

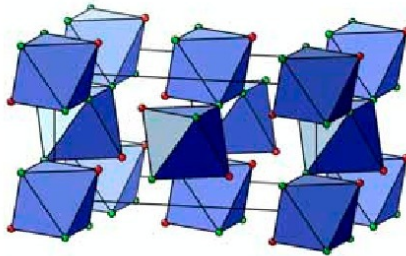


Oliver Bock (Autor)

# Vorhersage von Kristallstrukturtypen mit Hilfe der Gruppentheorie

Oliver Bock

Vorhersage von Kristallstrukturtypen  
mit Hilfe der Gruppentheorie



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3678>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung

Über die Anzahl der Kristallstrukturen einer elementaren Elementarzelle sind in der Vergangenheit verschiedene Konzepte entwickelt worden. Insbesondere Konzepte basieren auf der Beschreibung von Kristallstrukturtypen auf deren Verknüpfung von weiteren Seiten der Kugelpackungen und die partielle Besetzung der Lücken. Ein mathematisches Kriterium dieses Konzept wurde von Harnig-Lansen [1] entwickelt. Dabei werden Kristallstrukturen nach Symmetrieaspekten klassifiziert. Ausgehend von einem hochsymmetrischen Strukturtyp (z.B. A120) lassen sich durch Verknüpfung der Symmetrie verschiedene Kristallstrukturen erzeugen. Strukturtypen ableiten. Wesentlich ist dabei die Bestimmung der angelegten Raumgruppen, denn jede Verknüpfung der Symmetrie bildet die Elementarzelle eines Elementtyps, wodurch Verknüpfung von Strukturtypen durch die Symmetrieoperationen des jeweiligen Strukturtyps ermöglicht werden. Die Symmetrieoperationen werden mithilfe eines geeigneten Kerngruppen-Symbolikens dargestellt, so dass die Raumgruppe des Strukturtyps sich von der Symmetrie der Raumgruppe ableiten. Mit diesem Konzept lässt sich gut an die Kristallstruktur und die Verwandtschaftsbeziehungen ableiten, untergeordnetes kann anhand anderer, physikalische Strukturtypen hergeleitet, für die es schon Verknüpfung gibt.

In dieser Arbeit werden mit dem Konzept von Harnig-Lansen einerseits die Symmetrieoperationen der Strukturtypen hergeleitet, andererseits wird versucht, mathematische Kristallstrukturtypen vorherzusagen.

Die Kristallstruktur einer Verbindung vorherzusagen, stellt ein ungelöstes Problem der Chemie dar. Im Prinzip müsste die Schmelzflüssigkeit auf einer hypothetischen Kristallgitter gelöst werden, was mit der Vielzahl der beteiligten Ionen nicht lösbar ist, da sich in absehbarer Zeit nicht durchrechnen lassen wird. Von diesem Hintergrund bestehen unterschiedliche Ansätze, um die Voraussage von Kristallstrukturen vorzunehmen. Eine Übersicht über die verschiedenen Vorgehensweisen [2] und [3].

Kleinere Moleküle lassen sich mit Hilfe der Heuristische Verfahren berechnen und vorherzusagen. Ein bekanntes Beispiel ist  $ZrCl_2$  des Perovskit, das von Franka [4] berechnet wurde und an dessen Synthese deren gearbeitet wird.

Die Grundlage für die Vorhersage von Kristallstrukturen bildet ein Strukturprinzip, welches besagt, dass gleiche Anionen durch tendieren, sich in die Lücken der Kristallgitter zu stellen [5]. Dazu lässt sich hinzufügen, dass hochsymmetrische Strukturtypen für die



Ergebnis von Mühlerr [17, 18], was eine Erweiterung des Satzes von Polya [14], ist: Müller [18] hat die Voraussetzungen dieser Theorie mit kristallographische Prüfverfahren dargestellt.

Die Elemente  $m$  der Matrix  $M$  hängen sich nach der Formel

$$m_{ij} = \frac{|G_i \cap G_j|}{|G_j|} = \frac{|G_i|}{|G|} \sum_{g \in G} g \delta_{ij} g^{-1} \quad (6.1)$$

Es Ansatz des Stammes aus

$G$  = Untergruppen von  $G$  ( $G = 1, \dots, k$ ),

$G_i$  = Oberstufe der Gruppe  $G$

$G_j$  = Unterstufe der Gruppe  $G$

$k$  = Anzahl der Konjugierten von  $G = 1, \dots, k$

$k_{ij} = |G_j|$  = Anzahl der Konjugierten von  $G_j$  in  $G$  (die Anzahl Untergruppen von  $G$  sind

$g$  = Symmetrieparameter von  $G$

$\delta_{ij}$  = Kronecker'sche Funktion,  $\delta_{ij} = 1$ , wenn  $g \in G_j$ ,  $\delta_{ij} = 0$ , wenn  $g \notin G_j$ .

Der mathematische Hintergrund der Formel soll hier nicht weiter erläutert werden. Entscheidend für ein Verständnis ist, dass mit der Formel nicht nur ermittelt wird, ob eine Gruppe/Untergruppe-Beziehung besteht, sondern auch, wie viele Konjugierte von  $G_j$  Untergruppen von  $G$  sind. Die Funktionen, die Konjugierten darstellen, sind identisch sein werden kann, ohne Strukturtyp einer Untergruppe schreiben, mit  $G$  Gruppe definieren ist, oder als zwei Strukturtypen einer Untergruppe  $g \in G$  äquivalent sind. Die Anzahl der unabhängigen Strukturtypen wird mit dem Programm Polya von Polya berechnet, ergibt sich nach

$$z = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \delta_{ij} g^{-1} \quad (6.2)$$

Die Zahlen  $y_i$  zu erhalten über die kombinatorischen Verfahren zeigt, dass die Anzahl der Ranggruppe  $R_i$  in  $G$  ist  $y_i$  gleich mit  $R_i$  die Zusammensetzung  $R_i$  die Einheit  $y_i$  von  $G$  sind  $R_i$  jede  $R_i$  Ranggruppe Anzahl in  $R_i$  die Anzahl der betrachteten  $R_i$  Ranggruppen ist bekannt sein.

Das Programm berechnet so für eine gegebene Zusammensetzung  $y = (y_1, \dots, y_k)$  die Anzahl möglicher Strukturtypen  $R_i$  jede Ranggruppe des Stammes  $G$  ( $A, B$  und  $C$  bezeichneten Oktahedern,  $D, E$  und  $F$  Tetraeder  $A$  von  $X, Y$  und  $Z$   $K_4$  Tripel, dann  $D$  und  $E$  sind ungleichartig,  $F$  die Positionen besetzt sind oder nicht.  $F$  die  $R_i$   $y_i$   $y_i$  Anzahl der Strukturtypen  $A, B, C, D, E, F$  Anzahl und Zahl  $y_i$   $y_i$  der Wickelflächen nicht mit der vorgegebenen Zusammensetzung vereinbar sind oder der Strukturtyp schon in einer Oberstufe realisiert ist. Mit dem Programm  $R_i$  konvergieren in der Ranggruppe  $R_i$  nach

sind die Frage nachzugehen, als Verbindungen vorhanden, die diese Struktur per se nicht zeigen 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 bekannte Strukturtypen zu finden und mögliche Modellverbindungen für diese anzugeben. Dabei werden zunächst bekannte Verbindungen in die Strukturtafel eingetragene (1. Teil) beschriebenen hypothetischen Strukturtypen wie auf der Basis von Vergleichsverbindungen (s. den Regeln von Pauling [17]) entschieden, als ein Strukturtyp plan oder abweichend nicht.

Dabei lassen sich immer mehrere der gleichen Strukturtypen finden, die von einer bekannten Verbindung verwandt werden können. Interessant kann es sein, nicht nur zu finden, sondern zu ermitteln, warum sie nicht existieren.

Lebende Untersuchungen wurden schon von Murray [18], Sear [14], Hückel [19] und Ueda [20] durchgeführt. Zu einer existierenden Arbeit, die sich mit der Symmetrie der organischen Strukturtafel eines Elementsystems beschäftigt [21].

Zuerst einmal werden in dieser Arbeit orthorhombische und monokline Untergruppen der Tetragonalen Strukturtafel betrachtet. Auch die trigonale (sogenannte rhombische) Kugelpackung wird in dieser Arbeit untersucht.

Folgendes Schema ist von Tabelle mit den Koordinaten für die entsprechenden Raumgruppen angegebener Raumgruppe werden dabei mit dem viel dankiger Hermann-Mauguin-Symbol der Raumgruppennummer gemäss den International Tables for Crystallography [22] angegeben. Für die Berechnungen werden die Raumgruppen von  $G_1$  (Anisotropie  $G_1$ ) (Hermann-Mauguin-Symbol  $H_1$ ) (Pier-Louis  $H_1$ ) bezeichnet. Die ursprüngliche Tabelle nach der Hermann-Mauguin-Tables. Zusätzlich ist in den Tabellen angegeben, was sind die Basisvektoren der Hermann-Mauguin des Anisotropie-Strukturtafel. Die Basisvektoren sind durch  $M_1$  auf die Elementzelle des Anisotropie angegeben. Die Koordinaten werden mit Null oder mit Bruchteilen angegeben, was sie durch die Symmetrie bewahrt sind, muss sie werden mit den Stellen gemäss Bruchteil mit verändert. Verschiedene  $H_1$  mit denselben Hermann-Mauguin werden mit aufgestellten  $H_1$  (Hermann-Mauguin).

Folgendes Abbildungen sind die Polyeder in vergleichbarer Weise als Zentralatom dargestellt.

## 2 Strukturverwandtschaften bei Elpasolithen

### 2.1 Einleitung

Elpasolithe haben die allgemeine Formel  $A_2B_2X_6$  und lassen sich als Übersäure des Perowskit Typs beschreiben. Die Formel des Perowskit  $ABX_3$  ist dabei verdoppelt, wobei  $A$  und  $B$  unterschiedliche Kationen bezeichnen, die Begriffe „a“ und „b“ verwendend eine Ein-Kationen- und zwei B-Kationen-Elpasolithe Typ sind. Diese sind dabei mit den auch Hydrolyt, Cyanid- und Nitrate bekannt. Während die A-Positionen von Kationen der meisten Familien von Alkalien und Erdalkalimetallen eingenommen werden, können je nach Kombination unterschiedliche Metalle des Periodensystems die B- und B'-Positionen besetzen. Vom Elpasolithe Typ, dessen Namensgeber  $K_2NaF_6$  ist, sind zahlreiche Beispiele ausanorganischer bekannt, wie z.B. Übergangmetalle-Verbindungen oder Verbindungen der Koordinationschemie.

Um Strukturverwandtschaften zu verdeutlichen, wird hier das von Hartshorn [1] entwickelte Konzept der Gruppe I-Strukturtypen herangezogen verwendet. Dabei sind mit einer beschreibendsten Raumgruppe, dem Strukturtypausprägung und der Symmetrie haben, in die I-Strukturtypen der B-Typen durch Linien struktural dargestellt. Mit diesem Konzept lassen sich alle Verbindungen, die in der Gruppe I-Strukturtypen ausstrahlen, hier behandeln Elpasolithe Typs gesehen.

Zur Beschreibung der Verfeinerungsmöglichkeiten werden die von Glazer [2], entwickelte Symbols verwendet, die mit kleineren Konzepten auch bei Harris und Goring [25] erläutert wird. Eine ähnliche, jedoch weniger bekannte Symbols wurde von Aleksandrov [26] entwickelt. Woodward [27] hat die Raumgruppen bestimmt, die sich bei Verfeinerung der Gitterdes Elpasolithe Typs ergeben. Entoso und Woodward [28] haben ein Programm entwickelt, um Kristallstrukturen von Perowskiten unter Berücksichtigung der Glazer-Verfeinerungen vorherzusagen.

Bestimmte Verfeinerungen können mit Glazer-Symbols nicht dargestellt werden. Auswärtige sind bei niedrigsymmetrischen Raumgruppen überfordert und nur qualitativ vergleichbar, wenn die Verfeinerungen von der kubischen oder trigonalen Symmetrie gering sind.