

**Beitrag zum Magnesiatreiben in Beton:
Quantenchemische Untersuchungen zur Struktur
und Reaktion von Wasserfilmen an Periklas**

Von der Fakultät für Architektur und Landschaft
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr. Ing.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Bettina Heidberg

geboren am 27.06.1968

in Frankfurt am Main

2006

Referent: Prof. Dr. K. Littmann

Korreferent: Prof. Dr. K. Jug

Promotion: 19.07.2006

Herrn Prof. Dr. K. Jug, Naturwissenschaftliche Fakultät, Theoretische Chemie, und Herrn Prof. Dr. K. Littmann, Fakultät für Architektur und Landschaft, Werkstoffchemie und Beschichtungstechnik, danke ich für die Betreuung der Arbeit und das rege Interesse am Thema des Magnesiatreibens, für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Herrn Prof. Dr. K. Jug danke ich für Unterstützung.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. T. Bredow für seine hilfreichen Ratschläge, seine vielseitigen Anregungen und lehrreichen Diskussionen, die angenehme Atmosphäre im Arbeitsraum sowie die sorgfältige Korrektur des Manuskripts.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Theoretische Chemie, die mich durch fachliche Diskussionen und eine angenehme Arbeitsatmosphäre unterstützt haben, besonders bei Herrn Dr. Florian Janetzko, der mir während der Einarbeitungsphase sehr hilfreich war.

Meinen Kindern Lennard, Alina und Kamiel, meinem Lebenspartner Hassan Hamza, sowie meinen Eltern danke ich für ihr großes Verständnis und den privaten Freiraum und Rückhalt während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

Dem Land Niedersachsen danke ich für ein Stipendium im Rahmen der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

Abstract

The structures and reactions in magnesia expansion, the hydration of periclase MgO to brucite Mg(OH)₂, as well as the components of the tensor of compressibility β of brucite were simulated for the first time with quantum chemical methods. The thermodynamic maximum hydration pressure was calculated by taking into account β . The semiempirical SCF MO method MSINDO including the Born-Oppenheimer molecular dynamics technique and the cyclic cluster model were used. Due to the efficiency of the method it was possible to systematically calculate the properties of model systems with more than 500 atoms. The method was modified by implementing the dispersion interaction allowing the calculation of the properties of the layered brucite structure. The compressibility of brucite is determined by the dispersion interaction. Magnesia expansion was simulated as a topotactic reaction in the water multi-layer adsorbate on the periclase surface. Partially and fully dissociated water adsorption, as well as the structures for the $c(4 \times 2)$ and (1×1) adsorbates were observed. Dangling OH groups and their orientations, indicating H₂O dissociation in the experiment, were identified by their OH bond lengths. If vacancies in the $c(4 \times 2)$ multi-layer adsorbate exist, a spontaneous transfer of magnesium from the stable MgO surface at 0 K, as well as at 300 K, into the other multi-layer adsorbates occurs within pico seconds. The following series of reactions was obtained: 1. Dissociative H₂O adsorption on the MgO(001) surface, 2. molecular H₂O adsorption on top, 3. Mg transfer to the multi-layer adsorbate, 4. nucleation in the multi-layer adsorbate, 5. growth of brucite on periclase(001) according to the epitaxial relationship brucite(0001) || periclase(111). The hydration pressure introduced into the stress-strain-function results in rupture of concrete.

The experimentally observed extremely long reaction times are due to the special mechanism of the magnesia expansion with brucite nucleation in the multi-layer adsorbate - besides the H₂O diffusion times in concrete. This multi-layer adsorbate exists only at humidity levels near saturation, which is usually not realized for a longer time.

Keywords: magnesia expansion, brucite, hydration pressure

Kurzzusammenfassung

Die Strukturen und Reaktionen beim Magnesiatreiben, der Hydratation von Periklas MgO zu Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sowie die Komponenten des Kompressibilitätstensors β von Brucit wurden mittels quantenchemischer Methoden erstmals simuliert und der thermodynamische maximale Hydratationsdruck unter Berücksichtigung von β berechnet. Eingesetzt wurde die semiempirische SCF-MO Methode MSINDO einschließlich der Born-Oppenheimer Molekulardynamik und des zyklischen Clustermodells. Dank der Effizienz des Programms ließen sich die Eigenschaften von Modellsystemen mit über 500 Atomen systematisch berechnen. Die Methode wurde durch den Einbau der Dispersionswechselwirkung erweitert, wodurch sich Eigenschaften des Schichtkristalls Brucit berechnen ließen. Die Brucit-Kompressibilität wird durch die Dispersionswechselwirkung bestimmt.

Das Magnesiatreiben wurde als topotaktische Reaktion im Wasser-Mehrschichtadsorbat an der Periklasoberfläche simuliert. Partiiell und vollständig dissoziative Wasser-Adsorption sowie Strukturen für die $c(4 \times 2)$ - und (1×1) -Adsorbate wurden gefunden. Unverbrückte OH-Gruppen und ihre Orientierungen, die im Experiment die H_2O -Dissoziation anzeigen, wurden anhand der OH-Bindungsabstände erkannt. Bei Vorhandensein von Leerstellen im $c(4 \times 2)$ -Mehrschichtadsorbat findet ein spontaner Übertritt von Magnesium aus der stabilen MgO-Oberfläche bei 0 K sowie bei 300 K in den anderen Mehrschichtadsorbaten innerhalb von Picosekunden statt.

Als Reaktionsfolge ergab sich: 1. Dissoziative H_2O -Adsorption an der MgO(001)-Oberfläche, 2. Molekulare H_2O -Adsorption auf der ersten Wasser-Schicht, 3. Übertritt von Mg in das Mehrschichtadsorbat, 4. Keimbildung im Mehrschichtadsorbat, 5. Aufwachsen von Brucit auf Periklas(001) nach der Epitaxiebeziehung Brucit(0001) || Periklas(111). Der Hydratationsdruck, eingesetzt in die Spannungs-Verzerrungs-Funktion, ergibt Beton-Bruchdehnung.

Die experimentell beobachteten überlangen Reaktionsdauern sind im besonderen Mechanismus des Magnesiatreibens mit der Brucitkeimbildung im Mehrschichtwasseradsorbat - neben den H_2O -Diffusionszeiten im Beton - zu suchen. Dieses Mehrschichtadsorbat existiert nur bei hoher Luftfeuchtigkeit nahe Sättigung, die im allgemeinen nicht über längere Zeit anhält.

Schlagwörter: Magnesiatreiben, Brucit, Hydratationsdruck

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bauchemische Grundlagen	5
2.1	Beton	5
2.2	Zement als Bindemittel im Beton	6
2.3	Zementhydratation	8
2.4	Treibende Betonkorrosion	12
2.4.1	Sulfattreiben	13
2.4.2	Alkalitreiben	14
2.4.3	Kalktreiben	15
2.4.4	Magnesiatreiben	15
2.5	Kontrolliertes Magnesiatreiben im Massenbeton von Staudämmen . . .	17
3	Stand der bauchemischen Forschung	20
3.1	Zementhydratation. Mesoskopische Modellierung der Zementhydratation	20
3.1.1	Kontinuumsmodelle	20
3.1.2	Digitale Modelle	23
3.2	Magnesiatreiben. Experimentelles und Praxis	25
4	Quantenchemische Grundlagen	31
4.1	Die Schrödinger-Gleichung	31
4.2	Das Hartree-Fock-Verfahren	32
4.3	Berechnungsmethoden	37
4.3.1	Dichtefunktional-Methoden	37
4.3.2	Semiempirische Verfahren	39
4.4	Die semiempirische Methode MSINDO	40
4.5	Born-Oppenheimer Molekulardynamik in MSINDO	43
5	Festkörper und Oberflächen	45
5.1	Zyklisches Clustermodell in MSINDO	46
5.2	Periodische Modelle	49
5.3	Stand der Forschung	50

5.3.1	Periklas MgO	50
5.3.2	Brucit Mg(OH) ₂	51
5.4	Festkörper- und Oberflächensimulationen	53
5.4.1	Periklas MgO	54
5.4.2	Brucit Mg(OH) ₂	63
5.5	Einbau von Dispersionswechselwirkungen in MSINDO	66
6	Adsorption von H₂O auf der MgO(001)-Oberfläche	75
6.1	Stand der Forschung	76
6.1.1	Experimentelles	76
6.1.2	Theorie	78
6.2	<i>c</i> (4×2)-Adsorbat	80
6.2.1	Molekulare Adsorption	81
6.2.2	Partiell dissoziative Adsorption	85
6.3	<i>p</i> (3×2)-Adsorbat	95
6.3.1	Molekulare Adsorption	95
6.3.2	Partiell dissoziative Adsorption	97
6.4	Hydroxylierung der Oberfläche. (1×1)-Translationssymmetrie	102
6.5	Born-Oppenheimer Molekulardynamik. Simulationen	104
6.5.1	Monoschicht Wasser auf der MgO(001)-Oberfläche	105
6.5.2	Zweischichten-Adsorbat auf der MgO(001)-Oberfläche mit <i>c</i> (4×2)- Symmetrie	108
6.5.3	H ₂ O in der Gasphase auf der hydroxylierten MgO(001)-Oberfläche	111
6.6	Diskussion der Ergebnisse	113
7	Keimbildung	122
7.1	Periklashydratation. Stand der Forschung	122
7.1.1	Experimentelles	122
7.1.2	Theorie	125
7.2	Modell der treibenden topotaktischen Periklashydratation	125
7.3	Simulation	128
7.3.1	Keimbildung auf der MgO(001)-Oberfläche	128
7.3.2	Partielle Periklashydratation. Magnesiatreiben	134

7.4	Diskussion der Ergebnisse	136
8	Kompressionsmodul. Hydratationsdruck beim Magnesiumtreiben	141
8.1	Kompressionsmodul	141
8.2	Hydratationsdruck	152
9	Zusammenfassung und Ausblick	156
	Literaturverzeichnis	160

Tabellenverzeichnis

2.1	Durchschnittliche Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzung von Portlandzementklinkern	6
2.2	Hauptklinkermineralien und ihre Anteile im Klinker	7
2.3	In Klinkerphasen gebundener Magnesiumoxid-Anteil	7
2.4	Enthalpie der Hydratation der reinen Klinkermineralien	12
2.5	Treiberscheinungen und deren Ursache, Treibprodukt und Beeinflussungsmöglichkeit	13
3.6	Zement-Serien für die Autoklavprüfung	27
3.7	Periklasgehalt im Klinker bei unterschiedlichem MgO-Gehalt und Dehnungswerte nach Autoklavbehandlung	27
3.8	Periklas-Grenzwerte für die Rissbildung im Zement. Maximale Korngröße der Periklaskristalle bei angegebenem Periklasgehalt	29
4.9	MSINDO Pseudominimaler Basissatz	41
5.10	Wechselwirkungsbereiche eines eindimensional zyklischen Clusters	48
5.11	Atomare Positionen in $\text{Mg}(\text{OH})_2$	51
5.12	Atomisierungsenergie, Zwischenschichtenergie und Hydratationsenergie von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, theoretisch (HF, B3LYP, LV) und experimentell	52
5.13	Strukturdaten von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, theoretisch (HF, B3LYP, LV) und experimentell	53
5.14	Atomisierungsenergie von MgO (MSINDO FCM, CCM, CCMM)	56
5.15	Gitterkonstante von MgO (MSINDO FCM, CCM, CCMM)	59
5.16	Oberflächenenergie von MgO (MSINDO-CCMM)	61
5.17	Oberflächenrelaxation von MgO (MSINDO-CCMM)	62
5.18	Atomisierungsenergie, Zwischenschichtenergie und Hydratationsenergie von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MSINDO-CCMM)	65
5.19	Strukturdaten von Brucit (MSINDO-CCMM)	66
5.20	MSINDO-CCMM+Disp Parameter	71
5.21	Atomisierungsenergie, Zwischenschichtenergie und Hydratationsenergie von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MSINDO-CCMM+Disp)	73
5.22	Strukturdaten von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MSINDO-CCMM+Disp)	73

6.23	Undissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat. Abstand der Monoschicht zur MgO-Oberfläche (MSINDO-CCMM)	82
6.24	Undissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat. Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen (MSINDO-CCMM)	83
6.25	Partiell dissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat. Abstand der Monoschicht zur MgO-Oberfläche (MSINDO-CCMM)	86
6.26	Partiell dissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat. Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen (MSINDO-CCMM)	87
6.27	Adsorptionsenergie E_{ads} [kJ/mol] des partiell dissoziierten $c(4 \times 2)$ -Zweischichten-Adsorbats.	89
6.28	Partiell dissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Zweischichten-Adsorbat. Abstand der Monoschicht zur MgO-Oberfläche (MSINDO-CCMM)	90
6.29	Partiell dissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Zweischichten-Adsorbat. Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen (MSINDO-CCMM)	91
6.30	Undissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. Abstand der Monoschicht zur MgO-Oberfläche (MSINDO-CCMM)	96
6.31	Undissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen (MSINDO-CCMM)	97
6.32	Partiell dissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen (MSINDO-CCMM)	100
6.33	Partiell dissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. Abstand der Monoschicht zur MgO-Oberfläche (MSINDO-CCMM)	101
6.34	Partiell dissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. OH-Bindungslängen der Wassermoleküle	101
6.35	Hydroxylierte MgO-Oberfläche mit (1×1) -Symmetrie. Bindungslängen der Adsorbatstruktur (MSINDO-CCMM)	103
6.36	Hydroxylierte MgO-Oberfläche. Bindungslängen (Molekulardynamik MSINDO-CCMM)	113
6.37	Vergleich experimenteller und theoretischer Energien des $p(3 \times 2)$ -Adsorbats von Wasser	115
6.38	Vergleich experimenteller und theoretischer Strukturdaten des $p(3 \times 2)$ -Adsorbats von Wasser	116

6.39 Vergleich der berechnete Eigenschaften der hydroxylierten MgO(001)- Oberfläche	118
6.40 Instabilität der MgO(001)-Oberfläche bei Adsorption von Wasser. . . .	121
7.41 Energieübersicht der Keimbildung	130
7.42 Energien partielle Periklashydratation	134

1 Einleitung

Heute ist Zement der weltweit am meisten benutzte Werkstoff. Im Jahre 2003 wurden $1,95 \cdot 10^9$ Tonnen Zement produziert. Die Volksrepublik China, Spitzenreiter bei der Weltproduktion, erzeugte 813 Millionen Tonnen. Deutschland steht mit einer Jahresproduktion von 33 Millionen Tonnen an zwölfter Stelle [1]. Hält man sich diese Größenordnung vor Augen, so erstaunt es, dass die wohl einfachste Reaktion einer Zementkomponente mit Wasser, die Magnesiumoxidhydratation, auf atomarer Ebene nicht genau bekannt ist. Ein entsprechender Reaktionsverlauf wurde bisher nicht simuliert.

Obwohl oft als selbstverständlicher Gebrauchsstoff aufgefasst, ist Zement ein komplexes, heterogenes Material. Mit Wasser gemischt, verwandeln mannigfaltige Hydratationsreaktionen die anfängliche Suspension unter Wärmeentwicklung in eine starre, belastbare Matrix, welche das Bindemittel des Betons darstellt. Eine genaue Kenntnis der Hydratationsmechanismen und der Beziehungen zwischen den Strukturen der Hydratationsprodukte und deren funktionellen Eigenschaften, insbesondere der Druckfestigkeit, ist anzustreben. Der Fähigkeit, Zementeigenschaften und das Leistungsvermögen von Mörteln und Beton aus Kenntnis der Strukturen und Mechanismen vorauszusagen, kommt in Zukunft eine Schlüsselrolle zu.

Auch die Erhaltung der Tragfähigkeit und Funktionstüchtigkeit von Betonbauwerken gewinnt im Hinblick auf die hohen Kosten von Instandhaltungsmaßnahmen entscheidende Bedeutung. Während der Nutzungsdauer können vielfältige Schädigungsprozesse auftreten, die durch Witterungseinflüsse oder chemischen Angriff zu Karbonatisierung, Korrosion und Rissbildung führen. Es kommt zu chemischen Umwandlungen mit meist schädlichen Auswirkungen bis hin zur Zerstörung. Überwachung von Bauwerken, die Diagnose und Behandlung von Schäden sowie die Untersuchung der Korrosion der verschiedenen Baustoffarten werden in der Baupraxis immer wichtiger. Ein tieferes Verständnis der baustoffbildenden Prozesse und Mechanismen im atomaren Bereich eröffnet Möglichkeiten, die Grundlagen für gezielte Weiterentwicklungen und Schutzmaßnahmen zu schaffen.

Unter den Schädigungsprozessen spielen Treibvorgänge im Inneren fester Bauteile, die durch Bildung voluminöser Reaktionsprodukte verursacht werden, eine erhebliche Rol-

le. Im Beton wirken Treibvorgänge im Allgemeinen stärker zerstörend als Lösungsprozesse durch reaktive Flüssigkeiten, wie Säuren, Salzlösungen oder Öle. Treibvorgänge können durch Magnesiumoxid, Magnesiumsalze, Calciumoxid und andere Komponenten hervorgerufen werden. Magnesiatreiben resultiert aus der Reaktion von Magnesiumoxid MgO mit Wasser zu Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Bei der Umwandlung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vergrößert sich das Volumen um mehr als das 2,2-fache. Diese Reaktion verläuft sehr langsam. Der Treibvorgang wird erst nach Monaten oder Jahren erkennbar. Risse und Abplatzungen im Zementstein sind die Folge.

Die Zahl der experimentellen Untersuchungen über Hydratationsprozesse im Zement ist in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich angestiegen [2]. Neuere Forschungsinstrumente, wie das Umwelt-Rasterelektronenmikroskop (Environmental Scanning Electron Microscope) und das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope) eröffnen Einblicke in Prozesse unter realen Prozessbedingungen bis in den Nanometer- und sogar atomaren Bereich. In diesem Bereich gelten die Gesetze der Quantentheorie. Im Zusammenwirken von Experiment und Theorie können neue Einsichten gewonnen und Vorhersagen über Eigenschaften der Reaktanten und Prozesse getroffen werden. Hierzu zählen Hydratationsgrad, Reaktionsmechanismen, Adsorptionsenergien und Oberflächenstrukturen. Mathematische Modelle werden derzeit weltweit insbesondere im 'Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory' und an anderen Plätzen entwickelt, die auf mesoskopischer Ebene Experimente ergänzen und experimentell schwer zugängliche Größen zu berechnen ermöglichen. Aussagen über Reaktionsmechanismen auf atomarer Ebene werden hiermit jedoch nicht erreicht.

Mit Hilfe quantenchemischer Methoden wird in der vorliegenden Arbeit der Mechanismus des Magnesiatreibens erstmals untersucht. Das Ziel der Untersuchung ist die Aufklärung der Reaktion als Hydratation des Magnesiumoxids, die Berechnung elastischer Eigenschaften aus atomaren Wechselwirkungspotentialen und des thermodynamischen maximalen Hydratationsdrucks. Da Ansteifen, Erstarren und Erhärten des Zements auf der Hydratation oxidischer Feststoffe beruhen, können die Ergebnisse dieser Arbeit geeignet sein, allgemeine Kenntnis über Hydratationsreaktionen des Zements zu gewinnen und zum Verständnis der Beziehung zwischen Mikrostruktur und funktionellen Eigenschaften, wie Hydratationsgrad, Druckfestigkeit, Hydratationswärme und chemi-

schem Schwinden, beizutragen. Die Strukturen und Energien für die Abfolge der MgO-Grenzschichtenreaktionen Wasser-Physisorption, adsorbatinduzierte H₂O-Dissoziation, Eindringen der Wasserstoffe und Herauswachsen der entstehenden Brucitschichten wurden berechnet. Die berechneten Enthalpien, Geometrien und Volumina können sich als direkt relevant für die bauchemische Praxis auswirken.

Die Arbeit gliedert sich in 9 Kapitel. Nach der Einleitung und Problemstellung in Kapitel 1 ist Kapitel 2 den bauchemischen Grundlagen gewidmet. Den Anfang bildet eine zusammenfassende Darstellung über Beton. Es folgen die Ausführungen über Zement als Bindemittel des Betons und über die Hydratation des Zements, die das Ansteifen, Erstarren und Verfestigen bewirkt. Die MgO-Hydratation unter Volumenzunahme kann einerseits durch Rissbildung im Zementstein eine Schädigung herbeiführen, andererseits kann ein kontrolliertes Magnesiatreiben genutzt werden, um im Massenbeton thermische Volumenverringerng mit dessen schädigenden Folgen zu kompensieren. Im Kapitel 3 wird der Stand der bauchemischen Forschung in einem theoretischen und einem experimentellen Teil dargestellt. Die in den letzten Jahren erarbeiteten mesoskopischen Modelle für die Zementhydratation werden eingehend behandelt. Hingegen waren Ansätze für eine Modellierung des Magnesiatreibens bisher nicht bekannt. Gegenstand des Kapitels 4 sind die quantenchemischen Grundlagen, die Einführung in Berechnungsmethoden und als zentraler Punkt die im Arbeitskreis Jug entwickelte semiempirische SCF-MO-Methode MSINDO [3], einschließlich der dort implementierten Born-Oppenheimer-Molekular-Dynamik (BOMD). Diese Methode hat sich bereits für die Simulation ionischer Systeme und deren Grenzflächenreaktionen bewährt. Es können Festkörperausschnitte mit über 1000 Atomen berechnet werden. Zur Modellierung von Festkörpern und Oberflächen (Kapitel 5) stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung. Vor- und Nachteile des freien Clustermodells (FCM) und des zyklischen Clustermodells (CCM) werden diskutiert. Die Festkörper und Oberflächen der an der Reaktion beteiligten Spezies werden mit Hilfe des zyklischen Clustermodells untersucht. Der Elementarprozess der Wechselwirkung von MgO und Wasser, die Adsorption am MgO, wurde in jüngster Zeit im atomaren Maßstab experimentell und quantenchemisch intensiv erforscht und in aktuellen Arbeiten zum Teil kontrovers diskutiert. Zur Klärung dieses für den Reaktionsprozess entscheidenden ersten Schrittes, werden in

Kapitel 6 die Ergebnisse der Berechnungen zu den unterschiedlichen experimentell ermittelten Wasserüberstrukturen vorgestellt. Zur Überprüfung der Stabilität der berechneten Adsorbate werden molekulardynamische Berechnungen bei 300 K durchgeführt. Die Resultate werden mit experimentellen und weiteren theoretischen Ergebnissen verglichen und diskutiert.

In Kapitel 7 wird auf der Basis der Berechnungen der Adsorption ein Reaktionsmechanismus aufgestellt und quantenchemisch berechnet. Bei diesem Mechanismus dringen Wasserstoffatome in den Magnesiumoxidkristall ein, Magnesiumatome wandern an die Oberfläche. In das Kristallinnere und auf der Oberfläche wächst ein Brucitkeim. Die im Laufe des Wachstums sich bildenden Strukturen und deren Energien werden berechnet. Die Treibwirkung der Hydratation wird erkennbar. Kapitel 8 behandelt die Berechnung elastischer Eigenschaften, insbesondere der Komponenten des Kompressibilitätstensors β aus atomaren Wechselwirkungspotentialen der Reaktanten. Der thermodynamische maximale Hydratationsdruck wird unter Berücksichtigung der Kompressibilitäten berechnet. Zusammenfassung und Ausblick schließen sich in Kapitel 9 an.

2 Bauchemische Grundlagen

Die bauchemischen Grundlagen werden vorwiegend im Hinblick auf ihre Relevanz für das Thema 'Magnesiatreiben' herangezogen. Die komplexe Chemie ausgewählter Hauptbestandteile des Zements sowie die wichtigsten Treiberscheinungen werden vorgestellt. Auf das kontrollierte Magnesiatreiben im Massenbeton von Staudämmen wird eingegangen.

2.1 Beton

Beton ist ein künstlicher Stein, der aus einem Gemisch von Zement, Betonzuschlag und Wasser durch Erhärten des Zement-Wasser-Gemisches, des Zementleims, entsteht. Gegebenenfalls enthält der Beton Zusatzmittel und/oder Zusatzstoffe.

Betonzusatzmittel wirken chemisch und/oder physikalisch und werden dem Frischbeton nur in geringen Mengen zugegeben. Verwendet werden flüssige oder pulverförmige Betonzusatzmittel wie Betonverflüssiger, Fließmittel, Luftporenbildner, Betondichtungsmittel, Erstarrungsverzögerer, Beschleuniger, Stabilisierer und Einpresshilfen [4].

Betonzusatzstoffe sind pulverförmige, mehlartige Stoffe mit geringen Partikelgrößen (Durchmesser $\leq 0,25$ mm), die dem Frischbeton in einer solchen Menge zugegeben werden, dass sie bei der Stoffraumrechnung als Volumenbestandteile zu berücksichtigen sind [5,6]. Als Zusatzstoffe werden mineralische Stoffe wie Gesteinsmehl, Puzzolane (Trass, Flugasche, Silikastaub, getempertes Gesteinsmehl), latent hydraulische Stoffe (granulierte Hochofenschlacke) zugesetzt. Darüber hinaus werden organische Verbindungen wie Kunstharze, Farbpigmente sowie mineralische, organische oder metallische Fasern eingesetzt. Die Wirkungen der Pulver liegen hauptsächlich in der Auffüllung des Mehlkornanteils bei feinststoffarmen, gewaschenen Zuschlägen und der Verbesserung der Verarbeitbarkeit. Deshalb werden sie als Füller bezeichnet. Flugasche aus Kohlenstaubfeuerung dient als Festigkeitsbildner, weil mit deren Hilfe die zeitliche Entwicklung der Hydratationswärme gesteuert werden kann, ohne dass durch deren Zusatz die Festigkeit des Betons vermindert wird. Die Anrechenbarkeit der Flugasche bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Betons muss DIN EN 450 [7] entsprechen.

2.2 Zement als Bindemittel im Beton

Das betrachtete hydraulische Bindemittel, der Portlandzement, ist ein anorganischer, fein gemahlener Stoff, welcher in großindustriellen Prozessen aus den Rohmaterialien Kalkstein, Ton, Sand und Eisenerz hergestellt wird. Nach dem Anmachen mit Wasser erstarrt und erhärtet dieser selbständig infolge der Hydratation. Der entstehende Stein ist im Allgemeinen nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig. Er gilt als raumbeständig, wenn er ein Dehnmaß von 10 mm, bestimmt im Le-Chatelier-Ring (DIN EN 196-3), nicht überschreitet [8]. Wichtigstes Anwendungsgebiet ist die Herstellung von Mörtel und Beton. Maßgebend für die Unterscheidung zwischen Mörtel und Beton ist die Korngröße des Zuschlags, die bei Mörtel höchstens etwa 4 mm, bei Beton in der Regel bis 32 mm beträgt.

In Portlandzementen (CEM I) ist der Portlandzementklinker (PZ-Klinker) mit 95 bis 100 % der Hauptbestandteil. Der PZ-Klinker ist in Portlandzementen mit Zumahlstoffen, den sogenannten Portlandhüttenzementen (CEM II), mit 65 bis 94 %, in Hochofenzementen (CEM III) mit unterschiedlichen Anteilen zwischen 5 und 64 %, in Puzzolanzementen (CEM IV) mit 45 bis 89 % und in Kompositzementen (CEM V) mit 20 bis 64 % enthalten (nach DIN EN 197-1 [9]). Er ist maßgebend für die Festigkeitsbildung dieser Zemente. Die chemische Zusammensetzung des PZ-Klinkers ist in Tabelle 2.1 angegeben [10]. Die Hauptbestandteile des Zements CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3

Tabelle 2.1: Durchschnittliche Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzung von Portlandzementklinkern in Masse-% [10]

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃
60 - 69	20 - 25	4 - 7	0,2 - 5	0,5 - 5	0,5 - 1,5	0,1 - 1,3

bilden die Klinkerphasen Alit, Belit, Calciumaluminat und Calciumaluminatferrit, die hauptsächlich die Eigenschaften eines Zementes charakterisieren. Aber auch die Minkomponente MgO übt als Periklas Einfluss auf die Dauerhaftigkeit des Zements aus. Die mineralogische Zusammensetzung des Klinkers ist in Tabelle 2.2 an Hand der Klinkerphasenanteile wiedergegeben.

In unterschiedlichen, geringen Mengen können die Nebenbestandteile MgO, SO₃, K₂O und Na₂O und andere in die Klinkerphasen eingebaut werden. Dieser Einbau von

Tabelle 2.2: Hauptklinkerminerale und ihre Anteile im Klinker in Masse-% [10]

	Alit	Belit	Aluminatphase	Ferritphase
Zusammensetzung	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
Symbol	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Anteile im Klinker	40 - 80	0 - 30	3 - 15	4 - 15

Tabelle 2.3: In Klinkerphasen gebundener Magnesiumoxid-Anteil in Masse-% [10]

	Alit	Belit	Aluminatphase	Ferritphase
MgO	0,5 - 1,4	0,4 - 0,8	0,0 - 2,1	2,3 - 5,4

Fremdionen in die einzelnen Klinkerphasen geschieht beim Brennen des Zementklinkers und ruft Gitterstörungen hervor. MgO wird teils in die auch bei Sintertemperatur festen Phasen, wie in Tabelle 2.3 angegeben, eingebaut und teils in der Klinkerschmelze gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich Periklas, ungebundenes MgO, eine sogenannte Nebenphase wie Freikalk (ungebundenes CaO), ab. Die Nebenphase Periklas ist für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse. Im Zementklinker enthaltenes MgO stammt aus magnesiumhaltigen Carbonaten, vorwiegend aus Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, der Bestandteil vieler Kalksteine ist. Periklas wird ab etwa 700 °C Brenntemperatur beobachtet. Die Kristallgröße steigt mit zunehmender Brenntemperatur durch Sammelkristallisation. Periklas-Kristallgrößen von 0,001 bis 0,002 mm bei 1250 °C und von etwa 0,015 bis 0,020 mm bei 1450 °C werden beobachtet [11]. Abbildung 2.1 zeigt ein Rückstreuелеktronenbild eines angeschliffenen, ungeätzten Portlandzementklinkers mit den Hauptklinkerminerale und der Nebenphase Periklas.

Außer der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung ist auch die Feinheit eines Zementes ausschlaggebend für seine Eigenschaften. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass ein Zement mit höherer Feinheit auch eine höhere Festigkeit entwickelt. Die spezifische Oberfläche dient als Maß für die Feinheit und liegt normalerweise zwischen 2500 und 5000 cm^2/g . Die in Europa gültige Norm für Zemente, DIN EN 197 [9], unterscheidet zwischen den drei verschiedenen Festigkeitsklassen 32,5, 42,5 und 52,5, wobei der Zahlenwert die Mindestdruckfestigkeit nach 28 Tagen in $[\text{N}/\text{mm}^2]$ angibt.

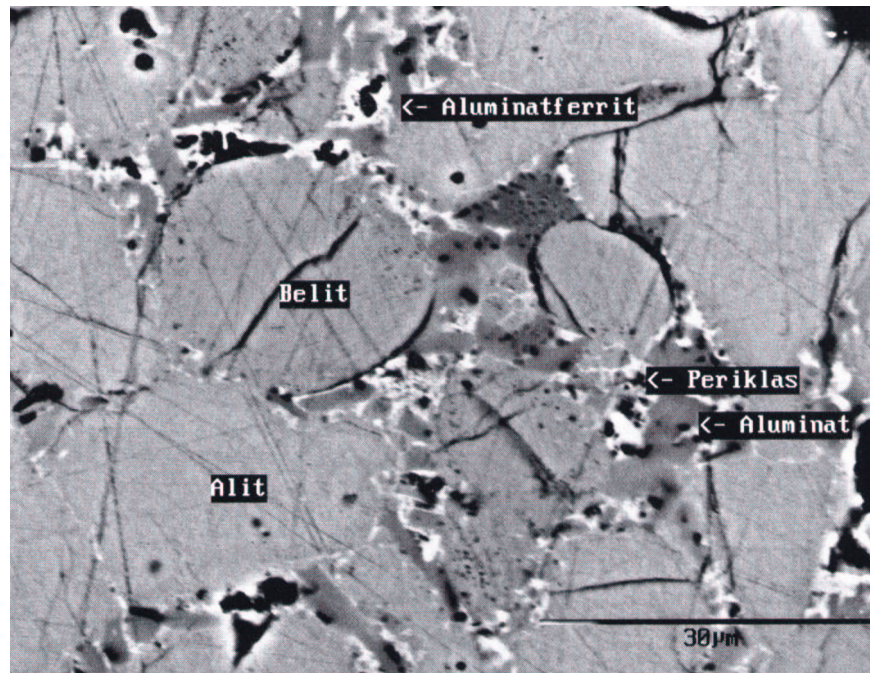


Abbildung 2.1: Anschliff eines Portlandzementklinkers (ungeätzt), Rückstreuelektro-nenbild [10]

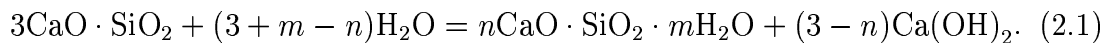
Erstarrung und Erhärtung zementgebundener Materialien beruhen auf dem Hydrationsprozess des Zements. Beim Beton ist das Erstarren durch den Übergang des 'grünen' Betons zum nicht verarbeitbaren 'jungen' Beton gekennzeichnet. Erstarrungszeiten werden für alle Zementarten nach DIN EN 196-3 ermittelt [8].

2.3 Zementhydratation

Unter Zementhydratation versteht man den komplexen Vorgang der Umsetzung des Zements mit Wasser, unter Wasserbindung, Erstarrung und Erhärtung. Bei der Reaktion zwischen den Klinkermineralien und dem Anmachwasser entstehen wasserunlösliche Hydratationsprodukte, die die Struktur des Zementsteins bilden. Der sogenannte Zementleim besteht unmittelbar nach dem Anmischen aus Zementkörnern, die von einer Wasserhülle umgeben sind. Es entsteht je nach dem Massenverhältnis Wasser/Zement (w/z -Wert) eine steife bis dünnflüssige Paste. Über das Ansteifen, Erstarren und Erhärten verändert sich der zunächst flüssige bis plastische Zementleim kontinuierlich zum festen Zementstein. Mit dem Einsetzen der Hydratationsreaktion bilden sich die von den einzelnen Klinkerphasen abhängigen Hydratationsprodukte. Diese sofortige Reak-

tion führt zur Ausbildung der allgemein als Zementgel oder C-S-H-Gel (Calciumsilicathydrate) bezeichneten Phase. Dieser Begriff wurde aus der Physik übernommen, hier wird die Bezeichnung Gel für eine Phase verwendet, die nanokristalline Partikelgrößen aufweist. Das Zementgel nimmt bei vollständiger Hydratation etwa das doppelte Volumen des Zementkorns ein.

Da Portlandzement ein Vielkomponentensystem ist, stellt sich die Hydratation als komplexer Prozess dar, der aus einer Serie von einzelnen chemischen Reaktionen besteht, die sowohl parallel als auch sukzessiv ablaufen. Der Portlandzementklinker enthält in erster Linie die silikatischen Phasen Alit und Belit. Alit trägt bei der Hydratation des Zements in besonderem Maße zu einer hohen Frühfestigkeit des Bindemittels bei, Belit hydratisiert dagegen langsamer und trägt erst nach längerer Hydratation zur Festigkeit bei. Es wird beispielhaft die grundlegende Reaktion der Hydratation des Alits (C_3S), (2.1) und (2.2), die für sich sehr komplex ist und noch nicht vollständig verstanden wird, dargestellt. Als Produkt der Hydratation entsteht bei Raumtemperatur eine amorphe Calciumsilicathydratphase, die C-S-H-Phase, mit einem CaO/SiO_2 Molverhältnis von weniger als 3,0 und Calciumhydroxid (CH). Die Gleichung (2.1) wurde [2] entnommen.



In Kurzschreibweise lautet diese Gleichung mit H für xH_2O :



Unterschiedliche Hydratationsmodelle wurden in den letzten Jahrzehnten entwickelt [12]. Diese beschreiben die Reaktion zwischen den vier Klinkerphasen und Wasser zu Zementstein in unterschiedlicher Weise. Der Hydratationsverlauf wird von Locher *et al.* [13] in drei Hydratationsstufen unterteilt, wobei der Begriff Hydratation unabhängig davon verwendet wird, in welcher Weise das Wasser reagiert und ob es physikalisch oder chemisch gebunden vorliegt. Schematisch wird der Verlauf der Hydratation in Abbildung 2.2 dargestellt.

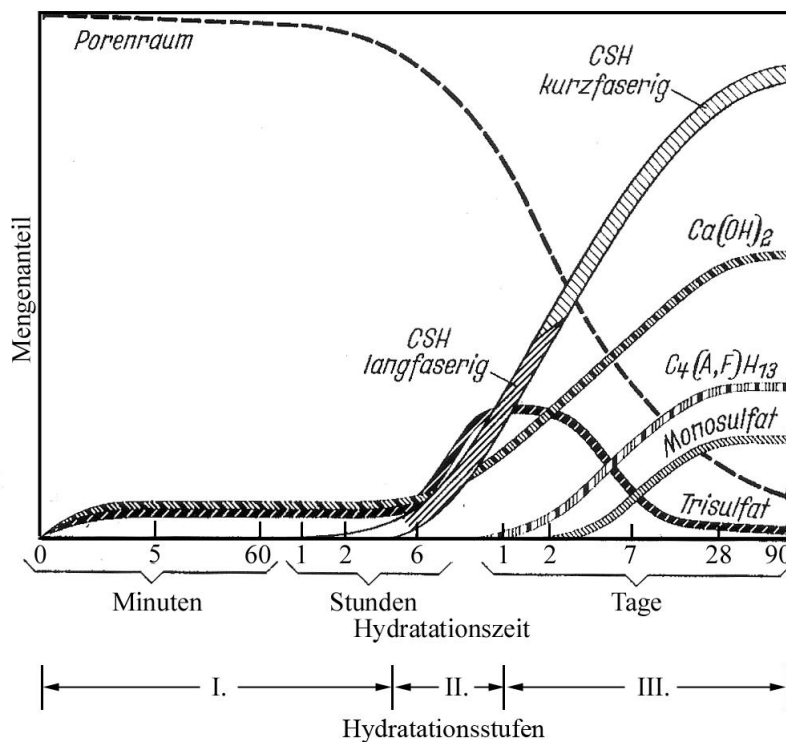


Abbildung 2.2: Hydratation des Zements. Schematisch nach Locher *et al.* [13].

Hydratationsstufe I:

In den ersten 4-6 h nach Wasserzugabe bilden sich im zunächst plastischen Zementleim durch die schnelle Reaktion des Wassers mit C_3S - und C_3A -Kristallen sowie Gips und Ferrit (C_4AF) hexagonale Calciumhydroxidkristalle (Ca(OH)_2) bzw. Trisulfat (Ettringit, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Der schnellen Anfangsreaktion, verbunden mit der Bildung einer ersten abschirmenden Schicht aus Reaktionsprodukten um die Zementpartikel, folgt eine mehrstündige Ruhephase. Infolge Umkristallisation beginnen feine Nadeln auf der Oberfläche des Trisulfats zu wachsen. Dadurch werden die einzelnen Zementpartikel untereinander verbunden. Es kommt zum Ansteifen und Erstarren.

Hydratationsstufe II:

4 - 6 h nach Wasserzugabe beginnt die Hydratation der C_2S -Kristalle und die beschleunigte Hydratation der C_3S -Kristalle. Es bilden sich zunächst stumpfnadlige, langfasrige C-S-H-Bündel, die nach ca. 16 Stunden zu spitznadeligen C-S-H-Phasen weiterreagieren. Die C_2S -Hydratation verläuft deutlich langsamer als die von C_3S . Die entstehenden C-S-H-Kristalle überbrücken die wassergefüllten Räume zwischen den Zementkörnern und führen so zur zunehmenden Erhärtung des Gefüges.

Hydratationsstufe III:

Etwa einen Tag nach Wasserzugabe wird eine stärkere Verzahnung der C-S-H-Partikel durch die Bildung kurzfasriger Calciumsilikathydrate sowie Tetracalciumaluminat- und Tetracalciumaluminatferrithydrate $C_4(A,F)H_{13}$ beobachtet. Bei der fortschreitenden C-S-H-Kristallisation bilden sich gleichzeitig tafelförmige hexagonale CH-Kristalle. Trisulfat wandelt sich mit Aluminat und Wasser in Monosulfat um. Durch die Bildung der C-S-H-Phasen nimmt der Porenraum stetig ab, die weitere Erhärtung des Zementsteins ist die Folge.

Der Hydratationsverlauf und somit auch die Zementeigenschaften werden u. a. durch w/z-Wert, Hydratationsgrad, Zementart, Mahlfeinheit und die auf den Zementstein einwirkenden Umwelteinflüsse bestimmt.

Die beschriebenen chemischen Reaktionen der Klinkerkomponenten laufen für alle Zementarten in ähnlicher Weise ab. Im Zementgel führt die zunehmende Wasserbindung der Hydratationsprodukte zu einer Verdickung und zum Fortschreiten der Hydratation in das Korninnere. Dieser Fortschritt der Hydratation wird über den Hydratationsgrad α angegeben. In [14] wird dieser als durchschnittlicher Reifegrad des heterogenen, komplexen Vorgangs der Zementhydratation definiert:

$$\alpha(t) = \frac{\text{hydratisierte Zementmenge nach der Hydratationszeit } t}{\text{Gesamtzementmenge}}. \quad (2.3)$$

Mit fortschreitender Hydratation verengen sich die Porenräume und der Diffusionsweg des Wassers zu den unhydratisierten Zementpartikeln wächst an. Dadurch bedingt nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Wenn das vorhandene freie Wasser zur Bildung neuer Hydratphasen nicht ausreicht, kommt der Abbindeprozess vor Erreichen der vollständigen Hydratation ($\alpha = 1$) zum Erliegen. Eine vollständige Hydratation des Portlandzementes ohne Überschusswasser ist bei einem w/z-Wert von etwa 0,40 möglich. Etwa 22 bis 26 Masse-% des Zements nimmt das chemisch gebundene Wasser ein, 12 bis 16 Masse-% Wasser werden im Zementgel physikalisch gebunden. Liegt mehr als 35 bis 40 Masse-% Wasser im Zementleim vor, führt der nicht gebundene Anteil zu Kapillarporen im Zementstein, die die Druckfestigkeit herabsetzen. Bei einem kleineren w/z-Wert ist eine vollständige Hydratation nicht möglich.

Die Hydratation des Zements ist ein exothermer chemischer Prozess. Die dabei frei-

gesetzte Wärme wird als Hydratationswärme bezeichnet. Der Grad der Erwärmung hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, also einerseits von der chemischen Zusammensetzung der Klinkerphasen und des Zements und andererseits von der Mahlfeinheit. Die Hydratationswärme, die bei der Zementhydratation auftritt, entspricht annähernd der Summe der Hydratationswärmern der isolierten Phasen. Entsprechende Werte der Enthalpie der Hydratation mit den dazugehörigen Edukten und Produkten sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Tabelle 2.4: Enthalpie der Hydratation der reinen Klinkermineralien

Edukt		Produkt	Enthalpie der Hydratation		
			[kJ/kg]	[kJ/mol]	Lit.
C ₃ S	(+H)	C-S-H + CH	– 520	– 118	[2]
β-C ₂ S	(+H)	C-S-H + CH	– 260	– 45	[2]
C ₃ A	(+CH +H)	C ₄ AH ₁₉	– 1160	– 314	[2]
C ₃ A	(+H)	C ₃ AH ₆	– 910	– 245	[2]
C ₄ AF	(+CH +H)	C ₄ AH ₁₃ + C ₄ FH ₁₃	– 420	– 203	[15]
freies CaO	(+H)	Ca(OH) ₂ = CH	– 1150	– 85	[15]
freies MgO	(+H)	Mg(OH) ₂	– 840	– 79	[15,16]

Nach Erwärmung tritt beim Abkühlen eine Volumenverminderung ein, die in jungem Massenbeton Spannungen, in Massenbeton Risse verursachen kann. In Kapitel 2.5 wird dieses Thema genauer erläutert.

2.4 Treibende Betonkorrosion

Unter Betonkorrosion wird in der Regel der unbeabsichtigte schädigende Angriff durch Stoffe (meist Flüssigkeiten), die dem Beton von außen zugeführt werden, verstanden. Schädigungen können aber auch durch die Ausgangsstoffe des Betons (Zugabewasser, Gesteinskörnung für Beton, Zement) verursacht werden.

Voraussetzungen für die schädliche Rissbildung durch Treiben im erhärteten Beton sind:

- Chemische Reaktionen im Inneren des Bauteils.
- Volumen der Neubildung größer als Volumen der festen Ausgangsstoffe im erhärteten Beton.

- Entstehende Spannungen größer als Festigkeit des Baustoffes Beton.

Überschreiten die entstehenden Spannungen die Zugfestigkeit des Betons, so kommt es zur Rissbildung und/oder Abplatzungen. Treibvorgänge im Beton wirken im Allgemeinen stärker zerstörend als Lösungserscheinungen. Sie können durch Reaktionen des Zementsteins, des Zuschlags oder der Bewehrung verursacht werden. Die wichtigsten Treiberscheinungen sind Sulfat-, Alkali-, Kalk- und Magnesiatreiben. In Tabelle 2.5 wird eine Übersicht gegeben.

Tabelle 2.5: Treiberscheinungen und deren Ursache, Treibprodukt und Beeinflussungsmöglichkeit

Treiberscheinung	Reaktionsursache	Treibprodukt	Beeinflussung
Sulfattreiben <i>Gipstreiben</i>	überschüssiger Abbinderegler	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- Abstimmung Zement/Abbinderegler
<i>Ettringitreiben</i>	unhydrat. C_3A , Monosulfate	Ettringit	- Temperaturbeschränkung für wärmebehandelten Beton auf $\leq 60^\circ\text{C}$
Alkalitreiben	alkaliempfindliche Gesteinskörnung	Alkalisilikatgel	- NA-Zement - Austausch Gesteinskörnung
Kalktreiben	freies CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	- Gehalt an freiem CaO im Zement - Mahlfeinheit
Magnesiatreiben	freies MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	- Gehalt an freiem MgO im Zement - Mahlfeinheit

2.4.1 Sulfattreiben

Beim Sulfattreiben wird zwischen Gips- und Ettringitreiben unterschieden.

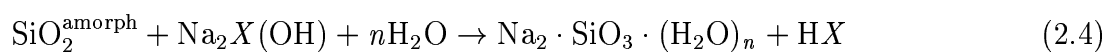
Gipstreiben Bei der Zementhydratation reagieren normalerweise das in Lösung gehende Aluminat und der Sulfatträger zu Ettringit. In aller Regel ist bei hohen pH-Werten Ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) gegenüber Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) die stabilere

Phase. Eine Gipsbildung im Beton tritt dann ein, wenn keine Aluminium- bzw. Eisenquelle mehr vorhanden ist oder das Nachlösen von Aluminium- bzw. Eisenionen in die Porenflüssigkeit nicht schnell genug abläuft, aber noch genügend Sulfationen vorliegen. Es kommt zur Reaktion zwischen dem bei der Hydratation von Alit und Belit neben Calciumsilicathydraten entstehenden Calciumhydroxid und Sulfat unter Bildung von Gips, der durch den Kristallwachstumsdruck Treibschäden verursachen kann.

Ettringittreiben Im Portlandzement reicht die übliche Menge des zugegebenen Sulfatträgers nicht aus, um die gesamte Menge an C_3A in Ettringit umzusetzen. Es herrscht ein Sulfatmangel. So kommt es zur Bildung sulfatarmer Verbindungen, wie Monosulfat, Calciumaluminathydrat, die bei erneuter Sulfatzufuhr und ausreichender Feuchte unter beträchtlicher Volumenzunahme zu Ettringit reagieren und dadurch Treibschäden verursachen können. Obwohl die Summe der Volumina der Ausgangsstoffe größer ist als das Volumen des Produktes Ettringit, geht man von einer örtlichen Volumenzunahme aus, weil Wasser und Sulfat zusätzlich an den Reaktionsort der Ausgangsverbindung diffundieren müssen. Die genaue Ursache für die verzögerte Ettringitbildung ist jedoch bisher noch nicht vollständig geklärt, es wurden unterschiedliche Theorien über den Reaktionsprozess entwickelt. Die 'Kristallwachstums Theorie' (*Crystal Growth Theory*) geht von der oben skizzierten topochemischen Reaktion der Bildung des Ettringits aus, hingegen geht die 'Quelltheorie' (*Swelling Theory*) von einer amorphen Ausfällung mit großer innerer Oberfläche, Ettringitgel, aus. Die Dehnung wird durch die Adsorption von Wasser an die sehr große Oberfläche hervorgerufen, nicht durch die Ettringitbildung selbst.

2.4.2 Alkalitreiben

Die Alkalireaktion kann vereinfacht durch die chemische Gleichung



$X = \text{Chlorid, Hydroxid, Hydrogencarbonat, ...}$

beschrieben werden. Es bilden sich aus amorphen oder schlecht kristallisiertem SiO_2 (Opal, Flint) mit den Alkalien der Betonporenlösung stark hygroskopische Alkalisilikatgele. Der für eine Rissbildung notwendige lokale Druck ist im Falle der Alkalireak-

tion ein osmotischer Druck, der durch die Hygroskopizität des Alkaligels hervorgerufen wird [17]. Aus (2.4) kann erkannt werden, dass der Verlauf des Alkalitreibens von der Konzentration des amorphen SiO_2 im Beton und vom Angebot an Alkalien und Wasser abhängig ist. Zur Vermeidung der Reaktion müssen die Zuschläge in Alkaliempfindlichkeitsklassen eingestuft und der Wassergehalt des Betonbauteils beachtet werden (Feuchtigkeitsklassen), bzw. NA-Zement (Zement mit niedrigem wirksamem Alkaligehalt zur Verwendung bei Zuschlag mit alkaliempfindlichen Bestandteilen) eingesetzt werden. Es gilt die DAfStb-Richtlinie 'Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion in Beton' [18].

2.4.3 Kalktreiben

Ungelöschtes, gebranntes Calciumoxid CaO reagiert bei Kontakt mit Wasser zu Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, was mit einer 1,7-fachen Volumenvergrößerung verbunden ist. Dies kann bei größeren Anteilen Freikalk zu Gefügezerstörungen im Zementstein führen. Der Prozess verläuft vermutlich analog dem Magnesiatreiben, da sich die Raumgruppen der Produkte und Edukte entsprechen. Die Schadensanfälligkeit ist jedoch beim Kalktreiben geringer als beim Magnesiatreiben, da die Volumenzunahme beim Kalktreiben deutlich geringer ausfällt und die Reaktion erheblich schneller als die der Umwandlung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verläuft.

2.4.4 Magnesiatreiben

Besondere Aufmerksamkeit wird in dieser Arbeit dem Magnesiatreiben gewidmet, welches seine Ursache im Zementstein hat. Magnesiatreiben tritt ein, wenn der Zementklinker mehr als 5 Masse-% MgO enthält. Etwa 2,5 Masse-% MgO können die Klinkerphasen in fester Lösung aufnehmen, der Rest liegt als Periklas, also freies MgO , vor. Bei der Einwirkung von Wasserdampf oder Wasser reagieren Periklaskristalle sehr langsam unter Bildung von Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Die Schädigung im Stein beruht auf der 2,2-fachen Volumenzunahme bzw. der Dichteabnahme beim Übergang vom Oxid (Dichte MgO 3,58 g/cm^3) zum Hydroxid (Dichte $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 2,36 g/cm^3). Dieser Vorgang wird schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

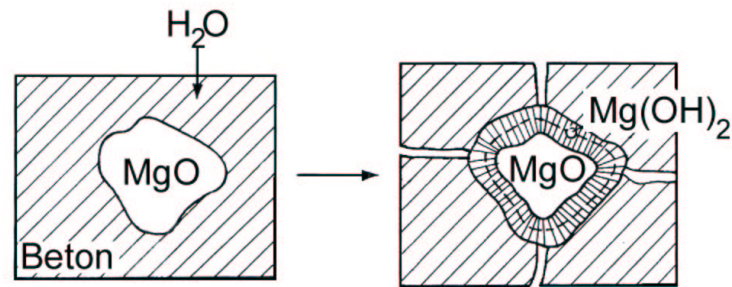


Abbildung 2.3: Magnesiatreiben in Beton. Schematisch.

Gille [19] zeigte durch Autoklav-Versuche die Brucitbildung aus Periklaspulver und in Portlandzementproben mit einem Periklasanteil im Klinker von 1,11 % bis 9,68 %. Die Korngröße des Periklas ist hierbei von entscheidender Bedeutung. Zur mikrophotographischen Darstellung des Treibens wurde eine Periklas-Korngröße von 44 bis 66 μm verwendet, da kleinere Kornbereiche zur deutlichen Darstellung weniger geeignet sind. Im Zement kommt der Periklas in Korngrößen von etwa 18 μm abwärts vor. Die Proben wurden 3 h bei 215 °C mit Sattedampf behandelt. Abbildung 2.4 zeigt mikrophotographische Bilder von Portlandzement mit einem Periklasanteil im Klinker von 9,68 % (a), von Brucit (b), der sich aus Periklaspulver im Autoklav-Versuch gebildet hat, sowie von Rissen im Zementstein (c), die als Folge des Magnesiatreibens entstanden sind.

Im ersten Stadium der Erhärtung, solange Zementleim, Mörtel oder Beton noch ausreichend verformbar sind, hat die Reaktion keine nachteiligen Folgen für die Raumbeständigkeit. Schäden durch Rissbildung können erst dann entstehen, wenn die zementgebundenen Baustoffe eine gewisse Mindestfestigkeit erreicht haben. Die aus Gründen der Raumbeständigkeit noch vertretbare Menge an Periklas ist umso größer, je geringer dessen Korngröße ist. Die Korngröße des freien Periklas und infolgedessen auch die Wirkung des Magnesiatreibens sind desto geringer, je schneller der Klinker gekühlt wurde. Bei Raumtemperatur verläuft die Periklashydratation sehr langsam. Der Treibvorgang macht sich deshalb erst nach Monaten oder Jahren bemerkbar, häufig bevor der Periklas durchreagiert ist.

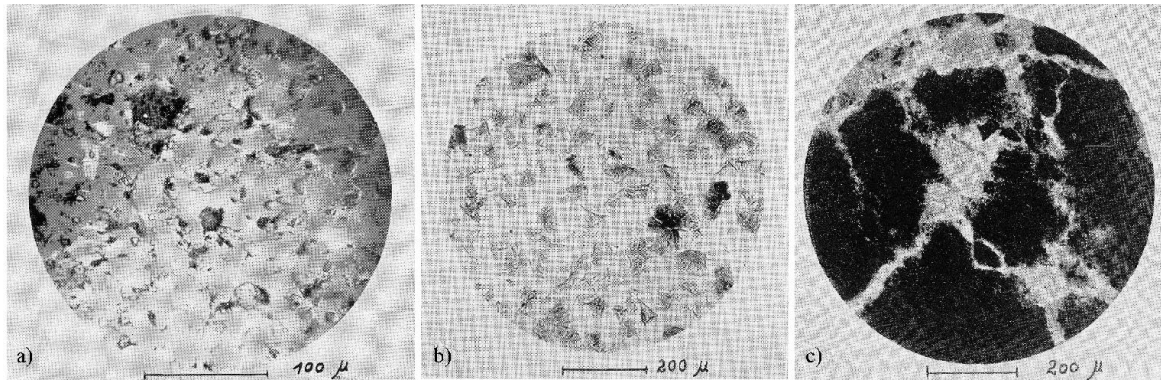


Abbildung 2.4: Magnesiatreiben in Beton. a) Periklas (9,68 %) im Klinker. An-Dünnschliff, Auflicht. b) Brucit aus Periklas nach Behandlung mit Satttdampf im Autoklav-Versuch. 215 °C, 3 h. Durchlicht. c) Risse im Portlandzementstein als Folge des Magnesiatreibens (Periklas-Korngröße 44 bis 69 μm). Durchlicht. R. Gille 1952 [19].

2.5 Kontrolliertes Magnesiatreiben im Massenbeton von Staudämmen

Unter Massenbeton versteht man Beton für Bauwerke und Bauteile, deren Querschnitt so dick ist, dass die Hydratationswärme des Zements betontechnologisch berücksichtigt werden muss, um das Entstehen von Rissen infolge von Temperaturspannungen zu verhindern. Als Folge der Hydratation von Zement erfahren große Massenbetonbauwerke örtliche und zeitliche Temperatur- und damit Wärmespannungsunterschiede. Die Temperatur in ungekühlten Massenbetonbauwerken kann durch die exotherme Zementhydratation bis 54 °C erreichen [20]. Der Temperaturverlauf wird in Abbildung 2.5 beispielhaft in einer 4 m dicken Wand dargestellt.

In den Randbereichen des Betonkörpers fließt die Wärme schneller ab als im Kernbereich. Aus den Temperaturunterschieden resultieren verschieden große Formänderungen verbunden mit Druckspannungen im Kernbereich und Zugspannungen in den Randzonen. Außerdem findet im Kernbereich nach fortgeschrittener Erhärtung des Zementsteins durch die Abkühlung eine Volumenverringering statt, die Risse zur Folge haben kann. Der thermische Ausdehnungskoeffizient für Portlandzement beträgt etwa 5 bis $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2].

Die Idee, Magnesiatreiben als Grundlage eines Expansionszementes einzusetzen, hat

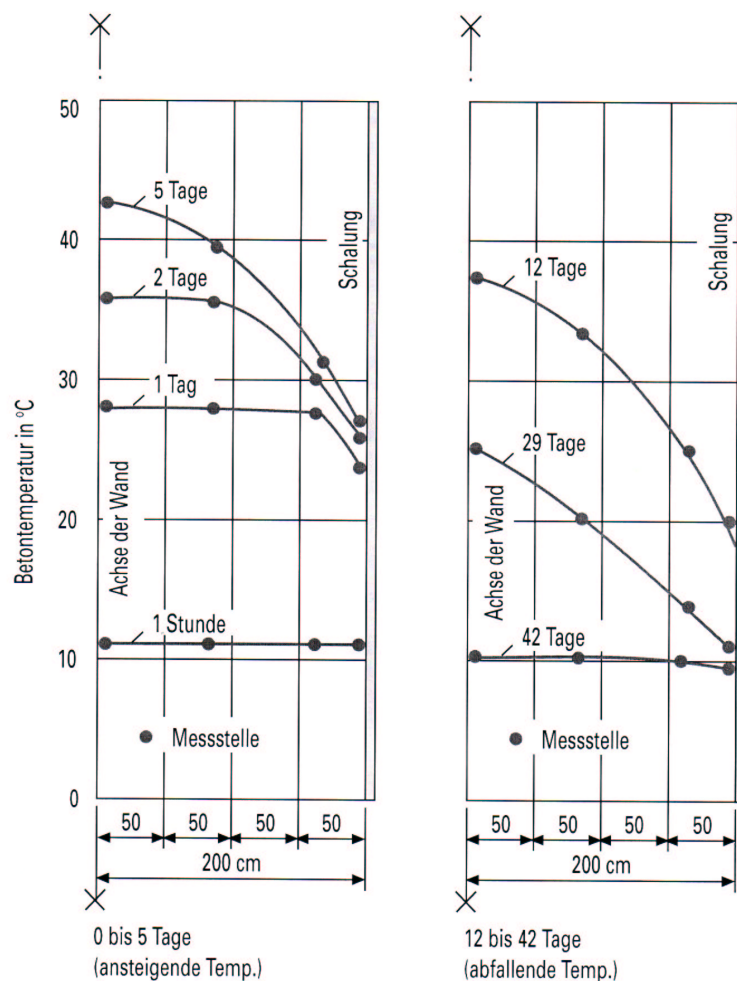


Abbildung 2.5: Temperaturverlauf in einer 4 m dicken Wand bei Erwärmung infolge Hydratation und nachfolgender Abkühlung [15].

sich in neuester Zeit aus Beobachtungen in der Praxis entwickelt. Magnesiumoxid wird als Komponente dem Massenbeton hinzugefügt, um die thermische Volumenreduzierung nach der Erhärtung zu kompensieren. Dieser Prozess der Volumenreduzierung des Zementsteins dauert oft mehr als 6 Monate [20]. MgO-Expansionszement nutzt die unter Volumenzunahme stattfindende, zeitlich verzögerte Reaktion von Magnesiumoxid mit Wasser zu Brucit aus, um dem entgegenzuwirken. Nach Zheng *et al.* endet die Volumenzunahme nach 3 bis 6 Monaten und kann durch unterschiedliche Faktoren wie MgO-Gehalt, Temperaturkontrolle, Mahlfeinheit u. a. gesteuert werden [20]. Dem Magnesiumtreiben im Massenbeton kommt für die dauerhafte Standfestigkeit der neuen, riesigen Staudämme in China entscheidende Bedeutung zu. Qing *et al.* [21]

stellten fest, dass durch die Hydratation von MgO im sich erhärtenden LSE-Zement (Low-heat-slag-cement) der schädigenden Volumenverminderung im Inneren des großdimensionierten Bauteils entgegengewirkt werden kann. Zunächst wurde mit Hilfe von XRD-Pulvermustern (Röntgenbeugung) die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von MgO mit Wasser zu Brucit beobachtet (Abbildung 2.6). Der charakteristische Beugungswinkel (2θ) von Periklas liegt bei $42,8^\circ$, der von Brucit bei $37,9^\circ$.

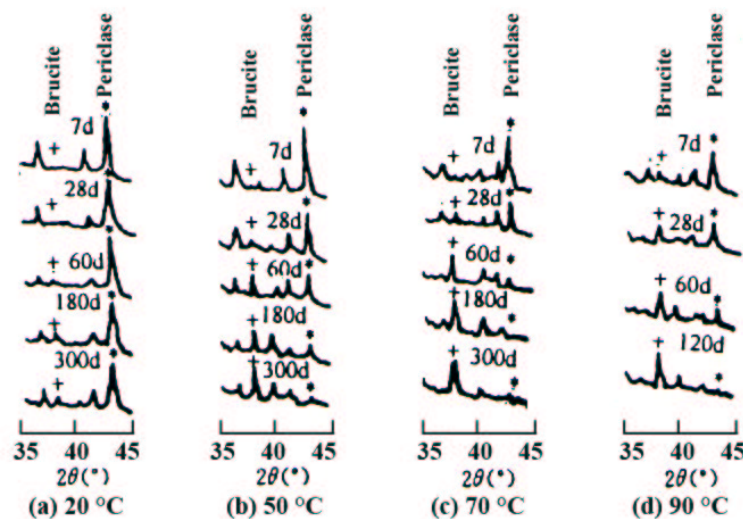


Abbildung 2.6: Röntgenbeugungs-Muster der Hydratation einer Klinkerprobe mit 2,8 bis 3,1 Masse-% Periklas bei unterschiedlichen Temperaturen [21].

Bei einem periklashaltigen Klinker-Probekörper, der bei 20°C in Wasser getaucht wird, erhält man nach 60 Tagen die ersten Brucit-Spitzen, nach etwa 300 Tagen ist die Spitze des Periklas noch deutlich stärker ausgeprägt als die des Brucit. Bei einer Temperatur von 90°C verschwindet die für Periklas charakteristische Beugungsspitze nach 120 Tagen, Brucit wird schon nach 7 Tagen festgestellt. In dieser Studie wurde ein Periklasgehalt von 4,5 bis 5,0 % MgO im Klinker und ein SO_3 -Gehalt von 2,8 bis 3,4 % im Zement als zweckmäßig befunden. Über den Beobachtungszeitraum von 3 bis 2000 Tagen entwickelte sich die Druckfestigkeit des getesteten Expansionszementes normal. Im Alter von 28, 90, 365, 730 und 2000 Tagen erreichte die Ausdehnung Werte von 0,08-0,13 %, 0,09-0,14 %, 0,12-0,17 %, 0,13-0,18 % und 0,15-0,21 %. Die autogene Volumenveränderung war positiv mit 0,0042 %, 0,0050 % und 0,0066 % im Alter von 2, 28 und 180 Tagen.

3 Stand der bauchemischen Forschung

Dieses Kapitel ist dem Thema der Arbeit entsprechend vorrangig der Theorie gewidmet. Begonnen wird mit der mesoskopischen Modellierung der Zementhydratation (3.1). Abschnitt (3.2) behandelt die experimentellen Ergebnisse über Magnesiatreiben als Periklashydratation in Beton und Teilvorgang der Zementhydratation. Eine Modellierung des Magnesiatreibens ist nicht bekannt.

3.1 Zementhydratation. Mesoskopische Modellierung der Zementhydratation

Seit einigen Jahren wird erfolgreich an der Simulation der komplexen Zementhydratation mit dem Ziel gearbeitet, Mörtel und Betoneigenschaften, wie den zeitlichen Verlauf des Hydratationsgrades, des chemischen Schwindens, der Hydratationswärme, der Gefügeentwicklung und Druckfestigkeit vorherzusagen. In der Literatur wird zwischen sogenannten 'Kontinuumsmodellen' und 'digitalen Modellen' der Zementhydratation unterschieden. Seit 2001 bauen auf der Grundlage digitaler Modelle das US National Institute of Standards and Technology [22] und der Verein Deutscher Zementwerke [23] zusammen mit Industrieunternehmen im Rahmen einer internationalen Kooperation ein virtuelles Prüflabor 'Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory VCCTL' [22] auf, um zunächst die Zahl der teuren physikalisch-chemischen Prüfungen zu vermindern, die notwendig sind, um die Qualität der enormen Mengen Zement, die jedes Jahr weltweit produziert werden, sicher zu stellen. Angestrebt wird vor allem die Vorhersage des Verlaufs des Hydratationsgrades.

3.1.1 Kontinuumsmodelle

Pionierarbeiten zum analogen Kontinuumsmodell der Hydratation wurden von Jennings und Johnson 1986 geleistet [24]. Van Breugel erweiterte das Modell für die Mikrostruktur des entstehenden Zementleims, indem er die Kinetik berücksichtigte [14].

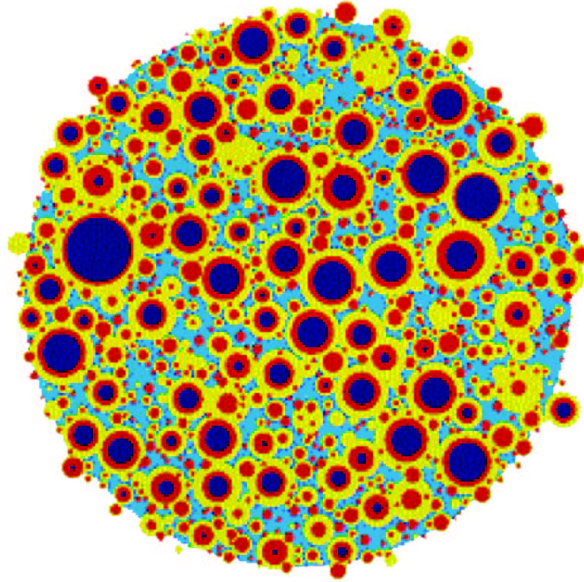


Abbildung 3.7: Beispiel für eine graphische Ausgabe nach dem Modell von van Breugel. Unhydratisierter Zement dunkelblau, innere C-S-H-Schale rot, äußere C-S-H-Schale hellgrün, Wasser hellblau [25].

In einem Kontinuumsmodell stellte er die Mikrostruktur des Zementleims durch eine wässrige Mikrosuspension kugelförmiger Tricalciumsilikat Körner (C_3S) dar, die von Hydratationsschalen aus Calciumsilikathydrat (C-S-H) umhüllt sind. Bei der Hydratation gebildetes Calciumhydroxid (CH) befindet sich in Lösung. Es wird eine 'homogene' (statistische) Verteilung der kugelförmigen C_3S -Körner im System angenommen und die Korngrößenverteilung durch die Rosin-Rammler-Verteilung

$$G(r) = 1 - e^{-br^n} \quad (3.5)$$

angenähert. r ist der Kornradius, b ($b > 0$) und n werden so festgelegt, dass die Forderung $G(r \rightarrow \infty) = 1$ erfüllt ist. Die Radien der Zementkörner liegen im Bereich von etwa $0,5 \mu\text{m}$ bis etwa $40 \mu\text{m}$.

Der Fortgang des Hydratationsprozesses wird durch das konzentrische Eindringen der Reaktionsfront in das C_3S -Korn verbunden mit dem Wachstum der Dicke der Hydrathülle beschrieben, graphisch wird ein Zustand zur Hydratationszeit t_j in Abbildung 3.7 dargestellt. In der Hydratationszeit t_j wird die Eindringtiefe $\delta_{r,j}$ erreicht und durch die Beziehung

$$\delta_{r,j} = r [1 - (1 - \alpha_{r,j})^{1/3}] \quad (3.6)$$

mit dem entsprechenden Hydratationsgrad $\alpha_{r,j}$ der Körner mit dem Radius r verknüpft. Für die Hydratationsgeschwindigkeit wird die Gleichung

$$\frac{\Delta\delta_{r,j+1}}{\delta t_{j+1}} = K_0([\text{C}_3\text{S}]) F_1(T_j, \alpha_j, [\text{C}_3\text{S}]) \quad (3.7)$$

angesetzt. $\Delta\delta_{r,j+1}$ ist die Zunahme der Eindringtiefe der Reaktionsfront in ein C_3S -Korn mit dem Radius r beim $(j+1)$ -ten Reaktionsschritt während der Zeitspanne Δt_{j+1} . Der Reaktionskoeffizient K_0 ist schwach vom C_3S -Gehalt in Prozent $[\text{C}_3\text{S}]$, abhängig. Das Experiment ergibt

$$\frac{K_0}{\mu\text{m}/\text{h}} = 0,02 + 6,6 \cdot 10^6 [\text{C}_3\text{S}]. \quad (3.8)$$

Im Reaktionskoeffizienten F_1 werden die Temperatur T_j , der Hydratationsgrad α_j des Gesamtsystems, jeweils nach der Reaktionszeit t_j , und der C_3S -Gehalt berücksichtigt. α_j ist gleich dem Quotienten aus der Summe der Mengen des in der Zeit t_j hydratisierten C_3S in jeder Teilchengrößenfraktion geteilt durch die Menge des eingesetzten C_3S bei $t = 0$. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch eine Arrheniusgleichung

$$F_1(T_j, \alpha_j, [\text{C}_3\text{S}]) = A \cdot e^{[-E_A(T_j, \alpha_j, [\text{C}_3\text{S}])/RT]} \quad (3.9)$$

ausgedrückt, wobei jedoch die apparente Aktivierungsenergie der Hydratation, E_A , noch vom Hydratationsgrad α_j des Gesamtsystems, der Temperatur T_j jeweils zur Reaktionszeit t_j , und dem C_3S -Gehalt abhängt. A ist eine Konstante, R die Gaskonstante. Eine Auswertung experimenteller Daten ergab

$$E_A(T_j, \alpha_j, [\text{C}_3\text{S}]) = p_0 \cdot \alpha_j \cdot e^{[-m[\text{C}_3\text{S}]^n]} e^{[qT_j^{3/2}]} + c[\text{C}_3\text{S}] + E \quad (3.10)$$

$p_0 = 76 \text{ kJ/mol}$; $m = 2,5 \cdot 10^{-11}$; $n = 6,15$; $q = 0,025 \text{ K}^{-3/2}$; $c = 0,33 \text{ kJ/mol}$;
 $E = 30 \text{ kJ/mol}$ für E_A in kJ/mol .

Die Reaktionskinetik wird von Diffusionsprozessen überlagert, wenn die Schichtdicke der sich bildenden Hydrathüllen der kugelförmigen C_3S -Partikel einen kritischen Wert δ^{kr} überschreitet. Das Zeitgesetz nimmt dann die Form

$$\frac{\Delta\delta_{r,j+1}}{\delta t_{j+1}} = K_0 \cdot F_1 \left[\left(\frac{\delta^{\text{kr}}}{\delta_{r,j}} \right)^\beta \right]^\lambda \quad (3.11)$$

an, mit $\beta = 1$ bis 2 (experimenteller Wert) und $\lambda = 0$ für die Oberflächenreaktion und $\lambda = 1$ für die diffusionskontrollierte Reaktion, wenn $\delta_{r,j} > \delta^{\text{kr}}$. Bei $\delta_{r,j} = \delta^{\text{kr}}$ findet

der Übergang von der Oberflächenreaktion zur diffusionskontrollierten Reaktion statt. Die kritische Schichtdicke der Hydrathülle liegt nach experimentellen Daten bei etwa 4 μm . Weitere Faktoren ($\Omega_i < 1$, $i = 1, 2$) werden in die Beziehung (3.11) eingeführt, um den Einfluss des Wasserwertes auf die Hydratation zu erfassen. Die Faktoren spielen dann eine Rolle, wenn Wassermangel herrscht. Wassermangel kann auftreten, wenn 1. sich benachbarte hydratisierende Teilchen gegenseitig das Wasser entziehen und 2. die verfügbare Wassermenge im Porenraum, in dem sich das Teilchen befindet, unzureichend ist. Auf der Grundlage der angegebenen Beziehungen erstellte van Breugel das Rechenprogramm 'HYMOSTRUC', mit dessen Hilfe der Zement-Hydratationsprozess beschrieben werden konnte. Berechnet wurden die Eindringrate, die Eindringtiefe und der Hydratationsgrad der einzelnen Zementpartikel. Indem die Mengen hydratisierten Zements in jeder Teilchengrößenfraktion addiert wurden, erhielt man den Hydratationsgrad des Gesamtsystems. Der Einfluss von Temperatur, Wasser/Zement-Wert, Korngrößenverteilung auf die Rate der Hydratation wurde erfasst. Kontinuumsmodelle liegen auch den Arbeiten von Navi und Pignat [26] und Jennings und Tennis [27] zugrunde.

Analoge Kontinuumsmodelle sind nur begrenzt einsetzbar, wenn stark inhomogene Systeme oder solche mit komplexen Geometrien betrachtet werden sollen. Dies trifft auf die Zementhydratation zu, bei welcher die Phasenzusammensetzung lokal große Unterschiede aufweisen kann und Größe und Form der Zementpartikel in deren zeitlicher Entwicklung zu berücksichtigen sind. Effizienter ist es in solchen Fällen, digitale Modelle anzuwenden.

3.1.2 Digitale Modelle

Grundlegende Überlegungen, die Mikrostruktur von Zement und Beton numerisch darzustellen, gehen auf Wittmann *et al.* [28] zurück. Eine virtuelle Mikrostruktur aus Aggregaten in Zementleim wurde auf ein Gitter mit finiten Elementen abgebildet. Die Berechnung elastischer Eigenschaften wurde ermöglicht. Das Modell wurde von Benz und Garboczi [29] mit Hilfe zellulärer Automaten ausgebaut. Im mesoskopisch-digitalen Modell [25] wird die Entwicklung der Hydratphasen und des Zementsteingefüges in einem kubischen Bilanzraum der Kantenlänge von etwa 200 μm rekonstruiert. Der Kubus wird in Elementarzellen, Pixel, mit der Kantenlänge 1 μm unterteilt. Dadurch wird eine

Darstellung der unterschiedlichen Größe und Form der Partikel möglich. Eingaben sind die digitalisierte, dreidimensionale, rasterelektronenmikroskopische Abbildung des Zements mit der räumlich aufgelösten chemisch-mineralogischen Zusammensetzung, den Volumen- und Oberflächenanteilen der Zementbestandteile sowie der Wasser/Zement-Wert. Den Automatenvorschriften entsprechen die chemischen Reaktionsgleichungen der Zementkomponenten C_2S , C_3S , C_3A , Der virtuelle Bilanzraum wird mit den Zementpartikeln unter Berücksichtigung ihrer Korngrößen- und Phasenverteilung sowie mit Wasser gefüllt. Die Hydratation führt schrittweise zu einer Veränderung der Zusammensetzung und des Porenraumes sowie des Gefüges. Bei jedem Iterationsschritt lösen sich gemäß der Reaktionsgleichung (z.B. $C_3S + H \rightarrow C-S-H + CH$) mit vorgegebener Auflösungswahrscheinlichkeit die Zementteilchen derjenigen Elementarzellen, die sich in Kontakt mit Porenwasser befinden. Diese (C-S-H, CH) diffundieren in einem Irrgang (random walk) durch den Porenraum. Treffen sie auf einen geeigneten Reaktionspartner, reagieren sie und bilden neue Phasen. Der teilweise hydratisierte Zementstein besteht aus vier Phasen: Unreagierter Zement, Kapillarporenwasser, C-S-H-Gel und CH(f). Durch Vergleich des errechneten Verlaufs des Hydratationsgrades mit dem gemessenen folgt die Korrelation zwischen Iterationsschritt und Zeitspanne. Aus dem errechneten Hydratationsgrad ergibt sich nach empirischen Beziehungen die gesuchte Druckfestigkeit für den jeweiligen Zement [23].

Die Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft berechnete Kurven für den zeitlichen Verlauf von Hydratationsgrad und Hydratationswärme bei einem Wasser/Zement-Wert von 0,40. Die Zeitskala der berechneten Kurven wurde an die entsprechenden Messwerte angepasst.

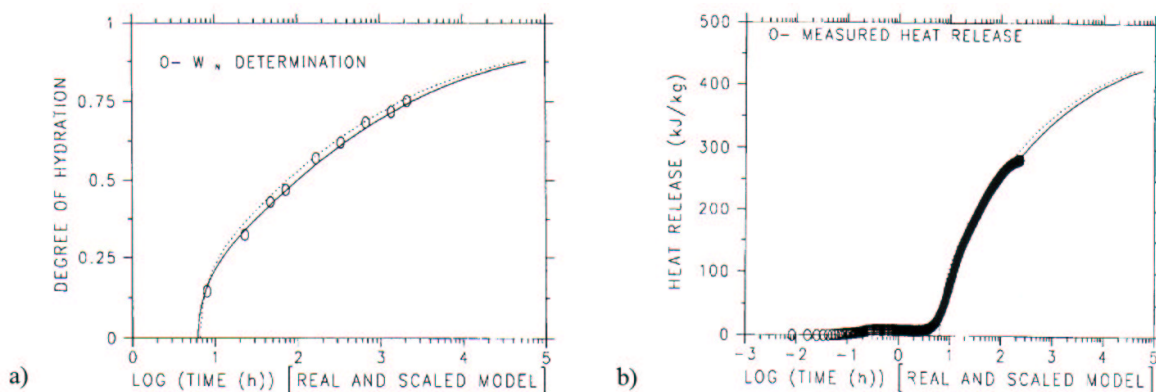


Abbildung 3.8: Gemessene (Kreise) und im Rahmen des digitalen Modells berechnete (durchgezogene und punktierte Linien) Zementeigenschaften: a) Hydratationsgrad, b) Hydratationswärme in Abhängigkeit der Hydratationszeit. Die Zeitskala für die berechneten Eigenschaften wurde an die entsprechenden Messwerte angepasst [25].

Die durchgezogenen Linien stellen den Verlauf für diejenigen Werte der Parameter dar, die für den charakterisierten Zement und experimentellen Wasser/Zement-Wert von 0,40 spezifisch sind; die punktierten Linien wurden für Mittelwerte der Parameter gemittelt, über zwei Zemente unterschiedlicher Zusammensetzung und über unterschiedliche Wasser/Zement-Werte, erhalten. Die Graphik zeigt, dass auf Grundlage einer solchen Eichung sich das Hydratationsverhalten von Zementen unterschiedlicher Zusammensetzung für unterschiedliche Wasser/Zement-Werte vorhersagen lässt. Die digitalen Modelle werden ständig weiterentwickelt insbesondere im virtuellen Labor 'Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory'.

3.2 Magnesiatreiben. Experimentelles und Praxis

Liegt Magnesiumoxid, in der Bauchemie wie in der Mineralogie Periklas genannt, in ungebundener Form im Zement vor, führt dieses zum Magnesiatreiben. Periklas kann sich im Klinker bilden, wenn die Zementrohstoffe magnesiumhaltige Minerale enthalten. Primärer Periklas entsteht durch thermische Dissoziation, einer Festkörperreaktion, direkt aus Dolomit oder anderen magnesiumhaltigen Mineralen. Kristallisiert Periklas bei Abkühlung aus der Schmelze, spricht man von sekundärem Periklas. Primärer Periklas wird ab etwa 700 °C Brenntemperatur beobachtet. Die Kristallgröße steigt mit zu-

nehmender Brenntemperatur durch Sammelkristallisation. Periklas-Kristallgrößen von 0,001 bis 0,002 mm bei 1250 °C und von etwa 0,015 bis 0,020 mm bei 1450 °C wurden beobachtet [11]. Oberhalb von 1400 °C kann sich primärer Periklas lösen und als sekundärer Periklas beim Abkühlen ausscheiden. Einfluss auf die Periklaskristallisation hat laut Stahel und Schrämlı [30] die Kühlgeschwindigkeit. Bei langsamer Abkühlung (10 bis 20 °C/min) kristallisiert Periklas vollständig aus der Schmelze. Bei mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit kommt es zur Kristallisation kleinerer Kristalle und bei Abkühlung durch Abschreckung auf Eis unterbleibt eine Kristallisation des Periklas fast vollständig.

Höhere Periklasgehalte können die Raumbeständigkeit von Zement durch Treiberscheidungen ungünstig beeinflussen. Um ein Verständnis für die Abhängigkeit der Periklasbildung vom MgO-Gehalt und damit des Treibvorgangs zu erlangen, wurden Laborzemente unterschiedlicher Rohmehlmischungen mit MgO-Gehalten zwischen 3 und 7 Masse-% bezüglich ihrer Raumbeständigkeit untersucht [31]. Für die Raumbeständigkeitsprüfung wurden in [31] folgende Methoden verwendet: a) Kochversuch nach DIN 1164, Teil 6 [32]; b) Methode nach Le Chatelier [33]; c) Autoklavmethode nach ASTM C151-77 [34].

Alle Zemente der unterschiedlichen Versuchsserien erwiesen sich nach den Prüfverfahren a) und b) als raumbeständig, was auf die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit bei der Brucitbildung zurückzuführen ist. Innerhalb der Prüfzeit reagierte nicht genügend Magnesiumoxid zum Produkt Brucit. Folglich sind diese Methoden zum Nachweis des Magnesiatreibens ungeeignet. Hingegen konnte bei der Untersuchung mit Hilfe der Autoklavmethode nach ASTM eine messbare Ausdehnung festgestellt werden. Es wurden fünf Serien jeweils mit MgO-Gehalten von 3, 5 und 7 Masse-% MgO mit in Tabelle 3.6 angegebenen Korngrößen des MgO-Trägers und Freikalkgehaltes geprüft. MgO-Träger bezeichnet reines MgO oder Magnesit MgCO_3 . Der Anteil an ungebundenem MgO (Periklas) im Klinker in Abhängigkeit des ursprünglich zugeführten MgO-Gehalts sowie die Dehnungswerte der Proben nach der Autoklavprüfung sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.6: Zement-Serien für die Autoklavprüfung [31]

Serie	MgO-Träger	Korngröße des MgO-Trägers [mm]	Freikalkgehalt [Masse-%]
I	MgO	< 0,040	< 0,2
II	MgCO ₃	0,025 - 0,063	< 0,2
III	MgCO ₃	0,063 - 0,090	< 0,2
IV	MgO	< 0,040	ca. 1,0
V	MgO	< 0,040	ca. 2,0

Tabelle 3.7: Periklasgehalt [Masse-%] im Klinker bei unterschiedlichem MgO-Gehalt [Masse-%] und Dehnungswerte [%] nach Autoklavbehandlung [31]

Serie\MgO-Gehalt	Periklasgehalt			Dehnungswert		
	3	5	7	3	5	7
I	1,2	3,2	5,3	0,06	ca. 3,5 - 4,5	ca. 6,5 - 8,5
II	1,2	3,1	5,6	0,04	ca. 4,5 - 5,5	ca. 6,5 - 8,5
III	1,3	3,0	5,0	0,04	ca. 5,5 - 6,5	ca. 6,5 - 8,5
IV	–	–	–	0,40	ca. 7,5 - 8,5	ca. 14,0 - 15,5
V	–	–	–	6,50	ca. 11,0 - 12,5	ca. 16,0 - 17,5

Der Phasengehalt an Periklas wurde mikroskopisch mit der Punktzählmethode ermittelt. Abbildung 3.9 ist zu entnehmen, dass innerhalb einer Serie die Dehnung mit steigendem MgO-Gehalt zunimmt. Nach ASTM gilt ein Zement als raumbeständig, wenn die Dehnung des Prüfkörpers nach der Autoklavbehandlung nicht mehr als 0,8 % seiner ursprünglichen Abmessung beträgt [34]. Die Dehnung der unterschiedlichen Serien genügten mit 3 Masse-% MgO den Anforderungen nach Autoklavebehandlung. Bei MgO-Gehalten von 5 Masse-% lagen die Dehnungswerte zwischen 3,5 und 6,5 %, bei 7 Masse-% zwischen 6,5 und 8,5 % jeweils bei Freikalk-Gehalten unter 0,2 Masse-%. Bei steigendem Freikalk-Gehalt wird eine größere Volumenzunahme der Proben beobachtet. Die starke Ausdehnung der Autoklav-Probenkörper der Serie IV und V mit 1 und 2 Masse-% Freikalk wird durch ein Zusammenwirken von Magnesia- und Kalktreiben verursacht. Allerdings muss bei den Ergebnissen der angewandten Autoklavprüfung berücksichtigt werden, dass neben der beschleunigten MgO-Reaktion auch eine in der

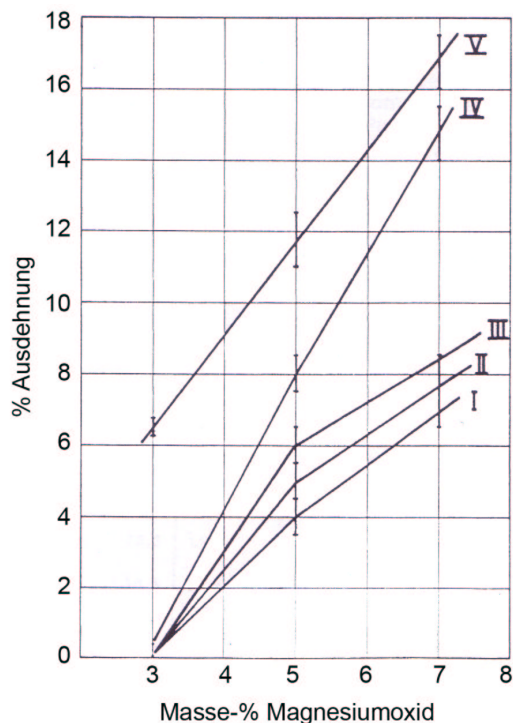


Abbildung 3.9: Ausdehnung der Autoklav-Probekörper der Serien I bis V in Abhängigkeit vom Magnesiumoxidgehalt [31].

Praxis so nicht auftretende Reaktion der Calciumaluminat mit Sulfat eintritt. Folglich ist die gemessene Dehnung der Probekörper nicht nur auf das Magnesiumtreiben zurückzuführen [10]. Ansätze zur Modellierung des Magnesiumtreibens sind nicht bekannt. Nach Dreizler und Knöfel [35] wird das Magnesiumtreiben im Wesentlichen durch folgende sechs Punkte beeinflusst:

1. *Periklasgehalt* - Entscheidend für das Auftreten des Magnesiumtreibens ist der Anteil des MgO, der als freies MgO (Periklas) im Klinker vorliegt. Bei der technischen Herstellung werden bis etwa 2,0 Masse-% MgO in die Klinkerphasen eingebaut. Bei größerem MgO-Gehalt nimmt mit zunehmendem Periklasgehalt (freies MgO) die Autoklavdehnung der Zemente im Allgemeinen zu.

2. *Verteilung des Periklases im Klinker* - Die Autoklavdehnung wird durch eine gleichmäßige Verteilung der Periklaskristalle im Klinker gemindert. Feine und homogene Aufbereitung des Rohmehls, zunehmender Schmelzphasenteil und schnelle Kühlung tragen zu einer gleichmäßigen Verteilung bei.

3. *Kristallgröße des Periklases im Klinker* - Kleinere Periklaskristalle ergeben geringere

Autoklavdehnung. Um Spannungen zu verringern, muss bei steigendem Periklasgehalt die Korngröße abnehmen. Risse treten auf, wenn bei den in Tabelle 3.8 genannten Periklaskorngrößen die genannten Periklasgehalte erreicht bzw. überschritten werden. Polykristalliner Periklas wirkt weniger treibend als Einkristalle.

Der experimentelle Befund (3.) und Tabelle 3.8 sind für die vorliegende Untersuchung von besonderer Bedeutung. Ausgehend von der Tatsache, dass die spezifische Oberfläche mit fallender Korngröße zunimmt, nehmen wir an, dass der geschwindigkeitsbestimmende Prozess des Magnesiatreibens der Reaktionsschritt an der Periklas-Grenzfläche ist.

Tabelle 3.8: Periklas-Grenzwerte für die Rissbildung im Zement. Maximale Korngröße der Periklaskristalle bei angegebenem Periklasgehalt [19].

Korngröße [mm]	Periklas-Gehalt [Masse-%]
0,030 - 0,060	1,0
0,015 - 0,030	1,2
0,005 - 0,015	2,0
kleiner als 0,015	6,0

4. *Sulfatgehalt des Klinkers* - Der Sulfatgehalt des Klinkers wird in der Bauchemie als SO₃-Gehalt angegeben. Der Mindest-SO₃-Gehalt soll die Beziehung Masse-% SO₃ = 0,67 · (Masse-% MgO - 2,0) erfüllen, damit eine maximale Dehnung von 0,5 % nach ASTM C 151 im Bereich von etwa 3 bis 5,5 Masse-% Gesamt-MgO nicht überschritten wird. Das bedeutet, eine Autoklavbeständigkeit kann durch Sulfatisierung des Klinkers bis zu MgO-Gehalten von etwa 5,5 Masse-% erreicht werden.

5. *Zementfeinheit* - Mit zunehmender Zementfeinheit steigt die spezifische Oberfläche des Kristalls und damit die Reaktivität. Jedoch bleibt auch bei höherer Zementfeinheit die Kornverteilung von hohem Einfluss, da auch eine Anhäufung vieler kleiner MgO-Kristalle (Nester) zu Spannungen im Zementstein führen können.

6. *Zusätze zum Rohmehl oder Zumahlstoffe zum Klinker* - Positive Wirkung auf die Raumbeständigkeit von magnesiareichem Zement werden durch unterschiedliche Zusätze zum Rohmehl oder Zugabe von Zumahlstoffen zum Klinker beschrieben. Hierbei ist die

Zugabe von Zuschlagstoffen von größerer Bedeutung. Eine Stabilisierung von magnesiureichen Klinkern wird durch Zugabe von Hüttensand (von etwa 50 bis 70 Masse-%) oder durch Zuschlagen von Trass, Quarz, Flugasche oder Schlacken erreicht.

Die Volumenbeständigkeit von magnesiareichem Zement (MgO-Gehalt 10 Masse-%) wurde an unter Wasser gelagerten Proben ohne und mit Flugasche bei (27 ± 2) °C mittels DTA (Differential-Thermo-Analyse) und Röntgen-Diffraktion untersucht [36]. Es wurde gefunden, dass die stabilisierende Wirkung durch eine geeignete Menge fein gemahlene Silikats hervorgerufen wird. Für die eingesetzte Flugasche wird ein SiO₂-Anteil von 59,2 Masse-% angegeben. Nach 900 Tagen erreicht der magnesiareiche Zement ohne Zusatz eine Ausdehnung von 0,68 %, während der entsprechende Wert für den gleichen Zement mit 30 Masse-% Flugasche unter gleichen Bedingungen nur 0,15 % beträgt. Eine Kurve der Ausdehnung in Abhängigkeit der Zeit des durch Flugasche stabilisierten Zementes flacht schon nach 500 Tagen stark ab, die des nicht stabilisierten Zementes hingegen steigt nach 900 Tagen weiter stark an. Dieser Befund zeigt nicht nur die Möglichkeit auf, dass das Magnesiumtreiben durch die Zugabe von Flugasche in seiner Wirkung gemindert werden kann, sondern auch den ausgedehnten zeitlichen Verlauf der Reaktion von MgO mit Wasser zu Brucit.

4 Quantenchemische Grundlagen

4.1 Die Schrödinger-Gleichung

Grundlage der Quantenchemie ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (4.12)$$

In dieser Eigenwertgleichung beschreibt die Wellenfunktion Ψ einen stationären Zustand des betrachteten Systems. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator \hat{H} nimmt für ein System aus N Kernen und n Elektronen in atomaren Einheiten die folgende Form an:

$$\hat{H} = -\sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_I^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}. \quad (4.13)$$

M_I ist die Masse des Atomkerns I im Verhältnis zur Elektronenmasse, Z_I dessen Kernladung. r_{ij} gibt den Abstand zwischen den Elektronen i und j , r_{iI} zwischen Kern I und Elektron i und R_{IJ} zwischen den Kernen I und J an. Die ersten beiden Terme stellen die kinetische Energie der Kerne und der Elektronen dar, die drei folgenden die potentielle Energie, wobei die ersten beiden die Kern-Elektron- bzw. die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wiedergeben und der letzte Term die Abstoßung zwischen den Atomkernen. Dieser wird im Folgenden mit E_{nuc} bezeichnet.

Die Schrödinger-Gleichung (4.12) kann durch die Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht werden [37]. Der Schlüssel hierfür liegt in der Tatsache, dass Kerne viel massereicher als Elektronen sind, $M_I \gg 1$. Die schweren Kerne bewegen sich im Vergleich zu den leichten Elektronen so langsam, dass man sie als ruhend ansehen kann. Im Separationsansatz (4.14) werden die Bewegungen der Elektronen von denen der Kerne getrennt:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}^{\text{el}}(\mathbf{r}) \Psi^{\text{nuc}}(\mathbf{R}). \quad (4.14)$$

Mit der Annahme ruhender Kerne entfällt der Operator für die kinetische Energie der Kerne in Gleichung (4.13). Man erhält den elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}^{el} :

$$\hat{H}^{\text{el}} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.15)$$

In der elektronischen Schrödinger-Gleichung (4.16) hängen die elektronische Energie $E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ und die elektronische Wellenfunktion $\Psi_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ nur noch parametrisch von den Ortskoordinaten der Kerne \mathbf{R} ab. Die Kern-Kern-Abstoßung ist bei gegebener Atomkonfiguration eine Konstante, die separat betrachtet werden kann.

$$\hat{H}^{\text{el}}\Psi_{\mathbf{R}}^{\text{el}} = E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}\Psi_{\mathbf{R}}^{\text{el}}. \quad (4.16)$$

Die Gesamtenergie $E_{\mathbf{R}}^{\text{tot}}$ des Systems (4.17) ergibt sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als Summe der reinen elektronischen Energie $E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ und der Kern-Kern-Abstoßungsenergie E_{nuc} . E_{nuc} ist, wie erwähnt, für eine gegebene Kernkonfiguration konstant und kann, nachdem $E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ für eine bestimmte Konfiguration der Kerne durch Lösung von (4.16) gefunden wurde, für diese Konfiguration der Kerne nach (4.13) berechnet werden.

$$E_{\mathbf{R}}^{\text{tot}} = E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} + E_{\text{nuc}}, \quad (4.17)$$

Zweckmäßig teilt man \hat{H}^{el} in Ein- und Zweielektronenoperatoren auf:

$$\hat{H}^{\text{el}} = \sum_i^n \hat{h}_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \hat{h}_{ij}. \quad (4.18)$$

\hat{h}_i ist der Einelektronenoperator des i -ten Elektrons mit den Operatoren für die kinetische Energie und die potentielle Energie der Wechselwirkung des Elektrons mit allen Kernen.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}}. \quad (4.19)$$

Die Summanden der Doppelsumme der Zweielektronenoperatoren

$$\hat{h}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.20)$$

beschreiben die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen i und j .

4.2 Das Hartree-Fock-Verfahren

Die elektronische Schrödinger-Gleichung ist nur für sehr einfache Systeme exakt lösbar, z. B. für das H-Atom und das H_2^+ -Molekül. Das Problem ist die Wechselwirkung der

Elektronen untereinander. Man nähert diese Wechselwirkung deshalb an, so dass ein Mehrelektronensystem durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann, welche aus Funktionen aufgebaut ist, die jeweils nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängen. Im Hartree-Fock-Verfahren wird die Wellenfunktion Ψ eines Mehrelektronensystems durch Produkte von Einelektronenfunktionen ϕ_i , den Spinorbitalen, angenähert. Diese werden als Produkt aus einer Raumfunktion $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ und einer Spinfunktion $\omega_i(\sigma_i)$ gebildet (4.21).

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{q}_i) &= \varphi_i(\mathbf{r}_i)\omega_i(\sigma_i), \\ \omega\left(\frac{1}{2}\right) &= \alpha, \\ \text{und} \quad \omega\left(-\frac{1}{2}\right) &= \beta. \end{aligned} \tag{4.21}$$

Die Einteilchenfunktion ist orthonormiert,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij},$$

da sowohl Raum- als auch Spinfunktion für sich orthonormiert sein sollen. Die vom Pauli-Prinzip geforderte Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen erfüllt man zweckmäßig durch eine Slater-Determinante (4.22) [38]. Für ein System mit n Elektronen ergibt sich:

$$\Psi^{\text{el}} \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) & \phi_2(\mathbf{q}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{q}_1) \\ \phi_1(\mathbf{q}_2) & \phi_2(\mathbf{q}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{q}_n) & \phi_2(\mathbf{q}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{q}_n) \end{vmatrix}. \tag{4.22}$$

Für diesen Ansatz sind alle Bedingungen erfüllt, die die Ununterscheidbarkeit der Elektronen und das Pauli-Prinzip an die Funktion stellen. Beim Austausch zweier Elektronen, was dem Vertauschen zweier Zeilen einer Slater-Determinanten entspricht, geht die Wellenfunktion in sich selbst mit umgekehrtem Vorzeichen über. Sind zwei Zeilen gleich, verschwindet die Determinante. Folglich können keine zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Im Hartree-Fock-Verfahren wird mit Hilfe des Variationsprinzips die beste Wellenfunktion bestimmt, indem die Gesamtenergie durch Variation der in der Slater-Determinante enthaltenen Spinorbitale ϕ_i minimiert wird. Die Orthonormierung der Orbitale muss erhalten bleiben. Der Energieerwartungswert E_0^{HF} im Hartree-Fock-Verfahren (4.23), der nach dem Variationsprinzip größer als der

exakte Wert ist, lautet für ein geschlossenschaliges System, bei dem alle Raumfunktionen mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt sind:

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \Phi_0 | \hat{H}^{\text{el}} | \Phi_0 \rangle = 2 \sum_i^{\frac{n}{2}} h_{ii} + \sum_i^{\frac{n}{2}} \sum_j^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (4.23)$$

Die einzelnen Integrale sind dabei folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} h_{ii} &= \int \varphi_i^*(1) \hat{h}_1(1) \varphi_i(1) d\mathbf{r}_1 = \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle, \\ J_{ij} &= \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \hat{h}_{12} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (ii | jj), \\ K_{ij} &= \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \hat{h}_{12} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (ij | ji). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Das Integral h_{ii} ergibt sich aus dem Einelektronoperator (4.19). Das Integral J_{ij} wird als Coulombintegral bezeichnet; es gibt die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen (1) und (2) wieder. K_{ij} wird als Austauschintegral bezeichnet und resultiert aus der Verwendung einer Slaterdeterminante als Wellenfunktion. Für das Austauschintegral gibt es keine klassische Entsprechung. Der Operator \hat{h}_{12} ist durch (4.20) gegeben. Es kommen in (4.23) nur halb so viele Austausch- wie Coulombintegrale vor, da wegen der Orthonormierung der Spinfunktionen alle Austauschintegrale über verschiedene Spinfunktionen verschwinden.

Durch Variation der Raumorbitale φ_i zur Minimierung der Energie (4.23) erhält man die sogenannten Hartree-Fock-Gleichungen (4.25)

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (4.25)$$

mit dem Ergebnis, dass die energetisch besten Raumorbitale φ_i Eigenfunktionen eines effektiven Einelektronoperators, des Fockoperators \hat{F} (4.26), sind.

$$\begin{aligned} \hat{F}(1) &= \hat{h}_1(1) + \sum_j^{\frac{n}{2}} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \\ \hat{J}_j(1) \varphi_i(1) &= \int \varphi_j^*(2) \hat{h}_{12} \varphi_j(2) d\mathbf{r}_2 \varphi_i(1), \\ \hat{K}_j(1) \varphi_i(1) &= \int \varphi_j^*(2) \hat{h}_{12} \varphi_i(2) d\mathbf{r}_2 \varphi_j(1), \end{aligned} \quad (4.26)$$

mit Eigenwerten ϵ_i (4.27), die als Hartree-Fock-Orbitalenergien bezeichnet werden.

$$\epsilon_i = h_{ii} + \sum_j^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (4.27)$$

Die negative Orbitalenergie ist nach dem Koopmans-Theorem näherungsweise gleich der Ionisierungsenergie des Orbitals, aus dem das Elektron entfernt wird. Im Rahmen des MO-LCAO-Ansatzes (molecular orbital linear combination of atomic orbitals) werden die Raumfunktionen φ_i , die als Molekülorbitale (MOs) bezeichnet werden, in einen Satz von Basisfunktionen entwickelt. Als Basisfunktion χ können atomzentrierte Orbitale, sogenannte Atomorbitale (AOs), verwendet werden.

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (4.28)$$

Die als Basisfunktion gewählten Atomorbitale können durch Slater-Orbitale (STOs) oder Gaußfunktionen (GTOs) ausgedrückt werden, die jeweils in den Atomkernen zentriert sind. Gaußfunktionen stellen eine Approximation dar, doch haben sie den Vorteil, dass die Integrale in dieser Basis analytisch auswertbar sind. Slater-Orbitale haben folgende Form:

$$\chi^{\text{Slater}} = \frac{[2\zeta]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (4.29)$$

ζ ist hierbei der Orbitalexponent, Y_l^m stellt die Kugelflächenfunktion mit l , m als Neben- und Magnetquantenzahl dar und n gibt die Hauptquantenzahl wieder. r ist der Abstand vom Atomkern, an dem die Funktion zentriert ist. Die Exponenten ζ werden entweder aus den Slater-Regeln erhalten oder für spezielle Probleme optimiert. Auch eine andere Basis als Atomorbitale kann gewählt werden. Für Festkörper und Oberflächen können nicht-atomzentrierte Funktionen wie ebene Wellen als Basis zweckmäßig sein. Für eine exakte Lösung wird ein vollständiger Basissatz $\{\chi\}$ benötigt, die Summation muss über unendlich viele μ erfolgen. In der Praxis kann nur eine endliche Anzahl m von Basisfunktionen berücksichtigt werden. Ein Ansatz wurde von Roothaan [39] beschrieben. Man entwickelt in der Hartree-Fock-Gleichung (4.25) die Molekülorbitale φ_i nach (4.28) in Basisfunktionen χ_{μ} . Danach wird von links mit χ_{μ}^* multipliziert und integriert. Durch Optimierung der Koeffizienten $c_{\mu i}$ nach dem Variationsprinzip erhält man die Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\sum_{\nu}^m F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu}^m S_{\mu\nu} c_{\nu i}; \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad (4.30)$$

bzw.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon.$$

mit der Fockmatrix \mathbf{F} und der Überlappungsmatrix \mathbf{S} .

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle = \langle \mu | \hat{F} | \nu \rangle$$

und

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \langle \mu | \nu \rangle.$$

Die Elemente $F_{\mu\nu}$ der Fockmatrix \mathbf{F} werden aus den Integralen über atomare Basisfunktionen berechnet. Für ein System mit geschlossenen Schalen erhält man folgende Ausdrücke:

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{F} | \nu \rangle = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho}^m \sum_{\sigma}^m P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \rho\nu) \right] \quad (4.31)$$

mit den Elementen $H_{\mu\nu}$ der Rumpfmatrix \mathbf{H}

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h}_1 | \nu \rangle = \int \mu^*(1) \hat{h}_1 \nu(1) d\mathbf{r}_1,$$

den Zweielektronenintegralen

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = \iint \mu^*(1) \rho^*(2) \hat{h}_{12} \nu(1) \sigma(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

und den Elementen $P_{\mu\nu}$ der Dichtematrix \mathbf{P} :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}.$$

Für die Hartree-Fock-Energie $E_{\text{HF}}^{\text{el}}$ ergibt sich

$$E_{\text{HF}}^{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}). \quad (4.32)$$

Um das verallgemeinerte Eigenwertproblem der Roothaan-Hall-Gleichung (4.30) zu lösen, wird die Basis $\{\chi_\mu\}$ in eine orthogonale Basis $\{\lambda_\mu\}$ transformiert. Eine Möglichkeit stellt die symmetrische Orthogonalisierung nach Löwdin dar. Mit Hilfe der transformierten Basis $\{\lambda_\mu\}$ erhält man ein gewöhnliches Eigenwertproblem:

$$\mathbf{F}^\lambda \mathbf{C}^\lambda = \mathbf{C}^\lambda \boldsymbol{\epsilon} \quad (4.33)$$

$$\text{mit } \boldsymbol{\lambda} = \chi \mathbf{S}^{-1/2}, \quad \mathbf{F}^\lambda = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2}, \quad \mathbf{C}^\lambda = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}.$$

Die Roothaan-Hall-Gleichungen müssen in einem iterativen Verfahren gelöst werden, da der Fockoperator \hat{F} von der Dichtematrix \mathbf{P} abhängt, die wiederum durch die unbekanntenen Koeffizienten $c_{\mu i}$ bestimmt ist.

Man startet mit Näherungswerten für die Koeffizienten $c_{\mu i}^{(0)}$, die etwa durch Diagonalisierung der Rumpfmatrix \mathbf{H} erhalten werden, berechnet die Fockmatrix $\mathbf{F}^{(0)}$, transformiert mit Hilfe von $\mathbf{S}^{-1/2}$, das vorher berechnet worden ist, zu $\mathbf{F}^{\lambda(0)}$, löst die Säkulargleichung und erhält einen verbesserten Satz von Koeffizienten $c_{\mu i}^{\lambda(1)}$. Dann wird die Matrix $\mathbf{C}^{(1)} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{C}^{\lambda(1)}$ ermittelt. Die verbesserten Koeffizienten $c_{\mu i}^{(1)}$ werden eingesetzt, um eine verbesserte Fockmatrix $\mathbf{F}^{(1)}$ zu berechnen und so fort. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis von einem Zyklus zum nächsten keine Veränderung der MO-Koeffizienten $c_{\mu i}^{(n)}$ und MO-Energien $\epsilon_i^{(n)}$ innerhalb vorgegebener Grenzen eintritt. Im Falle von MSINDO wird die Prozedur abgebrochen, wenn sich die Gesamtenergie des Systems nur noch innerhalb vorgegebener Grenzen ändert.

4.3 Berechnungsmethoden

Die Vision, chemische Experimente routinemäßig am Computer zu simulieren, ist mit den heute zur Verfügung stehenden Berechnungsmethoden zumindest teilweise Realität. Allgemein wird die computerunterstützte Darstellung von Molekülen und die quantenchemische Berechnung ihrer Eigenschaften als 'Molekulare Modellierung' bezeichnet. Eine exakte mathematische Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung von chemischen Systemen ist nur für Einelektronensysteme möglich. Für Mehrelektronensysteme ist man auf Methoden angewiesen, die nur näherungsweise Beschreibungen liefern. Der einfachste Ansatz, die Kraftfeldmethode, ist rein klassisch. Hierbei werden Wechselwirkungen zwischen Atomen empirisch behandelt. Quantenchemische Methoden gehen dagegen von der Schrödinger-Gleichung aus und lösen diese näherungsweise.

Es werden Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Methoden, die sich auf Wellenfunktionen gründen, unterschieden. Die Methoden auf der Basis von Wellenfunktionen werden in *ab initio* und semiempirische Methoden unterteilt.

4.3.1 Dichtefunktional-Methoden

Bei quantenchemischen Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) tritt an die Stelle der Wellenfunktion die Elektronendichte. Integriert gibt diese an, wieviele Elektronen sich in einem Volumenelement befinden. Sie hängt also nur von den drei Raumkoordinaten x, y, z ab und ist wesentlich einfacher zu handhaben als eine

Wellenfunktion, die von allen Elektronen-Koordinaten abhängt. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem [40] ist die Grundzustandsenergie eines Systems ein eindeutiges Funktional der elektronischen Dichte, welche durch ein skalares Potential eindeutig festgelegt ist. Nach dem Variationsprinzip kann durch Variation der Elektronendichte die Energie unter Erhaltung der Elektronenanzahl minimiert und so die Grundzustandsenergie erhalten werden.

Kohn und Sham hatten Mitte der 60er Jahre die bahnbrechende Idee, die kinetische Energie für ein Referenzsystem nicht wechselwirkender Elektronen zu berechnen, und zwar unter der Bedingung, dass dieses die gleiche Elektronendichte wie das reale System besitzt [41]. In dem Referenzsystem werden die Elektronen durch einen Satz von Einelektronenfunktionen, vergleichbar den Orbitalen des Hartree-Fock-Ansatzes, beschrieben. Auf diese Weise wird der größte Teil der kinetischen Energie erfasst, analog zum Hartree-Fock-Ansatz, bei dem der größte Teil der elektronischen Energie erfasst wird. Für ein n -Elektronensystem mit der Elektronendichte ρ setzt sich die Gesamtenergie wie folgt zusammen.

$$E_{\text{ges}}(\rho) = T_0(\rho) + \int \rho V_{\text{ext}} d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + E_{xc}(\rho). \quad (4.34)$$

Für die Bestimmung der Gesamtenergie werden die bekannten Funktionale für die Beiträge der kinetischen Energie $T_0(\rho)$ von nicht wechselwirkenden Elektronen, die klassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen sowie den Elektronen untereinander exakt ermittelt. Für das sogenannte Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}(\rho)$ ist kein exakter analytischer Ausdruck bekannt. Die Größe von E_{xc} kann durch Näherungen abgeschätzt werden. Ein Funktional aufzustellen, das diesen Beitrag möglichst genau aus der Elektronendichte nähert, ist ein zentrales Ziel bei der Entwicklung moderner DFT-Methoden.

Die einfachste Näherung für $E_{xc}(\rho)$ ist die lokale Dichte-Approximation (LDA) und die lokale Spindichte-Approximation (LSDA). Beide basieren auf dem Modell eines homogenen Elektronengases. Ein häufig in der Literatur zu findendes LDA Korrelationsfunktional stammt von Vosko, Wilk und Nusair [42]. Die von Becke [43–45] entwickelte verallgemeinerte Gradienten-Approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) für Austausch-Funktionale hängt nicht nur von den lokalen Elektronendichten $\rho(r)$ ab, sondern auch von den Gradienten der Dichte am Ort r . Populäre GGA-Funktionale

sind außerdem die von Perdew und Wang (P86 [46] oder PW91 [47]).

Bei Hybridmethoden berechnet man die Austauschenergie aus additiven gewichteten Anteilen eines Dichtefunktional einerseits und des exakten HF-Ausdrucks andererseits. Die Wichtungsfaktoren sind frei wählbar und werden Referenzdaten (z.B. Messwerten) angepasst. Ein Ansatz wurde von Becke [48] entwickelt. In dieser Arbeit wird mit dem B3LYP-Hybridfunktional die Bindungsenergie für Brucit mit dem Programm CRYSTAL03 als Referenz für die MSINDO-Parametrisierung berechnet. Dieses Hybridfunktional verbindet Beckes drei-Parameterfunktional [48] für die Austauschenergie mit dem Korrelationsfunktional LYP [49].

4.3.2 Semiempirische Verfahren

Trotz der weitreichenden Näherungen, zum einen die Kerne als stationär anzusehen und zum anderen keine explizite Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu berücksichtigen, ist zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichung ein erheblicher Rechenaufwand nötig. Aus diesem Grund wurden in semiempirischen Verfahren weitere Vereinfachungen eingeführt: Es werden nur Valenzelektronen explizit behandelt, ein 'effektiver Rumpf' (effective core) wird zur Behandlung der inneren Elektronenschalen und des Kerns eingeführt. Die Valenzorbitale werden durch einen minimalen Satz von Slaterorbitalen dargestellt. Drei- und Vierzentrenintegrale werden vernachlässigt. Außerdem werden Zweizentrenintegrale zum Teil vernachlässigt oder parametrisiert, d. h. durch analytische Ausdrücke ersetzt, die empirische Parameter enthalten. Diese werden so eingestellt, dass die berechneten Messgrößen möglichst wenig von Referenzwerten abweichen. Referenzwerte sind experimentelle Werte der Messgrößen oder Ergebnisse sehr genauer *ab initio* Rechnungen. Die verschiedenen semiempirischen Verfahren unterscheiden sich darin, welche Integrale vernachlässigt werden. Allen semiempirischen Methoden liegt die Vernachlässigung der differentiellen Überlappung zweier nicht identischer atomarer Basisfunktionen zugrunde, die Zero Differential Overlap (ZDO) Näherung. Bei der ZDO Näherung gilt:

$$\chi_{\mu}^{*}(i)\chi_{\nu}(i) d\mathbf{r}_i = \chi_{\mu}^{*}(i)\chi_{\nu}(i)\delta_{\mu\nu} d\mathbf{r}_i. \quad (4.35)$$

Dadurch verschwinden alle Drei- und Vierzentrenintegrale. Die verbleibenden Coulombintegrale haben folgende Form:

$$(\mu\nu | \sigma\tau) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\tau} (\mu\mu | \sigma\sigma). \quad (4.36)$$

Die Näherung wird schrittweise zurückgenommen. Die Stufen der ZDO-Näherung sind:

CNDO (complete neglect of differential overlap)	Pople, Segal	1965 [50], 1966 [51]
INDO (intermediate neglect of differential overlap)	Pople, Beveridge, Dobosh	1967 [52]
NDDO (neglect of diatomic differential overlap)	Pople, Santry, Segal	1965 [50]

Heutzutage werden folgende Programme verwendet:

ZINDO (Zerner INDO)	Zerner	1973 [53]
MNDO (modified neglect of differential overlap)	Dewar, (Thiel)	1977 [54]
AM1	Dewar, (Stewart)	1985 [55]
PM3	Stewart	1989 [56]
SINDO1 (symmetrically orthogonalized INDO)	Jug	1980 [57]
MSINDO (modified SINDO)	Jug	1999 [58]

Ein aktueller Überblick über semiempirischer Methoden und ihre Anwendungen wird in [59] gegeben. Im Folgenden wird näher auf die semiempirische Methode MSINDO eingegangen, die in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendet wurde.

4.4 Die semiempirische Methode MSINDO

MSINDO (modified symmetrically orthogonalized intermediate neglect of differential overlap) [58] stellt eine Weiterentwicklung der SCF MO Methode SINDO1 [57] dar. SINDO basiert auf dem INDO Formalismus von Pople *et al.*. Parametrisiert wurden bisher die Elemente der ersten, zweiten, dritten und vierten Periode sowie für die erste Übergangsmetallreihe (4. Langperiode) des Periodensystems [58, 60–62]. In MSINDO wird ein pseudominimaler Slater-Valenzbasissatz verwendet. Die Elektronen der inneren Schalen werden durch ein repulsives kurzreichweitiges Pseudopotential nach Zerner [63] berücksichtigt.

Im pseudominimalen Basissatz werden verschiedene Orbitalexponenten für Einzentren- (ζ^U) und Zweizentrenintegrale (ζ), also Überlappungsintegrale, Coulombintegrale, Kernanziehungsintegrale und Resonanzintegrale verwendet. Der in Tabelle 4.9 wiedergegebene Basissatz wird für die parametrisierten Elemente angesetzt. Zur Beschreibung

Tabelle 4.9: Pseudominimaler Basissatz

Element	H	Li-F	Na, Mg	Al-Cl	K, Ca	Sc-Zn	Ga-Br
Orbital	1s, (2p)	2s, 2p	3s, 3p	3s, 3p, 3d	4s, 4p	3d, 4s, 4p	4s, 4p, 4d

von Wasserstoffbrückenbindungen stehen 2p-Funktionen am Wasserstoff optional zur Verfügung [64]. Der Einfluss von *d*-Orbitalen auf die Ergebnisse für Natrium- und Magnesiumverbindungen ist bei kleinen Molekülen vernachlässigbar, bei großen Ionenclustern wurde ein unrealistisch großer Ladungstransfer in die *d*-Orbitale beobachtet. Aus diesem Grund wird für Natrium und Magnesium eine *sp*-Basis verwendet.

Die Einzentrenelemente der Rumpfmatrix \mathbf{H} werden über nichtorthogonale Basisfunktionen wie folgt berechnet:

$$H_{\mu_A\mu_A} = U_{\mu_A} + \sum_{B \neq A} (V_{\mu_A\mu_A}^B + V_{\mu_A\mu_A}^{B,\text{corr}}) - \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} S_{\mu_A\rho_B}^2 \epsilon_{\rho_B}, \quad (4.37)$$

$$H_{\mu_A\mu'_A} = \sum_{B \neq A} \left(V_{\mu_A\mu'_A}^B + V_{\mu_A\mu'_A}^{B,\text{corr}} \right) - \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} S_{\mu_A\rho_B} S_{\mu'_A\rho_B} \epsilon_{\rho_B}$$

mit

$$U_{\mu_A} = \left\langle \mu_A \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \mu_A \right\rangle,$$

$$V_{\mu_A\mu'_A}^B = \left\langle \mu_A \left| -\frac{Z_B}{r_{iB}} \right| \mu'_A \right\rangle.$$

Gleichung (4.37) gibt die Rumpfmatrix mit den Diagonalelementen $H_{\mu_A\mu_A}$ und den Außerdiagonalelementen $H_{\mu_A\mu'_A}$ wieder. Der Korrekturterm $V_{\mu_A\mu_A}^{B,\text{corr}}$ beschreibt näherungsweise die vernachlässigten richtungsabhängigen Effekte der Zweielektronen-Zweizentren-Integrale. Die Zweielektronen-Zweizentrensterme werden analytisch über *s*-Funktionen berechnet. Der jeweils letzte Term in (4.37) beschreibt die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Elektronen der inneren Schalen durch Pseudopotentiale nach Zerner. Die Orbitalenergien ϵ_{ρ} werden experimentellen Atomspektren entnommen. Die strenge ZDO-Näherung kann nicht auf die Rumpfmatrix angewandt werden. Diese starke Vereinfachung muss insbesondere bei der Berechnung der Zweizentrensterme $H_{\mu_A\nu_B}$ zurückgenommen werden, um die chemische Bindung zufriedenstellend zu beschreiben.

Die Eielektronen-Zweizentren-Integrale werden gemäß der modifizierten Mulliken-Näherung berechnet [65].

$$H_{\mu_A\nu_B} = \frac{1}{2}S_{\mu_A\nu_B} (H_{\mu_A\mu_A} + H_{\nu_B\nu_B}) + L_{\mu_A\nu_B}. \quad (4.38)$$

Der Korrekturterm $L_{\mu_A\nu_B}$ wurde aus einer Kommutatorrelation erhalten [66] und hat die Form:

$$L_{\mu_A\nu_B} = -\frac{1}{2} (\zeta_{\mu_A}^2 + \zeta_{\nu_B}^2) \frac{S_{\mu_A\nu_B} (1 - S_{\mu_A\nu_B})}{1 + \rho}. \quad (4.39)$$

Dabei wird der mit dem Mittel der Orbitalexponenten gewichtete Abstand der Atome A und B mit $\rho = 1/2(\zeta_{\mu_A} + \zeta_{\nu_B})R_{AB}$ berücksichtigt. Somit ergeben sich die folgenden Ausdrücke für die Elemente der Fockmatrix:

$$\begin{aligned} F_{\mu_A\mu_A} &= H_{\mu_A\mu_A} + \sum_{\sigma_A} \sum_{\tau_A} P_{\sigma_A\tau_A} \left[(\mu_A\mu_A | \sigma_A\tau_A) - \frac{1}{2} (\mu_A\tau_A | \sigma_A\mu_A) \right] \\ &\quad + \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} P_{\rho_B\rho_B} (\mu_A\mu_A | \rho_B\rho_B), \\ F_{\mu_A\mu'_A} &= H_{\mu_A\mu'_A} + \sum_{\sigma_A} \sum_{\tau_A} P_{\sigma_A\tau_A} \left[(\mu_A\mu'_A | \sigma_A\tau_A) - \frac{1}{2} (\mu_A\tau_A | \sigma_A\mu'_A) \right], \\ F_{\mu_A\nu_B} &= H_{\mu_A\nu_B} - \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_B} (\mu_A\mu_A | \nu_B\nu_B). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Die ZDO-Annahme wird in einer orthogonalen Basis besser erfüllt als in einer nicht-orthogonalen. Deshalb wird in MSINDO eine symmetrische Orthogonalisierung nach Löwdin ausgeführt.

$$\mathbf{H}^\lambda = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2}. \quad (4.41)$$

Die Transformationsmatrix $\mathbf{S}^{-1/2}$ wird in die Reihe

$$\mathbf{S}^{-1/2} = (\mathbf{1} + \bar{\mathbf{S}})^{-1/2} = \mathbf{1} - \frac{1}{2}\bar{\mathbf{S}} + \frac{3}{8}\bar{\mathbf{S}}^2 - \frac{5}{16}\bar{\mathbf{S}}^3 \pm \dots \quad (4.42)$$

entwickelt. $\bar{\mathbf{S}}$ ist die modifizierte Überlappungsmatrix, deren Diagonalelemente null sind. In der Transformation (4.41) werden näherungsweise nur Terme erster Ordnung in \mathbf{S} berücksichtigt. Der verbleibende Beitrag wird mit einem Korrekturfaktor $f^{B,\text{orth}}$ multipliziert.

$$\begin{aligned} H_{\mu_A\mu_A}^\lambda &= H_{\mu_A\mu_A} - f^{B,\text{orth}} \sum_{B \neq A} \sum_{\nu_B} S_{\mu_A\nu_B} L_{\mu_A\nu_B}, \\ H_{\mu_A\mu'_A}^\lambda &= H_{\mu_A\mu'_A} - \frac{1}{2} f^{B,\text{orth}} \sum_{B \neq A} \sum_{\nu_B} \left(L_{\mu_A\nu_B} S_{\nu_B\mu'_A} + S_{\mu_A\nu_B} L_{\nu_B\mu'_A} \right), \\ H_{\mu_A\nu_B}^\lambda &= L_{\mu_A\nu_B} + H_{\mu_A\nu_B}^{\text{corr}}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Der Korrekturfaktor $f^{B,\text{orth}}$ ist von der Anzahl der Basisfunktionen des betrachteten Elements abhängig. Er kompensiert die Vernachlässigung höherer Ordnungen der Überlappung in Transformation (4.42). Der Term $H_{\mu_A\nu_B}^{\text{corr}}$ stellt einen Korrekturterm dar, der empirische Parameter enthält.

$$H_{\mu_A\nu_B}^{\text{corr}} = \frac{1}{4} (K_A + K_B) S_{\mu_A\nu_B} (f_A^{\text{shield}} h_{\mu_A\mu_A} + f_B^{\text{shield}} h_{\nu_B\nu_B}) \quad (4.44)$$

mit

$$f_A^{\text{shield}} = 1 - e^{-\kappa_{P_B}(A)R_{AB}},$$

$$f_B^{\text{shield}} = 1 - e^{-\kappa_{P_A}(B)R_{AB}}.$$

Die K -Werte sind atomare Justierparameter, die für σ -, π - und δ -Bindungen optimiert werden. Die Abschirmfaktoren f^{shield} sind abstandsabhängige Funktionen. Sie verhindern, dass sich die Atome zu stark durchdringen und stellen mit Hilfe der justierbaren Bindungsparameter κ sicher, dass die Stärke der chemischen Bindung korrekt wiedergegeben wird.

4.5 Born-Oppenheimer Molekulardynamik in MSINDO

Zur Beschreibung von Reaktionen bei Temperaturen oberhalb von 0 K wurde die Born-Oppenheimer Molekulardynamik (BOMD) in MSINDO implementiert [67]. Mit der Molekulardynamik in MSINDO können große Systeme bis in den Pikosekundenbereich berechnet werden, um Reaktionen qualitativ besser verstehen und quantitative Details ermitteln zu können. Dabei können besonders Temperatur- und Zeitabhängigkeiten erforscht, globale Minima zur Strukturbestimmung auf komplizierten Potentialhyperflächen mit einer Vielzahl lokaler Minima durch simuliertes Abkühlen (simulated annealing) bestimmt sowie Spektrenberechnungen durchgeführt werden.

Berücksichtigt wird die Bewegung der Kerne auf einer Born-Oppenheimer Potentialhyperfläche (PES - potential energy surface). Im Unterschied zur Car-Parrinello-Methode wird für jeden Zeitschritt die Wellenfunktion bis zur Selbstkonsistenz optimiert. Für jeden Punkt der Bewegungskurve wird die Kraft \mathbf{F}_i , die auf ein Atom i wirkt, auf der Born-Oppenheimer-PES quantenchemisch berechnet. Die Bewegung der Atomkerne wird mit Hilfe der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben.

$$\dot{\mathbf{P}}_i = \mathbf{F}_i = M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = -\nabla_i E_{\text{MSINDO}}. \quad (4.45)$$

\mathbf{R}_i gibt die Position des Atoms i mit der Masse M_i an. Die Kraft \mathbf{F}_i ist gleich dem negativen Gradienten der mit MSINDO berechneten Energie E . $\dot{\mathbf{P}}_i$ ist der Differentialquotient des Impulses des Atoms i nach der Zeit. Diese Methode ist effektiv, da die Gradienten $-\nabla_i E_{\text{MSINDO}}$ analytisch berechnet werden können. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden numerisch durch den Verlet-Algorithmus gelöst. Die Bewegungskurve eines Atoms wird durch eine Taylor-Reihenentwicklung angenähert, die nach dem 3. Glied abgebrochen wird. Die neuen Positionen der Atome zur Zeit $(t + \Delta t)$ folgen aus den Positionen, Geschwindigkeiten und Kräften zur Zeit t . Zeitspannen $\Delta t = 1$ fs oder kürzer sind vorgegeben, um hinreichende Genauigkeit zu erreichen. Die Temperatur T ist die Eigenschaft einer Gesamtheit aus einer großen Anzahl identischer atomarer Systeme unter bestimmten Bedingungen. Nach dem Ergoden-Prinzip ist der über eine lange Zeitspanne aufgenommene Zeitmittelwert einer Messgröße gleich dem Mittelwert der Größe über die Gesamtheit der Systeme. Die Temperatur ist nach dem Gleichverteilungssatz der Energie mit den Geschwindigkeiten der Atome, $\dot{\mathbf{R}}_i$, verknüpft:

$$\left\langle \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (4.46)$$

Die Klammer bezeichnet den Mittelwert über die Gesamtheit der Systeme. k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, N_f die Anzahl der Freiheitsgrade. Die vergleichsweise kurzen Rechenzeiten bei Anwendung von MSINDO erlauben die Berechnung über entsprechend lange Beobachtungszeiten in den ps-Bereich hinein. Die Temperatur wird über den Nosé-Hoover-Ketten-Thermostat kontrolliert [68, 69].

5 Festkörper und Oberflächen

Ein idealer Kristall wird durch die unendliche Translation identischer Struktureinheiten im dreidimensionalen Raum aufgebaut [70]. Die Struktur beschreibt man durch ein periodisches Gitter. Jeder Gitterpunkt ist auf identische Weise mit einer Gruppe von Atomen, der sogenannten Basis, verknüpft. Gitter und Basis bilden die Kristallstruktur. Ein realer kristalliner Festkörper weist eine Nahordnung und eine mehr oder weniger weitreichende Fernordnung auf, in amorphen Festkörpern besteht im Allgemeinen nur noch eine Nahordnung [71]. Ein Kubikzentimeter eines Festkörpers enthält etwa 10^{23} Atome, so dass auf atomarem Niveau einerseits das Modell des unendlich ausgedehnten Kristalls gerechtfertigt ist, andererseits die Lösung der Schrödinger-Gleichung für solch große Atomzahlen ein unmögliches Unterfangen darstellt.

Die Simulation solch quasi unendlicher Strukturen geschieht mit Hilfe von Modellen, die nur eine begrenzte Anzahl von Atomen enthalten. Verschiedene Modelle sind in Gebrauch. Das Modell des freien Clusters gibt einen repräsentativen Ausschnitt des betrachteten Kristalls wieder und behandelt diesen unter Verlust der Translations-symmetrie ähnlich wie ein Molekül. Die berechneten Festkörpereigenschaften hängen jedoch nicht nur von der Größe des Clusters, sondern auch von dessen Grenzflächen ab. Unvollständige und unterschiedliche Koordination der Grenzflächenatome und die Vernachlässigung weitreichender Wechselwirkungen sind die Ursache. Bei einfachen Kristallen ist eine Extrapolation von berechneten Cluster- zu Festkörpereigenschaften möglich, indem bei den Rechnungen die Clustergröße systematisch vergrößert wird [72]. Defekte, wie Fehlstellen, Dotierungen sowie auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle, können isoliert ohne Defekt-Defekt-Wechselwirkungen beschrieben werden.

Die Translationssymmetrie kristalliner Festkörper wird in den periodischen Modellen genutzt. Die Behandlung von isolierten Defekten ist in diesen Modellen jedoch aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Defekten in benachbarten Zellen aufwendig, weil die Zellen zu sogenannten Superzellen erweitert werden müssen. Im zyklischen Clustermodell wird der freie Cluster mit periodischen Randbedingungen verknüpft.

Festkörpereigenschaften, wie Gitterstruktur, Gitterschwingungen, Bindungsenergien, elektronische Bandstrukturen, können quantenchemisch mit den genannten Modellen berechnet werden.

Zur Berechnung von Festkörpern und Oberflächen stehen in MSINDO das freie Clustermodell (FCM) und das zyklische Clustermodell ohne und mit Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung (CCM bzw. CCMM) zur Verfügung. Da die Simulation der Reaktionen des Magnesiatreibens in dieser Arbeit mit dem zyklischen Clustermodell ausgeführt wurde, wird dieses Modell näher erläutert. Einige wenige Rechnungen wurden mit dem Programm CRYSTAL von Pisani *et al.* [73] durchgeführt, dem ein periodisches Modell zugrundeliegt.

5.1 Zyklisches Clustermodell in MSINDO

Das zyklische Clustermodell basiert auf der Idee, die Umgebungen derjenigen Atome, die im betrachteten unendlichen Kristall translationsäquivalent sind, im endlichen Cluster einander anzugleichen, um die störenden Randeffekte aufzuheben und Translationssymmetrie herzustellen. Die Idee geht auf Arbeiten von Bennet *et al.* [74] und Zunger [75–77] aus den frühen 1970er Jahren zurück. Seitdem wurde das zyklische Clustermodell in verschiedenen quantenchemischen Programmen angewandt, genannt seien die Implementierungen von Deák [78] und Noga *et al.* [79] im Rahmen der CNDO- bzw. INDO-Methode. In MSINDO wurde eine Weiterentwicklung des zyklischen Clustermodells realisiert, welche die weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen in ionischen Kristallen zu beschreiben ermöglicht [62].

Das zyklische Clustermodell soll nun genauer betrachtet werden. Es wird von einem freien Cluster ausgegangen, der durch Wiederholung primitiver Einheitszellen aufgebaut wird. Im zyklischen Clustermodell wird bei Periodizität in zwei Dimensionen die Wechselwirkungsregion jedes Atoms von Translationsvektoren \vec{a} und \vec{b} aufgespannt. Betrachtet man ein beliebiges, nicht zentrales Atom im Cluster, rückt dieses durch Translation anderer Clusteratome ins Zentrum. Für das zweidimensionale System erhält man durch Translation einen Torus (Oberfläche), für ein dreidimensionales System einen Hypertorus (Festkörper). Eine (AB)₃-Kette mit Periodizität in einer Dimension wird konzeptionell zum Ring geschlossenen (Abbildung 5.10). In der Darstellung des Rings wird die Aufhebung der Randeffekte besonders deutlich.

Wechselwirkungen werden nur berücksichtigt zwischen einem Clusteratom X_i und Atomen, die höchstens den Abstand des halben Translationsvektors \vec{a} aufweisen (Abbildung 5.11).

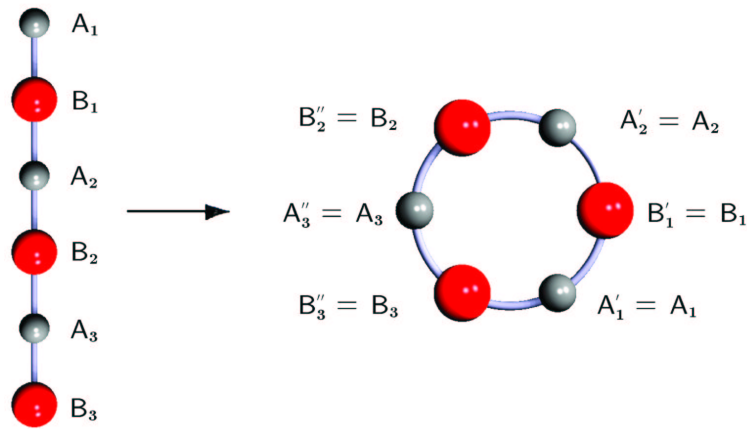


Abbildung 5.10: Zur Veranschaulichung des zyklischen Clustermodells anhand der Simulation eines eindimensionalen Kristalls (schematisch).

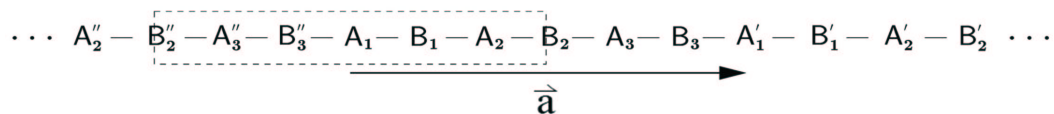


Abbildung 5.11: Definition des Wechselwirkungsbereichs W_{A_1} .

Die Atome A_n und B_n werden in diesem eindimensionalen Cluster in die positive und die negative Richtung translatiert. Die in positive Richtung translatierten Atome A_n (B_n) werden mit A'_n (B'_n), die in negative mit A''_n (B''_n) bezeichnet. Jedes Atom A_i (B_i) der Translationseinheit erhält dieselbe Umgebung. Dies bedeutet, dass für jedes Atom X_i der Wechselwirkungsbereich W_{X_i} mit den Clusteratomen Y_i durch $|\overline{X_i Y_i}| \leq |\vec{a}|/2$ identisch definiert wird. Atome, die genau auf dem Rand des Wechselwirkungsbereichs liegen, werden in MSINDO mit einem Wichtungsfaktor ω versehen. Im Beispiel 5.11 werden die Wechselwirkungen mit den Randatomen jeweils zur Hälfte berücksichtigt, $\omega = 1/2$, alle anderen Wechselwirkungen mit $\omega = 1$. Die Wechselwirkungsbereiche W_{X_i} der Clusteratome X_i eines eindimensionalen zyklischen Clusters sind in Tabelle 5.10 dargestellt. Bei der Berechnung der Wechselwirkungsintegrale der Clusteratome wird das Wichtungsschema (Tabelle 5.10) auf die Rumpfmatrix \mathbf{H} und die Coulombintegrale $(\mu_A \mu_A | \nu_B \nu_B)$ angewandt.

Tabelle 5.10: Wechselwirkungsbereiche W_{X_i} eines eindimensionalen zyklischen Clusters.

Die Abstände zwischen den Clusteratomen X_i und Y_i sind in Einheiten von $d = \overline{AB}$ angegeben.

Y_i			X_i	Y_i		
$-3d$	$-2d$	$-d$		d	$2d$	$3d$
$\frac{1}{2} B_2''$	A_3''	B_3''	A_1	B_1	A_2	$\frac{1}{2} B_2$
$\frac{1}{2} A_3''$	B_3''	A_1	B_1	A_2	B_2	$\frac{1}{2} A_3$
$\frac{1}{2} B_3''$	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	$\frac{1}{2} B_3$
$\frac{1}{2} A_1$	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3	$\frac{1}{2} A_1'$
$\frac{1}{2} B_1$	A_2	B_2	A_3	B_3	A_1'	$\frac{1}{2} B_1'$
$\frac{1}{2} A_2$	B_2	A_3	B_3	A_1'	B_1'	$\frac{1}{2} A_2'$

Im Folgenden sind die Vorteile des zyklischen Clustermodells gegenüber dem freien Clustermodell wiedergegeben [80].

- (+) Die Translationssymmetrie des Systems und damit die identische Umgebung von äquivalenten Atomen bleibt erhalten.
- (+) Es treten keine Randeffekte auf.
- (+) Defekte wie Fehlstellen oder Dotierungen können isoliert, das heißt, ohne direkte Defekt-Defekt-Wechselwirkungen behandelt werden.
- (+) Geladene Defekte können behandelt werden.
- (+) Verfahren, wie beispielsweise CI oder IVO, können direkt auf Festkörper angewendet werden.

Zur Beschreibung von Ionenkristallen müssen weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen im zyklischen Clustermodell berücksichtigt werden. Um diesen Rechnung zu tragen, wird der Cluster in ein Punktladungsfeld eingebettet. Das Madelungpotential wird nach der Summationsmethode von Ewald [70,81,82] berechnet und in MSINDO als optionale Funktion [80, 83] implementiert. Mit Hilfe einer Löwdin-Populationsanalyse werden die Ladungen q_i , in die der zyklische Cluster eingebettet wird, in jedem SCF-Zyklus selbstkonsistent aus der aktuellen Dichtematrix berechnet.

Die Simulation des MgO-Festkörpers, der MgO-Oberfläche, der zugehörigen Adsorbatstrukturen mit ihren unterschiedlichen 2D-Phasen und Phasenübergängen, sowie im weiteren Verlauf die Simulation der Intermediate der Periklas-Brucit-Umwandlung und schließlich die Simulation des Produkts Brucit wird mit Hilfe des zyklischen Clustermodells durchgeführt. Das Madelungpotential wird bei allen Berechnungen berücksichtigt.

5.2 Periodische Modelle

Mit Hilfe periodischer Modelle können ideale kristalline Festkörper zweckmäßig wiedergegeben werden. Die Translationssymmetrie wird für deren Wiedergabe ausgenutzt, indem die primitive Einheitszelle als Translationseinheit periodisch wiederholt wird. In periodischen Modellrechnungen werden heutzutage zwei Arten von Blochfunktionen verwendet, ebene Wellen und Atomorbital-basierte Funktionen [84]. Im Abschnitt 5.5 werden DFT-Hybridmethoden für die Berechnung des Brucitkristalls mit dem Programm CRYSTAL als Referenz für die MSINDO-Parametrisierung durchgeführt. Die Wellenfunktion besteht dabei aus sogenannten Kristallorbitalen. Diese werden aus einer Linearkombination von atomzentrierten Funktionen gebildet, die Kontraktionen von Gauß-Funktionen (GTF) darstellen. Kristallorbitale sind nicht nur Funktionen der Raumkoordinaten der Elektronen, sondern hängen auch von den \vec{k} -Vektoren im reziproken Raum ab [73].

5.3 Stand der Forschung

5.3.1 Periklas MgO

Periklas kristallisiert in kubischer Kochsalzstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Das Gitter lässt sich mit drei gleich langen orthogonalen Vektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} beschreiben. Das Bravais-Gitter ist kubisch-flächenzentriert (fcc, face-centered cubic). Die primitive Zelle ist ein Rhomboeder und enthält nur einen Gitterpunkt, während die kristallographische kubisch flächenzentrierte Einheitszelle vier Gitterpunkte enthält. In jeder Einheitszelle befinden sich vier MgO-Einheiten. Die Basis besteht aus einem O-Ion bei (0,0,0) und einem Mg-Ion bei (1/2,1/2,1/2). Die stabilste Oberfläche stellt die unpolare (001)-Oberfläche dar. Hier sind in der Oberfläche die gleiche Anzahl Anionen und Kationen fünffach koordiniert von dem jeweils anderen Ion umgeben. Die (110)-Oberfläche ist ebenfalls unpolar. Sie enthält die gleiche Anzahl Anionen und Kationen in alternierenden Reihen jeweils einer Ionensorte; die Oberflächenatome sind nur vierfach koordiniert. Die (111)-Oberfläche dagegen ist nicht ladungsneutral, sie wird durch alternierende Ebenen, die entweder Magnesium- oder Sauerstoffionen enthalten, aufgebaut.

Die experimentelle Atomisierungsenthalpie für den MgO-Festkörper beträgt $\Delta_a H_0 = 990$ kJ/mol [85], die Gitterkonstante $a_0 = 4.211$ Å [86]. Die experimentell bestimmte Oberflächenenergie der (001)-Ebene beträgt 55-63 kJ/mol pro MgO-Einheit der Oberfläche [87].

Die Relaxation der (001)-Oberfläche wird als prozentuale Größe bezüglich des Schichtabstandes in [001]-Richtung mit $-(0,6 \pm 0,4)$ %, die Wellung mit $(+1,1 \pm 0,5)$ % angegeben [88]. Die verwendeten Proben wurden im Vakuum präpariert. Andere experimentelle Arbeiten von im Vakuum präparierten Proben erhalten eine Relaxation zwischen $(-3$ bis $+3)$ % und eine Wellung von $(0$ bis $+6)$ % [89]. Relaxation und Wellung sind in Gleichung (5.50) und (5.51) auf Seite 61 bzw. 62 definiert.

Dichtefunktionalrechnungen mit dem Programm CRYSTAL unter Verwendung des PWGGA- (Perdew Wang Generalized Gradient Approximation) [47] und des B3LYP- (Becke-3Parameter-Lee-Yang-Parr) Funktionals [48] ergaben eine Gitterkonstante von 4,241 Å bzw. 4,225 Å [90]. Theoretische Studien mit unterschiedlichen Techniken ergaben Oberflächenrelaxationen zwischen -1 % und $+1$ % [89]. Die Übereinstimmung für die Wellung ist mit $+0,6$ % bis $+9,0$ % deutlich geringer [89]. Auf MSINDO-Rechnungen

bezüglich des Festkörpers und der Oberflächeneigenschaften wird in Abschnitt 5.4.1 eingegangen.

5.3.2 Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Im Brucit-Typ kristallisieren viele Hydroxide ($\text{M}(\text{OH})_2$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ u. a.) [91]. Brucit spielt eine wichtige Rolle in Luft- und Wassermörteln, insbesondere, wie erwähnt, beim Magnesiatreiben in Beton. Brucit kristallisiert in einem Schichtgitter (CdI_2 -Struktur) der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m}1$. Für die Vektoren gilt $\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$, die Winkel $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. In Tabelle 5.11 werden die atomaren Positionen angegeben. Die Einheitszelle enthält eine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einheit.

Tabelle 5.11: Atomare Positionen in $\text{Mg}(\text{OH})_2$

	x	y	z
Mg	0,0000	0,0000	0,0000
O	0,3333	0,6667	0,2216
H	0,3333	0,6667	0,4300

Die OH-Ionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Jede zweite Oktaederlückenschicht ist mit Magnesiumkationen besetzt, entsprechend einem Schichtaufbau mit leichter Spaltbarkeit zwischen den gleich geladenen OH-Schichten. Die OH-Gruppen sind parallel und antiparallel zur kristallographischen c -Achse gerichtet. Senkrecht zur c -Achse betrachtet, bilden die OH-Gruppen Ebenen über und unter der Ebene der Magnesiumkationen, wobei die Sauerstoffe den Magnesiumkationen zugewandt, die Wasserstoffe abgewandt sind.

Für den $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Festkörper beträgt die experimentell ermittelte Atomisierungsenthalpie $\Delta_a H_0 = 1985 \text{ kJ/mol}$ [92]. Die von Chakoumakos *et al.* mittels Neutronenbeugung für $T = 15 \text{ K}$ gemessenen Gitterkonstanten im Brucitkristall lauten $a = 3,141 \text{ \AA}$ und $c = 4,727 \text{ \AA}$ [93]. Neutronenbeugungsstudien wurden von Zigan und Rothbauer [94] sowie von Catti *et al.* [95] unter ambienten Bedingungen durchgeführt und von Catti nach der Rietveld-Strukturverbesserungsmethode ausgewertet.

Die Festkörpereigenschaften von Brucit wurden mit dem Kristallorbitalprogramm CRYSTAL im B3LYP-Formalismus, in der DFT-lokale-Dichte-Approximation plus dem Vosko-Wilk-Nusair [42] Korrelationspotential (LV) [96] und auf Hartree-Fock-Niveau beschrieben [96,97]. Ergebnisse für die Atomisierungsenergie E_A , Zwischenschichtenergie E_Z und Hydratationsenergie ΔE sind in Tabelle 5.12, für die Geometrie in Tabelle 5.13 wiedergegeben. E_Z ist die Differenz zwischen der Festkörperenergie und der Bindungsenergie einer isolierten zweidimensionalen Schicht, ΔE ist die Reaktionsenergie der Reaktion $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$. Befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Gitter- und Hydratationsenergien, Geometrien, sowie Schwingungsfrequenzen wurde mit der B3LYP-Hybridmethode erzielt. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau sind auf die abweichenden Basissätze zurückzuführen, insbesondere bei D'Arco *et al.* auf das Fehlen von Polarisationsfunktionen. Dovesi *et al.* verwendeten für die O-Basis 18 Gauß-Funktionen, D'Arco *et al.* hingegen nur 13 GTFs. Die Atomisierungsenergien auf Hartree-Fock-Niveau zeigen einen ähnlichen Trend in ihrer Abweichung. Sie fallen um etwa 30 % geringer als die experimentell bestimmte Atomisierungsenergie aus.

Tabelle 5.12: Atomisierungsenergie E_A [kJ/mol], Zwischenschichtenergie E_Z [kJ/mol] und Hydratationsenergie ΔE [kJ/mol] von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), theoretisch (HF, B3LYP, LV) [96]), (HF) [97] und experimentell [92]

	HF ^a	B3LYP ^a	LV ^a	HF ^b	Exp. ^c
E_A	1457	1953	2345	1386	1985
E_Z	-2,6	-5,3	-36,8	-4,2	-
ΔE	-79	-79	-116	-	-79

^a [96], ^b [97], ^c [92]

Tabelle 5.13: Strukturdaten [\AA] von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), theoretisch (HF, B3LYP, LV), (HF) und experimentell

	HF ^a	B3LYP ^a	LV ^a	HF ^b	Exp.
a	3,152	3,172	3,087	3,146	3,141 ^c
c	5,185	4,892	4,470	5,354	4,727 ^c
$L_{\text{Mg-O}}$	2,094	2,087	2,062	2,103	2,087 ^c
$L_{\text{O-O}}$	2,758	2,770	2,736	2,787	2,779 ^d
$L_{\text{O-H}}$	0,940	0,964	0,978	0,953	0,958 ^d
$L_{\text{H-H}}$	2,255	2,085	1,835	2,250	1,896 ^c

^a [96], ^b [97], ^c [93], ^d [95]

Intraschichtabstände werden auf Hartree-Fock-Niveau gut wiedergegeben. Der Zwischenschichtabstand zeigt bei beiden Arbeiten eine deutliche Abweichung vom Experiment. Die Bindung zwischen den Schichten erwies sich als sehr schwach, was die Modellierung des Kristalls zu einer anspruchsvollen Aufgabe macht. Berechnungen auf Hartree-Fock-Niveau können die korrekte Struktur aufgrund der fehlenden Korrelation nicht zufriedenstellend wiedergeben. D'Arco *et al.* wirkten diesem Fehler auf zwei Arten entgegen [97]. Durch die Einführung von unterschiedlichen Korrelations-Funktionalen konnte die Gitterkonstante c an den experimentellen Wert angenähert werden. Alternativ wurden Dispersionspotentiale $-A_{ij}/R^6$ als Paarwechselwirkung zwischen den Atomen i und j zur Energie addiert. Das Energieminimum liegt dann bei $c = 4,68 \text{ \AA}$ und ist ähnlich genau wie das Ergebnis der Korrektur unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelations-Funktionale.

5.4 Festkörper- und Oberflächensimulationen

Die für die Simulation der Reaktion von MgO mit Wasser verwendeten Cluster sollten die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften möglichst genau wiedergeben. Als Festkörpermodell werden Ausschnitte des idealen kubischen Kochsalzgitters mit der Annahme gleicher Abstände $d = a/2$ nächster Nachbarn gewählt. Die Abhängigkeit

berechneter Festkörpereigenschaften von der Clustergröße wird untersucht. Die Atomisierungsenergie E_A des Systems ergibt sich aus der Gesamtenergie E^{tot} im Allgemeinen derjenigen Kernkonfiguration R_{min} , die einem lokalen Minimum auf der Born-Oppenheimer-Energiehyperfläche entspricht, und der Energie E_I der freien Atome I nach:

$$E_A = \sum_I^N E_I - E_{R_{\text{min}}}^{\text{tot}}. \quad (5.47)$$

Die Bindungsenergie E_B ist die negative Atomisierungsenergie E_A . Die Bindungsenergie der Cluster wird unter Variation von d minimiert. Es werden die E_B -Werte für das freie Clustermodell (FCM), das zyklische Clustermodell ohne Madelungpotential (CCM) und mit Madelungpotential (CCMM) berechnet. Die betrachteten Ausschnitte des Kristalls müssen derart gewählt sein, dass sie mit allen drei Modellen behandelt werden können. Um die Reaktion von Magnesiumoxid mit Wasser zu Brucit zu simulieren, werden zunächst die Festkörper des Eduktes und des Produktes betrachtet.

5.4.1 Periklas MgO

Festkörper

Ziel ist es, ein Modell zu ermitteln, welches als Grundlage für die vollständige Simulation der $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ -Reaktion mit den unterschiedlichen Zwischenschritten dienen kann. Deshalb werden zwei unterschiedliche Ausschnitte aus dem Festkörper MgO betrachtet: Ein kubischer Ausschnitt (Struktur A) des Kristallgitters und ein tetragonaler Ausschnitt (Struktur B), mit $a' = b' = a/\sqrt{2}$ und $c' = d = a/2$. Dieser Ausschnitt ist notwendig, um die experimentell ermittelte $p(3 \times 2)$ -Überstruktur der Wasseradsorption auf $\text{MgO}(001)$ behandeln zu können. Als freier Cluster betrachtet, weist dieses Modell zwei sich gegenüberliegende (001) -Oberflächen und vier (110) -Oberflächen auf. Für die Nomenklatur des kubischen Ausschnitts wird die Form $n_{x=[100]} \times n_{y=[010]} \times n_{z=[001]}$ gewählt, wobei $n_{x=[100]}$, $n_{y=[010]}$, $n_{z=[001]}$ die Anzahl der MgO-Einheiten in x -, y -, z -Richtung angibt. In Abbildung 5.12 wird der kubische $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster mit 32 MgO-Einheiten beispielhaft für die Struktur A dargestellt. Der tetragonale Ausschnitt wird als $(n_{x=[110]} \times n_{y=[\bar{1}10]} \times n_{z=[001]})$ -Cluster bezeichnet, wobei $n_{x=[110]}$ und $n_{y=[\bar{1}10]}$ die Anzahl der Atome in x - und y -Richtung, $n_{z=[001]}$ die Anzahl der MgO-Einheiten in z -Richtung wiedergibt. Im Unterschied zum Würfel werden beim tetragonalen Ausschnitt

die Kanten der (001)-Oberfläche von Magnesium- bzw. Sauerstoffatomen gebildet. Für die tetragonale Struktur B wird in Abbildung 5.13 ein MgO-Cluster mit 24 Einheiten dargestellt.

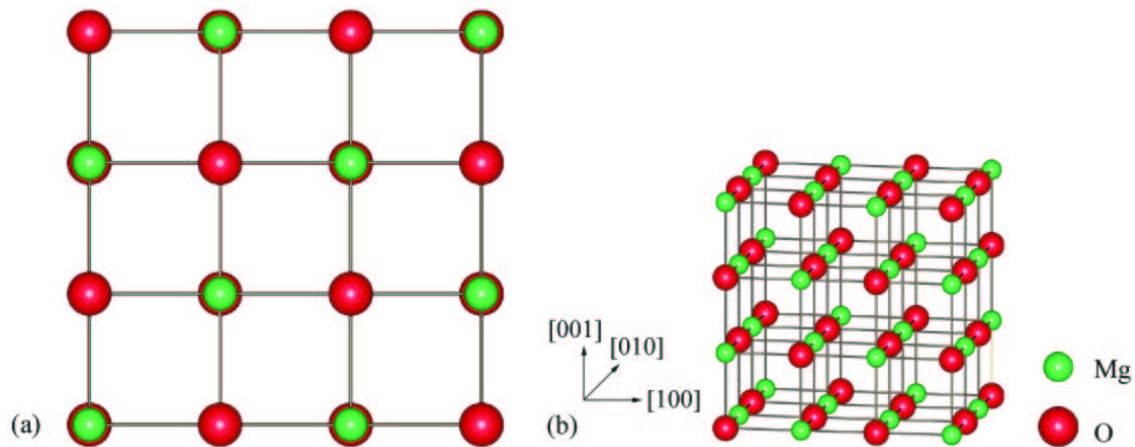


Abbildung 5.12: $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster mit 32 MgO-Einheiten. Kubischer Festkörperausschnitt (Struktur A); a) Aufsicht, b) räumliche Darstellung.

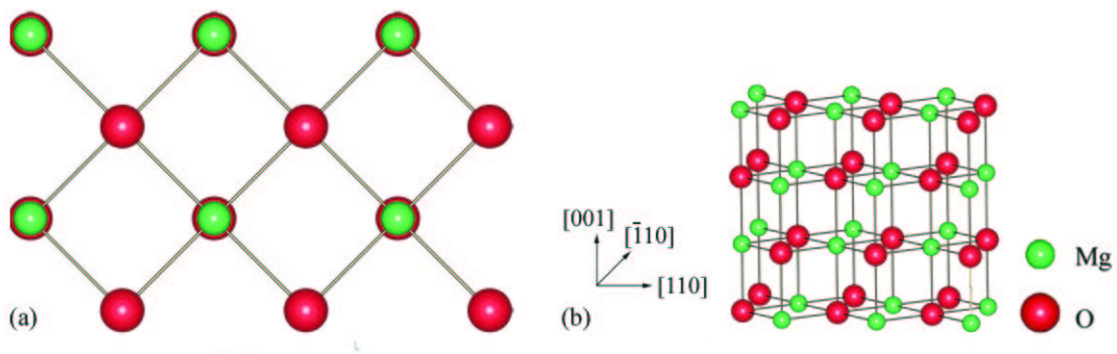


Abbildung 5.13: $(3 \times 2 \times 2)$ -Cluster mit 24 MgO-Einheiten. Tetragonaler Festkörperausschnitt (Struktur B); a) Aufsicht, b) räumliche Darstellung.

Die Bindungsenergie der kubischen MgO-Cluster wird unter Variation eines Parameters, des Abstands d , minimiert. Die Cluster mit tetragonaler Struktur werden mit demselben Parameter d konstruiert, um mit dem kubischen Kochsalzgitter vergleichbar zu sein.

Tabelle 5.14: Atomisierungsenergien E_A [kJ/mol] pro MgO-Einheit für Magnesiumoxid aus MSINDO FCM-, CCM- und CCMM-Rechnungen in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k .

Kubische Cluster (Struktur A)			FCM	CCM	CCMM
(MgO) ₃₂	(2×2×2)	($k = 0, 750$)	878	1031	1028
(MgO) ₆₄	(2×2×4)	($k = 0, 792$)	909	1028	1027
(MgO) ₁₀₈	(3×3×3)	($k = 0, 833$)	934	1023	1023
(MgO) ₂₅₆	(4×4×4)	($k = 0, 875$)	959	1023	1023
(MgO) ₅₀₀	(5×5×5)	($k = 0, 900$)	972	1023	1023
extrapoliert		($k = 1, 000$)	1036	–	–
Tetragonale Cluster (Struktur B)					
(MgO) ₂₄	(3×2×2)	($k = 0, 666$)	729	1028	1018
(MgO) ₄₈	(3×4×2)	($k = 0, 736$)	788	1030	1022
(MgO) ₉₆	(6×4×2)	($k = 0, 785$)	839	1006	1025
(MgO) ₁₄₄	(6×6×2)	($k = 0, 810$)	866	1014	1025
(MgO) ₁₄₄	(6×4×3)	($k = 0, 813$)	867	1039	1023
(MgO) ₂₁₆	(6×6×3)	($k = 0, 838$)	890	1035	1023
extrapoliert		($k = 1, 000$)	1045	–	–
Experiment ^a				990	

^a [85]

Die MSINDO-Ergebnisse für die Atomisierungsenergie je Formeleinheit MgO sind der Tabelle 5.14 für die beiden unterschiedlichen Clusterausschnitte A und B in Abhängigkeit von der mittleren relativen Koordinationszahl k zu entnehmen. k ist die über die Atomanzahl gemittelte Koordinationszahl der Atome im Cluster, bezogen auf die

6-fache Koordination der Atome im Festkörper. Durch Auftragung der Festkörpereigenschaften, wie Atomisierungsenergie oder Strukturdaten, gegen k kann deren Konvergenz bei Vergrößerung des Clusters verfolgt und auf den Festkörperwert bei $k = 1$ extrapoliert werden. Diese Werte können mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Ausschnitt B weist bei gleicher Atomanzahl eine geringere mittlere relative Koordinationszahl k als Ausschnitt A auf, was durch die niedrigkoordinierten Kanten- und Eckatome im tetragonalen Ausschnitt verursacht wird.

Im FCM zeigt die Atomisierungsenergie für Magnesiumoxid mit zunehmender Clustergröße einen quasilinearen Anstieg. Die extrapolierten FCM Werte lauten für Struktur A 1036 kJ/mol (Abbildung 5.14) und für Struktur B 1045 kJ/mol (Abbildung 5.15). Bei CCM-Berechnungen ohne Berücksichtigung der weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen kann bei dem zunächst betrachteten kubischen Ausschnitt A eine schnelle Konvergenz genauso wie unter Berücksichtigung der Madelungsumme festgestellt werden (Abbildung 5.14). Die Energien der CCM-Rechnungen des Clusters B alternieren (Abbildung 5.15), was auf die gleichnamig geladenen Kanten zurückzuführen ist. Erst die Berücksichtigung der Madelungsumme führt zu dem befriedigenden Ergebnis, der Konvergenz von E_B gegen 1023 kJ/mol für die Strukturen A und B. Folglich werden alle Berechnungen der vorliegenden Arbeit unter Berücksichtigung der weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen (CCMM) durchgeführt.

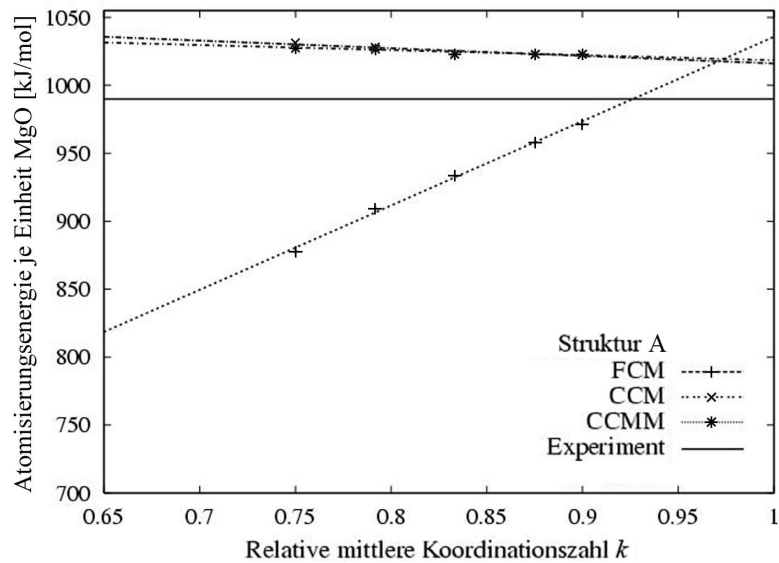


Abbildung 5.14: Atomisierungsenergie E_A [kJ/mol] je MgO-Einheit Magnesiumoxid für den kubischen Ausschnitt A in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k . MSINDO-Rechnungen.

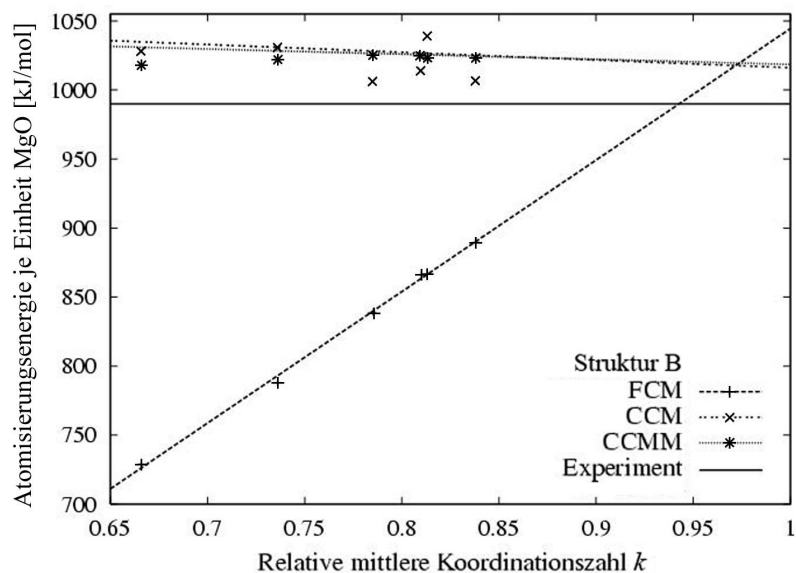


Abbildung 5.15: Atomisierungsenergie E_A [kJ/mol] je MgO-Einheit Magnesiumoxid für den tetragonalen Ausschnitt B in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k . MSINDO-Rechnungen.

Die Gitterkonstante a von Clustern unterschiedlicher Größe kann Tabelle 5.15 entnommen werden. Auch hier zeigt sich der Trend, dass sowohl für den kubischen als auch für den tetragonalen Ausschnitt die CCMM-Ergebnisse schnell konvergieren, die Ergebnisse mit Hilfe des freien Cluster Modells (FCM) hingegen selbst bei Clustern, die eine hohe mittlere Koordinationszahl k aufweisen, noch erheblich vom extrapolierten Wert abweichen. Nach diesen Ergebnissen wurde für die vorliegende Arbeit ein $(\text{MgO})_{96}$ -Cluster als Grundlage für die Berechnungen der Adsorption gewählt, der für die Berechnungen der Keimbildung um zusätzliche Schichten erweitert wird.

Tabelle 5.15: Gitterkonstante a [Å] für Magnesiumoxid aus MSINDO FCM-, CCM- und CCMM-Rechnungen in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k .

Kubischer Cluster (Struktur A)			FCM	CCM	CCMM
$(\text{MgO})_{32}$	$(2 \times 2 \times 2)$	$(k = 0, 750)$	4,126	4,312	4,314
$(\text{MgO})_{64}$	$(2 \times 2 \times 4)$	$(k = 0, 792)$	4,156	4,312	4,313
$(\text{MgO})_{108}$	$(3 \times 3 \times 3)$	$(k = 0, 833)$	4,190	4,310	4,312
$(\text{MgO})_{256}$	$(4 \times 4 \times 4)$	$(k = 0, 875)$	4,220	4,312	4,312
$(\text{MgO})_{500}$	$(5 \times 5 \times 5)$	$(k = 0, 900)$	4,244	4,312	4,312
extrapoliert		$(k = 1, 000)$	4,319	–	–
Tetragonaler Cluster (Struktur B)					
$(\text{MgO})_{24}$	$(3 \times 2 \times 2)$	$(k = 0, 666)$	4,114	4,286	4,288
$(\text{MgO})_{48}$	$(3 \times 4 \times 2)$	$(k = 0, 736)$	4,164	4,308	4,312
$(\text{MgO})_{96}$	$(6 \times 4 \times 2)$	$(k = 0, 785)$	4,194	4,320	4,312
$(\text{MgO})_{144}$	$(6 \times 6 \times 2)$	$(k = 0, 810)$	4,206	4,318	4,312
$(\text{MgO})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 813)$	4,222	4,304	4,312
$(\text{MgO})_{216}$	$(6 \times 6 \times 3)$	$(k = 0, 838)$	4,210	4,306	4,310
extrapoliert		$(k = 1, 000)$	4,327	–	–
Experiment ^a				4,211	

^a [86]

Oberflächeneigenschaften

Die Berechnung der Festkörpereigenschaften durch das CCMM zeigte gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen und eine frühe Konvergenz. Folglich wird zur Simulation der ungestörten Magnesiumoxid(001)-Oberfläche ebenfalls das CCMM verwendet. Bei der Berechnung wird die für den dreidimensionalen zyklischen Cluster ermittelte Gitterkonstante a zugrundegelegt. Oberflächenatome besitzen eine geringere Koordinationszahl als Atome im Kristallinneren. Die Oberflächenenergie E_s ist als die Energie definiert, die je Oberflächeneinheit aufzuwenden ist, um den Kristall längs der entsprechenden Gitterebene zu spalten. Sie wird auf eine MgO-Einheit bezogen. N_{MgO} ist die Anzahl der MgO-Oberflächeneinheiten auf einer Seite des betrachteten Clusters. Der Faktor 2 im Nenner von (5.48) berücksichtigt, dass sowohl die obere als auch die untere Fläche des Clusters in die Berechnung einbezogen wird. Im Rahmen des CCM gilt:

$$E_s = \frac{E_{2\text{D}} - E_{3\text{D}}}{2 \cdot N_{\text{MgO}}}. \quad (5.48)$$

$E_{3\text{D}}$ ist die Energie des dreidimensionalen zyklischen Clusters, $E_{2\text{D}}$ die Energie des gleichen, in der betreffenden Gitterebene zweidimensionalen zyklischen Clusters. Die Relaxationsenergie E_r wird definiert als die Differenz der Energien des relaxierten und unrelaxierten Modells bezogen auf die Anzahl N_{MgO} der MgO-Oberflächeneinheiten.

$$E_r = \frac{E_{\text{relaxiert}} - E_{\text{unrelaxiert}}}{N_{\text{MgO}}}. \quad (5.49)$$

In Tabelle 5.16 werden die mit MSINDO-CCMM berechneten Oberflächenenergien und Relaxationsenergien in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k sowie die entsprechenden Literaturwerte angegeben.

Tabelle 5.16: (001)-Oberflächenenergien E_s [kJ/mol] und Relaxationsenergien E_r [kJ/mol] für Magnesiumoxid aus MSINDO-CCMM-Rechnungen.

Kubischer Ausschnitt (A)			E_s [kJ/mol]	E_r [kJ/mol]
(MgO) ₃₂	(2×2×2)	($k = 0, 750$)	80	-2,1
(MgO) ₁₀₈	(3×3×3)	($k = 0, 833$)	76	-1,9
(MgO) ₂₅₆	(4×4×4)	($k = 0, 875$)	76	-1,9
Tetragonaler Ausschnitt (B)				
(MgO) ₂₄	(3×2×2)	($k = 0, 666$)	76	-2,5
(MgO) ₄₈	(3×4×2)	($k = 0, 736$)	85	-2,4
(MgO) ₉₆	(6×4×2)	($k = 0, 785$)	82	-2,2
(MgO) ₁₄₄	(6×6×2)	($k = 0, 810$)	82	-2,2
(MgO) ₁₄₄	(6×4×3)	($k = 0, 813$)	79	-2,2
(MgO) ₂₁₆	(6×6×3)	($k = 0, 838$)	79	-2,2
Experiment (DFT)			55-63 ^a	(-1,4) ^b

^a [87], ^b DFT, [89]

Die Oberflächenenergien zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Atomisierungsenergien. Ausschlaggebend für die Differenz zwischen kubischem und tetragonalem Ausschnitt dürften die verschieden großen Multipolmomente der Cluster sein. Dadurch wird die Konvergenz der Madelungsumme beeinflusst. Dieser Effekt nimmt mit steigender Ebenenzahl langsam ab. Die Relaxationsenergie konvergiert hingegen schnell. Die Relaxationseffekte wurden für das tetragonale Modell näher untersucht.

In Tabelle 5.17 wird die Oberflächenrelaxation δd_{12} der ersten Schicht und die Oberflächenwellung Δ_1 bei Relaxation der ersten Ebenen wiedergegeben. Die Oberflächenrelaxation δd_{12} (5.50) wird definiert als die Differenz zwischen dem mittleren vertikalen Abstand der ersten beiden Schichten nach Relaxation der Oberfläche und dem Abstand d_{12}^{3D} , der für den betrachteten Cluster in der dreidimensionalen Berechnung ermittelt wurde. Die Oberflächenrelaxation wird als Prozentzahl angegeben:

$$\delta d_{12} = \frac{d_{12} - d_{12}^{3D}}{d_{12}^{3D}} \times 100. \quad (5.50)$$

Die Oberflächenwellung Δ_1 innerhalb der Oberflächenschicht wird definiert als die Differenz zwischen der vertikalen Position des Sauerstoffs, z_1^{O} und der des Magnesiums, z_1^{Mg} , geteilt durch den Schichtabstand $d_{12}^{3\text{D}}$. Die Angabe erfolgt in Prozent

$$\Delta_1 = \frac{z_1^{\text{O}} - z_1^{\text{Mg}}}{d_{12}^{3\text{D}}} \times 100. \quad (5.51)$$

Tabelle 5.17: Oberflächenrelaxation δd_{12} in % der oberen Schicht unterschiedlicher $(\text{MgO})_m$ -Cluster bei Relaxation von einer, zwei bzw. drei Oberflächenschichten; Oberflächenwellung Δ_1 in %.

Anzahl relax. Schichten		δd_{12}			Δ_1
		1	2	3	1
$(\text{MgO})_{48}$	$(3 \times 4 \times 2)$	-0,9	-0,9	-0,9	-2,5
$(\text{MgO})_{96}$	$(6 \times 4 \times 2)$	-0,6	-0,6	-0,6	-2,5
$(\text{MgO})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	-0,6	-0,6	-0,6	-2,5
Experiment		$\delta d_{12} = -0.6 \pm 0.4^b$			$+1.1 \pm 0.5^b$
^a [86], ^b [88]					

Aus dem Relaxationsverhalten des betrachteten MgO-Clusters lassen sich mehrere Schlüsse ziehen. Zum einen zeigen die Werte eine schnelle Konvergenz sowohl bezüglich der Clustergröße als auch bezüglich der Anzahl der relaxierten Ebenen. Schon die Relaxation der obersten Ebene ist ausreichend, um Relaxation und Wellung zu ermitteln. Die ermittelte Relaxation stimmt mit dem Literaturwert überein, die Wellung hingegen zeigt den entgegengesetzten Trend. Der $(\text{MgO})_{96}$ -Cluster ist für die Berechnungen der Reaktion von Wasserfilmen auf der MgO(001)-Oberfläche geeignet.

5.4.2 Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Zur Modellierung des Brucit-Festkörpers wurden Cluster aus der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einheitszelle aufgebaut. Sie werden durch die Nomenklatur $(n_x \times n_y \times n_z)$ gekennzeichnet, wobei n_x und n_y die Anzahl der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einheiten in x - und y -Richtung und n_z die Anzahl der Schichten in z -Richtung bezeichnen. Abbildung 5.16 gibt die (0001)-Oberfläche wieder, Abbildung 5.17 die Ansicht senkrecht zur (0001)-Oberfläche mit der charakteristischen Schichtstruktur.

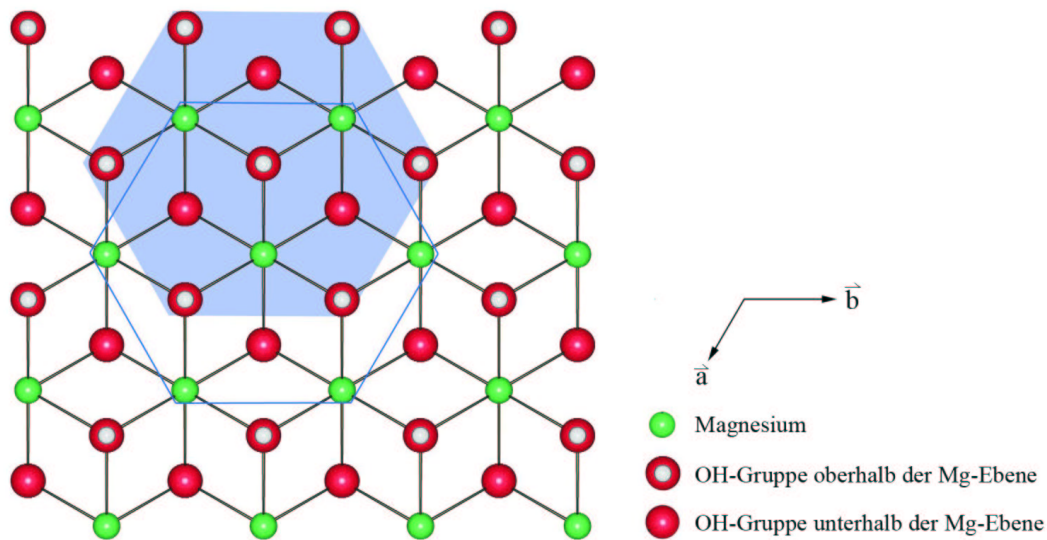


Abbildung 5.16: Aufsicht auf die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -(0001)-Oberfläche. Die OH-Ionen im Brucitkristall bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Jede zweite Oktaederlückenschicht ist mit Magnesiumkationen besetzt.

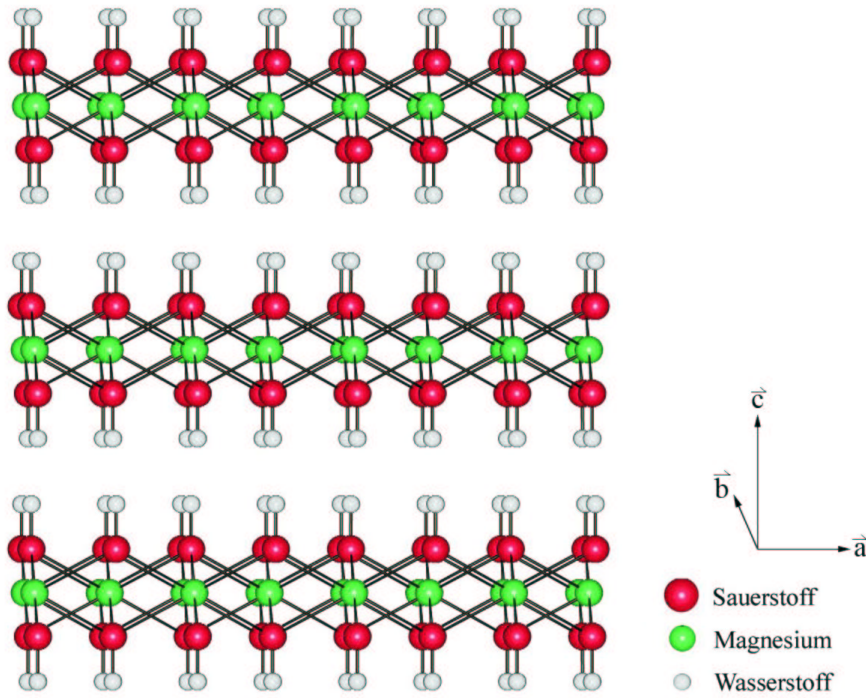


Abbildung 5.17: Ansicht senkrecht zur $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0001)-Oberfläche. Die OH-Gruppen sind parallel und antiparallel zur kristallographischen c -Achse gerichtet.

Erste Berechnungen eines zyklischen Brucit-Clusters mit MSINDO zeigten zufriedenstellende Ergebnisse für die Atomisierungsenergie und die Strukturdaten innerhalb der Schichten, jedoch eine große Abweichung des Zwischenschichtabstandes, die auch durch Vergrößerung des Clusters nicht zu beheben war. Die berechneten Atomisierungsenergien, Zwischenschichtenergien und Hydratationsenergien in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k können Tabelle 5.18 entnommen werden. k wurde bezüglich der Sauerstoff-Koordination der Mg-Atome ermittelt. Diese ist unabhängig von der Anzahl der Schichten, da keine kurzreichende Wechselwirkung zwischen den Schichten stattfindet. Folglich stellt k ein Maß für die Ausdehnung einer Schicht dar. Die Zwischenschichtenergie wurde aus der Differenz zwischen der Energie des dreidimensionalen Festkörpers und der Energie einer isolierten zweidimensionalen Schicht, bezogen auf die Anzahl der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einheiten der zu trennenden Ebenen, berechnet. Diese Berechnung geschieht analog zur Berechnung der Oberflächenenergie, die sich ebenfalls auf den Prozess der Spaltung eines Kristalls entlang einer bestimmten Oberfläche bezieht. Die Hydratationsenergie ergibt sich aus der Reaktion $(\text{MgO})_s +$

$(\text{H}_2\text{O})_g \rightarrow (\text{Mg}(\text{OH})_2)_s$. Für die Berechnungen wurde die MSINDO-Bindungsenergie $E_{\text{B}}^{\text{MgO}}$ von -1023 kJ/mol und $E_{\text{B}}^{\text{H}_2\text{O}}$ von -951 kJ/mol zugrunde gelegt. Tabelle 5.19 gibt die ermittelten Strukturdaten in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k wieder. Die Geometrie der Einheitszelle ist vollständig definiert durch die Gitterparameter a und c und die fraktionierten Koordinaten z_{H} und z_{O} . Es ist jedoch zweckmäßig, die Strukturdaten über die Bindungslängen anzugeben. a , $L_{\text{Mg-O}}$, $L_{\text{O-H}}$ und $L_{\text{O-O}}$ bezeichnen Abstände innerhalb der Schicht, c , $L_{\text{H-H}}$ Abstände zwischen den Schichten.

Tabelle 5.18: Atomisierungsenergie E_{A} [kJ/mol], Zwischenschichtenergie E_{Z} [kJ/mol] und Hydratationsenergie ΔE [kJ/mol] jeweils je Formeleinheit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k und experimentelle Daten. (MSINDO-CCMM-Berechnungen).

Cluster			E_{B}	E_{Z}	ΔE
$\text{Mg}_{12}(\text{OH})_{24}$	$(2 \times 2 \times 3)$	$(k = 0, 58)$	2190	0,00	-216
$\text{Mg}_{48}(\text{OH})_{96}$	$(4 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 80)$	2182	0,00	-208
$\text{Mg}_{72}(\text{OH})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 84)$	2182	0,00	-208
$\text{Mg}_{96}(\text{OH})_{192}$	$(6 \times 4 \times 4)$	$(k = 0, 84)$	2182	0,00	-208
Experiment ^a			1985	–	-79

^a [92]

Tabelle 5.19: Berechnete Strukturdaten [\AA] von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k (MSINDO-CCMM) und Messdaten bei 15 K bzw. bei 300 K.

Cluster	a	c	$L_{\text{Mg-O}}$	$L_{\text{O-O}}$	$L_{\text{O-H}}$	$L_{\text{H-H}}$
$\text{Mg}_{12}(\text{OH})_{24}$ ($2 \times 2 \times 3$) ($k = 0, 58$)	3,186	8,521	2,066	2,631	0,937	5,110
$\text{Mg}_{48}(\text{OH})_{96}$ ($4 \times 4 \times 3$) ($k = 0, 80$)	3,223	9,021	2,083	2,639	0,936	5,596
$\text{Mg}_{72}(\text{OH})_{144}$ ($6 \times 4 \times 3$) ($k = 0, 84$)	3,223	8,897	2,083	2,640	0,936	5,478
$\text{Mg}_{96}(\text{OH})_{192}$ ($6 \times 4 \times 4$) ($k = 0, 84$)	3,223	8,600	2,083	2,640	0,936	5,199
Experiment	3,141 ^a	4,727 ^a	2,087 ^a	2,779 ^b	0,958 ^b	1,896 ^a

^a [93], ^b [95]

Die schwache Wechselwirkung zwischen den Brucitschichten kann durch MSINDO mit den Standard-Parametern nicht beschrieben werden.

5.5 Einbau von Dispersionswechselwirkungen in MSINDO

Der kürzeste atomare Schicht-Schicht-Abstand in Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ besteht zwischen zwei H-Atomen und beträgt 2 \AA [95]. Dieser große Abstand gleicht der Summe der Radien zweier nicht-gebundener H-Atome [98]. Entsprechend schwach ist die Schicht-Schicht-Bindung. Dies zeigt sich in der leichten Spaltbarkeit des Kristalls. Große Reichweite und Schwäche der Bindung sind charakteristisch für Dispersionswechselwirkungen, die neben elektrostatischen Anteilen wesentlich zur Bindung zwischen den Brucit-Schichten beitragen.

Dispersionswechselwirkungen haben allgemeine Bedeutung in der Chemie, sind aber als schwache Wechselwirkungen schwierig zu modellieren. Die Dispersion beruht auf der (durch den Term r_{ij}^{-1} in Gl. 4.13 beschriebenen) Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Hartree-Fock-SCF-Wellenfunktionen berücksichtigen lediglich die mittlere Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Danach ist die Wahrscheinlichkeit gering, Elektronen des gleichen Spins im gleichen Gebiet zu finden [99]. Elektronen mit antiparallelem Spin sind hingegen im Mittel zu nah beieinander und die Energien deshalb

zu hoch. Die Hartree-Fock- und MSINDO-Schicht-Schicht-Bindungsenergien für Brucit sind dem Betrage nach kleiner als hochgenau berechnete, die Abstände größer als die experimentellen Werte [96]. In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) hängt die Genauigkeit von dem nur näherungsweise berechenbaren Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ ab. Entsprechend der Genauigkeit steckt auch in $E_{xc}[\rho]$ eine nicht-lokale Elektronenkorrelation, worauf im Zusammenhang mit dem Dispersionskoeffizienten C_6 noch eingegangen wird. DFT-LDA-Dispersionsenergien für Brucit sind um eine Größenordnung höher als die B3LYP-Werte, die Abstände erheblich kürzer als die experimentellen Werte [95, 96].

Genauere Berechnungen der Dispersionsenergie für (H,H), (He,H)⁺, (Li,H)²⁺, u. a. gelangen nach der Hylleraas-Methode [100–102] durch den expliziten Einschluss der Elektronenabstandskoordinate r_{12} in die Wellenfunktion. Wegen der Probleme bei der Lösung der zugehörigen Mehrzentrenintegrale ist die Methode bisher auf Systeme mit kleiner Elektronenzahl beschränkt [102]. Allgemein angewandt werden die Störungstheorie und die Methode der Konfigurationswechselwirkung.

Korrelierte Methoden mit großen Basissätzen ermöglichen zwar die genaue Berechnung, sind aber rechenzeitaufwendig. Man strebt nach rechenökonomischen Methoden. Hartree-Fock und DFT-Verfahren werden deshalb in expliziter Form um die näherungsweise Beschreibung der Dispersionswechselwirkung erweitert, indem die Terme

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{A>B} \frac{C_{6AB}}{R_{AB}^6} \quad (5.52)$$

zur HF- bzw. DFT-Elektronenenergie addiert werden. Summiert wird über alle Atompaare AB . R_{AB} bezeichnet deren Abstand [103–106]. Die Koeffizienten C_{6AB} ergeben sich nach der Störungsrechnung oder nach neuerer Arbeit von Becke [103] aus dem sogenannten Austauschloch $h_{X\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Befindet sich ein Elektron mit dem Spin σ am Ort \vec{r}_1 , so ist das Loch Ausdruck für die Verminderung der Wahrscheinlichkeit, ein anderes Elektron mit Spin σ am Ort \vec{r}_2 zu finden. Das Elektron und sein im Allgemeinen um \vec{r}_1 nicht kugelsymmetrisches Loch bilden ein Dipolmoment $d_{X\sigma}$, das mit dem entsprechenden Dipolmoment in Atom B in attraktive Wechselwirkung tritt. Es ergibt sich

$$C_{6AB} = \frac{\langle d_X^2 \rangle_A \langle d_X^2 \rangle_B \alpha_A \alpha_B}{\langle d_X^2 \rangle_A \alpha_A + \langle d_X^2 \rangle_B \alpha_B}. \quad (5.53)$$

α_A, α_B sind die isotropen Polarisierbarkeiten von Atom A bzw. B , $\langle d_{X\sigma}^2 \rangle$ ist der Erwartungswert des Quadrates des σ -Spin-Austauschloch-Elektron-Dipolmoments des Atoms I ($=A, B$), welches durch numerische Integration über die besetzten HF- bzw. DFT-Orbitale berechnet wird. $\langle d_X^2 \rangle$ ergibt sich durch Summation über $\sigma = \alpha, \beta$. Die Dispersionswechselwirkung (5.52) divergiert bei kleinen interatomaren Abständen R_{AB} ; durch Einführung von Dämpfungsfunktionen f_{AB} mit empirischen Parametern wird dies verhindert:

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{A>B} \frac{f_{AB} C_{6AB}}{R_{AB}^6}. \quad (5.54)$$

Beispiele für Dämpfungsfunktionen sind die Gaußfunktion von Ahlrichs [107], sowie die komplizierteren Funktionen von Moorij [108] und Wu und Yang [106].

Der Beckesche Ansatz unterscheidet sich ganz erheblich von der Feynman-Vermutung (conjecture) über den Ursprung der Dispersionskräfte [109], die später Hirschfelder [110] und Hunt [111] auf der Grundlage des Hellmann-Feynman-Theorems verifizierten, und dem ersten Ansatz von London auf der Grundlage der Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung.

Die Wechselwirkung zweier H-Atome, deren Abstand groß im Vergleich zum Bohrschen Radius ist, behandelte London 1930 [112]. Die Überlappung der Wellenfunktionen $\Psi_{A_m}^{(1)}$ und $\Psi_{B_n}^{(2)}$ und damit die Austauschwechselwirkung spielen dann keine Rolle. Entsprechend lautet die Wellenfunktion nullter Näherung des Systems aus 2 H-Atomen

$$\Psi_{mn}^{(0)} = \Psi_{A_m}^{(1)} \Psi_{B_n}^{(2)}, \quad (5.55)$$

wobei die Buchstaben A, B die Kerne, die Ziffern 1, 2 die Elektronen und m, n die Quantenzustände der Atome kennzeichnen. Der Störoperator

$$\hat{H}'(1, 2) = +\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \quad (5.56)$$

läßt sich nach Multipolen entwickeln [113],

$$\hat{H}'(1, 2) = \frac{1}{R_{AB}^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) + \frac{1}{R_{AB}^4} \dots \quad (5.57)$$

In erster Näherung wird der Dipolterm beibehalten. x_i, y_i, z_i sind die kartesischen Koordinaten der Elektronen jeweils gerechnet vom eigenen Atomkern; die z -Koordinate

weist von Kern A zu Kern B . Da der $1s$ -Grundzustand des H-Atoms kugelsymmetrisch ist, ist der Mittelwert aller Koordinaten Null und die Störungsenergie 1. Ordnung verschwindet: $E^{(1)} = 0$. Es ist notwendig, zur Störungsrechnung zweiter Ordnung überzugehen, um die Wechselwirkungsenergie der beiden Atome zu erhalten:

$$E^{(2)} = \sum_{m,n \neq 1} \frac{H'_{11,mn} H'_{mn,11}}{E_{11}^{(0)} - E_{mn}^{(0)}}; \quad (5.58)$$

dabei sind $H'_{11,mn} = \langle \Psi_{A1}^{(1)} \Psi_{B1}^{(2)} | \hat{H}' | \Psi_{Am}^{(1)} \Psi_{Bn}^{(2)} \rangle$ sowie $E_{11}^{(0)} = -1$ und $E_{mn}^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{1}{m^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$ die Energien der getrennten Atome in den Quantenzuständen (11) bzw. (mn) . Für die Dispersionswechselwirkung zweier H-Atome in Abständen $R \gg a_0$ ergibt sich in atomaren Einheiten

$$E^{(2)} = -\frac{6,499}{R_{AB}^6}. \quad (5.59)$$

Praktisch stellt sich die Frage, bis zu welchen Abständen (5.59) gültig ist, bzw. ob Additivität von Austausch- und Dispersionswechselwirkung vorausgesetzt werden kann. Einen Anhalt bieten die van der Waals-Radien. Becke [103] schlägt anstelle von (5.54) die Gleichung

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{A>B} \frac{C_{\delta_{AB}}}{F_{AB} + R_{AB}^6} \quad (5.60)$$

vor, wobei als Beispiel für das Atompaar Ne-Ne $F_{AB} \approx 3 \text{ \AA}$ angeführt wird. Der van der Waals-Radius des Ne-Atoms beträgt bei dichter Packung $3,2 \text{ \AA}$ [114], in dem Ne-Ne-Komplex beträgt der Atomabstand hingegen $3,1 \text{ \AA}$ [103]. Im Falle der H-H-Wechselwirkung in Brucit kann somit im Hinblick auf den Radius des nicht-gebundenen H-Atoms von etwa 1 \AA von $F_{HH} < 2 \text{ \AA}$ ausgegangen werden.

In einer konsequenten Behandlung der Dispersion sind überdies Terme der Form $-C_{8_{AB}}/R_{AB}^8$ und $-C_{10_{AB}}/R_{AB}^{10}$ und die Wechselwirkungen zwischen allen Atomen des Systems zu berücksichtigen. Entsprechende Dämpfungsfunktionen sind zusätzlich einzuführen. Unter den bisher angewandten Dämpfungsfunktionen gehört die Gaußfunktion

$$f_{AB_{\text{damp}}} = -a \cdot e^{-b(R_{AB} - R_{0AB})^2}, \quad a, b > 0, \quad (5.61)$$

zu den einfachen Funktionen. Bestimmungsgemäß beherrscht diese im relevanten Bereich den Verlauf des Produktes $f_{AB} C_{6_{AB}}/R_{AB}^6$ (5.54).

Im Folgenden wird daher vorgeschlagen, allein atombasierte Gaußfunktionen zur Modellierung der Dispersionswechselwirkung im relevanten Atomabstandsbereich einzusetzen.

Gaußfunktionen wurden von Jorgensen *et al.* [115] in die semiempirischen Methoden PM3 und MNDO wegen der Verminderung der Rumpf-Rumpf-Abstoßung mit dem Ziel eingeführt, Bildungsenthalpien für Verbindungen mit C, H, N, O mit verbesserter Genauigkeit zu berechnen. Die sogenannte paarweise abstandsgerichtete Gaußfunktion (Pairwise Distance Directed Gaussian, PDDG/PM3 und PDDG/MNDO) besteht in der Addition der Gaußfunktionen zu den existierenden paarweisen Rumpf-Rumpf-Abstoßungsfunktionen innerhalb der PM3- und MNDO-Programme und einer Parametrisierung. Allerdings zeigte eine vergleichende Studie über die Anwendung von PDDG/PM3 und PDDG/MNDO auf intermolekulare H-H-Wechselwirkungen in einem supramolekularen System, bestehend aus 2-(2'-Hydroxyphenyl)-4-methyloxazol eingekapselt in β -Cyclodextrin, teilweise sehr kurze 'unphysikalische' intermolekulare H-H-Abstände, z.B. 1,70 Å nach PM3 bzw. 1,65 Å nach PDDG/PM3 [116].

Die Implementierung der Dispersionswechselwirkung in MSINDO erfolgt auf der Basis von Gl. 5.62 durch Addition von n atombasierten Gaußfunktionen (5.64) zur MSINDO-Elektronenenergie, wobei die Summe über alle Atompaare AB im Abstand R_{AB} läuft.

$$E_{\text{disp}} = \begin{cases} -\sum_{A>B} \frac{C_{6AB}}{R_{AB}^6} \cdot e^{-b_{AB}[R_{AB}-(R_{A_0}+R_{B_0})]^2}, & \text{für } R_{AB} < (R_{A_0} + R_{B_0}) \\ -\sum_{A>B} \frac{C_{6AB}}{R_{AB}^6}, & \text{für } R_{AB} \geq (R_{A_0} + R_{B_0}) \end{cases}$$

$$\text{mit} \quad C_{6AB} = C_A \cdot C_B; \quad b_{AB} = 46, 2/R_{AB}^2. \quad (5.62)$$

C_A und C_B sind die Dispersionskoeffizienten der Atome A und B , R_{A_0} und R_{B_0} die Radien der nicht-gebundenen Atome A und B bzw. deren van der Waals Radien. Die Addition geschieht zweckmäßig in Gl. 4.17 durch Addition der Dispersionsenergie E_{disp} zur Kern-Kern-Abstoßungsenergie E_{nuc} , da auch diese paarweise über alle Atome summiert wird:

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{el}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{nuc}}. \quad (5.63)$$

Die paarweise gerichtete Attraktion E_{disp} (5.64) enthält atombasierte Parameter. Aus Gründen der Rechenökonomie sollen mit der Dispersion so wenig wie möglich neue

Parameter eingeführt werden. Es zeigt sich, dass bereits eine ($n = 1$) Wasserstoffatom-basierte Gaußfunktion ausreicht, um die Dispersionswechselwirkung zwischen den Brucitschichten mit befriedigender Genauigkeit zu beschreiben.

$$E_{\text{disp}} = - \sum_i^n \sum_{A>B} a_{AB_i} \cdot e^{-b_{AB_i} [R_{AB} - (R_{A0_i} + R_{B0_i})]^2}. \quad (5.64)$$

Addition einer zweiten Gaußfunktion ($n = 2$) erbrachte keine erhebliche Verbesserung. Der Grund könnte in der starken Intraschicht-OH-Bindung liegen, so dass die Atome H und O einer OH-Gruppe konzertiert agieren. Die Parameter können schrittweise aus der Theorie und dem Experiment ermittelt werden. Im ersten Schritt wurden die Parameter für die Dispersionswechselwirkung aus entsprechenden Größen der London-Hirschfelder-Gleichung (5.59) bzw. (5.62), aus experimentellen Abständen und der durch die Radien der nicht-gebundenen Atome bestimmten Dämpfung abgeschätzt. Für die Optimierung der Parameter im zweiten Schritt wurde mit dem Kristallorbitalprogramm CRYSTAL03 [73] eine Potentialkurve als Referenzkurve durch eine Serie von Einzelpunktrechnungen mit unterschiedlichen Gitterparametern c von Brucit ermittelt. Als Methode wurde ein HF-DFT-Hybridverfahren gewählt. Es wurde für H eine 3-1G*, für O eine 8-411G* und für Mg eine 8-511G* Basis zugrundegelegt. Die berechneten Parameter der Gaußfunktionen für die Dispersionsenergie sind in Tabelle 5.20 aufgeführt. Der obige Ausdruck 5.64 für die Dispersionsenergie mit nur einer Gaußfunktion ist auf Brucit abgestimmt und muss im Allgemeinen auf alle weiteren Atompaarwechselwirkungen ausgedehnt werden.

Tabelle 5.20: Parameter a_{AB_i} [Hartree], b_{AB_i} [Bohr⁻²] und R_{I0_i} [Bohr]. n ist die Anzahl der Gaußfunktionen in der Summe (5.64).

n	Atom I	a_{AB_i}	b_{AB_i}	R_{I0_i}
1	H	0,0060	1,4512	1,8400
2	H	0,0060	1,4512	1,8300
		0,0004	1,8000	3,6000

Einzelpunktrechnungen mit MSINDO-CCMM+Disp bei fester Intraschichtgeometrie ergaben unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.20 angegebenen Parameter die in Abbildung 5.18 dargestellten Potentialkurven, $E_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}(c)$ in Abhängigkeit des Gitter-

parameters c . Die Geometrieoptimierung ergab die in Tabelle 5.21 wiedergegebenen Energien und die in Tabelle 5.22 aufgeführten Strukturdaten.

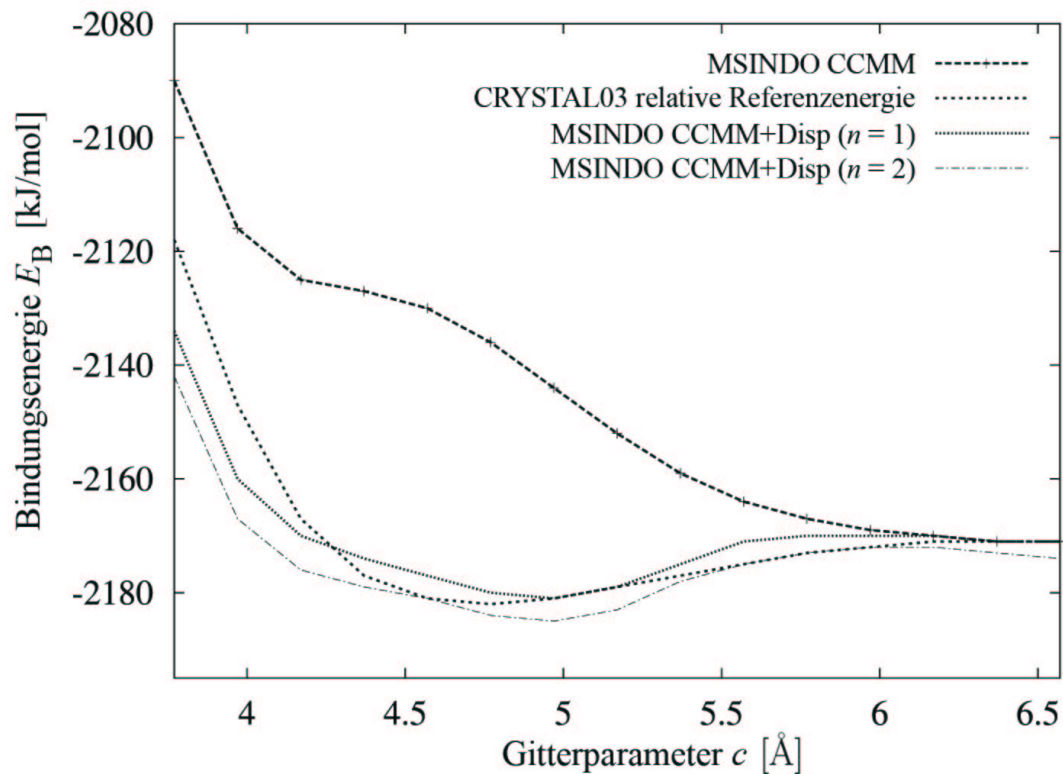


Abbildung 5.18: Bindungsenergie $E_B(c)$ [kJ/mol] je Einheit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Abhängigkeit des Gitterparameters c . Einzelpunktrechnungen mit MSINDO-CCMM und MSINDO-CCMM+Disp unter Berücksichtigung der Dispersionsenergie sowie mit CRYSTAL03/hybrid als Relativenergie.

Tabelle 5.21: Atomisierungsenergie E_A [kJ/mol], Zwischenschichtenergie E_Z [kJ/mol] und Hydratationsenergie ΔE [kJ/mol] je $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k berechnet mit MSINDO-CCMM+Disp einschließlich der Dispersionsenergie dargestellt durch eine ($n = 1$) bzw. zwei ($n = 2$) Gaußfunktionen, sowie experimentelle Daten.

n	Cluster			E_B	E_Z	ΔE
1	$\text{Mg}_{48}(\text{OH})_{96}$	$(4 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 80)$	2191	-5	-217
1	$\text{Mg}_{72}(\text{OH})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 84)$	2191	-5	-217
1	$\text{Mg}_{96}(\text{OH})_{192}$	$(6 \times 4 \times 4)$	$(k = 0, 84)$	2191	-5	-217
2	$\text{Mg}_{48}(\text{OH})_{96}$	$(4 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 80)$	2195	-6	-221
2	$\text{Mg}_{72}(\text{OH})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 84)$	2195	-6	-221
2	$\text{Mg}_{96}(\text{OH})_{192}$	$(6 \times 4 \times 4)$	$(k = 0, 84)$	2195	-6	-221
	Experiment (HF-DFT/B3LYP)			1985 ^a	(-5) ^b	-79 ^a

^a [92], ^b [96]

Tabelle 5.22: Strukturdaten [\AA] von Brucit in Abhängigkeit der relativen mittleren Koordinationszahl k berechnet mit MSINDO-CCMM+Disp einschließlich der Dispersionsenergie dargestellt durch eine ($n = 1$) bzw. zwei ($n = 2$) Gaußfunktionen, sowie experimentelle Daten.

n	Cluster			a	c	$L_{\text{Mg-O}}$	$L_{\text{O-O}}$	$L_{\text{O-H}}$	$L_{\text{H-H}}$
1	$\text{Mg}_{48}(\text{OH})_{96}$	$(4 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 80)$	3,204	4,849	2,086	2,672	0,937	2,127
1	$\text{Mg}_{72}(\text{OH})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 84)$	3,204	4,847	2,086	2,672	0,937	2,125
1	$\text{Mg}_{96}(\text{OH})_{192}$	$(6 \times 4 \times 4)$	$(k = 0, 84)$	3,204	4,865	2,086	2,671	0,937	2,134
2	$\text{Mg}_{48}(\text{OH})_{96}$	$(4 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 80)$	3,209	4,803	2,086	2,666	0,936	2,112
2	$\text{Mg}_{72}(\text{OH})_{144}$	$(6 \times 4 \times 3)$	$(k = 0, 84)$	3,209	4,798	2,086	2,667	0,936	2,109
2	$\text{Mg}_{96}(\text{OH})_{192}$	$(6 \times 4 \times 4)$	$(k = 0, 84)$	3,209	4,824	2,086	2,665	0,936	2,123
	Experiment			3,141 ^a	4,727 ^a	2,087 ^a	2,779 ^b	0,958 ^b	1,896 ^a

^a [93], ^b [95]

Die MSINDO-CCMM+Disp-Atomisierungsenergie liegt etwa 10 % über dem Messwert, während die Hartree-Fock-Atomisierungsenergien um 25-30 % darunter und die DFT-LDA-Atomisierungsenergie um 18 % darüber liegen. Nicht unerwartet fällt die Atomisierungsenergie nach der B3LYP-Hybridmethode dazwischen und ist nur 2 % niedriger als der Messwert. Eine Unsicherheit liegt in der Vernachlässigung der Nullpunktsenergie, deren Berücksichtigung den Betrag für die Bindungsenergie senkt. Anders als die (MSINDO-CCMM+Disp)-Hydratationsenergie, welche dem Vorzeichen nach korrekt, dem Betrage nach aber erheblich größer als der Messwert ist, ergeben sich trotz der großen Abweichungen der Hartree-Fock- und DFT-LDA-Bindungsenergien die entsprechenden Hydratationsenergien nahe dem Messwert. Möglicherweise kompensieren sich die Fehler bei Edukt $(\text{MgO})_s$, $(\text{H}_2\text{O})_g$ und Produkt $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_s$.

Die Intraschicht-Geometrie wird von allen Methoden mit befriedigender Genauigkeit (besser als 3 %) bezüglich der Messwerte dargestellt. Hingegen werden die atomaren Schicht-Schicht-Abstände nur von MSINDO-CCMM+Disp und B3LYP hinreichend genau berechnet. Die MSINDO-CCMM+Disp Potentialkurve hat ihr Minimum bei einem Wert für den Gitterparameter c und dem Zwischenschicht-H-H-Abstand $L_{\text{H-H}}$ (Tabelle 5.22) jeweils nahe dem Messwert (Abbildung 5.18). Die Zwischenschichtenergie E_Z im Minimum und der Verlauf der Potentialfunktion $E_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}(c)$ im Anziehungsbereich deckt sich nahezu vollständig mit dem Kurvenverlauf der relativen B3LYP-Energie.

Die gesamte Dispersionsenergie nach London-Hirschfelder in der Gleichgewichtskonfiguration beträgt 7 mHartree [97] näherungsweise in Übereinstimmung mit dem entsprechenden MSINDO-CCMM+Disp-Wert von 6 mHartree für a_{AB} und damit macht die Zwischenschichtenergie weniger als 0,3 % der Bindungsenergie des Schichtkristalls Brucit aus.

6 Adsorption von H_2O auf der $MgO(001)$ -Oberfläche

Mineralische Oberflächenreaktionen sind der Schlüssel zum Verständnis vieler bauchemischer Prozesse. Eine ganz entscheidende Rolle spielt die Reaktion mit Wasser. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion von Periklas (MgO) mit Wasser untersucht. Diese Reaktion tritt bei der Hydratation von Zement auf (Kapitel 2 und 3). Die Periklashydratation ist von allgemeiner Bedeutung. Sie gehört zu den einfachsten Reaktionen in der großen Klasse der Hydratationen oxidischer Feststoffe. Es wird zunächst ein Überblick über die bisherigen experimentellen und theoretischen Arbeiten zum Primärschritt der Reaktion, der Adsorption von Wasser auf der stabilen Magnesiumoxid(001)-Oberfläche, gegeben.

Die experimentell gefundenen Monoschicht-Adsorbate mit $c(4 \times 2)$ -, $p(3 \times 2)$ - bzw. (1×1) -Struktur [124–132] sowie das höher belegte Adsorbat mit $c(4 \times 2)$ -Struktur [125] werden in Gestalt der physisorbierten, chemisorbierten bzw. hydroxylierten Struktur als erste Stufen der Umwandlung von MgO zu $Mg(OH)_2$ behandelt. Die Bezeichnung $(x \times y)$ -Struktur des Adsorbats entspricht der in Abschnitt 5.4.1 dargelegten Bezeichnung des tetragonalen MgO -Ausschnitts mit einer $(n_x \times n_y)$ -Cluster-Oberfläche, auf der die Moleküle adsorbiert sind. c und p stehen für 'centered' und 'plane', wobei 'centered' bedeutet, dass sich im Zentrum der Einheitszelle ein adsorbiertes Molekül befindet und 'plane', dass die Zelle eine Gleitspiegelebene aufweist [122].

Ausgewählte Strukturen werden durch molekulardynamische Rechnungen bei 300 K simuliert. Die Berechnungen tragen zur Klärung grundlegender Fragen über die Adsorption, wie über die Belegung, die molekulare und dissoziative Adsorption, die Translations- und Orientierungsstruktur, bei. Sie sind im Anschluss an Rechnungen für 0 K im Abschnitt 6.5 dargestellt.

Als Modell für die $MgO(001)$ -Oberfläche bei der Adsorption wird der $(MgO)_{96}$ -Cluster $(6 \times 4 \times 4)$ mit 24 Oberflächeneinheiten und vier Schichten verwendet. Die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften von MgO werden von diesem Cluster hinreichend genau wiedergegeben (Abschnitt 5.4.1). Die Berechnung der Adsorption erfolgt sowohl ohne als auch mit Relaxation der Oberfläche. Die Adsorptionsenergie ist die Differenz zwischen der Bindungsenergie des Produktes Adsorbat und den Bindungsenergien der isolierten Edukte, Adsorptiv H_2O und Adsorbens MgO , bei jeweils gleichem Grad an

Oberflächenrelaxation. Sie wird auf ein Mol H₂O bezogen:

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_{\text{B}}^{\text{MgO Cluster} + N \cdot \text{H}_2\text{O}} - E_{\text{B}}^{\text{MgO Cluster}} - N \cdot E_{\text{B}}^{\text{H}_2\text{O}}}{N}. \quad (6.65)$$

Entsprechend ist $E_{\text{B}}^{\text{MgO Cluster} + N \cdot \text{H}_2\text{O}}$ die Bindungsenergie des Adsorbats bestehend aus dem mit N Wassermolekülen belegten MgO-Cluster, $E_{\text{B}}^{\text{MgO Cluster}}$ die des MgO-Clusters, $E_{\text{B}}^{\text{H}_2\text{O}}$ die eines einzelnen Wassermoleküls. Geteilt wird durch die Anzahl N der adsorbierten Wassermoleküle. Bei allen Berechnungen der Adsorption von H₂O auf MgO wurden p -Orbitale am Wasserstoff berücksichtigt, um mögliche H-Brückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Oberfläche sowie das laterale H-Brückennetz genauer zu erfassen [123]. Wasserstoffbrückenbindungen mit $L_{\text{OH}} < 2,1 \text{ \AA}$ sind in Tabellen und Abbildungen berücksichtigt.

6.1 Stand der Forschung

6.1.1 Experimentelles

Die Adsorption von Wasserdampf auf der defektfreien MgO(001)-Oberfläche wurde mit einer Vielzahl von experimentellen Methoden untersucht: Fleck-Profil-Analyse-(der)-Niedrigenergie-Elektronen-Beugung (SPA-LEED) [124], Niedrigenergie-Elektronen-Beugung(LEED) [125–129], Heliumatom-Streuung (HAS) [125, 126], Fourier-Transform-Polarisations-Infrarot-Spektroskopie (FTPIR) [124], Temperaturprogrammierte Desorption und H₂O-Molekularstrahl-Reflexion (TPD) [130], Stehende Röntgenwellen (XSW) [131] und Neutronen-Beugung [132], Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (HREELS) [129], Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) [129]. Ein Teil der Ergebnisse wurde in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [133].

Diese Experimente zeigen die Existenz von drei geordneten Strukturen im Monolagenbereich, abhängig von der Temperatur und der Belegung. Trotz einer Vielzahl experimenteller Arbeiten findet eine kontroverse Diskussion darüber statt, ob die Wasseradsorption auf der defektfreien MgO(001)-Oberfläche molekular oder dissoziativ verläuft. Übereinstimmend zeigen SPA-LEED- [124] und HAS-Experimente [125] bei $T = 100\text{--}180 \text{ K}$ für die stabile Wasserschicht eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit der Bedeckung $\theta = 3/2$ und für $T = 185\text{--}221 \text{ K}$ eine $p(3 \times 2)$ -Struktur der geringeren Bedeckung $\theta = 1$. Die Angaben über die Bedeckung variieren um $\theta = \pm 1/2$. Übereinstimmend wurde θ

($p(3 \times 2)$) $< \theta$ ($c(4 \times 2)$) gefunden. Der Phasenübergang, der zu der sehr stabilen $p(3 \times 2)$ -Überstruktur führt, findet bei etwa 185 K statt und ist mit einer partiellen Wasserdesorption, die durch Quadrupolmassenspektroskopie nachgewiesen wurde, verbunden. Die gemessene Adsorptionsenergie bei $\theta = 1/2$ für die Struktur mit $p(3 \times 2)$ -Symmetrie beträgt -85 kJ/mol [125]. Bei $\theta = 1/2$ ist die geordnete $p(3 \times 2)$ -Phase ($\theta = 1$) mit Gittergas im Gleichgewicht [132]. Hingegen wurde bei einer XSW-Studie [128] bei 300 K eine vollständig hydroxylierte $MgO(001)$ -Oberfläche gefunden. Die experimentellen Bedingungen unterscheiden sich von den zuvor genannten. Es wurden zwei verschiedene Messungen durchgeführt: Die im Vakuum gespaltene $MgO(001)$ -Oberfläche wurde (a) einem Partialdruck von 1×10^{-3} Torr Wasser für 3 min bei 300 K ausgesetzt, und (b) in ein Wasserbad bei 300 K für 10 min eingetaucht. Mit LEED wurden bei beiden Präparationen anschließend (1×1)-Strukturen gefunden. Diese wurden als vollständig dissoziierte Struktur interpretiert, bei der die OH-Gruppen senkrecht über den Mg-Atomen der Oberfläche stehen und den Abstand d des Festkörpers aufweisen (Abbildung 6.19) [133]. Die Wasserstoffe stehen senkrecht über dem Oberflächensauerstoff.

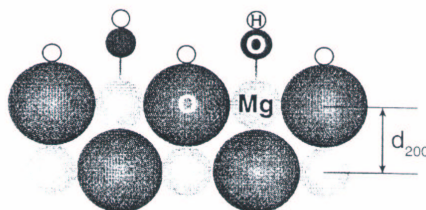


Abbildung 6.19: Vollständig hydroxylierte $MgO(001)$ -Oberfläche [128, 133].

Als Hinweis auf die molekulare Adsorption gelten LEED-Experimente, die die Reversibilität der Adsorptions-Isotherme festgestellt haben [127]. Außerdem werden bei IRAS-Experimenten (infrared reflection absorption spectroscopy) am Adsorbat $H_2O/MgO(001)$ -Film auf $Mo(001)$ keine Merkmale einer O-H-Streckschwingung gefunden, so dass von einer coplanaren Wasseradsorption ausgegangen wurde [134]. Die ersten Arbeiten zur Polarisations-Infrarotspektroskopie [124] und neuere Arbeiten [129, 135] belegen hingegen die theoretisch prognostizierte partielle Dissoziation (Kap. 6.1.2). Die durch MIES (Metastabile Elektronen-Stoß-Spektroskopie) [135] gewonnenen Ergebnisse stammen von D_2O -Adsorption auf $MgO(001)$ -Filmen, die auf $Mo(001)$ aufgebracht worden wa-

ren. Ein Verhältnis von $OD(1-\pi)$ und $D_2O(1b_2)$ von 1:1 wurde gefunden. Ebenfalls auf $MgO(001)$ -Filmen, *in situ* auf $Mo(001)$ mit einer Schichtdicke von 5,8 nm präpariert, wurde die Adsorption von Wasser bezüglich Dissoziation untersucht [129]. Die Autoren interpretieren die Ergebnisse dahingehend, dass Wasser bei den Anfangsbelegungen $\geq 0,1$ Langmuir partiell dissoziiert sein kann. Das Adsorbat wurde bei 100 K und einer Bedeckung von 0,1 bis 3,0 Langmuir beobachtet.

6.1.2 Theorie

Die meisten älteren theoretischen Modelle stimmen darin überein, dass Wasser molekular an der ungestörten $MgO(001)$ Oberfläche adsorbiert, während dissoziative Adsorption Oberflächendefekte, wie Stufen, Ecken oder Fehlstellen erfordert [136, 137]. Neuere DFT-Rechnungen zeigen jedoch, dass in der Monoschicht bei der Bedeckung 1,0 H_2O je MgO ein Drittel der Wassermoleküle dissoziiert ist [135, 138–142].

Die partielle Dissoziation der Monolage Wasser auf der $MgO(001)$ -Oberfläche mit der experimentell gefundenen (3×2) -Symmetrie wurde erstmals von Giordano *et al.* [138] berichtet. Durch DFT-Rechnungen mit dem gradientenkoriigierten Becke-Perdew-Austausch-Korrelations-Potential [45, 143] wurde eine Adsorptionsenergie von -58 kJ/mol ermittelt. Überdies ergaben BLYP-GGA-DFT-Rechnungen [142] mit ebenen Wellen, dass für die $p(3 \times 2)$ -Wassermonoschicht sechs partiell dissoziierte Strukturen existieren. Drei davon liegen innerhalb des Energieintervalls von 2,5 kJ/mol je Wassermolekül. In einer Car-Parinello-Molekulardynamiksimulation (CP-MD) [144] wurde für ein einzelnes Wassermolekül auf $MgO(001)$ molekulare Adsorption gefunden. In der stabilen Endkonfiguration bildet ein H-Atom eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Oberflächensauerstoff aus. Das einzelne Wassermolekül dissoziiert auch bei 200 K nicht. An einer Stufe dissoziiert hingegen das H_2O -Molekül, wobei die OH-Gruppe an das Magnesium und der Wasserstoff an den Oberflächensauerstoff gebunden wird [144]. In einer MSINDO-Studie fanden Jug *et al.* [145] hingegen dissoziative Adsorption für das einzelne Wassermolekül an $MgO(001)$. In einer folgenden Arbeit [146] wurde der Einfluss weiterer Wassermoleküle auf die Adsorption und Dissoziation eines Wassermoleküls an der glatten und gestuften $MgO(001)$ -Oberfläche untersucht. Es wurde gefunden, dass die Umgebung die Möglichkeit der Dissoziation verstärkt, obwohl die Dissoziationsbarriere weiterhin sehr hoch ist.

Odelius [147] studierte mit einer CP-MD-Technik mit BLYP-Funktionalen innerhalb der lokalen Dichte Näherung (LDA) die Wasseradsorption durch sukzessive Hinzunahme weiterer Wassermoleküle. Dabei wurde herausgefunden, dass steigende Bedeckung der MgO -Oberfläche die Dissoziation begünstigt. Ein Teil der Wassermoleküle dissoziiert, wenn θ über den Wert von $1/2$ ansteigt. Für die Monolage Wasser mit (3×2) -Symmetrie wird eine Adsorptionsenergie je Wassermolekül von -46 kJ/mol angegeben. Schließlich zeigen DFT MD-Rechnungen, dass auch die Rekombination und die molekulare Desorption dissoziierter Moleküle durch koadsorbierte H_2O -Moleküle ermöglicht wird [140].

MSINDO-Rechnungen wurden für undissoziierte Monoschicht-Adsorbate mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ -, (2×1) - und (2×2) -Symmetrie durchgeführt [148]. Die Ergebnisse zeigten, dass die stabilste Überstruktur (2×2) -Symmetrie besitzt, da diese die günstigsten lateralen Wechselwirkungen aufweist.

Die hydroxylierten Magnesiumoxid(001)-, (110)- und (211)-Oberflächen wurden von Goniakowski und Noguera [149] auf semiempirischem Niveau berechnet. Eine stabile Struktur mit den OH-Gruppen senkrecht über den Oberflächenmagnesiumatomen wird nur auf den weniger stabilen Oberflächen gefunden. Die hydroxylierte (001)-Oberfläche ist hingegen bei diesen Rechnungen instabil. Übereinstimmend wird mit dem Programm CRYSTAL durch die B3LYP-Hybridmethode die hydroxylierte $MgO(001)$ -Oberfläche mit den OH-Gruppen senkrecht über den Oberflächenmagnesiumatomen mit (1×1) -Symmetrie als instabil gefunden, hingegen ist die Bildung einer Struktur mit leicht von den Magnesiumatomen versetzten OH-Gruppen schwach exotherm [90]. Ferry *et al.* [127] haben eine Vielzahl an Strukturen für das Wassermonoschicht-Adsorbat durch klassische Potentialrechnungen einschließlich der Dispersions- und elektrostatischen Wechselwirkung berechnet. Die Ergebnisse für die berechneten Adsorptionsenergien der physisorbierten Strukturen lagen im Bereich von -88 bis -91 kJ/mol. Das (1×1) -Adsorbat weist in diesen Rechnungen die niedrigste Energie auf.

Zum Stand der Forschung ist zusammenfassend festzustellen, dass Übereinstimmung im Experiment hinsichtlich der Existenz dreier Adsorbatstrukturen mit den Symmetrien $c(4 \times 2)$, $p(3 \times 2)$ und (1×1) besteht. Die Ergebnisse über die weiteren Eigenschaften der Adsorbate zeigen jedoch im Experiment ebenso wie in der Theorie keine vollständige

Übereinstimmung. Eine quantenchemische Behandlung des beobachteten H_2O - $c(4 \times 2)$ -Adsorbats an $MgO(001)$ ist aus der Literatur nicht bekannt. Im Folgenden werden alle experimentell beobachteten Adsorbate einheitlich und systematisch mittels MSINDO-CCMM berechnet.

6.2 $c(4 \times 2)$ -Adsorbat

Die primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle weist vier Oberflächenmagnesiumoxideinheiten auf, die Einheitszelle acht. Auf den Abbildungen in diesem Abschnitt werden die rautenförmige primitive Zelle und die rechteckige Einheitszelle durch blaue Linien markiert. Der zyklische Cluster, bestehend aus MgO und Wasseradsorbat, wird durch zweidimensionale Translation in die acht Richtungen einer Ebene (hier: $hk0$) um die Länge der Translationsvektoren erhalten. Die am unteren bzw. oberen Rand der (4×2) -Zellen nicht gezeigten Atome werden bei der Translation ergänzt. Die Festlegung der MgO -Oberfläche ergibt sich aus den in Kapitel 5.4.1 berechneten Oberflächeneigenschaften, sowie aus den experimentell gefundenen Oberflächensymmetrien. Es muss sowohl eine (4×2) - als auch eine (3×2) -Überstruktur durch das gleiche zyklische MgO -Clustermodell wiedergegeben werden. Die Berechnungen wurden ohne und mit Relaxation der Oberfläche, zum Teil mit Relaxation der oberen beiden Ebenen, mit MSINDO-CCMM durchgeführt. Für die $c(4 \times 2)$ -Translationssymmetrie wurde das Monoschicht- und das Zweischichten-Adsorbat betrachtet.

Monoschicht – Adsorbat - Die Monoschicht adsorbierten Wassers mit einer Bedeckung $\theta = 1$ enthält in der primitiven Zelle vier Wassermoleküle. Die adsorbierten Wassermoleküle sind in den Abbildungen mit den Ziffern I bis IV versehen, Strichlinien markieren das Wasserstoffbrückennetz.

Zweischichten – Adsorbat - Um den experimentellen Befund einer höheren Wasserbelegung bei (4×2) -Symmetrie als bei (3×2) -Symmetrie bewerten zu können, wird zusätzlich zur Monoschicht die Stabilität der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit einer Bedeckung von 1,5 Wassermolekülen je Oberflächenmagnesiumatom untersucht. Das berechnete Zweischichten-Adsorbat weist in jeder Schicht die gleiche Anzahl an Wassermolekülen auf, die in der Startstruktur eisartig angeordnet werden. Die primitive Zelle des Adsorbats mit $c(4 \times 2)$ -Translationssymmetrie enthält sechs Wassermoleküle, die in den Abbildungen durch die Ziffern I-VI gekennzeichnet werden. Die Moleküle I-III gehören

der unteren Schicht an und weisen einen Abstand zur MgO -Oberfläche von etwa 2 Å auf, IV-VI gehören der oberen Schicht an mit einem Abstand zur Oberfläche von etwa 4 Å.

6.2.1 Molekulare Adsorption

Monoschicht – Adsorbat

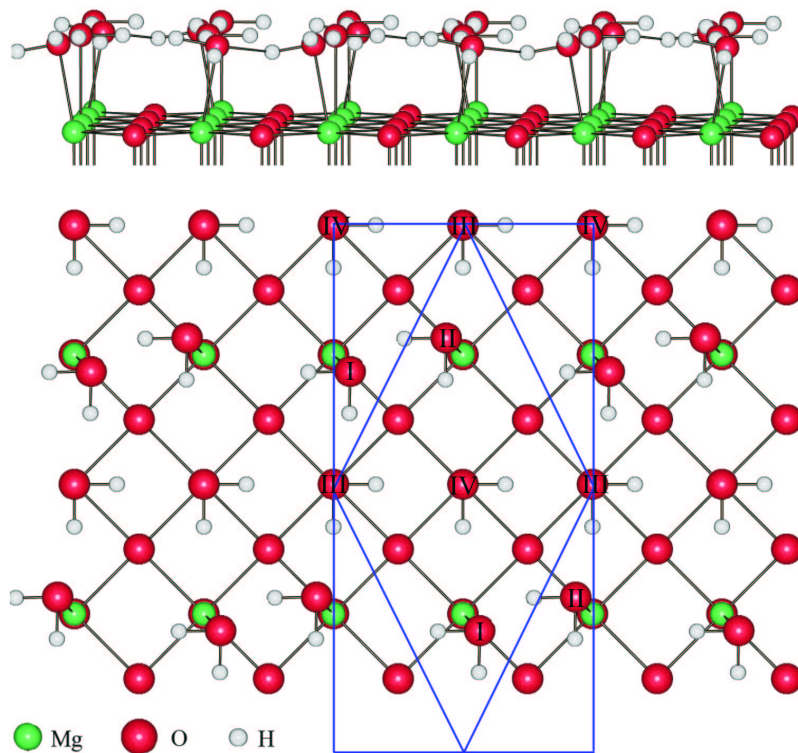


Abbildung 6.20: Startstruktur des undissoziierten $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbats. Die Wassermoleküle der primitiven Zelle sind mit den Ziffern I bis IV bezeichnet. Die blauen Linien markieren die rautenförmige primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle bzw. die rechteckige Einheitszelle.

Eine lateral vernetzte quasi-planare Struktur mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie wird als Startstruktur für die Geometrieoptimierung angesetzt (Abbildung 6.20). Die Geometrieoptimierung ergibt für die Rechnung ohne Relaxation der MgO -Oberfläche eine vernetzte Struktur, bei der die Bindungen der Wassermoleküle zur MgO -Oberfläche zum Teil sehr

schwach werden, die Bindungslängen der Wassermoleküle zum nächsten Magnesium der Oberfläche liegen zwischen 2,264 und 3,651 Å und können Tabelle 6.23 entnommen werden. Das Netz der Wassermoleküle wird entscheidend durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten (Abbildung 6.21 (a)). Die Adsorptionsenergie beträgt -56 kJ/mol. Bei der Berechnung unter Berücksichtigung der Oberflächenrelaxation wird ein ähnlicher Effekt beobachtet. Die Hälfte der Wassermoleküle ist in eine zweite Schicht verschoben. Abbildung 6.21 (b) gibt die Struktur wieder. Die Adsorptionsenergie beträgt -47 kJ/mol. Die Relaxation der MgO-Oberfläche bewirkt mithin eine Erniedrigung des Betrages der Adsorptionsenergie. Verursacht dadurch, dass die unbedeckte MgO-Oberfläche durch die Relaxation stärker stabilisiert wird als die mit Wasser bedeckte. Für beide Strukturen gilt, dass sich die Wassermoleküle in zwei Schichten anordnen. Die eine Hälfte der Wassermoleküle wird von der Oberfläche mit einer Bindungslänge von etwa 2,3 Å gebunden, die andere Hälfte wird primär durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Wasserlagen gehalten. Die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen in den Wassermolekülen und dem jeweils nächsten Magnesiumatom sind in Tabelle 6.23, die der Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 6.24 angegeben.

Tabelle 6.23: Undissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat. Bindungslängen [Å] zwischen dem Sauerstoffatom O_Y im Wassermolekül Y und dem jeweils nächsten Oberflächenmagnesiumatom. Ohne und mit Relaxation der Oberfläche.

	Mg	Mg
O_Y	unrel.	1 Ebene relax.
O_I	3,651	2,334
O_{II}	2,264	2,266
O_{III}	2,432	3,147
O_{IV}	2,970	3,566

Tabelle 6.24: Bindungslängen [\AA] der Wasserstoffbrückenbindungen im undissoziierten $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat zwischen einem Wasserstoffatom H_X im Wassermolekül X und dem Sauerstoffatom O_Y im Wassermolekül Y bzw. einem Oberflächensauerstoff O_i ($i = a, b$).

H_X	O_Y, O_i unrelax.		O_Y, O_i 1 Ebene relax.	
	H_I	O_{III}	2,002	O_{III}
	–	–	O_b	1,804
H_{II}	O_a	1,921	O_a	1,874
H_{III}	O_{IV}	2,058	O_{IV}	1,984
	O_b	1,837	O_{II}	1,958
H_{IV}	O_I	1,976	O_I	2,011
	O_{II}	1,938	–	–

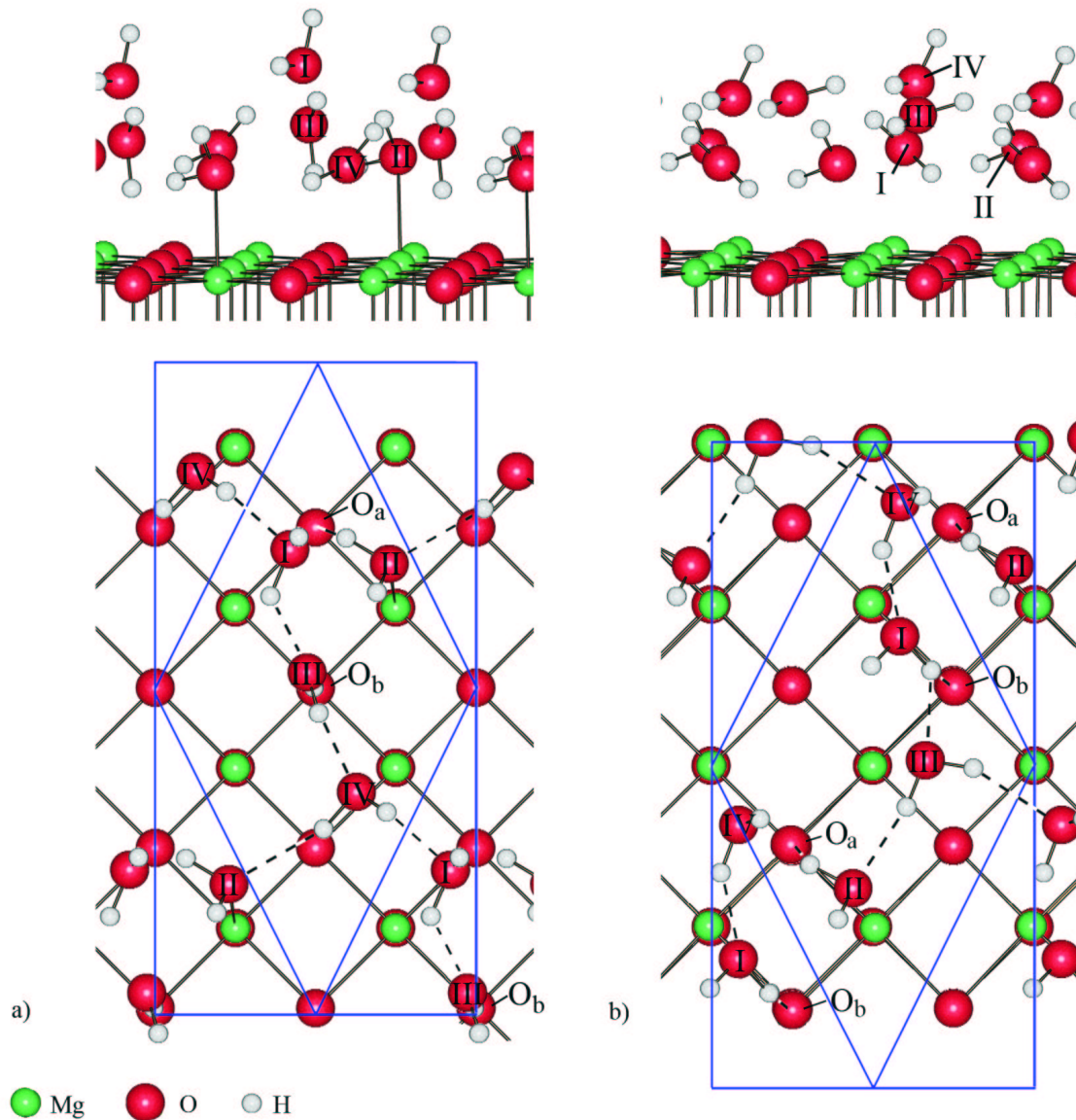


Abbildung 6.21: Optimierte Strukturen der molekular adsorbierten Wassermoschicht mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie. Die Wassermoleküle der primitiven Zelle sind mit den Ziffern I bis IV bezeichnet. Zu den Sauerstoffatomen der MgO -Oberfläche O_a und O_b werden Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. a) Optimierung ohne Relaxation, b) mit Relaxation der Oberfläche. Die blauen Linien markieren die rautenförmige primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle bzw. die rechteckige Einheitszelle.

Zweischichten – Adsorbat

Die Wassermoleküle der beiden Lagen des Zweischichten-Adsorbats bleiben bei der Geometrieoptimierung innerhalb ihrer Lagen. Die Bindung des Adsorbats zur Oberfläche nimmt mit steigender Anzahl relaxierter Ebenen leicht zu. Ohne Relaxation der Oberfläche weisen die Atome eine Bindungslänge zwischen Sauerstoffatomen des Wassers und dem nächsten Oberflächenmagnesium von 2,251 bis 2,319 Å auf, mit Relaxation von zwei Oberflächenebenen von 2,242 bis 2,270 Å. Der Abstand der Wassermoleküle in der oberen Lage zur MgO -Oberfläche liegt im Mittel etwa bei 4,9 Å. Es bildet sich ein ausgeprägtes Netz an Wasserstoffbrücken, deren OH-Bindungslängen zwischen 1,900 und 2,127 Å schwanken. Auch hier lässt sich der Trend beobachten, dass die Bindungslängen zwischen den Wassermolekülen und der MgO -Oberfläche mit steigender Anzahl relaxierter Ebenen abnehmen. Das mit Relaxation berechnete Adsorbat erfährt folglich eine etwas engere Bindung an die Oberfläche bei etwa gleicher Adsorptionsenergie für die unrelaxierte und relaxierte Struktur von -50 kJ/mol.

6.2.2 Partiiell dissoziative Adsorption

Monoschicht – Adsorbat

Bei der Untersuchung der chemisorbierten Monoschicht wurden zwei stabile Strukturen, mit jeweils einem Viertel der Wassermoleküle dissoziiert, gefunden. Sie werden mit Struktur A und B bezeichnet. Struktur A existiert nur bei Relaxation der Oberfläche. Bei einer Geometrieoptimierung ohne Relaxation der Oberfläche findet man ein Energieminimum für eine weitere undissoziierte Struktur. Es bilden sich dabei antiparallele Ketten, bei denen sich ein Wasserstoff von der Oberfläche wegneigt, der andere bildet jeweils eine Wasserstoffbrücke innerhalb einer Kette zum nächsten Wassermolekül. Die Adsorptionsenergie dieser undissoziierten Struktur beträgt -60 kJ/mol und liegt damit etwas niedriger als die in 6.2.1 beschriebene Struktur, jedoch wesentlich höher als die partiell dissoziierten Strukturen, die eine Adsorptionsenergie mit Relaxation von -95 kJ/mol für A bzw. -105 kJ/mol für B aufweisen. Für Struktur B ergibt sich bei der Berechnung ohne Relaxation ein Adsorptionsenergie von -80 kJ/mol.

Die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen im Wassermolekül und den Magnesiumatomen der $MgO(001)$ -Oberfläche sind in Tabelle 6.25, die der Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 6.26 zusammengefasst. Die sich daraus ergebende Struktur des

Wasserstoffbrückennetzes findet sich in Abbildung 6.22. In Struktur A ist Wassermolekül I dissoziiert, in Struktur B Molekül III.

Überdies unterscheiden sich beide Strukturen in der Art der Stabilisierung der OH-Gruppe des dissoziierten Wassermoleküls. Bei Struktur A wird die OH-Gruppe durch drei Wasserstoffbrückenbindungen, wovon eine vom dissoziierten Wasserstoff H' stammt, stabilisiert. Hingegen tragen bei Struktur B vier Brückenbindungen zur Stabilität bei, zwei davon stammen von Wassermolekül I.

Tabelle 6.25: Partiiell dissoziiertes $c(4\times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat. Bindungslängen [\AA] zwischen dem Sauerstoffatom O_Y im Wassermolekül Y bzw. dem dissoziierten Wasserstoff H'_Y und dem jeweils nächsten Oberflächenmagnesiumatom. Ohne und mit Relaxation der Oberfläche. Unrelaxierte Struktur A ist instabil, OH-Gruppe und H' rekombinieren.

Struktur A		Struktur B		
	Mg		Mg	Mg
O_Y, H'_Y	1 Ebene relax.	O_Y, H'_Y	unrelax.	1 Ebene relax.
O_I	2,041	O_I	2,237	2,218
O_{II}	2,253	O_{II}	2,180	2,177
O_{III}	2,312	O_{III}	1,992	2,026
O_{IV}	2,269	O_{IV}	2,150	2,210
H'_I	0,949	H'_{III}	0,968	0,946

Tabelle 6.26: Bindungslängen [\AA] der Wasserstoffbrückenbindungen im partiell dissoziierten $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbat zwischen einem Wasserstoffatom H_X im Wassermolekül X bzw. dem dissoziierten Wasserstoff H'_X und dem Sauerstoffatom O_Y des Wassermoleküls Y bzw. einem Oberflächen-sauerstoff O_i ($i = a, b$). H_{I_i} ($i = 1, 2$) ist das Wasserstoffatom i im Wassermolekül I.

Struktur A			Struktur B				
H_X, H'_X	O_Y, O_i		H_{X_i}, H'_X	O_Y, O_i		O_Y, O_i	
	1 Ebene relax.			unrelax.		1 Ebene relax.	
H_{II}	O_I	1,750	H_{I_1}	–	–	O_{III}	2,029
H_{III}	O_{II}	1,982	H_{I_2}	O_{III}	1,886	O_{III}	2,009
H_{IV}	O_I	1,805		O_b	1,876	O_b	1,968
H'_I	O_I	2,006	H_{II}	O_{III}	2,035	O_{III}	2,008
				O_a	1,957	O_a	1,978
			H_{IV}	O_{III}	1,911	O_{III}	1,801
			H'_{III}	O_{III}	2,151		–

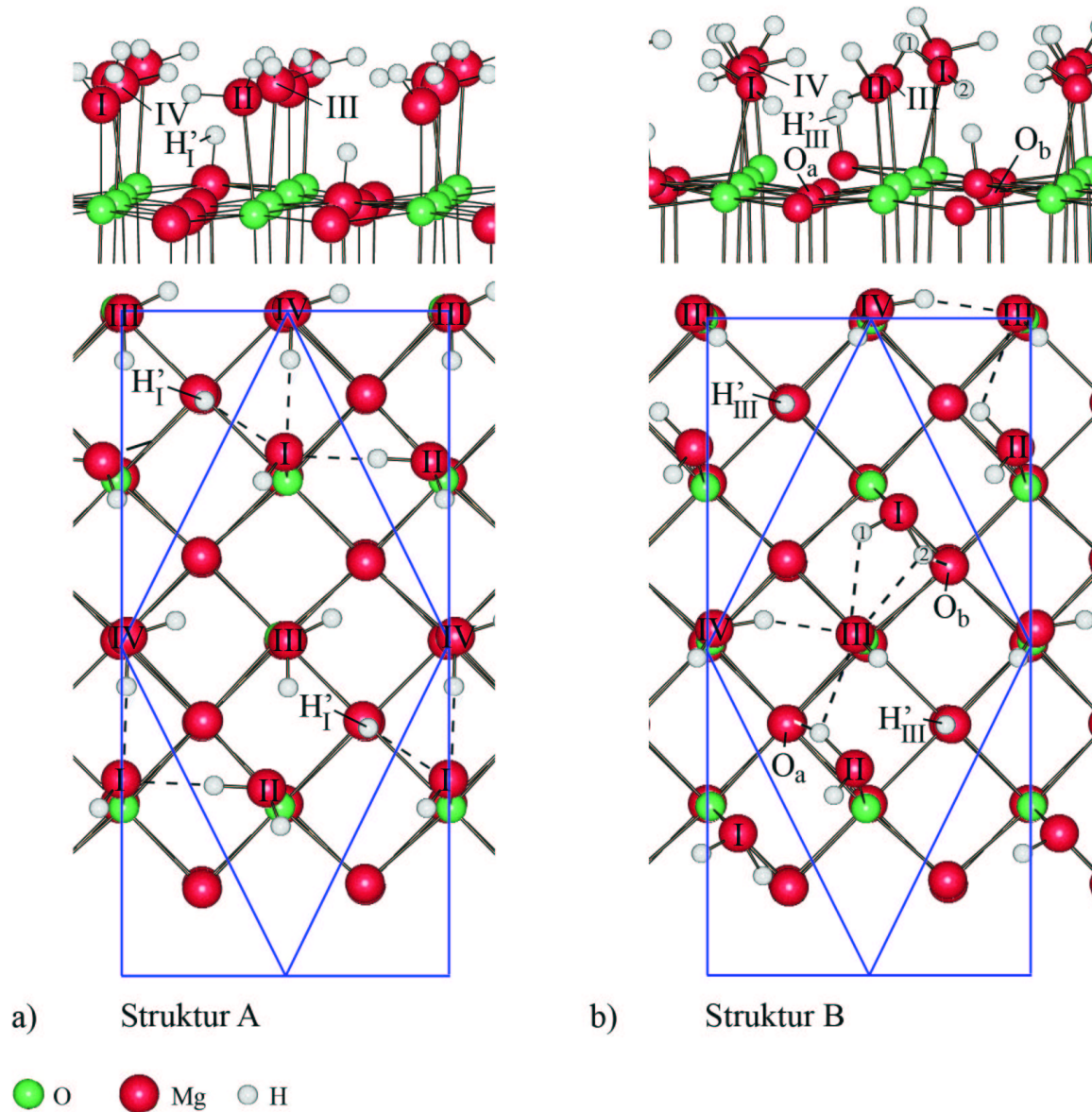


Abbildung 6.22: Optimierte Strukturen von partiell dissoziierten $c(4 \times 2)$ -Monoschicht-Adsorbaten. Die Wassermoleküle der primitiven Zelle sind mit den Ziffern I bis IV bezeichnet. 1/4 der Wassermoleküle ist dissoziiert, die Oberfläche relaxiert. Abdissoziierte OH-Gruppen werden in Struktur A durch drei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, eine davon mit dem dissoziierten Wasserstoff H' ; in Struktur B durch vier Wasserstoffbrückenbindungen. Die blauen Linien markieren die rautenförmige primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle bzw. die rechteckige Einheitszelle.

Zweischichten – Adsorbat

Für das Zweischichten-Adsorbat wurden mit $c(4\times 2)$ -Translationssymmetrie drei Potentialminima für partiell dissoziierte Strukturen gefunden, nämlich mit 1/6, 1/3 bzw. 1/2 der Wassermoleküle dissoziiert. Das bedeutet, dass 1/3, 2/3 bzw. alle Wassermoleküle der unteren Schicht dissoziiert sind. Konvergenz der Adsorptionsenergie wird bereits bei Relaxation der ersten MgO-Schicht erreicht. Die Adsorptionsenergie wächst mit zunehmender Dissoziation (Tabelle 6.27).

Die Stabilisierung der dissoziierten OH-Gruppen ist von besonderem Interesse, da die partiell dissoziierten $c(4\times 2)$ -Strukturen in der Diskussion mit der bei höheren Temperaturen gefundenen (3×2) -Struktur verglichen werden sollen. Für die verschiedenen Minima sind die Bindungslängen der Sauerstoffe in den OH-Gruppen zum jeweils nächsten Oberflächenmagnesium (Tabelle 6.28) und die der Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Stabilität der OH-Gruppe beitragen (Tabelle 6.29), angegeben.

Tabelle 6.27: Adsorptionsenergie E_{ads} [kJ/mol] des partiell dissoziierten $c(4\times 2)$ -Zweischichten-Adsorbats.

unrelax.	1 Ebene relax.	2 Ebenen relax.
1/6 der Wassermoleküle dissoziiert		
-59	-70	-71
1/3 der Wassermoleküle dissoziiert		
-60	-79	-80
1/2 der Wassermoleküle dissoziiert		
-57	-98	-103

Tabelle 6.28: Partiiell dissoziiertes $c(4 \times 2)$ -Zweischichten-Adsorbat. Bindungslängen [\AA] zwischen dem Sauerstoff O_Y der OH-Gruppe des dissoziierten Wassermoleküls Y zu dem jeweils nächsten Oberflächenmagnesiumatom. Mg_{Def} bezeichnet aus der Oberfläche herausgerissenes Magnesiumspezies Ohne und mit Relaxation einer bzw. zweier Oberflächenebenen.

O_X	unrelax.		1 Ebene relax.		2 Ebenen relax.	
1/6 der Wassermoleküle dissoziiert						
O_{III}	Mg	2,125	Mg	2,036	Mg	2,032
1/3 der Wassermoleküle dissoziiert						
O_{II}	Mg	1,963	Mg	1,949	Mg	1,948
O_{III}	Mg	1,960	Mg	1,952	Mg	1,954
1/2 der Wassermoleküle dissoziiert						
O_{I}	Mg	2,068	Mg	2,126	Mg	2,102
		–	Mg_{Def}	2,098	Mg_{Def}	2,073
O_{II}	Mg	1,919	Mg	2,095	Mg	2,092
		–	Mg_{Def}	2,030	Mg_{Def}	2,029
O_{III}	Mg	1,922	Mg	2,150	Mg	2,122
		–	Mg_{Def}	2,125	Mg_{Def}	2,111

Die optimierten Zweischichten-Adsorbate mit 1/6, 1/3 bzw. 1/2 der Wassermoleküle dissoziiert sind in den Abbildungen 6.23 bis 6.25 dargestellt. Die Abbildungen geben die Strukturen wieder, die mit Relaxation der oberen beiden Ebenen des MgO -Clusters berechnet wurden, da diese einem realistischeren Modell entsprechen. Die Strukturen mit Relaxation einer MgO -Oberflächenebene können bereits als konvergiert bezeichnet werden.

Tabelle 6.29: Bindungslängen [\AA] der Wasserstoffbrückenbindungen im partiell dissoziierten $c(4 \times 2)$ -Zweischichten-Adsorbat zwischen einem Wasserstoffatom H_X im Wassermolekül X bzw. dem dissoziierten Wasserstoff H'_X und dem Sauerstoffatom O_Y des Wassermoleküls Y .

H_X, H'_X	O_Y unrelax.		O_Y 1 Ebene relax.		O_Y 2 Ebenen relax.	
1/6 der Wassermoleküle dissoziiert						
H_{II}	O_{III}	1,940	O_{III}	1,878	O_{III}	1,875
H_V	O_{III}	1,919	O_{III}	1,908	O_{III}	1,893
H'_{III}	O_{III}	1,875	O_{III}	1,963	O_{III}	1,986
1/3 der Wassermoleküle dissoziiert						
H_I	O_{II}	1,882	O_{II}	1,848	O_{II}	1,845
H_V	O_{III}	1,773	O_{III}	1,778	O_{III}	1,790
H'_{II}	O_{II}	1,915	O_{II}	1,942	O_{II}	1,949
H'_{III}	O_{II}	1,907	O_{II}	1,940	O_{II}	1,927
	O_{III}	1,913	O_{III}	1,952	O_{III}	1,952
1/2 der Wassermoleküle dissoziiert						
H_{IV}	O_{II}	1,897	O_{II}	1,889	O_{II}	1,922
H'_I	O_I	1,692	O_I	1,856	O_I	1,884
	O_{II}	1,939		–		–
H'_{II}	O_{II}	1,881	O_{II}	1,980	O_{II}	1,992
	O_{III}	1,826	O_{III}	1,763	O_{III}	1,800
H'_{III}	O_I	1,733	O_I	1,931	O_I	1,943
	O_{III}	1,811	O_{III}	1,769	O_{III}	1,800

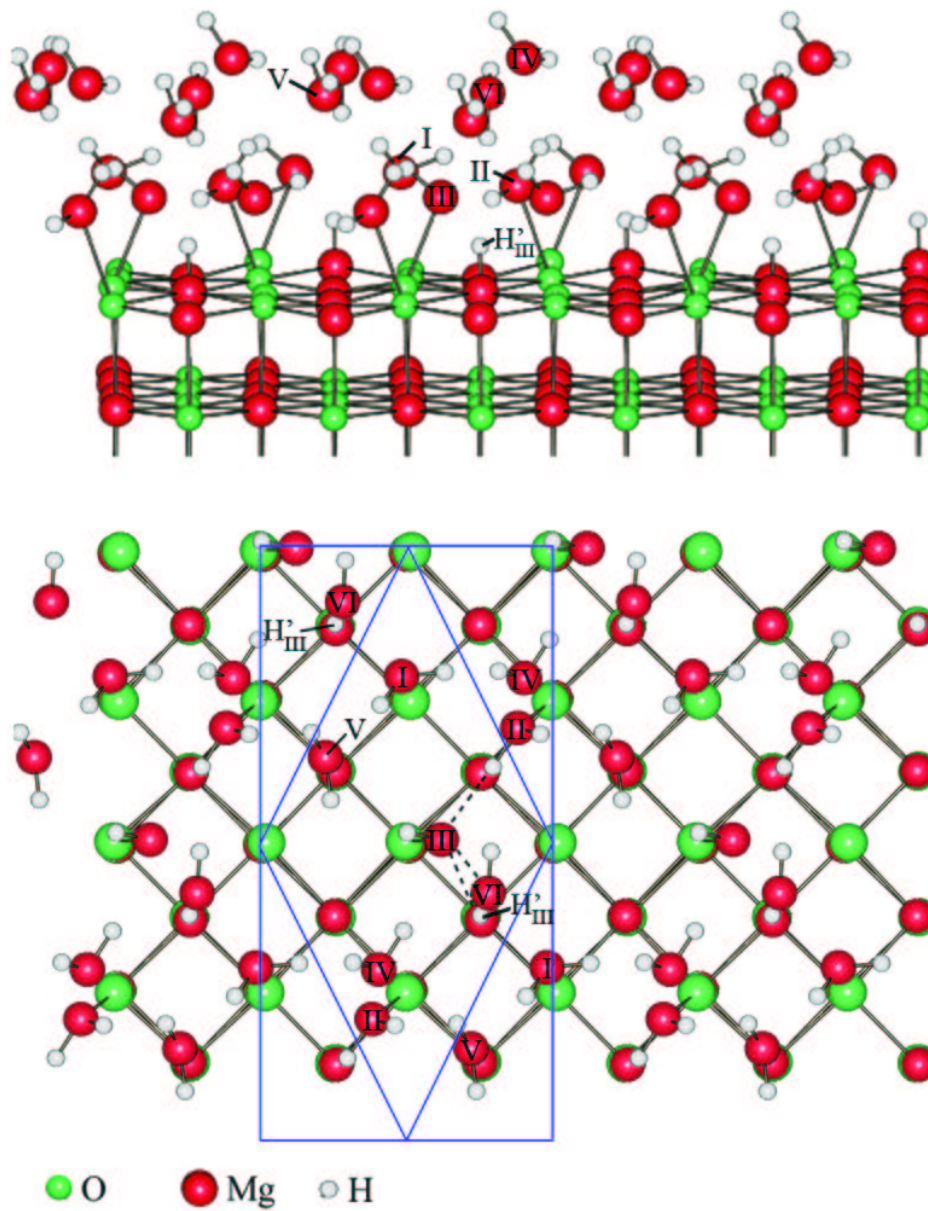


Abbildung 6.23: $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit $1/6$ der Wassermoleküle des Zweischichten-Adsorbats dissoziiert. Die Wassermoleküle werden mit den Ziffern I-VI bezeichnet. Wassermolekül III ist dissoziiert, H'_{III} ist der dissoziierte Wasserstoff, gebunden an MgO-Sauerstoff. Relaxation zweier Oberflächenebenen. Die blauen Linien markieren die rautenförmige primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle bzw. die rechteckige Einheitszelle.

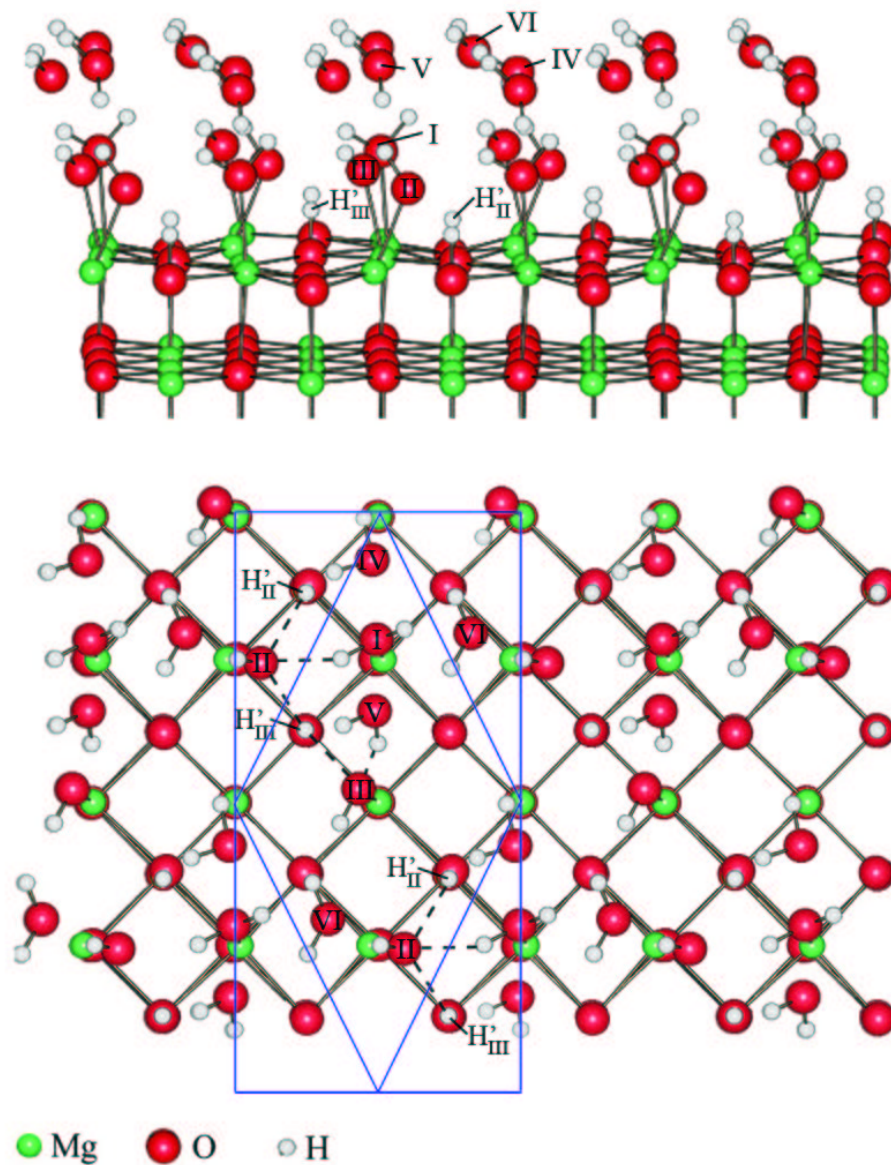


Abbildung 6.24: $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit $1/3$ der Wassermoleküle des Zweischichten-Adsorbats dissoziiert. Die Wassermoleküle werden mit den Ziffern I-VI bezeichnet. Wassermoleküle II und III sind dissoziiert, H'_{II} und H'_{III} sind die dissoziierten Wasserstoffe, gebunden an MgO-Sauerstoffe. Relaxation zweier Oberflächenebenen. Die blauen Linien markieren die rautenförmige primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle bzw. die rechteckige Einheitszelle.

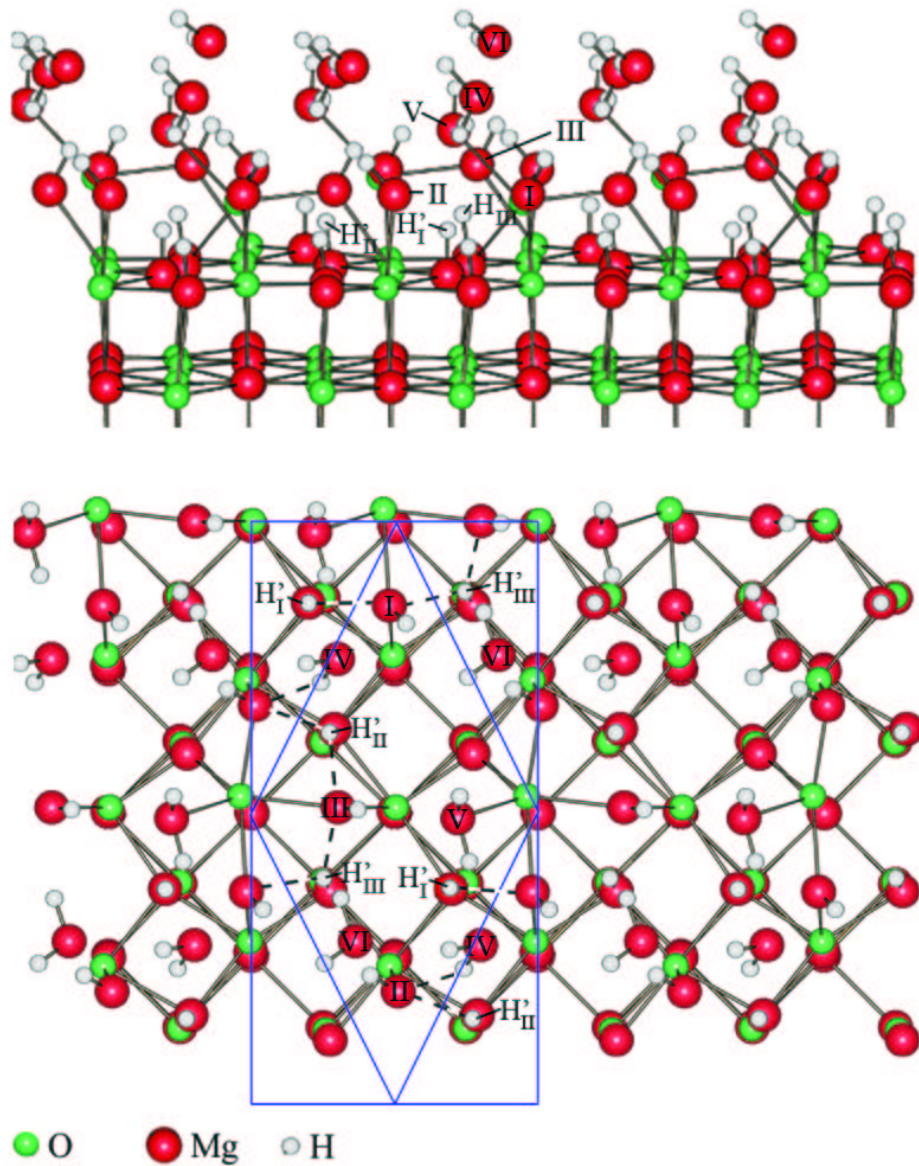


Abbildung 6.25: $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit der Hälfte der Wassermoleküle des Zweischichten-Adsorbats dissoziiert. Die Wassermoleküle werden mit den Ziffern I-VI bezeichnet. Wassermoleküle I, II und III sind dissoziiert, H_X ($X = I, II, III$) steht für die dissoziierten Wasserstoffe, gebunden an MgO-Sauerstoffe. Relaxation zweier Oberflächenebenen. Die blauen Linien markieren die rautenförmige primitive $c(4 \times 2)$ -Zelle bzw. die rechteckige Einheitszelle.

6.3 $p(3 \times 2)$ -Adsorbat

Die experimentell mittels LEED und Heliumstreuung [127] beobachtete $p(3 \times 2)$ -Struktur auf der $MgO(001)$ -Oberfläche weist senkrecht zur langen Achse der Zelle eine Gleit-
spiegelebene auf. Bei einer Belegung von einem Wassermolekül je MgO -Oberflächen-
einheit werden sechs Wassermoleküle je Einheitszelle adsorbiert. Bedingt durch die
Gleitpiegelsymmetrie, können in jeder (3×2) -Zelle drei unterschiedliche Typen von
adsorbierten Wassermolekülen auftreten, die in den Abbildungen mit I, II und III ge-
kennzeichnet sind, die dazu gleitpiegelsymmetrischen Moleküle mit I^S , II^S und III^S .
Bei allen Berechnungen wurden in der Startstruktur die Wassermoleküle parallel zur
 MgO -Oberfläche mit dem optimierten Schichtabstand d (2.156 Å) angeordnet.
Im Folgenden werden die MSINDO-CCMM-Ergebnisse für die molekulare und partiell
dissoziative Adsorption dargestellt und am Ende des Kapitels diskutiert.

6.3.1 Molekulare Adsorption

Die Rechnung zeigt, dass das undissoziierte Adsorbat ein Netzwerk lateraler Wasser-
stoffbrücken aufweist. Bei der Geometrieoptimierung findet keine Dissoziation statt,
1/3 der Wassermoleküle (II) richten sich auf der MgO -Oberfläche auf. Die optimier-
te Struktur wird in Abbildung 6.26 gezeigt. Tabelle 6.30 gibt Bindungslängen zwi-
schen den Sauerstoffen im Wassermolekül und den Magnesiumatomen der Oberfläche
in Abhängigkeit der Relaxation wieder. Es findet mit Relaxation die stärkste Bindung
zur MgO -Oberfläche vom Wassermolekül III statt, ohne Relaxation jedoch vom Was-
sermolekül II. Die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffen im Wassermolekül und
dem Magnesium der Oberfläche variieren im Bereich von 2,221 - 2,426 Å.

Ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert die Monolage Wasser. Tabelle
6.31 enthält die Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen für die ohne und
mit Relaxation der 1. und 2. Ebene optimierten Strukturen.

Die Adsorptionsenergie je Mol Wasser beträgt ohne Relaxation -60 kJ/mol, mit Rela-
xation der 1. Oberflächenschicht und mit Relaxation der 1. und 2. Schicht -59 kJ/mol.
Wie im Falle des molekularen $c(4 \times 2)$ -Adsorbats (vgl. Kap. 6.2.1) führt die Relaxation
beim molekularen $p(3 \times 2)$ -Adsorbat zu einer Verminderung des Betrages der Adsorp-
tionsenergie. Der Grund ist in beiden Fällen der gleiche.

Tabelle 6.30: Undissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. Bindungslängen [\AA] zwischen dem Sauerstoffatom O_Y im Wassermolekül Y und dem nächsten Oberflächenmagnesiumatom.

	Mg	Mg	Mg
O_Y	unrelax.	1 Ebene relax.	2 Ebenen relax.
O_I	2,264	2,268	2,264
O_{II}	2,221	2,389	2,392
O_{III}	2,426	2,223	2,222

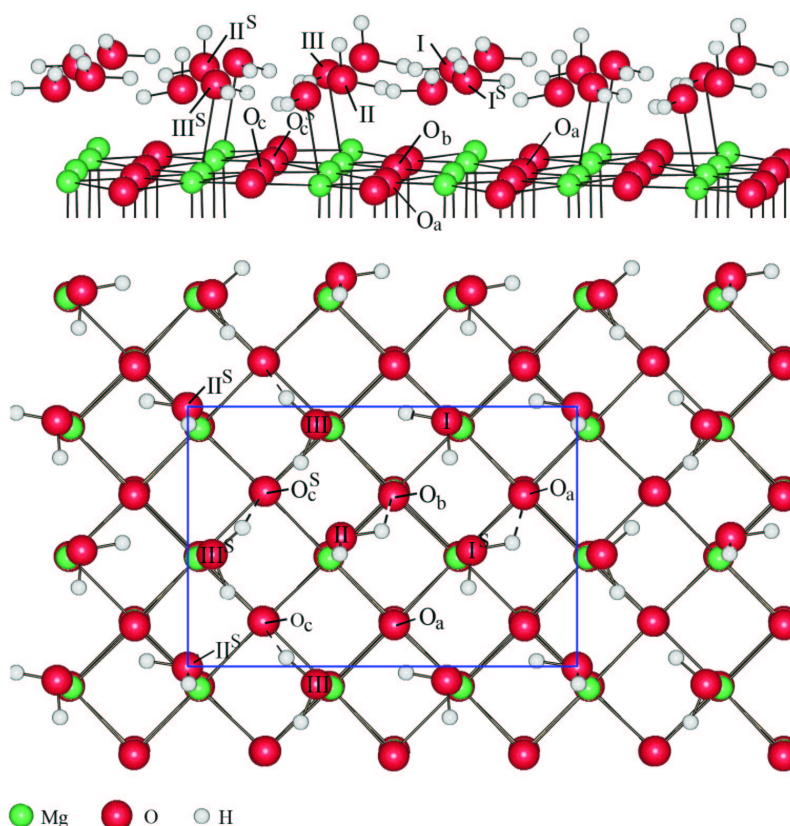


Abbildung 6.26: $p(3 \times 2)$ -Adsorbat. Optimierte molekulare Adsorption. Relaxation zweier Oberflächenebenen. I, II, III kennzeichnen die drei unterschiedlichen Wassermoleküle, I^S , II^S , III^S die jeweils durch Gleitspiegelung äquivalenten Moleküle. O_i ($i = a$ bis c) geben die Oberflächensauerstoffatome an, zu denen Wasserstoffbrücken gebildet werden. Die blaue Linie markiert die $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle.

Tabelle 6.31: Bindungslängen [\AA] der Wasserstoffbrückenbindungen im undissoziierten $p(3\times 2)$ -Adsorbat zwischen einem Wasserstoffatom H_X im Wassermolekül X und dem Sauerstoffatom O_Y im Wassermolekül Y bzw. einem Oberflächensauerstoff O_i . $(X, Y) = (I, II, III)$, $i = (a, \dots, c)$.

H_X	O_Y, O_i		O_Y, O_i		O_Y, O_i	
	unrelax.		1 Ebene relax.		2 Ebenen relax.	
H_I	O_a	1,905	O_a	1,896	O_a	1,899
H_{II}	O_b	1,959	O_b	1,865	O_b	1,864
H_{III}	O_c	1,871	O_c	1,957	O_c	1,954

6.3.2 Partiiell dissoziative Adsorption

Zwei stabile H_2O -Monolagen mit $p(3\times 2)$ Symmetrie wurden mit partieller Dissoziation gefunden. Sie weisen ähnlich niedrige Adsorptionsenergien auf. Jeweils $1/3$ der H_2O -Moleküle ist dissoziiert. Charakterisiert werden sie durch die jeweilige Ausbildung der zur Stabilisierung der OH-Gruppen beitragenden Wasserstoffbrückenbindungen.

Bei Struktur 1, der stabileren von beiden, werden die durch Dissoziation von H_2O_{II} gebildeten OH-Gruppen durch zwei Wasserstoffbrücken von undissoziierten Wassermolekülen und einer vom dissoziierten Wasserstoff H' stabilisiert. In Abbildung 6.27 sind die Wasserstoffbrücken durch Strichlinien gekennzeichnet, deren Bindungslängen sind in Tabelle 6.32 angegeben. Mit zunehmender Anzahl relaxierter Ebenen wird die Wasserstoffbrücke zum Wasserstoff des Moleküls III verkürzt, die übrigen Wasserstoffbrückenbindungen verlängert. Der Abstand der Wassermoleküle von der MgO -Oberfläche ist dagegen ohne und mit Relaxation annähernd gleich (Tabelle 6.33). Die Adsorptionsenergie beträgt ohne Relaxation -79 kJ/mol, mit Relaxation der 1. Oberflächenschicht -111 kJ/mol und mit Relaxation der 1. und 2. Schicht -114 kJ/mol. Somit wurde Konvergenz erreicht.

Die OH-Gruppen der Struktur 2, ebenfalls entstanden durch Dissoziation von H_2O_{II} , werden durch drei Wasserstoffbrücken von undissoziierten Wassermolekülen stabilisiert (Abbildung 6.28). Nach der Berechnung ohne Relaxation beträgt die Adsorptionsenergie -72 kJ/mol, nach der Berechnung mit der 1. Ebene relaxiert -100 kJ/mol und

der mit zwei Ebenen relaxiert -112 kJ/mol, so dass diese Berechnung als nahezu konvergiert betrachtet wird. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6.32, die Abstände der Wassermoleküle zur Oberfläche in 6.33 wiedergegeben. Tabelle 6.34 enthält die OH-Bindungslängen in den unterschiedlichen OH-Gruppen, korreliert mit der Beteiligung an Wasserstoffbrücken.

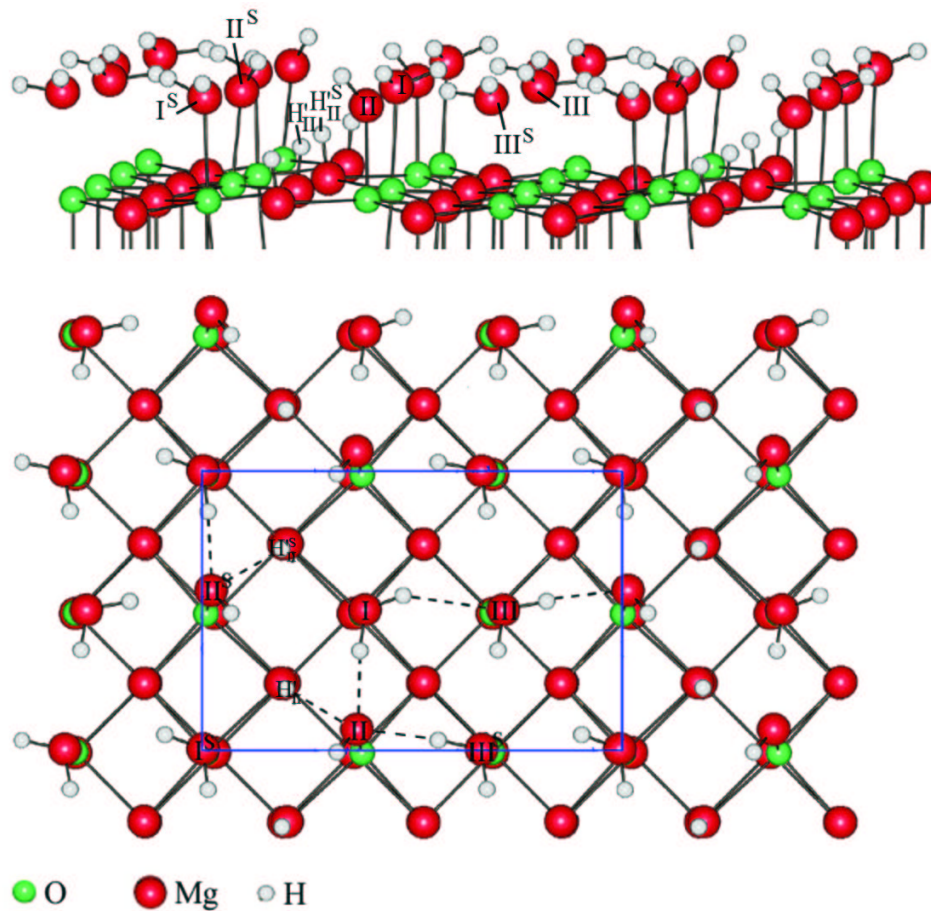


Abbildung 6.27: Struktur 1: Monolage H_2O mit $p(3 \times 2)$ -Symmetrie (Gleitspiegelebene). $1/3$ der H_2O -Moleküle dissoziiert (H_2O_{II}). Relaxation der Oberfläche. Die drei unterschiedlichen Wassermoleküle sind mit I-III gekennzeichnet, die jeweils durch Gleitspiegelung äquivalenten Moleküle mit I^S - III^S . Wasserstoffbrückenbindungen sind durch Strichlinien dargestellt, die Bindungslängen können Tabelle 6.32 entnommen werden. Die blaue Linie markiert die $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle.

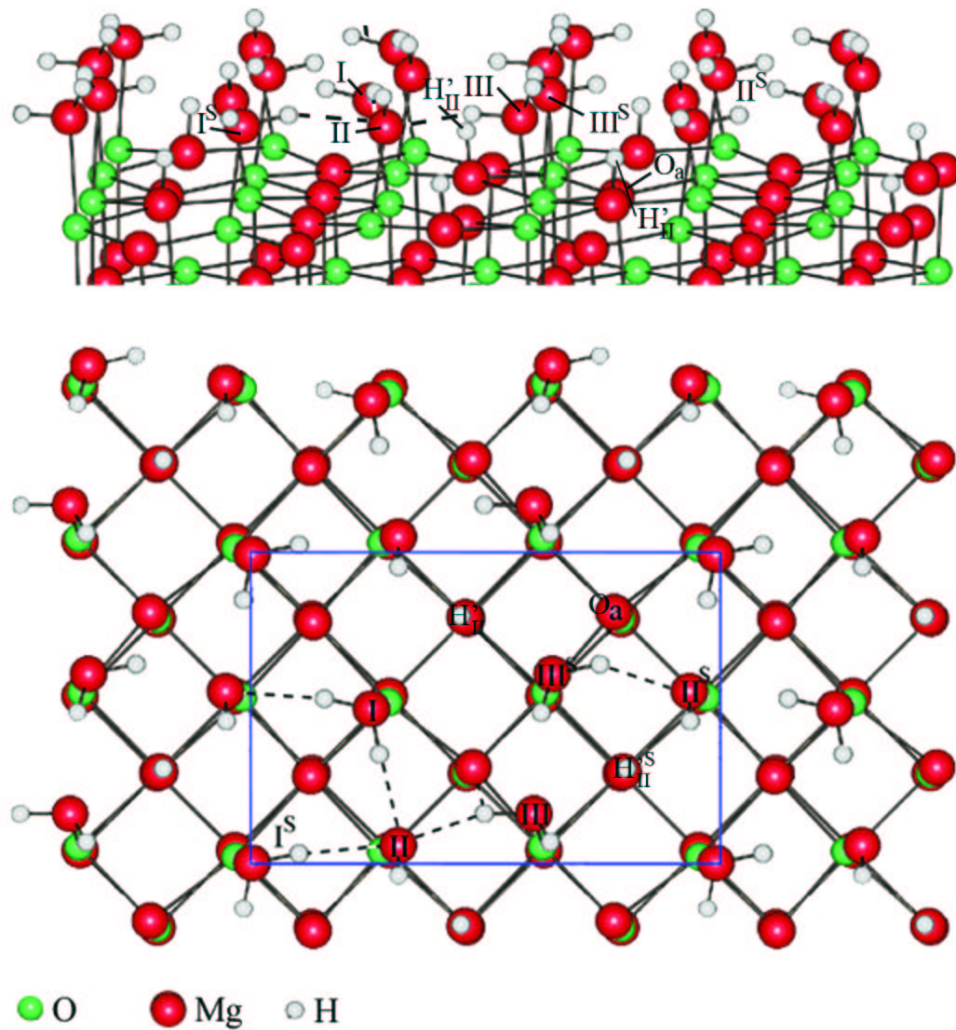


Abbildung 6.28: Struktur 2: Monolage H_2O auf $(MgO)_{96}$ mit $p(3 \times 2)$ -Symmetrie (Gleit-
spiegelebene). $1/3$ der H_2O -Moleküle dissoziiert (H_2O_{II}). Relaxation
der Oberfläche. Die drei unterschiedlichen Wassermoleküle sind mit
I-III gekennzeichnet, die jeweils durch Gleitspiegelung äquivalenten
Moleküle mit I^S - III^S . Wasserstoffbrückenbindungen sind durch Strich-
linien dargestellt, die Bindungslängen können Tabelle 6.32 entnommen
werden. Die blaue Linie markiert die $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle.

Tabelle 6.32: Bindungslängen [\AA] der Wasserstoffbrückenbindungen im partiell dissoziierten $p(3\times 2)$ -Adsorbat zwischen einem Wasserstoff H_X am Wassermolekül X bzw. dem dissoziierten Wasserstoff H'_X und dem Sauerstoff O_Y bzw. einem Oberflächensauerstoffatom O_a .

H_X, H'_X	O_Y, O_a unrelax.		O_Y, O_a 1 Ebene relax.		O_Y, O_a 2 Ebenen relax.	
Struktur 1						
H_I	O_{II}	1,797	O_{II}	1,804	O_{II}	1,807
	–		O_{III}	2,238	O_{III}	2,195
H_{III}	O_{II}	1,894	O_{II}	1,834	O_{II}	1,814
H'_{II}	O_{II}	1,935	O_{II}	2,044	O_{II}	2,053
Struktur 2						
H_I	O_{II}	1,954	O_{II}	1,863	O_{II}	1,876
	O_{II}	2,063	O_{II}	1,955	O_{II}	1,942
H_{II}		–		–		–
H_{III}	O_{II}	1,865	O_{II}	1,891	O_{II}	1,883
	O_a	2,061	O_a	2,033	O_a	2,019

Tabelle 6.33: Partiiell dissoziiertes $p(3\times 2)$ -Adsorbat. Bindungslängen [\AA] zwischen dem Sauerstoffatom O_Y im Wassermolekül Y und dem nächsten Oberflächenmagnesiumatom bzw. dem dissoziierten Wasserstoff H'_Y vom Wassermolekül Y und dem nächsten Oberflächensauerstoffatom.

O_Y, H'_Y	unrelax.	1 Ebene relax.	2 Ebenen relax.
Struktur 1			
O_I	2,173	2,181	2,181
O_{II}	2,003	2,007	2,012
O_{III}	2,206	2,275	2,260
H'_{II}	0,968	0,951	0,950
Struktur 2			
O_I	2,175	2,159	2,155
O_{II}	2,007	2,007	2,008
O_{III}	2,139	2,243	2,141
H'_{II}	0,967	0,951	0,951

Tabelle 6.34: Partiiell dissoziiertes $p(3\times 2)$ -Adsorbat. Bindungslängen [\AA] zwischen Wasserstoffatom H_Y und Sauerstoffatomen O_Y im Wassermolekül Y .

H_Y	unrelax.	1 Ebene relax.	2 Ebenen relax.
Struktur 1			
H_I	0,957; 0,978	0,958; 0,973	0,958; 0,973
H_{II}	0,933	0,934	0,934
H_{III}	0,962; 0,975	0,960; 0,980	0,960; 0,980
Struktur 2			
H_I	0,965; 0,975	0,967; 0,967	0,967; 0,968
H_{II}	0,933	0,933	0,933
H_{III}	0,954; 0,987	0,955; 0,988	0,957; 0,983

6.4 Hydroxylierung der Oberfläche. (1×1) -Translationssymmetrie

Die im Übersichtsartikel von Thornton *et al.* [133] wiedergegebene hydroxylierte $MgO(001)$ -Oberfläche weist (1×1) -Symmetrie auf, die OH-Gruppen stehen senkrecht über den Magnesiumatomen der Oberfläche. Diese Struktur sowie eine zweite, in der Literatur bisher nicht behandelte Struktur mit den OH-Gruppen senkrecht zwischen jeweils zwei Magnesiumatomen wurden mit MSINDO-CCMM berechnet.

Um die Ergebnisse der Berechnungen mit der experimentell bei Raumtemperatur gefundenen (1×1) -Symmetrie mit den zuvor berechneten Ergebnissen für $c(4 \times 2)$ bzw. $p(3 \times 2)$ -Symmetrie vergleichen zu können, wurden auch diese Berechnungen für den $(MgO)_{96}$ -Cluster durchgeführt.

Die berechneten Adsorptionsenergien der hydroxylierten senkrechten Struktur mit (1×1) -Symmetrie zeigen unabhängig von der Relaxation gleiche Ergebnisse bezüglich Energie und Struktur. Die Adsorptionsenergie beträgt -24 kJ/mol, die OH-Gruppe steht senkrecht zur Oberfläche und weist mit $L_{O-Mg} = 1,809$ Å eine kurze Bindungslänge zur Oberfläche auf, der Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungsabstand in der OH-Gruppe ist $L_{H-O} = 0,925$ Å. Das dissoziierte H' steht senkrecht zur Oberfläche mit einem Abstand zum MgO-Sauerstoff von $0,999$ Å.

Eine neue, stabile Struktur mit (1×1) -Symmetrie wurde gefunden, indem eine Struktur mit antiparallel geneigten OH-Gruppen über den Magnesiumatomen und den H' auf den Oberflächensauerstoffatomen optimiert wurde. Die Startstruktur wies folglich (1×2) -Symmetrie auf, die bei der Optimierung mit Relaxation jedoch in eine Struktur mit (1×1) -Symmetrie überging, bei der die OH-Gruppen zentral zwischen zwei Magnesiumatomen stehen (Abbildung 6.29). Strukturdaten können Tabelle 6.35 entnommen werden. Die Adsorptionsenergie beträgt mit Relaxation der 1. Ebene -99 kJ/mol und mit Relaxation der oberen beiden Ebenen -101 kJ/mol, ohne Relaxation der Oberfläche nur -69 kJ/mol. Im Potentialminimum ohne Relaxation bilden die OH-Gruppen antiparallel geneigte Reihen mit einem Winkel θ_{OH/n_s} von 23° zwischen OH-Achse und Oberflächennormale n_s . Die Zelle weist eine $p(1 \times 2)$ -Struktur mit Gleitspiegelebene auf.

Tabelle 6.35: Hydroxylierte MgO -Oberfläche mit (1×1) -Symmetrie. Bindungslängen [\AA] zwischen dem Sauerstoff O in der OH-Gruppe und dem nächsten Oberflächenmagnesiumatom L_{O-Mg} , dem Wasserstoff und dem Sauerstoff in der OH-Gruppe L_{H-O} und dem dissoziierten Wasserstoff H' und dem nächsten MgO -Sauerstoffatom $L_{H'-O}$.

	unrelax.	1 Ebene relax.	2 Ebenen relax.
L_{O-Mg}	1,924	2,135	2,134
L_{H-O}	0,931	0,930	0,930
$L_{H'-O}$	0,996	0,980	0,980

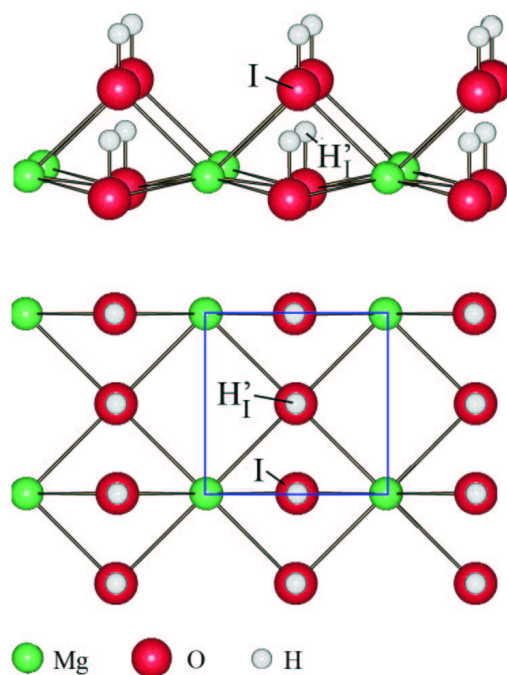


Abbildung 6.29: Hydroxylierte $MgO(001)$ -Oberfläche mit (1×1) -Symmetrie. (3×2) -Ausschnitt der berechneten MgO (6×4) -Oberfläche. Optimierung mit Relaxation der Oberfläche. Die blaue Linie markiert die (1×1) -Einheitszelle.

6.5 Born-Oppenheimer Molekulardynamik. Simulationen

An der $MgO(001)$ -Oberfläche werden experimentell drei Wasseradsorbate gefunden (6.1.1), deren Stabilität temperaturabhängig ist. Diese wurden zunächst mit der semiempirischen Methode MSINDO-CCMM durch Geometrieoptimierungen bei 0 K berechnet. Um ein tieferes Verständnis für die noch ungeklärten Fragen insbesondere im Hinblick auf die atomaren Prozesse bei der strukturellen Phasenumwandlung von Magnesiumoxid zu Brucit zu erlangen, wurden diese drei Phasen durch molekulardynamische Berechnungen bei $T = 300$ K, diese Temperatur steht für die Aussentemperatur, simuliert. Hierfür wurden die Systeme zunächst in 200 Schritten aufgeheizt und dann bis zur Konvergenz der potentiellen Energie bei 300 K beobachtet. Die Schrittdauer für den Verlet-Algorithmus beträgt bei allen MD-Berechnungen eine Femtosekunde.

Im Abschnitt 6.5.1 wird das Wasser-Monoschicht-Adsorbat auf der $MgO(001)$ -Oberfläche, im Abschnitt 6.5.2 das Zweischichten-Adsorbat untersucht. Für die Keimbildung von Brucit ist eine höhere Belegung der Oberfläche mit Wasser notwendig. Da die ersten Schritte der Keimbildung (Kap. 7), welche der Adsorption folgen von besonderem Interesse sind, wurden zunächst zwei weitere Schichten Wasser aus der Gasphase auf das hydroxylierte (1×1) -Monoschicht-Adsorbat gesetzt. Dieses Mehrschichtenadsorbat greift in der MD-Rechnung bei 300 K spontan die $MgO(001)$ -Oberfläche an. Es findet ein Übertritt von Magnesium in das H_2O -Adsorbat statt.

Um das Wasser in einem gasphasenähnlichen Zustand zu erhalten, wurden zwei isolierte Wasserschichten zunächst unabhängig vom Einfluss der MgO -Oberfläche bei einer Temperatur von 300 K optimiert. Diese lockere Raumnetzstruktur wurde schließlich auf die optimierte hydroxylierte MgO -Oberfläche gesetzt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Kapitel 6.5.3 wiedergegeben.

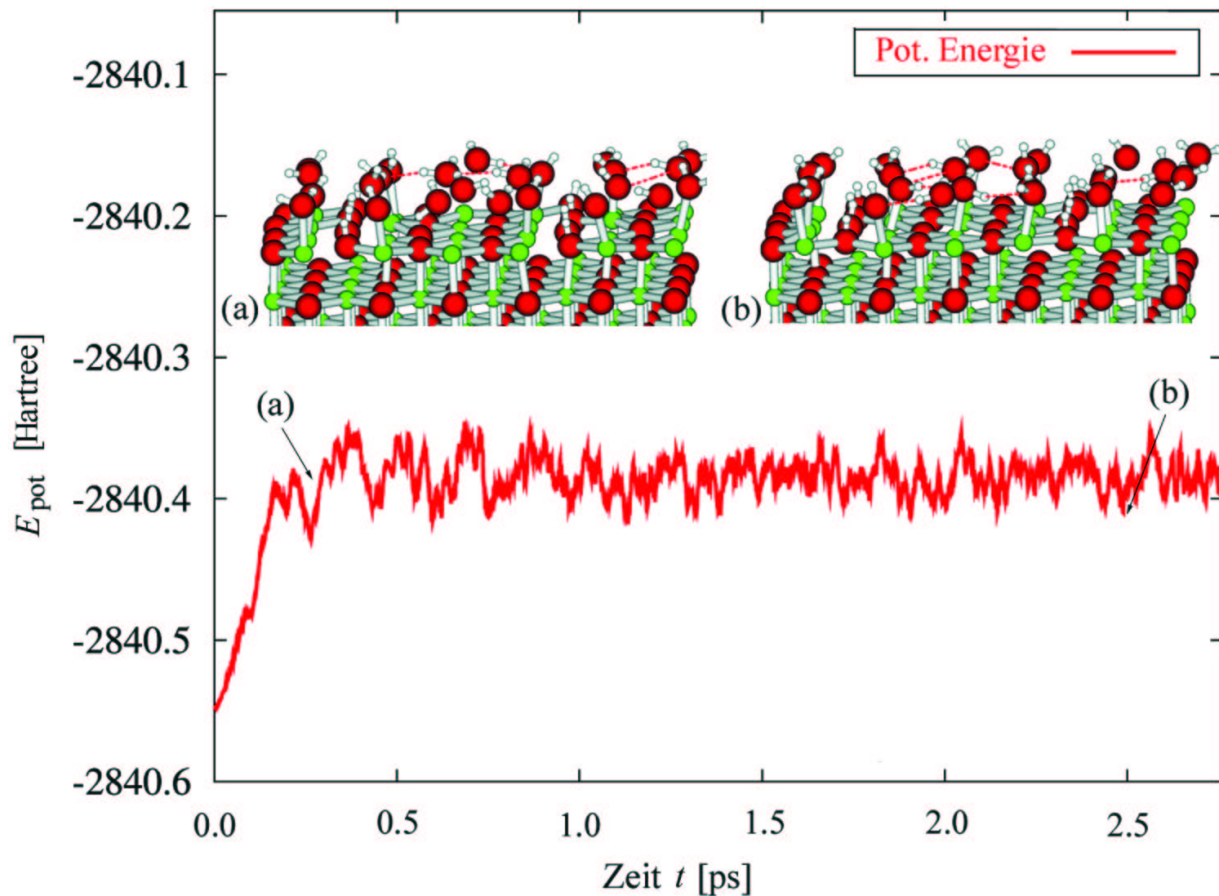
6.5.1 Monoschicht Wasser auf der $MgO(001)$ -Oberfläche

Abbildung 6.30: Startstruktur: stabiles $1/3$ dissoziiertes $p(3 \times 2)$ -Adsorbat (Struktur 1). Zeitlicher Verlauf der potentiellen Energie. (a) Zustand kurz nach der Aufheizphase auf 300 K, (b) nach fast 2,5 ps MD-Lauf. Die Symmetrie des Adsorbats geht während der Aufheizphase verloren, $1/3$ der Wassermoleküle bleibt dissoziiert, die MgO -Oberfläche wird nicht angegriffen. Relaxation der oberen drei MgO -Ebenen.

Die molekulardynamische Simulation der Monolage Wasser auf der $MgO(001)$ -Oberfläche wurde für zwei Strukturen durchgeführt, für die stabilste partiell dissoziierte Struktur mit $p(3 \times 2)$ -Symmetrie und $1/3$ der Wassermoleküle dissoziiert (Abbildung 6.30), sowie für das hydroxylierte Adsorbat mit (1×1) -Symmetrie, bei der die OH-Gruppe senkrecht zur Oberfläche zwischen zwei Magnesiumatomen steht (Abbildung 6.31).

Die $p(3 \times 2)$ -Symmetrie geht bei einer Temperatur von 300 K verloren, die partielle

Dissoziation von einem Drittel der Wassermoleküle bleibt jedoch erhalten. Wie Abbildung 6.30 zeigt, ist der Verlust der Symmetrie nicht mit einer Desorption einzelner Wassermoleküle über den Zeitraum von 2,5 ps verbunden. Ein Anstieg der potentiellen Energie um nahezu 30 kJ/mol je Wassermolekül wird bei der Berechnung mit Relaxation der oberen beiden MgO-Ebenen und von etwa 19 kJ/mol je Wassermolekül ohne Oberflächenrelaxation beobachtet.

Der zeitliche Verlauf der potentiellen Energie für die molekular-dynamische Simulation der hydroxylierten MgO-Oberfläche mit (1×1) -Symmetrie wird über den Zeitraum von 3,2 ps einschließlich der Aufheizphase von 0,2 ps in Abbildung 6.31 gezeigt. Neben einem Schnappschuss des Zustands zum Ende der Aufheizphase im energetischen Maximum (a) wird eine Struktur im globalen Energieminimum (b) dargestellt. Die Aufheizphase der Struktur mit (1×1) -Symmetrie ist ebenfalls mit einem Symmetrieverlust verbunden, darüber hinaus wird die MgO-Oberfläche von den gebundenen OH-Gruppen angegriffen. Im Schnappschuss (a) in Abbildung 6.31 erkennt man, dass schon nach den ersten 0,2 ps die MgO-Oberfläche reißverschlussartig in jeder zweiten Mg-Reihe verzerrt wird. Diese 0,2 ps entsprechen der Dauer der Aufheizphase mit Hilfe des Nosé-Hoover-Kettenthermostaten auf 300 K. In den folgenden 3 ps wird etwa die Hälfte der Magnesiumspezies durch OH-Gruppen aus der MgO-Oberfläche in eine sich bildende nächste Ebene gezogen, in der sie fünf- zum Teil auch sechsfach koordiniert von OH-Gruppen eine neue, raue Oberflächenstruktur bilden. In die entstehenden Lücken in der MgO-Oberfläche dreht sich ein Teil der auf den Oberflächensauerstoffatomen gebundenen H' (Abbildung 6.31 (b)). Diese Umwandlung ist mit einem großen Energiegewinn von über 200 kJ/mol je übergetretenen Magnesium verbunden.

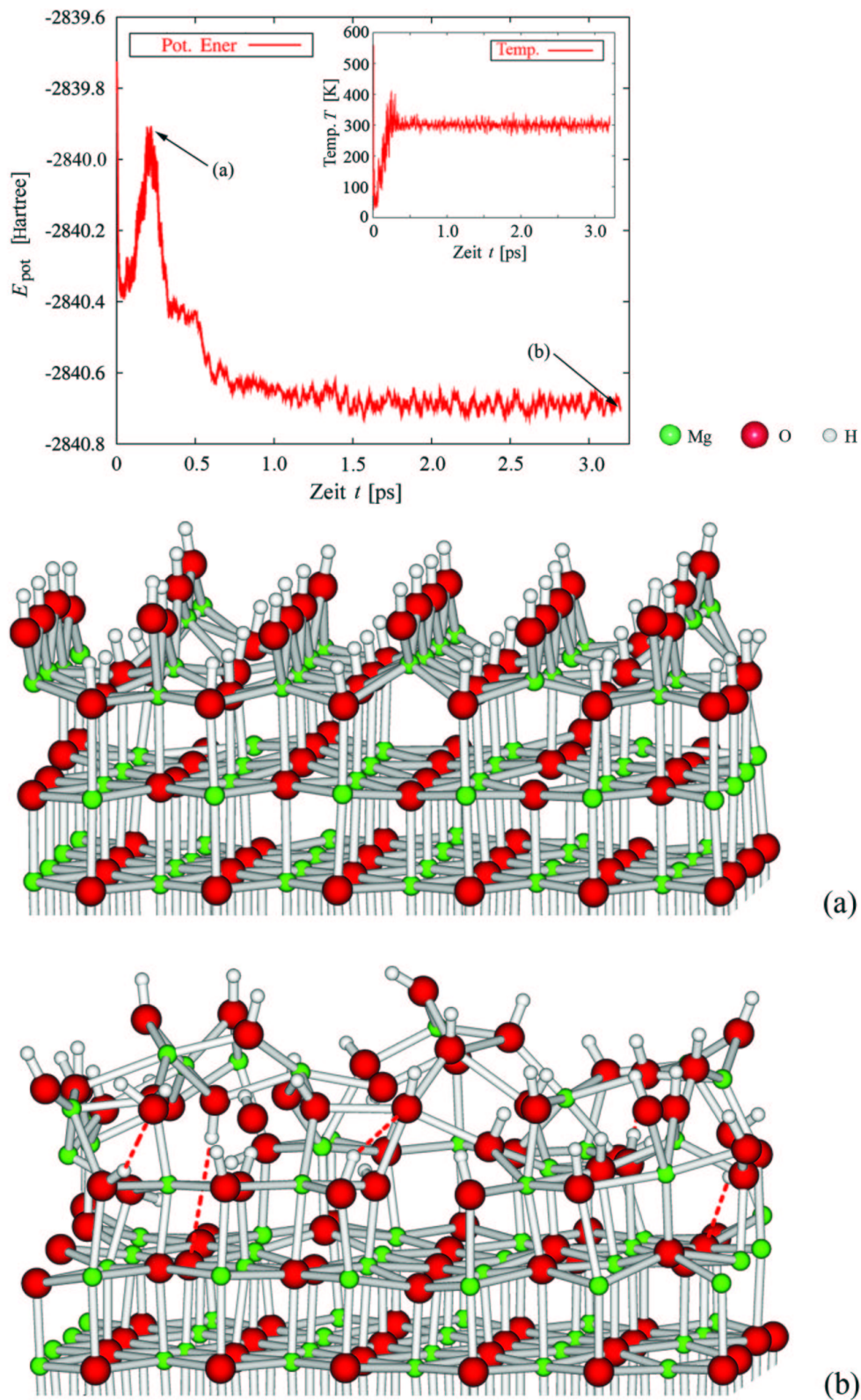


Abbildung 6.31: Startstruktur: Hydroxylierte $(MgO)_{96}(001)$ -Oberfläche mit (1×1) -Symmetrie. Zeitlicher Verlauf der potentiellen Energie und der Temperatur. (a) Zustand nach der Aufheizphase auf 300 K, (b) Reaktionskeime nach 3,2 ps. Relaxation der oberen drei MgO Ebenen.

6.5.2 Zweischichten-Adsorbat auf der $MgO(001)$ -Oberfläche mit $c(4\times 2)$ -Symmetrie

Bei der molekulardynamischen Simulation des $c(4\times 2)$ -Zweischichten-Adsorbats mit einer Belegung von 1,5 Wassermolekülen je MgO -Einheit, von denen jeweils die Hälfte der Wassermoleküle in einer Schicht liegt, wird eine undissoziierte und eine zur Hälfte dissoziierte Struktur betrachtet.

Die Optimierung des undissoziierten Zweischichten-Adsorbats mit Relaxation von zwei MgO -Ebenen bei 300 K ergibt während der Simulation in 3,2 ps die Dissoziation von drei Wassermolekülen. Abbildung 6.32 stellt den zeitlichen Verlauf der potentiellen Energie dar und die dazugehörigen Schnappschüsse (a)-(d), wobei (a) die Startstruktur des Zweischichten-Adsorbats, (b) einen instabilen Zustand mit einem Wassermolekül dissoziiert und (c)-(d) lokale Minima auf der Energiehyperfläche zeigen. Eine Aussage über Energien ist bei diesen MD-Rechnungen nur möglich, wenn es sich um kurzzeitig stabile Strukturen handelt. Ein solches Energie-Plateau weisen die Strukturen (c) und (d) auf. Um die bei der Dissoziation freigesetzte Energie qualitativ zu bestimmen, kann die Differenz zwischen den Mittelwerten des Energieverlaufs während der stabilen Phasen, die in Abbildung 6.32 durch blaue Linien markiert sind, gebildet werden. Daraus ergibt sich je H_2O eine Dissoziationsenergie an $MgO(001)$ von etwa -7 kJ/mol.

Einzelne Wassermoleküle der oberen Schicht beginnen nach einer Picosekunde zu fluktuieren, nach 3 ps sind die ersten Moleküle desorbiert. Die Moleküle der unteren Schicht bleiben an die MgO -Oberfläche gebunden. Keine weiteren Moleküle kommen hinzu. Bei Desorption der oberen Schicht ergibt sich eine Belegung von $\theta = 0,75$. Die MgO -Oberfläche wird von den OH-Gruppen nicht angegriffen. Eine Simulation über einen längeren Zeitraum ist mit Schwierigkeiten verbunden, da sich einzelne Wassermoleküle aus der Zelle herausbewegen und eine zyklische Behandlung der Struktur nicht mehr möglich ist.

Die molekulardynamische Rechnung des partiell dissoziierten Zweischichten-Adsorbats zeigt einen spontanen Oberflächenangriff der dissoziierten OH-Gruppen (Abbildung 6.33). Die zwei Wasserschichten enthalten in jeder primitiven $c(4\times 2)$ -Zelle sechs Wassermoleküle, die Moleküle der unteren Schicht sind dissoziiert. Folglich sind $3/4$ der Oberflächenmagnesiumatome durch OH-Gruppen besetzt, $1/4$ hingegen ist unbesetzt. In Abbildung 6.33 (a) sind diese durch schwarze Pfeile markiert.

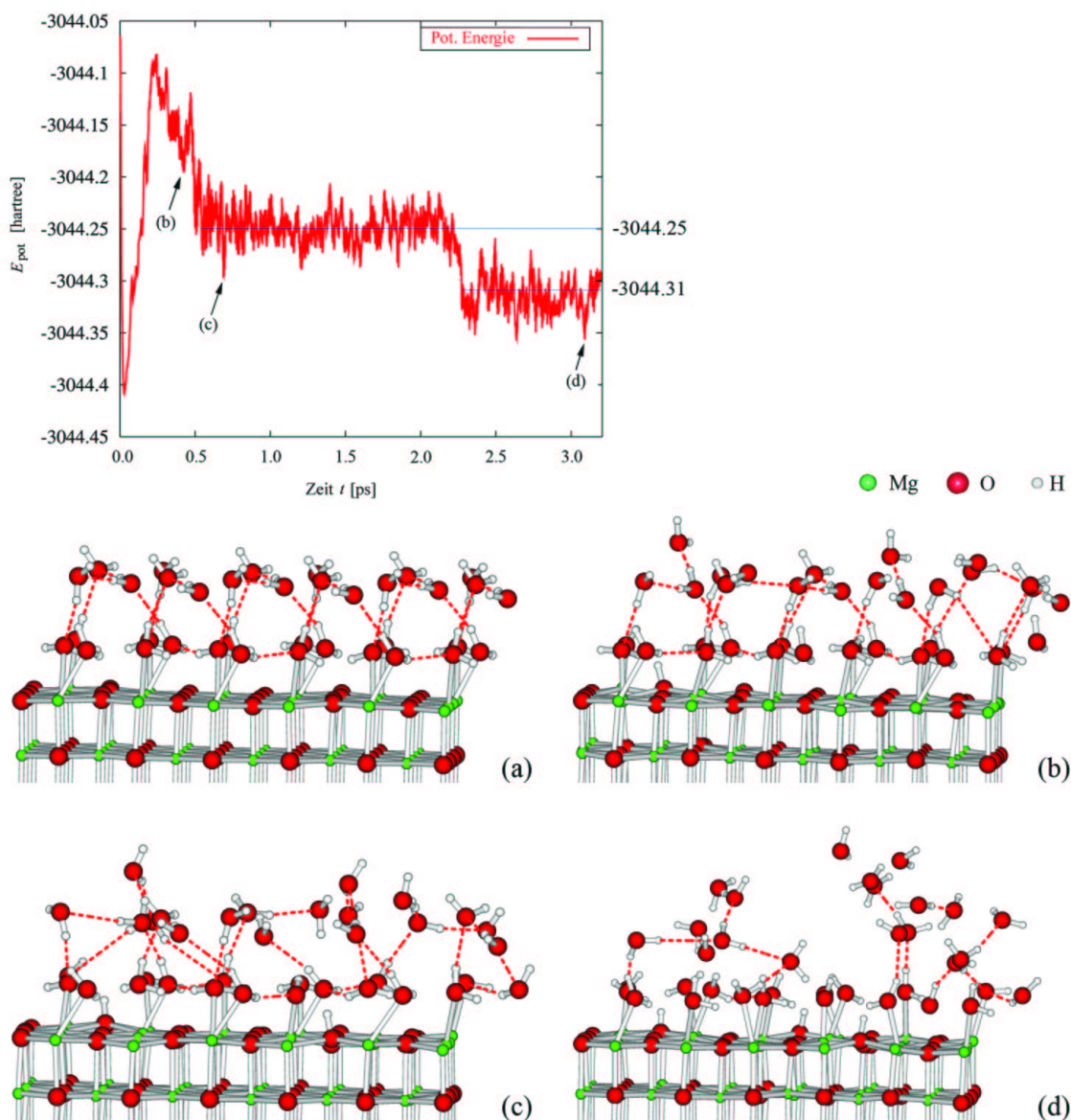


Abbildung 6.32: Zeitlicher Verlauf der potentiellen Energie. Die Startstruktur (a) zeigt das undissoziierte H_2O -Zweischichten-Adsorbat mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie. Aufheizen auf 300 K. Der Zeitpunkt der Aufnahme (b) bis (d) kann der Graphik entnommen werden. (b) bis (d) Aufnahmen im Verlauf der Simulation mit einem, zwei bzw. drei Wassermolekülen dissoziiert. Der Energiemittelwert der Plateaus, durch die die kurzzeitige Stabilität der Phasen verdeutlicht wird, ist durch blaue Linien markiert.

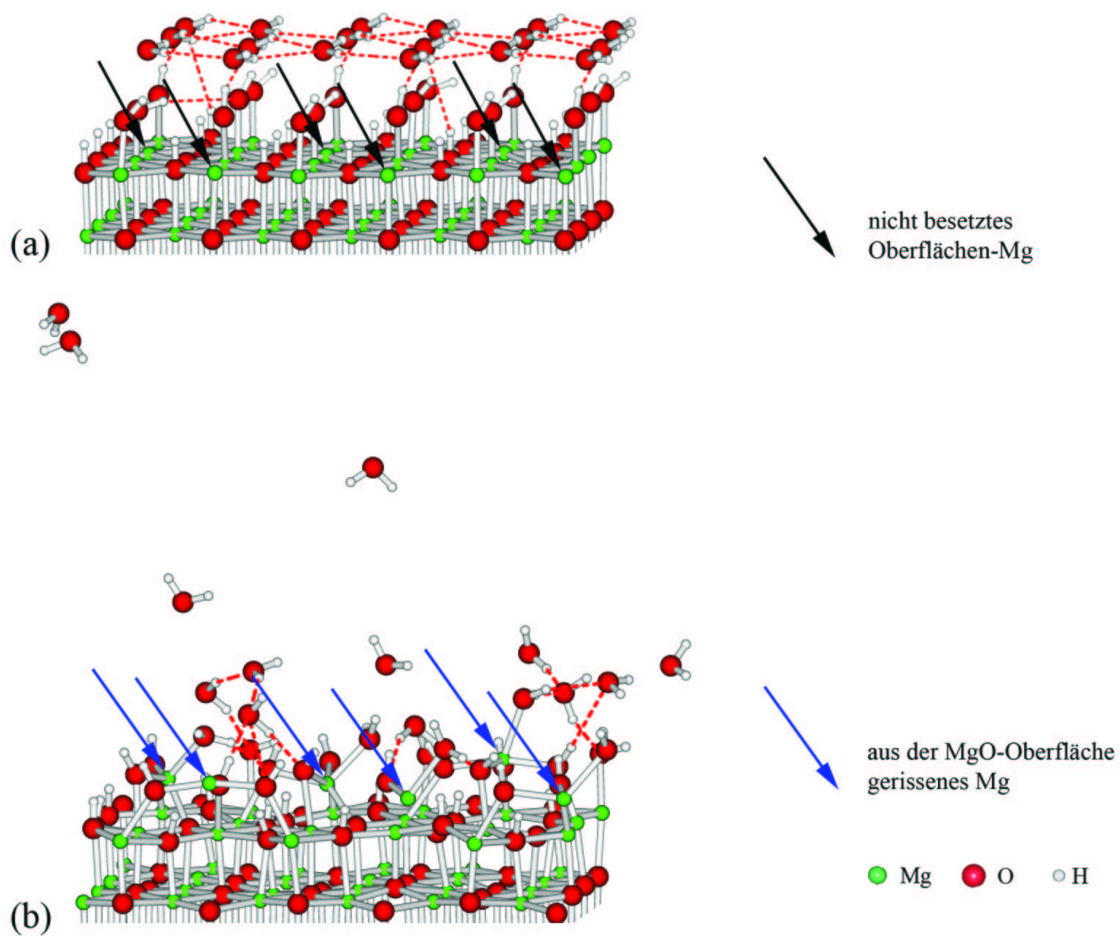


Abbildung 6.33: Partiiell dissoziiertes H_2O -Zweischichten-Adsorbat mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie. (a) Startstruktur: Die Wassermoleküle der unteren Schicht sind dissoziiert. Jedes vierte Oberflächenmagnesium ist unbesetzt (markiert durch schwarzen Pfeil), alle weiteren sind durch OH-Gruppen besetzt. (b) Energiekonvergierte Struktur nach etwa 1 ps, optimiert mit Relaxation der oberen beiden MgO-Ebenen. Die sechs unbesetzten Magnesiumspezies wurden aus der Oberfläche gerissen und sind durch blaue Pfeile markiert. Die Desorption der oberen Wasserschicht ist bereits weit fortgeschritten.

Im Verlauf der Simulation überbrücken OH-Gruppen die unbesetzten Magnesiumspezies und reißen diese im weiteren Verlauf aus der Oberfläche unter gleichzeitiger Lösung der Bindungen zu den anderen Oberflächenspezies. Stabilisiert werden die Magnesiumspezies in einer netzartigen Struktur aus OH-Gruppen und etwa $1/3$ der Wassermoleküle.

leküle der oberen Schicht. In der oberen Schicht wird eine fortschreitende Desorption der übrigen Wassermoleküle beobachtet. Die Leerstellen innerhalb der MgO -Oberfläche werden kaum durch die an Oberflächensauerstoff gebundenen Wasserstoffe gefüllt.

6.5.3 H_2O in der Gasphase auf der hydroxylierten $MgO(001)$ -Oberfläche

Die hydroxylierte $MgO(001)$ -Oberfläche wird während der MD-Simulation spontan angegriffen. Es bildet sich eine erste brucitartige 'Hügelstruktur' auf der Oberfläche, bei der die entstehenden Lücken tendenziell durch Wasserstoff besetzt werden. Ein Fortschreiten der Reaktion verbunden mit dem Eindringen von Wasserstoff in den MgO -Kristall kann nur erfolgen, wenn zusätzliches Wasser zur Verfügung steht. Um eine höhere Belegung der Oberfläche zu erreichen, müssen weitere Schichten Wasser auf die hydroxylierte Magnesiumoxidoberfläche gesetzt werden (Abbildung 6.34).

Hierfür werden zwei Lagen undissoziierter Wassermoleküle mit (1×1) -Symmetrie, deren Sauerstoffabstand dem in Abschnitt (5.4.1) berechneten MgO -Abstand d entspricht, optimiert. Bei der Simulation bei 300 K verflüchtigen sich einzelne Wassermoleküle schon nach wenigen zehntel ps. Für die Simulation von Wasser in der Gasphase wurde der Zustand der Wassermoleküle nach 0.2 ps verwendet. Die 48 Wassermoleküle wurden auf die hydroxylierte Magnesiumoxidoberfläche in der Struktur des Energieminimums bei 0 K gesetzt. Um speziell die topotaktische Keimbildung, die aus der Oberfläche heraus sowie in den Kristall hinein stattfindet, zu erfassen, wurde die molekulardynamische Simulation mit Relaxation von zunächst drei und schließlich von vier MgO -Ebenen bei 300 K durchgeführt. So konnten die Ergebnisse mit der Simulation der Monolage Wasser, die mit Relaxation von drei Oberflächenebenen behandelt wurde, verglichen werden. Gleichzeitig wurde so überprüft, in wie weit eine Reaktion innerhalb des Kristalls bei freier Bewegung der Atome möglich ist.

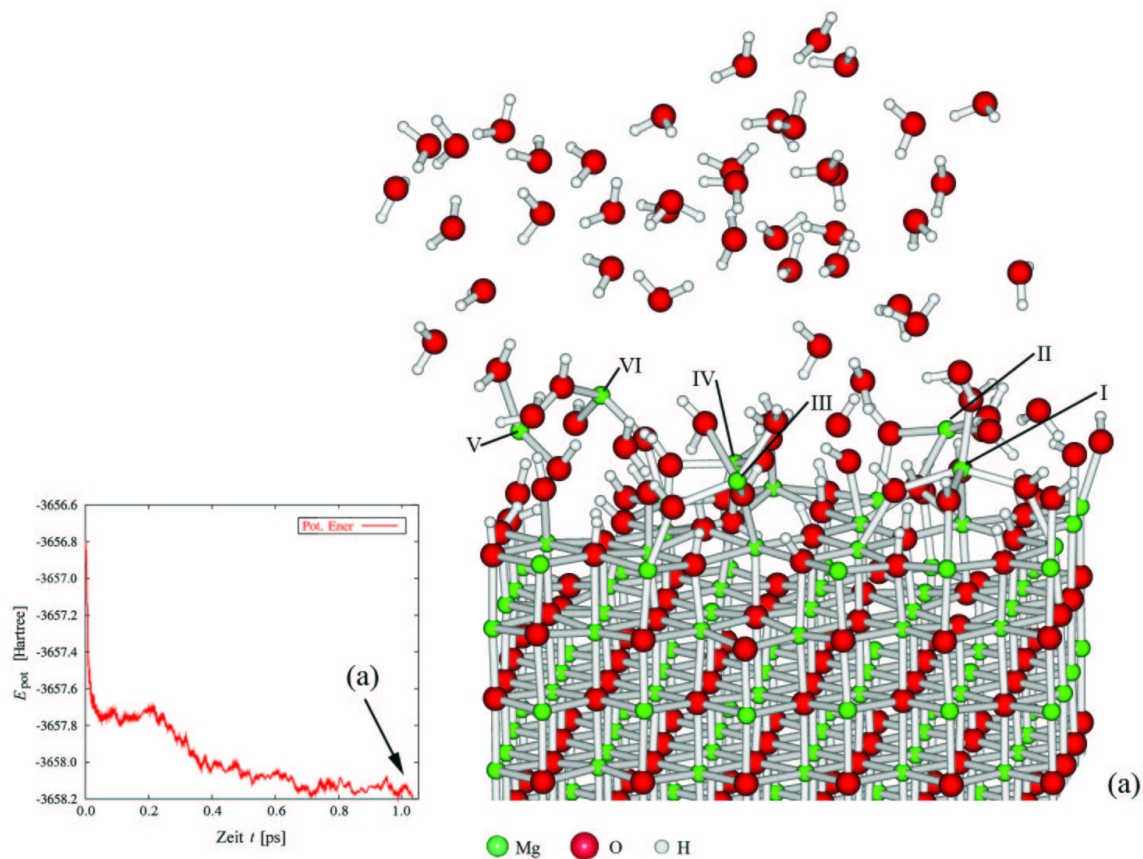


Abbildung 6.34: H_2O in der Gasphase auf der hydroxylierten $(MgO)_{96}$ -Oberfläche bei 300 K. Zeitlicher Verlauf der potentiellen Energie. Zustand nach 1,2 ps. Relaxation der oberen vier MgO Ebenen. Aus der MgO -Oberfläche herausgerissene Magnesiumspezies sind mit I-VI gekennzeichnet.

Die Relaxationseffekte sind bei der Simulation der Wasser-Gasphase entscheidend. Bei der Berechnung mit Relaxation der oberen drei Schichten des MgO -Clusters werden nach etwa einer Pikosekunde fünf Magnesiumspezies, bei der mit Relaxation der oberen vier Schichten nach der gleichen Beobachtungszeit sechs Magnesiumspezies aus der Oberfläche herausgerissen. Dies entspricht 21 bzw. 25 % bezogen auf die MgO -Clusteroberfläche. Die bei der Simulation entstandene Struktur, mit vier Ebenen relaxiert, wird genauer im Hinblick auf die brucitartige Keimbildung auf der MgO -Oberfläche analysiert. Die aus der Oberfläche herausgerissenen Magnesiumspezies sind in Abbildung 6.34 mit den Ziffern I-VI gekennzeichnet. In Tabelle 6.36 sind die Bindungslängen zwischen den Magnesiumspezies und den Sauerstoffatomen der gebundenen OH-Gruppen, undissoziierten Wassermoleküle bzw. der MgO -Oberfläche wiederge-

Tabelle 6.36: Berechnete Bindungslängen [\AA] zwischen den aus der MgO -Oberfläche gerissenen Magnesiumspezies I-VI und den Sauerstoffen der OH-Gruppen (O_{OH}), der undissoziierten Wassermoleküle (O_{H_2O}) oder der MgO -Oberfläche (O_{MgO}) sowie deren Mittelwert für I-VI.

Mg-spezies	Bindung	Bindungslängen L_B [\AA]	Mittelwert L_B [\AA]
I	Mg- O_{OH}	1,988, 2,060, 2,066, 2,115	2,057
	Mg- O_{H_2O}	2,145	
II	Mg- O_{OH}	1,929, 1,932, 1,986, 2,150	1,999
III	Mg- O_{OH}	2,017, 2,050, 2,066, 2,083	2,119
	Mg- O_{H_2O}	2,110, 2,386	
IV	Mg- O_{MgO}	2,118	1,930
	Mg- O_{OH}	1,918, 1,925, 1,947	
V	Mg- O_{OH}	1,907, 1,966, 1,997, 2,009	1,970
	Mg- O_{H_2O}	2,152	
VI	Mg- O_{OH}	1,905, 1,972, 2,010	2,000
	Mg- O_{H_2O}	2,139, 2,175	

geben. Magnesiumspezies II und IV sind vierfach, I, V und VI fünffach und II sechsfach koordiniert. Die Mittelwerte der Bindungslängen bezogen auf die Bindungen von jeweils einem Magnesium werden mit zunehmender Koordinierung größer. Sie liegen nahe den Bindungslängen des idealen Brucitkristalls, in dem jedes Magnesiumatom an sechs OH-Gruppen gebunden ist und diese eine experimentell bestimmte Bindungslänge L_{Mg-O} von 2,100 \AA [95] aufweisen. Nahezu alle nicht an der Reaktion beteiligten Wassermoleküle desorbieren.

6.6 Diskussion der Ergebnisse

Mittels MSINDO-CCMM wurden das $c(4 \times 2)$ - und das $p(3 \times 2)$ -Adsorbat von Wasser an der $MgO(001)$ -Oberfläche, deren Existenz und gegenseitige Umwandlung bei 185 K durch FTPIR, LEED und HAS nachgewiesen wurden, simuliert. Überdies wurde die mit Hilfe von LEED bei Raumtemperatur beobachtete hydroxylierte $MgO(001)$ -

Oberfläche berechnet. Ergänzend zu den Simulationen bei 0 K wurden molekulardynamische Rechnungen für alle Phasen ausgeführt. Während das $c(4 \times 2)$ -Adsorbat erstmals quantenchemisch untersucht wurde, war das $p(3 \times 2)$ -Adsorbat in den letzten Jahren Gegenstand mehrerer quantenchemischer Studien. Im Folgenden werden deren Ergebnisse und die der Experimente mit den MSINDO-CCMM-Ergebnissen verglichen.

Das Merkmal der Adsorbate von Wasser an $MgO(001)$ ist die, insbesondere durch die Fourier-Transform-Polarisations-Infrarotspektroskopie gestützte, sich aus der Quantenchemie ergebende starke Dissoziation des Wassers an der perfekten Oberfläche. Es muss aber betont werden, dass in der Literatur eine kontroverse Diskussion darüber geführt wird, ob es sich um physisorbierte oder chemisorbierte Wasserspezies handelt. Durch die genannten experimentellen Techniken kann keine Auskunft über die Position der Wasserstoffatome und damit kein direkter Aufschluss über die Präsenz von Dissoziation erhalten werden. Gleichwohl macht die Infrarotspektroskopie ebenso wie die Quantenchemie Aussagen über die Beteiligung von OH-Gruppen an Wasserstoffbrückenbindungen und die Stärke dieser Bindungen, so dass ein direkter Vergleich zwischen Theorie und Experiment ermöglicht wird.

p(3 × 2)-Adsorbat

Die Ergebnisse der MSINDO-CCMM-Rechnungen sind weitgehend und befriedigend mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung, mitunter weitergehend und genauer als die Resultate aufwendiger DFT-Studien (Tabelle 6.37).

MSINDO-CCMM zeigt, dass im $p(3 \times 2)$ -Adsorbat 1/3 der Wassermoleküle dissoziiert ist und dass die dissoziierte OH-Gruppe durch drei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Das dissoziierte H' geht zum nächsten Oberflächensauerstoff über. Das Adsorbat mit $p(3 \times 2)$ -Symmetrie zeichnet sich durch Stabilität gegenüber undissoziierten und vollständig dissoziierten Adsorbaten aus. Diese Befunde sind mit den vorhergehenden DFT-Rechnungen konsistent. Man beobachtet im polarisierten Infrarotspektrum drei inäquivalente Typen von freien (*dangling*) OH-Gruppen, die mit der Umgebung in nur schwacher Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken stehen. Die OH-Gruppen neigen sich gemäß der gemessenen Polarisation der IR-Spektren zur Oberfläche hin, so dass ein flachliegendes Adsorbat gefolgert wird [124]. Genau diese Beobachtungen werden erstmals als Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Tabelle 6.37: Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen und der Messungen für das $p(3 \times 2)$ -Adsorbat von Wasser an der $MgO(001)$ -Oberfläche

	Translations- symmetrie	Belegungs- grad	Adsorptions- energie [kJ/mol]	Abstand Oberfl.-Adsorbat [Å]	Anzahl in- äquiv. Typen freier OH
Experiment [124, 125, 127]	$p(3 \times 2)$	$\theta \leq 1$ Inseln	-85 ± 2 215 K	2,05 - 2,22 \pm 0,05	3
MSINDO CCMM	$p(3 \times 2)$	$\theta = 1$	-114 0 K	2,012 - 2,26	3
DFT GC [138]	$p(3 \times 2)$	$\theta = 1$	-58 0 K	2,08	2
DFT Pseu. Pot., Ebene Wellen, BLYP GGA [142]	$p(3 \times 2)$	$\theta = 1$	-64 0 K	—	2
CP-MD; DFT GC LDA [139]	$c(3 \times 2)$	$\theta \leq 1$	-46 200 K	—	—

mit Hilfe von MSINDO-CCMM erhalten. In Tabelle 6.38 erkennt man, dass in den drei inäquivalenten Typen von H_2O -Molekülen jeweils das eine Wasserstoffatom H_{x_1} ($x = I, II, III$) kaum an einer Wasserstoffbrückenbindung teilhat und die entsprechende OH_{x_1} -Bindungslänge praktisch unverändert gegenüber der im freien Molekül ist, ausgenommen die in MSINDO-CCMM sehr kurze Bindung in der dissoziierten OH_{x_1} -Gruppe. Es sind die dissoziierten OH-Gruppen, die jeweils vom dissoziierten H' und dem Oberflächensauerstoff gebildeten OH-Gruppen und unverbrückte OH's der nicht dissoziierten Wassermoleküle, die als freie 'dangling' OH beobachtbar sind. Die anderen OH-Bindungen mit Wasserstoffatomen, die jeweils durch H_{X_2} ($X = I, II, III$) gekennzeichnet sind, werden in unterschiedlicher Weise in den unterschiedlichen Typen von H_2O -Molekülen abhängig von der Stärke der beteiligten Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst. Die Wasserstoffbrücken zur dissoziierten OH-Gruppe sind außerordentlich

kurz. Die dissoziierte OH-Gruppe ist ein außerordentlich starker Wasserstoffbrücken-Akzeptor.

Tabelle 6.38: $p(3 \times 2)$ -Adsorbat: Berechnete Bindungslängen $L_{\text{O-H}}$ [Å] zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatom im Wassermolekül I bis III; Wasserstoffbrückenbindung $L_{\text{H-O}}$ [Å]. H₂O- $p(3 \times 2)$ MgO(001)-Adsorbat. f_i bezeichnet die schwach verbrückte ('freie') OH-Gruppe i .

H ₂ O-Molekültyp		MSINDO-CCMM	DFT GC [138]	DFT [141]
Bindungslängen $L_{\text{O-H}}$ [Å]				
I	O-H _{I1}	0,958 f_1	0,970 f_1	0,96 f_1
	O-H _{I2}	0,973	1,030	1,10
II	O-H _{II1}	0,934 f_2	0,960 f_2	0,96 f_1
	O _{Oberf} -H' _{II2}	0,950 f_3	1,030	0,98
III	O-H _{III1}	0,960 f_1	0,970 f_1	0,970 f_2
	O-H _{III2}	0,980	1,000	1,000
Wasserstoffbrückenbindung $L_{\text{H-O}}$ [Å]				
I	H _{I2} -O _{II}	1,807	1,570	1,570
	H _{I1} -O _{III}	2,195	2,130	
II	H' _{II2} -O _{II}	2,053	1,650	1,920
III	H _{III2} -O _{II}	1,814	2,050	1,700
	H _{III1} -O _{III^s}	2,223		2,190

Anmerkung: IR-Frequenzen ν_{OH} korrelieren mit OH-Bindungsabständen.
 Badger's Regel: $\nu_{\text{OH}}^2 = a(R_{\text{OH}} - b)^{-3}$ [153].

Hinsichtlich der Zahlenwerte der Adsorptionsenergie ist zu berücksichtigen, dass erstens der vernachlässigte Effekt der Nullpunktsenergien in der Größenordnung von +10 kJ/mol liegen könnte und zweitens der Effekt der Temperaturerhöhung von 0 K auf die Messtemperatur 210 K nach den Molekulardynamik-Studien ebenfalls eine erhebliche Verringerung des Betrages der Adsorptionsenergie verursachen könnte, wodurch sich die MSINDO-CCMM-Ergebnisse dem Messwert nähern, die Ergebnisse der anderen Studien hingegen entfernen. Die Frequenzen der sechs externen Schwingungsmoden,

frustrierten Translationen und Rotationen, der adsorbierten OH-Gruppen und Wassermoleküle betragen bis zu 1000 cm^{-1} [141], entsprechend $11,96\text{ kJ/mol}$. Es sind diese externen molekularen Schwingungsmoden, die bei der Adsorption aus der Gasphase neu auftreten. Schließlich ist zu beobachten, dass mehrere energetisch innerhalb weniger kJ/mol liegende H_2O - $p(3 \times 2)\text{MgO}(001)$ -Adsorbate existieren. Nicht überraschend geht deshalb auf der Zeitskala von Picosekunden bei 300 K die Symmetrie verloren, die Adsorbate bleiben aber erhalten. Dieser Befund entspricht den Resultaten von Neutronenbeugungsstudien im Temperaturbereich von 200 bis 270 K [132].

c(4 × 2)-Adsorbat

Bei Temperaturen unter 185 K ($1 \times 10^{-8}\text{ bar}$) wird das sogenannte 'Tiefemperaturadsorbat' von Wasser an $\text{MgO}(001)$ beobachtet. Dieses besitzt laut SPA-LEED [124] und HAS [125, 126] $c(4 \times 2)$ -Symmetrie, laut optischem LEED (1×1) -Symmetrie. Das polarisierte Infrarotspektrum zeigt zur Oberfläche geneigte, durch Wasserstoffbrücken vernetzte und unverbrückte, nahezu senkrechte zur $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche stehende OH-Gruppen. Es ist nicht geklärt, ob diese unverbrückten OH-Gruppen durch Dissoziation von H_2O an der perfekten $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche entstanden sind. Die Adsorptionsenergie des $c(4 \times 2)$ -Adsorbats bei beginnender Koexistenz der beiden Adsorbate $c(4 \times 2)$ und $p(3 \times 2)$ beträgt -76 kJ/mol [150]. Belegungen von 8 [124], 10 ± 2 [130], und $12-14$ [127] H_2O -Molekülen je $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle wurden in den Experimentalarbeiten angegeben. Zu beachten ist, dass die Anzahl H_2O -Moleküle in der Einheitszelle eine geradzahlige sein muss, um mit $c(4 \times 2)$ vereinbar zu sein. Die MSINDO-CCMM-Berechnungen ergeben eine Reihe molekular und partiell dissoziierter Wasser-Adsorbate mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie. Die molekular adsorbierte Monoschicht ($\theta = 1$) wandelt sich bei der Geometrieoptimierung in ein stabiles Zweischichten-Adsorbat um, dessen obere Schicht hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Schichten gebunden wird. Im molekular adsorbierten Zweischichten-Adsorbat mit der Belegung $\theta = 3/2$ finden im Verlauf einer Molekulardynamik-Simulation während einiger Picosekunden gleichzeitig partielle Dissoziation des Wassers in der unteren Schicht und partielle Desorption in der oberen Schicht statt. Die stabile Struktur, die sich bei der Simulation des im Experiment beobachteten $c(4 \times 2)$ -Adsorbats ergab, ist die Monoschicht mit $1/4$ der Wassermoleküle dissoziiert (Abbildung 6.23 Struktur B). Die-

se Struktur ist stabiler als jedes der untersuchten molekular und partiell dissoziierten Monoschicht- und Zweischichten-Adsorbate mit der Symmetrie $c(4 \times 2)$. Die Adsorptionsenergie beträgt -105 kJ/mol. Die Differenz von 9 kJ/mol zwischen den berechneten Adsorptionsenergien der $p(3 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Adsorbate ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Differenz der gemessenen Größen. Es ist diese Energiedifferenz von 9 kJ/mol, welche die Umwandlung $c(4 \times 2) \rightarrow p(3 \times 2)$ unter Erhöhung des Dissoziationsgrades von $1/4$ nach $1/3$ treibt. Wie im Falle des $p(3 \times 2)$ -Adsorbats dürften auch für das $c(4 \times 2)$ -Adsorbat mehrere energetisch dicht beieinander liegende Strukturen, insbesondere auch weitere Zweischichten-Strukturen existieren. In Übereinstimmung mit den gemessenen polarisierten Infrarotspektren wird *ein* Typ unverbrückter, praktisch senkrecht zur Oberfläche orientierter OH-Gruppen in der MSINDO-CCMM Simulation gefunden. Dabei handelt es sich um die OH-Gruppe des dissoziierten H' und des Oberflächensauerstoffs. Die Rechnung zeigt mithin in Übereinstimmung mit dem polarisierten IR-Spektrum Dissoziation des Wassers auch im 'Tieftemperatur-Adsorbat' an.

Hydroxylierte Oberfläche

Die für das mittels LEED beobachtete (1×1) -Adsorbat von Thornton [133] angegebene Struktur der hydroxylierten $MgO(001)$ -Oberfläche mit OH vertikal über Mg erwies sich in der MSINDO-CCMM-Rechnung bezüglich der partiell dissoziierten H_2O - $p(3 \times 2)$ - und $-c(4 \times 2)$ -Adsorbate als instabil. Mit diesen Ergebnissen ist die neue DFT/B3LYP-Studie von Gay und Harrison [90] konsistent (Tabelle 6.39).

Tabelle 6.39: Berechnete Eigenschaften der hydroxylierten $MgO(001)$ -Oberfläche mit (1×1) -Symmetrie, 4-zählige Symmetrieachse, OH vertikal, Bindungslänge L_{A-B} [Å], Adsorptionsenergie E_{ads} [kJ/mol].

	$L_{Mg-O_{ads}}$	$L_{O_{Oberf}-H}$	$L_{O_{ads}-H}$	E_{ads}
MSINDO-CCMM	1,809	0,999	0,925	-24
DFT/B3LYP [90]	1,76	1,03	0,95	+28

Die Bindungslängen stimmen innerhalb von 3% überein, der Unterschied der Adsorptionsenergien liegt hinsichtlich Richtung und Betrag im gleichen Rahmen wie für das $p(3 \times 2)$ -Adsorbat, wobei die MSINDO-CCMM-Ergebnisse im Fall des $p(3 \times 2)$ -

Adsorbats dem Messwert näher sind (Tabelle 6.39).

Ausgehend von einer Konfiguration mit (2×1) -Symmetrie und antiparallel geneigten OH-Gruppen über den Magnesiumatomen, ergab sich bei der Optimierung eine neue Struktur mit (1×1) -Symmetrie, bei der die OH-Gruppen jeweils zentral zwischen zwei Magnesiumatomen eine vertikale Position einnehmen und die aus dem dissoziierten Wasserstoff H' und dem Oberflächensauerstoff gebildete OH-Gruppe ebenfalls vertikal orientiert ist. Die Adsorptionsenergie beträgt -101 kJ/mol. Gay und Harrison [90] finden zwar eine ebenfalls versetzte Struktur höherer Stabilität mit $E_{\text{ads}} = -6,1$ kJ/mol (Abbildung 6.35), schreiben aber, „one cannot explore less symmetrical dissociated states by simply allowing free optimization starting from the 'vertical' configuration.“ Immerhin ermitteln die Autoren ein H_2O -Adsorbat mit $E_{\text{ads}} = -88$ kJ/mol, allerdings ohne dieses zu spezifizieren.

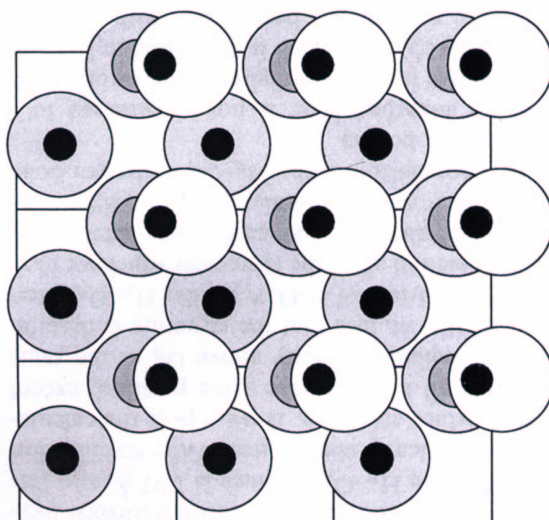


Abbildung 6.35: Dissoziiertes H_2O an $MgO(001)$. Aufsicht. Hellgrau, Gitter-O; dunkelgrau, Mg; weiß, adsorbierter O; schwarz, H [90].

Diese Untersuchungen [90] und die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stimmen darin überein, dass die Versetzung der OH-Gruppe aus der vertikalen Position über Mg in Richtung einer Position über der Mitte zwischen zwei Mg eine erhebliche Stabilisierung bewirkt und dass diese stabile Konfiguration nicht durch Geometrieoptimierung ersterer erhalten wird. Die stabile, experimentell beobachtete (1×1) -Struktur er-

gibt sich durch Optimierung der klassisch stabilen, antiparallelen OH-Dipol-OH-Dipol-Konfiguration mit (2×1) -Symmetrie [151].

Instabilität der $MgO(001)$ -Oberfläche durch Adsorption von Wasser

Die Rasterkraftmikroskopie zeigt nach Wasseradsorption an der $MgO(001)$ -Oberfläche bei 300 K innerhalb von Stunden bis Tagen die Bildung und das Wachstum von 'Hügeln', Erhebungen auf der Oberfläche anfangs von Nanometergröße [128, 152].

Nach den MD-MSINDO-CCMM-Studien bleibt die $MgO(001)$ -Oberfläche nach H_2O -Adsorption mit vollständiger Bedeckung der Oberfläche und partieller H_2O -Dissoziation bei Temperaturen bis etwa 300 K stabil im Rahmen des untersuchten Zeitintervalls von 3 ps. Konsistent mit diesem Resultat erwiesen sich im Experiment, das allerdings bei Temperaturen nur bis 240 K ausgeführt wurde, Adsorption und Desorption als reversibel. Die hydroxylierte $(1 \times 1)MgO(001)$ -Oberfläche ist bei 300 K nicht stabil, wie die MD-MSINDO-CCMM-Rechnungen zeigen. Insbesondere unter dem Einfluss zusätzlicher adsorbierter H_2O -Moleküle werden Mg-Spezies aus der Oberfläche gerissen und im Adsorbat vier- bis sechsfach koordinativ von H_2O und OH gebunden. Die Mg-O-Bindungslängen liegen nahe den Bindungslängen im Brucit.

Überraschend erweist sich nach den MSINDO-CCMM-Studien die $MgO(001)$ -Oberfläche als instabil gegen Zweischichten-Adsorption von Wasser mit Leerstellen in der ersten Wasserschicht. Im Zweischichten-Adsorbat (Abbildung 6.25) besetzen Mg-Spezies die Leerstellen in der ersten Wasserschicht, koordinieren mit umgebenden OH-Gruppen und H_2O -Molekülen und hinterlassen eine Lücke in der MgO -Oberfläche. Die Adsorptionsenergie dieses stabilen Zweischichten-Adsorbats beträgt -103 kJ/mol. Die Ergebnisse über die Stabilität der $MgO(001)$ -Oberfläche bei Adsorption von Wasser sind in Tabelle 6.40 zusammengefasst.

Tabelle 6.40: Instabilität der $MgO(001)$ -Oberfläche bei Adsorption von Wasser.

Experiment	Adsorbat	Bedeck.	H_2O -Diss.-	E_{ads}	E_{ads}	Stabil/Instab.
Existenzbereich	Symmetrie	θ	grad	MSINDO	Exp.	$MgO(001)$ -Oberfl.
≤ 185 K						
[124, 150]	$c(4 \times 2)$	1	1/4	-105	-76	stabil
[130]	$c(4 \times 2)$ (eisartig)	3/4+3/4	1/2	-103		instabil
$185 \leq \frac{T}{K} \leq 240$						
[127]	$p(3 \times 2)$	1	1/3	-114	-85	stabil
[124, 150]					-90	stabil
300 K						
[128]	(1×1)	1	1	-101	-	instabil

7 Keimbildung

Die brucitartige Keimbildung auf der MgO(001)-Oberfläche wird als topotaktische Reaktion in einem Modell entwickelt und quantenchemisch berechnet. Topochemische Reaktionen sind chemische Vorgänge, bei denen die Eigenschaften der festen Reaktionsprodukte wesentlich dadurch bestimmt werden, dass die Umsetzung an einer Festkörperoberfläche oder in einem Festkörper stattfindet [154]. Eine topotaktische Reaktion bezeichnet dabei eine Reaktion, die zu einem Material mit Kristallorientierungen führt, welche im Zusammenhang mit Orientierungen im Edukt stehen [155].

7.1 Periklashydratation. Stand der Forschung

7.1.1 Experimentelles

Die Hydratation von Periklas durch Wasserdampf zu Brucit bei Raumtemperatur wurde von Feitknecht und Braun [117] mit Hilfe gravimetrischer, röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Methoden untersucht.

Die gravimetrischen Messungen zeigten, dass die Wasseraufnahme von MgO bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,8 bei Raumtemperatur in zwei Stufen erfolgt und nach 200 bis 500 Stunden praktisch zum Stillstand kommt, wenn 60 % der zur Bildung von Brucit benötigten Wassermenge aufgenommen sind. Röntgenographisch konnte das Erscheinen der ersten Keime von Brucit nachgewiesen werden. Zuerst trat immer der Reflex (1100) auf, und zwar ziemlich scharf, während die im Brucit intensiveren Reflexe (1001) und (0001) später und zuerst diffus erschienen. Daraus ist zu schließen, dass ein einmal gebildeter Keim sich rasch zu dünnen Plättchen auswächst, die nur langsam dicker werden. Die ersten Keime waren bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,8 schon nach 9 h feststellbar, bevor die Wasseradsorption ganz beendet war. Nach den elektronenmikroskopischen Beobachtungen an einzelnen Kristallwürfeln, die durch Verbrennung von Mg dargestellt worden waren, erfolgt die Keimbildung streng orientiert. Im Anfangsstadium der Hydratation wachsen aus den Würfelflächen des Oxides Brucit-Keime parallel zur Würfeldiagonale und zur Würfelkante (Abbildung 7.36). Die Keime wachsen dann zu dünnen Plättchen aus, die nun bestimmte Aufwachswinkel erkennen lassen.

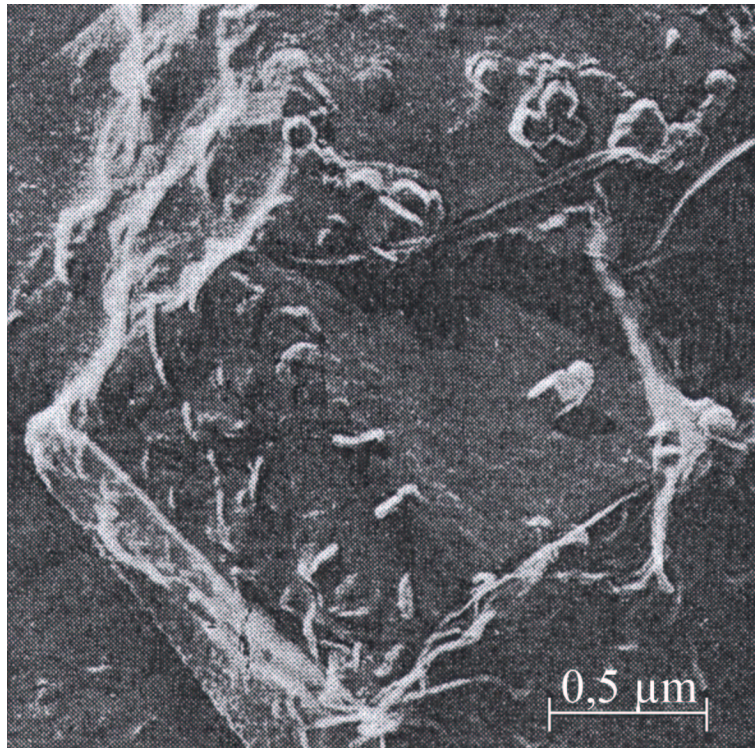


Abbildung 7.36: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf MgO -Würfel bei Sättigungsdampfdruck gebildet [117].

Dieses orientierte Wachstum aus der Würfelfläche entsteht aufgrund struktureller Ähnlichkeiten der kubisch dichtesten mit der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Periklas und Brucit erfüllen die epitaktischen Beziehungen MgO [111] || $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [0001] [119] und MgO [$1\bar{1}0$] || $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [$11\bar{2}0$] [156]. Aufwachsungen nach der ersten Epitaxiebeziehung führen zu Keimen parallel zur Würfeldiagonalen mit einem spitzen Winkel zur Oberfläche. Aufwachsungen parallel zur Würfelkante sind ausgeschlossen. Hingegen können nach der zweiten Epitaxiebeziehung auch Keime parallel zur Würfelkante ebenfalls mit einem spitzen Winkel zur Oberfläche auftreten. Überdies können senkrecht zur Oberfläche Keime entstehen, die parallel zur Würfelflächendiagonale gerichtet sind (Abbildung 7.37). Keime mit Aufwachsrichtungen nach beiden Epitaxiebeziehungen wurden elektronenmikroskopisch beobachtet [119]. Offenbar ist die Bildung der (0001)-Fläche von Brucitkeimen parallel zur (111)-Fläche von Periklas bevorzugt. Die Keime wachsen rasch zu Plättchen, die häufig langgestreckt sind [117].

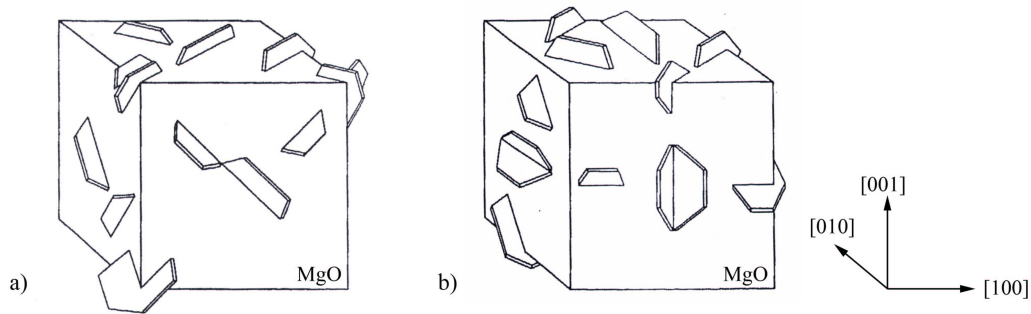


Abbildung 7.37: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf MgO -Würfeln schematisch gemäß der epitaktischen Beziehungen (a) MgO $[111] \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2$ $[0001]$; (b) MgO $[1\bar{1}0] \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2$ $[11\bar{2}0]$ $[117]$.

Wogelius *et al.* [118] beobachteten während der Auflösung der Periklas(001)-Oberfläche in verdünnter Säure das Eindringen von Wasserstoff in den Kristall. Ein bei pH 2 reagierter Magnesiumoxidkristall sowie ein nicht reagierter Referenzkristall wurden durch ERDA (Elastic recoil detection analysis, Analyse des elastischen Rückstoßes eines 7,5 MeV ^{16}O -Atomstrahls) im Hinblick auf die Eindringtiefe von Wasserstoff analysiert. Der bei pH 2 geätzte Kristall zeigte bis in mindestens 5000 Å Tiefe eingedrungenen Wasserstoff, während der Referenzkristall keine signifikante Wasserstoffkonzentration erkennen ließ. Bis zu einer Eindringtiefe von 900 Å wurde ein H/Mg-Verhältnis von nahezu 2 beobachtet. Die Periklasoberfläche wird während der Auflösung hydroxyliert, wobei sich eine brucitartige Struktur bildet, konsistent mit der gemessenen Gleichheit der Auflösungsraten von Periklas und Brucit bei pH 4 und 2. Auch bei Beobachtung der Auflösung der Periklas(001)-Oberfläche mit dem SFM (Raster-Kraft-Mikroskop) in Säure wurde eine Umstrukturierung in (111)-Nanofacetten, die brucitartige Schichten darstellen, gefunden [120].

Weitere AFM-Experimente (Atomic Force Microscope) bestätigen die Umstrukturierung der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche in verdünnter Säure [157] oder in Wasser [158] vor dem Ablösen von Magnesium. Dreidimensionale Bilder, *in situ* mit dem AFM in Kontaktmode nach 5 min Eintauchen in verdünnter HCl aufgenommen, zeigen die Bildung quadratischer Gruben und Erhebungen von Nanometergröße auf der ursprünglich flachen $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche [157]. Die Grubenkante wächst mit einer Rate von $0,3 \text{ nm s}^{-1}$.

7.1.2 Theorie

Theoretische Arbeiten über die Bildung von Brucit aus Periklas sind in der Literatur nicht bekannt, wohl aber eine Arbeit über die Umstrukturierung der MgO(001)-Oberfläche in verdünnter Säure. Mittels MSINDO untersuchten Bredow *et al.* [157] die ersten Schritte der Auflösung der MgO(001)-Oberfläche in saurer Lösung. Ein energetisch gangbarer Weg führt über die adsorbat-induzierte Bildung einer quadratischen (2×2)-Grube und zweier (2×1)-Erhebungen in deren Nachbarschaft. Die Rechnungen ergaben überdies, dass das Eindringen von Wassertoff in die MgO(001)-Oberflächenschicht zwar thermodynamisch exotherm verläuft, der energetisch sehr hoch liegende Übergangszustand mit dem Wassertoff zwischen zwei sich diagonal gegenüberstehenden Mg-Atomen das Eindringen von Wasserstoff aber unwahrscheinlich macht.

7.2 Modell der treibenden topotaktischen Periklashydratation

Auf der Grundlage der Ergebnisse über die berechneten Wasser-Adsorbate (Kap. 6.2 bis 6.4), der molekulardynamischen Berechnungen von Wasser auf der MgO(001)-Oberfläche (Kap. 6.5) und der in Kap. 7.1.1 dargestellten experimentellen Befunde wurde ein Modell für die treibende topotaktische Periklashydratation entwickelt. Ausgangssystem ist die hydroxylierte MgO(001)-Oberfläche, die bei den molekulardynamischen Berechnungen bei 300 K spontan eine Instabilität der MgO(001)-Oberfläche zeigt. Auf die Adsorbatschicht der dissoziierten OH-Gruppen muss eine zweite Adsorbatschicht molekular gebundener H₂O Moleküle gelegt werden, damit sich die Brucitkeime bilden und wachsen können. Ziel des Modells ist zunächst nicht die Beschreibung der vollständigen Umwandlung des Magnesiumoxidkristalls in Brucit, sondern die Simulation der Keimbildung und des fortlaufenden Wachstums auf der Oberfläche, verbunden mit einem Diffusionsprozess im Inneren des Kristalls. Im Zement verläuft die Hydratation häufig nicht bis zur vollständigen Reaktion des Eduktes ab. Der Hydratationsgrad erreicht dann nicht 100 %. Für die Reaktion des freien MgO bedeutet dies, dass oftmals noch nach Jahren ein Periklaskern umgeben vom voluminöseren, porösen Brucit vorliegt.

Die epitaktische Beziehung $\text{MgO}[111] \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2[0001]$ [119] und das beobachtete Eindringen von Wasserstoffen in das Kristallinnere [118] führen zu dem in Abbildung 7.38 dargestellten Modellschema. Zum besseren Verständnis wurde eine übersichtliche lamellare Darstellung gewählt und jeweils eine vollständige Reihe Magnesiumspezies im Cluster versetzt. Das molekulare H_2O -Adsorbat wird durch die reagierenden H_2O -Moleküle in Abbildung 7.38 c und d repräsentiert. Die MgO -Cluster wurden um 45° gedreht und auf die Oktaederfläche (111) gestellt abgebildet, um die entstehende Brucitstruktur besser zu erkennen. In den Berechnungen wird die Idee der Keimbildung in einem einzelnen Bereich auf der Oberfläche verfolgt, konsistent mit dem experimentellem Befund einer 'eindimensionalen' Keimbildung [119].

Im ersten Schritt treten Mg-OH -Gruppen aus der hydroxylierten Oberfläche heraus in die Adsorbatebene der dissoziierten OH -Gruppen. An die Oberflächensauerstoffe gebundene Wassertoffe drehen sich in die entstehenden Lücken. Die herausgetretenen Magnesiumspezies sind niedrig koordiniert an OH -Gruppen gebunden, bleiben reaktionsfreudig, induzieren im Adsorbat H_2O -Dissoziation und binden weitere OH -Gruppen. Die Wasserstoffe diffundieren in den Kristall hinein und lösen Magnesiumspezies im Inneren ab, die sich im Austausch an die Oberfläche bewegen. Auf diese Art bilden sich zuerst einzelne brucitartige Schichten, die bei fortschreitender Reaktion tiefer in den Kristall hineinwachsen. In gleichem Maße wächst eine brucitartige Schichtstruktur aus der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche so heraus, dass $\text{Mg}(\text{OH})_2[0001] \parallel \text{MgO}[111]$ gebildet wird.

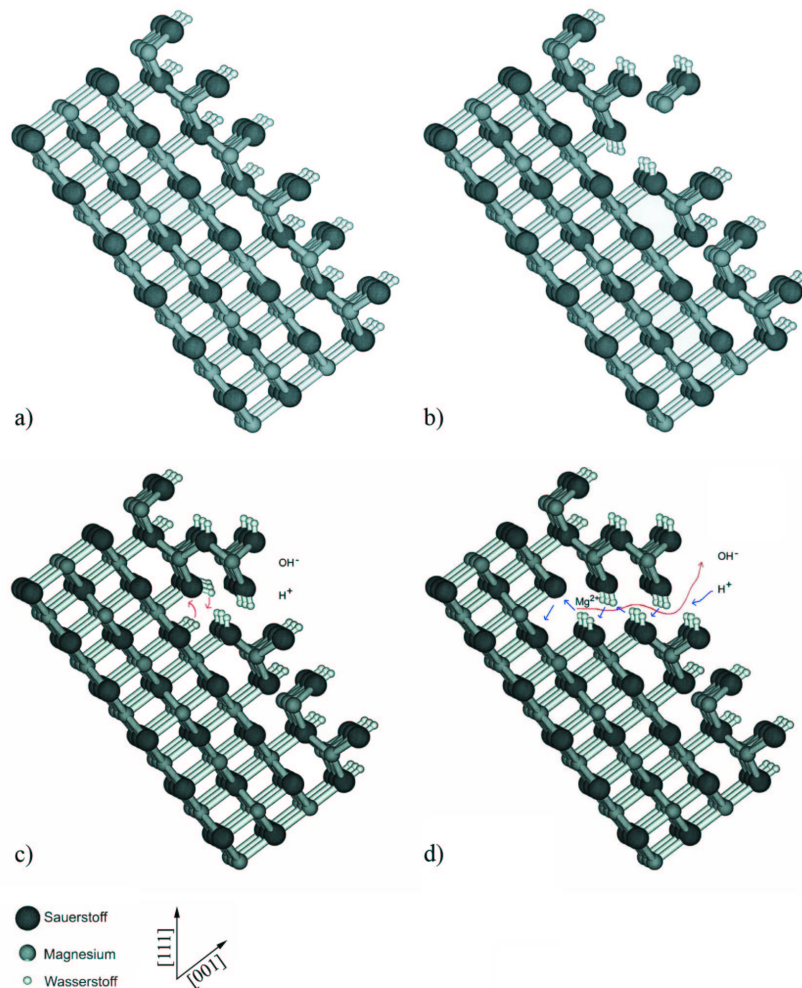
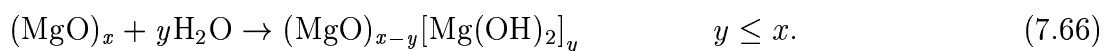


Abbildung 7.38: Modell der topotaktischen Brucit-Keimbildung auf der Periklas(001)-Oberfläche. Schematisch. (a) Ausgangssystem: Hydroxylierte MgO(001)-Oberfläche; die MgO-Oktaedergitterebene ist der Übersichtlichkeit wegen in die Waagerechte gedreht. (b) Mg-OH-Einheiten treten aus der Kristalloberfläche in die Adsorbatschicht der OH-Gruppen über. (c) Weitere Wassermoleküle (aus der nicht dargestellten zweiten Adsorbatschicht) werden dissoziativ gebunden: OH-Gruppen an die übergetretenen Mg-Spezies, Wasserstoffe an die Sauerstoffe in den Lücken der zweiten MgO-Ebene. (d) Mg-Spezies diffundieren in der MgO(111)-Ebene aus dem Kristallinneren an die Oberfläche, binden OH-Gruppen und lagern sich in der entstehenden Brucit(0001)-Ebene an, Wasserstoffe dringen in den Kristall ein. Der Brucitkeim wächst in den MgO-Kristall hinein und in gleichem Maß auf der MgO(001)-Oberfläche aus dem Kristall heraus, so dass sich $\text{MgO}[111] \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2[0001]$ ergibt.

In der kubisch dichtesten Kugelpackung des Sauerstoffuntergitters im Magnesiumoxidkristall folgen in der [111]-Richtung Sauerstoffsichten mit der Folge ABCA... . Die Sauerstoffatome liegen im MgO auf einer Schraubenachse entlang [111]. Der Abstand zweier Sauerstoffsichten im mit MSINDO berechneten Cluster beträgt $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 2,488 \text{ \AA}$, der zur nächsten identischen Schicht folglich $3 \cdot d_{111} = 7,464 \text{ \AA}$. Im hexagonalen Magnesiumhydroxid ist die Sauerstoffsichten-Folge ABAB... . Die Magnesiumatome liegen direkt übereinander und ihr Abstand entspricht der Gitterkonstanten c ($c = 4,824 \text{ \AA}$, MSINDO-CCMM+Disp). Die Hälfte dieses Abstands ist $2,412 \text{ \AA}$, was hinreichend mit $d_{111} = 2,488 \text{ \AA}$ übereinstimmt. Die beiden Sauerstoffuntergitter in diesen Gittertypen sind sich demnach sehr ähnlich und lassen sich durch Verschieben der Atome ineinander überführen. Dieser Zusammenhang gilt entsprechend auch für die Mg-Untergitter im Magnesiumoxid bzw. Magnesium- und Wasserstoff-Untergitter im Magnesiumhydroxid.

Für die Modellentwicklung bedeutet die Ähnlichkeit der Kristallstrukturen, dass jede zweite Magnesiumschicht, wie im Schema dargestellt, durch Wasserstoffe ausgetauscht werden muss. Für die Bildung des Brucitgitters müssen zusätzlich die Sauerstoff- und die Magnesiumschichten verzerrt werden.

Die Hydratation folgt der Reaktionsgleichung (7.66), wobei sich der Hydratationsgrad α in Prozent entsprechend Gl. 2.3 aus dem Quotienten von y (Menge{Mg(OH)₂} zur Zeit t) und x (Menge{MgO} zur Zeit $t = 0$) multipliziert mit 100 ergibt (7.67).



$$\alpha(t) = \frac{\text{Menge}\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}(t)}{\text{Menge}\{\text{MgO}\}(t=0)} \cdot 100 = \frac{y}{x} \cdot 100 \quad y \leq x. \quad (7.67)$$

7.3 Simulation

7.3.1 Keimbildung auf der MgO(001)-Oberfläche

Bei der Berechnung der Keimbildung auf der MgO(001)-Oberfläche wird von der hydroxylierten Oberfläche ausgegangen. Im Folgenden wird die Abfolge der Reaktionsschritte beschrieben. Jeder der hier genannten Schritte umfasst eine kartesische Optimierung mit Relaxation aller Wassermoleküle sowie für die ersten vier Schritte der oberen beiden MgO-Schichten, für die weiteren Schritte der oberen drei. Ausgewählte Abbildungen

sind zusammenhängend am Ende dieses Unterabschnitts dargestellt.

Im ersten Schritt wird ein Oberflächenmagnesium mit der daran gebundenen OH-Gruppe in die Adsorbat-Schicht der dissoziierten OH-Gruppen versetzt. Bei der Optimierung treten zwei weitere Mg-Spezies aus der Oberfläche in die Adsorbatschicht über. Dann wird eine zweite benachbarte Mg-OH-Gruppe in die Adsorbat-Schicht neben die zuvor versetzte Gruppe gebracht. Die dissoziierten Wasserstoffe, die an benachbarte Oberflächensauerstoffatome senkrecht gebunden sind, werden in die Lücken gedreht. Jeweils ein zusätzliches Wassermolekül (aus der 2. Adsorbatschicht) wird in den beiden folgenden Schritten derart eingebracht, dass die OH-Gruppe an das versetzte Magnesium und der Wasserstoff an den Sauerstoff in der Lücke der zweiten Ebene gebunden wird. Das Herausdiffundieren der Magnesiumspezies wird in den folgenden sechs Schritten simuliert, indem zunächst ein, dann ein zweites Magnesium aus der zweiten Ebene brucitartig an die OH-Gruppen des Keims versetzt werden. An die Stelle der beiden Magnesiumspezies treten vier Wasserstoffe. Die OH-Gruppen stabilisieren die in die Adsorbatschicht versetzten Mg-Spezies in einer brucitartigen Struktur. Dieser Mechanismus kann theoretisch so lange fortgesetzt werden, bis in der Schicht alle Magnesiumspezies durch Wasserstoffe ersetzt sind. Der Prozess muss in alternierenden Schichten parallel verlaufen. Auf der Oberfläche kann so auf Grund der epitaktischen Beziehung eine exakte Brucitstruktur entstehen, im Kristallinneren müssen ganze Ebenen leicht gegeneinander versetzt werden.

Die Reaktionsenergien ΔE_{hydrox} beziehen sich auf den hydroxylierten $(\text{MgO})_{144}$ -Cluster und werden nach der Gleichung

$$\Delta E_{\text{hydrox}} = E_{\text{Keim}} - E_{\text{MgO}_{\text{hydrox}}} - N \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.68)$$

berechnet. E_{Keim} ist die Bindungsenergie des Keims $(\text{MgO})_{144} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (des zyklischen hydroxylierten MgO-Keimclusters mit den oberen zwei bzw. drei MgO-Ebenen relaxiert), $E_{\text{MgO}_{\text{hydrox}}}$ und $E_{\text{H}_2\text{O}}$ sind die Bindungsenergien des mit N zusätzlichen Wassermolekülen versetzten hydroxylierten MgO bzw. des H_2O -Moleküls.

Tabelle 7.41: Reaktionsenergie ΔE_{hydrox} der Keimbildung von Brucit durch Reaktion zwischen dem hydroxylierten $(\text{MgO})_{144}$ -Cluster und Wassermolekülen mit Fortschritt des Prozesses. (MSINDO-CCMM-Rechnungen).

Schritt- nummer	Startstruktur: charakterisiert durch Art und Anzahl der aus dem Kristall ins Adsorbat versetzten Ionen	Startstruktur: Anzahl der zusätzlichen Edukt- Wassermoleküle	Anzahl der relax. Gitter- ebenen	Opt. Keim- struktur Abb.-Nr.	ΔE_{hydrox} [kJ/mol]
1	1(Mg-OH)	—	2	7.39a	−576
2	2(Mg-OH)	—	2	—	−807
3	2(Mg-OH)	1	2	7.39b	−1035
4	2(Mg-OH)	2	2	—	−1115
5	2(Mg-OH) + 1Mg	2	2	—	−1350
6	2(Mg-OH) + 1Mg	2	3	7.40a	−1483
7	2(Mg-OH) + 2Mg	2	3	7.40b	−1566
8	2(Mg-OH) + 2Mg	3	3	—	−2086
9	2(Mg-OH) + 2Mg	4	3	—	−2982
10	2(Mg-OH) + 2Mg	5	3	7.41a	−2813
11	2(Mg-OH) + 2Mg	6	3	7.41b	−3112

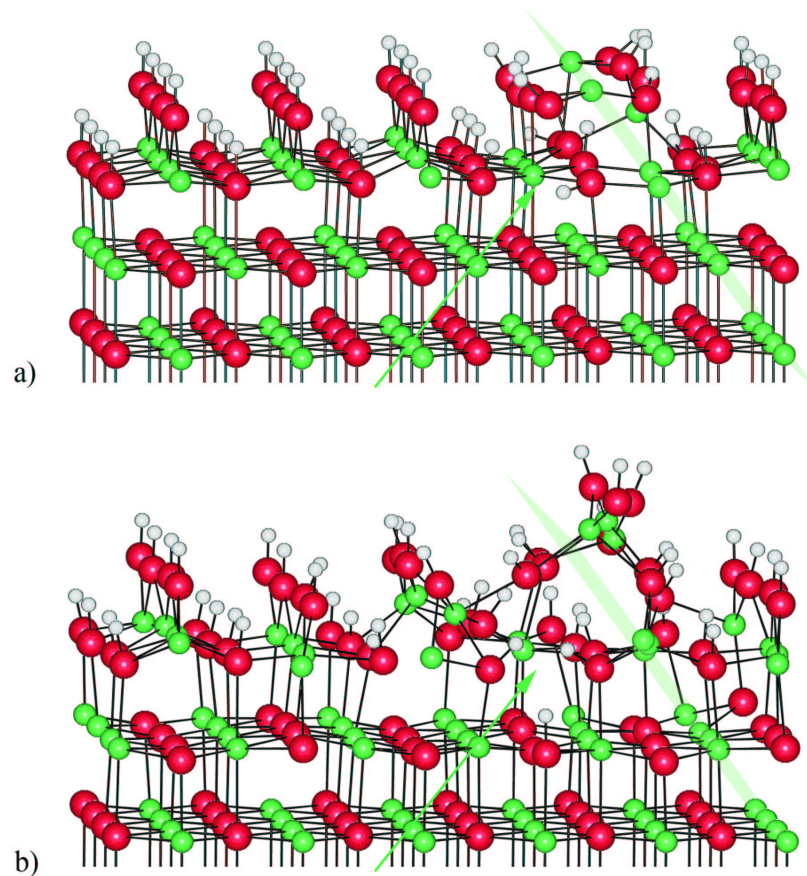


Abbildung 7.39: Die Abbildungen (a) und (b) zeigen die optimierten Strukturen. Sie geben jeweils die sich auf der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche bildende brucitartige Struktur und die durch OH-Gruppen stabilisierte Mg-Schicht [$\text{MgO}(111)$] wieder. Die neue Struktur läßt die epitaktische Beziehung $\text{MgO}(111) \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2(0001)$ erkennen. Die $\text{MgO}(111)$ -Ebene ist in transparentem Grün gekennzeichnet. Startstruktur: (a) Eine Mg-OH-Gruppe wurde aus der Oberfläche in die Adsorbat-Ebene versetzt. Grüner Pfeil markiert die Lücke in der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche. (b) Zwei Mg-OH-Gruppen wurden aus der Oberfläche in die Adsorbat-Ebene versetzt und ein zusätzliches Wassermolekül dissoziativ gebunden, OH-Gruppen an versetztes Mg, der Wasserstoff in dessen Lücke an O.

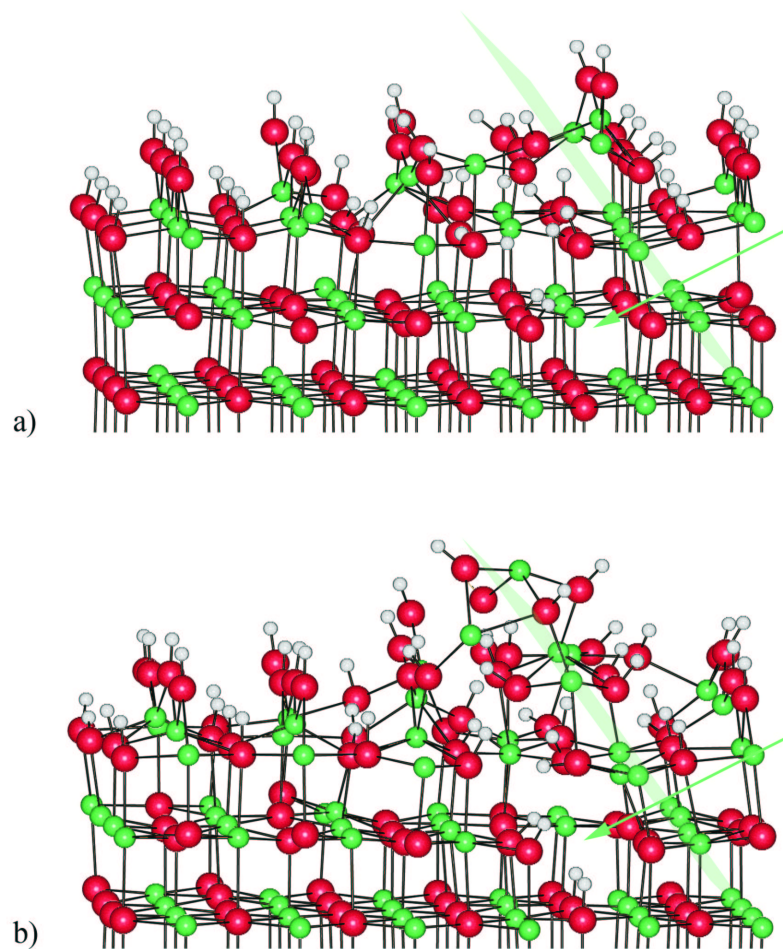


Abbildung 7.40: Die Abbildungen (a) und (b) zeigen die optimierten Strukturen. Sie geben jeweils die sich auf der MgO(001)-Oberfläche bildende brucitartige Struktur und die durch OH-Gruppen stabilisierte Mg-Schicht [MgO(111)] wieder. Die neue Struktur läßt die epitaktische Beziehung $\text{MgO}(111) \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2(0001)$ erkennen. Die MgO(111)-Ebene ist in transparentem Grün gekennzeichnet. Startstruktur: (a) Zwei Mg-OH-Gruppen wurden aus der Oberfläche in die Adsorbat-Ebene versetzt, zwei zusätzliche Wassermoleküle dissoziativ gebunden und ein weiteres Mg aus der zweiten Ebene an die Oberfläche gebracht. Der grüne Pfeil markiert die neue Lücke in der zweiten MgO-Ebene. (b), wie (a) mit einem zweiten Mg aus der zweiten Ebene brucitartig an die aus der Oberfläche wachsende Struktur gebunden.

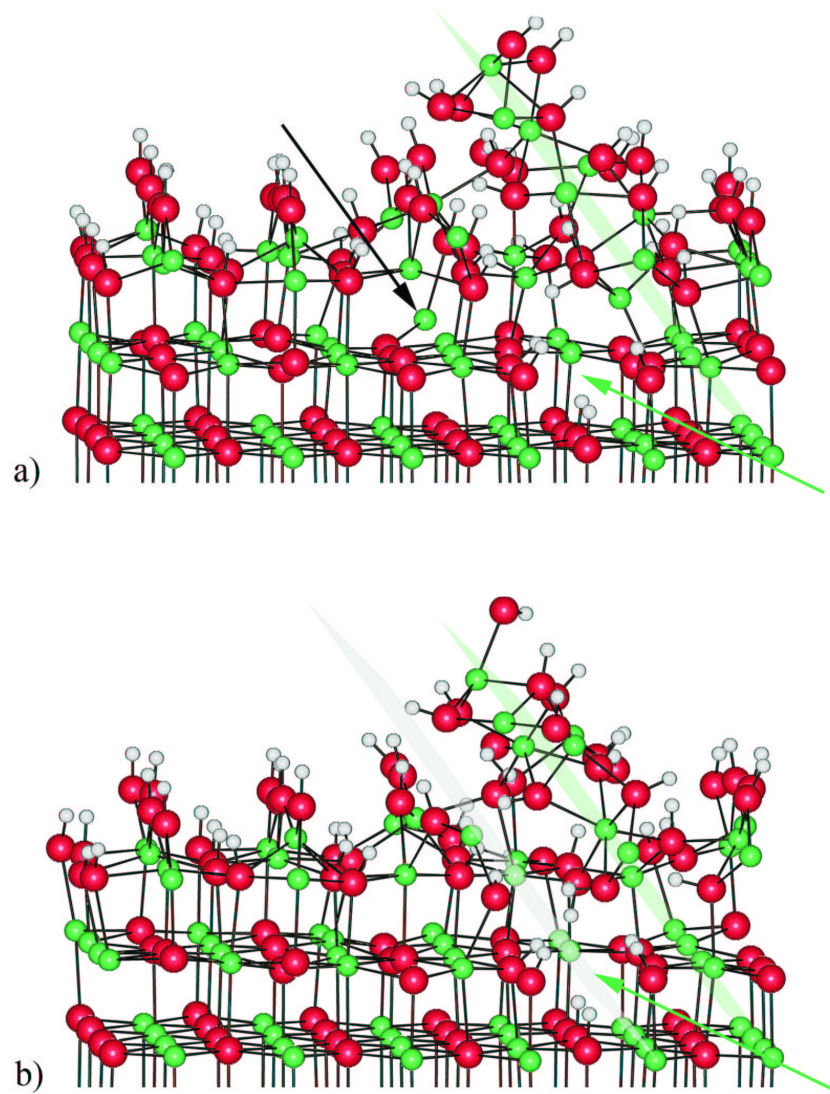


Abbildung 7.41: In Abb. (a) werden fünf, in (b) sechs zusätzliche H_2O -Moleküle dissoziativ gebunden: OH-Gruppen an versetzte Mg und Wassertoffe in deren Lücken an O (grüner Pfeil). In der $\text{MgO}(111)$ -Gitterebene (hellgrau) beginnt der Austausch von Mg gegen Wasserstoffe. Die Strukturen wurden kartesisch optimiert mit Relaxation aller H_2O -Moleküle und dreier MgO-Schichten. Startstruktur: Brucitkeim auf der hydroxylierten Periklas(001)-Oberfläche. Der Keim ragt in der Periklas(111)-Schicht (grün) in den Kristall hinein und wächst mit der Brucit(0001)-Schicht (grün) aus dem Kristall heraus.

7.3.2 Partielle Periklashydratation. Magnesiatreiben

Um die Simulation der unter Volumenzunahme verlaufenden Hydratation des Periklas zu Brucit mit Hilfe des zyklischen Clustermodells durchzuführen, muss die im Abschnitt 7.2 beschriebene Abweichung der Schichtfolge im MgO- und im Mg(OH)₂-Kristall berücksichtigt werden. Es wird ein partiell hydratisierter Kristall mit zwei Schichten Brucit und drei Schichten Periklas aufgebaut, so dass die epitaktische Beziehung MgO[111] || Mg(OH)₂[0001] in der dreidimensionalen zyklischen Rechnung erfüllt wird. In Abbildung 7.42 wird der mit Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung berechnete Aufwachskristall dargestellt. Optimierte wurden die Gitterparameter im Aufwachskristall für MgO und Mg(OH)₂ sowie für die fraktionierten Koordinaten. Die Grenzfläche {Mg-OH} zwischen Periklas und Brucit erwies sich als stabil. Die optimierten Gitterkonstanten im Aufwachskristall betragen für MgO 4,321 Å, für Brucit $a = 3,115$ Å, $c = 5,046$ Å. Der Abstand $L_{\text{Mg-O}}$ in der Grenzfläche ist 2,09 Å und entspricht dem im Brucit bzw. annähernd dem im stabilen (1×1)-Wasseradsorbat auf der MgO(001)-Oberfläche.

Tabelle 7.42: Energien der partiellen Periklashydratation. Energien E_B [kJ/mol] der Edukte (MgO)₈₀ und 32 Wassermoleküle sowie des Produktes (MgO)₄₈Mg[(OH)₂]₃₂. MSINDO-CCMM+Disp Optimierung.

	32 H ₂ O	(MgO) ₈₀	(MgO) ₄₈ [Mg(OH) ₂] ₃₂
E_B	-30432	-81840	-118445

Aus den Energien in Tabelle 7.42 wird die Hydratationsenergie E_{hydrox} pro Mg(OH)₂-Einheit mit -193 kJ/mol ermittelt. In Abbildung 7.42 ist das Volumen des Edukt-Periklaskristalls (MgO)₈₀ blau, die Volumenzunahme beim Magnesiatreiben gelb gekennzeichnet. Der Hydratationsgrad α beträgt 40 %.

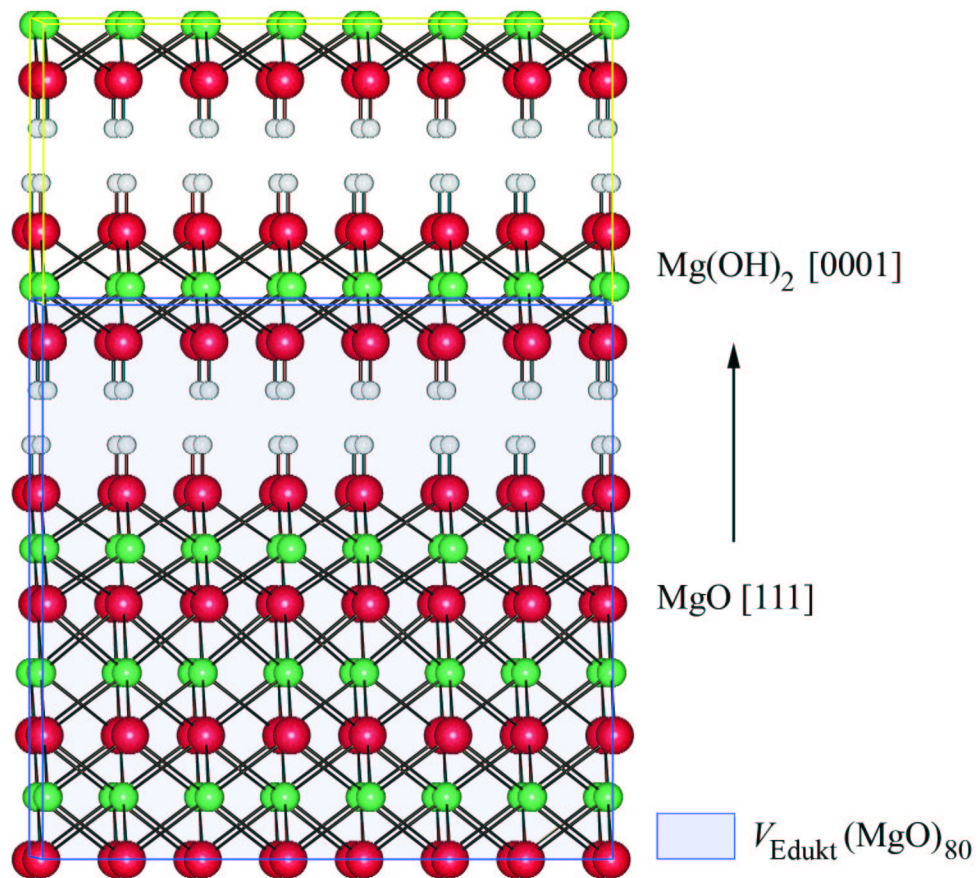


Abbildung 7.42: Partiiell zu Brucit hydratisierter Periklas: $(\text{MgO})_{48}[\text{Mg}(\text{OH})_2]_{32}$. Epitaktische Beziehung $\text{MgO}[111] \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2[0001]$. Hydratationsgrad 40 %. Stabile Grenzfläche (Mg-OH) zwischen Periklas und Brucit. Volumen des $(\text{MgO})_{80}$ -Eduktkristalls ist blau, die Volumenzunahme beim Magnesiumtreiben gelb markiert. Durch MSINDO-CCMM+Disp optimierte Struktur.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der Adsorptionsberechnungen und molekulardynamischen Simulationen von H_2O an der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche sowie der Simulation der Keimbildung von Brucit wird geschlossen, dass die Hydratation von Periklas MgO mit Wasserdampf in fünf Schritten erfolgt:

1. Dissoziative Adsorption einer Monoschicht Wasser an der Periklas (001)-Oberfläche.
2. Molekulare Adsorption einer Wasserschicht auf der ersten Monoschicht.
3. Übertritt von Magnesium aus dem Festkörper durch Leerstellen in der Schicht dissoziativ adsorbierten Wassers ins Adsorbat .
4. Topotaktische Keimbildung im Mehrschichtenadsorbat.
5. Aufwachsen von Brucit auf Periklas, nach der Epitaxiebeziehung $\text{Brucit}[0001] \parallel \text{Periklas}[111]$.

Alle Reaktionsschritte verlaufen exotherm. Die theoretische Reaktionsfolge ist konsistent mit den experimentellen Befunden. Dies gilt insbesondere für den Verlauf der Wasseraufnahme durch MgO (das bei 1300°C geblüht worden ist) für die angegebenen Feuchtigkeitsgrade (Abbildung 7.43).

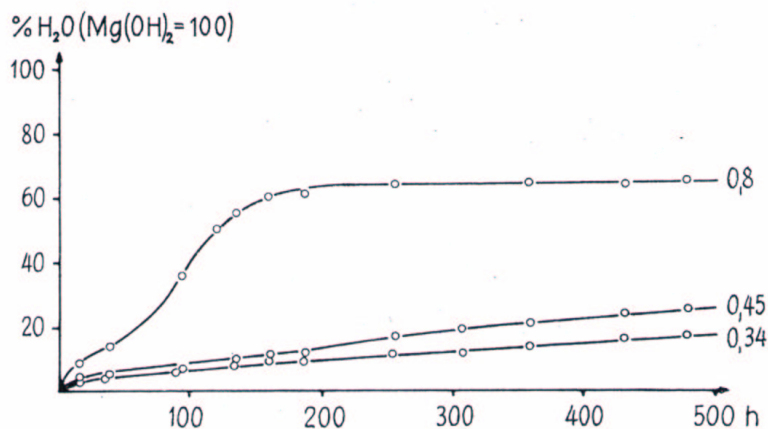


Abbildung 7.43: Verlauf der Wasseraufnahme beim MgO , welches 1 h auf 1300°C geblüht worden ist, für die Feuchtigkeitsgrade 0,34, 0,45 und 0,8 [117].

Die erste Stufe der Reaktion wird aufgrund der gravimetrischen Messungen der Mehrschichten-Adsorption zugeordnet. Die topotaktische Keimbildung von Brucit auf der Würfelfläche von Periklas ist auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abbildung 7.36) erkennbar.

Für die Periklashydratation spielt die Mehrschichtadsorption, die in Kapitel 6 systematisch behandelt wurde, eine entscheidende Rolle. Die Keimbildung kommt zum Stillstand, wenn die molekular adsorbierte zweite Wasserschicht fehlt. Nach den Berechnungen (Kapitel 6) ist die molekulare H_2O -Adsorption mit Adsorptionsenergien verknüpft, die nahe der Kondensationsenthalpie von Wasserdampf zu Eis, -50 kJ/mol , bzw. zu Wasser, -44 kJ/mol [159], liegen. Dies bedeutet, dass die Keimbildung und das Aufwachsen von Brucit auf Periklas nur fortschreiten, wenn der Wasserdampfdruck nahe dem Sättigungsdampfdruck ist. Hohe Luftfeuchtigkeiten nahe 100 % dauern nur selten längere Zeit an. Größere Zeitspannen sind aber notwendig für die Diffusion des Wasserdampfes, insbesondere im erstarrten Beton, hin zum Periklas. Die molekulare H_2O -Adsorption in der zweiten Schicht trägt mithin erheblich zu den langen Hydratationszeiten von Periklas unter ambienten Bedingungen bei.

Der Übertritt von Mg-Spezies aus der stabilen $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche in das Wasseradsorbat erfolgt durch eine Leerstelle in der ersten dissoziativ adsorbierten Monoschicht. Es ist dies ein neuartiger Befund. Bisher hat man lediglich Störstellen in der Festkörperoberfläche als für die Keimbildung förderlich angesehen. Solche Störstellen, insbesondere Versetzungen, können natürlich auch die Entstehung von Keimen begünstigen, wobei jedoch im Falle der Brucitkeimbildung deren topotaktische Natur im Allgemeinen eher auf der ungestörten Oberfläche zur Wirkung kommen dürfte. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Keimbildung von Brucit auf der ungestörten stabilen (001) -Oberfläche eintreten kann.

Die Keimbildung ist ein komplexer Prozess, wie die Abbildungen 7.39 bis 7.41 zeigen. Gleichwohl ist klar erkennbar, dass sich im H_2O -Adsorbat um das übergetretene Magnesiumatom ein eindimensionaler Keim in der Gitterebene $\text{Periklas}(111)\text{-Brucit}(0001)$ bildet. Der Brucitkeim wächst aus der Würfelfläche des Oxides parallel zu den Oktaederflächen heraus und bildet einen spitzen Winkel mit der Oberfläche. Aus dem Oxid treten weitere Mg-Spezies aus und ordnen sich an der Stirnseite in den Keim ein. Das Wachstum in Richtung der $\text{Brucit}[0001]$ -Achse ist gering. Mit dem Übertritt von

Mg-Spezies ist der Eintritt von Wasserstoff, bevorzugt in die hinterlassenen Lücken im Oxidkristall, gekoppelt. Der Grund dafür könnte im Unterschied der Anordnung der Sauerstoffatome im Edukt Periklas auf einer Schraubenachse längs [111] einerseits und im Produkt Brucit auf einer Geraden längs [0001] andererseits liegen (Kapitel 7.2). Bei der notwendigen Verschiebung der Sauerstoffe könnte sich ein Fehler mit dem Wachstum von Brucit in die [0001]-Richtung addieren. Entsprechendes gilt für Magnesium und Wasserstoff.

Mit fortschreitender Reaktion wächst Brucit auf dem Periklaskristall auf. Die Grenzfläche Brucit(0001) || Periklas(111) erweist sich in der MSINDO-CCMM+Disp-Optimierung als stabil. Beim Hydratationsgrad $\alpha = 40\%$ ergibt sich die Hydratationsenergie von Periklas zu -193 kJ/mol je $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einheit, verglichen mit der Reaktionsenergie $\Delta E = -217$ kJ/mol bei vollständigem Umsatz (Kap. 5.5). $\text{MgO}_{\text{fest}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2\text{fest}}$. Im Aufwachskristall steckt nach Optimierung noch Energie innerer Spannung. Während der MgO-Gitterparameter im Aufwachskristall, $4,321$ Å, sich kaum von dem im Periklas, $4,327$ Å (tetrag. Cluster) bzw. $4,319$ Å (kubischer Cluster) unterscheidet, weisen die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Gitterparameter im Aufwachskristall Unterschiede gegenüber Brucit auf. Die c -Achse ist gedehnt, die a -Achse gestaucht. $c(\text{Aufwachskristall}) = 5,046$ Å, $c(\text{Brucit}) = 4,824$ Å; $a(\text{Aufwachskristall}) = 3,115$ Å, $a(\text{Brucit}) = 3,209$ Å. Der Abstand $L_{\text{MgO}} = 2,09$ Å in der Grenzfläche entspricht dem im Brucit $L_{\text{MgO}} = 2,086$ Å. Nach der Erörterung der Keimbildung als Teilprozess der Hydratation werden einzelne Teilschritte der Keimbildung beispielhaft untersucht.

Aus Abbildung 7.39 a geht folgendes hervor: Eine MgOH-Gruppe aus der Oxidoberfläche wird in das Adsorbat versetzt (Kapitel 6, Adsorption). Es treten zwei weitere Mg-Spezies bei der Optimierung spontan in das Adsorbat über und bilden im Adsorbat den Cluster $\text{Mg}_3(\text{OH})_m$. Die OH-Liganden neigen sich aus der [001]-Richtung des Oxids in die Richtung der [0001]-Achse des entstehenden Brucitkeims und OH-Gruppen im Oxid drehen sich in die Mg-Leerstelle in Richtung der [111]-Achse des Oxids. Die Reaktionsenergie für diesen komplexen Prozess beträgt -576 kJ/mol, bezogen auf das einzelne übergetretene Mg -192 kJ/mol, in Näherung vergleichbar der Reaktionsenergie von -217 kJ/mol je $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einheit der Gesamthydratation. Dabei ist zu bedenken, dass sich die Phasengrenzen beim Übertritt von Atomen auflösen, so dass im Reaktionsbereich nur noch eine grobe Zuordnung der Atome zu den einzelnen

Phasen möglich ist. Um jede Willkür auszuschließen, ist es bei diesen komplexen Reaktionen zweckmäßig, die Reaktionseffekte auf den jeweiligen Reaktionsschritt und nicht auf eine Teilcheneinheit zu beziehen.

Der topochemische Charakter der Keimbildung ist in Abbildung 7.41 a und b besonders klar erkennbar. Sechs Wassermoleküle haben mit vier in die Adsorbatschicht versetzten Magnesiumspezies und einem weiteren spontan übergetretenen Magnesium reagiert. Es hat sich im Adsorbat in der verlängerten [111]-Gitterebene des Oxids ein $\text{Mg}_4(\text{OH})_n$ -Cluster gebildet. Auf dessen Stirnseite hat sich ein $\text{Mg}(\text{OH})_n$ -Cluster ebenfalls in der verlängerten (111)-Ebene des Oxids bzw. der (0001)-Ebene des sich bildenden Brucitkeims angelagert. Im Inneren des Oxids haben sich OH-Gruppen aus der [001]-Oxidrichtung in Richtung der [111]-Oxidachse bzw. [0001]-Brucitachse gedreht. Der Brucitkeim ragt aus der (001)-Oberfläche des Periklas in der sich bildenden (0001)-Brucitebene heraus und reicht in den Oxidkristall in dessen (111)-Ebene hinein. Diese komplexe Struktur wurde mit Relaxation aller H_2O -Moleküle und dreier MgO-Schichten optimiert.

Bei der Berechnung der Adsorbate wurde eine größere Anzahl stabiler, nahezu isoenergetischer, teilweise auch experimentell beobachteter Strukturen gefunden. Viel mehr Atome agieren bei der Keimbildung nicht nur in der Fläche, sondern auch im Raum. Es dürfte daher eine Vielzahl praktisch isoenergetischer Komplexe existieren, welche jeweils den Strukturen in den Abbildungen 7.39 bis 7.42 ähnlich sind. Auch Strukturen nach der zweiten Epitaxiebeziehung $\text{MgO}[1\bar{1}0] \parallel \text{Mg}(\text{OH})_2[11\bar{2}0]$ dürften sich ergeben. Wegen der zu erwartenden großen Anzahl ähnlicher Konfigurationen mit Energien in einem engen Bereich könnte die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der für die Keimbildung günstigen Konfigurationen gering sein, mit der Folge, dass auch der Koeffizient k der Keimbildungsgeschwindigkeit aus statistischen Gründen wegen Verminderung des präexponentiellen Faktors A in der Arrheniusgleichung $k = A \cdot \exp[-E_A/RT]$ (E_A Aktivierungsenergie) gegenüber dem Normalwert von etwa 10^{14} s^{-1} vermindert ist. Es muss aber im Auge behalten werden, dass die Epitaxie zwischen dem Periklas- und Brucitgitter die Keimbildung in der Folge exothermer Schritte begünstigt.

Die beim Magnesiatreiben beobachteten überlangen Reaktionszeiten von Monaten und Jahren dürften eher in dem besonderen Reaktionsmechanismus zu suchen sein, als in übergroßen Aktivierungsenergien. Die Besonderheit der Reaktion liegt in der für die

Keimbildung notwendigen Bildung und Erhaltung eines Mehrschichtwasser-Adsorbats durch Wasserdampf mit einem Druck nahe dem Sättigungsdruck. Diese Bedingung kann über längere Zeiten in der Umgebungsluft nicht erfüllt werden. Die dissoziative Wasser-Adsorption an Periklas erfolgt in der Molekular-Dynamik-Simulation bei 300 K konsistent mit dem Experiment innerhalb von Picosekunden, ebenso der Übertritt von Magnesium aus der stabilen Periklasoberfläche in das Mehrschichtenwasseradsorbat. Diese Prozesse können deshalb die überlangen Reaktionszeiten nicht verursachen. Die Prozesse laufen jeweils unter konzertierter Beteiligung vieler Atome in der Umgebung des Reaktionsortes ab. Beispiele sind die durch koadsorbierte Wassermoleküle induzierte Wasserdissoziation an der Oberfläche und der Übertritt von Magnesium in Leerstellen des Adsorbats.

8 Kompressionsmodul. Hydratationsdruck beim Magnesiatreiben

Im Folgenden wird die Bindungsenergie E_B in Abhängigkeit der Gitterparameter a_1 , a_2 und c von Brucit zur Berechnung der Komponenten $\beta_{a_1} = \beta_{a_2}, \beta_c$ des Kompressibilitätstensors β genutzt. Das Ergebnis wird eingesetzt, um den Hydratationsdruck der Hydratation von Periklas zu Brucit und daraus die kritische Bruchverzerrung von Beton zu berechnen.

8.1 Kompressionsmodul

Bei allseitigem (hydrostatischem) Druck p wird die relative Volumenänderung dV/V eines Stoffes durch die Volumenkompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \quad (8.69)$$

beschrieben. Ihr Kehrwert ist der Kompressionsmodul (bulk modulus):

$$B = -V \frac{dp}{dV}. \quad (8.70)$$

Die Änderung der inneren Energie dE eines Stoffes, welche durch eine Volumenänderung dV hervorgerufen wird, ist nach der Thermodynamik

$$dE = TdS - pdV. \quad (8.71)$$

Bei $T \rightarrow 0$ gilt

$$\frac{dE}{dV} = -p \quad (8.72)$$

und

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2}. \quad (8.73)$$

Man kann die Bindungsenergie E_B von Brucit als Funktion des Molvolumens V_M berechnen, indem man E_B bei gegebenem V_M durch unabhängige Variation der Gitterkoordinaten $c, a = a_1 = a_2, z_0, z_H$ minimiert. Durch Anpassung der Funktion $E_B(V_M)$ an die integrierte Birch-Murnaghan-Gleichung $E_B(V_M)$ erhält man das Molvolumen V_{M_0} , den Kompressionsmodul B_0 und die Ableitung von B nach dem Druck p beim Druck

$p = 0$ und der Temperatur $T = 0$. Dieses Verfahren erfordert sehr lange Rechenzeiten und liefert keine Kenntnis über die signifikanten Kompressibilitäten längs der unterschiedlichen Achsen des Kristallgitters.

Stattdessen wird hier die Kompressibilität von Brucit unter hydrostatischem Druck schrittweise berechnet, indem zuerst die Kompression längs der Hauptachse unter uniaxialem Druck und die damit verbundene Querdilatation, dann unter biaxialem Druck die Kompression längs der zur Hauptachse senkrechten Achsen und schließlich die Volumenkompressibilität als Summe der Achsenkompressibilitäten berechnet werden. Auf diese Weise lassen sich 1. die Anisotropie der elastischen Eigenschaften erfassen und 2. die berechneten Eigenschaften mit Messwerten vergleichen, die kürzlich mit Hilfe der Brillouin-Spektroskopie gewonnen wurden [160].

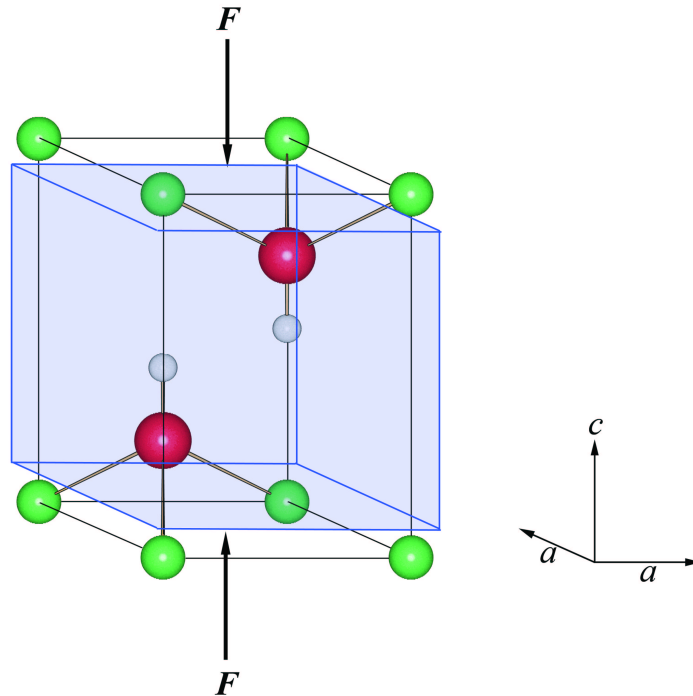


Abbildung 8.44: Schematische Darstellung des uniaxialen Drucks längs der c -Achse. Brucit-Einheitszelle (schwarze Linien): Mg (grün), O (rot), H (weiß). Brucit-Einheitszelle unter uniaxialem Druck (blau).

In Abbildung 8.44 ist das Verhalten der Einheitszelle von Brucit unter uniaxialem Druck p längs der c -Achse dargestellt. Die relative Stauchung $\frac{\Delta c}{c_0}$ der Einheitszelle in

Druckrichtung ist in linearer Näherung durch

$$-\frac{\Delta c}{c_0} = s_{33}\Delta p \quad \text{oder} \quad -\frac{dp}{d(c/c_0)} = c_{33} = \frac{1}{s_{33}} \quad (8.74)$$

gegeben. c_{33} ist die Elastizitätskonstante (Young Modul) von Brucit längs der c -Achse, s_{33} der Elastizitätskoeffizient längs c . Die Indizes sind, wie noch deutlich wird, sinnvoll. Der erste Index 3 steht für die c -Achse (1, 2 für die beiden a -Achsen), der zweite für dessen kartesische Komponente, hier die z -Komponente $z = 3$. Die Druckkraft F_p senkrecht zur (0001)-Oberfläche $A_{(0001)}$ der Einheitszelle mit

$$A_{(0001)} = a_0^2\sqrt{3}/2 \quad (8.75)$$

ist im Gleichgewicht der Kohäsionskraft F_c von Brucit längs der c -Achse entgegengesetzt gleich:

$$F_c = -\left(\frac{\partial E_B}{\partial c}\right) = -F_p. \quad (8.76)$$

E_B ist die auf 1 Mol bezogene Bindungsenergie von Brucit. Führt man (8.76) in (8.74) ein, erhält man

$$\frac{c_0^2 \cdot k_c}{V \cdot N_L} = c_{33}. \quad (8.77)$$

k_c ist die durch

$$k_c \equiv \left(\frac{\partial^2 E_B}{\partial c^2}\right) \quad (8.78)$$

definierte Kraftkonstante. N_L bezeichnet die Avogadro-Loschmidt-Konstante und V das Volumen der Einheitszelle. $V = a_0^2 \cdot c_0\sqrt{3}/2$. Die Kraftkonstante k_c ergibt sich aus der Potentialkurve $E(c)$ in Abbildung 8.49, indem an $E(c)$ um das Minimum eine Parabel

$$E = \frac{1}{2}k_c(\Delta c)^2 \quad (8.79)$$

angepasst wird, zu:

$$k_c = 44 \text{ kJmol}^{-1}/\text{\AA}^2.$$

Die Elastizitätskonstante c_{33} ergibt sich nach (8.77) zu:

$$c_{33} = 43 \text{ GPa.}$$

Mittels Brillouin-Spektroskopie wurde $c_{33} = 46$ GPa gemessen [160]. Theorie und Experiment stimmen gut überein. Dann ergibt sich die Komponente $K_c^{(1)}$ der Kompressibilität längs der c -Achse unter uniaxialem Druck längs c zu:

$$K_c^{(1)} \equiv 1/c_{33} = 0,023 \text{ GPa}^{-1}.$$

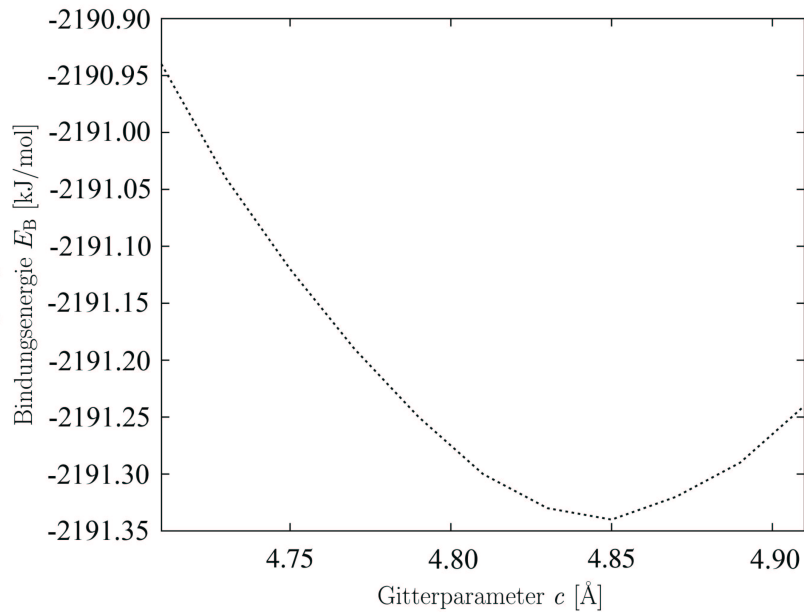


Abbildung 8.45: Bindungsenergie E_B von Brucit in Abhängigkeit vom Gitterparameter c . Bei vorgegebenem Gitterparameter c werden die übrigen internen Koordinaten der Einheitszelle optimiert (MSINDO-CCMM+Disp).

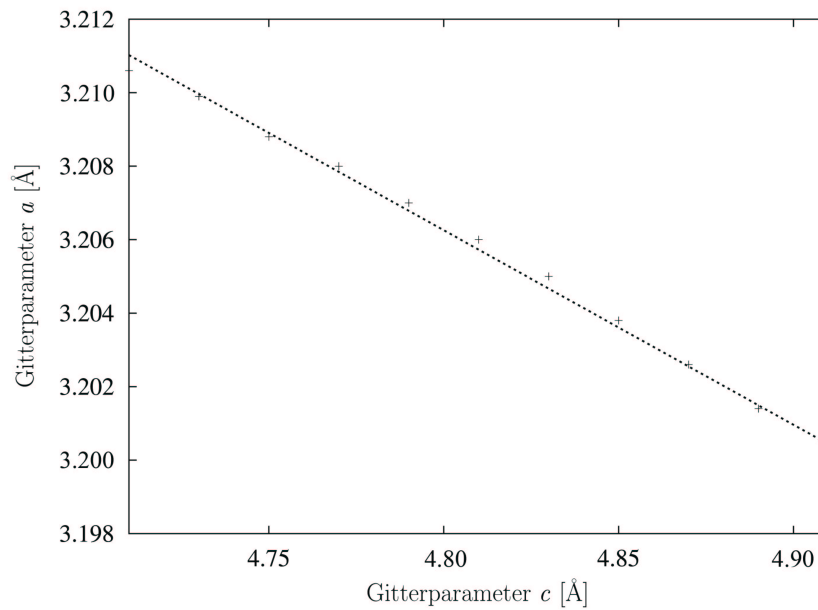


Abbildung 8.46: Poissonzahl ν_{ac} . Transversale relative Dilatation der a -Achse in Abhängigkeit der uniaxialen relativen Kompression der c -Achse bei uniaxialem Druck längs der c -Achse.

Unter uniaxialem Druck p erfolgt nicht nur eine Verkürzung der Einheitszelle längs der c -Achse, sondern auch eine Vergrößerung des Querschnitts der Einheitszelle, die sogenannte Querdilatation (Abbildung 8.44). Der Quotient aus transversaler und uniaxialer Verzerrung

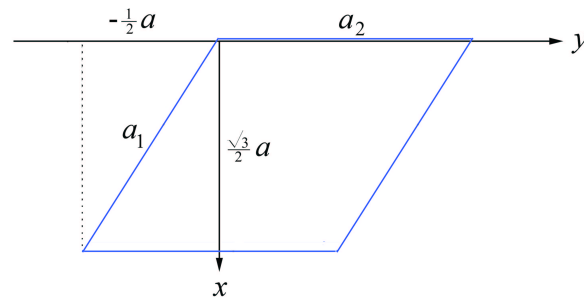
$$\left(\frac{(a - a_0)/a_0}{(c - c_0)/c_0} \right) \equiv -\nu_{ac} \quad (8.80)$$

ist die Poisson-Zahl ν_{ac} (oder Poisson-Konstante). Die Poissonzahl erweist sich näherungsweise als unabhängig von den Werten der Gitterparameter (Abbildung 8.46). Wir finden

$$\nu_{ac} = 0,081.$$

Zum Vergleich sei die makroskopische Poissonzahl von Beton angegeben mit $\nu_{\text{Beton}} = 0,15$ bis $0,20$ [161].

Zur Beschreibung der Wirkungen des biaxialen Drucks führen wir folgende Schreibweise für die kartesischen Komponenten ϵ_i der Verzerrungen und die kartesischen Komponenten σ_i der Spannungen in Anlehnung an die Voigt-Bezeichnungen [162,163] ein:

Abbildung 8.47: xy -Ebene der hexagonalen Einheitszelle von Brucit.

$$\left(\frac{\Delta a_1}{a_{10}} \right) = \epsilon_1, \quad \left(\frac{\Delta a_2}{a_{20}} \right) = \epsilon_2$$

$$\sigma_x = \sigma_1, \quad \sigma_y = \sigma_2. \quad (8.81)$$

Dann gelten für den Zusammenhang zwischen den Komponenten ϵ_i der Verzerrungen und den Komponenten σ_i der Spannungen in linearer Näherung die Beziehungen

$$\epsilon_i = \sum_{j=1}^2 s_{ij} \sigma_j, \quad (8.82)$$

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^2 c_{ij} \epsilon_j. \quad (8.83)$$

Die s_{ij} werden Elastizitätskoeffizienten genannt [164], die c_{ij} Elastizitätskonstanten, in der Bautechnik Elastizitätsmodule [165]. Mit dieser Festlegung ist die Matrix \mathbf{c} , die den Tensor der Elastizitätskonstanten darstellt, mit der Matrix \mathbf{s} durch die Matrixinversion

$$\mathbf{c} = \mathbf{s}^{-1} \quad (8.84)$$

verknüpft. Die Verzerrung des Kristalls verursacht eine Erhöhung der Bindungsenergie. Entwickeln wir die Bindungsenergie E_B in eine Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung in den Verzerrungskomponenten [166], so ergibt sich

$$E_B(\epsilon) = E_B(0) + \sum_i \left(\frac{\partial E_B}{\partial \epsilon_i} \right)_0 \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_B}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)_0 \epsilon_i \epsilon_j. \quad (8.85)$$

Wenn sich $E_B(0)$ auf die Gleichgewichtskonfiguration und $E_B(\epsilon)$ auf $E_B(0)$ als Nullpunkt beziehen, erhält man

$$E_B(\epsilon) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_B}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)_0 \epsilon_i \epsilon_j. \quad (8.86)$$

Die Spannungsenergiedichte ($E_B(\epsilon)/N_L V$) im Kristall hängt mit der Komponente σ_i der Spannung durch

$$\frac{1}{N_L V} \left(\frac{\partial E_B}{\partial \epsilon_i} \right) = -\frac{F_i}{A_i} \equiv \sigma_i \quad (8.87)$$

zusammen. A_i ist die zur Kraftkomponente F_i senkrechte (gedachte) Schnittebene durch die Einheitszelle. Da sich E_B auf 1 Mol bezieht, muss der Faktor N_L^{-1} eingeführt werden. $N_L^{-1} V = V_M$. Aus (8.87) und (8.83) folgt

$$c_{ij} = \frac{1}{V_M} \left(\frac{\partial^2 E_B}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)_0. \quad (8.88)$$

Die elastischen Konstanten c_{ij} lassen sich mithin gewinnen, indem die Bindungsenergien E_B von Brucit als Funktion der Verzerrung berechnet wird. Aus den c_{ij} werden die elastischen Koeffizienten s_{ij} , und die Komponenten K_{a_i} der Kompressibilität K nach (8.84) durch Matrixinversion berechnet.

Die Bindungsenergie E_B als Funktion der Verzerrungskomponenten ϵ_1, ϵ_2 lautet nach (8.86) und (8.88)

$$E_B(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{1}{2} V_M (c_{11} + c_{22} + c_{12} + c_{21}) (\Delta a/a_0)^2. \quad (8.89)$$

Hierbei wird berücksichtigt, dass bei biaxialem Druck für die Beträge $|\epsilon_1| = |\epsilon_2| = \Delta a/a_0$ erfüllt ist. Wegen der hexagonalen Symmetrie ist

$$c_{11} = c_{22}, (c_{12} = c_{21} \text{ nach Definition}),$$

so dass

$$E_B(\epsilon_1, \epsilon_2) = V_M (c_{11} + c_{12}) (\Delta a/a_0)^2. \quad (8.90)$$

An die berechnete Potentialkurve $E_B(\Delta a)$ wird um das Minimum die Parabel

$$E_B(\Delta a) = \frac{1}{2} k_a (\Delta a)^2 \quad (8.91)$$

angepasst. Die Anpassung liefert für die Kraftkonstante $k_a = 3,34 \frac{\text{kJmol}^{-1}}{\text{\AA}^2}$. Der Vergleich von (8.91) und (8.90) ergibt

$$k_a = 2 \frac{V_M}{a_0^2} (c_{11} + c_{12}), \quad (8.92)$$

und für die Elastizitätskonstanten

$$(c_{11} + c_{12}) = 0,695 \cdot 10^3 \text{GPa}. \quad (8.93)$$

Aus den gemessenen richtungsabhängigen Geschwindigkeiten akustischer Wellen in Brucit wurde der experimentelle Wert $(c_{11} + c_{12}) = 0,201 \cdot 10^3$ GPa ermittelt [160]. Nach der Theorie ist Brucit längs der a -Achsen weniger elastisch, d. h. weniger zusammendrückbar als nach dem Experiment. Theorie und Experiment stimmen darin überein, dass die Elastizität von Brucit längs der a -Achse erheblich kleiner als längs der c -Achse ist: $(c_{11} + c_{12})/c_{33} > 1$.

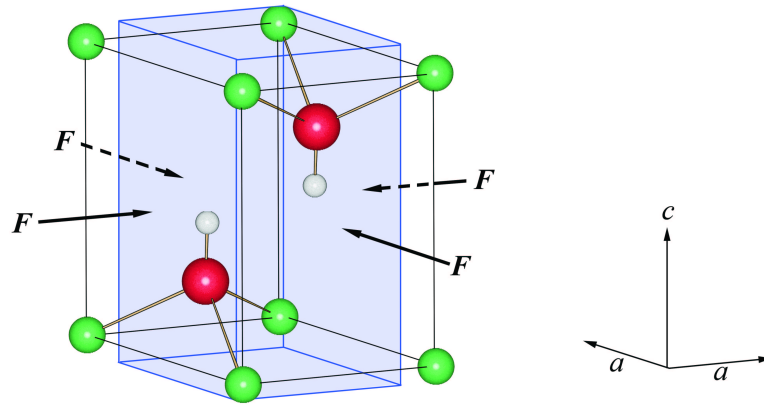


Abbildung 8.48: Schematische Darstellung des biaxialen Drucks längs der a -Achsen. Brucit-Einheitszelle (schwarze Linien): Mg (grün), O (rot), H (weiß). Brucit-Einheitszelle unter biaxialem Druck (blau).

Der biaxiale Druck

$$\sigma_i = -p, \quad i = 1, 2 \quad (8.94)$$

verursacht nach (8.82) die Verzerrungen

$$-\epsilon_1 = -\frac{\Delta a_1}{a_{10}} = (s_{11} + s_{12})p = K_{a_1}p \quad (8.95)$$

$$-\epsilon_2 = -\frac{\Delta a_2}{a_{20}} = (s_{22} + s_{21})p = K_{a_2}p \quad (8.96)$$

mit der Poissonzahl für die Querdilatation längs der jeweils anderen a -Achse

$$\nu = -\frac{s_{12}}{s_{22}} = -\frac{s_{21}}{s_{11}} \quad (8.97)$$

$$\text{und } s_{11} = s_{22}, \quad s_{21} = s_{12}, \quad |\epsilon_1| = |\epsilon_2|.$$

Die Poissonzahl für die Querdilatation längs der c -Achse ergibt sich aus der Rechnung (Abbildung 8.50) zu:

$$\nu_{ca} = 1,2.$$

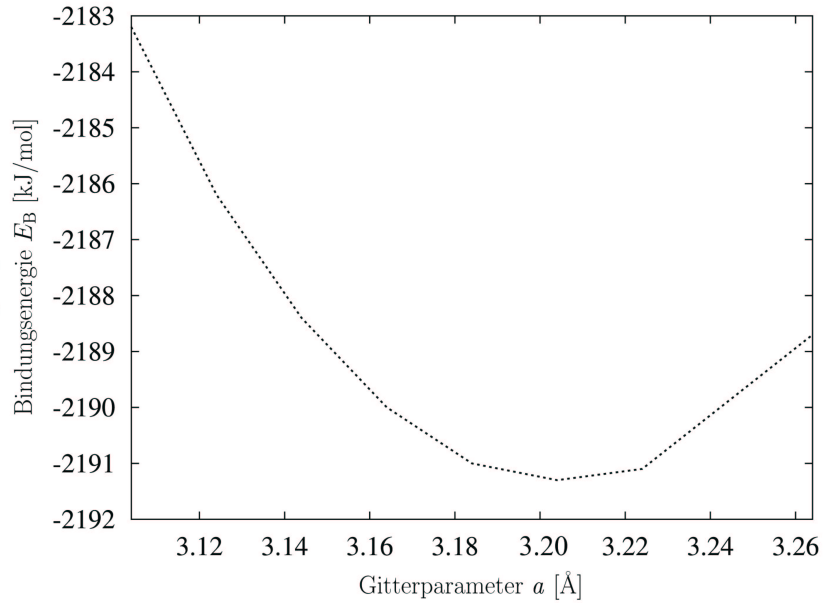


Abbildung 8.49: Bindungsenergie E_B von Brucit in Abhängigkeit vom Gitterparameter a . Bei vorgegebenem Gitterparameter a werden die übrigen internen Koordinaten der Einheitszelle optimiert (MSINDO-CCMM+Disp).

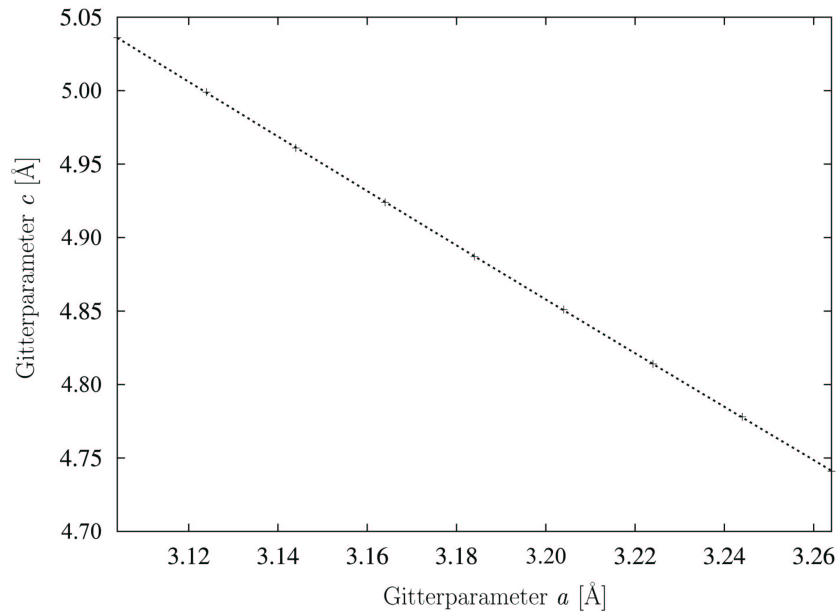


Abbildung 8.50: Poissonzahl ν_{ca} . Transversale relative Dilatation der c -Achse in Abhängigkeit der biaxialen relativen Kompression der a -Achsen bei biaxialem Druck längs der a -Achsen.

Aus (8.95), (8.96) und (8.84) folgt für die Komponenten $K_a^{(2)}$ der Kompressibilität längs einer a -Achse unter biaxialem Druck längs der a -Achsen

$$K_{a_1}^{(2)} = K_{a_2}^{(2)} = K_a^{(2)} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}.$$

Die Komponenten $K_c^{(1)}$ und $K_a^{(2)}$ der Kompressibilität bei uni- bzw. biaxialem Druck bringen die starke Anisotropie von Brucit zum Ausdruck:

$$K_c^{(1)}/K_a^{(2)} = 0,023/0,00144 \approx 16.$$

Steht der Brucitkristall unter hydrostatischem Druck, sind die Normalspannungen in allen Richtungen gleich und die Schubspannungen verschwinden [167, 168]. Zu der uniaxialen und biaxialen Kompressibilität $K_c^{(1)}$ bzw. $K_a^{(2)}$ sind die entsprechenden Querdilatationen hinzuzufügen. Für die Komponente β_a der Volumenkompressibilität β längs der a -Achse heißt dies, dass unter hydrostatischem Druck der Kompression längs der a -Achsen die Querdilatation längs a durch die Kompression längs der c -Achse entgegen wirkt.

$$\beta_a = K_a^{(2)} - \nu_{ac} K_c^{(1)}. \quad (8.98)$$

Dann erhält man für

$$\beta_a = (1,44 - 0,08 \cdot 23)10^{-3} \text{ GPa}^{-1} = -0,4 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}.$$

Die extrem geringe Kompressibilität $K_a^{(2)}$ verursacht den geringen Betrag der Komponente β_a der Volumenkompressibilität längs der a -Achse. Die Messwerte für β_a liegen im Bereich $2,5 \leq \frac{\beta_a}{10^{-3}\text{GPa}} \leq 4,2$. Der jüngste, mittels Brillouin-Spektroskopie gemessene Wert liegt bei $\beta_a = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ [160].

Die Komponente β_c der Volumenkompressibilität β längs der c -Achse ergibt sich mit

$$\beta_c = K_c^{(1)} - \nu_{ca}K_a^{(2)} \quad (8.99)$$

zu

$$\beta_c = (23 - 1,2 \cdot 1,44)10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \approx 21 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}.$$

Die Messwerte für β_c liegen im Bereich $13 \leq \frac{\beta_c}{10^{-3}\text{GPa}} \leq 20$. Der jüngste mit Hilfe von Brillouin-Spektroskopie gemessene Wert liegt bei $\beta_c = 20 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ [160], in sehr guter Übereinstimmung mit dem obigen theoretischen Wert.

Für die Volumenkompressibilität β von Brucit folgt [169]

$$\beta = 2\beta_a + \beta_c. \quad (8.100)$$

Der mit MSINDO-CCMM+Disp berechnete Wert ist

$$\beta = 20 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}.$$

Neutronenbeugung unter statischer Kompression lieferte den Messwert $\beta = 0,0238 \text{ GPa}^{-1}$ [169] in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Der theoretische Wert für den Kompressionsmodul von Brucit lautet:

$$B = 50 \text{ GPa}.$$

Die mittels unterschiedlicher Methoden erhaltenen Messwerte für den Kompressionsmodul liegen im Bereich $41 \leq \frac{B}{\text{GPa}} \leq 54$ [170]. Der Kompressionsmodul wird bei der Berechnung des Hydratationsdrucks eingesetzt.

8.2 Hydratationsdruck

Eine spontane Reaktion verläuft unter konstantem Druck p und konstanter Temperatur T in Richtung abnehmender Freier Enthalpie G . Dies bedeutet, Periklas setzt sich spontan mit Wasserdampf zu Brucit $\text{MgO}_{\text{fest}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2\text{fest}}$ um, wenn die Freie Reaktionsenthalpie ΔG negativ ist [171]:

$$(\Delta G)_{p,T} < 0. \quad (8.101)$$

Gleichgewicht und damit Stillstand der Reaktion ist erreicht, wenn

$$(\Delta G)_{p,T} = 0. \quad (8.102)$$

Der Wasserdampfdruck muss über den Gleichgewichtswasserdampfdruck im System Periklas-Brucit-Wasserdampf erhöht werden, damit Periklas weiter hydratisiert wird und am Ende nur noch Brucit vorliegt. Während des Magnesiatreibens im erhärteten Zementklinker kann sich bei Annäherung des Gleichgewichtszustandes ein gewaltiger Druck aufbauen, der Hydratationsdruck. Die Freie Reaktionsenthalpie ist durch die van't Hoffsche Reaktionsisotherme [172] in der Form

$$\Delta G(p, T, p_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta G_0(p, T) - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \quad (8.103)$$

gegeben. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ist der Wasserdampfdruck, R die Gaskonstante, p_0 der Standarddruck. $\Delta G_0(p, T)$ ist die Freie Standardreaktionsenthalpie, die sich aus den (gemessenen bzw. berechneten und) tabellierten Freien Standard-Bildungsenthalpien der Reaktanten berechnet:

$$\Delta G_0 = \Delta G_0^{\text{B}}(\text{Brucit}) - \Delta G_0^{\text{B}}(\text{Periklas}) - \Delta G_0^{\text{B}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{g}}). \quad (8.104)$$

Die ΔG_0^{B} -Werte bezieht man jeweils auf den Zustand des reinen Stoffes bei einem Druck von $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, den sogenannten Standardzustand. Periklas und Brucit liegen während der Reaktion unter ambienten Bedingungen in ihren Standardzuständen vor, nicht aber der Wasserdampf. Um die Freie Bildungsenthalpie des Wasserdampfes unter den Reaktionsbedingungen bei der Temperatur $T = 298 \text{ K}$ und dem Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ zu gewinnen, muss man den Wasserdampf vom hypothetischen Standarddruck $p_0 = 1 \text{ atm}$ auf den bei der Hydratation herrschenden Druck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ reversibel und isotherm entspannen bzw. zusammendrücken. Die dafür notwendige Arbeit $+ RT \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_0)$ muss der Freien Standard-Bildungsenthalpie hinzugefügt

werden. Beim Magnesiatreiben ist der Wasserdampfdruck höchstens gleich dem Gleichgewichtsdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Gl}}$ von Wasser bei 298 K, [173]

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \leq p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Gl}} = 31,68 \text{ mbar.}$$

Die Druckabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie wird durch die Änderung ΔV des Volumens bei der Reaktion nach

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V \quad (8.105)$$

bestimmt, wobei

$$\Delta V(p) = V_{\text{Brucit}}(p) - V_{\text{Periklas}}(p) - V_{\text{H}_2\text{O}}(p) \quad (8.106)$$

ist. $V_i(p)$ ist das druckabhängige Molvolumen des Stoffes i . Aus (8.105) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta G(p) = \Delta G(1 \text{ atm}) + \int_{1 \text{ atm}}^p [V_{\text{Brucit}}(p) - V_{\text{Periklas}}(p)] dp \\ - \int_{1 \text{ atm}}^p V_{\text{H}_2\text{O}}(p) dp. \end{aligned} \quad (8.107)$$

Die topochemische Periklashydratation läuft in einer Pore des erhärteten Zementklinkers ab. Der erhärtete Zementklinker umschließt dicht den Periklaskristall (oder Brucit-Periklas-Aufwachskristall) und ist (wegen der im Klinker vorhandenen Feinporen) durchlässig für Wasserdampf (oder Wasser), z. B. die Feuchtigkeit aus der umgebenden Atmosphäre. Überdies werden starre Porenwände angenommen. Wegen des freien Zugangs des Wasserdampfs (des Wassers) zur Umgebung bleibt der Druck p_a , unter dem der Wasserdampf (bzw. das Wasser) steht, während der Hydratation konstant, so dass das Integral über dp_a verschwindet:

$$\int_{1 \text{ atm}}^p V_{\text{H}_2\text{O}}(p_a) dp_a = 0. \quad (8.108)$$

Damit gilt

$$\Delta G(p) = \Delta G(1 \text{ atm}) + \int_{1 \text{ atm}}^p [V_{\text{Brucit}}(p) - V_{\text{Periklas}}(p)] dp. \quad (8.109)$$

Der Druck p steigt mit fortschreitender Hydratation solange, bis der Gleichgewichtszustand mit dem Gleichgewichtsdruck p_E , erreicht ist, unter dem der Festkörper in der Pore steht und den dieser auf die Porenwand ausübt. Dann wird

$$(\Delta G)_{p_E, T} = 0 \quad (8.110)$$

und

$$\int_{1 \text{ atm}}^{p_E} [V_{\text{Brucit}}(p) - V_{\text{Periklas}}(p)] dp = -\Delta G(1 \text{ atm}) \\ = - \left(\Delta G_0 - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right). \quad (8.111)$$

Der Gleichgewichtsdruck p_E wird durch die Hydratation erzeugt und hängt nur von Reaktantenparametern ab. Er wird deshalb Hydratationsdruck genannt. (8.111) setzt den Hydratationsdruck p_E mit dem Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei der Temperatur $T = 298,15 \text{ K}$ in Beziehung. Der durch (8.111) definierte Hydratationsdruck p_E unterscheidet sich vom Treibdruck p_T . Dieser wird durch die Festigkeit des Betons mitbestimmt. Es gilt $p_T \leq p_E$.

Um das Integral (8.111) auszuwerten, setzen wir für die Zustandsgleichung von Brucit $V_{\text{Brucit}} = V_{\text{Brucit}}(p)$

in linearer Näherung

$$V_{\text{Brucit}}(p) = V_{\text{Brucit}}(1 \text{ atm}) \left[1 - \frac{p}{B_{\text{Brucit}}} \right]. \quad (8.112)$$

B_{Brucit} bezeichnet den (in Kapitel 8.1 berechneten) Kompressionsmodul von Brucit, $V_{\text{Brucit}}(1 \text{ atm})$ das (in Kapitel 7 berechnete) Molvolumen von Brucit (unter 1 atm). Dann folgt für das Integral

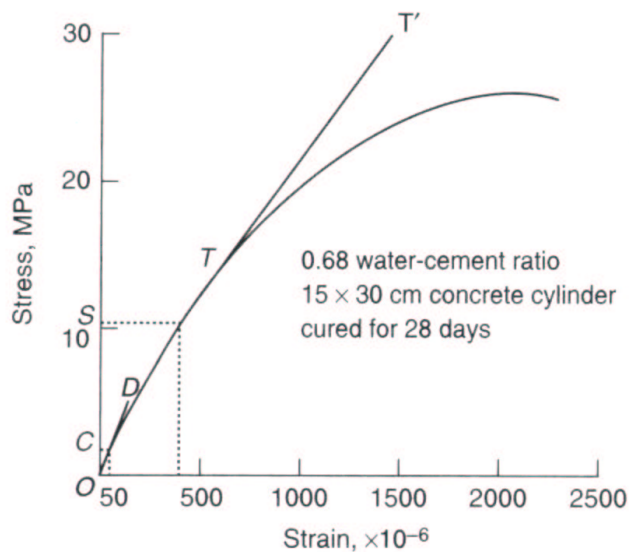
$$\int_{1 \text{ atm}}^p V_{\text{Brucit}}(p) dp = -V_{\text{Brucit}}(1 \text{ atm}) \frac{B_{\text{Brucit}}}{2} \left[\left(1 - \frac{p}{B_{\text{Brucit}}} \right)^2 - 1 \right]. \quad (8.113)$$

Ein analoger Ausdruck ergibt sich für Periklas.

Der durch die Reaktion $\text{MgO}_f + \text{H}_2\text{O}_g \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2f}$ verursachte Hydratationsdruck p_E ist nach (8.111) vom Wasserdampfdruck abhängig und erreicht beim Sättigungsdampfdruck den maximalen Wert (der sich auch bei der topochemischen räumlich eingeschränkten Brucitbildung mit in die Pore eindiffundierendem flüssigem Wasser einstellt.) Der maximale Hydratationsdruck p_E^{max} beträgt nach (8.111) und (8.113) $p_E^{\text{max}} = 2,1 \text{ GPa}$.

Trotz der extrem hohen Kompressibilität senkrecht zu den Schichtebenen im Brucit, erreicht p_E beträchtliche Werte. Da für Beton der Festigkeitsklasse B55 (DIN 1045:1988) nur eine Spaltzugfestigkeit von 4,5 MPa und eine zentrische Zugfestigkeit von 3,7 MPa angegeben wird [174], kann der durch (8.111) definierte Hydratationsdruck der Periklashydratation Rissbildung im Beton verursachen. Nach DIN EN 206-1:01 [6] kann

B55 der Klasse C45/55 zugeordnet werden. Ein numerischer Zusammenhang besteht zwischen der Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit und Spaltzugfestigkeit [175], die alle im MPa-Bereich liegen. Die charakteristische Mindestdruckfestigkeit von Würfeln beträgt $f_{ck,cube} = 55 \text{ MPa}$.



Calculating the Elastic Moduli

$$f_t = 26 \text{ MPa}$$

$$40\% f_t = 10.4 \text{ MPa} = SO$$

Secant Modulus: Slope of the line corresponding to stress SO

$$10.4 / (417 \times 10^{-6}) = 24.9 \text{ GPa}$$

Chord Modulus: Slope of the line corresponding to stress SC $(10.4 - 1.6) / (417 \times 10^{-6} - 50 \times 10^{-6}) = 24.0 \text{ GPa}$

Tangent Modulus: Slope of the line TT' drawn tangent to any point on the $\sigma - \epsilon$ $(30 - 14.6) / (1445 \times 10^{-6} - 625 \times 10^{-6}) = 18.8 \text{ GPa}$

Dynamic Modulus (Initial Tangent Modulus): Slope of the line OD from the origin $5/143 \times 10^{-6} = 34.9 \text{ GPa}$

Abbildung 8.51: Beispielhafte Spannungs-Verzerrungs-Kurve mit unterschiedlichen Typen des Elastizitätsmodulus [165]

Bei genauerer Betrachtung von Spannungs-Verzerrungskurven (*stress - strain - curve*) [165, 176], von erhärtetem Beton erkennt man einen linearen Verlauf nur bei sehr kleinen Verzerrungen bis zu etwa 10^{-4} , mit einem kompressiven Elastizitätsmodul von bis zu 34,9 GPa (Abbildung 8.51). Setzen wir als oberen Grenzwert für den Treibdruck den Hydratationsdruck, ergibt sich aus der Abbildung eine Verzerrung des Betons, die weit über der kritischen Bruchverzerrung liegt. Es gilt, das Verhältnis von Hydratationsdruck und Treibdruck aufzuklären, das durch die Strukturen des entstehenden Brucits und der Betonpore bestimmt wird.

Eine systematische Analyse der Strukturen und Treibvorgänge unter Einschluss der Porennanstrukturen dürfte bei diesem Lehrbuchbeispiel für treibende Reaktionen neue Erkenntnisse auf dem aktuellen Gebiet feinporöser Materialien liefern.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Es wird allgemein anerkannt, dass die Monate bis Jahre dauernde Hydratation von Periklas MgO in Beton die Bildung von Rissen verursacht. Dies liegt daran, dass der Periklaskristall eingeschlossen in eine Pore unter Volumenzunahme und Aufbau eines Treibdrucks zu Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hydratisiert. Genutzt wird die Reaktion zum Ausgleich der thermischen Volumenverminderung im Massenbeton nach der Temperaturerhöhung durch die exotherme Zementhydratation.

Ziel dieser Arbeit war, ein Verständnis für die Hydratation von Periklas auf atomarer Ebene zu entwickeln und die auftretenden Strukturen und Reaktionen quantenchemisch zu berechnen.

Deshalb wurde ein entsprechendes Modell für das Magnesiatreiben aufgestellt. Die Strukturen und Reaktionen sowie die Komponenten des Kompressibilitätstensors β von Brucit wurden durch Anwendung der quantenchemischen SCF-MO-Methode MSINDO einschließlich der Born-Oppenheimer Molekulardynamik mit Hilfe des zyklischen Clustermodells berechnet.

Die Methode wurde durch die Implementierung der Dispersionswechselwirkung erweitert, wodurch sich Eigenschaften des Schichtkristalls Brucit berechnen ließen. Im Rahmen der Thermodynamik wurde ein Ausdruck zur Berechnung des Maximalwertes des Hydratationsdrucks hergeleitet. Unter Berücksichtigung der quantenchemisch ermittelten Brucitkompressibilität und Volumenänderung wurde der Hydratationsdruck, der sich bei der Periklashydratation maximal aufbaut, berechnet. Dieser wird in die Spannungs-Verzerrungs-Funktion eingeführt, so dass man die in der Praxis beobachtete Bruchdehnung des Betons ablesen kann.

Folgende Festkörper- und Oberflächeneigenschaften von MgO wurden berechnet: Bindungsenergie, Gitterabstand, Oberflächenenergie, Relaxationsenergie, Oberflächenwellung. Es ergab sich, dass die weitreichenden elektrostatischen Kräfte die Eigenschaften erheblich beeinflussen, wenn tetragonale statt kubische Cluster berechnet werden. Hingegen traten Schwierigkeiten bei der Berechnung des Schichtkristalls Brucit mit extrem großen Zwischenschichtabständen auf. Während die Intraschichtgeometrie und die Bindungsenergie, die durch den kovalenten und ionischen Charakter der Intraschichtwechselwirkungen bestimmt werden, in guter Genauigkeit berechnet werden konnten,

ließen sich die gemessenen Mg-Mg-Zwischenschichtabstände von 4,8 Å nicht simulieren. Um die schwachen Zwischenschichtwechselwirkungen zu berechnen, müssen die Dispersionskräfte berücksichtigt werden. Dispersionswechselwirkungen, die durch paarweise Gaußterme mit atombasierten Parametern dargestellt werden, wurden in MSINDO im Rahmen des zyklischen Clustermodells implementiert. Durch das erweiterte Programm MSINDO-CCMM+Disp werden die Eigenschaften des Brucitkristalls befriedigend genau beschrieben. Die Zwischenschichtenergie macht weniger als 0,3 % der Bindungsenergie aus.

Den ersten Schritt in der Reaktionsfolge der Hydratation von Periklas stellt die Wasseradsorption auf der MgO(001)-Oberfläche dar. Mittels MSINDO-CCMM wurden das $c(4 \times 2)$ - und das $p(3 \times 2)$ -Adsorbat von Wasser an der MgO(001)-Oberfläche, deren Existenz und gegenseitige Umwandlung bei 185 K durch FTPIR, LEED und HAS nachgewiesen worden war, simuliert. Überdies wurde die mit Hilfe von LEED bei Raumtemperatur beobachtete hydroxylierte (1×1) -MgO(001)-Oberfläche berechnet. Ergänzend zu den Rechnungen für 0 K, wurden molekulardynamische Simulationen für alle Phasen ausgeführt und eine Aussage über die Instabilität der Oberfläche gewonnen. Während das $c(4 \times 2)$ -Adsorbat erstmals quantenchemisch untersucht wurde, war das $p(3 \times 2)$ -Adsorbat in den letzten Jahren Gegenstand mehrerer theoretischer Studien. Die Ergebnisse der MSINDO-CCMM-Berechnungen wurden mit dem Experiment und anderen theoretischen Arbeiten verglichen. Es wurde nicht nur mit den vorhandenen Literaturdaten Übereinstimmung gefunden, sondern darüber hinaus neue Erkenntnisse gewonnen.

MSINDO-CCMM zeigt, dass im $p(3 \times 2)$ -Adsorbat 1/3 der Wassermoleküle dissoziiert ist und dass die dissoziierte OH-Gruppe durch drei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Der dissoziierte Wasserstoff geht zum nächsten Oberflächensauerstoff über. Das partiell dissoziierte $p(3 \times 2)$ -Adsorbat zeichnet sich durch Stabilität gegenüber undissoziierten und vollständig dissoziierten Adsorbaten aus. Unverbrückte OH-Gruppen und ihre Orientierungen, die im Experiment die H₂O-Dissoziation anzeigen, wurden anhand der OH-Bindungsabstände erkannt. Bezüglich des $c(4 \times 2)$ -Adsorbats ergaben die Berechnungen eine Reihe molekular und partiell dissoziierter Wasser-Adsorbate mit Belegungen von $\theta = 1$ und $\theta = 3/2$. Eine Energiedifferenz von 9 kJ/mol zwischen den berechneten Adsorptionsenergien der $p(3 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Adsorbate wurde gefunden.

Es ist diese Differenz, welche die Umwandlung $c(4 \times 2) \rightarrow p(3 \times 2)$ unter Erhöhung des Dissoziationsgrades von $1/4$ nach $1/3$ treibt. Wie im Falle des $p(3 \times 2)$ -Adsorbats dürften auch für das $c(4 \times 2)$ -Adsorbat mehrere energetisch dicht beieinander liegende Strukturen, insbesondere auch weitere Zweischichten-Strukturen existieren. Für die hydroxylierte MgO(001)-Oberfläche ergab sich, ausgehend von einer antiparallelen OH-Dipol-OH-Dipol-Konfiguration mit (2×1) -Symmetrie, durch Optimierung eine neue Struktur mit (1×1) -Symmetrie, bei der die OH-Gruppen jeweils zentral zwischen zwei Magnesiumatomen eine vertikale Position einnehmen und die aus Wasserstoff und Oberflächensauerstoff gebildete OH-Gruppe ebenfalls vertikal orientiert ist.

Aus den MD-MSINDO-CCMM-Studien geht hervor, dass die MgO(001)-Oberfläche nach H_2O -Adsorption mit vollständiger Bedeckung der Oberfläche und partieller H_2O -Dissoziation bei Temperaturen bis etwa 300 K stabil bleibt, konsistent mit dem Experiment. Dagegen ist die hydroxylierte (1×1) MgO(001)-Oberfläche bei 300 K instabil. Insbesondere unter dem Einfluss zusätzlicher adsorbierter H_2O -Moleküle werden Mg-Spezies aus der Oberfläche gerissen und im Adsorbat vier- bis sechsfach koordinativ von H_2O und OH gebunden. Die Mg-O-Bindungslängen liegen nahe den Bindungslängen im Brucit.

Die brucitartige Keimbildung auf der MgO(001)-Oberfläche wurde als topotaktische Reaktion berechnet. Als Reaktionsfolge ergab sich: 1. Dissoziative H_2O -Adsorption an der MgO(001)-Oberfläche, 2. Molekulare H_2O -Adsorption auf der ersten Wasserschicht, 3. Übertritt von Mg in das Mehrschichtadsorbat, 4. Keimbildung im Mehrschichtadsorbat, 5. Aufwachsen von Brucit auf Periklas(001) nach der Epitaxiebeziehung Brucit(0001) || Periklas(111).

Die beim Magnesiatreiben beobachteten extrem langen Reaktionszeiten von Monaten und Jahren dürften eher an dem besonderen Reaktionsmechanismus liegen als in sehr hohen Aktivierungsenergien. Die Besonderheit der Reaktion besteht in der für die Keimbildung notwendigen Bildung und Erhaltung eines Mehrschichtwasser-Adsorbats durch Wasserdampf mit einem Druck nahe dem Sättigungsdampfdruck. Die Prozesse laufen jeweils unter konzertierter Beteiligung vieler Atome in der Umgebung des Reaktionsortes ab. Beispiele sind die durch koadsorbierte Wassermoleküle induzierte Wasserdissoziation an der Oberfläche und der ungehinderte Übertritt von Magnesium in Leerstellen des Adsorbats.

Anhand des berechneten Potentials E_B von Brucit wurden die Komponenten β_{a_1}, β_{a_2} und β_c des Kompressibilitätstensors β und die Elastizitätskoeffizienten s_{ij} und -module c_{ij} bestimmt. Der Elastizitätsmodul c_{33} längs der c -Achse von Brucit und die Komponente β_c ergaben sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die berechnete Volumenkompessibilität β liegt innerhalb der Schwankungsbreite der Messwerte. Die Komponenten der elastischen Konstanten und der Kompressibilität längs der a -Achsen waren außerhalb des Intervalls der Messungen, aber noch in der gleichen Größenordnung.

Das Ergebnis für den Volumenkompessibilitätsmodul wurde eingesetzt, um den maximalen Hydratationsdruck zu berechnen. Setzt man als oberen Grenzwert für den Treibdruck den Hydratationsdruck, ergibt sich unter Berücksichtigung der Spannungs-Verzerrungs-Funktion die kritische Bruchdehnung von Beton. Es gilt, das Verhältnis von Hydratationsdruck und Treibdruck aufzuklären, das durch die Strukturen des entstehenden Brucits und der Betonpore bestimmt wird. Für eine systematische Analyse der Strukturen und Treibvorgänge unter Einschluss der Porenanstrukturen kann ein Teilmodell durch quantenchemische Methoden genaue Parameter liefern, um für treibende Reaktionen neue Erkenntnisse auf dem aktuellen Gebiet feinporöser Materialien zu liefern.

Es wurde gezeigt, dass durch den Einsatz quantenchemischer Methoden zur genauen Berechnung ausgewählter Eigenschaften und Prozesse ein Beitrag zur Vorhersage vom Materialverhalten möglich ist. Effiziente semiempirischen Verfahren können die Brücke zu den empirischen Modellen der Ingenieurwissenschaften schlagen.

Literaturverzeichnis

- [1] Statistisches Bundesamt, Statistisches Jahrbuch 2005, Wiesbaden, Bonn (2005).
- [2] Hrsg. P. C. Hewlett, LEA's Chemistry of Cement and Concrete, 4. Aufl., Arnold, London (1998).
- [3] K. Jug, T. Bredow, *Bunsen-Magazin* 7, 166 (2005).
- [4] DIN EN 934-2: 02. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel-Teil 2: Betonzusatzmittel; Definitionen und Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung.
- [5] J. Wessig, G. Frerichs, K. Littmann, H. Rich, J. Wolff, Bautechnik Tabellen, Westermann, Braunschweig 2005.
- [6] DIN EN 206-1: 01. Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität.
- [7] DIN EN 450: 05. Flugasche für Beton - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien EN 450-1: 2005; Flugasche für Beton - Teil 2: Konformitätsbewertung EN 450-2: 2005.
- [8] DIN EN 196-3: 05. Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarungszeiten und der Raumbeständigkeit.
- [9] DIN EN 197-1: 04. Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement. DIN EN 197-2: 00. Zement - Teil 2: Konformitätsbewertung.
- [10] J. Stark, Zement und Kalk, Birkhäuser, Basel 2000.
- [11] P. P Budnikow, C. Worobjew, *Silikattechnik* 4, 158 (1958).
- [12] J. Stark, B. Möser, A. Eckart, *Zement, Kalk, Gips* 54, 52 (2001); J. Stark, B. Möser, A. Eckart, *Zement, Kalk, Gips* 54, 114 (2001).
- [13] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, *Zement, Kalk, Gips* 29, 435 (1976).

- [14] K. van Breugel, Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Promotion, TU Delft (1997).
- [15] Zement-Taschenbuch, Hrsg. Verein Deutscher Zementwerke, 50. Ausg., Verlag Bau und Technik, Düsseldorf 2002.
- [16] G. Kortüm, H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik, 7. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1981
- [17] Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, TU Braunschweig, Umdruck zur Vorlesung -Werkstoffverhalten-, Braunschweig 2003.
- [18] Richtlinie Alkalireaktion in Beton, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Beuth-Verlag, Berlin 2001.
- [19] F. Gille, Untersuchungen über das Magnesiatreiben von Portlandzement, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf 1952.
- [20] L. Zheng, X. H. Cui, M. S. Tang, *Cem. Concr. Res.* 21, 1049 (1991).
- [21] Y. Qing, C. Huxing, W. Yuqing, W. Shangxian, L. Zonghan, *Cem. Concr. Comp.* 26, 331 (2004).
- [22] <http://www.nist.gov>
- [23] M. Schneider, M. T. Alonso, W. Breit, GDCh Fachgruppe Bauchemie, Monographie Bd. 31, 29 (2004).
- [24] H. M. Jennings, S. K. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 790 (1986).
- [25] D. P. Bentz, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 3 (1997).
- [26] P. Navi, C. Pignat, *Cem. Concr. Res.* 29, 507 (1999).
- [27] H. M. Jennings, P. Tennis, *J. Mat. Res.* 11, 1943 (1996).
- [28] F. H. Wittmann, *Mater. Sci. Eng.* 68, 239 (1984).
- [29] D. P. Bentz, E. J. Garboczi, *Mater. Struct.* 25, 523 (1992).
- [30] A. Stahel, W. Schräml, *Zement, Kalk, Gips* 22, 407 (1969).

- [31] C. Rott, D. Knöfel, I. Dreizler, *Zement, Kalk, Gips* 37, 195 (1984).
- [32] Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Trasszement, Bestimmung der Raumbeständigkeit mit dem Kochversuch (1970). (Zurückgezogene Norm, ersetzt durch DIN EN 196-3 (1995).)
- [33] Prüfverfahren für Zement. Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit. Entwurf Juni 1978. DIN EN 112.
- [34] ASTM Designation C 151-77: Standard test method for autoclave expansion of Portland Cement.
- [35] I. Dreizler, D. Knöfel, *Zement, Kalk, Gips* 35, 537 (1982).
- [36] S. S. Rehsi, S. K. Gark, *Zement, Kalk, Gips* 2, 84 (1975).
- [37] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, 457 (1927).
- [38] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York (1996).
- [39] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [41] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [42] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [43] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 96, 2155 (1992).
- [44] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 97, 9173 (1992).
- [45] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [46] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [47] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [48] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [49] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).

- [50] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965).
- [51] J. A. Pople, G. A. Segal *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966).
- [52] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh *J. Chem. Phys.* 47, 2026 (1967).
- [53] M. C. Zerner, J. Ridley, *Theor. Chim. Acta* 32, 111 (1973).
- [54] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899, 4907 (1977).
- [55] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
- [56] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10, 221 (1989).
- [57] D. N. Nanda, K. Jug, *Theor. Chim. Acta* 57, 95 (1980).
- [58] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 20, 563 (1999).
- [59] T. Bredow, K. Jug, *Theor. Chem. Acc.* 113, 1 (2005).
- [60] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 20, 572 (1999).
- [61] K. Jug, G. Geudtner, T. Homann, *J. Comput. Chem.* 21, 974 (2000).
- [62] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 22, 861 (2001).
- [63] M. C. Zerner, *Mol. Phys.* 23, 963 (1972).
- [64] K. Jug, G. Geudtner, *J. Comput. Chem.* 14, 639 (1992).
- [65] R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* 46, 497 (1949).
- [66] P. Coffey, K. Jug, *Theor. Chim. Acta* 34, 213 (1974).
- [67] N. N. Nair, T. Bredow, K. Jug, *J. Comput. Chem.* 25, 1255 (2004).
- [68] M. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.* 97, 1990 (1992).
- [69] G. J. Martyna, M. Tuckerman, D. J. Tobias, M. L. Klein, *Mol. Phys.* 87, 1117 (1996).
- [70] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc. New York 1996.

- [71] J. Falbe, M. Regitz Hrsg., Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.
- [72] K. Jug, G. Geudtner, *J. Chem. Phys.* 105, 5285 (1996).
- [73] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* 220, 571 (2005).
- [74] A. J. Bennett, B. McCarrol, R. P. Messmer, *Surf. Sci.*, 191 (1971); *Phys. Rev. B* 3, 1397 (1971).
- [75] A. Zunger, *J. Phys. C* 7, 96 (1974).
- [76] A. Zunger, *J. Chem. Phys.* 62, 1861 (1975).
- [77] A. Zunger, *J. Chem. Phys.* 63, 1713 (1975).
- [78] P. Deák, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* 50, 247 (1981).
- [79] J. Noga, P. Banacky, S. Biskupic, R. Boca, P. Pelikan, M. Svrcek, A. Zajac, *J. Comput. Chem* 20, 253 (1999).
- [80] F. Janetzko, Dissertation, Universität Hannover 2003.
- [81] J. C. Slater, *Insulators, Semiconductors, Metals*, Vol. III, McCraw Hill, New York 1967, S. 215 ff.
- [82] P. Saalfrank, *J. Phys. Condens. Matt.* 3, 2621 (1991).
- [83] F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, *J. Chem. Phys.* 116, 8994 (2002).
- [84] R. Dovesi, in C. Pisani (Ed.), *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture Notes in Chem., Band 67, Springer, Berlin-Heidelberg-New-York 1996, S. 47.
- [85] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press Boca Raton 1998/1999.
- [86] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1994.

- [87] M. D. Towler, N. M. Harrison, M. I. McCarthy, *Phys. Rev. B.* 52, 5375 (1995).
- [88] O. Robach, G. Renaud, A. Barbier, *Surf. Sci.* 227, 401 (1998).
- [89] A. R. Gerson, T. Bredow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 4889 (1999).
- [90] I. D. Gay, N. M. Harrison, *Surf. Sci.* 591, 13 (2005).
- [91] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1995, S. 1120.
- [92] JANAF Thermodynamical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 1, 14 (1985).
- [93] B. C. Chakoumakos, C.-K. Loong, A. J. Schultz, *J. Phys. Chem. B* 101, 9458 (1997).
- [94] F. Zigan, R. Rothbauer, *N. Jb. Miner., Mh.* 137 (1967).
- [95] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese, *Phys. Chem. Minerals* 22, 200 (1995).
- [96] P. Baranek, A. Lichanot, R. Orlando, R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.* 340, 362 (2001).
- [97] P. D'Arco, M. Causà, C. Roetti, B. Silvi, *Phys. Rev. B* 47, 3522 (1993).
- [98] M. A. Spackman, *J. Chem. Phys.* 85, 6579 (1986).
- [99] I. A. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th. Ed., Prentice Hall 2000, S. 315.
- [100] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* 54, 347 (1929).
- [101] I. A. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th. Ed., Prentice Hall 2000, S. 258.
- [102] P. Hobza, R. Zahradnik, *Intermolecular Complexes*, Elsevier 1988, S. 29.
- [103] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 123, 024101 (2005).
- [104] S. Grimme, *J. Comput. Chem* 25, 1463 (2004).
- [105] U. Zimmerli, M. Parrinello, P. Koumoutsakos, *J. Chem. Phys.* 120, 2693 (2004).
- [106] X. Wu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 116, 515 (2002).

- [107] R. Ahlrichs, R. Penco, G. Scoles, *Chem. Phys.* 19, 119 (1977).
- [108] W. T. M. Mooij, F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, B. P. van Eijck, *J. Phys. Chem. A* 103, 9872 (1999).
- [109] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [110] J. O. Hirschfelder, M. A. Eliason, *J. Chem. Phys.* 47, 1164 (1967).
- [111] K. L. C. Hunt, *J. Chem. Phys.* 92, 1180 (1990).
- [112] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* 60, 491 (1930).
- [113] L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York 1935, S. 384.
- [114] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 2nd Ed. Oxford Univ. Press 1984, S. 751.
- [115] M. P. Repasky, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Comput. Chem.* 23, 1601 (2002).
- [116] R. Casadesús, M. Moreno, À. González-Lafont, J. M. Lluch, M. P. Repasky, *J. Comput. Chem.* 25, 99 (2004).
- [117] W. Feitknecht, H. Braun *Helvetica Chimica Acta* 3, 2040 (1967).
- [118] R. A. Wogelius, K. Refson, F. G. Donald, G. W. Grimme, J. P. Goff, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59 (9), 1875 (1995).
- [119] R. Giovanoli, W. Feitknecht, W. Fahrner, *J. Microscopie* 7, 177 (1968).
- [120] G. Jordan, S. R. Higgins, C. M. Eggleston, *Amer. Mineral.* 84, 144 (1999).
- [121] K. Hirata, K. Moriya, Y. Waseda, *J. Mat. Sci.* 12, 838 (1977).
- [122] G. A. Somorjai, *Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1994, S. 46.
- [123] K. Jug, G. Geudtner, *J. Comput. Chem.* 14, 639 (1993).
- [124] J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99, 1333 (1995).

- [125] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss, *J. Chem. Phys.* 105, 1697 (1996).
- [126] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss, *Surf. Sci.* 377, 634 (1997).
- [127] D. Ferry, S. Picaud, P. N. M. Hoang, C. Girardet, L. Giordano, B. Demirdjian, J. Suzanne, *Surf. Sci.* 409, 101 (1998).
- [128] P. Liu, T. Kendelwicz, G. E. Brown Jr., G. A. Parks, *Surf. Sci.* 412/413, 287 (1998).
- [129] Y. Yu, Q. Guo, S. Liu, E. Wang, P. J. Møller, *Phys. Rev. B* 68, 115414 (2003).
- [130] M. J. Stirniman, C. Huang, R. Scott Smith, S. A. Joyce, B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* 105, 1295 (1996).
- [131] P. Liu, T. Kendelwicz, E. A. Nelson, G. E. Brown Jr., *Surf. Sci.* 415, 156 (1998).
- [132] B. Demirdjian, J. Suzanne, D. Ferry, J. P. Coulomb, L. Giordano, *Surf. Sci.* 462, L581 (2000).
- [133] B. G. Daniels, R. Lindsay, G. Thornton, *Surf. Rev. Lett.* 8, 95 (2001).
- [134] C. Xu, D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* 265, 341 (1997).
- [135] Y. D. Kim, R. M. Lynden-Bell, A. Alavi, J. Stulz, D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* 352, 318 (2002).
- [136] C. A. Scamehorn, N. M. Harrison, M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.* 101, 1547 (1994).
- [137] C. Girardet, P. N. M. Hoang, A. Marmier, S. Picaud, *Phys. Rev. B* 57, 11931 (1998).
- [138] L. Giordano, J. Goniakowski, J. Suzanne, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1271 (1998).
- [139] M. Odelius, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3919 (1999).
- [140] L. Giordano, J. Goniakowski, J. Suzanne, *Phys. Rev. B* 62, 15406 (2000).

- [141] L. Delle Site, A. Alavi, R. M. Lynden-Bell *J. Chem. Phys.* 113, 3344 (2000).
- [142] R.M. Lynden-Bell, L. Delle Site, A. Alavi, *Surf. Sci.* 496, L1 (2002).
- [143] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [144] W. Langel, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 103, 3240 (1995).
- [145] B. Ahlswede, T. Homann, K. Jug, *Surf. Sci.* 445, 49 (2000).
- [146] V. A. Tikhomirov, K. Jug, *J. Mol. Struct.-Theochem* 458, 161 (1999).
- [147] M. Odelius, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3919 (1998).
- [148] V. A. Tikhomirov, K. Jug, *Phys. Rev. B* 104, 7619 (2000).
- [149] J. Goniakowski, C. Noguera, *Surf. Sci.* 330, 337 (1995).
- [150] B. Redlich, Dissertation, Universität Hannover 1998.
- [151] V. M. Rozenbaum, S. H. Lin, Spectroscopy and Dynamics of Orientationally Structured Adsorbates, World Scientific, 2002, 15.
- [152] S. Wiesner, Dissertation, Universität Hannover, 1999, S. 66; S. 161.
- [153] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, John Wiley, New York 1980, S. 268.
- [154] RÖMPP Chemielexikon Bd. 6, 9.Aufl., Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995, S. 4655.
- [155] H. R. Oswald *Angew. Chem.* 81, 470 (1969).
- [156] P. A. van Aken, F. Langenhorst, *Eur. J. Mineral.* 13, 329 (2001).
- [157] D. J. Simpson, T. Bredow, R. St. C. Smart, A. R. Gerson, *Surf. Sci.* 516, 134 (2002).
- [158] I. A. Mejas, A. J. Berry, K. Refson, D. G. Frase, *Chem. Phys. Lett.* 314, 558 (1999).
- [159] P. W. Atkins, Physical Chemistry, 2nd. Ed. Oxford 1984, S. 117.

- [160] X. Xia, D. J. Weidner, H. Zhao, *Am. Mineralogist* 83, 68 (1998).
- [161] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, *Concrete. Microstructure, Properties and Materials*, 3rd. Ed., Mc. Graw Hill, New York 2006, S. 93.
- [162] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Aufl., Verl. Technik, Berlin 1990, S. 319.
- [163] P. Paufler, *Physikalische Kristallographie*, VCH, Weinheim 1986, S. 246.
- [164] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 1, Walter de Gruyter, Berlin 1998, S. 385.
- [165] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, *Concrete. Microstructure, Properties and Materials*, 3rd. Ed., Mc. Graw Hill, New York 2006, S. 90.
- [166] Y. Noel, R. Dovesi, The evaluation of the elastic and piezoelectric tensors with CRYSTAL, (2003) www.crystal.unito.it/tutojan2004/tutorials
- [167] T. I. Zohdi, P. Wriggers, *Introduction to Computational Micromechanics*, Springer, Berlin 2005, S. 27.
- [168] W. Schnell, D. Gross, W. Hauger, *Technische Mechanik Bd. 2, Elastostatik*, 6. Aufl., Springer, Berlin 1998, S. 41, 48.
- [169] M. Catti, *Physical Properties of Crystals*. In: C. Giacovazzo (Ed.) *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Univ. Press, Oxford 1992, S. 615.
- [170] T. S. Duffy, J. Shu, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *J. Phys. Chem. Minerals* 22, 277 (1995).
- [171] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 340.
- [172] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 345.
- [173] G. Kortüm, H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, 7. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 339.

- [174] P. Wurm, F. Daschner, *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, 286 (1977).
- [175] L. Lohaus, Baustoffkunde 1, Beton, Vorlesungsskript WS 2004/05, Universität Hannover, S. 84.
- [176] L. Lohaus, Baustoffkunde 1, Beton, Vorlesungsskript WS 2004/05, Universität Hannover, S. 69.

Lebenslauf

Bettina Lynn Heidberg

Persönliche Daten

Geburtsdatum 27. Juni 1968
Geburtsort Frankfurt am Main
Familienstand Lebenspartner, 3 Kinder

Ausbildung

1974 - 1979 Grundschule, Uttenreuth
1979 - 1982 Emil-von-Behring-Gymnasium, Spardorf
1982 - 1988 Georg-Büchner-Gymnasium, Seelze
Juni 1988 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
1988 - 1989 Studium der Mathematik und Physik, Universität Hannover
1989 - 1997 Studium der Architektur, Universität Hannover
Diplom bei Prof. Peter P. Schweger
Auszeichnung der Diplomarbeit mit dem Lavespreis
des Landes Niedersachsen

Berufliche Tätigkeit

1998 -2000 Mitarbeit im Architekturbüro Dietz Joppien Architekten,
Frankfurt am Main
Wettbewerbe:
Neue Retourenabwicklung der Neckermann Versand AG
(90.000qm BGF) – 1. Preis, realisiert
Neues Verwaltungsgebäude für die Deutsche Lufthansa am
Flughafen Frankfurt am Main (180.000qm BGF) – 2. Preis
2000 Mitarbeit bei der Herausgabe des Buches
'Entwerfen für Venedig', Hrsg. Peter P. Schweger
2001 - 2003 Stipendiatin im Rahmen der Graduiertenförderung
des Landes Niedersachsen
Juli 2001 Beginn der Promotion in der Fakultät für Architektur und
Landschaft und der Naturwissenschaftlichen Fakultät,
Universität Hannover
2003 Freie Mitarbeit im Büro GHP-Architekten, Hannover
Projekt: Bewerbung der Stadt Braunschweig zur
Kulturhauptstadt 2010, Werla Pfalz
seit 2003 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Theoretische
Chemie, Universität Hannover

Publikationen

Schriften

1. B. Heidberg, T. Bredow, K. Littmann, K. Jug, Zum Magnesiatreiben in Beton. Struktur und Reaktion von Wasserfilmen an Periklas. Quantenchemische Untersuchungen mit dem zyklischen Cluster-Verfahren. *Monographie GDCH Tagung Bau-chemie* 31, 213 (2004).
2. B. Heidberg, T. Bredow, K. Littmann, K. Jug, Ceramic hydration with expansion. The structure and reaction of water layers on magnesium oxide. A cyclic cluster study, *Materials Science-Poland*, 23, 502 (2005).
3. K. Jug, I. P. Gloriosov, B. Heidberg, Miscibility of Zinc Sulfide and Zinc Phosphide, *J. Phys. Chem. B* 109, 21922 (2005).

Poster

1. B. Heidberg, T. Bredow, K. Littmann, K. Jug, Ceramic hydration with expansion: The structure and reaction of water layers on magnesium oxide. A cyclic cluster study. *European Materials Research Society, Fall Meeting 2004, 6.-10.09.2004, Warschau, Polen.*
2. B. Heidberg, T. Bredow, K. Jug, Periclase Hydration Studied by Cyclic Cluster MSINDO Calculations. *40th Symposium for Theoretical Chemistry, Computational Chemistry, 19.-23.09.2004, Suhl.*
3. B. Heidberg, T. Bredow, K. Littmann, K. Jug, Zum Magnesiatreiben im Beton. Struktur und Reaktion von Wasserfilmen an Periklas. Quantenchemische Untersuchungen nach dem zyklischen Cluster-Verfahren. *GDCh Tagung Bauchemie, 07.-08.10.2004, Erlangen.*
4. B. Heidberg, T. Bredow, K. Jug, Hydration of the magnesium oxide(001) surface. A quantum chemical molecular dynamics study. *GDCh Jahrestagung 2005, 11.-14.09.2005, Düsseldorf.*
5. K. Jug, I. P. Gloriosov, B. Heidberg, Mischbarkeit von Zinksulfid und Zinkphosphid. *DFG-SPP 1136 'Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern' III. Berichtskolloquium, 05.-07.10.2005, Bonn.*
6. K. Jug, B. Heidberg, I. P. Gloriosov, V. A. Tikhomirov, Substitution in Zinkchalkogeniden und Titandioxid. *DFG-SPP 1136 'Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern' III. Antragskolloquium, 26.-28.03.2006, Bad-Honnef.*