die immer mit erhöhtem Rechenaufwand erkauft wird, insbesondere wenn es um die schrittweise Berechnung einer Aktivierungsenergie geht; die Einführung von Superzellen bleibt nicht aus. Für *kollektive* Anregungen in Form von Gitterschwingungen (Phononen) steigt der Rechenaufwand gleichfalls wegen der unbedingt notwendigen Superzellen enorm an, denn die benötigte Rechenzeit wächst etwa mit der dritten Potenz der Systemgröße; ein um das Hundert- bis Tausendfache (!) zunehmender Bedarf an Rechenleistung ist also systemimmanent, obschon immer noch kleiner als mit der Molekulardynamik oder dem Monte-Carlo-Verfahren.

4.2. Berechnung der Phononenfrequenzen

Ein überaus geradliniger Weg zur Berechnung von Phononenfrequenzen basierend auf voraussetzungsfreien Elektronenstrukturrechnungen periodischer Systeme ist durch die Direkte Methode^[100,101] gegeben. Dazu werden einzelne Atome eines zunächst translationsinvarianten Gitters ein

bißchen ausgelenkt, und das aufgrund der Auslenkungen dergestalt gestörte System wird elektronentheoretisch genauso behandelt wie das ungestörte System. Die veränderten Phononenfrequenzen bzw. -energien spiegeln damit exakt den geometrischen Unterschied beider Systeme wider.

Nun lassen sich die gesuchten Frequenzen so bestimmen, indem man die Energien der verschiedenen Schwingungszustände bei verschiedenen Wellenvektoren \mathbf{k} berechnet, und zwar als „Momentaufnahmen“ der atomaren Auslenkungen; damit ist die Methode der „eingefrorenen Phononen“ (frozen phonon) definiert. Allerdings bleibt dieser Ansatz nur auf solche Wellenvektoren beschränkt, die mit der zur Berechnung gewählten Superzelle korrespondieren, also geometrisch in diese hineinpassen. Für die Berechnung der Phonenndispersion über die gesamte Brillouin-Zone ist vielmehr die im folgenden betrachtete Herangehensweise geeignet, die im ersten Schritt auf die Ab-initio-Berechnung der Kraftkonstanten abzielt.

Nimmt man wie zuvor vereinfachend an, die Schwingungen in Festkörpern seien in erster Näherung die von harmonischen Oszillatoren, kann man analog zur Kraftkonstante f des zweiatomigen harmonischen Oszillators

$$F = -f x \text{ bzw. } f = -\frac{F}{x} \quad (21)$$

eine Kraftkonstantenmatrix

$$\Phi_{\alpha\beta} = -\frac{F_\alpha}{d_\beta} \quad (22)$$

erstellen, wobei F_α die in Richtung α auf ein Atom wirkende Kraft ist, sofern ein anderes Atom entlang der Richtung β um d ausgelenkt wird. α und β stehen für eine der kartesischen Richtungen x , y oder z . Bei Berücksichtigung der kristallinen Symmetrie vereinfacht sich das Problem teilweise enorm, eben weil nur die symmetrieinäquivalenten Atome bzw. Richtungen berücksichtigt werden müssen und somit die Berechnung vieler Kraftkonstanten entfällt. Die einzelne Kraft ergibt sich bei elektronischer Selbstkonsistenz nach dem Theorem von Hellmann und Feynman^[102, 103]

$$\mathbf{F} = -\frac{dE}{d\mathbf{R}} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}} \right| \Psi \right\rangle \quad (23)$$

so daß das Verfahren trotz der harmonischen Näherung (Oszillatoransatz) wegen der korrekt berechneten Kraft für das exakte Potential nun zur quasiharmonischen Näherung aufgewertet wurde, ein gar nicht hoch genug einzuschätzender Vorteil.

Wir wollen diesen glücklichen Umstand noch etwas näher beleuchten, und zwar anhand von Abbildung 12, die die voraussetzungsfrei elektronentheoretisch berechnete potentielle Energie von kubisch-flächenzentriertem Kupfer wiegibt. In der Nähe des Gleichgewichtsvolumens, d. h. am tiefsten Punkt der Energiekurve, verlaufen das tatsächliche Potential und seine harmonische Näherung (gestrichelt) nahezu deckungsgleich, und nur deshalb funktionieren die oben erwähnte Idee der (harmonischen) Kraftkonstante [Gl. (21)] sowie alle weiteren rechentechnischen Schritte.

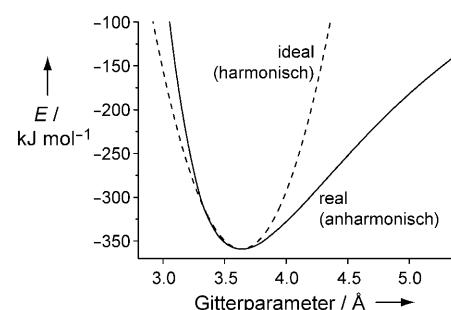


Abbildung 12. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete potentielle Energie von kubisch-flächenzentriertem Kupfer (durchgezogen) und dessen harmonische Näherung (gestrichelt) um das Gleichgewichtsvolumen.

Stauchen wir aber den Feststoff sehr stark zusammen oder überdehnen wir die interatomaren Abstände bis in den deutlich anharmonischen Bereich, so sorgt die exakte elektronentheoretische Berechnung des realen, anharmonischen Potentials dafür, daß diese Anharmonizität auch in die weiterhin harmonisch genäherten Phononen einfließt, also in Form der bereits erwähnten Quasiharmonizität.

Sind nun alle interatomaren Kräfte berechnet, so wird die Kraftkonstantenmatrix schließlich mittels einer Fourier-Transformation in die Dynamische Matrix D überführt, so daß letzten Endes die Determinante zu null gesetzt werden kann und in einem Arbeitsschritt die gesuchten Phononenfrequenzen liefert (siehe Appendix B). Insofern koppelt diese Art der Gitterdynamik ganz zwangsläufig an das gängige Instrumentarium der Elektronenstrukturtheorie für Feststoffe an und erkaufte die numerische Berechnung der interatomaren Kräfte mit der Aufstellung von Superzellen (siehe Abschnitt 5), weil man richtigerweise ein schnelles Abklingen der Kräfte annimmt. Das auf der störungstheoretischen Formulierung der Dichtefunktionaltheorie basierende alternative Verfahren der Linearen Antwort (linear-response theory) operiert stattdessen mit der unvergrößerten Elementarzelle und erschließt die Dynamische Matrix dafür an vielen Wellenvektoren.^[42, 104]

5. Praktische Durchführung

Innerhalb der von uns gewählten Herangehensweise werden die quantenchemischen Gesamtenergien von Festkörpern grundsätzlich für konstantes Volumen (in der rechentechnischen Praxis also gleichbleibendes Volumen der Elementarzelle) erhalten, und deshalb ist es nur logisch, die letztendlich gesuchte druckabhängige freie Gibbs-Energie $G(p, T)$ ausgehend von der volumenabhängigen freien Helmholtz-Energie $A(V, T)$ zu berechnen:

$$G(p, T) = A(V, T) + pV = A(V, T) - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T V \quad (24)$$

Der pfiffige Kunstgriff besteht also darin, den Druck aus der negativen Änderung der Helmholtz-Energie mit dem Volumen zu bestimmen, die sich in Folge von kollektiven

Auslenkungen aller Atome ergibt. In der Praxis wird zu diesem Zweck die Helmholtz-Energie bei verschiedenen Volumina berechnet und die erhaltenen Werte für die jeweilige Temperatur an eine vereinfachte Zustandsgleichung (equation of state, EOS) angepaßt, beispielsweise die nach Murnaghan^[105] oder nach Birch^[106] auf die wir im Appendix B näher eingehen. Die Helmholtz-Energie wiederum setzt sich aus mehreren Termen zusammen:

$$A(V, T) = E_0(V) + A_{\text{ph}}(V, T) + \Delta A_{\text{el}}(V, T) + A_{\text{conf}}(T) + A_{\text{vib}}^{\text{ah}}(V, T) \quad (25)$$

Dabei ist E_0 die Energie des elektronischen Grundzustandes und A_{ph} die freie harmonische Schwingungsenergie [Gl. (19)]. Allerdings müssen wir zur Erreichung größerer Genauigkeit auch kleinere temperaturabhängige Zusatzterme berücksichtigen, also zunächst die freie elektronische Energie aufgrund elektronischer Anregungen (relevant bei Systemen mit kleiner oder verschwindender elektronischer Bandlücke), hier als ΔA_{el} bezeichnet, die in Kombination mit E_0 die gesamte freie elektronische Energie A_{el} definiert. Hinzu kommt ein Konfigurationsterm im Falle von Systemen mit statistischen Besetzungen ($A_{\text{conf}} = G_{\text{conf}} = -TS_{\text{conf}}$, da dieser Term natürlich volumenunabhängig ist) sowie derjenige Teil der Schwingungsenergie, der auf anharmonische Effekte zurückzuführen ist. Zwar lassen es diese anharmonischen Effekte erst zur Wärmeleitung realer Substanzen kommen, allerdings ist dieser Teil der rechentechnisch bei weitem am schwierigsten zu bewältigende. Wie wir bereits erläutert haben, läßt sich aber glücklicherweise seine explizite Berücksichtigung, wenn man nur genügend weit vom Schmelzpunkt entfernt ist, in recht guter Näherung vernachlässigen, zumal die Mitnahme des tatsächlichen Potentials (siehe obige Ausführungen) einer quasiharmonischen Näherung gleichkommt und deshalb einen Teil der anharmonischen Anteile implizit mitnimmt. Hier stellt sich die Natur für den Theoretiker als recht gutmütig heraus.

Zur Illustration zeigen wir in Abbildung 13 den Verlauf der volumenabhängigen Helmholtz-Energie von Bariumoxid, BaO, bei unterschiedlichen Temperaturen. Zunächst nimmt die Helmholtz-Energie mit steigender Temperatur trivialer-

weise immer stärker negative Werte an, einfach weil immer mehr Gitterschwingungen angeregt werden. Gleichzeitig weitet sich das Molvolumen des BaO auf, was wir als klaren Nachweis anharmonischer Effekte verbuchen können; das von uns als quasiharmonisch bezeichnete Vorgehen (harmonisch definierte Kraftkonstante kombiniert mit anharmonischem elektronischen Potential) erfüllt seinen Zweck überraschend gut und, wie wir im weiteren Verlauf noch sehen werden, auch numerisch ziemlich zuverlässig. Schließlich lesen wir aus der „Nulldrucklinie“ $-(\partial A / \partial V)_T = 0$ direkt das Volumen und die Gibbs-Energie bei $p = 0$ ab. Die Berechnung der Druckabhängigkeit erfolgt dann als Ableitung der verwendeten Zustandsgleichung nach Gleichung (24). Wir wollen die einzelnen Energiebeiträge noch einmal im Detail rekapitulieren.

Die elektronische Gesamtenergie E_0 kann im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung^[49] – also ohne jegliche atomare Bewegung – routinemäßig aus Elektronenstrukturrechnungen für periodische Feststoffe berechnet werden. Das Ausmaß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird dabei beispielsweise mittels der Dichtefunktionaltheorie berücksichtigt und aus Gründen der Ökonomie für die kleinstmögliche Elementarzelle bestimmt, wobei die Konvergenz im reziproken Raum (z. B. mit Hilfe eines Satzes von k -Punkten nach Monkhorst und Pack)^[107] implizit vorausgesetzt wurde. Verbliebene iterative Energieunterschiede liegen dann unter 0.1 kJ mol^{-1} .

Ohne echten Mehraufwand läßt sich nun auch die geringe Temperaturabhängigkeit der elektronischen Anregungen – sofern überhaupt notwendig – nach der Näherungsmethode von Mermin^[108] einbeziehen, wie sie in gängigen Programm paketen (u. a. VASP) bereits implementiert ist. Dabei wird die Verteilung der Elektronen über die temperaturunabhängigen Bänder in Abhängigkeit von der Temperatur mittels der Fermi-Dirac-Statistik berücksichtigt. Dieser Korrekturterm fällt für Isolatoren vernachlässigbar gering aus, ist für Metalle aber doch wichtig. Bei tiefsten Temperaturen führt er zu einem äußerst kleinen und in T linearen Wärmekapazitäts- term,^[35,36] der allein von den elektronischen Zuständen in unmittelbarer Nähe der Fermi-Kante hervorgerufen wird. Er ist in Abbildung 14 für fcc-Cu gezeigt.

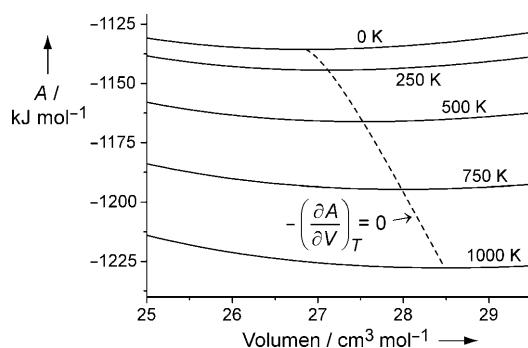


Abbildung 13. Dichtefunktionaltheoretisch berechneter Verlauf der Helmholtz-Energie A für Bariumoxid als Funktion des Volumens bei verschiedenen Temperaturen. Der Verlauf des Minimums von A mit steigender Temperatur ist gestrichelt eingezeichnet.

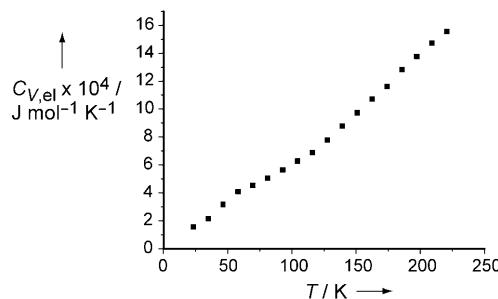


Abbildung 14. Dichtefunktionaltheoretisch berechneter Verlauf des rein elektronischen Anteils der Wärmekapazität von fcc-Cu als Funktion der Temperatur; man beachte die Winzigkeit und leichte Streuung des um fünf Größenordnungen kleineren Zusatzeffekts, der eben nicht auf atomare Schwingungen zurückgeht.

Wir kehren zu den atomaren Verrückungen zurück: Sofern wir lokale atomare Anregungen behandeln wollen, setzt die Wanderung eines einzelnen Atoms bei der Berechnung eine vervielfachte Elementarzelle („Superzelle“) voraus, und wir können uns voll auf den „Pfad“ dieses wandernden Atoms konzentrieren. Die berechneten Anregungsenergien entsprechen sofort den experimentell beobachtbaren Anregungsenergien. Sobald es sich aber um kollektive Anregungen handelt, werden zur Berechnung der freien Schwingungsenergie A_{ph} die Hellmann-Feynman-Kräfte für alle nichtsymmetriekäquivalenten atomaren Auslenkungen in der Superzelle benötigt. Die Kanten dieser Superzellen sollten für die Direkte Methode ungefähr gleich langen Gittervektoren entsprechen und mindestens 8 Å betragen.^[109]

Bei der beschriebenen (kollektiven) Vorgehensweise wird im allgemeinen die Vereinfachung benutzt, daß sich die Elementarzelle mit steigender Temperatur nur ein wenig aufweitet. Damit entspräche eine zunehmende Temperatur also einem negativen Druck, ohne daß die wirklichen Konsequenzen der Temperaturänderungen berücksichtigt würden, denn genaugenommen müßte man *alle* strukturellen Freiheitsgrade (Gitterparameter und Atomlagen) variieren, um zum jeweiligen Minimum der Gibbs-Energie bei jeder Temperatur zu gelangen. Allerdings würde dies in vieldimensionalen Gleichungssystemen und einem hoffnungslos großen Rechenaufwand resultieren, der in aller Regel gar nicht notwendig ist.

Die Praxis erweist, daß die jeweils bei konstantem Volumen erhaltenen Schwingungsenergien einfach zur elektronischen Energie addiert werden können, womit man bereits eine recht gute Näherung für die Helmholtz-Energie erhält. Oftmals ist der volumenabhängige Verlauf der Schwingungsenergie bei konstanter Temperatur sogar annähernd linear. In diesen Fällen muß die Phononenrechnung nicht zwingend für jeden Volumenpunkt durchgeführt werden, vielmehr können die erhaltenen Werte sofort an eine Gleichung $A_{\text{ph}}(V)_{T=\text{konst.}} = a + bV$ angepaßt werden, aus der dann die fehlenden Punkte zugänglich sind. Die Einsparung an Rechenleistung fällt dann ganz erheblich aus.

Abbildung 15 faßt das von uns soeben beschriebene Rezept der praktischen Durchführung noch einmal zusammen. Die Basis aller Rechnungen wird grundsätzlich durch die vorliegende Kristallstruktur definiert, und sämtliche energetischen Größen ergeben sich zunächst durch Lösung der (stationären) Schrödinger-Gleichung. Auf der so erarbeiteten elektronentheoretischen Grundlage unterscheidet man zweckmäßig zwischen lokalen (links) und kollektiven (Mitte und rechts) atomaren Auslenkungen bzw. Schwingungsanregungen, die zwecks Erhaltung der Translationssymmetrie die Verwendung von Superzellen voraussetzen. Im lokalen Fall gelangt man beispielsweise mittels der NEB-Methode zur Anregungsenergie des wandernden Atoms oder Ions, im kollektiven Fall über die Kraft zur Phononenenergie, dann zur Helmholtz-Energie und letztendlich zur Gibbs-Energie bzw. freien Enthalpie. Kennt man G , so kennt man die gesamte Thermodynamik des Systems – die Schrödinger-Gleichung macht es möglich.

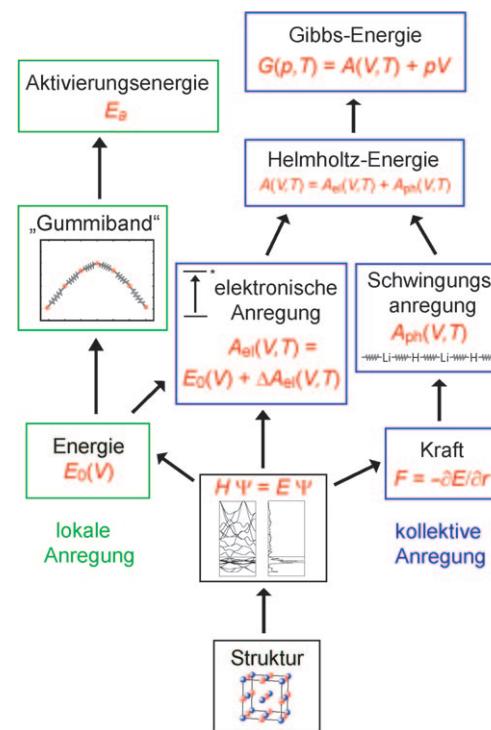


Abbildung 15. Schematisches Vorgehen bei der voraussetzungsfreien quantenmechanischen Berechnung temperaturabhängiger Energiedaten allein aus der Kristallstruktur unter der Annahme von lokalen (links) und kollektiven (Mitte und rechts) Anregungen; siehe auch Text.

5.1. Berechnung anderer thermodynamischer Potentiale

Wie bereits erwähnt, sind im kollektiven Fall neben der Gibbs-Energie für die thermodynamische Betrachtung eines Systems auch andere Größen von hohem Interesse, so etwa die Enthalpie H , die Entropie S und die Wärmekapazität C_p bzw. C_V , doch steht das klassische Instrumentarium (Legendre-Transformationen, Maxwell-Relationen; siehe Abschnitt 2.1) unverändert zur Umrechnung bereit. Die Entropie wird über die einfache Beziehung

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (26)$$

direkt aus der Gibbs-Funktion erhalten, und die Enthalpie ist aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zugänglich. Die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p , kann aus der zuvor berechneten Enthalpie oder aus der Entropie abgeleitet werden, also entsprechend

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{oder} \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (27)$$

Interessanterweise hängt C_p mit der bereits erwähnten Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V über die aus der Festkörperphysik^[35,36] bekannten Beziehung

$$C_p - C_V = \alpha^2 B_T V T \quad (28)$$

zusammen, wobei α der lineare thermische Expansionskoeffizient ist, B_T der isotherme Bulk- oder Kompressionsmodul, V das Volumen und T die Temperatur. Die herausgehobene Rolle der Gibbs-Energie ermöglicht also, genau wie aus der klassischen Thermochemie bekannt, den Rückgriff auf alle nur denkbaren thermochemischen Größen. Da G aber durch Rückgriff auf die Kristallstruktur und die Lösung der Schrödinger-Gleichung mittelbar zugänglich ist, können auch sämtliche thermochemische Fragestellungen auf quantenchemischer Grundlage angegangen werden. Daß diese prinzipielle Erkenntnis auch numerisch in der Regel zutrifft, werden wir im weiteren Verlauf sehen.

5.2. Datennachbearbeitung

Die aus den (kollektiven) quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Daten für die thermodynamischen Potentiale müssen zum Einsatz in den thermochemischen Datenbanken und Expertensystemen für die thermochemische Modellierung letztendlich an Funktionen vom Typ der Gleichung (5) angepaßt werden. Hierzu geht man zweckmäßigerweise jedoch umgekehrt zur numerischen Berechnung der Potentiale vor, d.h. man beginnt mit der Anpassung von C_p , denn dafür werden nur vier Parameter benötigt; die Ungenauigkeit der Anpassungsparameter bleibt auf diese Weise möglichst klein. Anschließend arbeitet man sich über die Enthalpie H und die Entropie S sukzessive zur Gibbs-Energie G vor. In diesen rein mathematischen Schritten ist keine Physik oder Chemie mehr enthalten.

5.3. Probe aufs Exempel

In diesem Abschnitt wollen wir zur Überprüfung der Verlässlichkeit der bislang vorgestellten Herangehensweise einige explizite Vergleiche mit wohlbekannten thermodynamischen Potentialen bekannter Substanzen vornehmen, die aus experimentellen Messungen erhalten wurden; es soll zunächst nur um kollektive Größen gehen. Sofern nicht anders angegeben, stammen die Daten aus den SGTE-Datenbanken.^[11] Mit am zuverlässigsten wurden reine Elemente und binäre Oxide vertafelt, und wir beschränken uns hier der Einfachheit halber auf die binären Oxide des Ytriums, Bariums und Kupfers. In Abschnitt 6 werden wir die stoffliche Komplexität erheblich erhöhen.

Abbildung 16 zeigt einen Vergleich der voraussetzungsfrei berechneten Wärmekapazitäten bei konstantem Druck für BaO (oben), CuO (Mitte) und Y_2O_3 (unten) mit Daten aus der SGTE-Datenbank. Für die wegen technologischer Gründe experimentell am genauesten erfaßte Substanz, CuO, verlaufen theoretische und experimentelle Kurven über den gesamten Temperaturbereich praktisch deckungsgleich und demonstrieren insofern die hohe Güte der Theorie. Etwas weniger gut fällt der Vergleich für das BaO aus, denn jenseits von ca. 600 K beginnen Theorie und Experiment voneinander abzuweichen. Es ist zu vermuten, daß diese geringen Differenzen der Theorie angelastet werden müssen, denn schließlich wurde ein nur quasiharmonisches Modell für die Gitter-

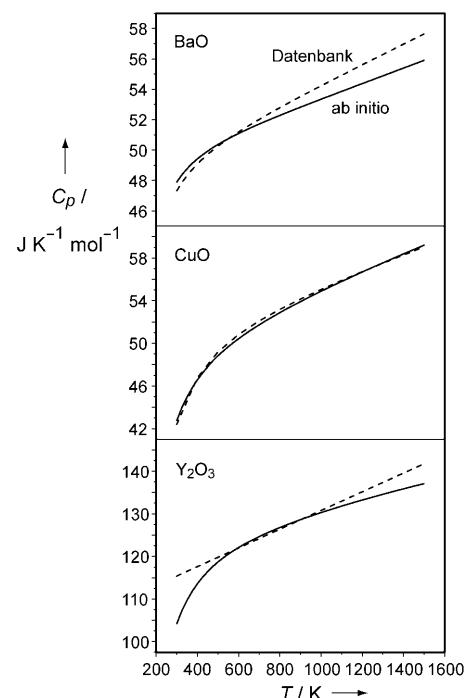


Abbildung 16. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete Wärmekapazitäten von BaO (oben), CuO (Mitte) und Y_2O_3 (unten) als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck (durchgehende Linie) im Vergleich zu aus thermochemischen Datenbanken entnommenen Werten (gestrichelt).

schwingungen zugrundegelegt, das bei Annäherung an die Schmelztemperatur schlußendlich versagen muß. Allerdings können aber auch (leicht) fehlerhafte experimentelle Werte vorliegen; wir wissen es nicht genau. Eine ganz eindeutige Interpretation liegt dagegen für das Y_2O_3 nahe, denn die als „experimentell“ bezeichnete Kurve ist vielmehr eine völlig unphysikalische Gerade, und allein zwischen rund 600–900 K kommen die theoretische und experimentelle Kurve zur Deckung. Die Interpretation liegt auf der Hand: Die für Y_2O_3 vertafelte Wärmekapazität wurde allem Anschein nach einmal bei hoher Temperatur vermessen und dann linear zu noch höheren, aber auch zu ganz tiefen Temperaturen extrapoliert, obschon dies letztendlich zu grob falschen thermochemischen Resultaten führen wird, sofern man sich nur weit genug von der Meßtemperatur entfernt. Dieser Befund für Y_2O_3 ist leider gängige Praxis und kein Einzelfall, und die Datenbanken enthalten hier und dort schon einmal fehlerhafte Einträge. Auf der anderen Seite bietet sich damit der Theorie die einmalige Chance, Fehler zu erkennen und auszumerzen sowie, wie ganz zu Anfang angekündigt, die Meßwerte nachvollziehbar auf bislang unvermessene Gebiete in p und T zu erweitern.

Noch etwas gutmütiger fällt der Vergleich zwischen den theoretischen und gemessenen Entropien S für BaO, CuO und Y_2O_3 aus, der in Abbildung 17 vorgestellt wird. Sowohl für BaO (oben) als auch CuO (Mitte) liegen Theorie und Datenbank sehr eng beieinander, ein erfreuliches Ergebnis. Die nur sehr unvollständige experimentelle Parametrisierung des Y_2O_3 gibt sich erneut durch einen größeren Abweichung

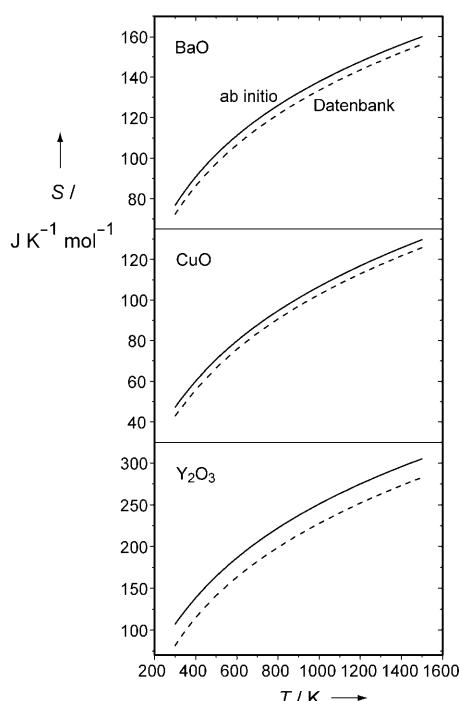


Abbildung 17. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete Entropien von BaO (oben), CuO (Mitte) und Y_2O_3 (unten) als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) im Vergleich zu aus thermochemischen Datenbanken entnommenen Werten (gestrichelt).

von der Theorie zu erkennen, fällt aber weniger deutlich als zuvor aus.

Wir schließen diesen Abschnitt mit einigen numerischen Überlegungen. Bekanntlich kann man bei einer beliebigen Temperatur aus der Zustandsgleichung direkt den isothermen Bulkmodul, B_T , sowie das Gleichgewichtsvolumen, V_T , erhalten. Zusätzlich darf man erwarten, daß der Bulkmodul mit steigender Temperatur abnimmt, eben weil jede Substanz mit zunehmender thermischer Energie allmählich erweicht. Auf der anderen Seite nimmt das Volumen bei gleichbleibendem Druck mit zunehmender Temperatur gleichfalls zu, und aus der Steigung läßt sich dann leicht der auf das Volumen bezogene Expansionskoeffizient entnehmen. Hier ein einfaches Beispiel:

Der Literaturwert^[110] des adiabatischen Bulkmoduls B_S liegt für Bariumoxid bei Raumtemperatur um die 61 ± 7 GPa, sein Temperaturgradient $\partial B_S / \partial T$ bei -7 ± 4 MPa K⁻¹. Die Umrechnung des aus Ab-initio-Rechnungen zugänglichen isothermen Bulkmoduls B_T in den adiabatischen erfolgt über das Verhältnis der Wärmekapazitäten C_p und C_V nach

$$B_S = \frac{C_p}{C_V} B_T \quad (29)$$

Die aus elektronentheoretischen Rechnungen erhaltenen Werte liegen bei $B_S = 65.1 \pm 0.1$ GPa und $\partial B_S / \partial T = -7.9 \pm 0.6$ MPa K⁻¹, so daß die Abweichung sogar kleiner als die einfache (!) Standardabweichung der experimentellen Werte ausfällt. Dies ist ein außerordentlich ermutigender Befund, der es uns erlaubt, deutlich kompliziertere Anwendungen mit der Theorie anzugehen.

6. Lösung verschiedener festkörper- und materialchemischer Probleme

„*Verba docent, exempla trahunt.*“ („Worte belehren, Beispiele reißen mit.“)

6.1. Perowskitmembranen

Zur großtechnischen Produktion von reinem Sauerstoff, einem technisch außerordentlich wichtigen Prozeß, wird heutzutage immer noch das berühmte Linde-Verfahren verwendet, das aus dem Anfängerunterricht bekannt ist. Mittlerweile werden aber sogenannte Membranverfahren für den alternativen Einsatz beim Kraftwerkssprozeß („Oxyfuel“) heiß diskutiert.^[111] Dazu setzt man auf die Entwicklung neuer Festkörpermembranen, die eine 100-prozentige Selektivität gegenüber Sauerstoff haben sollen, so daß der reine Sauerstoff anschließend zur vollständigen („reinen“) Verbrennung von fossilen Brennstoffen verwendet werden kann. Schließlich erhält man als einziges Abfallprodukt reines Kohlendioxid, das in kondensierter Form unterirdisch – und zwar bis ans Ende aller Tage, so zumindest der fromme Wunsch – gespeichert werden muß.

Ein feste Verbindung mit vergleichsweise hoher Sauerstoffpermeabilität ist durch die perowskitähnliche Substanz $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ gegeben, die außerhalb der Chemie mit der sehr unchemischen und auch unschönen Abkürzung „BSCF5582“ firmiert, doch wollen wir diese Abkürzung zur höheren Ehre der Ingenieure beibehalten. Während sich die gewöhnliche ABO_3 -Perowskitstruktur aus nur fünf Atomen aufbaut, erfordert die Zusammensetzung BSCF5582 zwangsläufig die Vervielfachung der primitiven Elementarzelle zu einer Superzelle, und zwar in unserem Fall einer Verdoppelung in alle Raumrichtungen entsprechend; dies ist in Abbildung 18 gezeigt. Wir haben mit dieser Superzelle bewußt eine geringfügige – doch tolerierbare – Änderung der Zusammensetzung im Sinne eines leicht anderen Kationenuntergitters (Co/Fe, siehe nächste Seite) in Kauf genommen, um sofort kostbare Rechenzeit einzusparen, die bekanntlich mindestens mit der dritten Potenz der Systemgröße skaliert. Um auch Sauerstoffdurchlässigkeit zu gewährleisten, müssen in BSCF5582 ausreichend Sauerstoffleerstellen vorhanden sein, und wir entfernen zunächst ein einzelnes Sauerstoffatom aus der Superzelle und gelangen zu der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_{2.875}$. Nun erweisen „statische“ DFT-Rechnungen bereits, daß die Sauerstoffleerstelle bevorzugt in der Nähe der Cobaltatome liegt; anders ausgedrückt hält sich das Sauerstoffatom gern in der Nähe von Eisenatomen auf. Diese Beobachtung findet ihre zwanglose Entsprechung in den unterschiedlichen Sauerstoffaffinitäten beider Elemente, denn die freie Bildungsenthalpie des Oxids MO bei 1600°C ist für Eisen erheblich größer ($\Delta G_f = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$) als für Cobalt (-101 kJ mol^{-1}).^[112]

Um nun eine quantenchemische Aussage über den Sauerstofffluß durch eine Membran des BSCF5582 zu treffen, berechnen wir die Aktivierungsenergie für die Wanderung eines einzelnen Sauerstoffatoms durch den Kristall, in unserem Fall mit Hilfe der NEB-Methode. Das wandernde Sau-

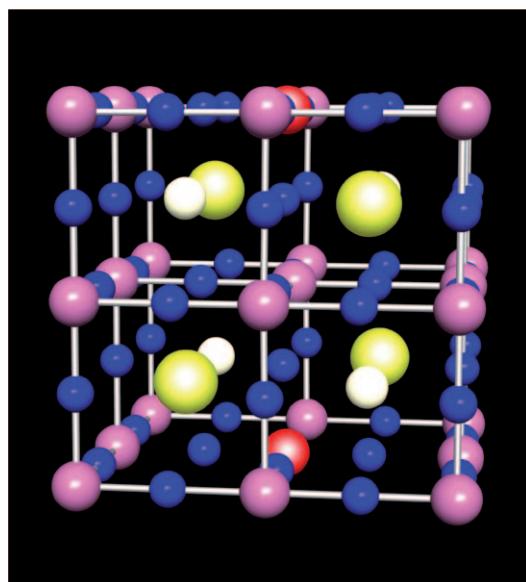


Abbildung 18. Perspektivische Darstellung einer Superzelle der genährten Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ („BSCF5582“), die durch Verdoppelung der kleinen perowskitischen Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen entstanden ist; Fe rot, Co violett, O blau, Sr weiß, Ba gelb.

erststoffatom verspürt im Anfangs- und Endzustand wegen des Perowskitmotivs eine quasioktaedrische (4+2) Koordination durch die Kationen. Im Verlauf der Sprungbewegung muß es eine Dreiecksfläche passieren, die von zwei benachbarten Oktaedern aufgespannt wird. Die Anfangs- und Endposition des Sauerstoffatoms ist in Abbildung 19 dargestellt. Um erheblich Rechenzeit einzusparen, werden während der NEB-Optimierung des Sprungpfades nur die Ortspositionen des wandernden Sauerstoffatoms und der direkt benachbarten Atome aus der Dreiecksfläche freigegeben. Die Energieprofile für zwei bestimmte NEB-Rechnungen, die sich in der Zusammensetzung der Dreiecksfläche unterscheiden, sind in Abbildung 20 präsentiert. Eine Sattelpunktkonfiguration wird von einem Sr-, einem Ba- und einem Co-Atom gebildet,

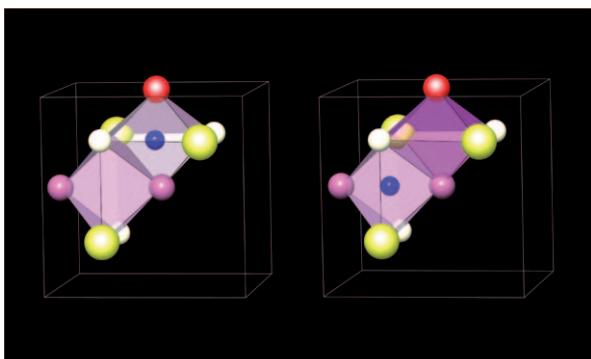


Abbildung 19. Sauerstoffhüpfprozeß aus einem O-besetzten Oktaeder (links) in eine freie benachbarte Leerstelle (rechts) des „BSCF5582“; Fe rot, Co violett, O blau, Sr weiß, Ba gelb. Das O-Atom wird zunächst von einem Fe- und einem Co-Atom koordiniert (Fe-O-Co), nach dem Sprung durch zwei Co-Atome (Co-O-Co).

daher Δ_{SrBaCo} genannt, in der anderen ist das Co- gegen ein Fe-Atom ausgetauscht (Δ_{SrBaFe}). Der Verlauf beider Kurven kann auf der Basis effektiver Koordinationszahlen (KZ_{eff}) nach Brunner und Schwarzenbach^[113] nachvollzogen werden, denn

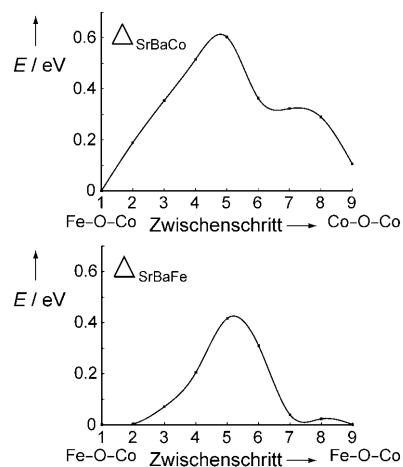


Abbildung 20. Aktivierungsenergien des Sauerstoffhüpfprozesses für zwei unterschiedliche Sattelpunktkonfigurationen, Δ_{SrBaCo} und Δ_{SrBaFe} , berechnet auf der Basis der NEB-Methode; siehe auch Text.

in Abbildung 20 weist der Zwischenschritt mit der geringsten KZ_{eff} auch zugleich die höchste Energie auf. Der Vergleich beider Energiebarrieren zeigt ebenso, daß die Barriere bei Anwesenheit von Co ein wenig größer ist (rund 0.6 eV) als für Fe (rund 0.4 eV). Die uns aus der makroskopischen freien MO-Bildungsenthalpie bekannte höhere Affinität des O zum Fe macht sich hier insofern bemerkbar, daß die Konfiguration Fe-O-Co (Zwischenschritt 1) energetisch um rund 0.1 eV tiefer liegt als die Konfiguration Co-O-Co (Zwischenschritt 9).

Im Zusammenhang mit Abbildung 20 haben wir einen zusätzlichen rechentechnischen Kunstgriff unterschlagen, ohne den beide Kurven noch je ein massives (und ganz unphysikalisches) Maximum bei Zwischenschritt 8 aufweisen würden; es ist in beiden Kurven zumindest andeutungsweise zu erkennen. Bei der Auslenkung eines einzelnen Atoms müssen natürlich auch sämtliche Gitterparameter bzw. das Volumen der Elementarzelle elektronentheoretisch nachkonvergiert werden, ansonsten entsteht ein unphysikalischer strukturinterner Druck oder Zug, der sich ernsthaft in der Größe der Energiebarrieren bemerkbar macht. Ohne eine manuell durchgeführte Nachjustage der Metrik der Elementarzelle fallen diese erheblich höher (mindestens 1.3 eV) aus und weichen dann stark vom Experiment ab. Aus Durchlässigkeitsmessungen wurden jedoch Aktivierungsenergien um die 0.5 eV entnommen,^[114] in sehr guter Übereinstimmung mit unseren Werten. Die geringe Differenz (ca. 0.1 eV) zwischen Ab-initio-Rechnung und experimentellen Meßwerten ist auch deshalb recht verblüffend, weil man nicht grundsätzlich davon ausgehen kann, daß in Theorie und Experiment ähnliche Sauerstoffleerstellenkonzentrationen bestehen. Diese sind theoretisch wegen der prinzipiellen Kenntnis der Simulationszelle exakt bekannt, im Experiment aber oftmals nur

genähert. Bekannterweise ist es nicht trivial, die exakte Sauerstoffzusammensetzung des realen Materials zu bestimmen, und viele Transportmessungen werden unter der Annahme getätig, die ursprünglich gewünschte Zusammensetzung wäre auch die präparativ erzielte. Offensichtlich ist die Größe der Aktivierungsenergie von BSCF5582 aber eine „gutartige“ Eigenschaft.

6.2. Silberbis(propinyl)argentat(I)

Aus der explorativen Festkörperchemie kennt man bereits seit langer Zeit Verbindungen der Übergangsmetalle, die Alkinylreste enthalten und die für ihre thermische Instabilität bekannt oder sogar berüchtigt sind; manche dieser Substanzen können sich schlagartig zersetzen und explodieren. In diesem Abschnitt wollen wir uns auf das eher harmlose Silberbis(propinyl)argentat(I) konzentrieren, das aus einwertigen Silberkationen und komplexen Anionen der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_3)_2]^-$ besteht. Bereits vor fast 50 Jahren ist es Nast und Mitarbeitern erstmalig gelungen, solch komplexe Anionen im Rahmen ihrer Arbeiten über Silberacetylide^[115,116] in reiner Form herzustellen. Die Charakterisierung der Substanz erfolgte in Ermangelung von Einkristallen anhand einer Elementaranalyse und dem charakteristischen chemischen Verhalten. Auch heute ist noch kein gangbarer Weg bekannt, um zu Einkristallen zu gelangen, so daß man auf die Strukturlösung auf der Basis von Pulverdaten und anschließender Rietveld-Verfeinerung angewiesen ist. Wegen der sehr großen Unterschiede in der Streukraft der Atome kommt man aber selbst bei Einsatz von intensiver Synchrotronstrahlung und hochaufgelösten Beugungsdiagrammen an die prinzipiellen Grenzen des Verfahrens, denn stark unterschiedliche Strukturmodelle – im Sinne der lokalen Ag-Koordination für die zentrale Baueinheit $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_3)_2]^-$ – unterscheiden sich bezüglich der Gütefaktoren nicht signifikant genug voneinander,^[117] um eine zuverlässige Strukturaufklärung zu gewährleisten.

Zur Verdeutlichung der Strukturmotive zeigen wir in Abbildung 21 einen Ausschnitt aus der letztendlich bestimmten richtigen Kristallstruktur, die unter Einsatz von hochaufgelöster Röntgendiffraktion, Infrarotspektroskopie und voraussetzungsfrei berechneten Schwingungsspektrien (unser Beitrag) erzielt wurde. Genau bei dieser Art von Substanzen kann nämlich die IR-Spektroskopie gewichtige Rückschlüsse über die Anordnung des organischen Restes im Kristall liefern, und zwar deshalb, weil das Vorliegen von Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen sowie, besonders wichtig, die Bindung des Propinylrestes an das Silber über die Zuordnung bzw. die Verschiebung der Banden im IR-Spektrum geklärt werden kann. Die IR-Spektroskopie hilft also tatsächlich der Röntgenbeugung auf die Sprünge, eine für Festkörperchemiker ungewohnte Einsicht.

Allerdings ist die Zuordnung der Schwingungsbanden im ausgedehnten Feststoff nicht immer eindeutig, einfach weil – im Gegensatz zur organischen Molekülchemie – die notwendigen Vergleichssubstanzen schlicht fehlen. Auf der Basis quantenchemischer Rechnungen am Feststoff läßt sich aber das IR-Spektrum der Substanz zwangslässig simulieren. Hierzu

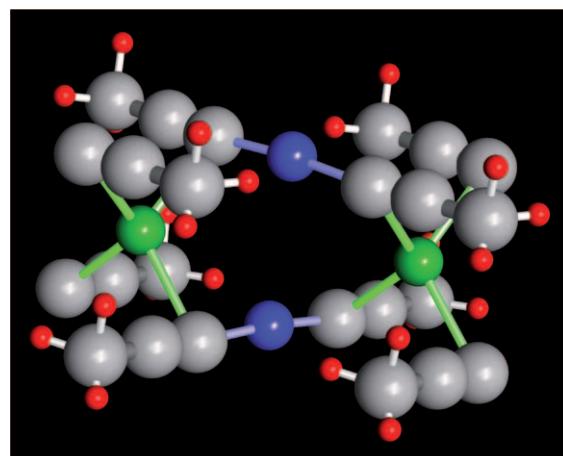


Abbildung 21. Perspektivische Darstellung eines Strukturausschnitts von Silberbis(propinyl)argentat(I) mit linearer Koordination ($d=2.0 \text{ \AA}$) des Silbers (blau) durch Kohlenstoff (grau) im komplexen Anion $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_3)_2]^-$. Ein weiteres Silberatom (grün) bindet tetraedrisch ($d=2.5 \text{ \AA}$) „side-on“ an die Propinylbaueinheit.

greift man wiederum auf die Berechnung der kollektiven Gitterschwingungen zurück, die unter Zuhilfenahme von ebenen Wellen, PAW-Pseudopotentialen und der GGA zugänglich ist. Man kann zeigen, daß die Phononenzustandsdichte (pDOS) direkt mit dem experimentellen Schwingungsspektrum verknüpft ist; wie bereits erläutert, spiegelt die pDOS in Analogie zur elektronischen Zustandsdichte die Zahl der Schwingungszustände in Abhängigkeit von der Energie oder Frequenz wider. Gleichfalls läßt sich die Zahl der Schwingungszustände als Funktion der Wellenzahl auftragen, um den direkten Vergleich mit experimentellen Schwingungsspektren zu ermöglichen, und dies ist in Abbildung 22 am Beispiel des Silberbis(propinyl)argentat(I) dargestellt.^[118] Exakt wie im experimentellen Spektrum kann man in der pDOS die einzelnen Schwingungsbanden genau zuordnen, und zwar entweder durch Betrachtung der schwingenden Atome auf dem Computerbildschirm oder durch Ausgabe der atomprojizierten pDOS. So ist das IR-Signal bei einer Wellenzahl von etwa 2100 cm^{-1} schön als typische Valenzschwingung einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung mit geringfügig erniedrigter Elektronendichte (wegen der „side-on“-Koordination des Ag an das π -System) charakterisiert.

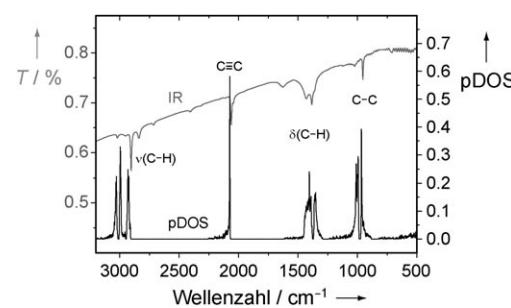


Abbildung 22. Voraussetzungsfrei berechnete phononische Zustandsdichte (unten) von festem Silberbis(propinyl)argentat(I) und Vergleich mit einem experimentellen IR-Spektrum (oben) der Substanz.

Andererseits findet man z.B. die Bande der C-H-Deformationsschwingungen typischerweise bei einer Wellenzahl von etwa 1400 cm^{-1} ,^[119] so auch in unserem Falle. Sofern also nicht nur die internen Qualitätskriterien der röntgenographischen Strukturbestimmung sinnvoll ausfallen, sondern auch die theoretisch vorhergesagten Schwingungseigenschaften der Verbindung auf der Basis ebendieser Kristallstruktur mit dem Experiment komplett übereinstimmen, ist auch die Kristallstruktur letztendlich verifiziert.^[117]

6.3. Zinnpest

Kaum eine andere Temperaturpolymorphie fester Stoffe dürfte öfter in Lehrbüchern der Strukturchemie^[120,121] behandelt werden als der Übergang von weißem zu grauem Zinn. Schon im Anfängerunterricht erfährt man, daß das Hauptgruppenmetall Sn beim Unterschreiten der Temperatur von 13.2°C eine Umwandlung von der recht dichten β -Modifikation ($\rho = 7.29\text{ g cm}^{-3}$) in die diamantartige, halbmetallische und erheblich lockerere α -Modifikation ($\rho = 5.77\text{ g cm}^{-3}$) erfährt, und dabei erniedrigt sich die Koordinationszahl von 4+2 ($d = 3.02$ und 3.18 \AA) auf 4 ($d = 2.81\text{ \AA}$). Wegen des enormen Dichteunterschieds kommt es gegebenenfalls zu katastrophalem Materialversagen; der Begriff „Zinnpest“ spricht für sich selbst.

In Abbildung 23 stellen wir die Ergebnisse einer herkömmlichen elektronentheoretischen Rechnung zunächst noch ohne Einbeziehung endlicher Temperaturen vor. Die Auftragung der relativen Enthalpie am absoluten Temperaturnullpunkt gegen den Druck erweist sofort die Stabilität der weniger dichten α -Phase, und zwar um ca. 3.7 kJ mol^{-1} . Erst

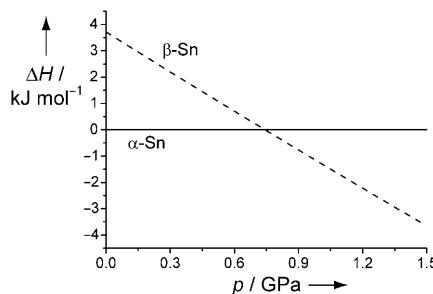


Abbildung 23. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete relative Enthalpien von α -Sn (durchgezogene Linie) und β -Sn (gestrichelt) als Funktion des Druckes ohne Einbeziehung der Temperatur.

bei einem theoretisch vorhergesagten Umwandlungsdruck von rund 0.7 GPa sollte sich α -Sn in die metastabile, aber dichtere β -Modifikation umwandeln, denn jenseits dieses Druckes hat jene die niedrigere Enthalpie (gestrichelt). Dieser Wert paßt sehr gut zum experimentellen Transformationsdruck von ca. 1 GPa ,^[122] und auch zu früheren unabhängigen Rechnungen, die 0.9 GPa voraussagten.^[123]

Die Berechnung der relativen Gibbs-Energien bei endlichen Temperaturen ist heute, ein paar Jahre später, auf der Basis von Superzellen für die Phononenspektren beider Mo-

difikationen relativ leicht durchzuführen, wenn man nur ebene Wellen, Pseudopotentiale und die generalisierte Gradientennäherung einsetzt. Für α -Sn wurde dabei eine $4 \times 4 \times 4$ -fache, für β -Sn eine $4 \times 5 \times 4$ -fache Superzelle verwendet, so daß dieser erste Schritt die Rechnungen ganz erheblich (siehe Abschnitt 4.1) verlangsamt.^[124] Legt man anschließend die absolute Gibbs-Energie des diamantartigen Zinns als Referenzwert (Basislinie) zu null, so ergibt sich das in Abbildung 24 gezeigte Diagramm relativer G -Funktionen, die tatsächlich erneut die α -Modifikation als die bei tiefen Temperaturen stabilere Phase erweist. Die voraussetzungsfrei berechnete Übergangstemperatur liegt nur um etwa 90 K höher

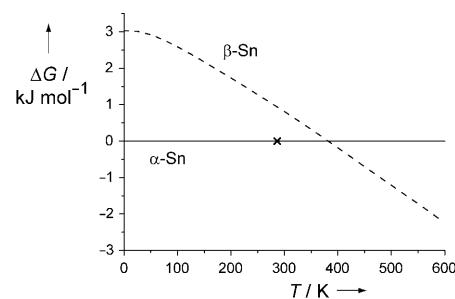


Abbildung 24. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete relative Gibbs-Energien von α -Sn (durchgezogene Linie) und β -Sn (gestrichelt) als Funktion der Temperatur; die experimentell bekannte Übergangstemperatur (Kreuz) ist zum Vergleich eingetragen.

als der experimentelle Wert (Kreuz), was einem energetischen Fehler von weniger als 8 meV oder 0.8 kJ mol^{-1} entspricht; eine solche Präzision für Festkörperrechnungen wäre vor kurzem noch glatt undenkbar gewesen, ließe sich aber durch Hinzunahme anharmonischer Effekte eventuell noch ein wenig steigern.

Auf der anderen Seite dürfen wir bei der experimentellen Umwandlungsstemperatur die Wärmetonung direkt vergleichen. Der experimentelle Wert liegt bei rund 2 kJ mol^{-1} ,^[125] wohingegen der theoretische Wert für $\Delta H_{300\text{K}}$ etwa 3.6 kJ mol^{-1} beträgt, was ebenfalls für eine beeindruckende gegenseitige Bestätigung von Experiment und Theorie steht. Ganz offensichtlich kann die voraussetzungsfreie quantenmechanische Berechnung fast schon mit dem Experiment konkurrieren, obwohl der CPU-Verbrauch einer thermodynamischen Rechnung für das strukturell relativ einfache α -Sn, verglichen mit einer einzelnen Bandstrukturrechnung, einen zeitlichen Mehraufwand von zwei bis drei Größenordnungen mit sich bringt, je nach System und Fragestellung. In der Praxis bedeutet dies, daß die Berechnung der Enthalpie-Druck-Kurve heute praktisch kein Problem mehr darstellt, und die erheblich aufwendigere G -Temperatur-Kurve wird am besten auf einem Rechencluster durchgeführt, so daß sie im Falle des Zinns innerhalb einer Woche abgeschlossen ist, auf einem Supercomputer sogar innerhalb nur eines Tages. Größere und kompliziertere Systeme benötigen einen entsprechenden Mehraufwand. Dies ist vermutlich schneller als die Messung, die zunächst die saubere Präparation des experimentellen Objekts, die Kalibrierung der Meßapparatur und vieles mehr voraussetzt.

6.4. Oxidnitride

Den größten Anteil an allen binären Feststoffverbindungen tragen die unzähligen Oxide bei, neben denen eine um mindestens zwei Größenordnungen kleinere Anzahl von Nitriden existiert. Erst innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte hat sich aber das Interesse den Oxidnitriden zugewandt,^[126,127] weil sich deren Eigenschaften so hervorragend durch das O:N-Verhältnis steuern lassen. Aus diesem Grund bieten sich diese Phasen für maßgeschneiderte Pigmente,^[128] für Dielektrika^[129] und auch für die Katalyse^[130,131] geradezu an.

Der Archetyp aller Oxidnitride ist zweifelsohne das TaON, dessen thermodynamisch stabile β -Modifikation^[132,133] durch eine siebenfache Ta-Koordination mit perfekt ausgerichtetem O/N-Untergitter^[134] ausgezeichnet ist und das sich in quantenchemischen Rechnungen als bindungstheoretisch perfekt ausgeglichen erweist,^[135] im Gegensatz zu einer tatsächlich nicht existierenden α -Modifikation und gleichfalls denkbaren Hochdruckphasen.^[136] Zusätzlich gibt es erst seit ganz kurzer Zeit eine aufregend neuartige metastabile Modifikation (γ -TaON), in der das Ta-Atom verzerrt oktaedrisch von O- und N-Atomen umgeben ist.^[137] Abbildung 25 zeigt beide Modifikationen, aus der der deutlich offener Charakter des γ -TaON klar zutage tritt.

Bereits bei der Entdeckung von γ -TaON legten Elektronenstrukturrechnungen auf der Basis komplementärer Verfahren (Hartree-Fock bzw. DFT; lokale Orbitale bzw. ebene

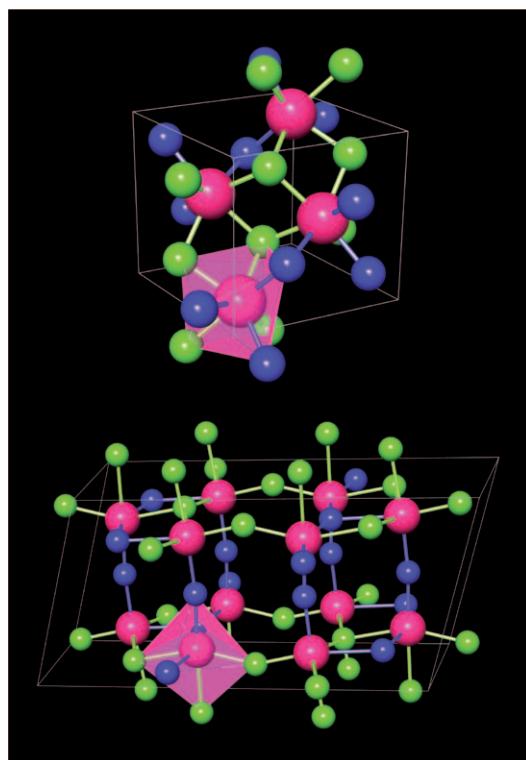


Abbildung 25. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur des β -TaON (oben) und des γ -TaON (unten); Ta rot, O blau, N grün. Während in der β -Modifikation das Ta-Atom siebenfach umgeben ist, liegt in der weniger dichten γ -Modifikation eine verzerrt oktaedrische Ta-Koordination vor.

Wellen) den metastabilen Charakter der Phase nahe, im Einklang mit dem Experiment.^[137] Systematische theoretische Untersuchungen zeigten schließlich,^[138] daß γ -TaON energetisch um ca. 20 kJ mol^{-1} oberhalb der stabilen Modifikation positioniert ist und sich daher spontan in diese umwandeln muß. Den gleichen Schluß lassen nun voraussetzungsfrei berechnete Phononenspektren beider Phasen des TaON zu, die in Abbildung 26 vorgestellt werden. Diese weisen allein für

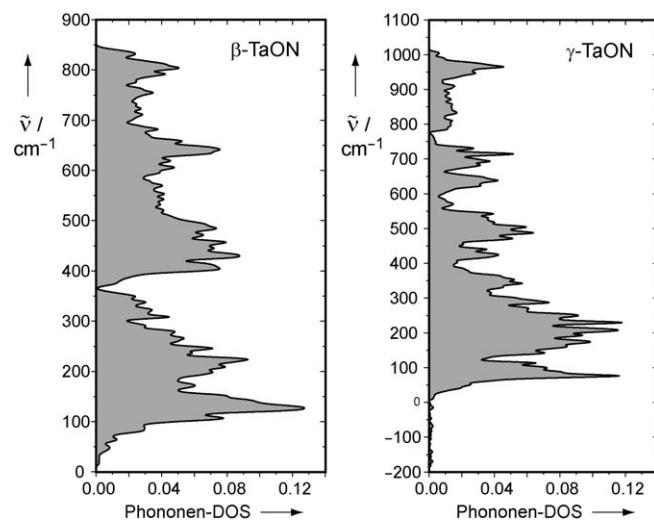


Abbildung 26. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete phononische Zustandsdichten zweier Modifikationen von Tantaloxidnitrid; β -TaON links, γ -TaON rechts. Die imaginären Moden beim γ -TaON sind negativ dargestellt.

die γ -Modifikation imaginäre Wellenzahlen auf, die aus naheliegenden Gründen meist und auch hier negativ dargestellt werden. Aus der Physik ist der Begriff der sogenannten „weichen Moden“ (soft modes) bekannt, deren Frequenzen bei Annäherung an eine Phasentransformation auf null absinken.^[139] Im vorliegenden Fall sind die Frequenzen sogar imaginär, ein klarer Hinweis auf spontanen (obwohl in Wirklichkeit unmerklich langsamen) Zerfall. Die Verbindung ist inhärent instabil, und die Festkörperrechnung unter Berücksichtigung der kollektiven Schwingungszustände weist es sofort nach.

Da γ -TaON leider noch nicht phasenrein synthetisiert werden kann, wird das angestrebte Temperatur-Druck-Phasendiagramm besser voraussetzungsfrei berechnet als experimentell vermessen. Es ist in Abbildung 27 gezeigt und stellt die neue Phase relativ zur Normalphase dar. Bei einer beliebigen Temperatur muß eine Druckerhöhung für γ -TaON immer zu der dichteren Phase β -TaON führen, ganz analog zum Fall des Zinns. In guter Übereinstimmung mit der Druck-Koordinationszahl-Regel erhöht sich die Koordinationszahl für Ta von sechs in γ -TaON auf sieben in β -TaON. Schließlich fällt der Bulkmodul von γ -TaON auch um 35 % niedriger aus, eben weil die Struktur so viele „Löcher“ enthält.

Die explizite Temperaturabhängigkeit der Rechnungen zeigt aber zusätzlich, daß eine Temperatur von etwa 570 K zu einer deutlichen Destabilisierung von β -TaON führen muß und es dem γ -TaON dann gleichstellt. Die Gleichgewichts-

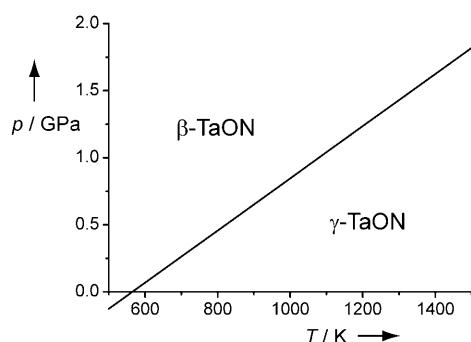


Abbildung 27. Dichtefunktionaltheoretisch berechnetes Druck-Temperatur-Phasendiagramm für β -TaON (Grundzustand) und die metastabile Phase γ -TaON.

phasenlinie zwischen beiden Modifikationen verläuft praktisch linear und trennt somit die stabile Hochdruckphase (oben links) von der metastabilen offenen Phase (unten rechts). Nur die voraussetzungsfreie Berechnung erlaubt die Erstellung eines solchen Gleichgewichtsdiagramms, und zwar ohne jegliche thermochemische Messung. Diese wäre für β -TaON sehr wohl durchführbar, aber das nur in geringen Ausbeuten anfallende γ -TaON ist chronisch mit anderen Phasen verunreinigt und bis zum heutigen Tag nicht sauber präparierbar – und deshalb auch nicht zuverlässig zu vermessen.

6.5. Supraleitende Cuprate

Vor rund zwanzig Jahren wurde mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung bei Oxocupraten eines der faszinierendesten Gebiete der Festkörperchemie bzw. -physik und auch der Materialwissenschaften aufgetan.^[140] Die vermutlich bekannteste Verbindung dieser Stoffgruppe dürfte das Yttrium-Barium-Cuprat $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oder kurz „Y123“ sein,^[141] eben weil diese Phase mit einer Sprungtemperatur von etwa 93 K (für $x=0$) zum erstenmal den supraleitenden Einsatz unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (Siedepunkt: 77 K) erlaubte. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist noch immer keine theoretisch schlüssige, geschweige denn allseitig akzeptierte Beschreibung dieser speziellen Form von Supraleitung ersichtlich,^[142] vermutlich weil die hohe chemische Komplexität der Verbindungen^[143] unser Verständnis glatt übersteigt, so daß die Vorhersage von Zusammensetzungen neuer Supraleiter bislang völlig ausgeschlossen scheint.

Abbildung 28 zeigt einen Einblick in die Kristallstruktur der orthorhombischen Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ mit $T_c \approx 60$ K, die zweidimensionale CuO_2 -Schichten parallel *ab* mit zweiwertigem Cu und eindimensional-alternierende CuO_3^- und CuO_2 -Ketten entlang *b* mit drei- und einwertigem Cu aufweist;^[144] genau diese Ketten dienen als Ladungsreservoir für die supraleitenden Schichten.^[145] Unglücklicherweise existiert noch eine tetragonale Modifikation dieser Zusammensetzung, in der also die Ausordnung der Ketten entlang *b* verloren geht, und diese experimentell zu vermeidende Phase zeigt keinerlei supraleitende Eigenschaften. Aus diesem Grund spielen thermodynamische Überlegungen bei der großtechnischen Herstellung von Supraleitern, etwa mittels naßchemischer

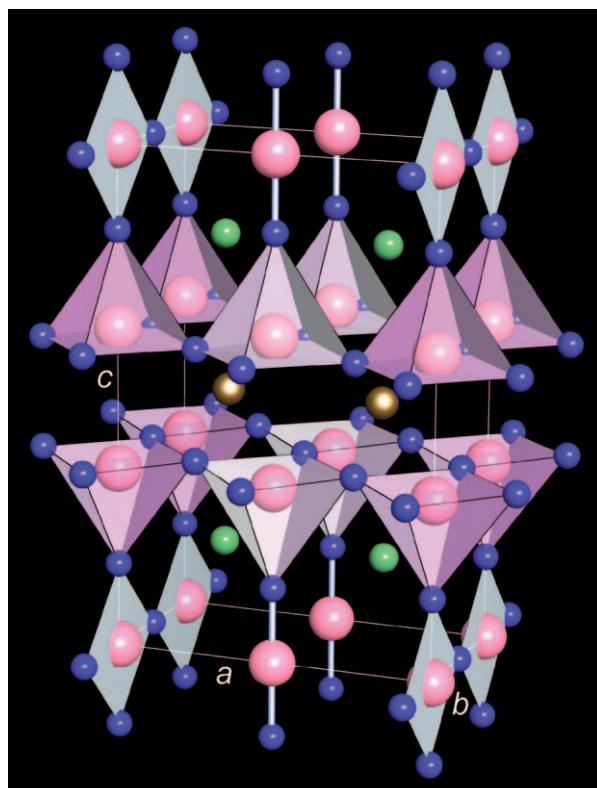


Abbildung 28. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur des orthorhombischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$; Y gold, Ba grün, Cu rot, O blau. Die Supraleitung geschieht in den zweidimensionalen CuO_2 -Schichten in der *ab*-Ebene, wohingegen die eindimensionalen CuO_3^- und CuO_2 -Ketten als elektronisches Reservoir für die Schichten dienen; siehe auch Text.

Abscheidung auf texturierten Metallbändern, eine überaus wichtige Rolle.^[146] Allerdings erweisen sich die thermochemischen Datenbanken wieder einmal als recht lückenhaft.

Durch voraussetzungsfreie Rechnungen oberhalb der Sprungtemperatur sind wir nun jedoch in der Lage, die Phänomene neu zu beleuchten, und zwar zugegebenermaßen unter Inkaufnahme gewisser theoretischer Näherungen, dafür unter Ausschluß jeglicher thermochemisch-experimenteller Fehler bzw. vertrackter kinetischer Probleme bei solch komplizierten Systemen. Abbildung 29 zeigt ein berechnetes (Gibbs-Energie)-Temperatur-Diagramm für den besagten Phasenübergang zwischen orthorhombischem und tetragonalem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, das allein auf quantenmechanischen Prinzipien beruht. Zusätzlich wurde der Einfluß der Konfigurationsentropie, also die Verteilung der O-Atome auf die eindimensionalen Ketten betreffend, mit einbezogen. Natürlich erwartet man intuitiv für die tetragonale Phase eine höhere Stabilität bei höherer Temperatur, denn dort ist die Ausordnung der O-Atome in den Ketten nicht mehr aufrechtzuerhalten, und diese Erwartung wird erfüllt. Der berechnete Übergang zwischen beiden Phasen liegt bei ca. 775 K und ist mit dem experimentell beschriebenen (rund 800 K) zu vergleichen; der letztere scheint recht ungenau zu sein, zumal experimentelle Schwierigkeiten (Kinetik!) die Bestimmung erschweren. Zusätzlich erlaubt die theoretische Kenntnis der *G*-Differenzen über den gesamten Tempera-

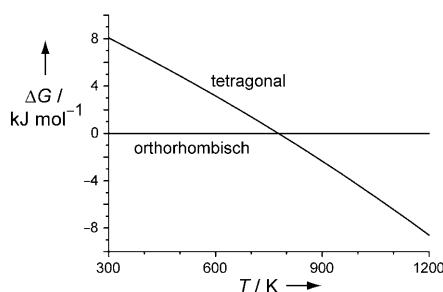


Abbildung 29. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete relative Gibbs-Energien für die tetragonale und orthorhombische Modifikation des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$; der Phasenübergang wird bei einer Temperatur von etwa 775 K vorhergesagt.

turbereich, das Verteilungsgleichgewicht zwischen orthorhombischer und tetragonaler Phase nun für eine beliebige Temperatur quantitativ anzugeben.

Aber selbst wenn es um grundlegende thermochemische Angaben wie beispielsweise die Gibbs-Energie der Bildung von orthorhombischem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ geht, lässt sich die Stärke der Theorie schon jetzt eindrucksvoll belegen. Beispielsweise wurde die freie Reaktionsenthalpie dieser und verwandter Phasen aufs sorgfältigste vermessen, und der kürzliche IUPAC-Bericht^[147] enthält für diese Verbindung eine empirische Gibbs-Funktion mit insgesamt 16 (!) Parametern, die an insgesamt 3300 (!) Datenpunkte aus 240 (!) unterschiedlichsten, kunstvoll durchgeführten Experimenten angepaßt wurden, natürlich nach einer vorherigen (subjektiven?) Einschätzung der Güte all dieser Datenpunkte und Messungen. Das Ergebnis ist in Abbildung 30 gezeigt, nämlich die oben erwähnte freie Bildungsenthalpie von orthorhombischem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ (durchgezogene Kurve). Zugleich sind die oberen und unteren Genauigkeitsschranken (gepunktet) für eine Verlässlichkeit von 99 % eingetragen, und diese fallen, vermutlich aufgrund experimenteller Schwierigkeiten oder sich widersprechender Daten, erstaunlich weit aus. Wie genau ist also der experimentell bestimmte Wert für ΔG_R wirklich?

Anstatt neu zu präparieren und zusätzliche experimentelle Daten zu sammeln, können wir vielmehr die freie Reaktionsenthalpie voraussetzungsfrei berechnen, und zwar

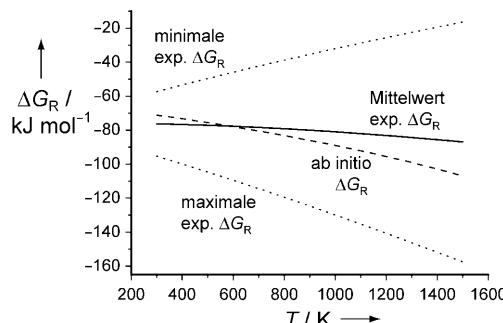
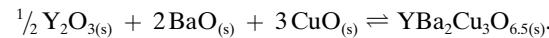


Abbildung 30. Dichtefunktionaltheoretisch berechnete (gestrichelt) freie Bildungsenthalpie ΔG_R der orthorhombischen Modifikation des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ im Vergleich zum experimentellen Literaturwert (durchgezogen); die oberen und unteren Genauigkeitsgrenzen dieses Wertes sind ebenso eingezeichnet (gepunktet).

unter elektronentheoretischer Berücksichtigung sämtlicher im nachfolgenden Gleichgewicht befindlicher Phasen; im vorliegenden Fall sind dies allein die binären Oxide Y_2O_3 , BaO und CuO in ihren stabilen Modifikationen. Die zu berechnende Reaktion lautet also



Der theoretische Aufwand ist enorm, aber er muß nur einmal in voller Breite vollzogen werden. In unserer rechentechnischen Praxis (d.h. mit einer Kombination aus Rechencluster und Supercomputer) war er mit Rechenzeiten von einer Woche pro Edukt und von einem Monat für die Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ selbst verknüpft. Die sich letztendlich ergebende theoretische Gibbs-Funktion (freie Reaktionsenthalpie bzw. freie Bildungsenergie) ist ebenso in Abbildung 30 eingetragen (gestrichelt), und sie verläuft relativ nahe am experimentellen Mittelwert. Die Tendenz von Experiment und Theorie ist also ziemlich ähnlich, aber welche der beiden die höhere Zuverlässigkeit aufweist, wird die Zukunft zeigen. Wir halten unsere G -Funktion im schlimmsten Fall für genauer als $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, und zwar über den ganzen abgebildeten Temperaturbereich.

7. Ausblick

Die vorangegangenen Ausführungen zeigen nach unserem Dafürhalten recht eindrucksvoll, daß eine voraussetzungsfreie und in der Regel zugleich numerisch zuverlässige Berechnung von thermochemischen Materialeigenschaften schon jetzt gelingt, sofern sie auf elektronentheoretischen Grundlagen beruht und gitterdynamische Wechselwirkungen einschließt. Wir halten damit fest, daß sich die Theorie für eine strukturell gut charakterisierte Substanz als ein äußerst ernstzunehmender Konkurrent zum Experiment erweist, und wir sagen zugleich voraus, daß diese erfreuliche Entwicklung die Bedeutung thermochemischer Ansätze in der täglichen Forschung erhöhen wird. Natürlich fällt es erheblich leichter, eine gerade noch unbekannte, jetzt aber kristallographisch charakterisierte Phase noch einmal sauber nachzupräparieren, sobald man ihre thermochemischen Eigenschaften allein aus der Kristallstruktur – und nur auf dieser fußt die Elektronenstruktur – berechnen kann. Die Synthetiker werden bald enorm von der Theorie profitieren.

Auf der anderen Seite sind die derzeit existierenden bzw. zukünftig zu lösenden Probleme ganz klar. Die theoretischen Fallstricke können zum einen in der Ab-initio-Theorie der Elektronenzustände selbst liegen, zum anderen in der Behandlung der atomaren Anregung, ob nun lokal oder kollektiv (Phonon). Was die letztgenannten Anregungen anbelangt, so ist das real existierende interatomare Potential bekanntlich immer anharmonisch, und die gewöhnlich gut funktionierende quasiharmonische Näherung bricht bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt letztendlich zusammen. Selbstverständlich ließe sich die Anharmonizität der Gitterschwingungen mittels voraussetzungsfreier molekular-dynamischer Methoden^[148] praktisch exakt einbeziehen, allerdings wäre der für die gewünschte Genauigkeit benötigte

Rechenaufwand gigantisch groß. Der alternative und kürzlich für das Beispiel Aluminium erstmals vorgestellte Versuch, die thermodynamischen Potentiale inklusive der Anharmonizität und auch der Fehlstellenbildung (!) allein aufgrund von dichtefunktionaltheoretischen Methoden zu erschließen,^[149] ist erfolgreich und macht zur Verringerung des Rechenaufwandes die Einführung einer Langevin-Dynamik erforderlich. Allerdings fallen die thermodynamischen Korrekturen jenseits der quasiharmonischen Näherung, wie nicht anders zu erwarten, winzig klein aus; ob sich der riesige Aufwand also lohnt, bleibt von Fall zu Fall zu sehen. Für itinerant magnetische Stoffe, wie die sehr zahlreichen Heusler-Legierungen,^[150] wurde gleichfalls kürzlich gezeigt, wie kollektive magnetische Anregungen unter Hinzunahme empirischer Informationen – die Dichtefunktionaltheorie ist für die voraussetzungsfreie Vorhersage der Curie-Temperaturen leider nicht genau genug^[151] – in die freie Energie mit einbezogen werden können;^[152] erneut handelt es sich dabei um äußerst kleine Korrekturbeiträge. Die Herausforderungen sind groß, wir halten sie aber wegen der (sehr) kleinen Fehler für unkritisch.

Bedauerlicherweise zeigt aber die fast durchweg zugrundeliegende Dichtefunktionaltheorie selbst für manche Feststoffe erhebliche Schwächen, die sich beispielsweise in der energetisch falschen Abschätzung von Mehrfachbindungen,^[153] der notorischen Unzuverlässigkeit für schwache Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals-Bindungen)^[154] und ganz allgemein in den zahlreichen Problemen „korrelierter“ Elektronenzustände äußern,^[155] wie man sie besonders häufig für d- und f-Metalle findet. Zwar sind für die letzteren semiempirisch angehauchte Korrekturverfahren (mit einem effektiven Hubbard-Parameter, bspw. GGA + U) gang und gäbe,^[156, 157] doch sind auch Systeme bekannt, für die keine Ad-hoc-Verfahren zur einfachen DFT-Korrektur bereitstehen.^[158] An dieser Stelle öffnet sich in der Tat ein weites Feld für die wellenfunktionenbasierte Quantenchemie fester Stoffe, um eben auch molekular aufgebaute Kristalle in thermochemischer Hinsicht quantitativ richtig zu beschreiben. Dies dürfte insbesondere dann gelten, wenn die periodische Wellenfunktion aus streng lokalisierten Gruppenfunktionen zusammengesetzt wird, die als quantenchemisches Spiegelbild der chemischen Struktur fungieren.^[159, 160]

Selbst wenn für die Elektronentheorie aber keine revolutionäre Verbesserung zu erwarten sein sollte, sagen wir wegen der weiterhin anwachsenden Rechenkapazitäten und der jetzt schon erreichten Genauigkeit die folgenden Entwicklungen voraus: Innerhalb der nächsten paar Jahre wird man routinemäßig dazu übergehen, G -Funktionen und auch Druck-Temperatur-Diagramme guter Genauigkeit berechnen zu wollen, einfach weil dies unser Wissen über neuartige Verbindungen und Materialien enorm steigert und die Rechnung schon jetzt schneller als das Experiment sein dürfte; mit der Kenntnis von G lässt es sich stets zielgerichteter synthetisieren. Sofern es gelingen wird, klassisch-thermochemische Ansätze (z.B. Untergittermodelle^[11] und ähnliche Kniffe) noch stärker mit der Ab-initio-Theorie zu verknüpfen, spricht nichts gegen die Erstellung von mehrdimensionalen G -Funktionen, die nicht nur von der Temperatur, sondern auch direkt von der chemischen

Zusammensetzung und anderen Parametern abhängen. Wir sind davon überzeugt, in etwa einem Jahrzehnt mit Computerhilfe den mehrdimensionalen G -Raum auf der Suche nach neuen Stoffen rational durchschreiten zu können. Schließlich werden die Verfahren so leistungsstark sein, daß sie sich jenseits dieses Zeitraums auch hochkomplexen industriell relevanten Fragestellungen (z.B. Schlacken und andere Gemenge) zuwenden können, doch bleibt selbst für die Grundlagen vieles zu tun. Man weiß, daß manche geowissenschaftlichen Fragen (so unter anderem Prozesse in der Erdkruste und des Erdmantels) nur unter Zuhilfenahme der Theorie zu lösen sind,^[161] eben in einer konzertierten Gemeinschaftsanstrengung von Thermochemie, Quantenchemie, Festkörperphysik und Festkörperchemie.

Appendix A: Rechenmethode

Die quantenchemischen Rechnungen wurden vorwiegend mit dem auf ebenen Wellen basierenden VASP-Paket^[82] durchgeführt. Austausch und Korrelation wurden in aller Regel durch das GGA-Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) berücksichtigt,^[96] in Einzelfällen mit dem LDA-Funktional nach Ceperly und Alder.^[162] Die Separierung von Rumpf- und Valenzelektronen erfolgte mit Hilfe der „projector augmented wave“(PAW)-Methode.^[80] Die Steuerung aller elektronentheoretischen Prozeduren geschah mit einem Allzweckwerkzeug,^[163] die Berechnungen der Phononen dagegen mit Hilfe des Programms FROPHO,^[164, 165] wobei die zur Berechnung der Kraftkonstanten benötigten Kräfte ebenfalls aus VASP erhalten wurden. Die anschließende Umrechnung der elektronentheoretischen Energiedaten in thermochemische Potentiale und ihre Einfügung bzw. Anpassung in thermochemische Datenbanken nebst ihrer numerischen und graphischen Aufarbeitung geschah mit einem Satz maßgeschneidelter Skriptprogramme.^[166] Die perspektivischen Strukturdarstellungen wurden mit dem Programm Balls & Sticks^[167] erzeugt.

Appendix B: Mathematischer Anhang

Dynamische Matrix

Die Dynamische Matrix D vertafelt alle im System vorkommenden Kräfte in kompakter Form und ergibt sich als Fourier-Transformierte der Kraftkonstantenmatrix entsprechend der Gleichung

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{mm'}} \sum \Phi_{\alpha\beta} e^{i\mathbf{k}[\mathbf{r}' - \mathbf{r}]} \quad (30)$$

Anschließend setzt man die Säkulardeterminante zu null

$$\left| D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{k}) \right| = 0 \quad (31)$$

und als Lösungen ergeben sich in einem Schritt alle gesuchten Phononenfrequenzen ω .

Zustandssumme und Phononenenergie

Die freie Phononenenergie A_{ph} verläuft proportional zur absoluten Temperatur und zum natürlichen Logarithmus der Zustandssumme, also entsprechend

$$A_{\text{ph}} = -k_{\text{B}} T \ln Z \quad (32)$$

Zur Berechnung der Zustandssumme ist es erforderlich, über alle temperaturabhängigen harmonischen Phononenenergien zu summieren:

$$Z = \sum_j e^{-E_{\text{ph},j}/k_{\text{B}} T} \quad (33)$$

Vereinfachte Zustandsgleichung

Die aus dem Hookeschen Gesetz abgeleitete Zustandsgleichung nach Murnaghan beschreibt die Energie-Volumen-Funktion eines Festkörpers in vereinfachter Form entsprechend

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (34)$$

wobei V_0 das Volumen bei E_0 und B_0 der Bulkmodul im Grundzustand sind; B'_0 ist die dimensionslose Ableitung von $B(V)$ an V_0 .

Ergänzung bei der Druckfahne

Während der Druckfassung sind wir auf die kürzlich erschienene Arbeit von De Souza und Martin gestoßen,^[168] in der für das verwandte perowskitische System LaGaO_3 kraftfeldbasierte Rechnungen zur Aktivierungsenergie der Sauerstoffbeweglichkeiten durchgeführt wurden. Die unabhängigen Ergebnisse passen gut zu unseren Überlegungen (Abschnitt 6.1) zur chemischen Zusammensetzung der Dreiecksfläche beim Sauerstoffsprung und betonen darüber hinaus den perkolativen Charakter des makroskopischen Sauerstofftransports; deswegen ist die tatsächliche O-Leerstellenkonzentration für die Größe der Aktivierungsbarriere nur wenig ausschlaggebend.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Helmholtz-Allianz „MEM-BRAIN“ sowie dem Bundeswirtschaftsministerium für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten, Professor Klaus Hack (Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik, Herzogenrath) und Professor Andrei Tchougréeff (Lomonossow-Universität Moskau) für hilfreiche Anmerkungen sowie den Rechenzentren der RWTH Aachen, des Forschungszentrums Jülich und der Technischen Universität Stuttgart für die großzügig überlassene Rechenzeit.

Eingegangen am 1. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 22. Juni 2010

- [1] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York, **1984**.
- [2] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, New York **1997**.
- [3] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, 2. Aufl., Chapman & Hall, London **1995**.
- [4] A. K. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry: Techniques*, Clarendon, Oxford **1987**; *Solid State Chemistry: Compounds*, Clarendon, Oxford, **1992**.
- [5] R. J. D. Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*, Wiley, New York, **2004**.
- [6] G. Tammann, *Z. Angew. Chem.* **1926**, *39*, 869.
- [7] J. A. Hedvall, *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1938**.
- [8] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1966**.
- [9] H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [10] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5. Aufl., Pergamon, Oxford, **1979**.
- [11] K. Hack, *The SGTE Casebook*, 2. Aufl., Woodhead, Cambridge, **2008**.
- [12] J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad. Arts Sci.* **1876**, *3*, 108.
- [13] E. A. Guggenheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, *148*, 304.
- [14] K. K. Kelley, *Bull. U. S. Bur. Mines* **1949**, 476.
- [15] A.-T. Petit, P.-L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, *10*, 395.
- [16] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1907**, *22*, 180.
- [17] G. Ahlers, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, *37*, 477.
- [18] G. K. White, S. J. Collocott, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 1251.
- [19] Die bei tiefen Temperaturen tatsächlich vorliegende T^3 -Gesetzmäßigkeit für die Wärmekapazität realer Substanzen lässt sich besonders schön an Atomkristallen (beispielsweise kris-tallinen Argon) aufzeigen.
- [20] P. Debye, *Ann. Phys.* **1912**, *344*, 789.
- [21] P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [22] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [23] Weil die Art der chemischen Bindung die interatomaren Kraftkonstanten festlegt, spiegelt sich die chemische Bindung natürlich auch in den Wärmekapazitäten wider, und zwar als Abweichung zur Regel von Neumann und Kopp.^[21,22]
- [24] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560.
- [25] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 36.
- [26] W. J. Moore, *Seven Solid States*, Benjamin, New York, **1967**.
- [27] R. Imbihl, A. Scheibe, Y. F. Zeng, S. Günther, R. Krahnert, V. A. Kondratenko, M. Baerns, W. K. Offermans, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3522.
- [28] A. Tunde Raji, S. Scandolo, R. Mazzarello, S. Nsengiyumva, M. Härtig, D. T. Britton, *Philos. Mag.* **2009**, *89*, 1629.
- [29] „Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths“: G. Henkelman, G. Jóhannesson, H. Jónsson in *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (Hrsg.: S. D. Schwartz), Kluwer, Dordrecht, **2000**, S. 269–300.
- [30] „Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions“: H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Hrsg.: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker), World Scientific, Singapore, **1998**, S. 385.

- [31] A. Laio, M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 12562; M. Iannuzzi, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 238302; C. Micheletti, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 170601.
- [32] D. J. Earl, M. W. Deem, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3910.
- [33] P. G. Bolhuis, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, 15, S113.
- [34] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 846.
- [35] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart & Winston, New York, **1976**.
- [36] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics*, 3. Aufl., Springer, New York, **2003**.
- [37] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [38] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [39] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, Springer, Berlin, **1982**.
- [40] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumová, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221, 15; M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2006**, 62, 115.
- [41] <http://www.cryst.enu.es>.
- [42] G. J. Ackland, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 2975.
- [43] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 637.
- [44] Wir würden dann also klassische Physik betreiben, und die thermodynamischen Eigenschaften ergäben sich nach einigen Millionen Zeitschritten als statistisch-zeitliches Mittel, wobei die absolute Temperatur zwangsläufig proportional zur kinetischen Energie der Atome verläuft: B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 1208.
- [45] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinl, K. Heinzinger, *Molekulardynamik*, Vieweg, Braunschweig, **1995**.
- [46] Allerdings gelingt dies, wegen des rein zufälligen Durchschreitens des Phasenraums, nur über eine extrem große Zahl von strukturellen Konfigurationen: N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.
- [47] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.
- [48] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, 117, 610; P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, 118, 315.
- [49] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [50] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice Hall, Englewood Cliffs, **2000**.
- [51] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, **1989**.
- [52] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [53] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- [54] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, repr., Wiley, New York, **2004**.
- [55] F. Bloch, *Z. Phys.* **1928**, 52, 555.
- [56] Verfahren der „starken Bindung“ (tight binding): J. Bullett, *Solid State Phys.* **1980**, 35, 215.
- [57] Semiempirisches Extended-Hückel-Verfahren: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397; R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2745; R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2474.
- [58] Auf Gauß-Funktionen beruhender Ab-initio-Zugang nach Hartree-Fock: C. Pisani, R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, 17, 501; V. R. Saunders, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1984**, 19, 79; C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Lect. Notes Chem.*, Vol. 48, Springer, Heidelberg, **1988**.
- [59] FPLO-Verfahren: K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1743; I. Opahle, K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 14035.
- [60] TB-LMTO-ASA-Verfahren: O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2571.
- [61] „Linearisierte“ Elektronenstrukturmethoden: O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060.
- [62] P. Pulay, *Mol. Phys.* **1969**, 17, 197.
- [63] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 61; H. Hellmann, *Acta Physicochim. URSS* **1934**, 1, 913; H. Hellmann, *Acta Physicochim. URSS* **1936**, 4, 225.
- [64] K. Balasubramanian in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: P. v. R. Schleyer et al.), Wiley, New York, **1998**.
- [65] L. Seijo, Z. Barandiarán in *Computational Chemistry, Reviews of Current Trends*, Vol. 4 (Hrsg.: J. Leszczynski), World Scientific, Singapore, **1999**.
- [66] M. Dolg in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, NIC Series, Vol. 3 (Hrsg.: J. Grotendorst), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, **2000**.
- [67] M. Dolg in *Relativistic Electronic Structure Theory, Part I: Fundamentals, Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 11 (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2002**.
- [68] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York, **1966**.
- [69] A. Zunger, M. Cohen, *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 5449.
- [70] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 1494.
- [71] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1425.
- [72] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 4199.
- [73] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 8412.
- [74] N. Troullier, J. L. Martins, *Solid State Commun.* **1990**, 74, 613.
- [75] X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 8503.
- [76] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, 119, 67.
- [77] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 1703.
- [78] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3641.
- [79] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 7892.
- [80] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953.
- [81] G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, 6, 8245; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169.
- [82] J. Hafner, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2044.
- [83] R. A. Evarestov, A. V. Bandura, M. V. Losev, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii, D. Bocharov, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2079.
- [84] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Clarendon, New York, **1989**.
- [85] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689.
- [86] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [87] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [88] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [89] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126; V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 62, 795.
- [90] M. J. Gillan, D. Alfè, S. de Gironcoli, F. R. Manby, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2098.
- [91] C. Pisani, L. Maschio, S. Casassa, M. Halo, M. Schütz, D. Usvyat, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2113.
- [92] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [93] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
- [94] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [95] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [96] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [97] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533.
- [98] T. J. Frankcombe, G.-J. Kroes, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 174302.

- [99] Gmelin *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1955**.
- [100] W. Frank, C. Elsässer, M. Fähnle, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1791.
- [101] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4063.
- [102] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deuticke, Leipzig, **1937**.
- [103] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340.
- [104] X. Gonze, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 10337; X. Gonze, C. Lee, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 10355.
- [105] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, *30*, 244.
- [106] F. Birch, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809.
- [107] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [108] N. D. Mermin, *Phys. Rev. A* **1965**, *137*, 1441.
- [109] Glücklicherweise schrumpft mit der Vergrößerung des Realraums notwendigerweise sogleich der reziproke Raum, so daß das Netz der k -Punkte entsprechend grobmaschiger werden darf. Genügend große Superzellen vorausgesetzt, sind elektronentheoretische Rechnungen manchmal sogar an einem einzigen Punkt des reziproken Raums ausreichend präzise: D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 5747.
- [110] V. H. Vetter, R. A. Bartels, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34*, 1448.
- [111] <http://www.mem-brain-allianz.de>.
- [112] Yu. N. Pivovarov, V. Ya. Dashevskii, *Russ. Metall.* **2006**, *4*, 286.
- [113] G. O. Brunner, D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr.* **1971**, *133*, 127.
- [114] Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **2004**, *431*, 170.
- [115] R. Nast, H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 201.
- [116] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89.
- [117] U. Ruschewitz, Universität zu Köln, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [118] Das IR-Spektrum von $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ wurde von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz (Universität zu Köln) bereitgestellt und wird hier mit freundlicher Genehmigung veröffentlicht.
- [119] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [120] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [121] U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, Wiley, New York, **1993**.
- [122] I. N. Nikolaev, V. P. Marin, V. W. Panyushkin, L. S. Pavlyukov, *Sov. Phys. Solid State* **1973**, *14*, 2022.
- [123] J. von Appen, K. Hack, R. Dronskowski, *J. Alloys Compd.* **2004**, *379*, 110.
- [124] Der Rechenaufwand würde sofort um den Faktor 10^5 ansteigen, wenn wir nicht gleichzeitig die Zahl der k -Punkte radikal reduzieren dürften.
- [125] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [126] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. l'Haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, *8*, 197.
- [127] R. Metselaar, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1815.
- [128] M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature* **2000**, *404*, 980.
- [129] Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, C. W. Tai, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1267.
- [130] K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, *J. Catal.* **1999**, *183*, 63.
- [131] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.* **2002**, 1698.
- [132] G. Brauer, J. R. Weidlein, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 875.
- [133] G. Brauer, J. R. Weidlein, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *348*, 298.
- [134] D. Armytage, B. E. Fender, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 809.
- [135] M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2173.
- [136] M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 887.
- [137] H. Schilling, A. Stork, E. Irran, H. Wolff, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2931.
- [138] H. Wolff, T. Bredow, M. Lerch, H. Schilling, E. Irran, A. Stork, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2745.
- [139] P. A. Fleury, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1976**, *6*, 157.
- [140] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [141] M. K. Wu, R. J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908.
- [142] *High T_c Superconductors and Related Transition Metal Oxides* (Hrsg.: A. Bussmann-Holder, A. Keller), Springer, Berlin, **2007**.
- [143] R. J. Cava, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 5.
- [144] A. Simon, K. Trübenbach, H. Borrmann, *J. Solid State Chem.* **1993**, *106*, 128.
- [145] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, L. W. Rupp, Jr., *Physica C* **1990**, *165*, 419.
- [146] M. Bäcker, T. Schneller, *Nachr. Chem.* **2007**, *55*, 1202.
- [147] G. F. Voronin, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 463.
- [148] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [149] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 134106.
- [150] M. Gilleßen, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1290.
- [151] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. Samolyuk, V. P. Antropov, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 014425; Y. Kurtulus, M. Gilleßen, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 90.
- [152] M. A. Uijttewaal, T. Hickel, J. Neugebauer, M. E. Gruner, P. Entel, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 035702.
- [153] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, W. Wilsmann, R. Conradt, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 725.
- [154] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [155] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1993**.
- [156] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 767.
- [157] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505.
- [158] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460.
- [159] A. M. Tokmachev, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 195202; A. M. Tokmachev, R. Dronskowski, *Chem. Phys.* **2006**, *322*, 423; A. L. Tchougréeff, A. M. Tokmachev, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11406.
- [160] A. L. Tchougréeff, *Hybrid Methods of Molecular Modeling*, Springer, Berlin, **2008**.
- [161] A. R. Oganov, S. Ono, *Nature* **2004**, *430*, 445.
- [162] D. M. Ceperley, B. I. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566; parametrisiert durch J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [163] B. Eck, *wxDragon 1.3*, RWTH Aachen, **1994–2009**.
- [164] A. Togo, *Fropho: A Tool to Compute Phonon Band Structures and Thermal Properties of Solids*, RWTH Aachen University, **2007–2008**. Verfügbar unter <http://fropho.sourceforge.net>.
- [165] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 134106.
- [166] R. Stoffel, Teil der geplanten Dissertation, RWTH Aachen, **2008–2010**.
- [167] T. C. Ozawa, S. J. Kang, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 679.
- [168] R. De Souza, M. Martin, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 1011.