

Caspar David Friedrich [um 1818]

Eine frühe, sinnbildliche Darstellung der Energielandschaft chemischer Systeme und von Menschen, die sie erkunden.

ANGEWANDTE
CHEMIE = © WILEY-VCH

Ein Konzept zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie

Martin Jansen*

Professor Rudolf Hoppe zum 80. Geburtstag gewidmet

Die präparative Erschließung neuer Festkörperverbindungen gilt allgemein als nicht gezielt planbar. Ein Konzept, das den Weg zu einer rationalen Syntheseplanung auch in der Festkörperchemie weist, wird hier vorgestellt. Grundlage ist die Abbildung der stofflichen Welt auf einer Energielandschaft, die letztlich mit den Freien Energien der stofflichen Zustände korreliert ist. Daraus folgt, dass alle existenzfähigen chemischen Verbindungen auf dieser Energielandschaft vorgeprägt sind. Die chemische Synthese entspricht daher stets der Entdeckung von Verbindungen, nicht ihrer Schöpfung. Entsprechend umfasst die Planung einer Synthese als erstes die Identifizierung einer darstellbaren Verbindung. Herkömmlich werden existenzfähige Stoffe im Zuge einer experimentellen Erkundung der Energielandschaft aufgespürt, eine A-priori-Identifizierung einer Zielverbindung setzt eine Erkundung mit theo-

retischen Methoden voraus. Bei den heute schon verbreitet verfolgten Ansätzen zur rechnerischen Strukturbestimmung werden Zusammensetzung und Elementarzelle vorgegeben. Solche Vorabfestlegungen sind mit unseren Zielsetzungen jedoch nicht vereinbar, und es müssen globale Optimierungen durchgeführt werden. Obwohl deshalb noch Abstriche bei der Genauigkeit hinzunehmen sind, erweist sich unser Ansatz als robust. Es werden stets die bereits bekannten Verbindungen eines Systems reproduziert und plausible weitere Strukturkandidaten gefunden. Der zweite Schritt der Syntheseplanung entspricht dem Entwurf gangbarer Synthesewege. Dies erfordert Rechnungen mit realen Randbedingungen und mit höherer Genauigkeit, als es heute möglich ist. Wir haben daher derartige deduktive Ansätze zunächst nicht weiter verfolgt, sondern versucht, das „computational annealing“ unserer globalen Optimie-

rung experimentell nachzustellen. Über Aufdampfmethode hergestellte atomar-disperse Eduktgemenge reagieren mit erstaunlich niedriger Aktivierung zu gut kristallinen Produkten. Auch hier fehlt aber die Möglichkeit, zielgerichtet einen bestimmten Festkörper zu synthetisieren; der Schlüssel liegt in der Modellierung und experimentellen Kontrolle der Keimbildung. Nur vordergründig stehen das von uns angestrebte „rationale Design“ von Festkörpersynthesen und die „Hochdurchsatztechniken“ in Opposition zueinander. Da auch mit noch so schnellem „Hochdurchsatz“ die unvorstellbare kombinatorische Vielfalt der Chemie nicht beherrschbar ist, liegt die Zukunft der Festkörpersynthese in der Verknüpfung dieser beiden Ansätze.

Stichwörter: Festkörperchemie • Festkörperreaktionen • Strukturvorhersage • Syntheseplanung

1. Einleitung

Der alchemistische Wahlspruch „solve et coagula“ umschreibt in geradezu paradigmatischer Weise auch das Grundanliegen der modernen Chemie, das ihr in einer Zeit der sich mehr und mehr gegenseitig durchdringenden und überlappenden naturwissenschaftlichen Disziplinen eine genuine und unverwechselbare Prägung verleiht. Es ist dies das gelegentlich spielerisch anmutende Zerlegen und Zusammenfügen von Materie in immer neuen Kombinationen und deren

千里之行 始于足下

—— 老子 第 64 章^[1]

Charakterisierung, also das synergetische Wechselspiel von Synthese und Analyse. Ein aktueller Schwerpunkt in der (festkörper)chemischen Synthese hat sich beispielsweise in dem Aufbau von geordneten Strukturen oberhalb der atomaren Längenskala herausgebildet.^[2, 3] Derart „nanoskopisch“ oder „mesoskopisch“ strukturierte Festkörper decken in der Tat bislang vernachlässigte Dimensionen zwischen atomar und makroskopisch ab und sind wegen ihres durch Größen- und Grenzflächeneffekte bestimmten eigentümlichen chemischen und physikalischen Verhaltens von nicht zu unterschätzender Bedeutung.^[4]

[*] Prof. Dr. M. Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

Die in diesem Zusammenhang vorgenommenen Wort-schöpfungen können allerdings kaum darüber hinwegtäuschen, dass weder die konzeptionellen Ansätze noch die zu überwindenden Probleme neu sind. Vor allem sollte dem möglicherweise aufkommenden Eindruck entgegengewirkt werden, die Synthese herkömmlich strukturierter Festkörper würde beherrscht. In der Tat begegnet man dem schon von der klassischen Festkörpersynthese bekannten Mangel an Kontrolle und Zielgerichtetheit auch bei Versuchen, im Nanometerbereich strukturierte Materie ausgehend von Atomen oder Molekülen aufzubauen (chemische Wechselwirkungen als ordnendes Prinzip, Bottom-up-Ansatz^[5]). Absichtsvoll und in einer verallgemeinerbaren Vorgehensweise einen noch unbekannten Feststoff mit einer bestimmten Zusammensetzung, Struktur oder gar Eigenschaft zu synthetisieren, ist noch nicht möglich. Dieser Umstand, auf den schon früh und vielfach Bezug genommen worden ist,^[6, 7] hat zu der weitgehend akzeptierten und häufig etwas resigniert vertretenen Einsicht geführt, dass präparative Festkörperchemie nicht im Detail planbar und somit intrinsisch explorativ anzulegen sei.^[8–12] Offenbar spielt der Aggregatzustand, in dem die chemische Reaktion abläuft, eine entscheidende Rolle, denn der Kontrast zu Molekülsynthesen,^[13] besonders in der Organischen Chemie, die überwiegend in flüssigen Lösungen, manchmal in der Gasphase durchgeführt werden, könnte nicht frappierender sein. Dort ist es schon seit langem möglich, existenzfähige Moleküle a priori zu entwerfen. Vor allem steht ein breit gefächertes Instrumentarium zur Verfügung, ein solches Zielmolekül in einer Sequenz von planbaren und häufig hochselektiven Syntheseschritten zu realisieren.^[14]

Ein Vergleich der Randbedingungen (und ihrer Auswirkungen) bei der Festkörper- und Molekülsynthese lässt ein geradezu antagonistisches Verhältnis aller relevanten Aspekte dieser beiden Teilgebiete der präparativen Chemie zutage treten.^[15, 16] Bei einer gewissen Abstraktion lassen sich die Unterschiede auf nur eine Ursache zurückführen, nämlich auf die Schwierigkeit, die Reaktionspartner in einer Festkörperreaktion über makroskopische Dimensionen einander räumlich hinreichend, d. h. auf atomare Distanzen nahe zu bringen. Der hierzu stets auch erforderliche Transport durch Diffusion im Festkörper setzt im Allgemeinen eine hohe thermische Aktivierung voraus, die eine subtile Reaktionslenkung unmöglich macht und häufig den Zugang zu thermisch labilen

und zu metastabilen Festkörpern verbaut. Wegen der daraus folgenden überwiegend thermodynamischen Kontrolle des Reaktionsgeschehens scheinen die Möglichkeiten für ein planvolles, auf ein vorherbestimmtes Synthesziel ausgerichtetes Vorgehen nur begrenzt. Gleichwohl bleibt der wissenschaftliche Anspruch bestehen, auch die präparative Festkörperchemie soweit fortzuentwickeln, dass eine zielgerichtete Arbeitsweise möglich wird. Erst dann wird sich auch die aus ökonomischer Sicht zu fordernde Effizienz in der Erschließung neuer fester Verbindungen, der erste Schritt in der Werkstoffforschung, erreichen lassen.

Wir haben daher vor etwa zehn Jahren damit begonnen, einen Ansatz für eine rationale Synthese auch in der Festkörperchemie zu entwickeln.^[15–20] Ein solches Konzept muss wenigstens zwei Teilschritte umfassen:

- 1) Vorhersage existenzfähiger Verbindungen^[21] und ihrer Strukturen,
- 2) Entwicklung eines Syntheseweges zu diesen Verbindungen.

In diesem Aufsatz wird der erreichte Zwischenstand dargestellt.^[24] Unter dem Blickwinkel der Effizienz sind die „kombinatorischen“ oder besser „Hochdurchsatz-Methoden“^[25] eine erwägenswerte Alternative zu unseren auf rationalem Design beruhenden Ansätzen. Am Ende des Aufsatzes wird eine vergleichende Bewertung der beiden so gegensätzlichen Vorgehensweisen versucht.

2. Heuristische Planungselemente in der Festkörperchemie

Die faszinierende, bisweilen auch verwirrende Vielfalt an Strukturen, Valenzzuständen und Eigenschaften fester Materie hat schon früh dazu angeregt, wenn nicht gar dazu gezwungen, die Fülle des experimentellen Materials zu sichten und zu klassifizieren. Stets wurde dabei der in der Chemie so erfolgreiche induktive Ansatz gewählt, bei dem aus Einzelbeobachtungen verallgemeinerbare Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Zunächst standen strukturelle Aspekte im Vordergrund. Nicht einmal 20 Jahre nach der Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen und den ersten Strukturauflösungen hat V. M. Goldschmidt die Zusammensetzung, die Radienverhältnisse der konstituierenden Bestandteile und



Martin Jansen, geboren 1944 auf Pellworm, Schleswig-Holstein, studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und promovierte dort 1973 bei R. Hoppe. Nach der Habilitation im Jahre 1978 nahm er 1981 den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Hannover an. 1987 wechselte er an die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. Seit 1998 ist er Mitglied des wissenschaftlichen Rates der Max-Planck-Gesellschaft und Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Zu seinen Arbeitsgebieten gehören präparative Festkörperchemie, Kristallchemie, Materialforschung und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Feststoffen. Seine Arbeiten wurden unter anderem mit dem Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis, dem Otto-Bayer-Preis und dem Alfred-Stock-Gedächtnis-Preis ausgezeichnet. Martin Jansen ist Mitglied des Kuratoriums der Angewandten Chemie.

die Polarisation (Bindungsart) als die drei wichtigsten strukturbestimmenden Faktoren^[26] erkannt. In dieser frühen Phase konzipierte auch W. Biltz seine „Raumchemie der festen Stoffe“.^[27] Später wurden von F. Laves die Prinzipien der maximalen Raumerfüllung und der höchstmöglichen Symmetrie ergänzt.^[28, 29] Diesen klassischen Kriterien an die Seite zu stellen sind L. Paulings kristallchemische Regeln,^[30] aus denen die Bindungslänge/Bindungsstärke-Relation entwickelt wurde.^[31–34] Diese Ansätze erfassen ausschließlich lokale Wechselwirkungen, was in Anbetracht der Bedeutung langreichweitiger Kräfte im kristallinen Festkörper sicherlich ein Manko ist. Für Ionenkristalle bieten R. Hoppes MAPLE-Ansatz^[35–37] und davon abgeleitete Konzepte (z.B. CHAR-DI^[38]) Abhilfe, die, beruhend auf dem Coulomb-Anteil der Gitterenergie und der partiellen (auf eine kristallographische Lage bezogenen) Madelung-Energie, Daten für eine gegenseitige Referenzierung von Kristallstrukturen und von einzelnen Strukturelementen bereitstellen.

Die häufig zu beobachtende Vielgesichtigkeit von Kristallstrukturen fordert eine Analyse unter möglichst verschiedenen Blickwinkeln. Neben den genannten Verfahren ist die Berechnung von Minimal- und Äquipotentialflächen^[39] aufschlussreich, ebenso wie das Aufzeigen hierarchischer Strukturbeziehungen^[40] und die Beschreibung von Strukturelementen als gedachte Bewegungen, etwa Scherungen^[41, 42] und Zwillingsoperationen.^[43] Inhärent ist die Klassifizierung nach Symmetriemerkmalen. Oftmals werden Kristallsystem, Kristallklasse oder gar die Raumgruppe einer Verbindung mit ihrer Formel in einem Atemzug genannt. Als besonders effektives Instrument hat sich die Aufstellung von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen bei der Durchleuchtung von Strukturbeziehungen bewährt.^[44] Über ihr Potenzial bei der Klassifizierung hinausgehend sind Symmetriebetrachtungen von grundsätzlicher Bedeutung, z.B. für das Verständnis von Phasenumwandlungen und Festkörpereigenschaften.^[45]

Die beiden mit Abstand am häufigsten bei der Beschreibung von neu bestimmten Kristallstrukturen beschrittenen Wege beruhen auf der Analyse der Anionenpackung und der Besetzung der Lücken durch Kationen oder der Beschreibung der Koordinationspolyeder und ihrer Verknüpfung. Beide Ansätze werden auch für Zwecke der Systematisierung eingesetzt. Bei der Packungsanalyse hat es sich als eine überraschend ergiebige Alternative herausgestellt, Strukturen auch unter dem Gesichtspunkt der Kationenanordnungen zu betrachten.^[46–49] Polyederverknüpfungen bilden die Grundlage der umfassenden Struktursystematik der Silicate und verwandter Stoffklassen nach F. Liebau^[50] und z.B. von A. Simons Konzept der kondensierten Cluster.^[51]

Bei intermetallischen Phasen übernimmt die Valenzelektronenkonzentration^[52, 53] eine ähnlich stark dirigierende Rolle wie die Bruttoformel bei ionischen oder kovalent gebundenen Verbindungen. Besonders bei dieser Verbindungsklasse leisten Strukturfelddiagramme wertvolle Dienste bei der Strukturierung der experimentellen Befunde.^[54–58] Über beachtlich weite Bereiche konsistente Struktursystematiken lassen sich auf der Basis des Zintl-Klemm-Konzepts^[59–61] und nach Hume-Rothery entwickeln;^[62] die Laves-Phasen hingegen werden ausschließlich nach geometrischen Gesichtspunkten abgegrenzt.^[28, 29]

Das hier nur kurz skizzierte kristallchemische Repertoire dient in erster Linie der Beschreibung und Klassifizierung der sonst unübersichtlichen Fülle des experimentellen Materials.^[63] Es bietet darüber hinaus auch Ansätze zur Bewertung der Plausibilität und Richtigkeit neu bestimmter Kristallstrukturen, die im Umkehrschluss dazu herangezogen werden können, sinnvolle, noch nicht realisierte Anordnungen zu konzipieren. Insbesondere gelingt es, die schier unübersehbare Vielfalt denkbarer Strukturen allein durch Vorgabe der Bruttoformel, der vorherrschenden Bindungsart und der Größenverhältnisse der Bausteine weit einzuschränken. Bereits die Anzahl möglicher Motive der gegenseitigen Koordination, wie sie kompakt durch die von P. Niggli vorgeschlagene Schreibweise^[69] formuliert werden kann, lassen sich bei den genannten Annahmen deutlich reduzieren.^[70, 71] Berücksichtigt man darüber hinaus noch den Zusammenhang zwischen chemischer Formel und Zähligkeit der Wyckoff-Lagen, so kann die Anzahl der in Frage kommenden Raumgruppentypen spürbar eingeschränkt werden.^[71–74] Insbesondere Strukturen einfach zusammengesetzter Festkörper können in Einzelfällen so ohne weitere Annahmen generiert werden.^[75, 76] Auch ein unter dem Gesichtspunkt der Raumgruppensymmetrie systematisches Permutieren der Besetzung von Lücken in dichten Anionenpackungen erzeugt sowohl die bekannten Strukturen in einem gegebenen System als auch plausible, noch unbekannte Varianten.^[77, 78]

Allerdings stößt man mit diesen rein auf Strukturgeometrie fußenden Rezepten schnell an unüberwindbare Grenzen, wenn nicht allgemeine Erfahrungssätze wie „Streben nach höchstmöglicher Symmetrie“^[28] oder „Verwendung einer möglichst geringen Anzahl von Strukturelementen (Gott ist ein Gerechter!)“^[79] als weitere Ausschlusskriterien herangezogen werden.

Nun erschöpfen sich die Ziele der Festkörperchemie keineswegs in der Realisierung bestimmter Kristallstrukturen. Es geht primär um die Synthese neuer Verbindungen und ihre Charakterisierung auch im Hinblick auf mögliche Nutzanwendungen, also um den Dreiklang der sich gegenseitig bedingenden Merkmale Struktur, Bindung und Eigenschaft. Die bewusste Einstellung von Stoffeigenschaften,^[9, 16, 80] die über die bloße Optimierung eines bereits bekannten Materials hinausgeht, ist ohne Zweifel das Fernziel, gegenwärtig allerdings kaum mehr als ein Traum.

Naturgemäß haben solche Ansätze die größten Erfolgsaussichten, wenn der Kausalzusammenhang zwischen mikroskopischen Voraussetzungen und angestrebter makroskopischer physikalischer Eigenschaft im Detail bekannt ist. Dies ist beispielsweise weitgehend für die Ionenleitung nach dem Mechanismus der Zufallswanderung in einem Konzentrationsgradienten gegeben.^[81] So nehmen die Entdecker des schnellen Natriumionenleiters NASICON für sich in Anspruch, dieses Material auf der Basis einer rationalen Planung entwickelt zu haben.^[82] Die Regel ist allerdings, dass die Lösungsansätze auf der Grundlage einer Mischung aus Analogieschlüssen, Intuition und Empirie entwickelt werden. Hier ordnen wir die zahlreichen Beispiele der Realisierung ungewöhnlicher Valenzzustände ein, z.B. paramagnetisches Ag^{3+} ^[83] oder hohe Oxidationsstufen der Übergangsmetalle,^[84–91] ebenso wie die Einstellung von Bandlücken bei

Halbleitern^[92, 93] und die Optimierung von Ferroelektrika,^[94, 95] Supraleitern^[96, 97] oder GMR-Materialien (GMR = giant magnetoresistance)^[98, 99] aus der Perowskit-Familie im weiteren Sinne. Obwohl es sich bei diesen Ansätzen häufig um Extrapolationen handelt und die doch eher zufällig entdeckte Eigenschaftsverbesserung erst im Nachhinein aus Struktur und chemischer Bindung erklärt wird, haben die unbestreitbaren Erfolge auch zu optimistischen Darstellungen,^[100] u.a. unter dem Titel „Predictive Character of Solid State Chemistry“,^[101, 102] ermutigt.

Mit dem Entwurf von Synthesezielen, dem Gegenstand der bisherigen Erörterungen, ist es allerdings nicht getan. Eine weitere Hürde liegt in der Entwicklung eines gangbaren Syntheseweges^[13] zur angestrebten Verbindung. Obwohl quantitativ verifizierbare Modelle für chemische Reaktionen zwischen Festkörpern^[103–108] meist nur für Modellsysteme zur Verfügung stehen, werden die dort gewonnenen Erkenntnisse seit langem qualitativ in der präparativen Festkörperchemie beachtet. Die beiden maßgeblichen Stichworte sind „Erhöhung der Beweglichkeit im festen Aggregatzustand“ und „Erzielung einer möglichst guten Durchmischung der Edukte“. Pioniere auf dem Gebiet der Erzeugung reaktiver Festkörper sind G. Tammann,^[109] A. Hedvall^[6] und R. Fricke;^[110] ihre Ideen wirken bis heute nach, und es gehört zum elementaren Handwerkszeug eines präparativen Festkörperchemikers, speziell aufbereitete („aktivierte“) Ausgangsstoffe einzusetzen.

Die heute genutzten Verfahren zur Erzeugung möglichst intim vermischter und möglichst „aktiver“, d. h. eine hohe Defektkonzentration aufweisender Edukte sind zahlreich.^[6, 10, 110, 111] Als wichtigste genannt seien Cofällung, thermischer Abbau von Vorläufern (z.B. von Nitraten, Carbonaten, Oxalaten und Carboxylaten^[112–114]), Gefrier-trocknung,^[115] Mechanochemie,^[116] Sol-Gel-Verfahren^[117–119] oder Polymer-Routen.^[120, 121] Besonders wirkungsvoll lässt sich die erforderliche Aktivierung durch Anwendung von chemischem Transport,^[122–125] von Schmelzreaktionen,^[126–130] von Solvothermalsynthesen^[131] oder von topotaktischen Umsetzungen (Intercalation, Deintercalation) herabsetzen.^[132–137] Dass die Kreativität des Chemikers auch in diesem Zusammenhang noch keineswegs an Grenzen zu stoßen scheint, belegt die kontinuierliche Fortentwicklung des präparativen Repertoires bis in die Gegenwart.^[138–140] Der Vollständigkeit halber sei auch das anhaltende Bemühen erwähnt, die für Festkörpersynthesen zugänglichen Druck- und Temperaturbereiche auszuweiten,^[141–145] was sich natürlich über die Förderung der Reaktivität hinausgehend auch unmittelbar auf die jeweilige Gleichgewichtslage auswirkt und den zugänglichen Teil des durch die Zustandsvariablen aufgespannten thermodynamischen Phasenraumes ausweitet.

Der hier notgedrungen in kursorischer Weise abgehandelte konzeptionelle Unterbau der klassischen präparativen Festkörperchemie ist unbestreitbar ein fruchtbarer Nährboden. Der beste Beleg hierfür ist die scheinbar unerschöpfliche Ergiebigkeit dieses Zweiges der präparativen Chemie. Gleichwohl können die Erfolge nicht die grundsätzlichen Defizite im Konzeptionellen verdecken. Am schwerwiegendsten erscheinen die mangelnde Kohärenz der Modellvorstellungen und ihre häufig unklare physikalische Grundlage.

Während ihre Stärken in Systematisierung und retrospektiver Validierung der Experimentalbefunde liegen, ist ihr prognostisches Potenzial gering. Es ist auf dieser Basis bisher nicht gelungen, der Festkörpersynthese etwas von ihrer Unberechenbarkeit zu nehmen.

3. Multi-Minima-Energielandschaften als Abbilder stofflicher Systeme

Für ein im Gleichgewicht vorliegendes n -komponentiges stoffliches System stellt die chemische Thermodynamik einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Zustand des Systems und den herrschenden Randbedingungen, den Zustandsvariablen p , T , x_1 , ..., x_{n-1} (x_i : Molenbrüche), her. Der thermodynamische Zustand eines Systems ist dabei durch Angabe der koexistierenden Phasen, ihrer Mengenanteile und ihrer Zusammensetzungen vollständig beschrieben. Diese Informationen lassen sich in kompakter und eleganter Weise in Form von Phasen- oder Zustandsdiagrammen kodieren. Unterstellte man bei der Festkörpersynthese eine uneingeschränkt thermodynamische Kontrolle, so würde eine rationale A-priori-Festlegung realisierbarer Syntheseziele die Berechnung des Zustandsdiagramms für das betrachtete Stoffsystem voraussetzen.

Langfristig angelegte Bemühungen, möglichst umfassend Phasendiagramme als bedeutende Informationsquelle für die Festkörper- und Materialforschung aufzuklären, haben durchaus bemerkenswerte Ergebnisse gezeitigt. So sind im Rahmen des CALPHAD-Projektes^[146] Rechenprogramme entwickelt worden, mit denen kalorische Daten eines Systems aus unterschiedlichen Quellen zur Optimierung und Ergänzung von experimentell aufgestellten Zustandsdiagrammen verwertet werden können. Es wird so auch versucht, die grundsätzliche Struktur vielkomponentiger Systeme aus den Randsystemen abzuleiten. Über diesen extra- und interpolierenden Ansatz hinausgehend sind im Einzelfall auch weitgehend voraussetzungsfreie Berechnungen,^[147–149] u.a. von Exzessenthalpien^[150] oder von Phasentrennungen, etwa über spinodale Mechanismen,^[151] beschrieben worden. Bezogen auf das Anliegen der Syntheseplanung bleibt der prognostische Wert dieser und der weiter oben erwähnten Vorgehensweisen nur begrenzt. Uns geht es um das Aufspüren neuer Verbindungen, die naturgemäß noch nicht in Phasendiagrammen enthalten sein können. Im Rahmen des CALPHAD-Ansatzes kann nur experimentell gesichertes Wissen verwertet werden, und im Allgemeinen gelingt es nicht, einen derart fatalen Mangel wie das Fehlen einer thermodynamisch stabilen Phase zu erkennen und zu beheben. Die zweite Einschränkung ist grundsätzlicher Natur. Gemessen an dem Anspruch, alle existenzfähigen und damit im Prinzip synthetisierbaren Verbindungen eines Systems vorherzusagen, ist eine Eingrenzung auf thermodynamisch stabile Verbindungen inakzeptabel. Der weitaus überwiegende Teil der uns zugänglichen festen Materie liegt im Ungleichgewicht, also metastabil vor. Das gilt ganz besonders für Werkstoffkombinationen, wie sie in der Technik eingesetzt werden.

Möchte man sich nun der Forderung stellen, alle existenzfähigen, also auch die nur kinetisch stabilen chemischen

Verbindungen zu erfassen, muss man die übliche Darstellung des in einem stofflichen System unter Gleichgewichtsbedingungen realisierbaren Stoffbestandes in Form von Phasendiagrammen verlassen und jeweils die volle Funktion der Freien Energie (F) analysieren. Die Zusammenhänge seien anhand eines Einstoffsystems veranschaulicht (Abbildung 1). Für

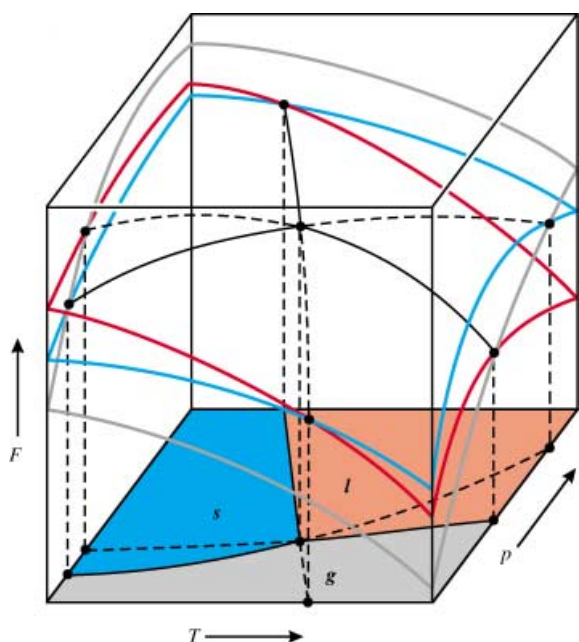


Abbildung 1. Phasendiagramm für ein Einstoffsystem (schematisch). Dargestellt sind die Verläufe der Freien Energien jeweils für den festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand und ihre Projektionen auf die von den Zustandsvariablen p und T aufgespannte Fläche.

jeden Aggregatzustand lässt sich F als Funktion von p und T darstellen. Die Schnittpunkte charakterisieren die Koexistenzbedingungen. Thermodynamisch stabil ist unter gegebenen p, T -Bedingungen der Zustand mit dem jeweils niedrigsten Wert der Freien Energie. Diese Teile der F -Funktion sind in der üblichen Darstellung der Zustandsdiagramme auf die p/T -Fläche projiziert. Für den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand ist im Allgemeinen nur jeweils eine Phase zu erwarten, im Festen kann es dagegen zur Bildung polymorpher Modifikationen kommen. Die zugehörigen Flächen der Freien Energie können, müssen sich aber nicht schneiden. Hingegen gibt es stets Schnittpunkte mit den Flächen des flüssigen und gasförmigen Zustandes, die die Dampfdruck- bzw. Schmelzdruckkurven des jeweiligen Feststoffes definieren.^[152] Analog legen die Schnittpunkte zwischen den Funktionen der Freien Energien fester Modifikationen des betrachteten Stoffes deren Koexistenzbedingungen fest. Dabei ist es im Hinblick auf ihre Realisierbarkeit ohne Belang, ob es sich um thermodynamisch stabile oder metastabile Formen handelt.^[153]

Die Aussage, dass durch Angabe des vollständigen Satzes der Zustandsvariablen (hier: p, T) der stoffliche Zustand und zugleich die Zustandsfunktionen eindeutig festgelegt sind, bezieht sich auf ein System im thermodynamischen Gleichgewicht und hat einen rein phänomenologischen und deskriptiven Charakter. Üblicherweise wird der stoffliche Zustand

(Art, Zahl und Zusammensetzung der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen) experimentell ermittelt. Bei der Einbeziehung von Nichtgleichgewichtszuständen geht die Eindeutigkeit des Zusammenhangs zwischen thermodynamischem Zustand und Zustandsvariablen verloren, und der Phasenbestand eines Systems kann bei demselben Satz an Zustandsvariablen in Abhängigkeit von der experimentellen Vorbehandlung variieren.

Ein ganz wesentlicher Unterschied gegenüber Systemen, die im Gleichgewicht vorliegen, besteht darin, dass auch der makroskopische thermodynamische Zustand nunmehr zeitlich veränderlich ist, also die Zeit als eine weitere Koordinate berücksichtigt werden muss.^[154] Das resultierende komplexe Zusammenspiel der Variablen lässt sich in einem Gedankenexperiment veranschaulichen. Dazu betrachten wir alle Zustände, die ein beliebiges (n -komponentiges) System bei $T = 0$ K und strikt eingefrorenen Atompositionen (d. h. diesbezüglich bei angehaltener Zeit, $\Delta t = 0$ s) ausbilden kann. Für alle Kombinationen von Zusammensetzungen und räumlichen Anordnungen der Atome (Konfigurationen)^[19, 155, 156] ist es dann prinzipiell möglich, jeweils einen Wert der Freien Energie zuzuordnen, der für $\Delta t = 0$ s genau der Energie der einzelnen Konfiguration entspricht. Unter diesen hypothetischen Annahmen lässt sich also eine zusammenhängende Hyperfläche der Freien Energie konstruieren. Im klassischen Bild lassen sich auf dieser Fläche instabile, metastabile und stabile Bereiche unterscheiden. Hebt man nun bei $T = 0$ K die Einschränkung $\Delta t = 0$ s auf, lässt also das Abgleiten in Energieminima und die entsprechende Nullpunktschwingung um diese zu, so wird über räumliche Bereiche, die den jeweiligen Schwingungsamplituden entsprechen, zeitlich gemittelt, und es kann nur noch der Wert der Freien Energie bezogen auf die Menge der so zusammengefassten atomaren Konfigurationen angegeben werden. Obwohl eine gewisse Relaxation durch quantenmechanisches Tunneln eintreten wird, ist ein Stofftransport durch Diffusion unter diesen Bedingungen ($T = 0$ K) nicht möglich.

Geht man zu endlichen Temperaturen über, so werden sich die Atompositionen fortwährend verändern, einhergehend mit einer Minimierung der Freien Energie des Systems, bis schließlich thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Dabei werden zahllose metastabile Zwischenzustände unterschiedlicher Lebensdauer durchlaufen. Welche dieser intermediär auftretenden Verbindungen oder Strukturen als „existenzfähig“ angesehen werden können, ist im Prinzip eine Frage des Ermessens. Eine Mindestanforderung ist sicherlich, dass die metastabilen Zustände innerhalb der Zeitauflösung der verfügbaren Beobachtungs sonden detektierbar sind.^[16, 19, 157] So wird man beispielsweise in der Molekülchemie ein Molekül als existenzfähig ansehen, wenn es wenigstens eine Schwingungsperiode überlebt. Bei festen Stoffen hat man es in der Regel mit noch menschlich erfahrbaren bis hin zu geologischen Zeiträumen zu tun.^[158] Dies hängt weniger mit der Zeitauflösung zusammen, die etwa für spektroskopische Sonden in erster Näherung unabhängig vom Aggregatzustand ist, sondern spiegelt eher die Umwandlungs- und Reaktionsgeschwindigkeiten fester Materie wider, die selbst für diffusionslos ablaufende Vorgänge noch in der Größenordnung von Sekunden liegen.

In der Konsequenz dieser Überlegungen sind bei endlichen Temperaturen nur Teilbereiche der im Gedankenexperiment erzeugten „virtuellen“ Hyperfläche der Freien Energie populiert. Bei diesen handelt es sich um Minimumregionen im Konfigurationsraum, die jeweils Bereiche aus lokalen, äquilibrierten Zuständen mit endlicher (im Falle des globalen Minimums: nahezu unbegrenzter) Lebensdauer repräsentieren.^[19] Eine chemische Interpretation solcher Bereiche ist nicht immer trivial. In einem einfach gelagerten Fall kann einem Minimum eine definierte, kristalline Verbindung ohne höherdimensionale Defekte zugeordnet werden. Dann ist bei fixierten Komponentenaktivitäten und konstantem Druck, der im Falle einer metastabilen Verbindung den Charakter einer äußeren Variablen annimmt, die „Weite“ des Minimums durch die Schwingungen der konstituierenden Atome um ihre Gleichgewichtslagen und durch die Konzentration an Punktdefekten gegeben. Die Temperatur bestimmt, inwieweit die resultierenden Zustände populiert sind. Der Wert für die Freie Energie (der makroskopischen Observablen) ergibt sich durch Summation über die jeweiligen Zustandsdichten.

Andere Beispiele aus der Vielzahl denkbarer Konstellationen sind metastabile Gemenge, z. B. aus geglühtem MgO und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die polytypen Modifikationen von SiC ,^[159, 160] die zwar im Konfigurationsraum eng benachbart, aber durch hohe Barrieren getrennt sind, oder ein Ferroelastikum (As_2O_5)^[161, 162] in der Nähe des Phasenübergangs in die paraelastische Hochtemperaturform (verschwindende Barriere).

Bei der Dokumentation metastabiler und stabiler stofflicher Zustände in Form von Phasendiagrammen können von der oben beschriebenen „virtuellen“ Hyperfläche der Freien Energie nur die Bereiche erfasst werden, denen unter realen Bedingungen ein Wert für die makroskopische Observable F zugeordnet, also ein lokal äquilibrierter Bereich um ein Minimum im Konfigurationsraum abgegrenzt werden kann. Wie weit der Einzugsbereich eines Minimums bei der Bildung der Zustandssummen zu fassen ist, hängt von der angenommenen Temperatur ab.

Diese geschilderte Sicht sei in Abbildung 2 anhand eines Einstoffsystems veranschaulicht. Rechts sind die Flächen der Freien Energie von drei (festen) polymorphen Modifikatio-

nen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt. Dem Wertepaar $p = 0 \text{ Pa}$ und $T = 0 \text{ K}$ ist die oben eingeführte hypothetische Hyperfläche der Freien Energie (schematische Darstellung) zugeordnet. Man erkennt unmittelbar, dass der Übergang zwischen den drei betrachteten Modifikationen (grün, gelb und blau gekennzeichnete Minima) durch Verschieben der Atome im Ortsraum erfolgt. Bei endlichen Drücken und Temperaturen ist die jeweilige makroskopische thermodynamische Zustandsfunktion (hier: F) durch Mittelung über die populierten Mikrozustände eines Minimumbereiches gegeben, und ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit kann in der üblichen Weise (Abbildung 2, rechts) dargestellt werden. Wenn man die Betrachtung auf idealkristalline, chemisch gleichartige Modifikationen, z. B. S_8 , S_{10} und S_{12} , drei Allotrope des Schwefels,^[163] beschränkt, ist die Schwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslagen der wichtigste hierbei zu berücksichtigende Aspekt. Da dieser Beitrag im Falle des gewählten Beispiels jeweils vergleichbar groß ist, wird seine Berücksichtigung die Konturen der zugehörigen Energielandschaft nur unwesentlich verändern. Es ist also bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes keineswegs unrealistisch, sich existierende oder (noch unbekannte) existenzfähige Festkörper auf Energielandschaften abgebildet vorzustellen, die im Wesentlichen die Verläufe der potentiellen Energien über den zugehörigen Konfigurationsräumen widerspiegeln. Der streng genommen zu fordernde Übergang zur Freien Energie führt wegen der erwähnten Mittelwertbildung zu einer Diskretisierung dieser Landschaft, wobei die Verteilung der für jede Minimumregion resultierenden Werte für die Freie Energie die stabil oder metastabil existenzfähigen chemischen Verbindungen repräsentiert.

Das als Modell betrachtete Einstoffsystem kann aus einem Reinelement oder auch einer Verbindung bei fixierten Komponentenaktivitäten bestehen. Chemische Reaktionen setzen einen Stoffaustausch voraus. Ein beispielhaftes Phasendiagramm für den einfachsten Fall, ein Zweikomponentensystem, ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Die F -Funktion ist jetzt dreidimensional, und ihre Abhängigkeit von den Zustandsvariablen lässt sich nur noch in Form von Schnitten

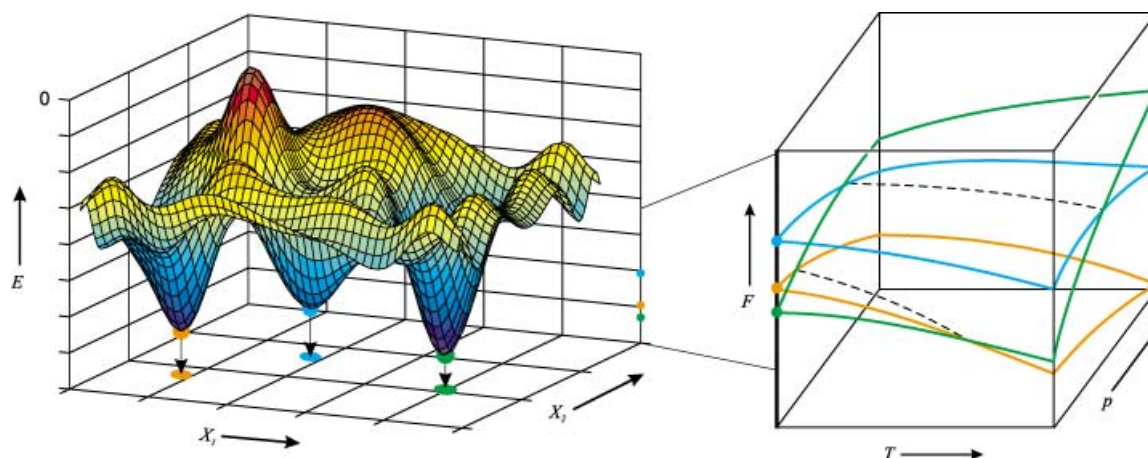


Abbildung 2. Schematische Darstellung eines Schnittes durch den Konfigurationsraum für ein Einstoffsystem mit X_1 und X_2 als fiktive Koordinaten (links) und seine Korrelation mit der üblichen Darstellung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Freien Energie für drei feste (metastabile bzw. stabile) Modifikationen (rechts).

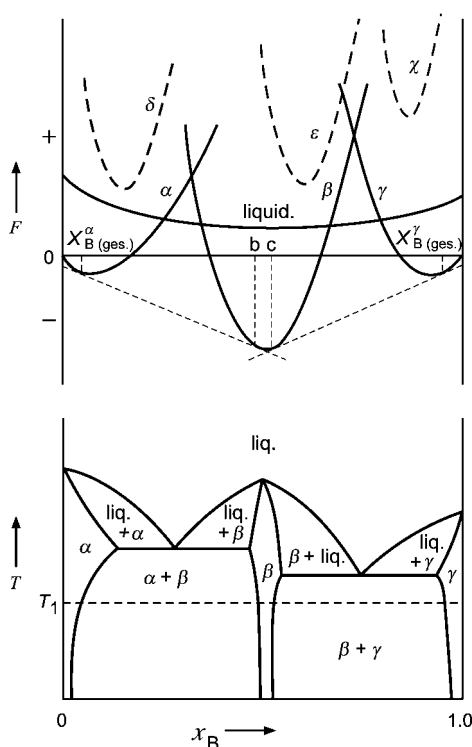


Abbildung 3. Phasendiagramm für ein Zweistoffsystem bei konstantem Druck (unten). Verlauf der Freien Energie unter Einbeziehung metastabiler Zustände (oben); schematische Darstellung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur T_1 .

graphisch darstellen. Für den Gleichgewichtsfall lässt sich der Phasenbestand unter gegebenen Randbedingungen aus der dann zu fordernden Gleichheit der chemischen Potentiale aller koexistierenden Phasen ableiten. In eleganter und anschaulicher Weise gelingt dies graphisch durch Konstruktion der gemeinsamen Tangenten an die F -Funktionen in der Darstellung $F_{p,T}(x_1)$. Naturgemäß können solche Verfahren nicht herangezogen werden, um metastabil koexistenzfähige Verbindungen ausfindig zu machen, da diese eben unterschiedliche chemische Potentiale aufweisen. Der Konfigurationsraum ist wiederum das Bindeglied zwischen allen existenzfähigen Verbindungen. Sie sind auf Energielandschaften auffindbar, aus denen für abgegrenzte Minimumregionen freie Energien abgeleitet werden können.

Ein gewisser Charme dieser zugegebenermaßen qualitativen und teilweise abstrakten Überlegungen, noch fernab von dem Zwang zu Kompromissen und Näherungen, die im Zuge einer realen Umsetzung unumgänglich sein werden, liegt in ihrer universellen Gültigkeit. Bei allen vorhersehbaren, heute noch unüberwindlich erscheinenden Schwierigkeiten (siehe folgender Abschnitt), aus dem Beschriebenen eine Methodik zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie zu entwickeln, eröffnet der gedankliche Ansatz, sich die stoffliche Welt als auf Energielandschaften der oben erläuterten Art abgebildet vorzustellen, unmittelbar den Zugang zu wichtigen Einsichten:

- Alle existenzfähigen Verbindungen sind auf solchen Energielandschaften vorgeprägt (ein Bild, das starke Analogien zu Platons Ideenlehre aufweist). Der synthetisierende Chemiker ist also stets Entdecker und nicht Schöpfer

neuer Stoffe,^[15, 16] dies gilt uneingeschränkt für alle Ausrichtungen der Synthesechemie.

- Allgemeine Voraussetzung für die Existenzfähigkeit einer Verbindung ist, dass ihr im zugehörigen Konfigurationsraum ein lokal äquilibrierter Bereich, z.B. ein lokales Minimum, zugeordnet werden kann. Vorzeichen und Betrag der Freien Standardbildungsenergie und damit die Frage nach der thermodynamischen Stabilität sind nicht ausschlaggebend für die Darstellbarkeit einer Verbindung.
- Attraktiv erscheint die sich im Rahmen eines solchen Konzeptes grundsätzlich eröffnende Perspektive auf einen deduktiven Zugang zur Chemie.

Die vorgestellte Sichtweise räumt mit sich teilweise hartnäckig haltenden Vorurteilen der Vergangenheit auf. Die Überbetonung des Gesichtspunktes der thermodynamischen Stabilität im Zusammenhang mit Überlegungen zur Existenzfähigkeit von Verbindungen hat sicherlich die Entwicklung der präparativen Chemie, insbesondere der Festkörperchemie, nachhaltig behindert. Ansichten wie „MgCl sei nicht darstellbar, weil es gegenüber der Disproportionierung in MgCl_2 und Mg thermodynamisch instabil ist“, oder eine analoge Begründung für die bisher erfolglos verlaufenen Versuche, CuF darzustellen, sind sogar Bestandteil des Lehrstoffes.^[164] Wie tief verwurzelt diese Sichtweise ist, wird deutlich bei der an sich sehr anregenden Lektüre von W. E. Dasents Monographie „Nonexistent Compounds“,^[165] in der an mehreren Stellen die thermodynamische Stabilität als einziges Kriterium für die Aussicht auf Darstellbarkeit einer hypothetischen Verbindung diskutiert wird. Wir halten Verbindungen wie MgCl oder CuF für darstellbar, und erachten es als fruchtbarer, an der Realisierung solcher Verbindungen zu arbeiten, als deren Nichtexistenz zu begründen.

Die diskutierte Energielandschaft ist das Fundament der ganzen stofflichen Welt, und ihre Untersuchung vereint alle Naturwissenschaften. Diese sehr befriedigende Konsequenz schließt natürlich nicht aus, dass für die verschiedenen Fragestellungen und bei der Bearbeitung bestimmter Subsysteme pragmatischerweise ganz unterschiedliche Arbeitsmethoden und Denkweisen zum Einsatz kommen. Sie entzieht jedoch fruchtlosen Polarisierungen den Boden, wie etwa zwischen natürlichen und unnatürlichen Stoffen^[166] oder statischer und dynamischer Festkörperchemie^[167].

4. Rationale Planung und Durchführung von Festkörpersynthesen

4.1. Vorbemerkung

Betrachtet man die Gesamtheit der bereits bekannten und der noch unentdeckten, existenzfähigen chemischen Verbindungen auf einer Energielandschaft abgebildet, so bedeutet Chemie zu betreiben nichts anderes, als diese Landschaft zu erkunden. Traditionell geschieht dies durch die chemische Synthese, wobei jede dargestellte Verbindung einen lokal äquilibrierten Bereich im Konfigurationsraum markiert, für den ein Wert der Freien Energie angegeben werden kann. Diese experimentelle Erkundung kann je nach untersuchter Stoffklasse und „Reife“ des Gebietes in ganz unterschiedli-

chem Ausmaß konzeptionell oder rein explorativ auf ein Durchprobieren eines Satzes von Reaktionsparametern angelegt sein.

Als eine besonders augenfällige Entwicklung der Gegenwart gewinnt eine alternative Option an Bedeutung, nämlich die theoretische Behandlung chemischer Fragestellungen. Die dynamische Entwicklung sowohl hinsichtlich der verfügbaren Rechenleistungen als auch der Effizienz der Programmcodes erlauben immer genauere Berechnungen und die Behandlung immer größerer Probleme, was die Zahl der Atome anbelangt.^[168] Allerdings werden diese Instrumente derzeit noch überwiegend auf jeweils eine vorgegebene Verbindung oder auf ein Element angewendet,^[169–175] nicht jedoch auf die Exploration ganzer stofflicher Systeme im Hinblick auf die Identifizierung möglicher Synthesziele. Während bei der experimentellen Erkundung mit dem Erreichen einer Zielverbindung auch zugleich ein präparativer Zugang gegeben ist, muss im Falle der theoretischen Entdeckung eines (lokalen) Minimums der Energielandschaft auf unabhängigem Wege ein experimentell umsetzbarer Weg zur Synthese der zugehörigen Verbindung erschlossen werden. Dieser der „rationalen Festkörpersynthese“ gewidmete Abschnitt ist deshalb in zwei Unterabschnitte untergliedert, in denen die Identifizierung von Verbindungen und die Entwicklung geeigneter Syntheserouten unabhängig voneinander erörtert werden.

4.2. Erkundung chemischer Energielandschaften mit theoretischen Methoden

So einfach diese Aufgabe im Grundsätzlichen zu umreißen ist, so schwierig ist ihre praktische Lösung. Dies gilt ganz besonders im Hinblick auf die hier gestellte ehrgeizige Zielsetzung: Es muss die Verteilung der Erwartungswerte der Freien Energie für das betrachtete stoffliche System für alle Variablen p, T, x_i in Abhängigkeit von den mikroskopischen Variablen berechnet werden. Dieses impliziert im Prinzip quantenmechanische Energieberechnungen und die Überführung der Ergebnisse in die makroskopischen Zustandsfunktionen nach den Regeln der statistischen Mechanik. Es besteht weitgehend Konsens, dass eine derart rigorose Behandlung von Systemen realistischer Größe noch nicht möglich ist. Von den unumgänglichen Vereinfachungen ist die Festlegung auf ideal kristalline Festkörper und ihre Eigenschaften bei $T=0$ K in dem Kontext dieser Erörterung sicherlich am ehesten hinnehmbar. Bei dieser Annahme lässt sich die Energie E_0 als Summe der Kohäsionsenergie U der konstituierenden Atome auf ihren Gitterplätzen und der Nullpunktschwingungsenergie darstellen^[45] [Gl. (1)].

$$E_0 = U + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} h\nu \quad (1)$$

Der Betrag der Kohäsionsenergie hängt natürlich von den zu Grunde gelegten konstituierenden Teilchen^[176] ab. Bei einer quantenchemischen Behandlung sind dies im Allgemeinen alle beteiligten Atomkerne und Elektronen, bei Edeltgaskristallen wird man sinnvollerweise die Atome als kleinsten Baustein ansehen.^[17] Bei Ionenkristallen kann man

sich auf Ionen oder ungeladene Atome beziehen, im ersteren Fall entspräche die Kohäsionsenergie der Gitterenergie, im letzteren der Bildungsenergie (ΔU) aus Atomen.

Die Anzahl der durchzuführenden Berechnungen ist durch die Zahl der Komponenten des ins Auge gefassten Systems und der Maschenweite des Rasters der Variablen p, T, x_i bestimmt, der jeweilige Rechenaufwand durch die maximal zugelassene Gesamtzahl der Atome und ihrer Kernladungszahlen. Da bei der Entwicklung eines Instrumentariums zur Planung von Festkörpersynthesen, das auch von praktischem Nutzen sein soll, ternäre, quaternäre und auch höherkomponentige Systeme einbezogen werden müssen, ist unmittelbar ersichtlich, dass die Zahl der Berechnungen bei einer sinnvollen Stützpunktdichte schnell ins Unermessliche anwächst. Eine sehr wünschenswerte quantenmechanische Behandlung ist folglich selbst bei Einführung der üblichen Näherungen heute noch außer Reichweite. Diese Gegebenheiten zeigen nachdrücklich die Grenzen unserer Möglichkeiten auf und bestimmen maßgeblich den von uns gewählten Ansatz zur Erkundung der Energielandschaften von Festkörpersystemen.

Unser Konzept, das bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist, sei hier nur in seinen wesentlichen Zügen dargelegt.^[16–20, 177–184] Über die Beschränkung auf $T=0$ K hinausgehend, wird die Nullpunktschwingungsenergie vernachlässigt und der Aspekt der Lebensdauer metastabiler Zustände zunächst außer Betracht gelassen. Bei diesem Grad der Vereinfachung resultiert für ein aus N Atomen bestehendes System ein Konfigurationsraum, der von $3N$ Ortskoordinaten aufgespannt wird.^[19] Die zugehörige Funktion der potentiellen Energie kann nur ein vergrößertes Abbild der eigentlichen (Freien) Energiefunktion sein, und es ist sorgfältig zu prüfen, ob bei Hinnahme dieser Näherungen das gesteckte Ziel überhaupt noch erreichbar ist: Da es nicht auf den Absolutbetrag der Energie einer hypothetischen Verbindung ankommt, sondern entscheidend ist, ob ihr ein (lokales) Energieminimum zugeordnet werden kann, sind die Annahme eines ideal kristallinen Festkörpers (ohne Gitterdefekte) und die Vernachlässigung der Nullpunktschwingung hinnehmbare Vereinfachungen. Auch die Temperaturabhängigkeit der Kohäsionsenergie, die im Wesentlichen durch die thermische Ausdehnung bestimmt ist, dürfte die Struktur der Energielandschaft beim Übergang zu endlichen Temperaturen in ihren Grundzügen unverändert lassen.

Gravierender ist ohne Zweifel die Vernachlässigung der Entropie, was dazu führt, dass in unserem Ansatz, d. h. der Fokussierung auf lokale Minima der potentiellen Energie, entropiestabilisierte^[185] Verbindungen nicht erfasst werden können. Wenn man sich auf die Behandlung kristalliner Festkörper beschränkt, wird dieser Mangel allerdings dadurch relativiert, dass der Entropieterm ($T\Delta S$) erfahrungsgemäß nur mit etwa 10 % zur freien Standardbildungsenergie beiträgt. Die Anzahl der tief liegenden Minima der Freien Energie, die bei Berücksichtigung der Entropie vernichtet oder neu entstehen würden, dürfte sich daher in Grenzen halten. Diese Rechtfertigung greift naturgemäß nur bei tiefen Temperaturen.

Die nach den oben beschriebenen Vereinfachungen und Näherungen resultierende Multi-Minima-Energielandschaft

der potentiellen Energie wird nun mit Methoden der globalen Optimierung erkundet.^[186] Dabei werden periodische Randbedingungen zugrunde gelegt und Startkonfigurationen durch zufällige Anordnung der Atome des betrachteten Systems in der Verfeinerungszelle erzeugt. Als Kostenfunktion bei der globalen Optimierung dient die potentielle Energie, zu deren Berechnung bei den zunächst untersuchten Edelgas-^[17, 187] und Ionenkristallen^[177] Zweikörper-Potentiale mit Lennard-Jones- und Coulomb-Termen herangezogen werden. Die Zufallswanderung (Monte-Carlo-Methode) im Konfigurationsraum erfolgt vornehmlich über schrittweise Veränderungen der Ortskoordinaten, der Form und Größe der Verfeinerungszelle sowie durch Übertragung von Ladungen zwischen den Atomen oder Ionen. Prinzipiell können auch Atomsorten vertauscht und Atome hinzugefügt oder entfernt werden. Gelenkt durch diese Änderungen und durch bestimmte Akzeptanzkriterien^[188] für die jeweils neu erzeugte Konfiguration, endet die Zufallswanderung in einem Minimum. Ein repräsentatives Bild der Multi-Minima-Energielandschaft kann durch Akkumulation der Ergebnisse einer großen Anzahl solcher Läufe gewonnen werden.

Auch an dieser Stelle seien die Grenzen unseres Ansatzes, impliziert durch Wahl der Randbedingung und Methodik, erörtert:

- Die Wahl periodischer Randbedingungen führt notwendigerweise zu kristallinen Strukturmodellen, amorphe oder quasikristalline Festkörper werden nicht erfasst. Besonders hervorgehoben sei allerdings, dass weder die Symmetrie des Translationsgitters noch die Länge der Basisvektoren fixiert sind. Sie werden während der Suchläufe frei variiert. Schon die Festlegung nur eines dieser beiden Merkmale würde den Konfigurationsraum empfindlich einschränken und von vornherein ausschließen, dass alle denkbaren Strukturen aufgefunden werden können.
- Es gibt eine obere Grenze hinsichtlich der Zahl der Atome in der Verfeinerungszelle, die im Wesentlichen durch die verfügbare Rechenkapazität bestimmt ist. Eine existierende oder existenzfähige Verbindung mit einer größeren Zahl an Formeleinheiten in der kristallographischen Elementarzelle kann nicht aufgefunden werden. Die Wahrscheinlichkeit des Eintritts einer derartigen Konstellation lässt sich allerdings anhand der Häufigkeitsverteilung der Zahlen der Formeleinheiten der bereits bekannten Kristallstrukturen abschätzen.^[189]
- Ein angreifbarer Punkt unserer gegenwärtigen Implementierung liegt sicherlich in der Verwendung einfacher Zweikörper-Potentiale bei der Berechnung der Energie, der Kostenfunktion der globalen Optimierung. Dieses Vorgehen wird durch die große Anzahl der erforderlichen Energieberechnungen erzwungen. Um einen signifikanten Teil der Minima der Energielandschaft tatsächlich zu erreichen, sind tausende von Läufen simulierten Temperns nötig, von denen jeder einige Millionen Energieberechnungen impliziert. Mit genaueren Methoden wären solche Rechnungen allenfalls für eng begrenzte Bereiche des Konfigurationsraumes möglich, womit jedoch unser Ziel der Vorhersage möglichst aller existenzfähiger Verbindungen in einem Systems deutlich verfehlt würde. Natürlich könnte man auch bei Verwendung empirischer Potentiale

eine höhere Genauigkeit z.B. hinsichtlich der Gitterkonstanten erreichen, wenn man sie für die Bindungswechselwirkung zwischen bestimmten Atom- oder Ionensorten durch Anpassung an bekannte Strukturen optimierte.^[190] Dann allerdings würde wiederum die Allgemeingültigkeit eingeschränkt werden, die unbedingt erhalten werden muss, wenn alle Bereiche des Konfigurationsraumes mit vergleichbarer Wichtung exploriert werden sollen.^[177, 180, 191] Als Folge dieser Vereinfachungen entsprechen die Gitterkonstanten der so ermittelten Strukturkandidaten nicht genau den tatsächlichen. Auch können Strukturverzerrungen (spontane ferroische Polarisationen, Peierls-Verzerrungen), hervorgerufen durch elektronische Effekte oder Phononeninstabilitäten, nicht erfasst werden. Diese letzten Einschränkungen erachten wir als nicht sehr gravierend, da es uns zunächst auf das Erkennen prinzipiell existenzfähiger Verbindungen und Strukturen ankommt.

Wir begegnen dem heute noch unauflösbaren Widerspruch zwischen der Forderung nach möglichst vorurteilsfreier Energieberechnung bei der globalen Optimierung und dem Wunsch nach genauer Berechnung der Zielstrukturen durch ein zweistufiges Vorgehen. Im ersten Schritt wird mit einfachen und allgemeinen Potentialen der Konfigurationsraum erkundet und im zweiten die uns relevant erscheinenden (meist besonders tief liegenden) Minima einer lokalen Optimierung mit Ab-initio-Methoden unterworfen.^[16, 19, 183] An dieser Stelle können dann auch die aufgefundenen Kandidaten auf elektronisch bedingte strukturelle Instabilitäten (s.o.) untersucht werden.

Wie stark die erwähnten Vereinfachungen und Näherungen die Ergebnisse der globalen Optimierungen beeinträchtigen, ist nur schwer abzuschätzen. Eine Überprüfung, innerhalb welcher Grenzen Parameter bei den Energieberechnungen variiert werden können, ohne die Struktur der analysierten Energielandschaft qualitativ zu verändern, vermittelt einen ersten Eindruck über die Robustheit des Ansatzes.^[177] Ein sehr viel aussagekräftigerer Prüfstein ist, ob bei einer „voraussetzungsfrei“ durchgeführten globalen Optimierung eines Systems die experimentell bereits gesicherten Verbindungen in der zutreffenden Kristallstruktur aufgefunden werden. In letzter Konsequenz kann die Schlüssigkeit unseres Konzeptes im Grundsätzlichen und die Leistungsfähigkeit der gegenwärtigen Implementierung nur dadurch belegt werden, dass eine vorher unbekannte Verbindung prognostiziert, anschließend erstmals synthetisiert und die vorhergesagte Struktur verifiziert wird. Dies ist uns in einem Fall im Ansatz gelungen: Bei der Analyse der Energielandschaft von Natrium und Chlor wurde ein neues Strukturprinzip für den Formeltyp AB aufgefunden, in dem Kationen (A) und Anionen (B) sich gegenseitig in einer sehr regelmäßigen Anordnung mit der Koordinationszahl 5 umgeben.^[15, 16, 177] Erst sehr viel später wurde mit Li_4SeO_5 eine Ordnungsvariante dieses Strukturtyps erstmals experimentell belegt.^[192, 193] Noch weitere bei der globalen Optimierung dieses Systems aufgefundene, für Monohalogenide ungewöhnliche Strukturkandidaten wie der NiAs- und Wurtzit-Typ sind in Form von $\text{LaI}^{[194]}$ und $\text{LiI}^{[195]}$ realisiert.

In der praktischen Umsetzung wird das ins Auge gefasste System mit globalen Optimierungsmethoden so eingehend

erkundet, dass statistisch belastbare Aussagen möglich sind. Die gefundenen Strukturkandidaten werden unter Einräumung definierter Toleranzen einer Symmetrieanalyse unterworfen, Raumgruppen zugeordnet und in Aufstellungen transformiert, die den kristallographischen Konventionen entsprechen.^[196, 197]

Die Erkundung der Energielandschaft eines chemischen Systems liefert noch sehr viel weitergehende Informationen als eine bloße Aufzählung lokaler Minima. Unter Verwendung geeigneter Algorithmen^[178, 198–202] lässt sich ihre Barrierenstruktur analysieren, wodurch Nachbarschaften von Strukturkandidaten im Konfigurationsraum erkannt und erste Hinweise auf die kinetische Stabilität (Höhe des niedrigsten Sattelpunktes) der zugehörigen Verbindung (Modifikation) gewonnen werden können.^[178, 182, 184, 200, 201, 203] Da die Konfigurationsräume selbst bei Beschränkung auf eine bestimmte Zusammensetzung hochdimensional sind, ist es schwierig, die erwähnten Einblicke in die Struktur der zugehörigen Energielandschaften zu dokumentieren. Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Verdichtung der Informationen wird hier eine Darstellung als Baumgraph gewählt,^[182, 184, 204] die einen schnellen Überblick über die tiefstliegenden Minima und ihre Beziehungen zueinander gestattet.

Von den zahlreichen inzwischen bearbeiteten Systemen seien an dieser Stelle Na_3N ^[183, 205] und MgF_2 ^[179, 182, 184] exemplarisch diskutiert. Beide Systeme wurden ohne Variationen der Zusammensetzung analysiert. Für MgF_2 (Abbildung 4)

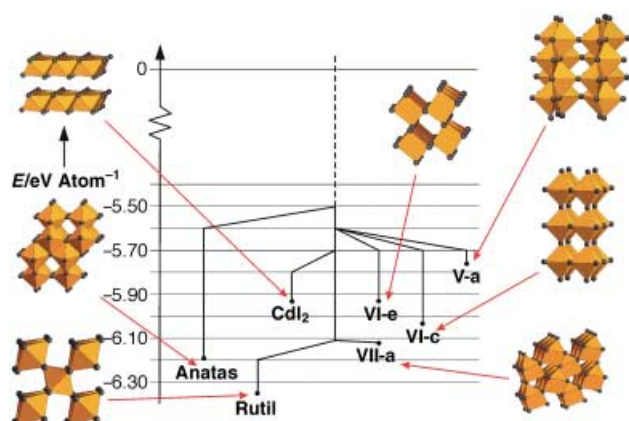


Abbildung 4. Ergebnisse der theoretischen Erkundung der Energielandschaft von MgF_2 .^[182, 184] Dargestellt sind Strukturkandidaten niedriger Energie und die Barrierenstruktur in Form eines Baumgraphen.

ergab sich als energetisch günstigste Struktur der Rutil-Typ, der Realität entsprechend. Bemerkenswerterweise wird als zweitiefstes Minimum MgF_2 in der Anatas-Struktur gefunden, was in Anbetracht der Tatsache, dass dies eine der bekannten Modifikationen von TiO_2 ist, als absolut plausibel anzusehen ist. Versuche, MgF_2 in diesem Strukturtyp zu realisieren, erscheinen also durchaus aussichtsreich. Die Höhe der Barriere zwischen Rutil- und Anatas-Typ ist realistisch, ebenso wie die weiteren hier gefundenen Strukturkandidaten ohne weiteres den gängigen kristallchemischen Plausibilitätskriterien genügen.

Na_3N war zum Zeitpunkt der hier vorgestellten Analyse noch nicht bekannt. Es ist schon bemerkenswert, wie es mit

unserer Methode gelingt, überzeugende Strukturkandidaten (Abbildung 5) zu generieren. Auch ein strukturchemisch versierter Wissenschaftler dürfte trotz des relativ einfachen Formeltyps Schwierigkeiten haben, diese Modelle zu entwerfen. Für einige der Strukturkandidaten von Na_3N wurden lokale Nachoptimierungen mit Ab-initio-Methoden (Crystal 95^[206]) vorgenommen (Abbildung 6). Dabei bleibt der Satz tief liegender Minima erhalten, allerdings ändern sich die Absolutbeträge der Bindungsenergien pro Atom signifikant.

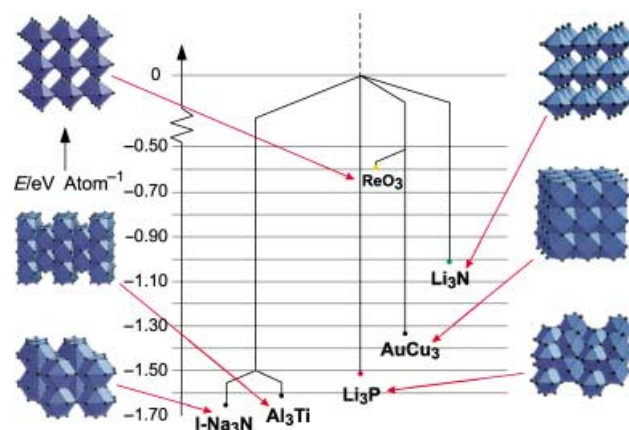


Abbildung 5. Strukturkandidaten für Na_3N .^[183, 205] ermittelt durch globale Optimierung, und Barrierenstrukturen, dargestellt als Baumgraph.

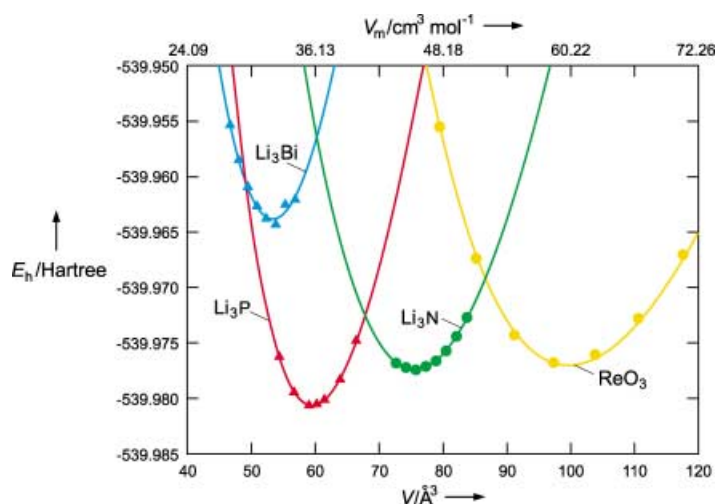


Abbildung 6. Ergebnisse der Nachoptimierung ausgewählter Strukturkandidaten für Na_3N auf Hartree-Fock-Niveau in Abhängigkeit vom Volumen.^[238]

Alles in allem hat sich unser Ansatz bisher als erstaunlich leistungsfähig erwiesen, selbst im Grenzbereich zu kovalent gebundenen Festkörpern^[16] und in der Anwendung auf Strukturen, die komplexe Baugruppen enthalten.^[181]

Naturngemäß gibt es verschiedene Bezüge zwischen unserem Konzept und früheren sowie aktuellen Arbeiten auf dem Gebiet der Festkörpertheorie. Insbesondere das Interesse an der Berechnung von Kohäsionsenergien reicht in die Frühzeit der theoretischen Festkörperphysik zurück.^[207, 208] Neben den berechneten Bindungsenergien wurden häufig weitere charakteristische Größen wie die Gitterkonstanten den experimentell bestimmten gegenübergestellt und so die Qualität der Rechnungen, insbesondere der verwendeten empirischen

Potentiale bewertet. Das Anliegen des Entwurfes von Festkörperstrukturen ist eng mit den Anfängen der Röntgenstrukturanalyse verknüpft, als Modelle für eine aufzuklärende Struktur im Sinne von „Versuch und Irrtum“ daraufhin überprüft wurden, ob sie die gemessenen Röntgenintensitäten reproduzieren.

Mit dem Aufkommen immer leistungsfähigerer Rechner wurde dem Anspruch auf möglichst voraussetzungsfreie Vorhersage von Festkörperstrukturen zunehmend Nachdruck verliehen.^[209] Bei den ersten erfolgreichen Modellierungen von Kristallstrukturen wurden gelegentlich noch unphysikalische Kostenfunktionen herangezogen,^[210] die in der Folgezeit bald durch die Bindungsenergie als die ausschließlich maßgebliche Größe ersetzt wurden. Insbesondere die Harwell-Schule in Großbritannien hat hier den Boden bereitet und eine Vielzahl von Strukturbestimmungen vorgestellt, wobei in der Regel empirisch abgeleitete (effektive) Potentiale herangezogen wurden.^[211] Diese und schließlich semiempirische quantenmechanische Ansätze^[212] gestatten eine teilweise beachtlich genaue Berechnung von Gitterkonstanten, der thermischen Ausdehnung oder der dielektrischen Eigenschaften.^[213] Zu den bevorzugt behandelten Stoffklassen gehören Oxide,^[214] Halogenide^[215] und Zeolithe.^[216] All diesen Arbeiten ist gemeinsam, dass die Optimierungen im Prinzip lokal angelegt sind, d. h., es werden Randbedingungen festgelegt, die nur die Entwicklung einer bestimmten Struktur, meistens einer bereits synthetisierten Verbindung, zulassen. Eine der häufigen Anwendungen ist die Aufklärung der Kristallstruktur einer neuen Verbindung, wobei das Kristallsystem und die Gitterkonstanten aus z. B. Röntgenpulverdaten bestimmt und vorgegeben werden.^[216]

Obwohl unsere Vorgehensweise^[16] Berührungspunkte mit diesen Arbeiten aufweist, unterscheidet sie sich grundsätzlich in ihrer konzeptionellen Anlage und der Durchführung. Unser primäres Anliegen war von Anbeginn nicht die Strukturbestimmung, sondern die Identifizierung lohnender und realistischer Syntheseeziele, was dem ersten Schritt der Syntheseplanung in der Festkörperchemie entspricht. Es geht also um das Aufspüren *aller* Verbindungen (noch unbekannter Zusammensetzungen), die in einem System existieren können. Aus dieser Zielsetzung ergeben sich zwanglos die besonderen Anforderungen an unsere Implementierung: es müssen globale Optimierungen durchgeführt werden, und bei periodischen Randbedingungen dürfen weder die Symmetrie noch die Basisvektoren des Translationengitters fixiert werden. Inzwischen ist eine Arbeit erschienen, die unserer Intention, aber nicht Vorgehensweise, nahe kommt: G. Férey und Mitarbeiter haben ein Rechenverfahren zur automatischen Verknüpfung von komplexen Baueinheiten zu Gerüststrukturen vorgestellt,^[217] wobei auch hier die gefundenen Strukturen als Zielvorgabe für die Synthese gelten.

4.3. Überlegungen zur rationalen Entwicklung von Syntheserouten

Im Rahmen des Konzeptes von Energielandschaften als Abbilder stofflicher Systeme entspricht eine chemische Synthese einem Übergang von einem Satz von Ausgangskon-

figurationen, angesiedelt in einer Minimumregion des Konfigurationsraumes, zu einem Satz von Endkonfigurationen, ebenfalls in einer Minimumregion, beide jeweils eindeutig charakterisiert durch die zugehörigen Werte der Freien Energie. Da ein solcher Vorgang einer Aktivierung bedarf und naturgemäß zeitabhängig ist, verbieten sich die in Abschnitt 4.2 diskutierten Vereinfachungen ($T=0\text{ K}$, $\Delta t=0\text{ s}$) von vornherein, und die Modellierung eines Syntheseweges zu einem noch unbekannten Festkörper muss unter Einbeziehung aller Einflussgrößen und auf der Grundlage des physikalisch korrekten mikroskopischen Mechanismus erfolgen. Einem solchen Anspruch kann man heute noch nicht gerecht werden.

Ein sinnvoller erster Schritt ist sicherlich, die Reaktionen, die zum Aufbau von festen Verbindungen geeignet sind, nach phänomenologischen Gesichtspunkten zu klassifizieren. In Tabelle 1 ist ein solches Ordnungsschema wiedergegeben, das alle uns bekannten Festkörpersynthesen einzuschließen ver-

Tabelle 1. Klassifizierung von Festkörpersynthesen.^[a]

A) <i>Geschlossene Systeme</i> (Zusammensetzung der Summe der Edukte und des Produktes sind gleich)	
Ohne Zusätze	$\begin{aligned} &A(f) + B(f) \rightarrow AB(f) \\ &A(f) + B(fl) \rightarrow AB(f) \\ &\vdots \\ &[b] \end{aligned}$
Mit aktivierenden Zusätzen	$\begin{aligned} &A(f) + B(f) + \text{Solvens} \rightarrow AB(f) + \text{Solvens} \\ &A(f) + B(f) + \text{Transportreagens} \rightarrow AB(f) + \text{Transportreagens} \end{aligned}$
B) <i>Offene Systeme</i> (Bildung gasförmiger Nebenprodukte)	
	$\begin{aligned} &\text{molekulare Vorläufer (f, fl, g)} \rightarrow AB(f) + \text{Nebenprodukte} \\ &\text{polymere Vorläufer (f, fl)} \rightarrow AB(f) + \text{Nebenprodukte} \end{aligned}$

[a] Als Beispiele werden nur binäre Verbindungen aufgeführt, höherkomponentige lassen sich analog einordnen. [b] Für alle Kombinationen der Aggregatzustände.

sucht. An dieser Stelle sei wiederum auf die völlig anders gelagerte Situation in der Molekülchemie verwiesen, in der man in einfach gelagerten Fällen Reaktionen zwischen einzelnen Molekülen entlang eindimensionaler Reaktionskoordinaten oder in allgemeineren Fällen zumindest auf noch überschaubaren Potentialflächen verfolgen kann.

Für einzelne der aufgeführten Reaktionstypen sind bereits Methoden für eine quantitative Beschreibung entwickelt worden. Dies gilt insbesondere für die sicherlich am besten untersuchten klassischen Festkörperreaktionen durch Interdiffusion. Hier sind bei gegebenen thermodynamischen Bedingungen, bei Kenntnis der thermodynamischen Daten von Edukten und Produkt sowie der Diffusionskoeffizienten der maßgeblich am Transport beteiligten Teilchen recht zuverlässige Berechnungen möglich,^[103–108] und zwar nicht nur bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern auch der morphologischen Veränderungen der Grenzflächen zwischen Edukten und Produkt.^[218, 219]

In Abbildung 7 ist als Beispiel die Bildung eines Spinells (MgAl_2O_4) aus den binären Komponenten im Phasendiagramm schematisch skizziert. Zu dem wiedergegebenen Schnitt gelangt man durch Fixierung von p und T sowie durch

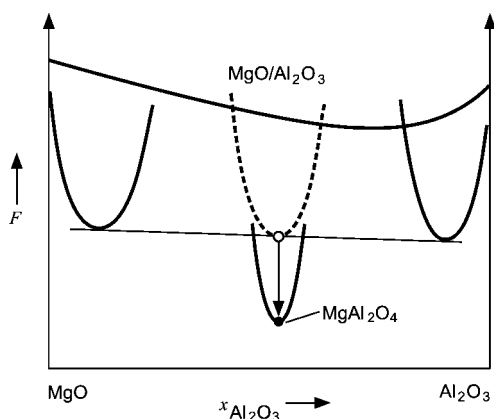


Abbildung 7. Synthese von $MgAl_2O_4$ durch Interdiffusion der binären Komponenten.

Herausgreifen zweier Minima in dem Konfigurationsraum der Komponenten Mg, Al und O. Bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Stoffmenge entspricht das eine dem metastabilen Eduktgemenge MgO/Al_2O_3 , das andere dem Spinell $MgAl_2O_4$, dem vermutlich globalen Minimum. Unter thermischer Aktivierung erfolgt durch Interdiffusion von MgO und Al_2O_3 die Produktbildung. Die bei diesem Reaktionstyp meist erforderliche hohe thermische Aktivierung führt in der Regel zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Dies gilt auch für Reaktionen zwischen Metallen bzw. intermetallischen Phasen, die im Prinzip analog (durch Interdiffusion) herbeigeführt werden können. Meist wird bei dieser Stoffklasse allerdings der Weg über die Schmelze gewählt, aus der bei Abkühlung die thermodynamisch stabile Produktphase auskristallisiert. Auch derartige Reaktionspfade (siehe Abbildung 8) erscheinen grundsätzlich modellierbar.

Es gibt allerdings auch zahlreiche Beispiele für Festkörpersynthesen durch Interdiffusion außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes. Dies ist immer dann möglich, wenn

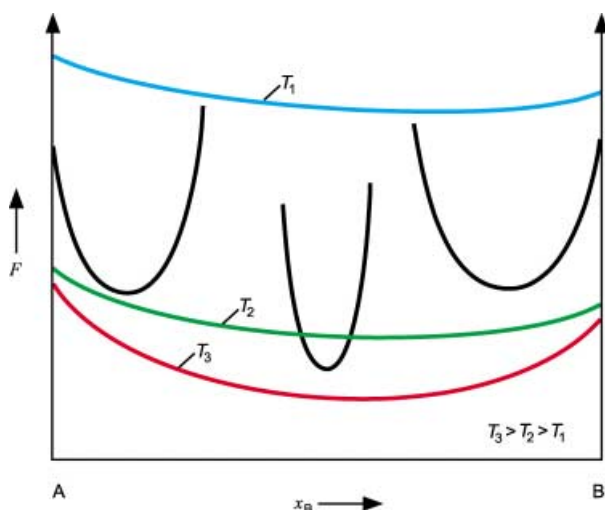


Abbildung 8. Schematische Darstellung der Synthese einer intermetallischen Phase über die Schmelze. Ausgangszustand (Gemenge von A und B) bei T_1 (blaue Linie beschreibt die Freie Energie der Schmelze), Aufwärmen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes (T_3 , rote Linie) und Abkühlen unterhalb des Schmelzpunktes der Produktphase AB (T_2 , grüne Linie).

die Beweglichkeit einer Atomsorte um mehrere Größenordnungen höher ist als die der übrigen Bestandteile. Diese Gruppe von Umsetzungen wird im Allgemeinen unter dem Oberbegriff „topochemische Reaktionen“^[132, 134] zusammengefasst. Hierzu zählen die (reversible) Einlagerung von Wasserstoff in metallische Gläser,^[220] Ionenaustausch an Zeolithen, Einlagerungen in Graphit^[133] oder das Quellen von Tonmineralien.^[221, 222] Dieses Konzept ist im Laufe der Jahre zu einem breiten Feld der Synthesechemie ausgebaut worden.^[136, 223] In dem Streben nach Erhaltung von Strukturteilen und nur gezielten regioselektiven Veränderungen folgt dieser Ansatz konzeptionell dem Grundprinzip der Molekülsynthese. Wenn man bereit ist, das Korsett des Gerüstes als gegeben zu akzeptieren, kann man in der Tat innerhalb der dadurch gesetzten Grenzen gezielte Synthesen durchführen. In diesem Zusammenhang sind bereits erste interessante Ansätze für eine Modellierung vorgestellt worden, bei denen auf der Basis quantifizierter Hart/weich-Kriterien die Orte bevorzugter Reaktionen in Gerüststrukturen vorhergesagt wurden.^[224, 225]

Ein sehr wirkungsvoller Ansatz, die für eine Festkörpersynthese erforderliche thermische Aktivierung herabzusetzen und dadurch ein größeres Maß an Kontrolle des Reaktionsgeschehens zu erreichen, liegt in der Erhöhung der Mobilität der Reaktionspartner durch Überführung in eine mobile gasförmige oder flüssige Phase (Tabelle 1, A, unten). Hier ist eine der ältesten Arbeitstechniken der Chemie einzuordnen, nämlich das Auflösen der Edukte in geeigneten Lösungsmitteln und Ausfällen des Produktes. Damit verwandt ist der chemische Transport über die Gasphase, der zunächst rein phänomenologisch beschrieben, von H. Schäfer systematisiert und einer quantitativen Behandlung erschlossen wurde.^[113, 122] Der heute erreichte Stand erlaubt auch für komplexe stoffliche Systeme eine rationale Auswahl des Transportmittels, die Berechnung der Transportrichtung und der optimalen Temperaturen für Quelle und Senke sowie schließlich eine Abschätzung der Transportgeschwindigkeiten.^[226–228] Für eine gezielte Anwendung des chemischen Transports ohne vorherige empirische Eingrenzung der Versuchsparameter ist allerdings vorauszusetzen, dass die Zusammensetzung der Gasphase, häufig ein besonders kritischer Punkt, und die Bildungsenthalpien und -entropien aller beteiligten Spezies bei der Temperatur der Versuchsdurchführung bekannt sind. Die thermische Belastung der Reaktionsprodukte ist in der Tat im Vergleich zu den Bedingungen bei reinen Festkörpersynthesen herabgesetzt, und eine der Stärken dieser Synthesemethode liegt in der Möglichkeit, Feststoffe zu synthetisieren, die nur bei tieferen Temperaturen (Subsolidusbereich) beständig sind. Als eine weitere, oftmals durchaus beabsichtigte Folge der hohen Mobilität laufen die Vorgänge beim chemischen Transport gleichgewichtsnah ab, und man kann mit ihrer Hilfe Gleichgewichtsphasendiagramme aufklären.^[229]

Mit wachsender Tendenz werden in der präparativen Festkörperchemie Ausgangsverbindungen („Precursoren“) eingesetzt, aus denen sich die Komponenten der Zielverbindungen durch thermischen Abbau in hoch reaktiver Form bilden.^[119, 121] Im Spezialfall der Einkomponentenvorläufer liegen die konstituierenden Elemente des angestrebten Pro-

duktes bereits im richtigen Verhältnis atomar verteilt und chemisch gebunden vor.^[121, 230] Die Zielverbindung entsteht dann unter thermischem Abbau aller flüchtigen Bestandteile. In günstigen Fällen ist neben dem Endprodukt auch das Ausgangsmaterial definiert. Die verschiedenen heterogenen, amorphen und teilkristallinen Zwischenstufen sind jedoch kaum fassbar. Diese Syntheseverfahren entziehen sich daher weitgehend einer quantitativen Beschreibung.

Bei dem Entwurf einer Festkörpersynthese ist, wie bei jeder chemischen Synthese, als thermodynamische Voraussetzung für spontan ablaufende Prozesse sicherzustellen, dass im Verlaufe der eingeplanten Syntheseschritte jeweils die Freie Energie des geschlossenen Systems abnimmt. Dieser Gesichtspunkt ist naturgemäß unkritisch, solange die Zielverbindung dem globalen Minimum des betrachteten Systems entspricht. Ist die angestrebte Verbindung metastabil, müssen entweder energiereiche Ausgangsverbindungen gewählt werden oder alle Reaktionswege so gestaltet werden, dass Nebenprodukte mit sehr niedriger Freier Bildungsenergie entstehen. Eine weitere Option besteht darin, dem System von außen Energie zuzuführen, etwa mit elektro- oder photochemischen Methoden. Als kinetische Mindestanforderung für eine Synthesereaktion ist ein hinreichend effizienter Materialtransport sicherzustellen. Dass hierbei im Interesse einer gewissen Reaktionskontrolle möglichst milde (thermische) Bedingungen anzustreben sind, wurde bereits mehrfach erwähnt.

Die geschilderte Aufgabenstellung der Planung einer Syntheseroute löst der Festkörperchemiker heute für den Einzelfall und meist intuitiv und empirisch. Alle Ansätze zu einem planvolleren Vorgehen, das etwa eine aktive Lenkung des Reaktionsgeschehens auf eine bestimmte Zielverbindung einschließt, würde eine umfassende Kenntnis der zu durchlaufenden Zwischenstufen und der Barrierenstruktur der zugehörigen Energielandschaft unter realen Bedingungen voraussetzen. Auch gelingt eine quantitative Behandlung des Transportgeschehens bei der Reaktion, wie für die Interdiffusion und den chemischen Transport oben ausgeführt, allenfalls an Modellsystemen und unter der Voraussetzung, dass die nötigen thermodynamischen und kinetischen Daten verfügbar sind. Obwohl für solche Sonderfälle Lösungsansätze formuliert werden können, ist ein praktisch und allgemein anwendbares Design von Syntheserouten in der Festkörperchemie noch nicht in Reichweite.

5. Hohe Mobilität, kurze Transportdistanzen: Reaktionen im festen Aggregatzustand mit minimaler thermischer Aktivierung

Der auf die Vorhersage einer existenzfähigen Verbindung notwendig folgende zweite Schritt einer rationalen Syntheseplanung, nämlich der möglichst voraussetzungsfreie Entwurf eines Reaktionsweges zu seiner Darstellung, kann, wie in Abschnitt 4.3 ausgeführt, mit den heute verfügbaren Methoden noch nicht geleistet werden. Wir haben deshalb derartige deduktiv angelegte Ansätze zunächst nicht weiter verfolgt und stattdessen versucht, das für die Strukturvorhersage eingesetzte „computational annealing“ möglichst genau ex-

perimentell nachzustellen und zugleich die Komplikationen zu meiden, die aus einer nur makroskopischen Durchmischung der Edukte und der dann nötigen hohen thermischen Aktivierung des Materialtransports folgen. Da man die Elementarprozesse der Diffusion im Festkörper, die lokalen Platzwechsel, nicht wesentlich beeinflussen kann, erschien es uns folgerichtig, bei den Transportlängen anzusetzen und diese auf das niedrigst mögliche Maß, also auf atomare Distanzen zu reduzieren. Dies erreichen wir durch Herstellung eines Eduktgemenges, das die konstituierenden Elemente in regelloser und atomar disperser Verteilung enthält.^[231, 232] Weist dieser Ausgangszustand darüber hinaus dieselbe Zusammensetzung auf wie das angestrebte kristalline Produkt, so werden sich im Laufe der Reaktion keine ausgedehnten Konzentrationsgradienten ausbilden können, deren Ausgleich wiederum eine erhöhte thermische Aktivierung erfordern würde.

Die thermodynamischen Auswirkungen der Verwendung solcher atomar-dispers verteilten Edukte anstelle von Gemengen der konstituierenden Komponenten in ihren Zuständen unter Standardbedingungen besteht im Sinne des Born-Haber-Kreisprozesses in der Erhöhung der Reaktionsenergien ungefähr um die Beträge der Atomisierungsenergien. Ein Vergleich der herkömmlich tabellierten Standardbildungsenthalpien mit derartigen „atomaren Bildungsenthalpien“ kann durchaus aufschlussreich sein, weil die letzteren die intrinsischen thermodynamischen Stabilitäten unbeeinflusst durch die Schwankungen in den Kohäsionsenergien der Ausgangsmaterialien erkennen lassen.^[233] Naturgemäß stößt diese Reaktionsführung bei der Realisierung metastabiler Festkörper an eine klar definierte Grenze: Falls im Zuge der Reaktion keine weitere Energie von außen zugeführt wird, sind nur solche metastabilen Verbindungen zugänglich, deren positive Freie Standardbildungsenergie kleiner ist als die Summe der Freien Atomisierungsenergien der Komponenten.

Für die experimentelle Umsetzung haben wir ein Aufdampfverfahren entwickelt, bei dem die gewünschten Komponenten in einer UHV-Präparationskammer (Abbildung 9) unabhängig voneinander atomar in die Gasphase überführt werden.^[231] Die Gasteilchen werden anschließend simultan in statistischer Verteilung auf einem Substrat abgeschieden. Bei den Verdampferquellen handelt es sich um widerstandsbeheizte Effusionszellen und einen Elektronenstrahlverdampfer sowie eine Mikrowellen-Plasmaquelle für die Spaltung/Aktivierung der eingesetzten Gase. Es können maximal fünf Quellen unter einem Winkel von 22° oder 45° zur Substrat-Normalen montiert werden. Das Substrat befindet sich auf einem Probenträger, der Temperatureinstellungen zwischen 77 und 600 K zulässt. Der Probenträger ist in ein fahrbares Transfersystem eingebunden, welches über eine Schleuse an die Präparationskammer angekoppelt ist. Damit ist ein Transfer der Proben von der Präparationskammer unter Beibehaltung von Kühlung und Vakuum z. B. zu einem Diffraktometer oder auch der Probenwechsel über eine Handschuhbox möglich. Neben der Regelung der einzelnen Quellen wird während der Bedampfung die Restgasatmosphäre über ein Massenspektrometer kontrolliert. Die Anlage verfügt über ein Kryo-Pumpensystem, das einen Basisdruck

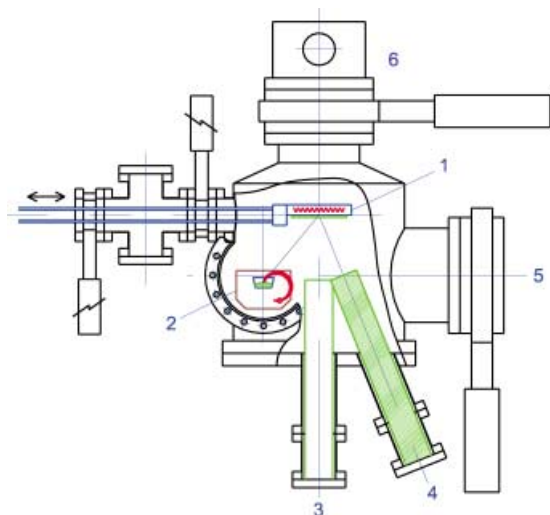


Abbildung 9. UHV-Anlage für die Synthese von Festkörpern aus atomar-dispers verteilten Ausgangsgemischen (Präparationskammer inklusive Schleuse zum fahrbaren Transfersystem). 1) Probenträger mit Saphir-Substrat, integrierter Heizung sowie Zu- und Ableitung für LN_2 , 2) Elektronenstrahlverdampfer, 3) Effusionszelle, 4) MW-Plasmaquelle, 5) Schieberventil zum Kryo-Pumpensystem, 6) Transferbox mit Schieberventil.

von $< 1 \times 10^{-8}$ mbar erzeugt und Prozessdrucke im Bereich $3-6 \times 10^{-5}$ mbar erlaubt. Darüber hinaus ist über eine Transferbox das Bestücken der Verdampferquellen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen möglich.

Wir haben die Tragfähigkeit des Konzeptes und die Funktionstüchtigkeit des für die Umsetzung entwickelten experimentellen Aufbaus in Fallstudien geprüft. Von diesen seien hier die Ergebnisse an den Systemen Ag/N/O, Ag/O und Na/N kurz dargelegt. Im ersten Fall wird Silber mit Stickstoff und Sauerstoff simultan auf einem Saphirsubstrat niedergeschlagen, das auf 77 K gekühlt ist.^[231] Das Eduktgemenge fällt bei dieser Temperatur röntgenamorph an (siehe Abbildung 10). Im Zuge der Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur tritt Reaktion und Kristallisation ein. Das beobachtete Diffraktogramm ist, gemessen an den Temperaturbedingungen, erstaunlich gut strukturiert und lässt sich eindeutig der

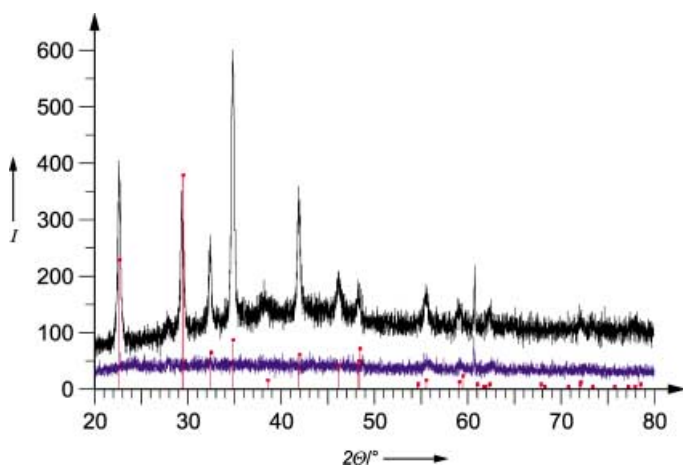


Abbildung 10. Röntgenpulverdiffraktogramme des Eduktgemisches aus Ag, N und O bei 77 K (blaue Kurve) und des Reaktionsproduktes nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur (schwarz) sowie berechnete Intensitäten für HT- AgNO_3 (rot).

Hochtemperaturform von AgNO_3 zuordnen. Schlägt man in analoger Weise Silber und Sauerstoff auf ein Saphirsubstrat bei Raumtemperatur nieder, so bildet sich in direkter Reaktion AgO .^[231] In diesem Falle werden allerdings sehr starke Verfälschungen der Bragg-Intensitäten durch bevorzugte Orientierung der Kristalle beobachtet. Auch im Falle von Natrium und Stickstoff wurden die Komponenten in der Vakuumkammer atomar in die Gasphase überführt und in ungeordneter Verteilung simultan auf einem auf 77 K gekühlten Substrat (Saphir) abgeschieden.^[232] Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das in Abbildung 11 dargestellte Diffraktogramm registriert. Dieses belegt, dass es auf dem geschilderten Wege erstmals gelungen ist, die lange gesuchte, verschiedentlich als „nicht existenzfähig“ eingestufte Verbindung Na_3N zu erhalten. Ihre Struktur kann eindeutig dem anti- ReO_3 -Typ zugeordnet werden.

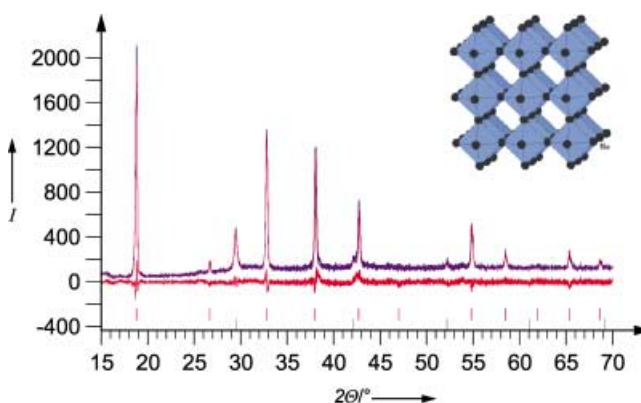


Abbildung 11. Pulverdiffraktogramm von Na_3N (Rietveld-Anpassung) und Strukturvorschlag (anti- ReO_3 -Typ).^[232]

Diese Befunde sind in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich. Im Kontext der vorliegenden Arbeit ist sicherlich an erster Stelle die präzedenzlos niedrige thermische Aktivierung herauszustellen, die erforderlich ist, um die beschriebenen festen Ausgangsgemenge in einer Festkörperreaktion in gut kristallisierte, einphasige Produkte zu überführen. Bemerkenswert ist auch die Gradlinigkeit, mit der z. B. AgNO_3 aus den Elementen gewonnen werden kann, etwa im Vergleich mit der Reaktionsfolge bei der herkömmlichen Darstellung von AgNO_3 (Ammoniaksynthese, Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, Auflösung von Silber in Salpetersäure, Kristallisation). Insbesondere an den Beispielen AgO und Na_3N lässt sich das Potenzial der Methode für die Synthese thermisch extrem labiler metastabiler Verbindungen aufzeigen. AgO war vorher nur aus wässriger Lösung über Fällung^[234, 235] oder Elektrokristallisation^[236] zugänglich. Na_3N zersetzt sich bereits bei 360 K und dürfte daher kaum über eine konventionelle Festkörpersynthese zugänglich sein.

Ausschlaggebend für die Leichtigkeit, mit der die beschriebenen Festkörperreaktionen noch unterhalb von Raumtemperatur ablaufen, ist sicherlich die extrem homogene und feine Verteilung der Reaktanten im Ausgangsgemenge. Die Transportlängen sind auf atomare Dimensionen reduziert, wodurch die notorischen Erschwernisse eines weit reichenden Materialtransports im Festkörper umgangen werden. Als

Konsequenz sind nunmehr chemische Reaktionen in fester Phase unter ähnlich milden thermischen Bedingungen möglich, wie sie üblicherweise in der Lösungsschemie angewendet werden.

Das in der beschriebenen Auslegung neuartige Syntheseverfahren erscheint universell anwendbar. Seine Vorzüge liegen in der Möglichkeit, besonders hoch liegende und/oder besonders flache Minima der Energielandschaften stofflicher Systeme experimentell zu realisieren. Dies ist im Kontext unserer Bemühungen um eine rationale und effiziente Festkörpersynthese ein wichtiger Teilerfolg. Allerdings wird mit einem solchen Ansatz noch eine entscheidende Zielsetzung verfehlt: die Möglichkeit, zielgerichtet eine ganz bestimmte Verbindung mit einer vorgegebenen Struktur aufzubauen.

Analysiert man die Ergebnisse der oben beschriebenen Fallstudien, so wird deutlich, dass die Selektion der tatsächlich gebildeten Produktphasen aus der Menge der möglichen durch die Keimbildungsgeschwindigkeit gesteuert ist. Entsprechend der Ostwaldschen bzw. Vollmerschen Regel kristallisieren bei hoher Übersättigung zunächst die Modifikationen mit der geringsten Dichte aus,^[237] für die also mit der kleinsten Zahl an Atomen die kritische Keimgröße erreicht wird. So kann man zwanglos erklären, warum – auf den ersten Blick paradoxerweise – über eine Synthese bei tiefen Temperaturen die Hochtemperaturform von AgNO_3 entsteht. Auch im Falle von Na_3N , für das mittels theoretischer Methoden die aussichtsreichsten Strukturkandidaten vorhergesagt waren,^[205] entstand keine der Modifikationen mit den höchsten Kohäsionsenergien. Stattdessen bildete sich Na_3N im anti- ReO_3 -Typ (siehe Abbildung 6), der Modifikation mit der geringsten Dichte. Diese Beobachtungen rücken damit den Initialschritt des Aufbaus kristalliner Phasen, die Keimbildung, als wichtigsten Ansatzpunkt für die Lenkung einer Festkörpersynthese auf das angestrebte Produkt in den Fokus.

Im weitesten Sinne ist der von uns gewählte Weg zur Erzeugung atomar-disperser Ausgangsgemische bei den traditionellen Physical-Vapor-Deposition (PVD)-Methoden einzuordnen.^[239] Dort und bei der modernen MBE (Molecular Beam Epitaxy)^[240] haben wir wesentliche Anleihen beim Aufbau unserer UHV-Verdampfungsanlage gemacht. Mittels PVD werden meist chemische Verbindungen verdampft und als mehr oder weniger dünne Schichten auf einem Substrat abgeschieden.^[241] Interessanterweise wurde bereits in den Anfängen der Anwendung von PVD beobachtet, dass das abgeschiedene Material zunächst häufig in Form metastabiler Modifikationen vorlag, im Einklang mit der Vollmerschen Regel.^[242] Auch die Bildung von metastabilem LiI im Wurtzit-Typ bei der PVD von LiI ist in diesem Kontext zu verstehen.^[195]

In den bisher erwähnten Beispielen bleibt die chemische Natur der verdampften und wieder abgeschiedenen Stoffe unverändert. Chemische Reaktionen auf dem Substrat kamen mit der Entwicklung von MBE zur Erzeugung definierter strukturierter Halbleiter ins Spiel. Die konstituierenden Elemente werden epitaktisch, (Mono)schicht für (Mono)schicht, abgeschieden und zu dem gewünschten Halbleiter umgesetzt.^[243, 244] In den Vordergrund trat das Anliegen der Synthese schließlich im Zusammenhang mit der Erzeugung

dünnere Schichten von supraleitenden Chevrel-Phasen aus den Elementen.^[245, 246] Hierfür wurden eigens UHV-Kammern gebaut, in denen die konstituierenden Metalle entweder in einer H_2S -Atmosphäre oder zusammen mit elementarem Schwefel verdampft und auf einem beheizten Substrat (ca. 800°C) direkt zur Reaktion gebracht wurden. In ähnlich aufgebauten Verdampfungskammern haben D. C. Johnson et al. schichtweise metallische und nichtmetallische Elemente abgeschieden und dann zur Reaktion gebracht.^[247–250] In einer Serie eindrucksvoller Arbeiten zeigen sie, wie auf diese Weise neuartige, teilweise modulierte Schichtstrukturen aufgebaut werden können,^[251, 252] wobei sie dem Komplex Keimbildung und -wachstum besondere Aufmerksamkeit widmen.^[253, 254] Allerdings liegen die Schichtdicken im Übergangsbereich zu makroskopischen Dimensionen. Dies könnte erklären, dass die nötigen Reaktionstemperaturen immer noch im Bereich $200\text{--}700^\circ\text{C}$ liegen. Jedenfalls kann dieser Unterschied zu unseren Ansätzen nicht auf die unterschiedliche Natur der involvierten Elemente, insbesondere ihrer Diffusionskoeffizienten, zurückgeführt werden, da diese für die Metallionen in Chalkogeniden und Pniktiden eher größer sind als in Oxiden.

6. Gezielte Festkörpersynthese oder Hochdurchsatz-Exploration?

Der traditionelle experimentelle Weg zur Erkundung von chemischen Energielandschaften ist in jüngerer Zeit um eine attraktive Option bereichert worden. Die Modifikation besteht im Wesentlichen darin, dass die Festkörpersynthesen automatisiert, parallel und folglich mit stark erhöhtem Durchsatz ausgeführt werden.^[25, 255] Die Menge der in solchen Parallelsynthesen gewonnenen Verbindungen wird meist als „Bibliothek“ bezeichnet, eine Begriffsbildung, die kürzlich durchaus zu Recht in Frage gestellt wurde.^[256] Die parallel synthetisierten Präparate lassen sich unter Anwendung geeigneter Sonden auf die jeweils interessierende Struktur-, Bindungs- oder Materialeigenschaft testen. Da zumindest im Bereich der Festkörperforschung eine (automatische) Erstellung vieler verschiedener Ausgangsgemenge und ihre herkömmliche (nur parallel und dadurch effizienter) Umsetzung nicht das Attribut „kombinatorisch“ rechtfertigt, bevorzugen wir die ebenfalls eingeführte Bezeichnung „Hochdurchsatz-Methode“. Dieser erst seit wenigen Jahren verfolgte Ansatz hat bereits eindrucksvolle Erfolge beschert, insbesondere in der Anwendung auf die Optimierung von Materialeigenschaften bereits bekannter Grundsysteme. Beeindruckend sind die Ergebnisse auf dem Gebiet der anorganischen Leuchtstoffe,^[257] der keramischen Supraleiter^[258] und der heterogenen Katalyse.^[259, 260]

Ohne Zweifel, der konsequente Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden wird die Effizienz der Festkörper- und Materialforschung steigern. Dies ist grundsätzlich zu begrüßen, ganz gleich ob die Beweggründe dafür wirtschaftlicher oder akademischer Natur sind. Allerdings ist vor einem unkritischen Einsatz dieses Instrumentariums zu warnen. Leicht können existenzfähige Verbindungen übersehen werden, während der Experimentator sich diesbezüglich in trügeri-

scher Sicherheit wiegt, da er ja das Raster der Zusammensetzungen sehr eng gewählt hat. Schon die dirigierende Wirkung der Keimbildung und -selektion wird unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen die Bildung einer Phase begünstigen und die anderer unterdrücken. Hinzu kommt, dass die Darstellung einer bestimmten festen Verbindung individuell optimierte Syntheseparameter (über die Zusammensetzung der Ausgangsgemenge hinausgehend) erfordert. Weitere Probleme können aus den kleinen Probenmengen erwachsen, was zu einem nicht unerheblichen Anteil an Grenzflächeneinflüssen führen kann. Auch ein effektives „Screening“ der parallel erzeugten Präparate ist hinsichtlich mancher Eigenschaften nur mit großem Aufwand zu bewerkstelligen.^[261] Schließlich muss, wenn man wirklich wissen möchte, welcher Stoff den gefundenen Effekt bewirkt, jedes hoffige Präparat identifiziert (im Falle der Bildung einer neuen Phase auch dessen Struktur aufgeklärt) und seine Homogenität sichergestellt werden.

Wie misst sich nun dieser Zuwachs an Effizienz bei der experimentellen Erkundung chemischer Energielandschaften an der Dimension der Aufgabe, alle realisierbaren Verbindungen aufzuspüren? Zur Beantwortung dieser Frage seien einige überschlagsmäßige Betrachtungen zu der Zahl der hierfür mindestens durchzuführenden Synthesen angestellt. Geht man von 86 reaktionsfähigen Elementen mit Atomkernen hinreichender Lebensdauer aus, so beläuft sich allein die Zahl der zu untersuchenden stofflichen Systeme (siehe Abbildung 12) auf unvorstellbare 2^{86} .^[262] Von diesen sind

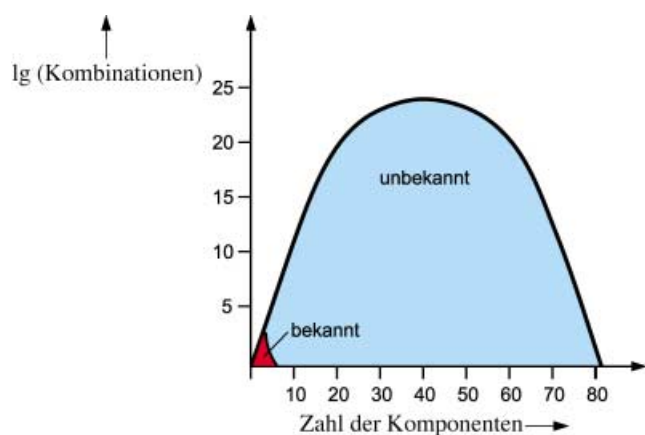


Abbildung 12. Anzahl der möglichen stofflichen Systeme in Abhängigkeit von der Zahl der Komponenten; rot unterlegt: bisher untersuchte Systeme.

heute gerade einmal die unären und nahezu alle binären bearbeitet, was nicht gleichbedeutend ist mit „vollständig aufgeklärt“. Die Gesamtzahl der durchzuführenden Experimente hängt natürlich von der Stützpunktdichte ab, mit der die Parameterräume abgesucht werden sollen. Es werden ohne weiteres Größenordnungen von 10^{80} bis 10^{90} an herzustellenden Präparaten für eine restriktionsfreie Erkundung unserer stofflichen Welt erreicht (Tabelle 2). Diese gigantischen Zahlen, vergleichbar mit der geschätzten Gesamtzahl der Atome im Universum, verlieren nichts von ihrer Unfassbarkeit, wenn man offensichtlich unergiebige Elementkom-

Tabelle 2. Betrachtungen zur Anzahl notwendiger Versuche bei der Hochdurchsatz-Erkundung stofflicher Systeme.

- Zahl der Systeme insgesamt:^[a]

$$\sum_{n=0}^{86} \binom{86}{n} = 2^{86}$$
- Zahl der Systeme mit n Bestandteilen:^[a]

$$\binom{86}{n} = \frac{86!}{n!(86-n)!}$$
- Zahl der Stützpunkte bei der Hochdurchsatz-Erkundung aller Systeme – ohne Variation der experimentellen Bedingungen:^[b]

$$\sum_{n=0}^{86} \binom{86}{n} I^n = (I+1)^{86}$$

– mit Variation der experimentellen Bedingungen:^[b,c]

$$(I+1)^{86} \cdot n_p \cdot n_T \cdot n_R \cdot n_A$$

- (zum Vergleich) Gesamtzahl der Atome im Universum: $\approx 10^{80}$

Fallbeispiel: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

$n = 3$,^[d] $I = 10$, $n_p = 10$, $n_T = 10$, $n_R = 10$, $n_A = 10$

N_{Exp} : Zahl der durchzuführenden Hochdurchsatz-Experimente

$N_{\text{Exp}} = \binom{86}{3} \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \approx 10^{12}$ Experimente

[a] Annahme: 86 verfügbare Elemente. [b] Annahme: Jedes Element A in einem System trägt i_A ($i_A = 1, \dots, I$) Atome zur Formeleinheit bei. Zahl der Zusammensetzungen bei n Komponenten: I^n . [c] Annahme: n_p Drücke, n_T Temperaturen, n_R Reaktionsführungen, n_A Apparaturen bei der Hochdurchsatz-Erkundung. [d] Sauerstoff passt sich der Zusammensetzung und den experimentellen Bedingungen an.

binationen ausschliesse; sie würden sich allenfalls um 10 bis maximal 20 Größenordnungen verkleinern.

Betrachten wir als ein konkretes Beispiel den Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und untersuchen, welche Anzahl von Präparaten erstellt und getestet werden müsste, um mit Sicherheit diese Verbindung über Hochdurchsatz-Methoden zu erfassen. Selbst bei der einschränkenden Vorgabe, dass es sich um ein quaternäres Oxid handeln soll, bei dessen Synthese Sauerstoff im Überschuss angeboten wird, würde man hierfür noch 10^{12} präparative Ansätze benötigen. Bei einer für heutige Verhältnisse noch optimistischen Annahme eines Durchsatzes von 10^5 Proben pro Tag würde ein systematisches, vorurteilsfreies, man könnte auch sagen, rein mechanisches Durchsuchen der Systeme etwa 27000 Jahre in Anspruch nehmen.

Die vorgestellten Zahlenbeispiele dokumentieren die überwältigende stoffliche Vielfalt, wie sie aus der vergleichsweise kleinen Anzahl verfügbarer Elemente erwächst. Wir sehen darin das eigentliche Wesensmerkmal der Chemie. Gegenwärtig ist erst ein Bruchteil der möglichen chemischen Verbindungen, viel weniger als die sprichwörtliche Spitze des Eisberges, realisiert. Dies erklärt zwanglos, dass neu entdeckte Verbindungen und unkonventionelle Strukturen häufig als „zufällig“ oder „überraschend“ wahrgenommen werden, was ja nichts anderes bedeutet, als dass man sie (noch) nicht schlüssig in einen Kontext einordnen kann.

Die Antwort auf die im Titel dieses Abschnitts formulierte Frage fällt ganz eindeutig aus. Sich ausschließlich auf die Anwendung von Hochdurchsatz-Methoden zu verlassen, ist offensichtlich nicht der effizienteste Ansatz für die Exploration stofflicher Systeme. Der jeweils abzuarbeitende Parameterraum muss sinnvoll eingeschränkt werden. Dies kann auf der Basis von Intuition und Erfahrung erfolgen oder mit Hilfe theoretischer Methoden vorgenommen werden. Beispielswei-

se kann unser Konzept für die Erkundung chemischer Energielandschaften mittels globaler Optimierung dazu herangezogen werden, vielversprechende Bereiche des Konfigurationsraumes vorab abzugrenzen, oder, im Nachhinein, dazu eingesetzt werden, zu prüfen, ob innerhalb eines experimentell mit Hochdurchsatz-Methoden abgesuchten Parameter-raumes wichtige (z.B. tief liegende) Minima übersehen wurden.

7. Ausblick

Wir stellen ein Konzept zur Entwicklung einer rationalen Syntheseplanung für die Festkörperchemie vor. Gedankliche Grundlage des Ansatzes ist die Abbildung der stofflichen Welt auf einer Energielandschaft, was den entwickelten Vorstellungen Konsistenz und Geschlossenheit verleiht und es dadurch gestattet, im Prinzip alle Aspekte einer Syntheseplanung einzubeziehen. Bei dem gegenwärtig erreichten Entwicklungsstand sind erst Teile der Konzeption praktisch umgesetzt, ihr haftet deshalb in mancher Beziehung noch etwas Visionäres an. Wir betrachten unseren Ansatz jedoch keineswegs als utopisch und halten jeden der vorgestellten Teilschritte für grundsätzlich realisierbar. Auch wenn man von einer routinemäßigen Anwendung noch weit entfernt ist, hilft die Auseinandersetzung mit ihm, auch die konventionell exploratorisch angelegte Festkörperchemie besser zu verstehen. Der Wettbewerb zwischen herkömmlicher Festkörpersynthese und Synthesen nach rationalem Design wird in der Praxis entschieden werden. Der Maßstab wird dabei natürlich die Effizienz bei der Erkundung der Energielandschaft sein, dokumentiert anhand der Anzahl und Neuartigkeit entdeckter Festkörper gemessen am Aufwand. Führt man sich die schon erwähnte Produktivität und Ergiebigkeit der aktuellen Festkörperchemie vor Augen, so wird klar, dass die rationale Syntheseplanung zunächst einen schweren Stand haben wird. Im Laufe der Zeit wird sich aber nach unserer Überzeugung die Waagschale zu ihren Gunsten senken.

Ohne Zweifel, der Weg ist noch weit. Am ehesten erscheint die Zielsetzung bei der theoretischen Exploration der Energielandschaften stofflicher Systeme, also der Vorhersage existenzfähiger Verbindungen, erreichbar. Das Nadelöhr bildet hier die Berechnung der Energie für die jeweilige Konfiguration, der Kostenfunktion bei der globalen Optimierung. Diese ist für die relativ großen Systeme in der erforderlichen Schnelligkeit noch nicht mit der erwünschten Genauigkeit möglich. Einen Schwachpunkt unserer gegenwärtigen Implementierung sehen wir in der Verwendung einfacher, empirischer Potentiale, womit notwendig das Vorherrschen einer bestimmten Bindungsart unterstellt wird. Auch wenn diese für viele Elementkombinationen relativ sicher angegeben werden kann, wird hier unser Anspruch auf eine möglichst vorurteilsfreie Erkundung der Konfigurationsräume untergraben. Der geradlinigste Weg wäre sicherlich der Übergang zu ab-initio-quantenmechanischen Energieberechnungen. Obwohl es hier bedeutsame Fortschritte gibt,^[174, 263–266] sind die entwickelten Algorithmen noch zu langsam, als dass ihr Einsatz bei der Erkundung von Konfigurationsräumen der für unsere Zielsetzung nötigen Größe

mittels globaler Optimierung bei einem akzeptablen Zeitaufwand zu verwertbaren Ergebnissen führt.

Unsere Hoffnungen ruhen auf weiteren methodischen Verbesserungen und auf dem sicherlich auch in Zukunft anhaltenden Zuwachs an Rechenleistung. Vorstellbare Zwischenschritte sind die Verwendung „lernender“ empirischer Potentiale oder eine Pareto-Optimierung^[267] mit den nach verschiedenen Methoden (für die drei wichtigsten Bindungsarten) berechneten Energien als Kostenfunktion. Allerdings ist fraglich, ob dabei das Verhältnis von Rechenaufwand zur Qualität der Ergebnisse nicht ungünstiger ist als bei Verwendung stark vereinfachter Hartree-Fock- oder Dichtefunktional-Ansätze. Unsere derzeitige Vorgehensweise in zwei Schritten, der globalen Optimierung mit sehr allgemeinen Zweikörper-Potentialen gefolgt von einer lokalen Nachoptimierung mit Ab-initio-Methoden, dürfte derzeit die effektivste Lösung des Problems sein. Die Gefahr, dass interessante Strukturkandidaten übersehen werden, ist allerdings nicht ganz von der Hand zu weisen. Dieser Aspekt gewinnt ausschlaggebende Bedeutung, wenn auch potenziell existenzfähige Verbindungen mit sehr geringer kinetischer Stabilisierung erfasst werden sollen.

Der auf die Identifizierung einer existenzfähigen Verbindung folgende Schritt des rationalen Entwurfs eines gangbaren Weges zu ihrer Synthese ist in den meisten Fällen noch nicht vollziehbar. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass seine Modellierung unter den tatsächlichen p/T -Bedingungen und für Systeme realistischer Größe erfolgen muss, sich also diesbezüglich Vereinfachungen und Näherungen verbieten. Auch müssen hierfür größere Bereiche des jeweiligen Konfigurationsraumes analysiert werden, die sowohl die verschiedenen denkbaren Ausgangsverbindungen als auch das angestrebte Reaktionsprodukt überdecken.^[268, 269] Man ist daher zunächst noch auf Vorgehensweisen angewiesen, die im Grundsatz explorativ angelegt sind. Aber auch hier scheinen signifikante Verbesserungen möglich, wie unser Ansatz zu Festkörpersynthesen unter minimaler thermischer Aktivierung gezeigt hat.^[231, 232] Insbesondere eröffnen die milden Bedingungen den Zugang zu thermisch wenig belastbaren (metastabilen) Festkörpern. Ausgelegt als Hochdurchsatz-Methode dürfte sich diese Arbeitstechnik zu einem vielversprechenden Instrument für eine effiziente explorative Festkörpersynthese entwickeln lassen.

Die so erzielten Fortschritte können allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass es noch keinen Ansatz zur Konzipierung von *zielgerichteten* Festkörpersynthesen gibt. Wie auch unsere eigenen Ergebnisse bestätigen, führt der Weg hierzu über eine theoretische Beschreibung und experimentelle Kontrolle der Keimbildung.^[270–272] Über die makroskopische, klassisch-phänomenologische Beschreibung hinausgehend sind bereits Ansätze einer Modellierung der Keimbildung auf atomarer Ebene vorgestellt worden.^[273–275] Die für eine experimentelle Lenkung der Keimbildung verfügbaren Instrumentarien sind demgegenüber noch enttäuschend rudimentär. Die spontane Keimbildung führt je nach herrschenden Bedingungen unmittelbar zu der Kristallisation der thermodynamisch stabilen Phase oder gemäß der Ostwaldschen Stufenregel zunächst zu der Modifikation mit der niedrigsten Dichte, aus der dann über (ggf. eine Kaskade

von) Phasenumwandlungen der dem globalen Minimum entsprechende thermodynamische Zustand erreicht wird.

Es ist unmittelbar einsichtig, dass über diese beiden alternativen Pfade der spontanen Keimbildung nur ein Teil der (vorhergesagten) existenzfähigen Festkörper zugänglich ist. Auf die Keimbildung kann durch Variation von Temperatur, Druck und Übersättigung Einfluss genommen werden. Allerdings sind dies im Hinblick auf die angestrebte Selektivität nur stumpfe Instrumente. Als ein universelles Element zur Steuerung der Kristallisation bietet sich das „Animpfen“ im weitesten Sinne an. Neben der Zugabe von Kristallkeimen der angestrebten Verbindung – was unterstellt, derartige Keime stünden bereits zur Verfügung (s. u.), kommt hierfür vor allem die heterogene Keimbildung in Betracht. Besonders aussichtsreich erscheint ein epitaktisches Aufwachsen auf eine Substratfläche, deren Gitterabmessungen und -symmetrie mit denjenigen einer Netzebene der Zielverbindung übereinstimmen. Das Substrat kann dabei als makroskopische Unterlage für die Ausgangsgemenge bei der atomar-dispersen Abscheidung oder als feinteilige Beimengung eingesetzt werden. Eigentlich erstrebenswert bleibt eine wirkungsvolle Kontrolle und Lenkung der homogenen Keimbildung. Dieses Problem zu lösen, bedeutet, die äußeren Bedingungen (p , T , Übersättigung) so einzustellen, dass für die Zielverbindung die kritische Keimgröße am schnellsten erreicht und überschritten wird. Forderte man auch hierfür ein planvolles Vorgehen, so wären entsprechende Modellierungen der Keimbildung für die ins Auge gefassten Verbindungen in Abhängigkeit von den maßgeblichen Parametern unter Einbeziehung von Grenzflächen- und Matrixeinflüssen durchzuführen. Dieser und andere Ansätze, denen ein systematischer Aufbau des Keims Atom für Atom mit chemischen oder physikalischen Methoden zugrunde liegt, sind durchaus folgerichtig, aber heute noch weit von einer Realisierung entfernt.

Bei der Beschäftigung mit den in dieser Arbeit erörterten Sachverhalten drängen sich unweigerlich Folgerungen auf, die den engeren Rahmen des Themas überschreiten. Nach unseren Vorstellungen sind alle (mit einer bestimmten Lebensdauer) existenzfähigen chemischen Verbindungen vorgeprägt und harren „nur“ ihrer Entdeckung. Wäre es dann nicht angesichts der fundamentalen Bedeutung fester Materie als Werkstoffe für das Wohlergehen der Menschheit erwägenswert, in einer systematisch angelegten und weltweit koordinierten Anstrengung eine umfassende Bestandsaufnahme existenzfähiger Stoffe in Angriff zu nehmen? Beherzigt man die Lehren des Lao-tse,^[1] so wird einen das Ausmaß eines solchen Unterfangens nicht schrecken. Es wäre in der Anlage vergleichbar mit der Aufstellung der botanischen und zoologischen Systematik in der klassischen Biologie oder, noch eher, mit dem vorbildhaften Humangenom-Projekt, in dessen Verlauf die vollständige Entschlüsselung der menschlichen Erbinformation gelang.

Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern Holger Putz, Marcus Wevers, Alexander Hannemann, Zeljko Cancarevic, Dieter Fischer und

allen voran Christian Schön für ihren engagierten Einsatz und ihre kompetenten Beiträge. Frau Jeanette Knapp, Lars Hildebrandt, Zeljko Cancarevic und Alexander Hannemann danke ich für die Unterstützung bei der Fertigstellung des Manuskripts.

Eingegangen am 18. April 2002 [A531]

- [1] „Auch die weiteste Reise beginnt mit dem ersten Schritt“, Lao-tse, 64, ca. 400 v. Chr.
- [2] H. Gleiter, *Progr. Mater. Sci.* **1989**, 33, 223–315.
- [3] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2887–2894.
- [4] R. P. Feynman, *Miniaturization*, Reinhold, New York, **1961**.
- [5] K. E. Drexler, *Nanosystems Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, **1992**.
- [6] J. A. Hedvall, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, **1952**.
- [7] Vortrag M. Jansen, „Syntheseplanung in der Festkörperchemie?“ zum 30-jährigen Bestehen des Fonds der Chemie (Düsseldorf, 1980), weitere Vorträge (1980–1986) unter demselben Titel an den Universitäten in Erlangen, Kiel, München (Garching), Duisburg, Kaiserslautern, Braunschweig, Stuttgart (MPI), Marl, Zürich (ETH).
- [8] F. J. DiSalvo, *Science* **1990**, 247, 649–655.
- [9] A. K. Cheetham, *Science* **1994**, 264, 794–795.
- [10] F. J. DiSalvo, *Solid State Commun.* **1997**, 102, 79–85.
- [11] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5178–5191.
- [12] F. J. DiSalvo, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1799–1807.
- [13] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 35–42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 43–50.
- [14] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 469–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 455–465.
- [15] M. Jansen, *Wege zu Festkörpern jenseits der thermodynamischen Stabilität, Vol. N24*, Abhandlungen der Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften, Wissenschaftsverlag, Opladen, **1996**.
- [16] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1286–1304.
- [17] J. C. Schön, M. Jansen, *Ber. Bunsen-Ges.* **1994**, 98, 1541–1544.
- [18] J. C. Schön, M. Jansen in *Paulings Legacy, Modern Modelling of the Chemical Bond* (Hrsg.: Z. B. Maksic, W. J. Orville-Thomas), Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [19] J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 307–325.
- [20] J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 361–383.
- [21] Wir beschränken uns auf die Planung von Synthesen kollektiver Festkörper. Das hochaktuelle Gebiet des Maßschneiderns von Molekülpackungen^[22,23] bleibt hier außer Betracht, da die wesentlichen Schritte der chemischen Synthese des jeweiligen Moleküls – unabhängig von der Kristallisation – in Lösung vollzogen werden.
- [22] D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3705–3713.
- [23] G. R. Desiraju, *Curr. Sci.* **2001**, 81, 1038–1042.
- [24] Im Vordergrund stehen Ausführungen zu unserer eigenen Konzeption, wobei wir uns bemüht haben, auch die jeweils wichtigsten Beiträge auf verwandten Gebieten zu erfassen, allerdings ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben.
- [25] B. Jandeleit, D. J. Schäfer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2494–2532.
- [26] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, 14, 477–485.
- [27] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [28] F. Laves in *Theory of Alloy Phases*, Amer. Soc. for Metals, Cleveland, **1956**.
- [29] F. Laves, *Phase Stability in Metals and Alloys*, McGraw-Hill, New York, **1967**.
- [30] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010–1026.
- [31] G. Donnay, R. Allmann, *Am. Mineral.* **1970**, 55, 1003–1015.
- [32] I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1973**, 29, 266–282.
- [33] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779–793.
- [34] M. O’Keefe, N. E. Brese, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, 47, 192–197.

- [35] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95–106.
- [36] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **1970**, 6, 387–439.
- [37] R. Hoppe, *Iszvestaj Jugoslav. Centr. Krist.* **1973**, 8, 21.
- [38] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, 156, 105–122.
- [39] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1097–1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1059–1080.
- [40] W. Carrillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 247–257.
- [41] A. Magneli, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 495–500.
- [42] A. D. Wadsley, S. Andersson, *Nature* **1966**, 211, 581–583.
- [43] S. Andersson, B. G. Hyde, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley Interscience, New York, **1989**.
- [44] H. Bärninghausen, *MATCH* **1980**, 9, 139–176.
- [45] L. Landau, L. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik V*, Akademie Verlag, Berlin, **1987**.
- [46] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Struct. Bonding* **1985**, 61, 77–144.
- [47] A. Vegas, A. Romero, M. Martínez-Ripoll, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, 47, 17–23.
- [48] A. Vegas, *Cryst. Rev.* **2000**, 7, 189–283.
- [49] A. Vegas, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 38–51.
- [50] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [51] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1–22.
- [52] H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*, North-Holland, Amsterdam, **1975**.
- [53] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805–837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789–817.
- [54] E. Mooser, W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 1015–1022.
- [55] A. Zunger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1980**, 22, 5839–5872.
- [56] P. Villars, *J. Less-Common Met.* **1983**, 92, 215–238.
- [57] D. G. Pettifor, *Solid State Commun.* **1984**, 51, 31–34.
- [58] P. Villars, K. Mathis, F. Hulliger, in *Cohesion and Structure, the Structure of Binary Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: F. R. De Boer, D. G. Pettifor), North-Holland, Amsterdam, **1989**, S. 1–103.
- [59] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1.
- [60] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329–341.
- [61] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 775–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694–712.
- [62] W. Hume-Rothery, R. E. Sallman, C. W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, **1969**.
- [63] Die aufgezählten Ordnungsprinzipien bilden (in unterschiedlicher Gewichtung) auch die Basis der Standardwerke zur Kristallchemie, z. B. Lit. [43, 64–68].
- [64] D. M. Adams, *Inorganic Solids*, Wiley, London, **1974**.
- [65] H. Burzlaff, H. Zimmermann, *Kristallographie*, Thieme, Stuttgart, **1976**.
- [66] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [67] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, **1990**.
- [68] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [69] P. Niggli, *Grundlagen der Stereochemie*, Birkhäuser, Basel, **1945**.
- [70] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 106–121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 110–125.
- [71] B. G. Hyde, M. O'Keeffe, *Nature* **1984**, 309, 411–414.
- [72] U. Müller, *Z. Kristallogr.* **1988**, 182, 189–190.
- [73] I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, 48, 553–572.
- [74] S. Hansen, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 247–254.
- [75] I. D. Brown, in *Computer Modelling in Inorganic Crystallography* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Academic Press, San Diego, **1997**, 23–55.
- [76] I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, 53, 381–393.
- [77] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, 48, 172–178.
- [78] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 529–532.
- [79] R. Hoppe, persönliche Mitteilung.
- [80] G. Ceder, *Science* **1998**, 280, 1099–1100.
- [81] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1574–1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1547–1558.
- [82] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 203–220.
- [83] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 501.
- [84] R. Scholder, W. Klemm, *Angew. Chem.* **1954**, 66, 461–474.
- [85] W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 582–583.
- [86] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 152–162.
- [87] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 64–88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 63–87.
- [88] R. Hoppe in *Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, **1985**, 275–307.
- [89] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1120–1135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1081–1097.
- [90] N. Bartlett, *Proceedings of the The Robert A. Welch Foundation Conference on Chemical Research*, Houston, **1988**, 259–277.
- [91] G. Demazeau, D. Jung, Y., A. Largeteau, C. Cros, J. H. Choy, *J. Alloys Compd.* **1997**, 262, 191–193.
- [92] J. C. Phillips, J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, 22, 705–708.
- [93] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York, **1973**.
- [94] J. Ravez, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC: Chim.* **2000**, 3, 267–283.
- [95] L. Li, *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 29, 153–181.
- [96] S. Kazakov, C. Chaillout, P. Bordet, J. Capponi, M. Nunez-Regueiro, A. Rysak, J. Tholence, P. Radaelli, S. Putlin, E. Antipov, *Nature* **1997**, 390, 148–150.
- [97] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, *Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides*, Springer, Berlin, **1991**.
- [98] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys.* **1999**, 48, 167–293.
- [99] Y. Tokura, Y. Tanioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 200, 1–23.
- [100] J. Gopalakrishnan, N. S. P. Bhuvanesh, K. Rangan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 285–294.
- [101] P. Hagenmüller, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1983**, 92, 1–26.
- [102] P. Hagenmüller, *J. Less-Common Met.* **1985**, 110, 225–233.
- [103] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B* **1930**, 11, 163.
- [104] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen: Chemie des festen Zustandes*, VCH, Weinheim, **1971**.
- [105] H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, VCH, Weinheim, **1981**.
- [106] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 333–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 313–335.
- [107] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 558–571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 528–542.
- [108] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, **2000**.
- [109] G. Tammann, *Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung*, Voss, Leipzig, **1919**.
- [110] R. Fricke, *Naturwissenschaften* **1943**, 31, 469.
- [111] J. D. Corbett, in *Solid State Chemistry Techniques* (Hrsg.: P. Day, A. K. Cheetham), Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [112] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, A. K. Ganguli, A. Ramanan, Ganapathi, *J. Mater. Res.* **1986**, 1, 280–294.
- [113] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1991**.
- [114] Y. Arai, *Chemistry of Powder Production*, Chapman & Hall, London, **1996**.
- [115] Y. D. Tretjakow, N. N. Oleinikov, O. A. Shlyakhtin, *Cryochemical Technology of Advanced Materials*, Chapman & Hall, London, **1997**.
- [116] V. V. Boldyrev, *Mechanochemistry and Mechanical Activation of Solids*, World Scientific Publisher, Singapore, **2002**.
- [117] H. Dislich, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 428–435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 363–370.
- [118] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 289.
- [119] C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, *Better Ceramics through Chemistry Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 32, North Holland, New York, **1984**.
- [120] D. Seyferth, *Mater. Chem.: Adv. Chem. Ser.* **1995**, 245, 131–160.
- [121] M. Jansen, B. Jäschke, T. Jäschke, *Struct. Bonding* **2002**, 101, 138–191.
- [122] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, VCH, Weinheim, **1964**.
- [123] H. Schäfer in *Preparative Methods in Solid State Chemistry* (Hrsg.: P. Hagenmüller), Academic Press, New York, **1972**.
- [124] H. Oppermann, *Wissenschaftliche Beitr. der Ernst-Moritz-Arndt Univ. Greifswald*, **1990**, 32.

- [125] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 706–731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 692–716.
- [126] A. Völker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1846**, *59*, 35.
- [127] R. Schneider, *Ann. Phys. Chem.* **1874**, *151*, 437.
- [128] W. Bronger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 12–23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 52–62.
- [129] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353–363.
- [130] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151–265.
- [131] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026–1040.
- [132] V. Kohlschütter, *Naturwissenschaften* **1923**, *11*, 865–873.
- [133] W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 223–266.
- [134] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1974**, *277*, 251–287.
- [135] H. R. Oswald, A. Reller, *J. Therm. Anal.* **1988**, *33*, 67–74.
- [136] J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1265–1275.
- [137] J. Rouxel, M. Tournoux, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 141–149.
- [138] C. N. R. Rao, *Mater. Sci. Eng. B* **1993**, *18*, 1–21.
- [139] I. P. Parkin, *Chem. Ind.* **1997**, 725–728.
- [140] J. Etourneau, *Bull. Mater. Sci.* **1999**, *22*, 165–174.
- [141] A. Neuhaus, *Chimia* **1963**, *18*, 93–103.
- [142] J. B. Goodenough, J. A. Kafalas, J. M. Longo, in *Preparative Methods in Solid State Chemistry* (Hrsg.: P. Hagenmüller), Academic Press, New York, **1972**.
- [143] G. Demazeau, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIb* **1997**, *325*, 157–164.
- [144] J. V. Badding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 631–658.
- [145] H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1–12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 22–33.
- [146] N. Saunders, A. P. Miodownik, *CALPHAD-Calculation of Phase Diagrams a Comprehensive Guide, Vol. I*, Elsevier, Oxford, **1998**.
- [147] J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams, Vol. 70*, Springer, Berlin, **1987**.
- [148] D. de Fontaine in *Solid State Physics, Vol. 47* (Hrsg.: H. Ehrenreich, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1994**, 33–176.
- [149] D. de Fontaine, *MRS Bulletin* **1996**, 16–25, zit. Lit.
- [150] N. Allan, G. D. Barrera, M. Lavrentiev, I. Todorov, J. A. Purton, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 54–62.
- [151] P. Chaikin, T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [152] Auch von metastabilen Verbindungen lassen sich häufig über gewisse Temperaturbereiche „Gleichgewichtsdampfdrücke“ messen, sie sind stets höher als die der jeweiligen thermodynamisch stabilen Phase.
- [153] Die Koexistenzlinien können auch bei metastabilen Modifikationen reversibel überschritten werden. Ein derart gelagertes Beispiel ist die reversible α -Cristobalit \leftrightarrow β -Cristobalit Phasenumwandlung, beide Modifikationen sind unter den p, T -Bedingungen der Phasenumwandlung metastabil gegenüber der Umwandlung in α -Quarz.
- [154] A. Sanfeld in *Physical Chemistry, an Advanced Treatise* (Hrsg.: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost), Academic Press, New York, **1971**, 217–245.
- [155] Bei einem aus N Atomen bestehenden System wird der Konfigurationsraum von den zugehörigen $3N$ Ortskoordinaten aufgespannt.
- [156] H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, Aula-Verlag, Wiesbaden, **1987**.
- [157] R. Palmer, *Adv. Phys.* **1982**, *31*, 669–735.
- [158] Zu den unmittelbar beobachtbaren „Alterungsprozessen“ metastabiler fester Stoffe gehören Korrosion, Verwitterung oder der langsam voranschreitende Zerfall von metastabilem Ag_2O_3 oder KO_3 .
- [159] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, D. Strauch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, *53*, 13400–13413.
- [160] S. Stel'makh, B. Palosz, S. Gierlotka, *Mater. Sci. Forum* **1996**, *228–231*, 663–668.
- [161] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 5–12.
- [162] U. Bismayer, E. Salje, M. Jansen, S. Dreher, *J. Phys.: Condens. Matter* **1986**, *19*, 4537–4545.
- [163] R. Steudel in *Sulfur—Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology* (Hrsg.: A. Müller, B. Krebs), Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [164] N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Non-Stoichiometry*, Butterworth, London, **1970**.
- [165] W. E. Dasent, *Non-Existent Compounds—Compounds of Low Stability*, Dekker, New York, **1965**.
- [166] R. Hoffmann, *The Same and not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**; *Sein und Schein – Reflexionen über Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [167] R. Schöllhorn, *Angew. Chemie* **1996**, *108*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2338–2338.
- [168] R. Pisani, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *463*, 125–137.
- [169] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841–842.
- [170] C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, C. M. Freeman, P. A. Wright, R. G. Bell, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1993**, *442*, 85–96.
- [171] J. R. Hill, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1238–1244.
- [172] M. Kaupp, M. Dolg, H. Stoll, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2122–2131.
- [173] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286.
- [174] M. Parrinello, *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 107–120.
- [175] R. Ahlrichs, S. D. Elliot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1998**, *1*, 13–21.
- [176] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, **1976**.
- [177] J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Sci.* **1995**, *4*, 43–58.
- [178] J. C. Schön, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, *105*, 10072–10083.
- [179] M. Wevers, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 223–246.
- [180] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1624–1630.
- [181] J. C. Schön, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1999**, *55*.
- [182] M. Wevers, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 6487–6499.
- [183] J. C. Schön, M. Wevers, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 69–77.
- [184] M. Wevers, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Phys. A: Math. Gen.* **2001**, *34*, 4041–4052.
- [185] Im thermodynamischen Sinne. Eine kinetische Entropiestabilisierung^[182, 184] durch entropische Barrieren im Konfigurationsraum ist gleichwohl möglich.
- [186] S. Kirkpatrick, D. C. Gelatt, Jr., M. P. Vecchi, *Science* **1983**, *220*, 671–680.
- [187] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, *99*, 1148–1153.
- [188] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [189] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1983**, *23*, 66–69.
- [190] A. M. Stoneham, J. H. Harding, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 53–80.
- [191] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Sci.* **1998**, *11*, 309–322.
- [192] H. Haas, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1999**; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1910–1911.
- [193] H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1174–1178.
- [194] J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 234–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 233–235.
- [195] B. Wassermann, W. Hönle, T. P. Martin, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 561–564.
- [196] A. Hannemann, R. Hundt, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 922–928.
- [197] R. Hundt, A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 413–416.
- [198] R. S. Berry, H. L. Davis, T. L. Beck, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 13–17.
- [199] D. Heidrich, W. Kliesh, W. Quapp, *Properties of Chemically Interesting Potential Energy Landscapes*, Springer, Heidelberg, **1991**.
- [200] J. C. Schön, H. Putz, M. Jansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*, 143–156.
- [201] A. Heuer in *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids* (Hrsg.: P. Esquinazi), Springer, Heidelberg, **1998**, 459–591.
- [202] D. J. Wales, J. P. K. Doye, M. A. Miller, P. N. Mortenson, T. R. Walsh, *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1–111.
- [203] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3777–3788.
- [204] K. H. Hoffmann, P. Sibani, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 4261–4270.
- [205] J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 533–540.

- [206] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, M. Harrison, N. M. Orlando, R. Zicovich-Wilson, *Crystal95*, Universität Turin, Turin, **1995**.
- [207] J. E. Jones, A. E. Ingram, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1925**, 107, 636–653.
- [208] M. P. Tosi in *Solid State Physics*, Vol. 16 (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1964**, 1–120.
- [209] J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201–201.
- [210] J. Pannetier, J. Bassas-Alsinas, J. Rodriguez-Carvajal, V. Caignart, *Nature* **1990**, 346, 343–345.
- [211] C. R. A. Catlow, R. G. Bell, J. D. Gale, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 781–792.
- [212] J. D. Gale, *Faraday Discuss.* **1997**, 106, 219–232.
- [213] J. D. Gale, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5423–5431.
- [214] T. S. Bush, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, P. D. Battle, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 831–837.
- [215] E. S. Ferrari, K. J. Roberts, G. B. Thomson, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, 57, 264–271.
- [216] C. M. Freeman, A. M. Gorman, J. M. Newsam in *Computer Modelling in Inorganic Crystallography* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Academic Press, San Diego, **1997**, 117–151.
- [217] C. Mellot-Draznieks, J. M. Newsam, A. M. Gorman, C. M. Freeman, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2358–2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2270–2275.
- [218] M. Martin, H. Schmalzried, *Ber. Bunsen-Ges.* **1985**, 89, 124–130.
- [219] H. Teuber, M. Martin, *Solid State Ionics* **1997**, 95, 17–22.
- [220] K. Samwer, *Proceedings of the International Symposium on the Properties and Application of Metal Hydrides V*, Maubousson, France, **1986**.
- [221] U. Hofmann, R. Reingrab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369, 208–.
- [222] A. Weiss, R. Ruthardt, H. Orth, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 446–449.
- [223] J. Livage, R. Brec, Y. Catherine, L. Cot, M. Figlarz, J. Portier, J. Rouxel, M. Tournoux, *Ann. Chim.* **1989**, 14, 353–360.
- [224] R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3107–3113.
- [225] R. Dronskowski, R. Hoffmann, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 514–521.
- [226] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 450, 21–26.
- [227] R. Gruehn, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 82–95.
- [228] B. Commerscheidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 465–471.
- [229] P. Schmidt, H. Oppermann, *Proceedings of the IUPAC conference on High Temperature Materials Chemistry*, K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser, Jülich, FZ Jülich, **2000**.
- [230] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 329–343.
- [231] D. Fischer, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3488–3489.
- [232] D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1831–1833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1755–1756.
- [233] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 104–116.
- [234] H. Galiba, L. J. Csanyi, Z. G. Z. Szabo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 287, 152–168.
- [235] J. Selbin, M. Usategui, *J. Nucl. Chem.* **1961**, 20, 91–99.
- [236] M. Jansen, P. Fischer, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 123–131.
- [237] H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Akad. Verlagsges., Leipzig, **1965**.
- [238] Z. Cancarevic, J. C. Schön, M. Jansen, *unveröffentlicht*.
- [239] H. Mayer, in *Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*, Vol. II (Hrsg.: M. Auwärter), Wiss. Verlagsges., Stuttgart, **1971**, 221–243.
- [240] M. A. Hermann, H. Sitter in *Molecular Beam Epitaxy*, Vol. 7, Springer, Berlin, **1996**.
- [241] F. Fischer, *Z. Phys.* **1954**, 154, 328–345.
- [242] H. J. Queisser, *Z. Phys.* **1958**, 152, 507–520.
- [243] E. H. C. Parker, *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum, New York, **1985**.
- [244] K. Ploog, *J. Crystal Growth* **1986**, 79, 887–899.
- [245] G. B. Hertel, T. P. Orlando, *Physica B + C* **1985**, 135, 168–171.
- [246] R. J. Webb, A. M. Goldmann, *J. Vac. Sci. Technol.* **1985**, A3, 1907–1912.
- [247] T. Novet, J. M. McConnell, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **1992**, 4.
- [248] L. Fister, X. M. Li, J. M. McConnell, T. Novet, D. C. Johnson, *J. Vac. Sci. Technol.* **1993**, A11, 3014–3019.
- [249] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science* **1995**, 270, 1181–1184.
- [250] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2805–2809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2666–2669.
- [251] T. A. Hughes, S. D. Kevan, D. E. Cox, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8910–8915.
- [252] J. R. Williams, M. Johnson, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1645–1649.
- [253] L. Fister, T. Novet, C. A. Grant, D. C. Johnson, *Adv. Synth. React. Solids* **1994**, 2, 155–234.
- [254] T. Novet, D. C. Johnson, L. Fister, *Adv. Chem. Ser.* **1995**, 245, 425–469.
- [255] P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 153–158.
- [256] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3439–3443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 3337–3340.
- [257] X. D. Sun, C. Gao, J. Wang, X. D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3353–3355.
- [258] X. D. Xiang, X. Sun, K. A. Lou, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738–1740.
- [259] S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 322–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 312–329.
- [260] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquanta, S. Guan, D. M. McFarland, E. W. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 507–512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 483–488.
- [261] R. F. Service, *Science* **1997**, 277, 474–475.
- [262] G. Petzow, H. L. Lukas, *Z. Metallkd.* **1970**, 12, 877–885.
- [263] R. Ahlrichs, S. Elliott, U. Huniar, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1998**, 102, 795–804.
- [264] D. Nguyen-Manh, D. Pettifor, V. Vitek, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4136–4139.
- [265] J. Sauer, M. Sierka, *J. Comput. Chem.* **2000**, 21, 1470–1493.
- [266] M. Krack, M. Parrinello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2105–2112.
- [267] V. Pareto, *Course d'economie politique*, **1896**.
- [268] Entsprechende Überlegungen zur Molekülchemie finden sich bei R. Hoffmann.^[269]
- [269] R. Hoffmann, *HYLE* **1997**, 3, 3–28.
- [270] F. Schüth, P. Bussian, P. Agren, S. Schunk, M. Linden, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 801–808.
- [271] F. Schüth, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 5, 389–395.
- [272] F. Schüth, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4336–4338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4204–4207.
- [273] W. A. Tiller, *The Science of Crystallization*, Cambridge University Press, Cambridge, **1991**.
- [274] C. R. A. Catlow, D. S. Coombes, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3249–3265.
- [275] S. A. Ojo, L. Whitmore, B. Slater, C. R. A. Catlow, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 821–826.