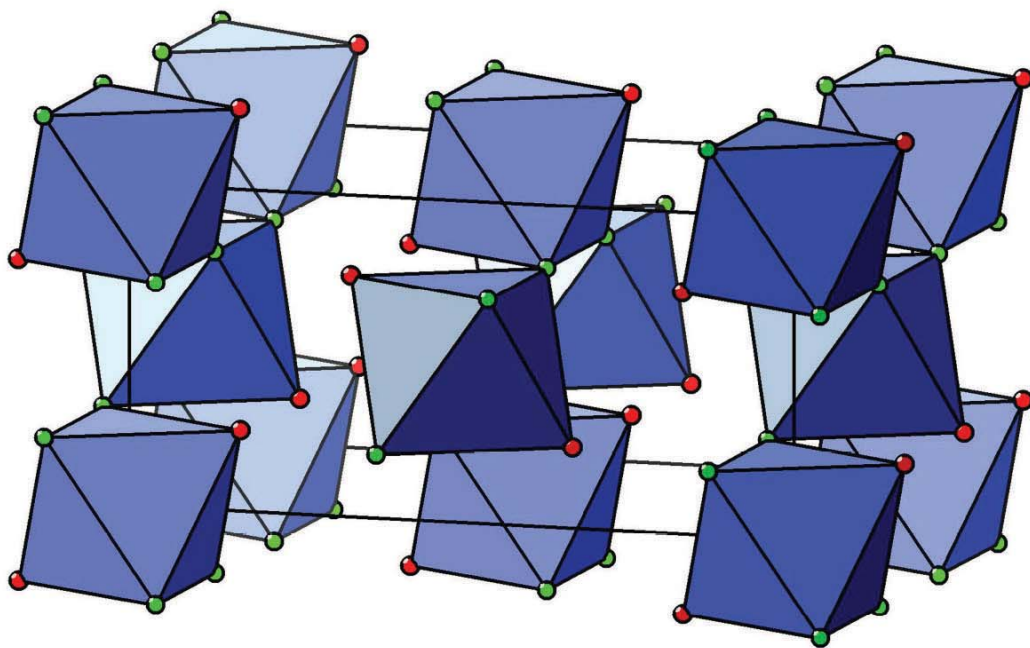




Oliver Bock

Vorhersage von Kristallstrukturtypen mit Hilfe der Gruppentheorie



Cuvillier Verlag Göttingen







Vorhersage von Kristallstrukturtypen mit Hilfe der Gruppentheorie

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Oliver Bock
aus Hildesheim

Marburg/Lahn 2002



Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Marburg, Univ., Diss., 2002
ISBN 3-89873-613-X

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
am 08.10.2002 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. U. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Massa

Tag der mündlichen Prüfung am 30.10.2002

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2003

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-613-X



Folgender Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

O. Bock, U. Müller, Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs,
Acta Cryst. **2002**, *B* 58, 594.





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Strukturverwandtschaften bei Elpasolithen	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Erläuterungen zu Stammbaum 1	16
2.3	Beschreibung der Glazer-Symbole	20
2.4	Erläuterungen zu im Stammbaum aufgeführten Verbindungen	21
2.5	Verdrehung und Verzerrung der MX_6 -Oktaeder beim Symmetrieabbau am Beispiel von Gold(I)-Gold(III)-Elpasolithen	23
3	Hettotypen der hexagonal-dichtesten Kugelpackung mit der Zellvergrößerung $2\mathbf{a}+\mathbf{b}$, \mathbf{b} , $2\mathbf{c}$	27
3.1	Randbedingungen für Stammbaum 2	27
3.2	Berechnung der Anzahl möglicher Strukturtypen für Stammbaum 2 ...	37
3.3	Bekannte Vertreter und Ableitung möglicher Strukturtypen in Stammbaum 2	42
3.3.1	Bekannte Vertreter in Stammbaum 2	42
3.3.2	Der TiNiSi-Strukturtyp.....	45
3.3.3	Vorhersage möglicher Strukturtypen in der Raumgruppe $G_{16}: I 2 m m (44)$...	49
3.3.4	Vorhersage eines möglichen Strukturtyps in der Raumgruppe $G_{17}: I 1 2/m 1 (12)$	53



4	Hettotypen der hexagonal-dichtesten Kugelpackung mit der Zellvergrößerung 4a+2b, 2b, c	56
4.1	Randbedingungen für Stammbaum 3.....	56
4.2	Berechnung der Anzahl möglicher Kristallstrukturtypen für Stammbaum 3.....	71
4.3	Diskussion bekannter Verbindungen und Vorhersage möglicher Strukturtypen in Stammbaum 3	83
4.3.1	Die Kristallstruktur des Chrysoberyll	83
4.3.2	Strukturtypen, in denen die Hälfte der Oktaederlücken besetzt ist.....	89
4.3.3	Strukturtypen mit der Zusammensetzung AX_4	91
5	Hettotypen der doppelt-hexagonal-dichtesten Kugelpackung mit der Zellvergrößerung 2a, 2b, c	100
5.1	Randbedingungen zu Stammbaum 4	100
5.2	Berechnung der Anzahl möglicher Strukturtypen für Stammbaum 4	106
5.3	Bekannte Vertreter in Stammbaum 4.....	110
5.4	Diskussion bekannter und Vorhersage möglicher Strukturtypen in Stammbaum 4.....	114
5.4.1	Strukturvergleich der Verbindungen $CuYO_2$ und $SnTaS_2$	114
5.4.2	Möglicher Strukturtyp für die hypothetische Verbindung Zr_3Cl	116
5.4.3	Vorhersage möglicher Kristallstrukturtypen auf der Basis von K_2MnF_6 und K_2ReF_6	117
5.4.4	Möglicher Strukturtyp mit der Zusammensetzung $A□_7Q_3□_{13}XY_3Z_4$ in der Raumgruppe $G_8: P 6_3 m c$ (186).....	121
5.4.5	Vorhersage von Strukturtypen mit M_3X_8 -Baueinheiten	123
6	Zusammenfassung und Ausblick	131
7	Literaturverzeichnis	133



1 Einleitung

Um die Vielzahl von Kristallstrukturen in der anorganischen Chemie zu ordnen, sind in der Vergangenheit verschiedene Konzepte entwickelt worden. Ein wichtiges Konzept basiert auf der Beschreibung von Koordinationspolyedern und deren Verknüpfung, ein weiteres betrachtet Kugelpackungen und die partielle Besetzung ihrer Lücken. Ein mathematisch klar fundiertes Konzept wurde von Bärnighausen [1] entwickelt. Dabei werden Kristallstrukturen nach Symmetrieaspekten klassifiziert. Ausgehend von einem hochsymmetrischen Strukturtyp, dem Aristotyp, lassen sich durch Verringerung der Symmetrie verschiedene Kristallstrukturen einer Strukturfamilie ableiten. Wesentlich ist dabei die Betrachtung der zugehörigen Raumgruppen, denn jede Verringerung der Symmetrie bedeutet Übergang in eine Untergruppe, wodurch Verzerrungen und/oder Atomsstitutionen des betrachteten Strukturtyps ermöglicht werden. Die Symmetriebeziehungen werden mit Hilfe eines sogenannten Bärnighausen-Stammbaums dargestellt, an dessen Spitze die Raumgruppe des Aristotyps steht, von der sich alle weiteren Raumgruppen ableiten. Mit diesem Konzept lassen sich nicht nur die Kristallstrukturen ordnen und Verwandtschaften zwischen Ihnen aufzeigen, sondern es kann auch dazu dienen, hypothetische Strukturtypen herzuleiten, für die noch keine Vertreter bekannt sind.

In dieser Arbeit werden mit dem Konzept von Bärnighausen einerseits die Symmetrieverwandtschaften der Strukturfamilie der Elpasolithe untersucht, andererseits wird versucht, mögliche Kristallstrukturtypen vorherzusagen.

Die Kristallstruktur einer Verbindung vorherzusagen, stellt ein ungelöstes Problem der Chemie dar. Im Prinzip müsste die Schrödinger-Gleichung für einen hypothetischen Kristall gelöst werden, was aufgrund der Vielzahl der beteiligten Ionen und Elektronen sicherlich in absehbarer Zeit nicht durchführbar sein wird. Vor diesem Hintergrund existieren unterschiedliche Ansätze, um der Vorhersage von Kristallstrukturen näher zu kommen. Eine Übersicht über die verschiedenen Ansätze liefern u. a. [2] und [3].

Kleinere Moleküle lassen sich mit Hilfe der Theoretischen Chemie berechnen und vorhersagen. Ein populäres Beispiel ist z. Zt. das $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$, das von Frenking [4] berechnet wurde und an dessen Synthese derzeit gearbeitet wird.

Die Grundlage für die Vorhersage von Kristallstrukturtypen bildet das Symmetrieprinzip, welches besagt, dass gleiche Atome dazu tendieren, äquivalente Positionen im Kristall einzunehmen [5]. Daraus lässt sich folgern, dass hochsymmetrische Strukturtypen für eine



Verbindung bevorzugt sein sollten. Es ist daher sinnvoll zu ermitteln, wieviele mögliche Strukturtypen es für eine vorgegebene Zusammensetzung gibt. Zu diesem Zweck werden mit Hilfe des Tabellenwerk von Müller [6] oder dem Programm WYCKSPLIT [7] Bärnighausen-Stammbäume erstellt, die folgenden Randbedingungen gehorchen:

1. Ein Teil der Atome soll eine dichteste Kugelpackung bilden.
2. Die übrigen Atome sollen Tetraeder- und/oder Oktaederlücken dieser Kugelpackung besetzen.
3. Es werden nur bestimmte Zellvergrößerungen betrachtet.

An der Spitze eines Stammbaums steht als Aristotyp die Raumgruppe der betrachteten Kugelpackung. Beim Symmetrieabbau in die Untergruppe, den sogenannten Hettotypen, wird verfolgt, wie sich die Punktlagen der Oktaeder- und Tetraederlücken sowie der Kugelpackungspositionen verhalten. Spalten Punktlagen auf, so entstehen neue Strukturtypen. Spaltet keine der betrachteten Punktlagen auf, wird die Raumgruppe nicht in den Stammbaum aufgenommen, es sei denn, sie ist zur Ermittlung einer weiteren Untergruppe zwingend erforderlich. Die Symmetrie des Stammbaums wird so weit erniedrigt, bis alle Punktlagen unabhängig voneinander sind oder die gewählten Randbedingungen nicht mehr erfüllt sind.

In einem Bärnighausen-Stammbaum werden Symmetriebeziehungen durch abwärts weisende Pfeile dargestellt. Die Pfeile sind mit t, k oder i und einer Ziffer versehen. Die Buchstaben bezeichnen die Art des Symmetrieabbaus, t steht für translationengleich, k für klassengleich und i für isomorph. Die nachfolgende Ziffer gibt den Index der Symmetriereduktion an, auf dessen Kehrwert sich die Anzahl der Symmetrieelemente verringert. Falls erforderlich sind Zelltransformationen als Vektorsumme der Basisvektoren der Obergruppe angegeben, Ursprungsverschiebungen sind ebenfalls bzgl. des Koordinatensystem der Obergruppe angegeben.

Mit solchen Symmetrie-Stammbäumen kann z.B. die bei intermetallischen Phasen auftretende Strukturvielfalt kompakt beschrieben werden [8]. Auch bestimmte Aspekte bei Phasenumwandlungen lassen sich so beschreiben [9].

Mit Hilfe der kristallographischen Gruppentheorie kann nun berechnet werden, wieviele unabhängige Strukturtypen für eine vorgegebene Zusammensetzung im Stammbaum existieren. Das Verfahren ist in [10] ausführlich beschrieben. Dazu wird mit dem Programmsystem POLY [11], bestehend aus den Unterprogrammen SYMPOLY, TRANSPOL und MATPOLY eine Dreiecksmatrix \mathbf{M} erstellt, die im Prinzip eine mathematische Formulierung des Bärnighausen-Stammbaums ist. Grundlage des Rechenverfahrens ist das



Theorem vom White [12, 13], das eine Erweiterung des Satzes von Pólya [14] ist. McLarnan [15] hat die Anwendung dieser Theoreme auf kristallographische Probleme dargelegt.

Die Elemente m_{ij} der Matrix \mathbf{M} berechnen sich nach der Formel:

$$m_{ij} = \frac{|G_i| [G_i \subseteq G_j]}{|G_j| [G_i]} = \frac{1}{|G_j|} \sum_{g \in G_i} \chi(gG_i g^{-1} \subseteq G_j)$$

G_1 : Aristotyp des Stammbaums

G_i, G_j : Untergruppen von G_1 ($|G_1| \geq |G_j| \geq |G_i|$)

$|G_1|$: Ordnung der Gruppe G_1

$|G_j|$: Ordnung der Gruppe G_j

$[G_i]$: Anzahl der konjugierten von G_i in G_1

$[G_i \subseteq G_j]$: Anzahl der konjugierten von G_i in G_1 die auch Untergruppen von G_j sind

g : Symmetrieoperationen von G_1

χ : charakteristische Funktion; $\chi = 1$, wenn $gG_i g^{-1} \subseteq G_j$; $\chi = 0$, wenn $gG_i g^{-1} \not\subseteq G_j$

Der mathematische Hintergrund der Formel soll hier nicht weiter erläutert werden. Entscheidend für das Verständnis ist, dass mit der Formel nicht nur ermittelt wird, ob eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung besteht, sondern auch wieviele Konjugierte von G_i Untergruppen von G_j sind. Die Ermittlung der Konjugierten ist notwendig, damit entschieden werden kann, ob ein Strukturtyp in einer Untergruppe schon in einer Obergruppe realisierbar ist, oder ob zwei Strukturtypen in einer Untergruppe bzgl. G_1 äquivalent sind. Die Anzahl der unabhängigen Strukturtypen wird mit dem Programm POLYTYP [16] berechnet und ergibt sich nach:

$$\mathbf{z} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{v} \text{ mit } \mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n) \text{ und } \mathbf{v} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$$

Die Zahlen v_1 - v_n beinhalten dabei die kombinatorischen Verteilungsmöglichkeiten für jede Raumgruppe bei einer vorgegebenen Zusammensetzung. Zur Ermittlung von \mathbf{v} muss für jede Raumgruppe Anzahl und Zähligkeit der betrachteten Atompositionen bekannt sein.

Das Programm berechnet so für eine gegebene Zusammensetzung $A_a B_b C_c Q_q R_r S_s X_x Y_y Z_z$ die Anzahl möglicher Strukturtypen für jede Raumgruppe des Stammbaums. A, B und C bezeichnen Oktaederlücken, Q, R und S Tetraederlücken, X, Y und Z Kugelpackungslagen. Dabei ist es unerheblich, ob die Positionen besetzt sind oder nicht. Häufig ist die Anzahl der Strukturtypen Null, weil Anzahl und Zähligkeit der Wyckoff-Lagen nicht mit der vorgegebenen Zusammensetzung vereinbar sind oder der Strukturtyp schon in einer Obergruppe realisierbar ist. Hat das Programm Strukturtypen in einer Raumgruppe ermittelt,



so ist der Frage nachzugehen, ob Verbindungen existieren, die diese Strukturtypen einnehmen oder ob es sich um neue hypothetische Strukturtypen handelt.

Ziel der Arbeit ist, auf diese Art Verwandtschaften zwischen existierenden Verbindungen aufzuzeigen und neue, bisher noch nicht realisierte Strukturtypen zu finden und mögliche Modellverbindung für diese anzugeben. Dabei werden zunächst bekannte Verbindungen in den Stammbaum eingeordnet. Für die berechneten hypothetischen Strukturtypen wird auf der Basis von Vergleichsverbindungen und den Regeln von Pauling [17] entschieden, ob ein Strukturtyp plausibel erscheint oder nicht.

Dabei lassen sich immer noch relativ einfache Strukturtypen finden, die von keiner bekannten Verbindung realisiert werden. Interessant wäre es, gezielt nach Vertretern zu suchen oder zu ermitteln, warum sie nicht existieren.

Derartige Untersuchungen wurden schon von Strenger [18], Sens [11], El-Kohli [19] und Conradi [20] durchgeführt. Zudem existieren Arbeiten, die sich mit den Symmetriebeziehungen einer Strukturfamilie oder eines Formeltyps beschäftigen [21].

Zum ersten mal werden in dieser Arbeit orthorhombische und monokline Untergruppen der hexagonal-dichtesten Kugelpackung betrachtet. Auch die doppelt-hexagonal-dichteste Kugelpackung wurde in dieser Arbeit untersucht.

Jedem Stammbaum ist eine Tabelle mit den Koordinaten für die entsprechenden Raumgruppen angeschlossen. Raumgruppen werden dabei mit dem vollständigen Hermann-Maugin-Symbol und der Raumgruppennummer gemäss den International Tables of Crystallographie [22] angegeben. Für die Berechnungen werden die Raumgruppen von G_1 (Aristotyp) bis G_n (Hettotypen) durchnummeriert. Hochgestellte Ziffern 1 oder 2 bezeichnen die Ursprungswahl nach den International Tables. Zusätzlich ist in den Tabellen angegeben, wie sich die Basisvektoren der Hettotypen aus den Basisvektoren des Aristotyps errechnen. Ursprungsverschiebungen sind immer bezogen auf die Elementarzelle des Aristotyps angegeben. Die Koordinaten werden mit Null oder mit Bruchzahlen angegeben, wenn sie durch die Symmetrie fixiert sind, ansonsten werden auf drei Stellen gerundete Dezimalzahlen verwendet. Verschiedene Orbits mit derselben Wyckoff-Lage werden mit tiefgestellten Ziffern indiziert.

In den Abbildungen sind die Polyeder in der gleichen Farbe wie das Zentralatom dargestellt.



2 Strukturverwandtschaften bei Elpasolithen

2.1 Einleitung

Elpasolithe haben die allgemeine Formel $A_2BB'X_6$ und lassen sich als Überstruktur des Perowskit-Typs beschreiben. Die Formel des Perowskit ABX_3 ist dabei verdoppelt, weshalb in der englischsprachigen Literatur auch der Begriff „double perovskite“ [23] verwendet wird. Ein Großteil der Verbindungen im Elpasolith-Typ sind Oxide und Halogenide, es sind aber auch Hydride, Cyanide und Nitrite bekannt. Während die A-Positionen im Kristall in den meisten Fällen von Alkali- und Erdalkalimetallionen eingenommen werden, können je nach Kombination nahezu alle Metalle des Periodensystems die B- und B'-Positionen okkupieren. Vom Elpasolith-Typ, dessen Namensgeber K_2NaAlF_6 ist, sind zahlreiche Deformationsvarianten bekannt, wie z.B. Jahn-Teller Verzerrungen oder Verdrehungen der Koordinationsoktaeder.

Um Strukturverwandtschaften zu verdeutlichen, wird hier das von Bärnighausen [1] entwickelte Konzept von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen verwendet. Dabei wird von einer hochsymmetrischen Raumgruppe, dem Aristotyp, ausgegangen und der Symmetrieabbau in die Untergruppen, den Hettotypen, durch einen Stammbaum dargestellt. Mit diesem Konzept lassen sich alle Verdrehungs-, Verzerrungs- und Substitutionsvarianten des hier behandelten Elpasolith-Typs erfassen.

Zur Beschreibung der Verdrehungsmöglichkeiten der Oktaeder wird die von Glazer [24] entwickelte Symbolik verwendet, die mit kleineren Korrekturen auch bei Burns und Glazer [25] erläutert wird. Eine ähnliche, jedoch weniger bekannte, Symbolik wurde von Aleksandrov [26] entwickelt. Woodward [27] hat die Raumgruppen bestimmt, die sich bei Verdrehung der Oktaeder des Elpasolith-Typs ergeben. Lufaso und Woodward [28] haben ein Programm entwickelt, um Kristallstrukturen von Perowskiten unter Berücksichtigung der Glazer-Verdrehungen vorherzusagen.

Andere Verzerrungsarten können mit Glazer-Symbolen nicht erfasst werden. Ausserdem sind sie bei niedrigsymmetrischen Raumgruppen überfordert und nur dann qualitativ verwendbar, wenn die Abweichungen von der kubischen oder tetragonalen Symmetrie gering sind.



Der Strukturtyp des Elpasoliths K_2NaAlF_6 leitet sich aus dem kubischen Perowskit unter Vergrößerung der Gittervektoren um $2a$, $2b$, $2c$ ab, wodurch sich die Elementarzelle verachtfacht (Abbildung 2.1). Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von Perowskiten sind u.a. bei Bock und Müller [29] dargelegt.

Abbildung 2.1: Symmetrieabbau vom Perowskit zum Elpasolith

$P 4/m \bar{3} 2/m$ Nr. 221 $a \approx 400 \text{ pm}$	1b	1a	3d
	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
	$\frac{1}{2}$	0	0
	$\frac{1}{2}$	0	0
$SrTiO_3$	Sr	Ti	O
ReO_3	□	Re	O

$k2$
 $2a, 2b, 2c$

$F 4/m \bar{3} 2/m$ Nr. 225 $a \approx 800 \text{ pm}$	8c	4a	4b	24e
	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$	≈ 0.25
	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$	0
	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$	0
K_2NaAlF_6	K	Na	Al	F
K_2PtCl_6	K	Pt	□	Cl
$NaSbF_6$	□	Na	Sb	F

Im Perowskit, realisiert im $SrTiO_3$ in der Raumgruppe $P 4/m \bar{3} 2/m$ (221), befinden sich die Titanatome im Ursprung der Elementarzelle auf der Punktlage 1a mit den Koordinaten 0, 0, 0. Sie sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Punktlage 3d: $\frac{1}{2} 0 0$), es ergibt sich eine dreidimensionale Eckenverknüpfung der Oktaeder zu einem Netzwerk.

Die Strontiumatome befinden sich in kubooktaedrischer Koordination im Zentrum der Elementarzelle (Punktlage 1b: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) und bilden zusammen mit den Sauerstoffatomen eine



kubisch-dichteste Kugelpackung. Für alle drei Elemente sind die Atomkoordinaten durch die Symmetrie fixiert, d.h. in dieser Raumgruppe sind keine Verzerrungen möglich.

Durch Verdoppelung der Basisvektoren kann die Symmetrie in die Raumgruppe $F 4/m \bar{3} 2/m$ (225) abgebaut werden. Dabei spaltet die Titan-Lage 1a in die zwei symmetrieunabhängigen Lagen 4a und 4b auf. Diese beiden Lagen lassen sich nun mit zwei unterschiedlichen Elementen besetzen, wie Natrium und Aluminium und es resultiert der Strukturtyp des Elpasoliths K_2NaAlF_6 . Sowohl die Strontium- als auch die Sauerstofflage spalten bei diesem Symmetrieabbau nicht auf, jedoch ist die Sauerstofflage in der x-Koordinate nicht mehr durch die Symmetrie fixiert. Im Mineral Elpasolith ist die x-Koordinate des Fluors 0.219, woraus abwechselnd kleinere und größere Oktaeder resultieren. In den kleineren Oktaeder befinden sich die Aluminiumatome, in den größeren die Natriumatome.

Es ist auch möglich, Teile der Struktur unbesetzt zu lassen. Der ReO_3 -Typ kann als Leerstellenvariante des Perowskit-Typs aufgefasst werden, ebenso der K_2PtCl_6 -Typ als Leerstellenvariante des Elpasolith-Typs. Symmetrieverwandtschaften des ReO_3 -Typs sind in [30] dargelegt. 1:1-Substitutionsderivate des ReO_3 -Typs werden im Elpasolith-Stammbaum berücksichtigt, wenn keine entsprechenden Elpasolithe in den Raumgruppen existieren. Der K_2PtCl_6 -Typ wird hingegen nicht mitbetrachtet, da hier isolierte Oktaeder vorliegen, auf die das Glazer-Konzept nicht anwendbar ist, da dies eine Eckenverknüpfung der Oktaeder voraussetzt.

Es sind z. Zt. 293 Verbindungen in der ICSD-Datenbank [31] aufgeführt, die im Strukturtyp des Elpasoliths kristallisieren, wobei es z.B. beim Br_2BrNLi_6 [32], einem Antityp zum Kryolith, vom chemischen Standpunkt aus fragwürdig ist, ob diese Verbindung noch zur Elpasolith-Familie gezählt werden sollte. Die Struktur ist so stark verzerrt, dass keine dichteste Kugelpackung mehr vorliegt. Vom kristallographischen Standpunkt beurteilt, lässt sich die Struktur eindeutig als stark verzerrte Elpasolith-Variante beschreiben.