

Über einen Beitrag der Quantenmechanik zur modernen Strukturaufklärung intermetallischer Phasen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH
Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Bernhard Mausolf

aus Nienburg an der Weser

Berichter:

Dr. rer. nat. Frank Haarmann

Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Richard Dronskowski

Tag der mündlichen Prüfung: 23.06.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von August 2013 bis April 2017 am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University im Arbeitskreis für moderne Strukturanalytik unter Leitung von Dr. rer. nat. Frank Haarmann durchgeführt.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

meiner Familie

„Ameisen schlendern nicht“

Danksagung

Es gibt eine ganze Reihe wichtiger Personen, denen ich an dieser Stelle ganz herzlich und ausdrücklich für Beistand, Denkanstöße und motivierende Worte und Taten danken möchte.

An erster Stelle möchte ich diesen Dank an meinen Doktorvater Dr. rer. nat. Frank Haarmann richten. Er hat mir in einem Forschungspraktikum, meiner Diplomarbeit und direkt nachfolgend in meiner Promotion ein äußerst interessantes Thema vorgestellt und mich dafür begeistert. Ich danke Ihm für die behutsame Heranführung an ein in dem damaligen Diplomstudiengang Chemie nahezu unbeachtetes Themenfeld und für die Geduld und Muße mit mir gemeinsam erste Schritte zu gehen. Ganz besonders danke ich Ihm auch für die unzähligen Stunden, die gemeinsame Diskussion, der wissenschaftliche Austausch und die Hinterfragung von Ergebnissen in Anspruch genommen haben.

Als nächstes gilt mein Dank Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Richard Dronskowski für die Übernahme des Korreferats.

Aus dem Arbeitskreis für moderne Strukturanalytik möchte ich meinen Freunden und Mitstreitern Sascha Eisenhut, Alexander Korthaus, Volker Peters und Oliver Pecher danken. Viele der in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen sind aus den experimentellen Befunden ihrer NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgegangen. Der stetige Austausch und Abgleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse hat eine fruchtbare und angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen, die ich schon jetzt vermisse.

Ich danke weiterhin meinen Forschungsstudenten Michael Müller und Thomas Juraschek sowie Jil Schosseler für eine ergebnisorientierte Zusammenarbeit und Kurzweil in den Mittagspausen.

Aus dem Umfeld des Instituts für Anorganische Chemie würde ich am liebsten jedem namentlich danken, der während meiner Zeit dort zu dem äußerst angenehmen Arbeitsklima beigetragen hat. Stellvertretend für alle Mitarbeiter des Instituts möchte ich an dieser Stelle zwei Personen hervorheben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. rer. nat. Bernhard Eck, der als IT-Administrator hervorragende Arbeit leistet und für mich unzählige Male als Ansprechpartner bei Soft- und Hardwareproblemen Lösungen parat hatte. Er war es auch, der bei den von mir verwendeten Programmen die Kompilierungs-, Wartungs- und Aktualisierungsarbeiten durchgeführt hat. Des Weiteren danke ich Dr. rer. nat. Ralph Stoffel der als erfahrener Kollege einige aufkommende Fragen und Probleme durch Gespräche zwischen Tür und Angel zu lösen wusste.

Aus meinem persönlichen Umfeld möchte ich zu allererst meiner geliebten Freundin Katharina danken. Du hast mir besonders in der Endphase der Promotion den Rücken freigehalten und ohne dich hätte ich diese Zeit weder körperlich noch geistig unversehrt überstanden.

Ich danke außerdem dem Sportverein Borussia Brand 08 e.V. und allen Freunden aus dem Handballkreis Aachen, die mich von 2005 bis heute in meiner Freizeit begleitet haben. Weiterhin danke ich meinen Freunden aus der Buschmühle Mia, Oskar, Ben, Mara, Anette, Britta, Sebastian, Karsten, Alex, Chico und Pony für das unbeschwerte Leben auf dem Lande.

Schließlich danke ich meinen Eltern Monika und Manfred und meinen Geschwistern Johannes und Katharina, die mir in guten wie in schlechten Zeiten das Gefühl von Geborgenheit gaben und mit mir zusammen immer an das Ziel der erfolgreichen Promotion geglaubt haben.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

O. Pecher, M. Esters, A. Görne, **B. Mausolf**, A. Ormeci, F. Haarmann, The Zintl Phase Cs_7NaSi_8 – From NMR Signal Line Shape Analysis and Quantum Mechanical Calculations to Chemical Bonding, *Z. anorg. Allg. Chemie*, 640(11), 2169-2176, **2014**.

O. Pecher, **B. Mausolf**, K. Lamberts, D. Oligschläger, C. Niewieszol (née Merkens), U. Englert, F. Haarmann, The Solid Solution $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: Substitutional Disorder and Chemical Bonding Visited by NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations, *Chem. Eur. J.*, 21(40), 13971-13982, **2015**.

O. Pecher, **B. Mausolf**, V. Peters, K. Lamberts, A. Korthaus, F. Haarmann, Unravelling Local Atomic Order of the Anionic Sublattice in $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ with $M = \text{Sr}$ and Ba by Using NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Modelling, *Chem. Eur. J.*, 22(49), 17833–17842, **2016**.

Weitere Publikationen befinden sich in Vorbereitung:

B. Mausolf, T. Goebel, P. Jeglič, F. Haarmann, Chemical Bonding and Preferential Site Occupation in the Solid Solutions $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{Si}_4$ and $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_4\text{Si}_4$, ($0 \leq x \leq 1$), *Manuskript in Vorbereitung*.

A. Korthaus, **B. Mausolf**, F. Haarmann, Local Ordering $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ Single Crystals Studied by Quantum Mechanical Calculations and Solid State NMR Spectroscopy, *Manuskript in Vorbereitung*.

Zudem wurden folgende Beiträge zu Kooperationsarbeiten geleistet:

M. Waibel, O. Pecher, **B. Mausolf**, F. Haarmann, T. F. Fässler, $\text{NaRb}_7(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ - Soluble Zintl Phases Containing Heteroatomic Tetrahedral $[\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x]^{4-}$ Clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 32, 5541-5546, **2013**.

C. Benndorf, F. Stegemann, S. Seidel, L. Schubert, M. Bartsch, H. Zacharias, **B. Mausolf**, F. Haarmann, H. Eckert, R. Pöttgen, O. Janka, Equiatomic AEAuX ($\text{AE} = \text{Ca}-\text{Ba}$, $\text{X} = \text{Al}-\text{In}$) Intermetallics – A Systematic Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties, *Chem. Eur. J.*, 23, 4187-4196, **2017**.

S. Seidel, O. Janka, C. Benndorf, **B. Mausolf**, F. Haarmann, H. Eckert, L. Heletta, R. Pöttgen, Ternary rhombohedral Laves phases $\text{RE}_2\text{Rh}_3\text{Ga}$ ($\text{RE} = \text{Y}$, La-Nd, Sm, Gd-Er), *Z. Naturforsch.*, 72(3), 289-305, **2017**.

Im Zeitraum der Promotion entstanden weiterhin folgende Konferenzbeiträge:

V. Peters, O. Pecher, **B. Mausolf**, F. Haarmann, $\text{Ba}_{21}\text{Al}_{40}$ Investigated by NMR and Quantum Mechanical Calculations, *Z. anorg. allg. Chem.* 640(11), 2362, **2014**.

B. Mausolf, F. Haarmann, Statistical disorder in the ternary Silicides $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{Si}_4$ and $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_4\text{Si}_4$ studied by solid state NMR spectroscopy and QM Calculations, P031, *3rd International Conference of Advanced Materials Modelling*, Nantes, **2014**.

A. Korthaus, **B. Mausolf**, F. Haarmann, NMR spectroscopy on magnetically aligned powder samples, *Z. Kristallogr. Suppl.* 35, 132, SPE-P05, **2015**.

V. Peters, **B. Mausolf**, F. Haarmann,
Determination of local atomic arrangements in $\text{Ba}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_4$ with ($\text{M}, \text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) using quantum mechanical calculations and solid-state-NMR-spectroscopy, *Z. Kristallogr. Suppl.* 35, 133, SPE-P06, **2015**.

B. Mausolf, F. Haarmann, V. Peters, A. Korthaus, Disordered Intermetallic Phases visited by Solid-State NMR and Quantum Mechanical Calculations, *Z. Kristallogr. Suppl.* 36, 39, P081, **2016**.

V. Peters, **B. Mausolf**, F. Haarmann, Local Atomic Ordering of Ga in $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ with $0.025 \leq x \leq 0.075$ Investigated by Quantum Mechanical Calculations and Solid State NMR Spectroscopy, *Z. Kristallogr. Suppl.* 36, 39, P168, **2016**.

O. Pecher, **B. Mausolf**, V. Peters, K. Lamberts, A. Korthaus, F. Haarmann, Local Atomic Order in $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}$, *Z. anorg. allg. Chem.* 642(18), 1024, **2016**.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen.....	7
2.1	Kristallographie und Strukturchemie.....	7
2.1.1	Konzept der Raumgruppen.....	8
2.1.2	Beschreibung von Fehlordnung über periodische Modelle	9
2.1.3	Überstrukturen	11
2.1.4	Bärnighausen-Formalismus	13
2.1.5	Modelle ohne Symmetrie	14
2.1.6	Substitutionsmischkristalle	15
2.2	Quantenmechanik	17
2.2.1	Grundlagen und Näherungen.....	17
2.2.2	CASTEP und NMR-CASTEP.....	20
2.2.3	VASP	21
2.2.4	WIEN2k	23
2.3	Festkörper NMR-Spektroskopie	25
2.3.1	Physikalische Grundlagen.....	25
2.3.2	Technische Ausstattung.....	28
2.3.3	Linienformanalyse und Spektrensimulation.....	28
2.4	Strategie und Vorgehensweise.....	30
2.4.1	Programme und Hilfsmittel.....	30
2.4.2	Modellsysteme	31
2.4.3	Generierung von Strukturmodellen	33
2.4.4	Strukturoptimierungen.....	34
2.4.5	Analyse der Gitterparameter	35
2.4.6	Analyse lokaler Strukturänderungen	35

2.4.7	Energetischer Vergleich.....	36
2.4.8	Analyse von NMR Kopplungsparametern	37
3	Untersuchte Verbindungen.....	43
3.1	Binäre Alkalimetallsilizide $M_4\text{Si}_4$ mit $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$	43
3.1.1	Einleitung und Zielsetzung	43
3.1.2	Struktur und Eigenschaften.....	44
3.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	49
3.2	Ternäre Mischkristalle $(M_{1-x}M_{2-x})_4\text{Si}_4$ mit $M1$ und $M2 = \text{K, Rb}$	53
3.2.1	Ergebnisse und Diskussion.....	53
3.3	Rb_7NaSi_8 , Cs_7NaSi_8 , $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$	69
3.3.1	Einleitung und Zielsetzung	69
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	71
3.4	Binäre Digallide SrGa_2 und BaGa_2	75
3.4.1	Einleitung	75
3.4.2	Struktur und Eigenschaften.....	75
3.4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	77
3.5	Ternäre Mischkristalle $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$	81
3.5.1	Einleitung	81
3.5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	82
3.6	Binäre MX_4 Verbindungen mit $M = \text{Sr, Ba}$ und $X = \text{Al, Ga, In}$	97
3.6.1	Einleitung und Zielsetzung	97
3.6.2	Struktur und Eigenschaften.....	98
3.6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	100
3.7	Ternäre Mischkristalle $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	106
3.7.1	Zielsetzung.....	106
3.7.2	Ergebnisse und Diskussion.....	107
3.8	Die kupferdefizitäre Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$	122

3.8.1	Einleitung und Zielsetzung	122
3.8.2	Struktur und Eigenschaften.....	123
3.8.3	Ergebnisse und Diskussion.....	125
4	Zusammenfassung	137
5	Anhang	141
6	Literaturverzeichnis	161
7	Abkürzungsverzeichnis.....	169
8	Abbildungsverzeichnis.....	171
9	Tabellenverzeichnis.....	177
10	Lebenslauf	181

1 Einleitung und Motivation

Durch die Entdeckung der Röntgenstrahlung 1895 und die Postulierung der Beugung dieser kurzwelligen Strahlen an Kristallgittern durch von LAUE im Jahr 1912 ergab sich erstmals eine Möglichkeit der Strukturaufklärung für Kristalle auf atomarer Ebene.^[1] Die Umsetzung durch die Familie BRAGG und die nach ihnen benannte Gleichung, die die Beziehung zwischen Wellenlänge, Netzebenenabstand und Beugungswinkel beschreibt, gilt als eine der wichtigsten wissenschaftlichen Leistungen der Neuzeit. Sie bildet das Fundament der klassischen Strukturanalytik.^[2] In den Bereichen der Festkörperchemie und der Kristallographie konnte seitdem eine große Anzahl von Kristallstrukturen über Beugungsexperimente aufgeklärt werden.^[3] Ihre Strukturparameter sind heutzutage mit der modernen Röntgen- oder Neutronenbeugung auf wenige Tausendstel Å genau bestimmbar. Auf diese Weise kann nahezu jedes kristalline, periodisch aufgebaute Material mit einer hohen Präzision beschrieben werden.

Die Tatsache, dass dieses Wissen erst seit einer relativ kurzen Zeitspanne von nunmehr etwa 100 Jahren zugänglich ist, hat die Menschheit dennoch nicht daran gehindert, auch schon in der Frühzeit kristalline Materialien zu nutzen. Dazu zählen aus Metallen aufgebaute, einfache Legierungen oder Mineralien. Besonders die Verwendung von intermetallischen Phasen (IP) hat in der Entwicklung des modernen Menschen immer wieder zu rasanten Weiterentwicklungen auf allen Gebieten des täglichen Lebens geführt.^[4]

Als intermetallische Verbindung oder Phase wird per Definition das Reaktionsprodukt aus der Umsetzung eines oder mehrerer Metalle oder Halbmetalle mit einem weiteren bezeichnet.^[4,5] Die Zusammensetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte kann entweder stöchiometrisch exakt sein oder variabel im Sinne eines Zusammensetzungsbereichs, in dem sich die grundlegende Kristallstruktur nicht ändert. Erstgenannte werden als daltonide Verbindungen, letztere als berthollide Phasen bezeichnet.^[6]

Daltonide Verbindungen zeigen in der Mehrzahl geordnete Strukturen, in denen sich zwei oder mehr Atomsorten regelmäßig auf ein Grundgitter verteilen. In bertholliden Phasen wird hingegen häufig eine statistische Besetzung der Atompositionen durch mehrere Atomsorten beobachtet. Historisch bedingt wurden intermetallische Verbindungen und Phasen nicht ausschließlich nach den oben genannten Kriterien eingeteilt. Es hat sich vielmehr eine Einteilung nach besonderen Zusammensetzungs- oder Strukturmerkmalen in der Literatur etabliert.^[7-9]

Im Laufe der letzten Jahrzehnte stiegen die Anforderungen an die vielseitig verwendbare Substanzklasse der IP immer weiter an. Dies ist auf die hohe strukturelle Vielfalt in Kombination mit einer variablen Zusammensetzung zurückzuführen. Die variable Zusammensetzung führt wiederum zu lokalen Änderungen der Struktur, die die Periodizität unterbrechen. Alle Störungen des periodischen Aufbaus von kristallinen Materialien werden allgemein als Gitterfehler bezeichnet und wurden in Bezug auf ihre räumliche Ausdehnung klassifiziert.^[10] Grundsätzlich unterscheidet das Vorhandensein von Gitterfehlern das Modell des idealisierten, perfekten Kristalls von einem realen Kristall. Der einfachste Fall eines 0-dimensionalen Gitterfehlers wird als Punktdefekt oder Punktfehlordnung bezeichnet und beschränkt sich auf die Ausdehnung eines einzelnen Atoms. In IP kann ein solcher Punktdefekt entweder durch Substitutionsatome, Atome auf Zwischengitterplätzen oder Leerstellen im Gitter hervorgerufen werden.

Durch Beugungsexperimente können lokale Änderungen, wie sie durch Gitterfehler hervorgerufen werden, nicht befriedigend aufgelöst werden. Besonders in der Materialwissenschaft und der Festkörperchemie werden aber Strukturinformationen zur Beschreibung von diesen lokalen Anordnungen benötigt. Viele Materialeigenschaften wie zum Beispiel Korrosionsbeständigkeit, Hochtemperaturfestigkeit, mechanische Festigkeit und besonders die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von IP werden von solchen Störungen der periodischen Struktur beeinflusst.^[11-14] Zwar erweitert stetige Grundlagenforschung permanent das Wissen über die strukturelle Vielfalt dieser Verbindungsklasse, dennoch sind allgemein gültige Aussagen über Struktur-Bindungs-Eigenschafts-Beziehungen schwer zu formulieren.

An dieser Stelle gibt es dringenden Bedarf für alternative Methoden zur Strukturaufklärung von fehlgeordneten IP auf der Größenskala atomarer Abstände. Diese Methoden müssen es ermöglichen, lokale Anordnungen detailliert und losgelöst von der Periodizität der Struktur untersuchen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wird das methodisches Zusammenspiel von drei verschiedenen Möglichkeiten der Strukturaufklärung an IP mit Punktdefekten angewendet, um dem zuvor genannten Bedarf gerecht zu werden:

Mit der klassischen Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung (XRD, engl. von X-Ray Diffraction) ist ein gemitteltes Bild von der Kristallstruktur und der vorhandenen Fernordnung in den untersuchten kristallinen Substanzen experimentell zugänglich. Die grundlegenden Parameter zur Beschreibung der Kristallstruktur können mit dieser Methode ermittelt werden.

Die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie, engl. von Nuclear Magnetic Resonance) kann als lokale, hoch empfindliche Sonde dienen, die Änderungen in der lokalen Umgebung auf atomarer Ebene bereits im Prozentbereich experimentell auflösen vermag.

Quantenmechanische (QM), auf den Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) arbeitende Rechenprogramme dienen als Bindeglied zwischen diesen beiden experimentellen Methoden und stehen im besonderen Fokus dieser Arbeit. Diese Programme ermöglichen es, losgelöst vom Experiment Modelle von Kristallstrukturen zur Beschreibung der vorliegenden Punktdefekte zu erstellen. Für diese Modelle können dann diejenigen Eigenschaften, die auch mit den genannten experimentellen Methoden bestimmt wurden, unabhängig berechnet werden. Eine Hinterfragung und tiefergehende Interpretation experimenteller Ergebnisse wird so möglich. Beispielsweise können quantitative Aussagen zu dem Einfluss von Punktdefekten auf die Strukturparameter und mögliche, durch den Defekt verursachte Atomverschiebungen in ihrer direkten Umgebung getätigt werden.

Auch die für die NMR-Spektroskopie relevanten Parameter können auf diese Weise unabhängig vom Experiment berechnet werden. Durch den Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Parametern ermöglichen QM-Rechnungen so die Interpretation von komplexen NMR-Spektren.

Weiterhin ermöglichen QM-Rechnungen, einen energetischen Vergleich verschiedener Kristallstrukturmodelle in die Argumentation mit einzubeziehen.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, ein Schema für den Einsatz von QM-Rechnungen im Rahmen des genannten methodischen Wechselspiels zu entwerfen. Dazu zählen besonders die QM-Berechnung von NMR-Kopplungsparametern und Strukturparametern an geeigneten Kristallstrukturmodellen zur Beschreibung von Punktfehlordnung. Als Untersuchungsgegenstände dienen IP, in denen verschiedene Arten von Punktfehlordnung auftreten. In der Systematik der Untersuchung werden zunächst geordnete Vertreter dieser Substanzen herangezogen und die erhaltenen Ergebnisse dann auf die fehlgeordneten, verwandten Verbindungen übertragen.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen vorgestellt, welche für ein Verständnis des angewandten methodischen Zusammenspiels vorauszusetzen sind. Bewusst wird hierbei auf Einführung der XRD verzichtet. Sie ist fester Bestandteil der allermeisten Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der anorganischen Festkörper Chemie und ist hervorragend in einigen zu empfehlenden Grundlagenwerken dargestellt.^[15-16]

Das Kapitel 2.1 widmet sich den gültigen kristallographischen Konzepten, die es ermöglichen die strukturellen Eigenschaften von kristallinen Substanzen in Form ihrer elementaren Baugruppen, den Elementarzellen (EZ), darzustellen. Die Konstruktion von sinnvollen Modellen zur Beschreibung von Punktdefekten bzw. -fehlordnung aus diesen elementaren Baugruppen wird ausführlich erörtert. Außerdem wird in diesem Kapitel ein von Prof. Dr. Hartmut Bärnighausen entwickelter Formalismus vorgestellt, der einen anschaulichen Zusammenhang zwischen der Basisstruktur und dem tatsächlich zur Untersuchung herangezogenem Strukturmodell ermöglicht.^[17]

Die Grundlagen und notwendigen Näherungen, die es ermöglichen, aus dem mathematischen Konstrukt der Quantenmechanik ein nützliches, enorm vielseitiges und vor allem handhabbares Werkzeug in der modernen Welt der Festkörperchemie zu formen, werden in Kapitel 2.2 beschrieben. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die verwendeten Computerprogramme vorgestellt, die es dem Nutzer ermöglichen Fragestellungen zur Untersuchung von Fehlordnung zu beantworten.

Kapitel 2.3 gibt einen Überblick über den Stand der Technik der modernen Festkörper NMR-Spektroskopie und führt insbesondere die wichtigsten NMR-Kopplungsparameter und die in ihnen enthaltenen Informationen ein sowie die Grundlagen, um diese zur Simulation der NMR-Signale zu nutzen.

In dem wichtigsten Grundlagenkapitel 2.4 der vorliegenden Dissertation wird die schematische Vorgehensweise für die Durchführung der QM-Berechnungen detailliert erläutert. Es werden zum einen weitere Programme vorgestellt, die zu der Generierung von Kristallstrukturmodellen von großem Nutzen sind und zum anderen die sinnvolle Reihenfolge der Vorgehensweise dargelegt und begründet.

In Kapitel 3 werden die wichtigsten der im Zeitraum dieser Promotion untersuchten Verbindungen vorgestellt. Es wird zwischen geordneten und fehlgeordneten Vertretern verwandter Verbindungen unterschieden. Die Kapitel 3.1 und 3.2 behandeln die binären und ternären Alkalimetallsilizide. Kapitel 3.3 stellt weitere ternäre, geordnete Verbindungen vor, die den Alkalimetallsiliziden stark ähneln. Hier beschränken sich die Untersuchung auf die QM-Berechnung der NMR-Kopplungsparameter.

Die binären und ternären Digallide der Erdalkalimetalle Strontium und Barium werden in den Kapiteln 3.4 und 3.5 behandelt.

Ein weiteres Kapitel widmet sich den binären Tetragalliden und -alluminiden der Erdalkalimetalle Strontium und Barium sowie den entsprechenden Indiumverbindungen.

In Kapitel 3.7 werden die in Kapitel 3.6 vorgestellten Ergebnisse der Tetragallide und -alluminide um den Aspekt der Fehlordnung im Anionenteilgitter erweitert.

Schließlich wird in Kapitel 3.8 der Fehlordnungsmechanismus der kupferdefizitären Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ vorgestellt, seine Auswirkungen auf die lokale Ordnung diskutiert und die für die NMR-Spektroskopie relevanten Ergebnisse dargelegt.

2 Grundlagen

2.1 Kristallographie und Strukturchemie

Die Beschreibung kristalliner Substanzen erfolgt durch die Gitterparameter a , b und c , die Winkel α , β und γ , die die EZ einschließen sowie durch die Atomkoordinaten x , y und z der enthaltenen Atome (Abb. 2.1.1).

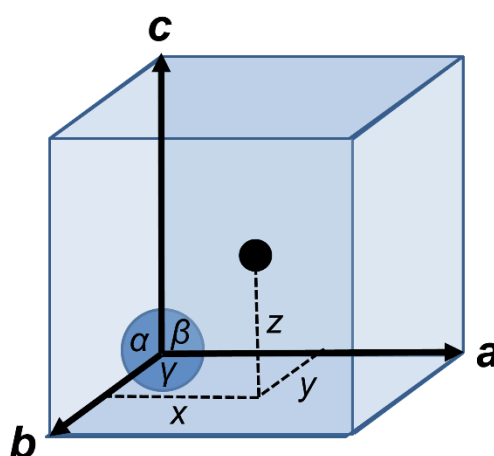


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung der Strukturparameter zur Beschreibung von Kristallstrukturen.

In der Gruppentheorie werden Kristalle als endlos ausgedehnte Objekte angesehen. Aus diesem Sichtwinkel reicht es aus, denjenigen Teil der Struktur zu beschreiben, welcher durch wiederholte Translation den scheinbar endlos ausgedehnten Kristall erzeugt. Die EZ bezeichnet per Definition das kleinste Parallelepiped mit maximaler Symmetrie.^[18] Jedes Atom ist durch seine kristallographischen Koordinaten x , y und z eindeutig in der EZ positioniert. Dabei sind x , y und z die fraktionierten Koordinaten bezogen auf die Gitterparameter a , b und c . Der Zahlenwert der fraktionierten Koordinaten liegt zwischen 0 und 1. Um von ihnen auf die tatsächliche Lage des Atoms zu schließen, multipliziert man sie mit den jeweiligen Gitterparametern.

2.1.1 Konzept der Raumgruppen

Aus den Strukturparametern der immer weiter ansteigenden Zahlen von Kristallstrukturen wurden mathematische Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die ein Bild von denjenigen Strukturmotiven liefern, mit denen sich der dreidimensionale Raum lückenlos füllen lässt.^[10,18] Darüber hinaus sind weitere Unterscheidungen durch die in der EZ enthaltenen Symmetrieelemente möglich, deren vollständige Auflistung schließlich zu den insgesamt 230 Raumgruppen führt. Durch das Ersetzen von allen translativen Elementen wie Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen der Raumgruppen gegen nicht translative Elemente wie Spiegelebenen und Drehachsen werden 32 geometrische Kristallklassen, auch bezeichnet als Punktgruppen der Kristalle, erhalten. Diese Punktgruppen weisen nur solche Symmetrieelemente auf, die mit der scheinbar unendlichen Ausdehnung des Gitters und einer lückenlosen Raumfüllung vereinbar sind. Hierzu gehören 2-, 3-, 4-, und 6-zählige Drehachsen.

Für jedes der mit den 230 Raumgruppen beschriebenen Symmetrieelemente existieren Fixpunkten in der jeweiligen EZ, die als Punktlagen oder Wyckoff-Positionen bezeichnet werden.^[19] Die Anwendung der Symmetrieelemente bzw. -operationen bildet aus einer Wyckoff-Position weitere Atompositionen. Diese sind in Bezug auf ihre absolute räumliche Lage in der EZ von der ersten Atomposition unterscheidbar aber kristallographisch äquivalent, da sie eine Symmetriebeziehung zu dem Fixpunkt vorweisen. Die Multiplizität einer Wyckoff-Position benennt die Anzahl ihrer symmetrieäquivalenten Positionen. Es wird dabei zwischen allgemeinen und speziellen Lagen unterschieden. Spezielle Lagen sind solche Punktlagen, die mindestens einen Fixpunkt eines Symmetrieelementes der Raumgruppe besetzen, allgemeine Lagen erfüllen diese Bedingung nicht. Eine vollständige Auflistung aller Raumgruppen, die jeweils enthaltenen Wyckoff-Positionen und ihren Multiplizitäten finden sich in den *International Tables for Crystallography*.^[20, 21]

2.1.2 Beschreibung von Fehlordnung über periodische Modelle

Das Zusammenspiel von XRD und NMR-Spektroskopie mit QM-Rechnungen zur Charakterisierung von kristallinen Verbindungen basiert auf der gemeinsamen Grundlage eines möglichst präzisen Strukturmodells. Die zunächst aus einem XRD-Experiment hervorgehenden, idealisierten Strukturmodelle beschreiben dabei den sich periodisch wiederholenden Teil der Kristallstruktur.

In metallischen Materialien und besonders im Falle der in dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Verbindungen und Phasen treten verschiedene Arten von Punktfehlordnung auf. Die resultierenden, willkürlichen Besetzungen von Wyckoff-Positionen können mit einem periodischen Modell in diesem Fall nicht korrekt beschrieben werden. Da die Periodizität zu einer sich ständig wiederholenden Fernordnung in dem Strukturmodell führt, bildet die zufällige Besetzung im Sinne des Statistik-Begriffes einen Gegenpol zu dem Begriff der Periodizität. In diesem Fall wird über XRD-Experimente lediglich eine Mischbesetzung für diejenigen Wyckoff-Positionen erhalten, für die Fehlordnung vorliegt.

Periodische Modelle sind dennoch sehr gut dazu geeignet die charakteristischen Merkmale der untersuchten, fehlgeordneten Substanzen abzubilden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die durch Atomsubstitutionen oder Leerstellen eingebrachte Fehlordnung in guter Näherung isoliert vorliegt. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen enthalten Substitutionsatome oder Leerstellen im Bereich weniger Prozent. Dies hat zur Folge, dass in der jeweils vorliegenden Probe die Substitutionszentren (SZ) mit großer Wahrscheinlichkeit nicht in direkter Nachbarschaft zueinander vorzufinden sind. Unter der Annahme maximal voneinander entfernter SZ kann auf Basis der Kristallstruktur und der Konzentration der SZ ein mittlerer Abstand dieser SZ zueinander berechnet werden (Abb. 2.1.2).^[13,22]

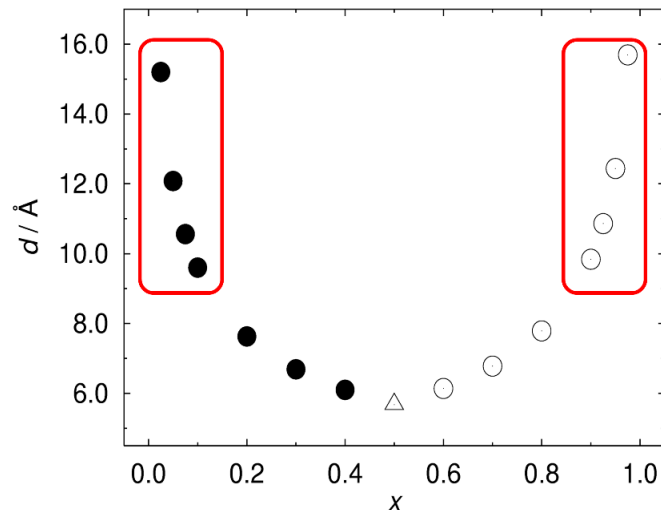


Abbildung 2.1.2: Unter der Annahme maximal voneinander entfernter SZ in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ berechnete Abstände d der substituierten Erdalkalimetallkationen. Schwarze Kreise für den Sr-reichen, offene Kreise für den Ba-reichen Bereich. In Rot sind diejenigen Zusammensetzungsbereiche markiert, in denen die SZ als voneinander isoliert betrachtet werden können^[13,22].

Dieser mittlere Abstand kann im realen Kristall unterschritten werden, dient aber zunächst als Abschätzung für eine IP gegebener Zusammensetzung, in der voneinander isolierte SZ vorliegen.

In den zur QM-Beschreibung solcher IP genutzten, periodischen Strukturmodellen werden SZ durch einzelne Substitutionen auf den von der Fehlordnung betroffenen Wyckoff-Positionen eingefügt. Das Strukturmodell wird so gewählt, dass sich die SZ räumlich weit voneinander entfernt befinden. Hierzu ist meist eine Erweiterung des aus der XRD erhaltenen Strukturmodells erforderlich. Diese Erweiterung führt dazu, dass die Beeinflussung der übrigen Atome um das SZ innerhalb des Strukturmodells abklingt. In diesem Fall kann das SZ auch in dem für die QM-Berechnungen verwendeten Strukturmodell als isoliert bezeichnet werden.

Ein solches Strukturmodell bildet die charakteristischen Merkmale in der Umgebung eines isolierten SZ ab. Diese charakteristischen Merkmale sind in sehr guter Näherung identisch mit denen, die in realen Kristallen um isolierte SZ vorliegen. Werden die charakteristischen Merkmale vorerst auf eine beliebige, experimentell bestimmbare Größe beschränkt, besteht ein Zusammenhang zwischen der Fehlordnung im realen Kristall und einem Strukturmodell zur QM-Berechnung dieser Größe (Abb. 2.1.3).

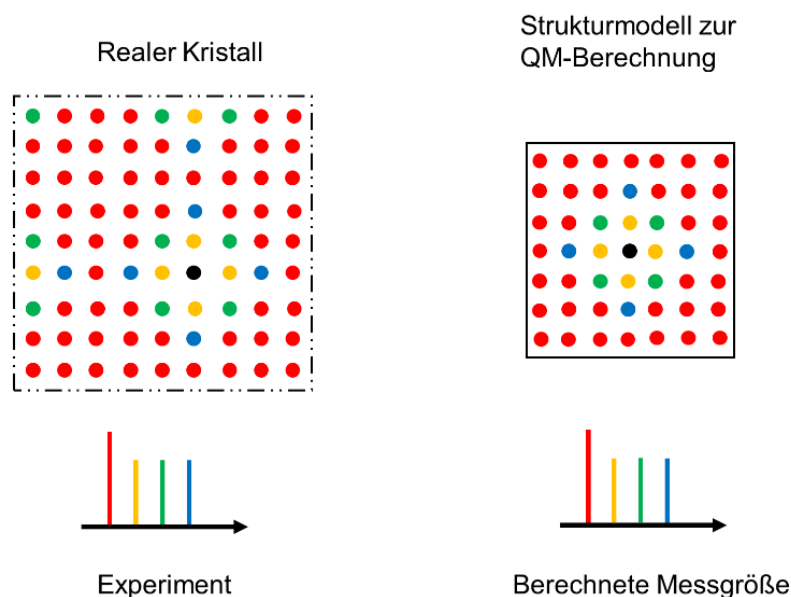


Abbildung 2.1.3: Schematisch dargestellter Zusammenhang zwischen einem Modell zur Darstellung der durch Fehlordnung hervorgerufenen Änderungen in der lokalen Umgebung eines SZ (Schwarz) und einem realen, fehlgeordneten Kristall. Die QM-berechnete Messgröße erlaubt einen direkten Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis.

Dieser Zusammenhang ermöglicht es letztendlich, QM-berechnete Informationen über den Einfluss von Fehlordnung aus geeigneten, periodischen Strukturmodellen zu erhalten. Diese Informationen können mit experimentellen Ergebnissen der untersuchten Verbindungen verglichen werden. Um Strukturmodelle zu entwerfen, in denen isolierte SZ vorhanden sind, sind verschiedene Strategien denkbar. Diese sollen im Folgenden erläutert werden.

2.1.3 Überstrukturen

Wenn Fehlordnung in Form von Atomsubstitutionen in den experimentell untersuchten Proben vorliegt, kann diesem Umstand im Strukturmodell durch eine schrittweise, Symmetrieeerniedrigung und einer Vergrößerung der EZ entsprochen werden. Durch Anwendung der Gruppentheorie kann ausgehend von einer Basisstruktur, dem Aristotyp, mit einer zugeordneten Raumgruppe eine sogenannte Überstruktur generiert werden. Diese enthält nach wie vor die gleichen Symmetrioperationen aller Wyckoff-Positionen des Aristotyps, weist jedoch eine reduzierte Anzahl von Translationsoperationen auf.

Die Kristallklasse der generierten Untergruppe bleibt bei einem solchen *klassengleichen* (*k*) Symmetriestieg erhalten, die EZ vergrößert sich entsprechend der verringerten Translationsoperationen. Ein spezieller Fall des *klassengleichen* Symmetriestieges ist der *isomorphe* (*i*) Symmetriestieg, bei dem auch die Raumgruppe identisch bleibt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Anzahl der Translationsoperationen, welche den Aristotyp beschreiben beizubehalten und die Anzahl der Symmetrieelemente der einzelnen Wyckoff-Positionen zu verringern. Ein solcher, *translationsgleicher* (*t*) Symmetriestieg ändert weder die Größe noch die Geometrie der EZ. Die im Aristotyp vorhandenen Wyckoff-Positionen spalten allerdings auf, so dass eine Untergruppe generiert wird, in der mehr voneinander unabhängige Wyckoff-Positionen existieren. Der Index eines Symmetriestieges benennt das Verhältnis der Symmetrieelemente von Aristotyp und jeweiliger Untergruppe.^[21,22]

Eine Kombination dieser beiden Vorgänge ist in einigen Fällen ausreichend, um mit Überstrukturmodellen die Substitutionen einzelner Atome darstellen zu können und dennoch weniger Informationen zu benötigen als für eine unabhängige Beschreibung aller Atome im Strukturmodell. Grundlage für dieses Vorgehen ist der Band *A1* der *International Tables for Crystallography*.^[21] Dort finden sich für alle 230 Raumgruppen die Symmetriebeziehungen zu verwandten Raumgruppen, die als Ober- bzw. Untergruppe in Frage kommen. Die Entwicklungen der Wyckoff-Positionen für erhöhte oder verringerte Symmetrie sind ebenfalls aufgelistet. Darüber hinaus existieren Programme zur Darstellung von Kristallstrukturen, in denen die Informationen aus den Bänden *A* und *A1* der *International Tables for Crystallography* implementiert sind (Kap. 2.4.1).

Zur Darstellung von Punktfehlordnung durch Überstrukturmodelle müssen so viele Symmetriestiege vorgenommen werden, bis der zu substituierende Teil der Kristallstruktur durch eine von allen anderen Wyckoff-Positionen unabhängige Position beschrieben wird. Dieses Vorgehen führt zu Modellen, deren QM-Beschreibung aufgrund einer verringerten Zahl symmetrieäquivalenter Atome mehr rechnerischen Aufwand erfordert als die Beschreibung eines hochsymmetrischen Aristotyps.

2.1.4 Bärnighausen-Formalismus

Eine übersichtliche Verbildlichung der in Kapitel 2.1.3 genannten Anwendung der kristallographischen Gruppentheorie wurde von Professor Dr. Hartmut Bärnighausen in Form eines Stammbaumes etabliert.^[17]

Diese Art der Darstellung ist heute fester Bestandteil in Lehrbüchern der Kristallographie.^[10, 18] Ein Beispiel für einen solchen Bärnighausen-Stammbaum mit Erläuterung der entsprechenden Einträge soll an dieser Stelle gegeben werden (Abb. 2.1.4). Weitere Stammbäume mit direktem Bezug zu den erstellten Strukturmodellen folgen in den jeweiligen Kapiteln der Ergebnisdarstellung.

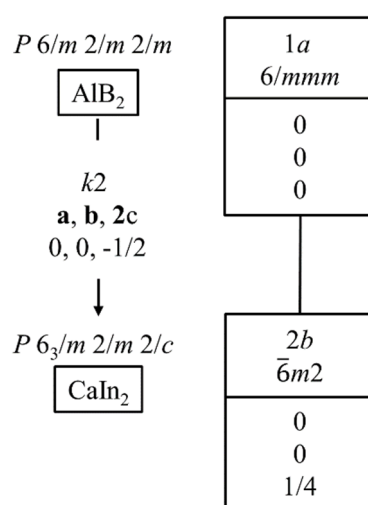


Abbildung 2.1.4: Bärnighausen-Stammbaum für die Entwicklung der Wyckoff-Position 1a bei einem Symmetrieabstieg aus dem AlB_2 -Aristotyp in den CaIn_2 -Strukturtyp.

An oberster Stelle steht immer die höchstsymmetrische Struktur, der Aristotyp des jeweiligen Stammbaumes mit der zugehörigen Raumgruppe. In diesem Fall ist dies P_6/mmm , welche für den gezeigten Symmetrieabstieg den AlB_2 -Strukturtyp repräsentiert. In dieser Raumgruppe wird die spezielle Wyckoff-Position 1a mit der Punktlagensymmetrie $6/mmm$ und den Lagekoordinaten 0, 0, 0 besetzt.

Die linke Spalte klassifiziert den Symmetrieabstieg in die Raumgruppe $P6_3/mmc$ als *klassengleich* (k) mit dem Index 2 und zeigt eine Verdopplung der c -Achse sowie eine Ursprungsverschiebung um die Hälfte von c an. In $P6_3/mmc$, der *klassengleichen* Untergruppe von P_6/mmm wird die Wyckoff-Position 2b mit entsprechend verringerter Punktlagensymmetrie und anderen Koordinaten besetzt.

Für jede in einer Kristallstruktur enthaltene Atomsorte werden auf diese Weise die Entwicklungen der symmetrieäquivalenten Punktlagenpositionen, die Punktlagensymmetrien und die Lagekoordinaten im Verlauf eines Symmetrieabstieges aufgelistet. Die Entwicklungen der Punktlagen bzw. Wyckoff-Positionen mit absteigender Symmetrie erfolgt wie gezeigt, durch die tabellarische Darstellung eines sich immer weiter verzweigenden Baumes. Daneben wird die Entwicklung der Raumgruppe, mögliche Strukturtypen und ihre Beziehungen zueinander dargestellt. Dazugehörig wird der Symmetrieabstieg als *translationsgleich*, *klassengleich* oder *isomorph* klassifiziert, die Änderungen der Gitterparameter angezeigt und eine Ursprungsverschiebung des kristallographischen Koordinatensystems definiert. Diese Darstellung wird für Strukturmodelle verwendet, die nach Kapitel 2.1.3 eine geordnete Überstruktur eines hoch symmetrischen Aristotyps darstellen.

2.1.5 Modelle ohne Symmetrie

Das Modellieren einer geordneten Kristallstruktur, gefolgt von einem willkürlichen Austausch eines Atoms durch ein Atom eines anderen Elements verringert die zur Beschreibung gültigen Symmetrieoperationen. Die vor der Substitution gültigen Symmetrieoperationen bilden die geänderte EZ nicht mehr korrekt ab. Das so erzeugte Modell einer fehlgeordneten Verbindung kann kristallographisch korrekt immer durch die Raumgruppe *P1* beschrieben werden. In dieser Raumgruppe ist die einzige Symmetrieoperation die Identität. Alle Atome werden durch die allgemeinen Wyckoff-Positionen *1a* beschrieben und gibt es keine Restriktionen bezüglich der Lagekoordinaten einzelner Atome. Alle Atome werden als voneinander unabhängig betrachtet.

Durch die Substitution eines Atoms wird in diesem Fall jegliche Symmetrie in dem Strukturmodell zerstört. Übertragen auf das Konzept der Kristallographie bedeutet dies, dass nun maximal viele Informationen benötigt werden, um die Elementarzelle vollständig zu beschreiben. Keines der Atome kann als kristallographisch äquivalent zu einem anderen angesehen werden und jedes muss separat durch Lagekoordinaten beschrieben werden.

Die Beschreibung von Fehlordnung über die Raumgruppe *P1* führt wegen der unabhängigen Beschreibung aller Atome zu maximalem Aufwand in der QM-

Berechnung von Eigenschaften für dieses Modell. Im Vergleich zu weniger drastischen Symmetrieabstiegen in Überstrukturmodellen mit verringerter Symmetrie ist dies ein Nachteil. Als Vorteil muss jedoch gewertet werden, dass durch das Wegfallen der Symmetriestreiktionen unbeschränkt Änderungen der Positionen der Atome in den QM-Rechnungen möglich sind. In Überstrukturmodellen höherer Symmetrie können die Bewegungsfreiheitsgrade der Atome dagegen eingeschränkt sein.

Ob geordnete Überstrukturen oder Strukturmodelle in der Raumgruppe $P1$ besser geeignet sind, die jeweilige Fehlordnung zu beschreiben, muss im Einzelfall entschieden werden. Dies hängt zum einen von den Strukturen der untersuchten Verbindungen und der Größe der benötigten Strukturmodelle ab, zum anderen aber auch von den verfügbaren Rechenkapazitäten. In dieser Arbeit werden beide Strategien verfolgt. Abbildungen und Informationen zu den jeweils verwendeten Strukturmodellen finden sich in den Kapiteln der Ergebnisdarstellung.

2.1.6 Substitutionsmischkristalle

Als Substitutionsmischkristalle werden kristalline Festkörper aus mehreren Elementen bezeichnet, in denen sich die eine Atom- oder Ionensorte auf den Wyckoff-Positionen des anderen Elements verteilt.^[24] Voraussetzung für das Auftreten solcher Substitutionsmischkristalle ist eine geringe Radiendifferenz der beteiligten Atome/Ionen und eine geringe Differenz ihrer Elektronegativitäten.^[25, 26] Zudem müssen die beteiligten Verbindungen isotyp kristallisieren.

Sind diese Voraussetzungen gegeben, wird zumeist ein linearer Verlauf des Elementarzellenvolumens mit sich ändernder Zusammensetzung des Mischkristalls beobachtet. Dieses Verhalten wurde zuerst von VEGARD beobachtet und wird entsprechend als VEGARD'sche Volumenregel bezeichnet.^[26]

Die in dieser Arbeit betrachteten Mischkristalle erfüllen ausnahmslos die oben genannten Voraussetzungen. Sie werden durch Aufschmelzen und anschließende thermische Nachbehandlung zweier zueinander ähnlicher Verbindungen erhalten. Die untersuchten IP bilden Mischkristalle, in denen nur eine der jeweils zwei enthaltenen Atom- bzw. Ionensorten ersetzt wird.

Im Fall der ternären Alkalimetallsilizide $M_4\text{Si}_4$ mit $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ist es beispielsweise die Substitution von Alkalimetallkationen, die zur Bildung der Mischkristalle $(M_1M_2)_{1-x}\text{Si}_4$ führt.^[28,29] Für die quaternären Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0, 1$ und 3 handelt es sich ebenfalls um einen Substitutionsmischkristall.^[30,31] Es werden jedoch Überstrukturen realisiert, in denen die Substitution von Si durch Ge geordnet vorgenommen wird. Dafür werden Wyckoff-Positionen komplett substituiert, so dass ganzzahlige Stöchiometrie vorliegt.

Auch die in der Arbeit beschriebenen ternären Digallide bilden die lückenlose Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ in denen analog zu den Siliziden, eine Substitution der Kationen vorliegt.^[13,22] Eine Substitution im Anionenteilgitter liegt im Falle der ternären Mischkristallreihen der Tetragallide bzw. -alluminide $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4$ vor.^[13,32,33]

Die genannten IP eint die Eigenschaft, dass keine strengen Vorgaben für die einzelnen Atom-Positionen der ausgetauschten Ionen existieren. Es kann aus geometrischen oder chemischen Gründen eine bevorzugte Wyckoff-Position besetzt werden. Innerhalb dieser erfolgt die Besetzung mit steigendem Substitutionsgrad jedoch statistisch.

2.2 Quantenmechanik

Die Quantenmechanik erlaubt es, Eigenschaften von Materie bis in den subatomaren Bereich zu beschreiben. Die Entwicklung dieser Theorie umfasste mehrere Jahrzehnte. Die historischen Meilensteine sowie die wichtigsten Grundlagen und Näherungen sollen in diesem Kapitel erläutert werden.

2.2.1 Grundlagen und Näherungen

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts lieferten immer präzisere Experimente aus den Bereichen der Physik Ergebnisse, deren Interpretation durch die Gesetze der klassischen Mechanik nicht mehr möglich war. Beispielsweise lieferte die Untersuchung schwarzer Strahler durch WIEN, RAYLEIGH und JEANS erste Strahlungsgesetze.^[34-36]

PLANCK konnte durch das Postulat der Quantelung von Licht und der Beziehung

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (2.2.1)$$

mit der PLANCK'schen Konstante $h = 6,6256 \times 10^{-34}$ Js eine theoretische Beschreibung der experimentellen Befunde liefern.^[37] Dass Licht nicht mehr nur als Welle aufgefasst werden kann, wie MAXWELL bereits 1865 postulierte, sondern aus Photonen mit diskreter Energie besteht, zeigte Einstein 1905 durch seine Überlegungen zur Theorie von Absorption und Emission von Licht.^[38] Die von EINSTEIN eingeführte Quantentheorie wurde später durch COMPTON in seinen Untersuchungen des Photoeffektes bestätigt, wobei sich erstmals die Möglichkeit ergab, die PLANCK'sche Konstante experimentell zu bestimmen.^[39]

Aufbauend auf der Quantentheorie entwarf BOHR das nach ihm benannte Atommodell, welches noch heute das allgemeine -wenn auch nicht mehr ganz zeitgemäße- Weltbild eines Atoms prägt.^[40] Dessen Erweiterungen durch SOMMERFELD hat unter anderem dazu beigetragen das Wasserstoffspektrum zu erklären.^[41]

Dass auch Materieteilchen Welleneigenschaften aufweisen, wurde 1923 von DE BROGLIE erstmals postuliert und bereits 1927 von DAVISSON und GERMER durch Beugungsexperimente von Elektronen an einem Nickelkristall experimentell bestätigt.^[42, 43]

Die Formulierung der modernen Quantenmechanik begann 1925 mit der Einführung der Matrizenmechanik durch HEISENBERG, BORN und JORDAN.^[44,45] Sie wurde 1926 durch den Ansatz von SCHRÖDINGER, der in Anlehnung an DE BROGLIE die Wellenmechanik und mit ihr schließlich die SCHRÖDINGER-Gleichung (SG) formulierte komplettiert.^[46] Die Vereinigung der Quantenmechanik mit der speziellen Relativitätstheorie durch DIRAC ab 1927, die Einführung seiner Bra-Ket-Notation in die Operator-Theorie und die Erarbeitung einer strengen mathematischen Basis durch von NEUMANN sind Meilensteine in der Entwicklung dieser heute so wichtigen Theorie.^[47, 48] Mit ihr lassen sich experimentelle Messwerte als Wahrscheinlichkeit vorhersagen und sind nicht durch den Zustand des Systems vor der Messung bestimmt. Die Zustände, die das untersuchte System annehmen kann und die Messgrößen, die aus ihnen resultieren werden daher getrennt betrachtet. Jeder Messgröße wird ein mathematisches Objekt, eine Observable, zugeordnet. Der Zustand eines physikalischen Systems wird durch einen Zustandsvektor $|\varphi\rangle$ repräsentiert. Eine Möglichkeit der Darstellung für $|\varphi\rangle$ besteht in der Schreibweise als Wellenfunktion $\varphi(\vec{r}, t)$, wobei $\vec{r}$ als vektorielle Größe die Raumkoordinaten des betrachteten Teilchens beschreibt. Zustandsvektoren und Wellenfunktionen, die sich nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden, beschreiben identische Zustände des Systems. Die Darstellung einer Observablen erfolgt durch einen Operator $\hat{O}$, der auf einen Zustandsvektor $|\varphi\rangle$ wirkt und so einen neuen Zustandsvektor $|\phi\rangle$ erzeugt. Die 1926 von SCHRÖDINGER zunächst als Wellengleichung aufgestellte Differentialgleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2.2)$$

besser bekannt als SCHRÖDINGER-Gleichung, bildet heute das Fundament für die praktische Anwendung der Quantenmechanik. Hierbei ist $\hat{H}$ der Hamilton-Operator, E die Energie und Ψ die Wellenfunktion. Die Operatoren der kinetischen ($\hat{T}$) und der potentiellen Energie ($\hat{V}$) des Systems werden durch den Hamilton-Operator aufsummiert.

Für ein beliebiges System enthält er Kern- und Elektronenbeiträge der kinetischen Energie ($\hat{T}_K$ und $\hat{T}_e$), Beiträge der potentiellen Energie, die durch Kern-Kern-Abstoßung ($\hat{V}_{KK}(\vec{r})$), Elektron-Elektron-Abstoßung ($\hat{V}_{ee}(\vec{r})$) und Kern-Elektron-Anziehung ($\hat{V}_{eK}(\vec{r})$) hervorgerufen werden:

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eK}(\vec{r}) \quad (2.2.3)$$

Für ein Mehrteilchensystem wird das Lösen dieser Gleichung mit steigender Teilchenzahl unmöglich, da die Ortskoordinaten der Elektronen von denen aller anderen im System vorhandenen Elektronen abhängen und die Anzahl der Freiheitsgrade mit der Anzahl der Elektronen im System ansteigt. Eine analytisch exakte Lösung der SG gelingt daher nur für Ein-Elektronen-Systeme wie zum Beispiel dem Wasserstoff-Atom.

Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung beschreibt eine Methode, die das Lösen der SG für Systeme von Teilchen mit großer Massendifferenz erheblich vereinfacht.^[49] Schon für das einfachste Molekül, das H_2^+ -Ion ist eine solche Näherung erforderlich, um eine physikalisch sinnvolle Lösung zu erhalten.

BORN und OPPENHEIMER erkannten, dass die Bewegung der Elektronen aufgrund ihrer viel geringeren Masse von der Bewegung der Atomkerne getrennt betrachtet werden kann. Die zwischen Atomkernen und Elektronen wirkenden elektrostatischen Anziehungskräfte beschleunigen die erheblich leichteren Elektronen viel stärker als die Atomkerne, so dass diese aufgrund ihrer hohen Masse und der damit verbundenen Trägheit als ortsfest behandelt werden können. Durch diese Annahme wird ein Potential für die Elektronenbewegung im ortsfesten Potential der Atomkerne erhalten, woraus die Energie der Elektronen berechnet werden kann. Um hieraus die Gesamtenergie zu erhalten, werden die Energien der Atomkerne in der betrachteten Anordnung hinzuaddiert. Da die Gesamtenergie des Systems nicht nur in Bezug auf eine Anordnung von Atomkernen zu berechnen ist, muss deren Anordnung variiert werden. So kann die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Atomkernpositionen als Potential erhalten werden.

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde in den 1960er Jahren maßgeblich von KOHN und HOHENBERG entwickelt.^[50, 51] Die Kernaussage dieser Theorie, das sogenannte HOHENBERG-KOHN-Theorem besagt, dass der Grundzustand eines Systems von N Elektronen eine eindeutige, ortsabhängige Elektronendichte besitzt. Die Bestimmung der Elektronendichte für den Grundzustand reicht aus, um daraus alle anderen Eigenschaften des betrachteten Systems für den Grundzustand zu berechnen.

Die Näherung von BORN und OPPENHEIMER wird in der DFT ebenfalls verwendet. Es werden somit nur die Elektronen quantenmechanisch behandelt. Anstatt die Elektronendichte über eine SG mit N Elektronen zu berechnen, werden N Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, sogenannte KOHN-SHAM-Funktionen verwendet, die wiederum N Lösungen der SG in einem effektiven Potential darstellen. Jede dieser Funktionen liefert eine Elektronendichte und aufsummiert ergibt sich die Elektronendichte des gesamten Systems. Da das effektive Potential sowohl in den KOHN-SHAM-Funktionen vorkommt, als auch von der Elektronendichte selber und somit den Ergebnissen der KOHN-SHAM-Funktionen abhängt, ist eine selbstkonsistente Lösung nur auf iterativem Wege zugänglich. Dieses Verfahren zur iterativen Lösung der Elektronendichte bildet die Grundlage moderner, computergestützter QM- oder auch DFT-Methoden. In dieser Arbeit wird nachfolgend „QM“ als Bezeichnung für diese Art der Berechnungen verwendet.

Die Einführung von sogenannten Pseudopotentialen ist eine weitere, starke Vereinfachung zur Lösung der SG.^[52] Die konventionelle Beschreibung der Elektronen in der Nähe der Atomkerne, welche energetisch am höchsten liegen, erfordert eine hohe Ortsauflösung der Wellenfunktionen und somit auch einen deutlich größeren rechnerischen Aufwand als die Beschreibung der Valenzelektronen. Der Pseudopotential-Ansatz zielt darauf ab, diese „Nicht-Valenz-Elektronen“ und auch den Atomkern selber durch ein effektives, empirisches Potential zu nähern und so den Rechenaufwand signifikant zu verringern.

Der lange Weg von der Formulierung der Quantenmechanik als Theorie zur Beschreibung atomarer und subatomarer Eigenschaften von Materie hin zu ihrer Anwendung in Form von expliziten Berechnungen physikalischer Eigenschaften ist sehr lang. Es gibt eine ganze Reihe gut gestalteter Lehrbücher und Übersichtsartikel, die neben der mathematischen Beschreibung auch immer das Ziel verfolgen dem Leser anschauliche Beispiele zu liefern.^[53-57]

2.2.2 CASTEP und NMR-CASTEP

Das Software-Paket CASTEP wurde in den späten 80er Jahren von der Arbeitsgruppe um M. C. PAYNE an der Cambridge University entwickelt und wird über die Firma ACCELRYs vertrieben.^[58-60] In dieser Arbeit wurde das in Version 6.0 enthaltene NMR-

CASTEP für die Berechnungen der chemischen Verschiebung von ^{29}Si der Alkalimetallsilizide und der ternären, verwandten Verbindungen Rb_7NaSi_8 , Cs_7NaSi_8 sowie $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$ verwendet. Das Programm ermöglicht Berechnungen von elektronischen Strukturen, ohne dabei auf empirische Größen, die über den Strukturdatensatz selber hinausgehen, zurückgreifen zu müssen. Jegliche Substanzen, die prinzipiell als Anordnung von Atomkernen und Elektronen aufgefasst werden können, können auf diese Weise beschrieben werden. Ein ausführlichen User-Guide mit Hilfestellungen zu relevanten Funktionen und Einstellungen steht online zur Verfügung.^[61]

CASTEP und NMR-CASTEP wird eingebettet in MATERIALS STUDIO, einem Visualisierungsprogramm für Kristallstrukturen, vertrieben.

Dadurch besteht die Möglichkeit Kristallstrukturen, die in gängigen Programmen wie DIAMOND erstellt worden sind, zu importieren (Kap. 2.4.1). Die QM-Berechnung von NMR-Parametern erfolgt in diesem Programm auf der Grundlage ebener Wellen über den PAW bzw. GIPAW-Ansatz in Kombination mit der Verwendung von Pseudopotentialen.^[62-64] Bei der Verwendung von Pseudopotentialen werden die sehr rechenzeitintensiven, kernnahen Elektronen durch ein empirisches Potential genähert. Da diese Elektronen im Normalfall die höchste Energie und damit die kürzeste Wellenlänge besitzen, müsste für eine korrekte Beschreibung mit sehr hoher Ortsauflösung gerechnet werden. Diese Problematik wird durch die verwendeten Pseudopotentiale in CASTEP umgangen. Dabei wird, zugunsten des Rechenaufwandes, in Kauf genommen, dass durch diese Näherung wichtige Informationen verloren gehen. Aus diesem Grund werden mit CASTEP keine Quadrupolkopplungsparameter berechnet. Die Verwendung von Pseudopotentialen und die damit verbundene signifikante Verringerung des Rechenaufwands sind der ausschlaggebende Grund dafür, die mit CASTEP durchgeführten Rechnungen in der Raumgruppe *P1* vorzunehmen.

2.2.3 VASP

Das Simulations-Paket VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*) ist ein weit verbreitetes Programm zur Berechnungen von verschiedenen Festkörpereigenschaften. Seit Veröffentlichung der ersten kommerziell erhältlichen Version,

wurden kontinuierlich Verbesserungen und Erweiterungen eingeführt, so dass zum heutigen Zeitpunkt eine große Nutzergemeinschaft besteht und regelmäßig Aktualisierungen und Neuerungen veröffentlicht werden. VASP kann sowohl mit Pseudopotentialen und der lokalen Dichtenäherung (LDA, engl. von *local density approximation*) arbeiten, als auch mit dem GGA-Ansatz (engl. von *generalized gradient approximation*).^[61-66] Die lokale Dichtenäherung beschreibt ein Verfahren, die Austausch-Korrelations-Energie der betrachteten Substanz durch den Wert für ein homogenes Elektronengas anzunähern. Hierbei kommt es zu einer Überbewertung der Bindungsenergien. Diese Überbewertung wird in dem GGA-Ansatz durch einen Gradienten berücksichtigt, der dieser Überbewertung entgegenwirkt.

VASP wird in dieser Arbeit ausschließlich verwendet, um Strukturoptimierungen vorzunehmen (Kap. 2.4.3). Die mit VASP erzielten Ergebnisse beschränken sich daher auf Strukturdatensätze und die mit ihnen erhaltenen Gesamtenergien. Beides wird verwendet, um den strukturellen Einfluss von Fehlordnung quantifizieren zu können und energetische Abschätzungen bezogen auf die jeweiligen Strukturmodelle vornehmen zu können. Neben einem umfassenden User-Guide gibt es zahlreiche Arbeiten zu den in VASP verwendeten Potentialen, der Gesamtheit der Anwendungsmöglichkeiten dieses Programmpaketes sowie dem theoretischen Hintergrund.^[67-70]

Für die Nutzung von VASP sind vier Dateien essentiell: *INCAR*, *POSCAR*, *POTCAR* und *KPOINT*. Diese müssen vor jeder QM-Rechnung erstellt werden. Dazu wird die zu optimierende Struktur in die *POSCAR*-Datei eingelesen, oder durch Eingabe aller Atompositionen in die *POSCAR*-Datei überführt. In der *KPOINT*-Datei wird das *k*-Punkt-Netz, welches für die Berechnung gewählt wird, definiert. In der *POTCAR*-Datei sind die zur Berechnung benötigten Potentiale einzutragen. Die *INCAR*-Datei spezifiziert schließlich alle relevanten Parameter für die Rechnung. Die in dieser Arbeit verwendeten Konvergenzkriterien betragen für die Grenz- oder Abschneide-Energie (engl. *cut-off*) der ebenen Wellen des Basissatzes 500 eV. Die Abbruchbedingungen für die selbstkonsistente Lösung der elektronischen und ionischen Relaxation lagen bei 10^{-4} bzw. 10^{-5} eV. Das *k*-Punkt-Netz wurde der jeweiligen Größe des Strukturmodells angepasst.

2.2.4 WIEN2k

WIEN2k gehört zu den QM-Programmen, die als Voll-Potential-Code konzipiert wurden.^[71] Im Gegensatz zu CASTEP werden in WIEN2k auch die kernnahen Elektronen quantenmechanisch behandelt. Darüber hinaus wird in WIEN2k darauf verzichtet, bestimmte Bereiche der Elementarzelle durch empirische Potentiale anzunähern. Der dem Programm zugrundeliegende Ansatz wird als LAPW (engl. Von *linearized augmented plane wave*) Ansatz bezeichnet und beschreibt die verschiedenen Regionen des betrachteten Festkörpersystems differenziert.

Harte, nicht überlappende Kugeln, deren Schwerpunkt auf den Atompositionen der jeweiligen Kristallstruktur positioniert sind, beschreiben die atomaren Regionen. Die mathematische Beschreibung innerhalb der als MT-Sphären (engl. von *muffin-tin*) bezeichneten, atomaren Regionen, erfolgt durch Linearkombinationen von Kugelflächenfunktionen und radialen Basisfunktionen. Der zwischen diesen Regionen verbliebene Raum wird als interstitielle oder Gitterregion bezeichnet und wird durch ebene Wellen beschrieben.

Dieser Formalismus hat Vor- und Nachteile gegenüber anderen QM-Programmen. Da in WIEN2k auch die kernnahen Elektronen quantenmechanisch beschrieben werden, ist es möglich diejenigen Eigenschaften von Festkörpern sehr genau zu berechnen, die maßgeblich von diesen kernnahen Elektronen beeinflusst werden. Verglichen mit Programmen, in denen diese kernnahen Regionen durch empirische Potentiale genähert werden, ist der Rechenaufwand mit WIEN2k aber signifikant höher. Die mathematischen Grundlagen, um über den LAPW-Ansatz NMR-Parameter zu berechnen, sind detailliert in der Literatur beschrieben.^[72-75] Da das Programm sehr umfangreiche Anwendungsmöglichkeiten bietet, aber auch dementsprechend komplex in der Bedienung ist, liegt ein detaillierter User-Guide vor.^[76] Die wichtigsten Konvergenzkriterien, sinnvolle Startparameter sowie die Verwendung der zahlreichen separaten Programmpakete in WIEN2k werden dort erläutert.

In dieser Arbeit wird WIEN2k ausschließlich genutzt, um die NMR-Kopplungsparameter zu berechnen, welche in Kapitel 2.3.1 vorgestellt werden. Die QM-Berechnung und die Analyse des elektrischen Feldgradienten (EFG) sowie die Einstellungen, die in WIEN2k nötig sind, um auch die einzelnen Orbitalbeiträge des EFG berechnen zu können, werden detailliert in einem Übersichtsartikel beschrieben.^[77]

Eine weitere wichtige Funktion von WIEN2k, die für Beiträge zu den im Rahmen dieser Arbeit erstellten Publikationen genutzt wurde, ist die Berechnung der Zustandsdichten, (DOS, engl. von *density of states*). Eine Analyse der elektronischen Struktur auf diese Art ermöglicht es, Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und den NMR-Parametern herauszuarbeiten und für die Interpretation zu nutzen.^[78-80]

2.3 Festkörper NMR-Spektroskopie

An dieser Stelle wird ein Überblick über die Grundlagen der Festkörper NMR-Spektroskopie und die wichtigsten NMR-Kopplungsparameter gegeben. Die im Arbeitskreis für moderne Strukturanalytik zur Verfügung stehenden Geräte werden vorgestellt. Anschließend wird auf die Schnittstelle zwischen experimentell bestimmten NMR-Kopplungsparametern und QM-berechneten eingegangen.

2.3.1 Physikalische Grundlagen

Die Wechselwirkungen des magnetischen Moments von einem Atomkern mit einem externen Magnetfeld, sowie die Möglichkeit der Manipulation des dazugehörigen Drehimpulses $\vec{I}$ über Radiofrequenzpulse macht die NMR-Spektroskopie zu einer wertvollen Untersuchungsmethode. Sie erlaubt es, lokale Umgebungen von Atomen zu untersuchen. Die Grundlage der NMR-Spektroskopie bilden die von 0 verschiedenen Gesamtdrehimpulse $\vec{I}$ von Atomkernen mit ungerader Massen- oder Ordnungszahl.

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines Atomkerns wird durch das Produkt von Gesamtdrehimpuls $\vec{I}$ des betrachteten Teilchens und seinem gyromagnetischen Verhältnis γ gebildet:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2.3.1)$$

Das magnetische Moment kann nur bestimmte, durch die Quantenmechanik beschriebene und durch die Kernspinquantenzahl I festgelegte $2I + 1$ Orientierungen annehmen. Denen wird jeweils die magnetische Kernspinquantenzahl m_I zugeordnet. Ohne externes Magnetfeld sind diese Zustände entartet. In einem externen Magnetfeld $\vec{B}$ wird die Entartung der Zustände aufgehoben. Diese Aufspaltung wird als ZEEMAN-Aufspaltung bezeichnet.^[81] Die Energiedifferenz ΔE zwischen den Zuständen ist proportional zur Stärke des äußeren Magnetfeldes B_0 und zum gyromagnetischen Verhältnis γ des betrachteten Atomkerns:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad (2.3.2)$$

Aufgrund der Energiedifferenz ändert sich die Besetzung der Kernspinenergieniveaus ΔN , welche der BOLTZMANN-Verteilung folgt:

$$\Delta N = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.3.4)$$

Die Aufspaltung der möglichen Zustände und die Änderung der Besetzungszahlen bilden die Grundlage für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung und damit das Fundament der NMR-Spektroskopie. Detaillierte Informationen, beginnend bei physikalischen und quantenmechanischen Zusammenhängen bis hin zum apparativen Aufbau sowie Details der experimentellen Aufzeichnung von NMR-Spektren finden sich in der Literatur.^[82-85]

Grundsätzlich gilt es zwei Arten von NMR-aktiven Atomkernen zu unterscheiden. Atomkerne mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung und einem Kernspin $\vec{I} = \frac{1}{2}$ und solche mit anisotroper Ladungsverteilung und einem Kernspin $\vec{I} > \frac{1}{2}$. An dieser Stelle werden zunächst die Atomkerne mit $\vec{I} = \frac{1}{2}$ behandelt.

HAEBERLEIN, MEHRING und SPIESS haben drei Variablen eingeführt, mit denen sich die NMR-Signalform von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen phänomenologisch beschreiben lässt.^[86,87] Zunächst beschreibt die isotrope Signalverschiebung δ_{iso} den Signalschwerpunkt im Vergleich zu einer Referenzsubstanz:

$$\delta_{iso} = \frac{(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})}{3} \quad (2.3.5)$$

Es gilt dabei folgende Reihenfolge zu beachten:

$$|(\delta_{zz} - \delta_{iso})| \geq |(\delta_{xx} - \delta_{iso})| \geq |(\delta_{yy} - \delta_{iso})| \quad (2.3.6)$$

Der zweite Parameter ist die Anisotropie der Verschiebungswechselwirkung Δ_{aniso} :

$$\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso} \quad (9)$$

δ_{aniso} gibt die größte Abweichung des gemessenen Signals von seinem Schwerpunkt an. Schließlich beschreibt der Asymmetrieparameter der Signalverschiebung, η_δ , den relativen Unterschied der drei Verschiebungskomponenten:

$$\eta_\delta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{zz} - \delta_{iso}} \quad (2.3.7)$$

In metallisch leitfähigen Verbindungen kommt es durch die Magnetisierung der Leitungselektronen in Anwesenheit eines Magnetfeldes zu einem zusätzlichen, lokalen Magnetfeld. Dieses als Knight-Shift bezeichnete lokale Magnetfeld trägt unter Umständen deutlich stärker zu der Verschiebung der NMR-Signale bei, als die zuvor erwähnte chemische Verschiebung. Der Knight-Shift lässt sich ebenfalls QM-berechnen, wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.^[75,88]

Zusätzlich zu den für $\vec{I} = \frac{1}{2}$ zuvor beschriebenen magnetischen Wechselwirkungen müssen für $\vec{I} > \frac{1}{2}$ die sogenannten elektrischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Zur phänomenologischen Beschreibung von NMR-Spektren die von Atomkernen mit einem Kernspin $\vec{I} > \frac{1}{2}$ aufgenommen werden, muss daher der Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmbaren Quadrupolkopplungskonstanten C_Q und der Hauptkomponenten des elektrischen Feldgradienten, V_{ZZ} , bekannt sein. Der EFG des Systems koppelt mit dem Quadrupolmoment des Atomkerns und wird durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben. Zwischen dem Betrag der Hauptkomponente des EFG, $|V_{ZZ}|$, und der Kopplungskonstanten besteht folgender Zusammenhang:

$$C_Q = \frac{|V_{ZZ}|eQ}{h} \quad (2.3.8)$$

C_Q lässt sich aus der experimentell bestimmbaren Quadrupolkopplungsfrequenz ν_Q und dem Kernspin I des jeweils betrachteten Isotops berechnen:

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \quad (2.3.9)$$

Es ist demnach nicht möglich, das Vorzeichen des V_{ZZ} experimentell zu bestimmen. Der Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung, η_Q , gibt das Verhältnis der drei Komponenten des EFG-Tensors zueinander an und ist definiert als:

$$\eta_Q = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (2.3.10)$$

Es gibt in der Festkörper-NMR-Spektroskopie, je nach Beschaffenheit der zu untersuchenden Atomkerne, weitere Wechselwirkungen, von denen hier nur die zwei wichtigsten vorgestellt wurden.

Die chemische Verschiebung in Form der Messgrößen δ_{iso} , δ_{aniso} und η_{δ} ist die wichtigste Informationsquelle für die Untersuchung der Alkalimetallsilizide und weiterer Verbindungen, welche das Isotop ^{29}Si mit $I = \frac{1}{2}$ enthalten.

Die Quadrupolkopplung, die über die Messgröße C_Q und den Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung experimentell zugänglich ist, wird für die weiteren Verbindungen als Informationsquelle genutzt. Die physikalischen Eigenschaften der Atomkerne, die zur Berechnung der NMR-Parameter nötig sind, müssen in Tabellenwerken nachgeschlagen werden.^[89]

2.3.2 Technische Ausstattung

Der Arbeitskreis für moderne Strukturanalytik ist mit einem Bruker AVANCE III NMR-Spektrometer mit einem Magnetfeld von $B_0 = 9,4$ Tesla ausgestattet. Es stehen verschiedene, für die jeweiligen Anforderungen an die Experimente angepasste Probenköpfe zur Verfügung. Zur vorhergehenden Synthese und Probenvorbereitung steht ein Labor mit zwei Argon-Schutzgas-Handschuhboxen, verschiedenen Öfen und einem Arbeitsplatz zur Glasbearbeitung zur Verfügung. Ein Großteil der NMR-Experimente, die letztendlich zu den in dieser Dissertation bearbeiteten Fragestellungen geführt haben, wurden von M. Sc. Volker Peters, Dipl. Chem. Sascha Eisenhut, Dipl. Chem. Alexander Korthaus sowie Dr. Oliver Pecher am Institut für Anorganische Chemie vorbereitet und durchgeführt.^[90,91,13,138] Ein Verweis auf die jeweils als Grundlage dienenden experimentellen Ergebnisse erfolgt in den Kapiteln der Ergebnisdarstellung.

2.3.3 Linienformanalyse und Spektrensimulation

Die gemessenen Spektren sind die Grundlage für die Bestimmung der verschiedenen NMR-Kopplungsparameter. Auf Basis einer Linienformanalyse können aus ihnen, je nach Anforderung und untersuchter Wechselwirkung, die Zahlenwerte der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten NMR-Kopplungsparameter erhalten werden. Dies geschieht immer über den iterativen Abgleich simulierter Linienformen mit dem gemessenen NMR-Spektrum nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

SIMPSON als frei erhältliches Programmpaket ist ein weit verbreitetes und vielfältig genutztes Werkzeug für diesen wichtigen Schritt der modernen Festkörper-NMR-Spektroskopie.^[92] Die Grundlage von SIMPSON sind zeitaufwändige, quanten-

mechanische Berechnungen der Dichtematrizen der jeweils betrachteten Spin-Systeme. Auf diese Weise Spektren zu simulieren, ist sehr zeitintensiv und da dieser Schritt bei der iterativen Linienformanalyse sehr häufig durchgeführt werden muss, kann die Linienformanalyse mitunter länger dauern als das NMR-Experiment selber.

Im Arbeitskreis für moderne Strukturanalytik wurde von M. Sc. Volker Peters im Rahmen seiner Dissertation das auf MATLAB basierende Programm SIMGUI entwickelt. SIMGUI ist auf die im Arbeitskreis für moderne Strukturanalytik verwendeten Messmethoden der NMR Spektroskopie beschränkt und bei Weitem nicht so vielseitig wie SIMPSON. Da die Simulationen der NMR-Spektren ausschließlich auf phänomenologisch hergeleiteten Gleichungen basiert, ist der Zeitgewinn gegenüber SIMPSON bei der Linienformanalyse signifikant. Neben dieser für den experimentellen Teil des methodischen Zusammenspiels von NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen essentiellen Schritt bietet SIMGUI die Möglichkeit, die QM-berechneten NMR Parameter als Simulation zu verbildlichen. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des verwendeten Rechenmodells können neben den NMR-Parametern auch die relativen Intensitäten einzelner, QM-berechneter Signalkomponenten berücksichtigt werden. Diese Funktion ist besonders wertvoll, wenn ein komplexes, aus der Überlagerung vieler Signalkomponenten bestehendes NMR-Spektrum durch Linienformanalyse angepasst werden soll. Hierfür liefern die QM-Rechnungen wichtige Startparameter. Das zur QM-Berechnung verwendete Strukturmodell gibt Aufschluss darüber, welche Parameter in der Anpassung variiert werden dürfen und welche fest vorgegeben sind. Eine detaillierte Beschreibung der Arbeitsweise von SIMGUI sowie aller enthaltenen Funktionen findet sich in der Dissertation von M. Sc. Volker Peters.^[90]

2.4 Strategie und Vorgehensweise

In diesem Kapitel wird die während der Promotion erarbeitete Vorgehensweise vom Erhalt eines Strukturdatensatzes bis hin zu aussagekräftigen Ergebnissen in Form verschiedener QM-berechneter Größen dargelegt. Weitere Hilfsmittel werden vorgestellt, die Motivation zur Untersuchung ausgewählter Modellsysteme wird begründet und die Ergebnisse der QM-Berechnungen erläutert. Am Ende des Kapitels ist die schematische Vorgehensweise als Fließschema grafisch dargestellt.

2.4.1 Programme und Hilfsmittel

Neben den eigentlichen, DFT-basierten Programmpaketen, die in den Kapiteln 2.2.2 - 2.2.4 vorgestellt wurden, sind weitere Programme zum Bearbeiten, Editieren und Modifizieren von Strukturmodellen sehr hilfreich. Diese Programme werden nachfolgend mit einer Beschreibung der genutzten Verwendung vorgestellt.

DIAMOND

DIAMOND ist ein Programm zur Visualisierung von Kristall- und Molekülstrukturen und wird von dem Unternehmen CRYSTAL IMPACT vertrieben.^[93, 94] Neben der Möglichkeit der einfachen bildlichen Darstellung von Kristallstrukturen bietet es eine Vielzahl nützlicher Werkzeuge. Es lassen sich Atome substituieren, auslenken und entfernen. Eine Analyse der Koordinationssphären und Abstandsanalysen sind interaktiv möglich. Es bietet jedoch keine Möglichkeit, auf der Grundlage der Gruppentheorie Modifizierungen der Punktlagensymmetrien und Raumgruppen vorzunehmen. In DIAMOND importierte oder manuell erstellte und anschließend unter Umständen modifizierte Strukturdatensätze lassen sich in einer ganzen Reihe von Formaten wieder exportieren. Diese Datensätze werden als Ausgangsstrukturen in die DFT-basierten Programmpakete importiert.

WXDRAGON

WXDRAGON ist ein von Dr. Bernhard Eck geschriebenes Programm, welches als Antwort auf das Fehlen einer Software gedacht ist, die in der Lage ist, die vielfältigen Ausgabeformate der verschiedensten QM-Programme ohne Umwege zu lesen und weiter zu verarbeiten.^[95] Es wird in dieser Arbeit an der Schnittstelle zwischen VASP und WIEN2k genutzt. WXDRAGON erlaubt es, auf interaktivem Wege die

Strukturoptimierung in VASP zu verfolgen und zu beurteilen. Nach erfolgreicher Strukturoptimierung ermöglicht es, den erhaltenen Strukturdatensatz zu visualisieren, zu analysieren und in das von WIEN2k lesbare Format zu überführen.

POWDERCELL

POWDERCELL ist ein weiteres Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturdaten.^[23] Es wurde ursprünglich geschrieben, um einen Vergleich experimenteller und theoretischer Diffraktogramme zu ermöglichen. Es bietet darüber hinaus die Möglichkeit sämtliche *klassengleichen*, *isomorphen* und *translationengleichen* Untergruppen einer Kristallstruktur interaktiv zu generieren. Zusätzlich listet es die Wyckoff-Lagen und Informationen der Koordinationssphären einzelner Atome auf. Für Symmetrieabstiege bietet es eine einfache und übersichtliche Möglichkeit zur Auflistung aller Informationen in der Wyckoff-Nomenklatur sowie möglichen Verschiebungen und Transformationen des kristallographischen Achsensystems.

GNUPLOT

GNUPLOT ist ein frei erhältliches Programm zur graphischen Darstellung von Daten und mathematischen Funktionen.^[96] In dieser Arbeit wird es zum Zweck der Analyse und Visualisierung der Ergebnisse genutzt. GNUPLOT wird über eine Kommandozeile gesteuert und ermöglicht die Ausgabe von Bilddateien in verschiedenen Formaten. Für komplexe grafische Darstellungen können die Befehlsfolgen in Form einer einfachen Textdatei geschrieben werden. Auf diese Weise lassen sich die Befehlsfolgen einfach modifizieren und an die jeweiligen Anforderungen anpassen.

2.4.2 Modellsysteme

Für eine experimentell untersuchte Verbindung gilt grundsätzlich, dass auch bei geringen Substitutionsgraden der Abstand einzelner SZ zueinander variabel ist. Es kann nur unter der Annahme maximal voneinander entfernter SZ auf Basis der Struktur ein vom Substitutionsgrad abhängiger, mittlerer Abstand definiert werden. Dieser kann in der Praxis aber sehr wohl über- und unterschritten werden.^[13,22]

Die Wahrscheinlichkeit für geringe Abstände von zwei oder mehreren SZ zueinander bei Substitutionen im Bereich weniger Prozente fällt bei statistischer Fehlordnung dennoch gering aus.

Da sich das NMR-Signal aus einer Überlagerung aller lokaler Umgebungen des als Sonde gewählten Isotops zusammensetzt, werden die experimentellen Ergebnisse der NMR-Spektroskopie von den Eigenschaften der am häufigsten vorkommenden lokalen Anordnungen dominiert. Diese Anordnungen werden in guter Näherung durch diejenigen SZ repräsentiert, deren Abstände in der Größenordnung der mittleren Abstände liegen. Weniger häufig auftretende lokale Anordnungen benachbarter SZ beeinflussen das NMR-Signal aufgrund ihres niedrigen Beitrages zur Signalintensität nur sehr wenig. Aufgrund dieser Überlegung wird das methodische Zusammenspiel von NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen in dieser Arbeit zunächst auf Substanzen mit niedrigen Substitutionsgraden angewendet.

Hierfür liegen die Gründe sowohl auf der Seite der QM-Rechnungen als auch auf experimenteller Seite. Zum einen wird die präzise Beschreibung von Fehlordnung mit zunehmendem Substitutionsgrad in Form von Überstrukturmodellen immer aufwändiger. Zur Beschreibung von nicht mehr als isoliert zu betrachtender SZ lassen sich nur mit hohem Aufwand alle statistisch möglichen lokalen Anordnungen der SZ zueinander modellieren. In diesem Fall kann durch QM-Rechnungen zudem keine eindeutige Aussage über die Häufigkeit für das Auftreten einzelner lokaler Anordnungen erhalten werden. Daher können für die zahlreichen Konfigurationen zwar NMR-Kopplungsparameter berechnet werden, allerdings könnten diese nur in ein simuliertes NMR-Spektrum überführt werden, in dem die Signalintensitäten willkürlich oder auf Basis chemischer Intuition gewählt sind.

Auf experimenteller Seite führt eine große Anzahl SZ mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen in einer Verbindung zu einer Überlagerung unzähliger unterschiedlicher NMR-Signalkomponenten. Eine Anpassung und Extraktion der NMR-Parameter ist in einem solchen Fall nur eingeschränkt möglich.^[13,28]

Die Notwendigkeit zur QM-Berechnung der NMR-Kopplungsparameter für fehlgeordnete Substanzen ist somit auch aus dem Grund gegeben, dass sinnvolle Startparameter für die Linienformanalyse zur Interpretation immer komplexerer Spektren benötigt werden.

Für die Anwendung des methodischen Zusammenspiels von XRD, NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen werden aus den genannten Gründen zunächst Modellsysteme mit geringen Fehlordnungskonzentrationen bzw. Substitutionsgraden gewählt. In den Überstrukturmodellen zur Beschreibung müssen hierfür in einfachen Fällen nur wenige, im besten Fall nur eine lokale Anordnung der Atome um das SZ modelliert werden. Das gemessene NMR-Signal setzt sich in diesem Fall idealerweise nur aus dem Signal der Hauptkomponente (Matrix) und dem Signal, welches von der direkten Umgebung eines isolierten SZ stammt, zusammen. Die so gewonnenen Erkenntnisse können iterativ auf kompliziertere, fehlgeordnete Systeme übertragen werden.

2.4.3 Generierung von Strukturmodellen

Die Anforderungen an die in dieser Arbeit verwendeten Strukturmodelle hängen von den zu beantwortenden Fragestellungen und weniger von exakten Zusammensetzung der tatsächlich experimentell untersuchten Verbindung ab. Die exakte Zusammensetzung eines Strukturmodells im Sinne einer Summenformel spielt daher zunächst eine untergeordnete Rolle. Im Experiment werden meist Substitutionen in Prozentschritten durchgeführt. In einem Modell beschränkt die Anzahl der Atome in der EZ des Aristotyps und den Überstrukturen die wählbaren Substitutionsgrade, so dass das Voraussetzen einer exakten Übereinstimmung weder notwendig noch praktikabel ist.

Für die Erstellung von Strukturmodellen ist zunächst zu evaluieren, ab welchem Abstand der SZ zueinander eine gegenseitige Beeinflussung vernachlässigbar wird. Je nach Atomsorte und Vernetzungsgrad der betrachteten Substanz können dies unterschiedliche Abstände sein. Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen liegen sie zwischen 5 und 15 Å. Dieser Wert kann zum einen durch die Atomverschiebungen überprüft werden, die eine Substitution zur Folge hat, zum anderen geben die berechneten NMR-Kopplungsparameter ebenfalls darüber Aufschluss. Klingt der Einfluss einer Substitution nach einem bestimmten Abstand zum SZ ab, so kann dies Anhand ausbleibender Atomverschiebungen im Vergleich zur unbeeinflussten Struktur belegt werden.

Eine Übereinstimmung der NMR-Parameter von der Ausgangsstruktur und der Struktur mit SZ kann ebenfalls einen Hinweis darauf geben, dass ab einem bestimmten Abstand der Einfluss der Fehlordnung auf die übrige Struktur ausbleibt.

Die Anzahl der enthaltenen Atome der verwendeten Strukturmodelle variiert zwischen 24 und 180. Dementsprechend haben die Überstrukturmodelle Abmessungen von wenigen Hunderten bis hin zu mehreren Tausend Å³. Eine Obergrenze existiert nur in Form der zur Verfügung stehenden Rechenleistungen und -kapazitäten. Es gilt für die Abschätzung jeweils einen Kompromiss zu finden, der eine präzise Beschreibung erlaubt und dennoch endliche Berechnungszeiten erfordert.

2.4.4 Strukturoptimierungen

Intuitiv wird erwartet, dass es aufgrund einer scheinbar willkürlichen Substitution in einer Kristallstruktur zu Änderungen im Gefüge der Atome kommt. Diese Änderungen im Gefüge müssen unbedingt durch eine Strukturoptimierung des verwendeten Modells berücksichtigt werden. Von Strukturoptimierung oder kurz Optimierung wird in diesem Zusammenhang immer dann gesprochen, wenn eine iterative räumliche Verschiebung aller enthaltenen Atome in Bezug auf das energetische Minimum des gesamten Strukturmodells durchgeführt wird. Dies ist für QM-Rechnungen ein wichtiger Schritt. Nur durch eine Optimierung der erzeugten Strukturmodelle ist sichergestellt, dass die mathematischen Gesetzmäßigkeiten der QM nicht grundlegend verletzt werden.

Strukturoptimierungen sind in der Regel der zeitintensivste Schritt, jedoch maßgeblich für die Qualität der Ergebnisse verantwortlich. An diesem Punkt kommen erneut die Überlegungen zur Strukturchemie aus den Kapiteln 2.1.3 – 2.1.5 zum Tragen. Es gilt herauszufinden, ob die zu beschreibende Fehlordnung auf Basis eines lediglich symmetriereduzierten Strukturmodells erfolgen kann. Liegt dem verwendeten Strukturmodell eine Raumgruppe vergleichsweise hoher Symmetrie im Sinne der Gruppentheorie zugrunde, dürfen die Bewegungen der Atome während der Optimierung die Symmetrieelemente nicht verletzen. Atome auf speziellen Lagen dürfen von den vorgegebenen Positionen nicht abweichen, da sonst die zuvor gültige Symmetrie verloren ginge. Atome auf allgemeinen Lagen haben dagegen Freiheitsgrade für die Verschiebung, also eine oder mehrere Raumrichtungen, in die

sie ohne Verletzung der Symmetrie ausgelenkt werden können. Durch die Optimierung eines Strukturmodells mit Symmetriestreiktionen können maßgeblich andere Ergebnisse erhalten werden, als für die Optimierung einer EZ identischen Inhalts in der Raumgruppe *P1* ohne Restriktionen für die Atombewegungen. Es kann jedoch genauso der Fall eintreten, dass die für die Optimierung eines *P1* Modells festgestellten Atomverschiebungen denen gleichen, die für ein Modell mit Symmetriestreiktionen erhalten werden. Dies zeigt der Vergleich der Ergebnisse der Strukturoptimierungen für die Alkalimetallsilizide für Modelle mit vergleichsweise geringer Symmetrie und der Raumgruppe *P1* ohne Symmetrie (Abb. 3.2.2, S. 52). Zudem zeigen die berechneten NMR-Parameter für die Digallide, dass ein deutlicher Unterschied zwischen Modellen in der Raumgruppe *P1* und denen, mit höherer Symmetrie existiert, welche wiederum auf die unterschiedlichen Ergebnisse der Strukturoptimierungen zurückzuführen sind (Tab. 3.5.2, S. 87).

2.4.5 Analyse der Gitterparameter

Der Vergleich QM-berechneter Gitterparameter mit experimentell bestimmten dient als erste Kontrollinstanz für die Richtigkeit der verwendeten Strukturmodelle. Für die untersuchten Mischkristallreihen wurden experimentell die gesamten Zusammensetzungsbereiche durch XRD charakterisiert und Gitterparameterbestimmungen durchgeführt.^[13,28,33] Der beobachtete Einfluss des Substitutionsgrades sollte durch die QM-Rechnungen korrekt wiedergegeben werden, vorausgesetzt es wurden geeignete Strukturmodelle für die QM-Berechnung gewählt. Methodisch bedingte Abweichung berechneter und experimentell bestimmter Gitterparameter müssen bei diesen Vergleichen berücksichtigt werden. Hierzu zählt insbesondere das für LDA-Funktionale bekannte Unterschätzen der Gitterparameter, welches mit der Überschätzung anderer Größen wie beispielsweise dem Elastizitätsmodul einhergeht und als LDA *overbinding* bezeichnet wird.^[97]

2.4.6 Analyse lokaler Strukturänderungen

Um den strukturellen Einfluss von Fehlordnung durch QM-Rechnungen quantifizieren zu können, ist ein Vergleich der optimierten, Ausgangsstruktur mit dem optimierten Strukturmodell, welches die jeweils zu untersuchende Fehlordnung enthält notwendig.

Dieser Vergleich erfolgt ausgehend von den QM-berechneten Atompositionen der optimierten Ausgangsstruktur des Aristotyps. Durch einen Vergleich mit den Atompositionen des optimierten, die Fehlordnung enthaltenen Strukturmodells werden die Atomauslenkungen in x-, y- und z-Richtung extrahiert. Dies kann mit Hilfe eines MATLAB-Skriptes geschehen. Aus diesen Atomauslenkungen lassen sich die Verschiebungsvektoren aller enthaltenen Atome berechnen. Eine Auftragung der Länge der Verschiebungsvektoren gegen den Abstand der einzelnen Atome zum SZ gibt Aufschluss über die Stärke und die Reichweite des strukturellen Einflusses der eingeführten Fehlordnung (Abb. 2.4.1).

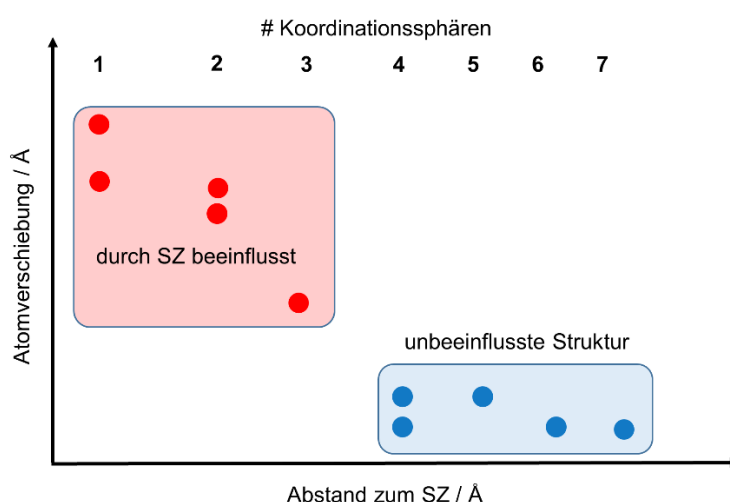


Abbildung 2.4.1: Schematischer Verlauf der infolge einer Strukturoptimierung beobachteten Atomverschiebungen in Abhängigkeit des Abstandes zum SZ.

In dieser schematischen Darstellung können die ersten drei Koordinationssphären als beeinflusst, weiter entfernte als unbeeinflusst angesehen werden. Je nach untersuchter Verbindung können sich die beobachteten Atomverschiebungen anisotrop entlang der drei Raumrichtungen entwickeln. Dies hängt in erster Linie von dem Vernetzungsgrad der Struktur ab und muss im Einzelfall geprüft werden.

2.4.7 Energetischer Vergleich

Jedem Strukturmodell ist über die QM-berechnete Elektronendichte eine eindeutige Gesamtenergie zuzuordnen. Bei dem Vergleich ähnlicher Strukturmodelle, in denen der Unterschied nicht in der Zusammensetzung des Strukturmodells im Sinne einer

Summenformel, sondern in der Anordnung der Atome liegt, können diese Gesamtenergien direkt verglichen werden. Auf diese Weise können Vermutungen von Vorzugsbesetzungen unabhängig untermauert oder widerlegt werden.

Ist die Zusammensetzung der zu vergleichenden Strukturmodelle nicht identisch, sondern lediglich ähnlich, so ist ein direkter Vergleich unzulässig, da sich mit der geänderten Anzahl der enthaltenen Atome und Elektronen auch die Gesamtenergie ändern muss. Über einen „Umweg“ lässt sich auch in solchen Fällen ein energetischer Vergleich vollziehen. Hierzu werden für alle im Strukturmodell enthaltenen Atomsorten die Gesamtenergien pro Atom in ihren jeweiligen Elementstrukturen berechnet. Diese Energien werden dann entsprechend der Häufigkeit der verschiedenen Atomsorten im Strukturmodell aufsummiert und die Differenz zur Gesamtenergie des Strukturmodells gebildet:

$$\Delta_f E = E_{\text{tot}}(\text{Modell}) - E_{\text{tot}}(\Sigma \text{ enth. Elemente}) \quad (2.4.1)$$

Aus dem Ergebnis lässt sich die Bildungsenergie der dem Strukturmodell zugrundeliegenden Verbindung abschätzen.^[98] Werden auf diese Weise zwei Strukturmodelle miteinander verglichen, in denen eines ein zusätzliches Atom enthält, so wird die Änderung in der Zusammensetzung durch dieses Vorgehen näherungsweise herausgerechnet und ein energetischer Vergleich ist zulässig.

2.4.8 Analyse von NMR Kopplungsparametern

Nach erfolgter Strukturoptimierung mit VASP wird der erhaltene Datensatz in das Programm WIEN2k exportiert. Dort wird auf Basis der nun festgelegten, nicht mehr zu verändernden Struktur nach einer selbstkonsistenten Lösung für die Elektronendichte gesucht. Ist die Rechnung konvergiert, wird die im letzten Iterationsschritt festgelegte Elektronendichte verwendet, um die NMR-Parameter der im Strukturmodell enthaltenen Atome zu berechnen.

Für die Mehrheit der untersuchten Verbindungen wurde der EFG analysiert. Der Zahlenwert der Hauptkomponente, V_{zz} , ihr Vorzeichen und der das Verhältnis der einzelnen Tensorkomponenten zueinander angegebende Asymmetrieparameter, η_Q , sind die zu extrahierenden Größen. Eine weitergehende Analyse erlaubt es, die einzelnen Orbitalbeiträge der Hauptkomponente des EFG anzugeben. Da von

experimenteller Seite häufig auch orientierungsabhängige Messungen an Einkristallproben oder ausgerichteten Pulverproben vorgenommen werden, sind auch die berechneten Tensororientierungen und ihre Lage im kristallographischen Koordinatensystem von Relevanz. Die ausführliche Nutzung der Informationen der Tensororientierung zur Simulation und Anpassung von komplexen NMR-Spektren ist in den Dissertationen von M. Sc. Volker Peters und Dipl. Chem. Alexander Korthaus dargelegt und wird in dieser Arbeit ausschließlich für $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ (Kap. 3.8) näher betrachtet.^[90,138]

Für Isolatoren wird zusätzlich zum EFG der Wert der Abschirmung, $\sigma_{\text{iso}} = -\delta_{\text{iso}}$, die Anisotropie der chemischen Verschiebung δ_{aniso} und der Asymmetrieparameter der chemischen Verschiebung, η_δ , mit WIEN2k berechnet. Da die chemische Verschiebung zunächst unreferenziert ausgegeben wird, ist ein direkter Vergleich mit experimentellen Werten nicht möglich. Eine Referenzierung, um einen direkten Vergleich der chemischen Verschiebungen aus Experiment und Theorie zu erlauben, kann daher ausschließlich für eine Reihe von Verbindungen erfolgen.^[28,74] Alternativ kann die im Experiment verwendete Referenzsubstanz in idealisierter Weise ebenfalls mit QM-Methoden untersucht werden.^[99] Da für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen von Fehlordnung die Änderung der chemischen Verschiebung mit der Änderung der lokalen Umgebung von Interesse ist, ist eine Referenzierung nicht zwingend erforderlich. Die grundlegende Information ist in der relativen Änderung des Parameters und nicht in seinem Absolutwert zu finden.

Die Analyse der erhaltenen NMR-Kopplungsparameter und ihr Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Daten kann, wie bereits für die Verschiebungsvektoren gezeigt, grafisch erfolgen (Abb. 2.4.2). Zudem wird ein Vergleich mit den berechneten NMR-Kopplungsparametern für ein Strukturmodell ohne Substitution durchgeführt. So ist eine generelle Aussage über die Reichweite des Einflusses einer Substitution auf den jeweiligen NMR-Kopplungsparameter und damit auf das zu erwartende NMR-Signal möglich.

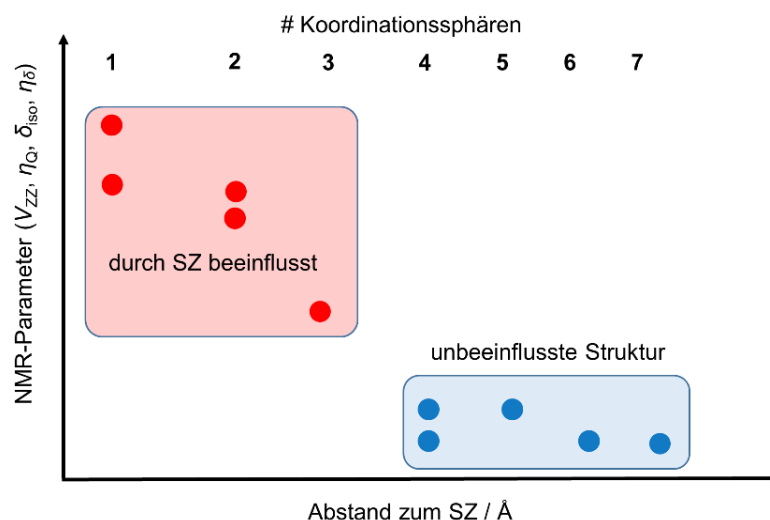


Abbildung 2.4.2: Schematische Darstellung der infolge einer Substitution hervorgerufenen Änderungen berechneter NMR-Kopplungsparameter in Abhängigkeit des Abstandes zum SZ.

Häufig ist eine weitergehende Analyse der NMR-Kopplungsparameter, die über die reinen Zahlenwerte und ihren Vergleich mit experimentellen Daten hinausgeht, zur Interpretation der Ergebnisse notwendig. Zum Beispiel kann durch Manipulieren der zur QM-Berechnung verwendeten Strukturmodelle der Einfluss einzelner Strukturparameter auf die NMR-Kopplungsparameter herausgearbeitet werden. Diese Computerexperimente können für die Planung weiterer Experimente äußerst hilfreich sein.

Die Reihenfolge des Vorgehens und die Verwendung der angesprochenen Hilfsmittel für das methodische Zusammenspiel von XRD, NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen wird abschließend anhand eines Fließbildes erläutert (Abb. 2.4.3).

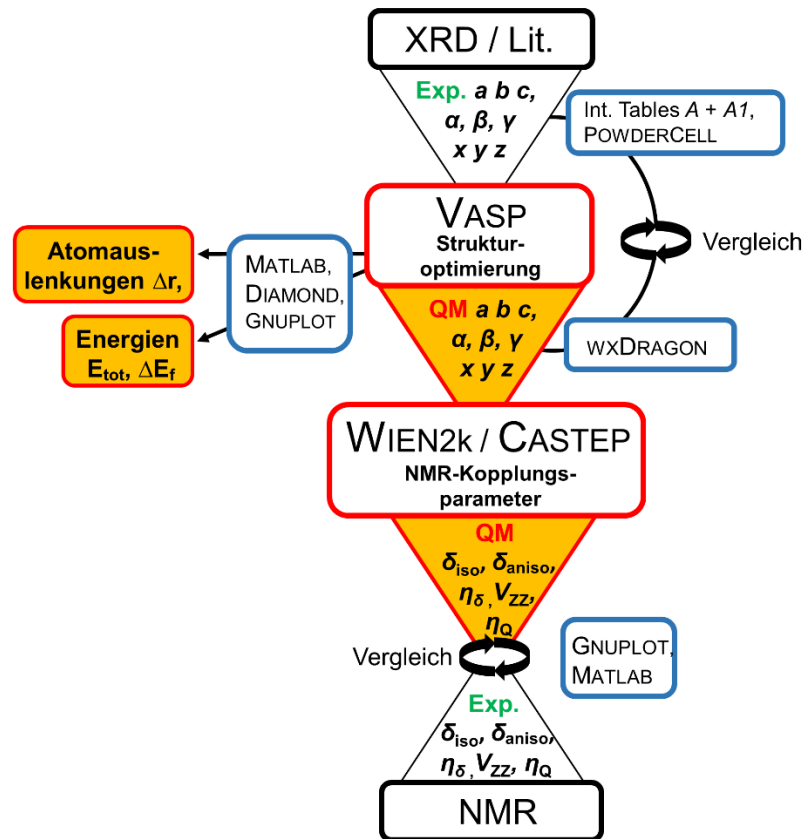


Abbildung 2.4.3: Methodisches Zusammenspiel von XRD, NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen zur Strukturanalyse fehlgeordneter intermetallischer Phasen. Orange hinterlegt sind die im Fokus dieser Arbeit stehenden Ergebnisse der QM-Rechnungen, Blau gekennzeichnet sind die verwendeten Hilfsmittel. Die Schnittstellen, an denen Vergleiche von berechneten und experimentellen Ergebnissen stattfinden, sind kenntlich gemacht.

Den Ausgangspunkt für das methodische Zusammenspiel bilden immer die experimentell bestimmten Strukturdaten der untersuchten intermetallischen Phasen und Verbindungen. Aus ihnen werden mit Hilfe der *International Tables for Crystallography* bzw. mit dem Programm POWDERCELL unter Anwendung der Gruppentheorie geeignete Überstrukturmodelle generiert.^[20,21,23] Die Optimierung dieser Strukturmodelle mit VASP liefert die QM-berechneten Gesamtenergien, die einen energetischen Vergleich verschiedener lokaler Anordnungen erlauben. Aus dem Vergleich von Strukturmodellen mit und ohne Fehlordnung ist unter Zuhilfenahme der Programme MATLAB, DIAMOND und GNUPLOT der strukturelle Einfluss der Fehlordnung in Form der Atomauslenkungen Δr zu quantifizieren.

Die durch Optimierung erhaltenen Strukturparameter werden mit dem Programm WXDAGON in WIEN2k importiert und zur Berechnung der NMR-Kopplungsparameter verwendet.

Die Analyse der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter erfolgt ebenfalls mit MATLAB und GNU PLOT. Die Ergebnisse können für einen Vergleich mit den experimentell beobachteten Werten genutzt werden, sinnvolle Startparameter für die Linienformanalyse liefern oder präzise Vorhersagen für noch nicht durchgeführte NMR-Experimente ermöglichen.

3 Untersuchte Verbindungen

3.1 Binäre Alkalimetallsilizide M_4Si_4 mit $M = Na, K, Rb, Cs$

Die zunächst folgenden Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 formulieren eine Zielsetzung für die Untersuchungen an den Alkalimetallsiliziden. Zudem wird Grundlegendes zur ihrer Kristallstruktur und ihren Eigenschaften erläutert. Beide Kapitel beziehen sich auch auf Kapitel 3.2, in dem die ternären Mischkristallreihen $(M1_{1-x}M2_x)_4Si_4$ mit $M1, M2 = K, Rb, Cs$ behandelt werden.

3.1.1 Einleitung und Zielsetzung

Auf Silizium basierende intermetallische Verbindungen haben aufgrund ihrer gut zu modifizierenden elektronischen Struktur schon lange ein weit gefächertes Anwendungsgebiet in der Halbleitertechnologie. In der aktuellen Forschung werden die als Zintl-Phasen klassifizierten Vertreter als Precursor-Materialien für die maßgeschneiderte Synthese von Silizium-Nanopartikeln diskutiert.^[100,101] Die Zintl-Phasen der vorgestellten intermetallischen Verbindungen des Siliziums eint ihr struktureller Aufbau aus einem Anionenteilgitter, welches durch Metallkationen koordiniert ist. Für beide der oben genannten Forschungsgebiete ist es von hohem Wert, die Veränderung und Beeinflussung dieses Anionenteilgitters durch Kationensubstitution auf atomarer Ebene studieren zu können. Die Alkalimetallsilizide sind aufgrund ihrer hochsymmetrischen, isotypen Kristallstrukturen als Modellsysteme für diese Untersuchungen geeignet.

Neben ^{29}Si mit einem Kernspin $I = 1/2$ bieten auch die in den Alkalimetallsiliziden enthaltenen Isotope $^{87/85}Rb$ und ^{133}Cs aufgrund des Kernquadrupolmoments hervorragende Eigenschaften für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Tab. 3.1.2). Besonders vor diesem Hintergrund sind diese Verbindungen prädestiniert für das in dieser Arbeit angewendete Zusammenspiel der Methoden.

Zielsetzung für die binären Vertreter der Alkalimetallsilizide M_4Si_4 mit $M = K, Rb, Cs$ ist zunächst die Verifizierung der angewendeten Methodik (Kap. 2.4). Es gilt zu überprüfen, inwiefern experimentell erhaltene und QM-berechnete Eigenschaften für

die binären Vertreter dieser Verbindungsklasse übereinstimmen. Da Na_4Si_4 durch einen anderen Strukturtyp aus dieser Verbindungsreihe herausfällt, beschränken sich die dargestellten Ergebnisse auf die übrigen binären Verbindung.^[102,103]

Basierend auf den Ergebnissen der binären Vertreter werden durch eine analoge Vorgehensweise die fehlgeordneten Verbindungen analysiert. Für die ternären Mischkristallreihen $(M_{1-x}M_2)_4\text{Si}_4$ mit $M_1, M_2 = \text{K, Rb, Cs}$ werden Untersuchungen zum Einfluss der vorliegenden Fehlordnung auf Struktur und NMR-Kopplungsparameter erarbeitet.

Die experimentellen Grundlagen der XRD und der NMR-spektroskopischen Messungen stammen aus der Dissertation von T. GOEBEL aus dem Jahr 2010 und den entsprechenden Publikationen.^[28,29] Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass bereits der Einfluss von 1 % ausgetauschter Kationen in hochauflösenden NMR-Experimenten beobachtet werden kann. Zusätzlich wird auf Basis von ^{87}Rb NMR-Experimenten die Annahme einer Vorzugsbesetzung durch das jeweils größere Kation formuliert.

Dieser Befund soll durch einen energetischen Vergleich der erstellten Strukturmodelle überprüft werden. Welche Einflüsse auf die lokale Struktur in der Nähe eines SZ festzustellen sind, wird durch QM-Rechnungen detailliert untersucht. Die QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter werden ausführlich diskutiert und durch Simulation direkt mit den experimentell aufgezeichneten Spektren verglichen.

3.1.2 Struktur und Eigenschaften

Die Verbindungsklasse der Alkalimetallsilizide umfasst die intermetallischen Verbindungen des Siliziums mit den unedlen Metallen Na, K, Rb und Cs. Die angegebene Summenformel $M_4\text{Si}_4$ berücksichtigt dabei den strukturellen Aspekt der gebildeten Si_4^{4-} -Einheiten. Die Alkalimetallsilizide gehören zu den diamagnetischen Halbleitern und kristallisieren in definierten Kristallstrukturen.^[104-107] Sie neigen bei Anwesenheit von Sauerstoff und Spuren von Wasser zur Selbstentzündung. Die in den Alkalimetallsiliziden enthaltenen Elemente erfüllen, aufgrund ihrer Position im Periodensystem, die Voraussetzungen zur Klassifizierung als Zintl-Phasen.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Elektronegativität des Siliziums (EN 1,9) im Vergleich zu den Alkalimetallen (EN 0,9-1,1) kommt es formal zu einem Elektronenübertrag von dem jeweiligen Alkalimetall auf die Si-Atome.^[26]

Als einfach negativ geladenes Anion besitzt Si⁻ die Valenzelektronenkonfiguration von Phosphor und bildet im vorliegenden Strukturtyp analog zu den in weißem Phosphor auftretenden P₄-Tetraedern Si₄⁴⁻-Anionen.

Die drei binären Alkalimetallsilizide K₄Si₄, Rb₄Si₄ und Cs₄Si₄ kristallisieren isotyp im KGe-Strukturtyp mit der Raumgruppe $P\bar{4}3n$, einer kubischen Raumgruppe ohne Inversionszentrum (Tab. 3.1.1).

Tabelle 3.1.1: Gitterparameter, besetzte Wyckoff-Lagen und fraktionierte Koordinaten der binären Silizide.^[104]

	a / Å	Wyck.- Pos.	x	y	z
K ₄ Si ₄	12,620(1)	K1(8e)	0,33221(5)	x	x
		K2(24i)	0,33581(4)	0,14092(4)	0,06450(4)
		Si1(8e)	0,06766(5)	x	x
		Si2(24i)	0,06197(5)	0,31695(5)	0,42628(5)
Rb ₄ Si ₄	13,042(1)	Rb1(8e)	0,33167(6)	x	x
		Rb2(24i)	0,33548(6)	0,14102(6)	0,06361(6)
		Si1(8e)	0,0655(2)	x	x
		Si2(24i)	0,0603(2)	0,3149(2)	0,4287(2)
Cs ₄ Si ₄	13,510(1)	Cs1(8e)	0,33172(4)	x	x
		Cs2(24i)	0,33610(4)	0,14229(3)	0,06493(4)
		Si1(8e)	0,0634(1)	x	x
		Si2(24i)	0,0591(2)	0,3124(1)	0,4317(1)

Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien der Kationen in K₄Si₄, Rb₄Si₄ und Cs₄Si₄ von 151 pm, 166 pm und 181 pm können diese in den ternären Alkalimetallsiliziden gegeneinander substituiert werden, ohne dass sich der Strukturtyp ändert.^[109] Es handelt sich daher um ein hervorragendes Modellsystem für Kationensubstitution. Das Modellsystem reagiert flexibel auf diese Art der Fehlordnung und eignet sich daher im besonderen Maße dazu, fehlordnungsbedingte Einflüsse auf die Struktur und die NMR-Kopplungsparameter zu studieren.

Wie bereits erwähnt, bietet die Verbindungsklasse der Alkalimetallsilizide neben den genannten strukturellen Aspekten auch sehr gute Voraussetzungen für einen Erkenntnisgewinn durch die NMR-Spektroskopie.

Die Isotope ^{29}Si , ^{39}K , $^{85/87}\text{Rb}$ und ^{133}Cs ermöglichen es, die auftretenden lokalen Ordnungsphänomene mit der NMR-Spektroskopie als lokaler Sonde zu untersuchen (Tab. 3.1.2).

Tabelle 3.1.2: Physikalische Eigenschaften der Isotope in den Alkalimetallsiliziden $M_4\text{Si}_4$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).^[89]

Isotop	Kernspin I	ν_L / MHz	nat. Häufigkeit / %	Q / fm ²
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	19,867187	4,68	0,00
^{39}K	$\frac{3}{2}$	4,666373	93,26	5,85
^{85}Rb	$\frac{5}{2}$	9,655172	72,17	27,60
^{87}Rb	$\frac{3}{2}$	32,721215	27,83	13,35
^{133}Cs	$\frac{7}{2}$	13,116207	100,00	-0,34

Besonders gut geeignet zur NMR-spektroskopischen Untersuchung sind die Isotope ^{29}Si und ^{87}Rb , da sie, verglichen mit ^1H in dieser Reihe die höchsten Resonanzfrequenzen ν_L besitzen. An ^{29}Si kann ausschließlich die magnetische Wechselwirkung der chemischen Verschiebung untersucht werden. ^{87}Rb hingegen eignet sich, um die elektrischen Wechselwirkungen in Form von Quadrupolkopplung zu studieren.

In der Kristallstruktur des KGe-Typs besetzen sowohl die Metallkationen als auch die Silizumanionen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Wyckoff-Positionen, so dass insgesamt vier voneinander unterscheidbare Spezies im KGe-Strukturtyp vorliegen. Die Elementarzelle enthält insgesamt 32 Formeleinheiten MSi bzw. 8 Formeleinheiten $M_4\text{Si}_4$. Die Si1- bzw. die M1-Ionen besetzen die spezielle Wyckoff-Position 8e mit dreizähliger Punktlagensymmetrie, die Si2- bzw. die M2-Ionen besetzen die allgemeine Wyckoff-Position 24i ohne spezielle Lagesymmetrie (Abb. 3.1.1).

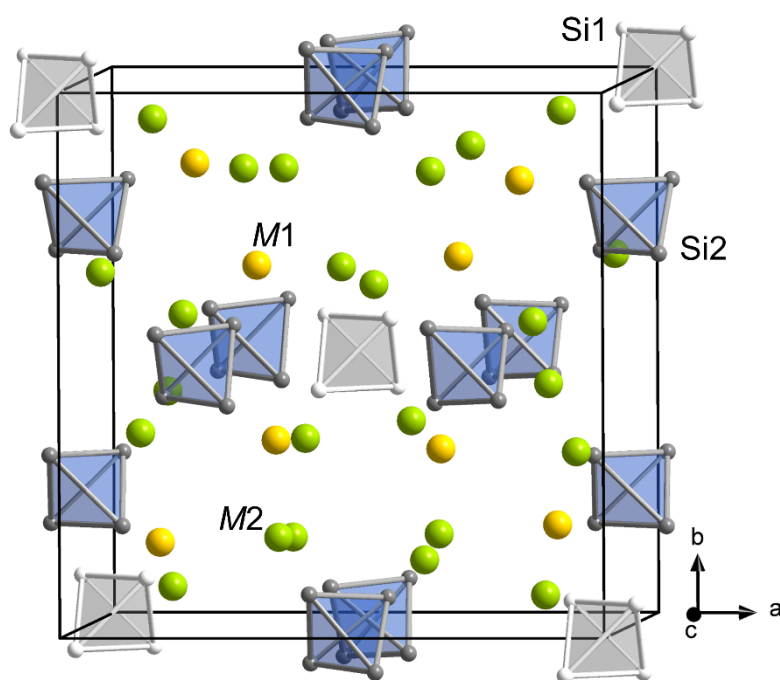


Abbildung 3.1.1: Elementarzelle der Alkalimetallsilizide und den nachfolgend verwendeten Bezeichnungen für die enthaltenen Ionensorten.

Jeweils vier Si1-Anionen bilden ein Tetraeder mit der Punktsymmetrie $43m$. Vier Si2-Anionen bilden ein gestauchtes, tetragonales Bisphenoid der Punktsymmetrie $42m$. Jede dieser beiden Si_4^{4-} -Einheiten wird insgesamt von jeweils 16 Alkalimetallkationen koordiniert, wobei jedes Si-Anion sechs nächste Nachbarn aufweist. Die Si1-Tetraederflächen werden von M1-Kationen und die Flächen der tetragonalen Si2-Bisphenoide von M2-Kationen jeweils μ_3 -überlappt. Zusätzlich wird jedes Si-Atom von 3 Metallkationen μ_1 -koordiniert: Die Si1-Anionen jeweils von drei M2-Kationen, die Si2-Anionen von jeweils zwei M2- und einem M1-Kation (Abb. 3.1.2).

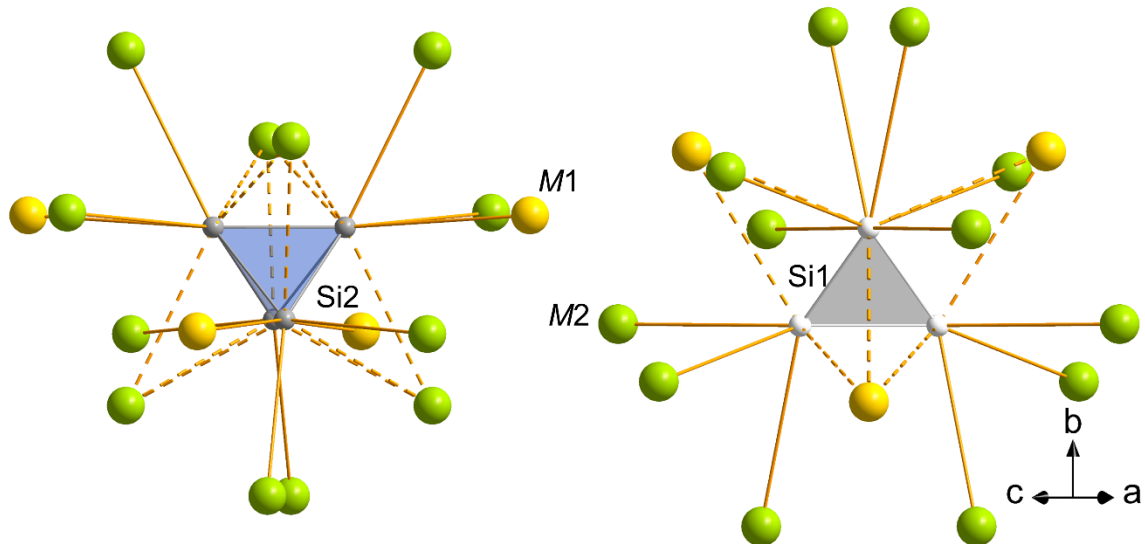


Abbildung 3.1.2: Koordinationssphären beider Si_4^{4-} -Einheiten in den binären Siliziden. Gestrichelte Linien für μ_3 -Koordinationen, durchgezogene für μ_1 -Koordinationen der Kationen.

Die Koordinationssphäre der $M1$ -Kationen weist 3 nächste Si-Nachbarn eines μ_3 -überkappenden Si1-Tetraeders und 3 jeweils μ_1 -koordinierende Si2-Anionen von den Ecken dreier Si2-Bisphenoide auf. Die $M2$ -Kationen werden μ_3 von einem Si2-Bisphenoid überkappt. Darüber hinaus bestehen 2 μ_1 -Kontakte zu Si2-Anionen und 1 μ_1 -Kontakt zu der Ecke eines Si1-Tetraeders. Im Vergleich der Koordinationssphären der $M1$ und $M2$ -Kationen besitzt das $M1$ -Kation in allen drei Alkalimetallsiliziden einen um 2 % größeren mittleren Abstand zu den benachbarten Atomen.^[28, 29] Dieser Umstand legt eine Vorzugsbesetzung der $M1$ -Position, durch das jeweils größere Kation in den ternären Mischkristallen nahe (Abb. 3.1.3).

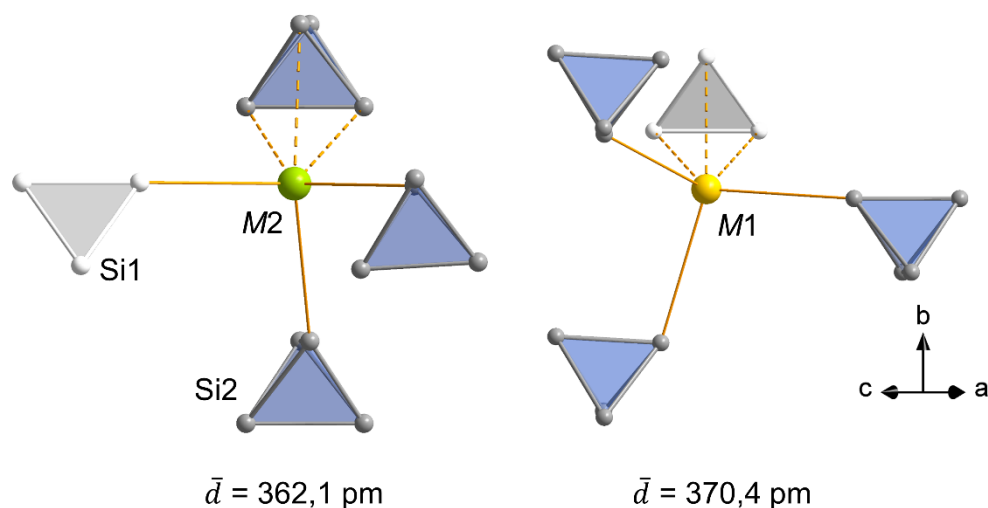


Abbildung 3.1.3: Vergleich der Koordinationssphären der Alkalimetallkationen (hier für Rb in Rb_4Si_4) sowie mittlere Abstände zu den jeweils nächsten Nachbarn.

3.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Der Vergleich der experimentellen und QM-berechneten NMR-Parameter der binären Alkalimetallsilizide wurde basierend auf optimierten Strukturdaten durchgeführt. Diese wurden als Ausgangspunkte für CASTEP- und WIEN2k-Berechnungen der NMR-Kopplungsparameter genutzt.

Der direkte Vergleich von experimentell erhaltenen und QM-berechneten ^{29}Si -NMR-Parametern gelingt nur, wenn eine Referenzierung der berechneten Werte erfolgt. Der für die Silizide ermittelte Referenzwert $\text{Ref} = \text{MW}(\text{QM}) - \text{MW}(\text{Exp}) = -320,8 \text{ ppm}$ wurde für die angestellten Vergleiche berücksichtigt, ändert aber in keinem Fall die relativen Unterschiede der berechneten Werte der chemischen Verschiebung.^[28] Der Referenzwert ergibt sich aus den gemittelten Differenzen aller experimentell erhaltener und QM-berechneter isotroper Verschiebungs-Parameter δ_{iso} . Zudem geben die Programme CASTEP und WIEN2k die Verschiebungsparameter als Abschirmparameter σ aus. Um die Ergebnisse mit den Entschirmungsparametern δ aus den Experimenten direkt vergleichen zu können, muss das Vorzeichen der berechneten isotropen chemischen Abschirmung umgekehrt und der jeweilige Referenzwert addiert werden.

Für die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist der mit CASTEP- bzw. WIEN2k-QM-berechnete Wert mit $-2/3$ zu multiplizieren. Dies ist notwendig, da beide Programme die Definition nach HERZFELD und BERGER für die Anisotropie der

chemischen Verschiebung verwenden. Im Gegensatz dazu wird in den durchgeführten Experimenten die Definition nach HAEBERLEIN, MEHRING und SPIESS verwendet.^[86, 87] Die Quadrupolkopplungsparameter wurden ausschließlich mit WIEN2k berechnet, da eine deutlich präzisere Beschreibung der Eigenschaften im kernnahen Bereich im Vergleich zu CASTEP stattfindet und zudem eine Interpretation durch Analyse der Orbitalbeiträge zum EFG möglich ist (Tabelle 3.1.3 und 3.1.4).^[77]

Tabelle 3.1.3: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter der binären Silizide K_4Si_4 und Rb_4Si_4 (CASTEP/WIEN2k) im Vergleich mit experimentell erhaltenen (Exp.).^[28,29]

		δ_{iso}	δ_{aniso}	η_δ	V_{zz}	η_Q
K_4Si_4		/ ppm	/ ppm		/ 10^{21} Vm^{-2}	
Si1 (8e)	Exp.	-346,2	148,8	0,0	-	-
	CASTEP	-339,0	149,3	0,0	-	-
	WIEN2k	-345,3	143,3	0,0	-	-
Si2 (24i)	Exp.	-322,6	152,2	0,0	-	-
	Castep	-313,4	152,9	0,1	-	-
	WIEN2k	-323,5	145,5	0,1	-	-
K1 (8e)	Exp.	-	-	-	-	-
	WIEN2k	-1048,8	-52,3	0,0	-0,85	0
K2 (24i)	Exp.	-	-	-	-	-
	WIEN2k	-1023,9	-67,4	0,7	-1,18	0,73
Rb_4Si_4						
Si1 (8e)	Exp.	-304,3	136,1	0,0	-	-
	CASTEP	-307,5	140,4	0,0	-	-
	WIEN2k	-301,2	132,5	0,0	-	-
Si2 (24i)	Exp.	-292,0	147,9	0,2	-	-
	CASTEP	-293,7	152,6	0,1	-	-
	WIEN2k	-295,1	145,1	0,1	-	-
Rb1 (8e)	Exp.	279,0	-84,4	0,0	1,95	0
	WIEN2k	270,3	-119,3	0,0	-1,87	0
Rb2 (24i)	Exp.	323,9	-112,5	0,5	2,76	0,7
	WIEN2k	332,6	-144,6	0,6	-2,91	0,75

Tabelle 3.1.4: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter von Cs_4Si_4 (CASTEP/WIEN2k) im Vergleich mit experimentell erhaltenen (Exp.).^[28,29]

Cs_4Si_4		δ_{iso} / ppm	δ_{aniso} / ppm	η_{δ}	V_{ZZ} / 10^{21} Vm^{-2}	η_{Q}
Si1 (8e)	Exp.	-188,8	126,7	0,1	-	-
	CASTEP	-197,9	114,5	0,0	-	-
	WIEN2k	-182,8	103,4	0,0	-	-
Si2 (24i)	Exp.	-188,8	126,7	0,1	-	-
	CASTEP	-202,8	137,9	0,2	-	-
	WIEN2k	-194,8	126,5	0,2	-	-
Cs1 (8e)	Exp.	536,6	-216,3	0,0	2,13	0
	WIEN2k	539,3	-241,3	0,0	-2,36	0
Cs2 (24i)	Exp.	619,1	-222,2	0,1	6,09	0,5
	WIEN2k	616,4	-285,5	0,6	-5,49	0,56

Die Abweichungen der QM-berechneten und referenzierten chemischen Verschiebungen von den experimentell bestimmten Werten für ^{29}Si liegen für K_4Si_4 und Rb_4Si_4 deutlich unter 5 %. Für Cs_4Si_4 liegen die Abweichungen geringfügig darüber. Dies lässt sich zum einen durch den kleineren absoluten Wert der chemischen Verschiebung in dieser Verbindung erklären, zum anderen ist die experimentelle Bestimmung der chemischen Verschiebung für Cs_4Si_4 nicht so präzise möglich wie für die K- und Rb-Verbindungen. Die Separierung der beiden zu erwartenden Signale in dem hochauflösenden MAS-Spektrum war experimentell nicht möglich, so dass nur ein Mittelwert für δ_{iso} angegeben werden konnte.^[28] Auch der QM-berechnete Anisotropieparameter der chemischen Verschiebung, δ_{aniso} , und ihr Asymmetrieparameter, η_{δ} , liegen nahe an den experimentell bestimmten Werten. Insgesamt kann von einer sehr guten Übereinstimmung der mit beiden Programmen berechneten und gemessenen chemischen Verschiebung ausgegangen werden.

Die Werte für V_{ZZ} , der Hauptkomponente des EFG, und des dazugehörigen Asymmetrieparameters, η_{Q} , wurden ausschließlich mit WIEN2k berechnet. Für Kalium, welches aufgrund einer relativ niedrigen Resonanzfrequenz nur in sehr großen, Herrn GOEBEL nicht zur Verfügung stehenden Magnetfeldern messbar ist, liegen keine experimentellen Werte vor. Für Rb_4Si_4 bzw. Cs_4Si_4 werden Abweichungen von 5 bzw. 11 % erhalten.

Tabelle 3.1.5: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter von Na_4Si_4 (CASTEP/WIEN2k) im Vergleich mit experimentell erhaltenen (Exp.).^[28,29]

Na_4Si_4		δ_{iso} / ppm	δ_{aniso} / ppm	η_{δ}	V_{ZZ} / 10^{21} Vm^{-2}	η_{Q}
Si1 (8f)	Exp.	-365,5	162,7	0,1	-	-
	CASTEP	-368,4	168,2	0,1	-	-
	WIEN2k	-360,5	162,7	0,2	-	-
Si2 (8f)	Exp.	-361,2	143,3	0,3	-	-
	CASTEP	-368,8	147,8	0,2	-	-
	WIEN2k	-366,2	137,5	0,2	-	-
Na1 (8f)	Exp.	56,6	31,0	0,6	0,5	0,99
	WIEN2k	48,7	35,0	0,5	0,541	0,86
Na2 (8f)	Exp.	49,5	-31,0	0,9	0,92	0,14
	WIEN2k	57,4	-32,1	0,8	0,733	0,07

Auch für Na_4Si_4 liegen die Abweichungen der QM-berechneten und referenzierten chemischen Verschiebungen, der Anisotropie der chemischen Verschiebung und des Asymmetrieparameters zu den experimentell bestimmten Werten unter 5 % (Tab. 3.1.5).

Die gute Übereinstimmung, die für die QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter der binären Silizide festgestellt wurde, erlaubt die Anwendung der in Kapitel 2.4 beschriebenen Vorgehensweise auf komplexere Strukturmodelle. Die in den Mischkristallen der Alkalimetallsilizide vorliegende Art der Fehlordnung durch den Austausch von Kationen wird daher in einem weiteren Kapitel im Rahmen der verwendeten Methodik diskutiert. Ein besonderes Augenmerk der Untersuchungen liegt dabei auf der erwähnten Vermutung einer Vorzugsbesetzung der M1-Position durch das jeweils größere Kation.

3.2 Ternäre Mischkristalle $(M1_{1-x}M2_x)_4Si_4$ mit $M1$ und $M2 = K, Rb$

3.2.1 Ergebnisse und Diskussion

Der experimentell bestimmte Gitterparameterverlauf für die Mischkristallreihen $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ und $(Rb_{1-x}Cs_x)_4Si_4$ zeigt einen linearen Anstieg der Elementarzellenvolumina.^[28] QM-Rechnungen wurden für jeweils neun Strukturmodelle einer EZ abgeleitet von dem KGe-Strukturtyp durchgeführt. Für Zusammensetzungen von $x = 0$; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875 und 1 sowie verringerter Punktlagensymmetrie in der Raumgruppe $P\bar{4}$ wurden die Ergebnisse der berechneten und experimentell beobachteten Gitterparameter verglichen (Abb. 3.2.1). Zusätzlich wurden die Gitterparameter für Strukturmodelle isolierter Kationensubstitution in der Raumgruppe $P1$ mit $x = 0,03125$ bzw. 0,96875 berechnet und ebenfalls für diesen Vergleich analysiert.

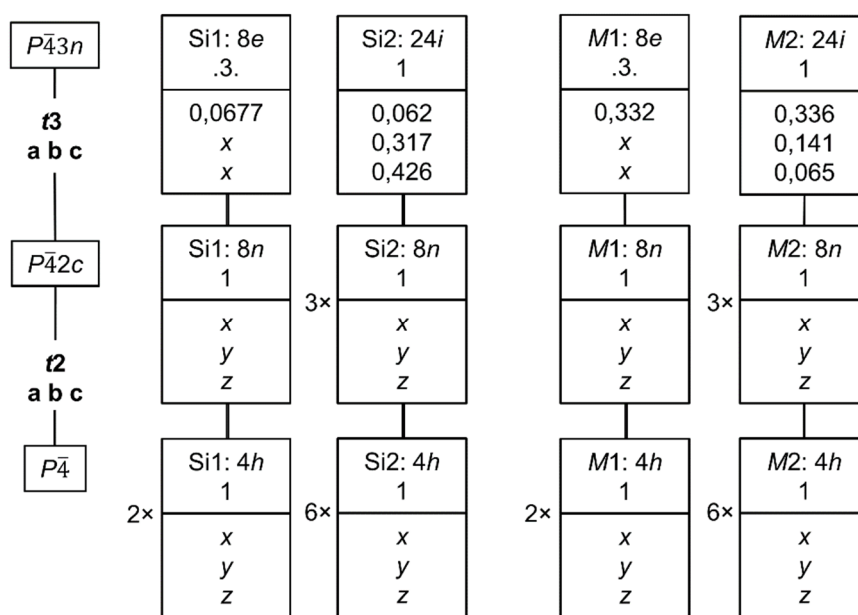


Abbildung 3.2.1: Bärnighausen-Stammbaum für den Symmetrieabstieg aus Raumgruppe $P\bar{4}3n$ des KGe-Strukturtyps in Raumgruppe $P\bar{4}$.

Ausgehend von dem Aristotyp im KGe-Strukturtyp sind zwei *translationsgleiche* Symmetrieabstiege notwendig. Die spezielle Wyckoff-Position 8e der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ spaltet in jeweils zwei allgemeine Wyckoff-Positionen 4h der Raumgruppe $P\bar{4}$.

auf. Aus der allgemeinen Wyckoff-Position $24i$ der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ gehen in entsprechender Weise sechs allgemeine Wyckoff-Positionen $4h$ hervor.

Die Besetzung der Wyckoff-Position $4h$ erfolgt zur Berücksichtigung der vermuteten Vorzugsbesetzung solange mit den jeweils größeren Kationen, bis diese vollständig gefüllt sind. Die resultierenden Strukturmodelle werden einer Strukturoptimierung mit dem Programm VASP unterzogen und die berechneten Elementarzellenvolumina mit den experimentell erhaltenen Werten dargestellt (Abb. 3.2.2).

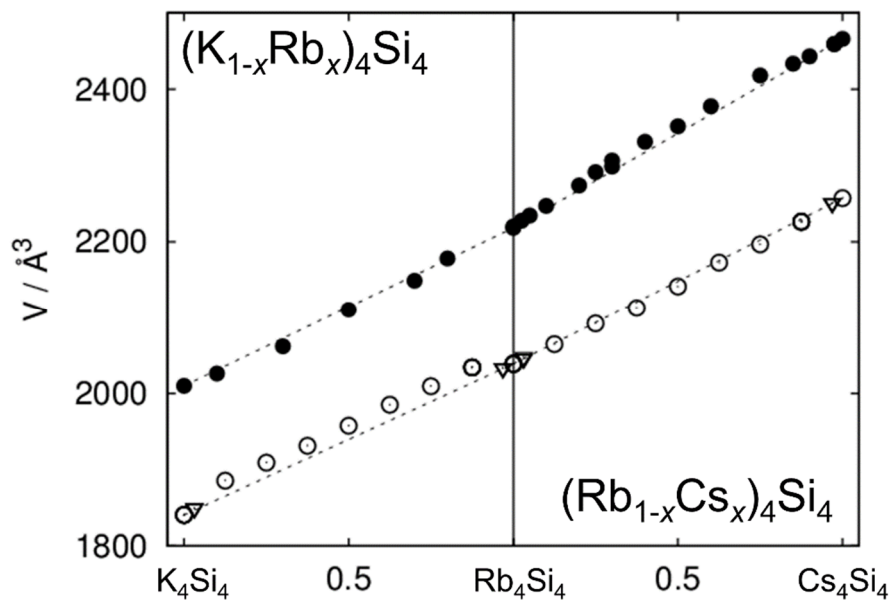


Abbildung 3.2.2: Experimentelle (Kreise) und mit Strukturmodellen in der Raumgruppe $P\bar{4}$ (offene Kreise) bzw. Raumgruppe $P1$ (Dreiecke) QM-berechnete Elementarzellen-Volumina der Mischkristallreihen $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ und $(Rb_{1-x}Cs_x)_4Si_4$. Die gestrichelte Linie zeigt den idealen Verlauf nach Vegard.^[27,28]

Die Abweichungen der berechneten Elementarzellenvolumina von ca. 10% entsprechen in einem um durchschnittlich 3 % kleineren Gitterparameter a . Diese systematischen Abweichungen lassen sich durch das bereits erwähnte LDA *overbinding* Phänomen erklären.^[97] Für $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ wird mit QM-Methoden eine schwach positive Abweichung von dem idealen Verlauf beobachtet, wohingegen für $(Rb_{1-x}Cs_x)_4Si_4$ ein umgekehrtes, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägtes Verhalten festgestellt wird. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen die experimentell beobachteten Elementarzellenvolumina, welches auf auftretende attraktive bzw. repulsive Wechselwirkungen der Atome zurückzuführen ist.

Ein Grund für die Abweichung zwischen Experiment und den QM-berechneten Werten kann die nur zum Teil verringerte Symmetrie und die damit verbundene geordnete Besetzung der Punktlagen sein. Insgesamt ist die Übereinstimmung beider Verläufe sehr gut, so dass die Beschreibung als lückenlose Mischkristallreihe auch auf Basis der QM-Rechnungen ihre Berechtigung erfährt.

Um nun den Einfluss von einer isolierten Kationensubstitution detailliert untersuchen zu können, muss sichergestellt werden, dass die Konzentration des substituierten Kations so gering gewählt wird, dass eine gegenseitige Beeinflussung von Substitutionszentren ausgeschlossen werden kann. Experimentell wurden hierzu Proben mit einem Substitutionsgrad von $x = 0,01$; $0,025$; $0,05$ sowie $0,1$ untersucht.^[28]

Durch einen in der EZ mit insgesamt 64 Atomen durchgeführten Austausch eines einzelnen Kations der jeweiligen binären Verbindung entspricht der Abstand zum nächstliegenden SZ gerade dem Gitterparameter a . Ob dieser Abstand ausreicht, um eine gegenseitige Beeinflussung der SZ auszuschließen, wird durch die erhaltenen Ergebnisse überprüft. Die Kationensubstitution ist auf beiden Wyckoff-Positionen denkbar. Für die Substitution von K durch Rb auf der Wyckoff-Position $8e$ ($M1$) wird das Modell in der Folge als $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ bezeichnet. Für die Substitution auf der Wyckoff-Position $24i$ ($M2$) wird die Bezeichnung $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$ eingeführt. Diese Nomenklatur lässt sich auf alle weiteren Möglichkeiten der isolierten Kationensubstitution in den Mischkristallreihen der Alkalimetallsilizide übertragen und wird in der Folge als Bezeichnung verwendet. Obwohl es für die Substitution auf der Wyckoff-Position $8e$ möglich gewesen wäre, ein Strukturmodell mit höherer Symmetrie als $P1$ zu verwenden, wurden alle QM-Rechnungen zum besseren Vergleich in Raumgruppe $P1$ in einem Strukturmodell mit jeweils 64 Atomen durchgeführt. Dies gilt für alle weiteren in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse und wird daher nicht für jede Abbildung explizit wiederholt.

Die ^{87}Rb NMR-Experimente legen eine Vorzugsbesetzung des jeweils größeren Kations auf der $M1$ Position nahe.^[28] Um diesen Umstand mit Hilfe energetischer Betrachtungen auf Basis von QM-Rechnungen zu überprüfen, wurden verschiedene Substitutionen für $(M1_xM2_{1-x})_4\text{Si}_4$ mit $M1$ und $M2 = \text{K, Rb, Cs}$ durchgeführt. So wurden beispielsweise für die Matrix aus K_4Si_4 zunächst Rb und Cs jeweils auf einer $M1$ und

dann auf einer $M2$ Position platziert und so die 4 Modelle $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$, $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$, $\text{Cs1@K}_4\text{Si}_4$, $\text{Cs2@K}_4\text{Si}_4$ erzeugt.

Analog wurden 8 weitere Modelle mit Substitutionen in einer Rb_4Si_4 - bzw. Cs_4Si_4 -Matrix erzeugt. Die berechneten Gesamtenergien der optimierten $P1$ -Strukturen sind in Abbildung 3.2.3 dargestellt und bestätigen die experimentell nachgewiesene Vorzugsbesetzung aus energetischer Sicht.

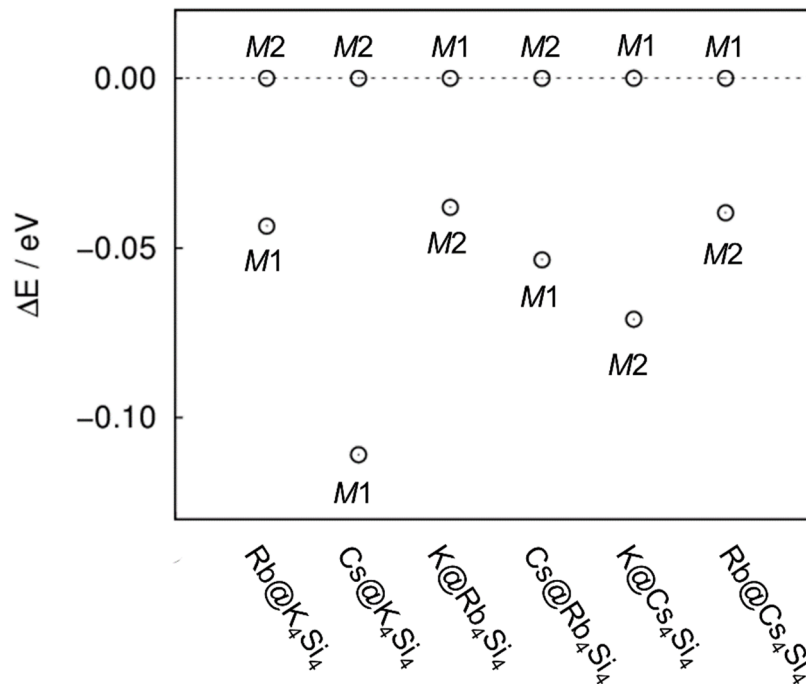


Abbildung 3.2.3: Differenzen der berechneten Gesamtenergien für 12 mögliche Kationensubstitutionen in $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_4\text{Si}_4$ mit $\text{M1/M2} = \text{K, Rb, Cs}$. Die Bezeichnung der Modelle nach der zuvor genannten Nomenklatur ist auf der x-Achse aufgetragen. Die Ordinate zeigt die Energiedifferenz bezogen auf das jeweils energetisch ungünstigere Modell.

Für alle Modelle, in denen die SZ größer als die Kationen der binären Matrix sind ($\text{Rb@K}_4\text{Si}_4$, $\text{Cs@K}_4\text{Si}_4$ und $\text{Cs@Rb}_4\text{Si}_4$), sind die Substitutionen auf der $M1$ Position energetisch begünstigt. Je ausgeprägter der Größenunterschied der Kationen ist, desto größer ist auch die Energiedifferenz zwischen einer Substitution auf der $M1$ und $M2$ Position. Umgekehrtes gilt für die Modelle, in denen die SZ kleiner als die Kationen der Matrix waren ($\text{K@Rb}_4\text{Si}_4$, $\text{K@Cs}_4\text{Si}_4$ und $\text{Rb@Cs}_4\text{Si}_4$). Auch hier führt ein deutlicher ausgeprägter Größenunterschied der Kationen zu einer größeren Energiedifferenz der beiden Modelle. Die festgestellten Energiedifferenzen variieren

von ca. 40 bis 110 meV pro EZ und belegen, dass die Vorzugsbesetzung energetisch begünstigt ist.

Die Analysen der Strukturänderung aufgrund einer Kationensubstitution schließen sich dem energetischen Vergleich an. Diese Analysen beziehen sich auf einen Vergleich der optimierten Struktur der jeweiligen binären Alkalimetallsilizide und einem optimierten Strukturmodell mit einem SZ.

Für den Fall einer Substitution mit einem größeren Kation wird stellvertretend die Kationenkoordination in K_4Si_4 mit der Koordinationssphäre der substituierten Kationen in $Rb1@K_4Si_4$ und $Rb2@K_4Si_4$ verglichen. $M1$ bzw. $M2$ sind in diesem Fall $Rb1(8e)$ bzw. $Rb2(24e)$ in einer K_4Si_4 -Matrix. Die festgestellten Änderungen der Koordinationssphäre dieser Kationen werden in Abbildung 3.2.4 gezeigt und sind qualitativ übertragbar auf einen Vergleich von K_4Si_4 mit $Cs@K_4Si_4$ sowie von Rb_4Si_4 mit $Cs@Rb_4Si_4$:

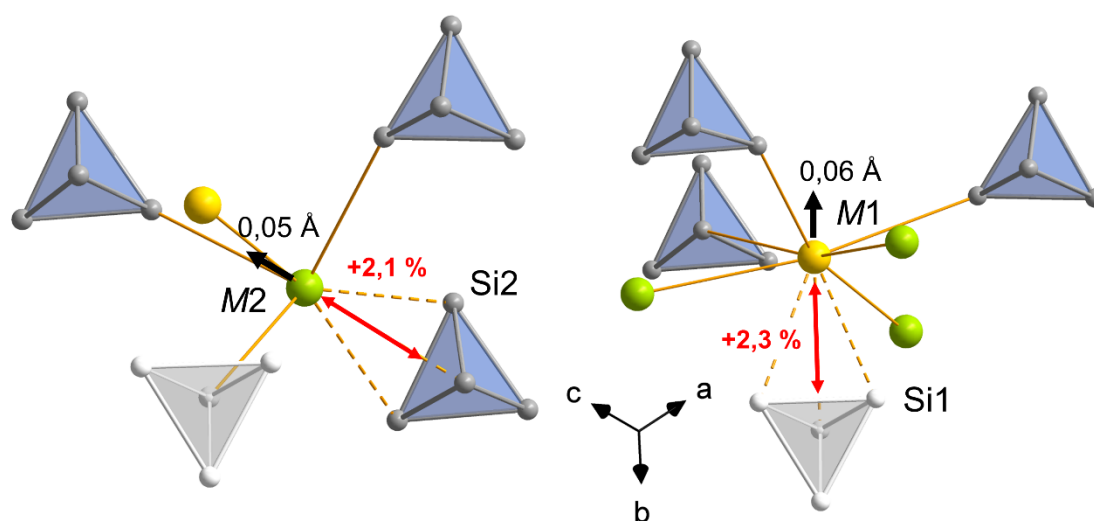


Abbildung 3.2.4: Änderungen in der Koordinationssphäre der substituierten $Rb1$ - und $Rb2$ -Kationen in $Rb@K_4Si_4$ im Vergleich zu K_4Si_4 . Die prozentualen Abstandsänderungen sind für die besonders stark beeinflussten interatomaren Abstände $Rb1-Si1$ in $Rb1@K_4Si_4$ und $Rb2-Si2$ in $Rb2@K_4Si_4$ angegeben.

Die bei weitem größte Änderung zeigen die interatomaren $Rb1-Si1$ - bzw. $Rb2-Si2$ -Abstände der jeweiligen μ_3 -Koordination in $Rb@K_4Si_4$. Der Anstieg um 2,3 bzw. 2,1 % verglichen mit K_4Si_4 geht mit einer Verschiebung des SZ um 0,06 bzw. 0,05 Å senkrecht zur Basis der μ_3 -Koordination einher. Die interatomaren Abstände der μ_1 -

Koordination zu den benachbarten Si²⁻- bzw. Si¹⁻-Einheiten steigen zwischen 0,4 und 0,6 % an. Die Abstände zu benachbarten Kationen ändern sich um 0,1 bis 0,4 %.

Die vor der Optimierung als Tetraeder vorliegende Si₄⁴⁻-Einheit der Si¹⁻-Atome erfährt eine Streckung entlang der Raumdiagonalen der EZ und eine Stauchung senkrecht dazu. Nach der Optimierung liegt sie als gestreckte trigonale Pyramide vor. Obwohl die QM-Rechnung ohne Symmetriestriktionen in der Raumgruppe *P1* durchgeführt wurde, ist scheinbar die Voraussetzung für dreizählige Lagesymmetrie erfüllt. Auch für die μ_3 -koordinierte Si²⁻-Einheit in der Koordinationssphäre wird eine Streckung in Richtung entlang der Verbindungsachse zum Rb²⁺-Kation beobachtet. Alle anderen interatomaren Abstände zeigen eine vergleichsweise geringe Änderung durch die Substitution. Die absoluten Atomverschiebungen Δr aller in der EZ der Strukturmodelle von Rb₁@K₄Si₄ bzw. Rb₂@K₄Si₄ enthaltenen Atome werden durch eine Auftragung gegen ihren Abstand zu dem substituierten Rb¹⁻- bzw. Rb²⁺-Kation, $r(\text{SZ})$, grafisch dargestellt (Abb. 3.2.5).

Für Rb₁@K₄Si₄ ist zu bemerken, dass trotz der 24 insgesamt enthaltenen K²⁻- und Si²⁻-Atome nur jeweils 8 unterscheidbare Abstände $r(\text{SZ})$ in der EZ vorzufinden sind (Abb. 3.2.5, oben). Für die noch enthaltenen 7 K¹⁻- bzw. 8 Si¹⁻-Atome werden nur 3 bzw. 4 unterscheidbare Abstände $r(\text{SZ})$ beobachtet. Dies ist auf die während der Optimierung in Raumgruppe *P1* in dem Strukturmodell erhalten gebliebene, dreizählige Symmetrieachse entlang der Raumdiagonalen zurückzuführen. Jeweils mehrere K- bzw. Si-Atome zeigen aus diesem Grund nahezu identische Abstände zum SZ.

Die höchste absolute Verschiebung von ca. 0,04 Å erfahren die drei Si²⁻-Anionen in direkter Nachbarschaft zum SZ. Die drei Si¹⁻-Atome der Basis des μ_3 -koordinierten Si₄⁴⁻-Polyeders in 3,44 Å Abstand zum SZ und das Si¹⁻-Anion an der Spitze in 5,12 Å Abstand erfahren eine Verschiebung um ca. 0,027 Å. Weitere Si²⁻-Anionen in 4,61; 5,46 und 5,72 Å sind ebenfalls signifikant ausgelenkt. Das nächstgelegene M²⁺-Kation in Rb₁@K₄Si₄ befindet sich in einer Entfernung von 3,56 Å zu dem SZ. Für dieses Kation beträgt $\Delta r = 0,012$ Å, wohingegen die mit 3,98 Å etwas weiter entfernten M²⁺-Kationen einen Wert von $\Delta r = 0,019$ Å zeigen. Für Entfernungen größer als 6 Å zu dem SZ bleiben weitere signifikante Auslenkungen in dem gesamten Strukturmodell für Rb₁@K₄Si₄ aus.

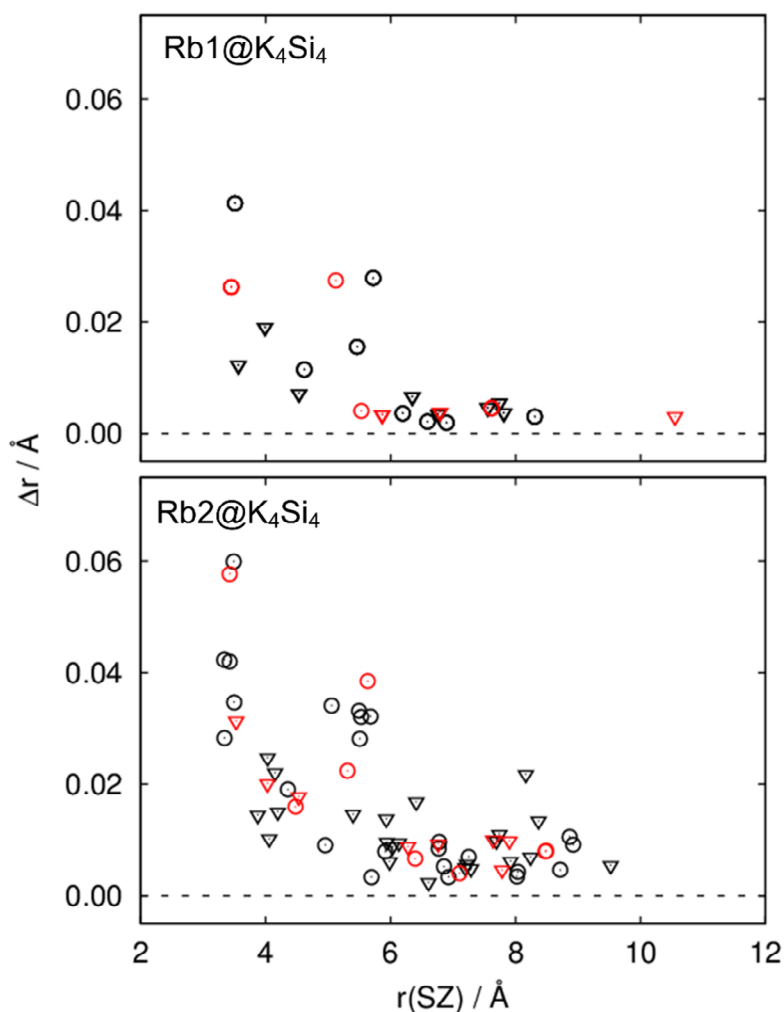


Abbildung 3.2.5: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für Rb1@K₄Si₄ (oben) und Rb2@K₄Si₄ (unten). Kreise für Si (Rot = Si1, Schwarz = Si2), Dreiecke für K (Rot = K1, Schwarz = K2).

Die Analyse der Atomverschiebungen für das energetisch ungünstigere Modell Rb2@K₄Si₄ zeigt, dass eine Substitution auf der allgemeinen Wyckoff-Position 24i nicht, wie es für Rb1@K₄Si₄ der Fall ist, zu näherungsweise symmetrieäquivalenten Abständen führt (Abb. 3.1.5, unten). Die Änderungen in der ersten Koordinationssphäre fallen insgesamt größer aus als für das energetisch favorisierte Modell Rb1@K₄Si₄. Die 6 direkt benachbarten Si-Anionen (5 x Si2, 1 x Si1, vergl. Abb. 10) in 3,34 bis 3,49 Å Entfernung zum SZ sind zwischen 0,060 und 0,028 Å ausgelenkt. Das nächstgelegene M1-Kation in einem Abstand von 3,53 Å ist um 0,031 Å verschoben. Weitere Kationen in 3,88 bis 4,20 Å Abstand zum SZ zeigen Werte für Δr

von 0,01 bis 0,024 Å. Die Si1- und Si2-Anionen der 4 koordinierenden Si_4^{4-} -Einheiten liegen in einer Entfernung von 4,7 bis 5,9 Å zu dem SZ. Für sie wird ebenfalls eine signifikante Auslenkung von bis zu 0,038 Å beobachtet. Ab einem Abstand größer 8 Å nehmen die Werte für Δr weiter ab. Im Unterschied zu $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ werden erst für größere Abständen signifikant verringerte Verschiebungen festgestellt und eine geringfügige Variation von Δr bleibt über das gesamte Strukturmodell bestehen. Eine Substitution auf der allgemeinen Wyckoff-Position $24i$ führt demnach zu einer stärkeren Störung des hochsymmetrischen KGe-Strukturtyps.

Zusammengefasst zeigen diese Ergebnisse, dass der strukturelle Einfluss auf die Anionenteilstruktur deutlich höher ist, als auf die isoliert vorliegenden Kationen. Für die Si-Anionen werden in beiden Strukturmodellen größere Auslenkungen registriert. Zudem lässt diese Analyse die Aussage zu, dass das verwendete Strukturmodell $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ durchaus groß genug ist, um eine gegenseitige Beeinflussung zweier SZ in Form von Atomverschiebungen auszuschließen. Für $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$ ist diese Aussage nur eingeschränkt gültig, da in Abständen von über 8 Å noch Verschiebungen beobachtet werden. Die Variation von Δr in $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$ für große Abstände zu dem SZ deutet an, dass der strukturelle Einfluss der Substitution in diesem Strukturmodell nicht vollständig abgeklungen ist. In großen Abständen zu dem SZ ist er jedoch so stark abgeschwächt, dass auf eine Vergrößerung des Strukturmodells verzichtet wird.

An die Analyse des strukturellen Einflusses schließt sich die Auswertung der NMR-Kopplungsparameter an. Ihre QM-Berechnung mit dem Programm WIEN2k erfolgt auf Basis der optimierten Strukturmodelle für $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ und $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$. Zunächst werden die Werte der Hauptkomponente des EFG, V_{zz} , und des Asymmetrieparameters, η_Q , der enthaltenen Kationen diskutiert. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Kationen wurden an den Mischkristallreihen $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{Si}_4$ und $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_4\text{Si}_4$ ausschließlich für das Isotop ^{87}Rb durchgeführt. Im Rahmen der Linienformanalyse erfolgte die Anpassung der NMR-Spektren über den gesamten Zusammensetzungsbereich der Mischkristallreihen durch eine Gauß-Verteilung der Quadrupolkopplungsparameter. Dieses Vorgehen führt zu einem näherungsweise linearen Anstieg der experimentell ermittelten Werte von $V_{zz}(^{87}\text{Rb})$ mit steigendem Substitutionsgrad.^[28]

Ein direkter Vergleich der für diese Art der Anpassung erhaltenen Werte von V_{ZZ} mit den diskreten Werten, die bei den QM-Rechnungen an den Strukturmodellen mit einem substituierten Kation erhalten wurden, ist nicht zielführend. Die gute Übereinstimmung der Quadrupolkopplungsparameter aus QM-Rechnungen und Experimenten an den binären Verbindungen (Tab. 3.1.3 und 3.1.4) erlaubt es, die berechneten Werte für V_{ZZ} in den fehlgeordneten Verbindungen losgelöst von den durchgeführten Experimenten zu analysieren. Aus diesem Grund wird die Auswertung von $V_{ZZ}(^{39}\text{K})$ in $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ und $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$ diskutiert, obwohl dieses Isotop experimentell nicht untersucht worden ist. Die berechneten Quadrupolkopplungsparameter werden analog zu den Atomauslenkungen in Bezug zum Abstand der jeweiligen Kationen zu dem SZ analysiert (Abb. 3.2.6).

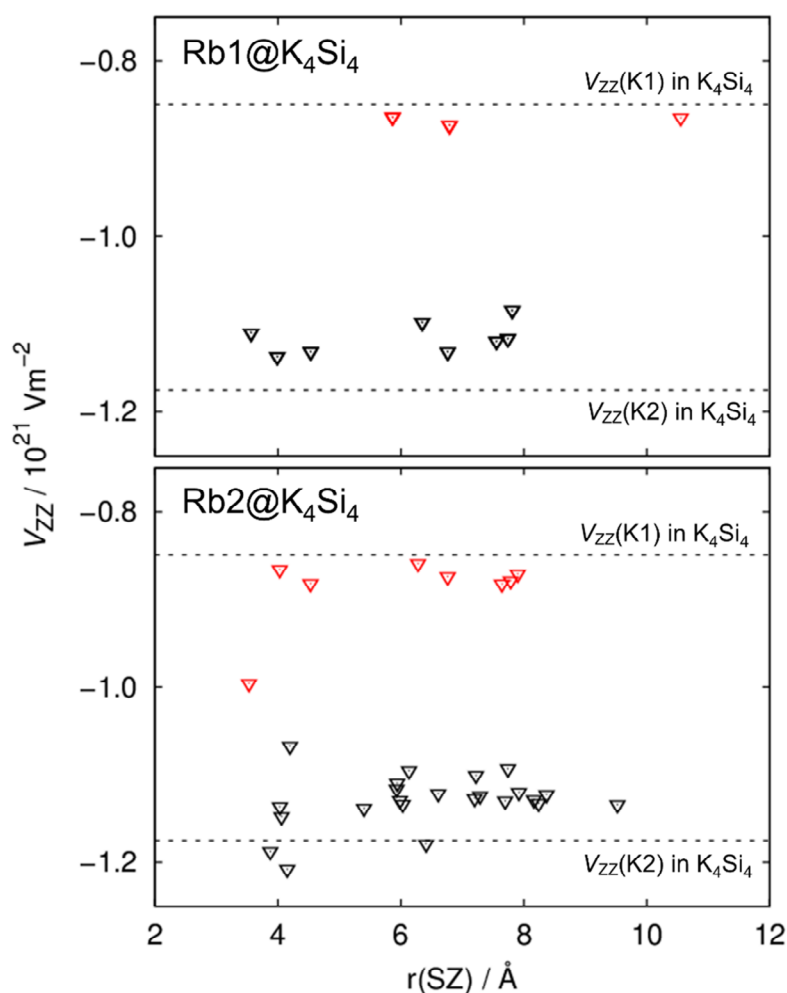


Abbildung 3.2.6: Auftragung der berechneten Werte für V_{ZZ} der K1- (Rot) und K2-Kationen (Schwarz) für $\text{Rb@K}_4\text{Si}_4$. Die für K_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

Der dargestellte Verlauf für $V_{ZZ}(K1)$ in $Rb1@K_4Si_4$ zeigt keine maßgebliche Änderung dieser QM-berechneten Größe mit dem Abstand zum SZ. Selbst die nächstgelegenen Kationen zeigen Werte, die lediglich um den QM-berechneten Wert für die binäre Randphase von $-0,849 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ streuen. Für $V_{ZZ}(K2)$ in $Rb1@K_4Si_4$ werden im Vergleich zu K_4Si_4 weniger negative Werte berechnet (Abb. 3.2.6, oben).

Die Ergebnisse für $V_{ZZ}(K1)$ in $Rb2@K_4Si_4$ zeigen für das dem SZ nächstliegende K1-Kation einen mit $-0,995 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ deutlich stärker negativen V_{ZZ} verglichen mit der binären Randphase (Abb. 3.2.6, unten). Auch die Werte für $V_{ZZ}(K2)$ in 3,88 bis 4,20 Å Entfernung zum SZ sind beeinflusst. Sie streuen deutlich stärker um den Wert der binären Randphase als weiter entfernt liegenden Kationen. Für $V_{ZZ}(K2)$ liegen die Werte für das Strukturmodell $Rb2@K_4Si_4$, wie zuvor für $Rb1@K_4Si_4$ beobachtet, etwas über dem Wert von $-1,175 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, der für die binäre Randphase K_4Si_4 berechnet wurde. Insgesamt wird durch die Analyse der QM-berechneten V_{ZZ} der Kationen in $Rb@K_4Si_4$ der Eindruck bestätigt, dass eine Substitution auf der *M2*-Position eine stärkere Änderung der lokalen Umgebung bewirkt, als eine Substitution auf der *M1*-Position.

Der Verlauf für den Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung für $Rb1@K_4Si_4$ und $Rb2@K_4Si_4$ ist in Abbildung 17 gezeigt. Für das Strukturmodell $Rb1@K_4Si_4$ liegen die QM-berechneten Werte von η_Q für K1 in Übereinstimmung mit der Punktlagensymmetrie der ursprünglichen Wyckoff-Position 8e nahe 0 (Abb. 3.2.7, oben). Der Wert von η_Q für die K2-Kationen auf der allgemeinen Wyckoff-Position streut um 0,8 und liegt damit etwas über dem für K_4Si_4 QM-berechneten Wert von 0,7 (Tab. 3.1.3). Die nächstgelegenen K2-Kationen zeigen in diesem Fall eine größere Abweichung als weiter entfernt liegende.

Wie bereits die Analyse des V_{ZZ} gezeigt hat, wird auch für die Werte von η_Q in $Rb2@K_4Si_4$ in geringen Abständen zu dem SZ eine deutlich stärkere Streuung als in $Rb1@K_4Si_4$ beobachtet (Abb. 3.2.7, unten). Zusätzlich zeigen die von 0 verschiedenen Werte für die K1-Kationen, für die ursprünglich als Wyckoff-Position 8e bezeichneten Positionen eine maßgebliche Verringerung der Lagesymmetrie an. Der Verlauf von η_Q in $Rb2@K_4Si_4$ bestätigt abermals die stärkere Beeinflussung der Struktur durch eine Substitution auf der Wyckoff-Lage 24*i*.

Zusammenfassend belegt die Streuung der Werte von $V_{ZZ}(K2)$ bei nahezu identischen Abständen für $r(SZ)$ in $Rb2@K_4Si_4$, dass die Linienformanalyse basierend auf einer Gauß-Verteilung der NMR-Kopplungsparameter berechtigt erscheint.^[28] Auch die festgestellten Variationen von η_Q bestätigen dies. Es ist darüber hinaus zu vermuten, dass in der realen Substanz aus dem Rb-armen Randbereich der Mischkristallreihe $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ weitaus mehr Verzerrungen vorliegen, als in den zwei untersuchten idealisierten Strukturmodellen. Dies ist insbesondere für höhere Substitutionsgrade zu erwarten.

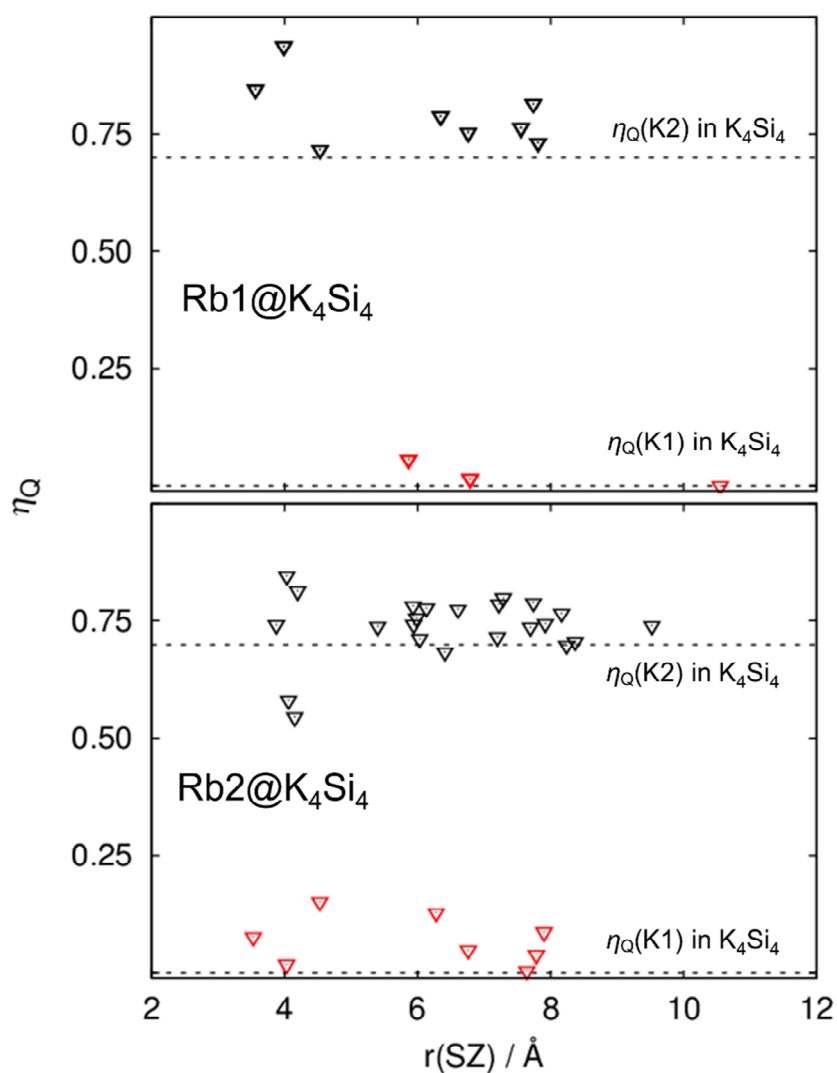


Abbildung 3.2.7: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der K1- (Rot) und K2-Kationen (Schwarz) für $Rb@K_4Si_4$. Die für K_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

Weitere Verläufe der Quadrupolkopplungsparameter V_{ZZ} und η_{Q} der Kationen sowie der chemischen Verschiebung, $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$, in Strukturmodellen von $\text{K@Rb}_4\text{Si}_4$, $\text{Cs@Rb}_4\text{Si}_4$, $\text{Rb@Cs}_4\text{Si}_4$, $\text{Cs@K}_4\text{Si}_4$ und $\text{K@Cs}_4\text{Si}_4$ wurden ebenfalls erstellt und befinden sich im Anhang dieser Arbeit (S. 138 - 157; Abb. 5.1 – 5.20). Sie werden zudem ausführlich in einer in Vorbereitung befindlichen Publikation diskutiert.^[137]

Für die Alkalimetallsilizide ist die chemische Verschiebung, $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$, die experimentell mit der höchsten Auflösung zugängliche Wechselwirkung. Daher werden die QM-berechneten Werte δ_{iso} der Si-Anionen mit den Experimenten an Proben mit geringem Substitutionsgrad verglichen. Der im Experiment beobachtete Einfluss einer Kationensubstitution auf die chemische Verschiebung, δ_{iso} , wurde bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt. Schon bei einem geringen Substitutionsgrad von $x = 0,01$ konnte eine Änderung des gemessenen NMR-Signals festgestellt werden.^[28]

Neben den zwei Hauptsignalen der beiden enthaltenen Si-Positionen treten weitere Signalbeiträge mit sehr geringer Signalintensität auf. Diese steigt jedoch mit steigendem Substitutionsgrad merklich an. Die Analyse der berechneten Signalverschiebung sollte eine eindeutige Zuordnung dieser beobachteten Signalbeiträge auf atomarer Ebene ermöglichen. Um zu ermitteln, welche Si-Atome beeinflusst werden, werden zunächst die QM-berechneten chemischen Verschiebungen gegen den Abstand $r(\text{SZ})$ aufgetragen (Abb. 3.2.8). Anschließend werden diese Ergebnisse mit dem Programm SIMGUI zur Simulation eines ^{29}Si -Spektrums verwendet und so ein direkter grafischer Vergleich mit den experimentellen Spektren ermöglicht (Abb. 3.2.9).

Für eine isolierte Kationensubstitution auf der *M1*-Position in $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ zeigt sich ein besonders ausgeprägter Einfluss auf die chemische Verschiebung (Abb. 3.2.8, oben). Der gemessene Zahlenwert für δ_{iso} der Si1 liegt in der binären Verbindung bei -346,2 ppm, der berechnete bei -345,3 ppm (Tab. 3.1.3). Für die drei Si1-Anionen in einer Entfernung von 3,44 Å zu dem SZ, welche die Fläche des μ_3 -koordinierten Si1-Polyeders aufspannen, werden Werte von -339,3 ppm beobachtet. Somit besteht eine Änderung um +6,0 ppm im Vergleich zu dem für die binäre Verbindung berechneten Wert von -345,3 ppm.

Das Si1-Anion an der Spitze dieses Polyeders zeigt einen QM-berechneten Wert von -320,5 ppm (Abb. 3.2.8, oben, Rot hervorgehoben). Dieses Atom weist mit einer

Differenz von +24,8 ppm im Vergleich zu der binären Verbindung den mit Abstand größten Unterschied auf. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dieses Si1-Anion mit 5,12 Å nicht den geringsten Abstand zum SZ hat.

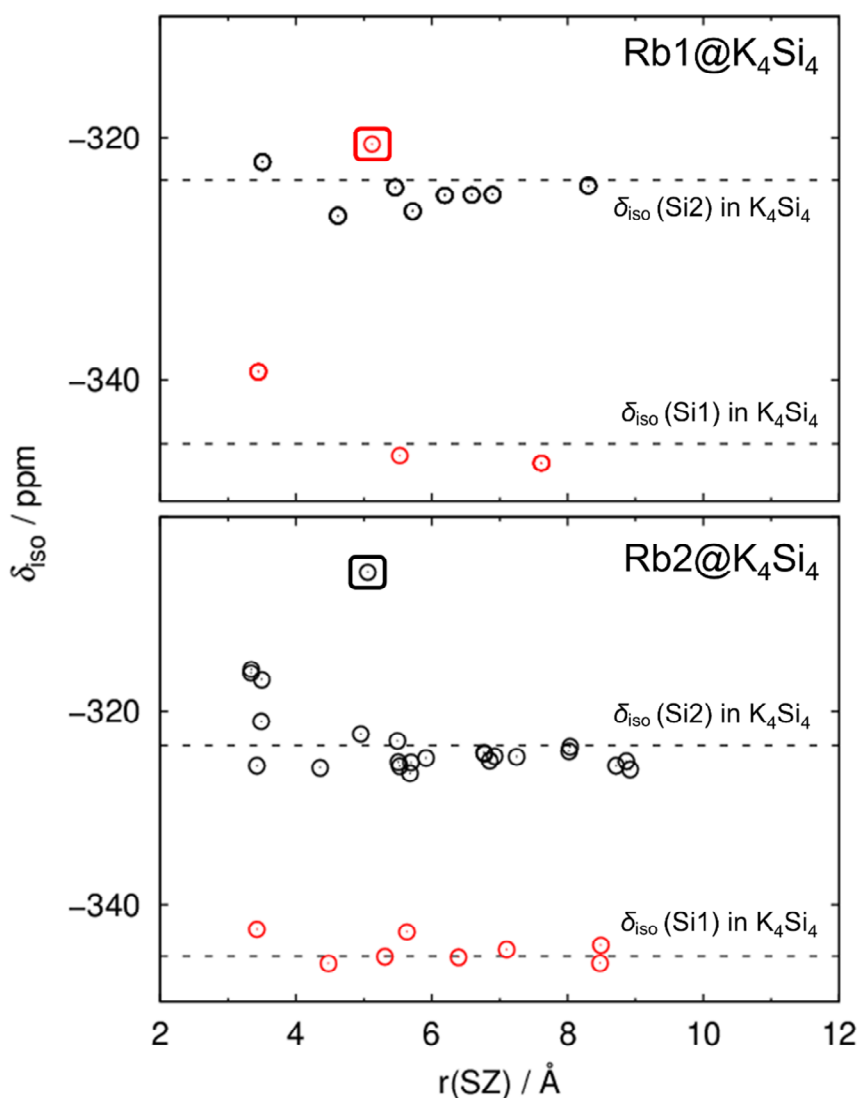


Abbildung 3.2.8: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2- Atome (Schwarz) für Rb@K₄Si₄. Die in der QM-Rechnung für K₄Si₄ erhaltenen Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linie dargestellt. Hervorgehoben sind jeweils diejenigen Si-Atome, die besonders deutlich geänderte Werte für δ_{iso} im Vergleich zu K₄Si₄ zeigen.

Es befindet sich auf der, trotz Strukturoptimierung in der Raumgruppe *P1*, nach wie vor scheinbar vorhandenen 3-zähligen Symmetrieachse, auf der auch das SZ selber liegt und scheint daher im besonderen Maße beeinflusst zu sein. Der für dieses Si-

Anion berechnete Zahlenwert für δ_{iso} ist dem der Si2-Anionen der binären Verbindung ähnlich. Die am wenigsten beeinflussten Si1-Anionen in den Ecken der Elementarzelle zeigen mit -346,8 ppm Werte, die nahezu identisch mit denen in der binären Verbindung sind.

Im Vergleich zu den Si1-Anionen fallen die Beeinflussungen der Si2-Anionen in Rb1@K₄Si₄ deutlich geringer aus. In der ersten Koordinationssphäre des Rb1-Kations befinden sich 3 Si2-Anionen im Abstand von nur 3,51 Å. Ihr Wert für δ_{iso} liegt mit -322,0 ppm aber nur +1,5 ppm über dem Wert, der für die binäre Verbindung berechnet wurde. Intuitiv wäre Aufgrund der Nähe zu dem Substitutionszentrum eine stärkere Beeinflussung erwartet worden. Weitere Si2-Anionen, die eine ähnlich geringe Änderung im Vergleich zu der binären Verbindung aufweisen, finden sich in höheren Koordinationssphären.

Für eine isolierte Kationensubstitution auf der M2-Position in Rb2@K₄Si₄ zeigt sich ebenfalls ein ausgeprägter Einfluss auf die chemische Verschiebung (Abb. 3.2.8, unten). Im Gegensatz zu Rb1@K₄Si₄ sind die Änderungen für dieses Strukturmodell für die Si2-Anionen größer. Für die Si1-Anionen werden nur geringfügige Änderungen in der Größenordnung von +2 ppm in Abständen von 3,42 und 5,63 Å beobachtet. Die μ_3 -koordinierenden Si2-Anionen des Si2-Polyeders in der direkten Nachbarschaft zum SZ zeigen Werte für δ_{iso} von -316,0 ppm was einer Änderung um +7,5 ppm im Vergleich zu dem für K₄Si₄ QM-berechneten Wert von -323,5 ppm entspricht. Wie bereits für Rb1@K₄Si₄ beobachtet, zeigt das Si2-Anion an der Spitze dieses Polyeders die weitaus ausgeprägteste Änderung. Mit -305,6 ppm ist es um +17,9 ppm verglichen mit der binären Verbindung verschoben (Abb. 3.2.8, unten, Schwarz hervorgehoben).

Die Ergebnisse der QM-Berechnungen von $\delta_{\text{iso}}(\text{Si})$ aus Abbildung 3.2.8 für Rb1@K₄Si₄ und Rb2@K₄Si₄ sowie Tabelle 3.1.3 für K₄Si₄ werden nachfolgend als simulierte ²⁹Si-Spektren dargestellt. Für den direkten Vergleich sind die gemessenen Spektren für die Mischkristallreihe (K_{1-x}Rb_x)₄Si₄ mit $x = 0$ und 0,01 gezeigt. Die relativen Intensitäten für die QM-berechneten Werte von $\delta_{\text{iso}}(\text{Si})$ wurden in der Simulation mit SIMGUI entsprechend berücksichtigt (Abb. 3.2.9). Jedem Si-Anion in dem Strukturmodell wurde eine relative Intensität von 1/32 entsprechend der 32 insgesamt im Strukturmodell enthaltenen Si-Anionen zugeordnet.

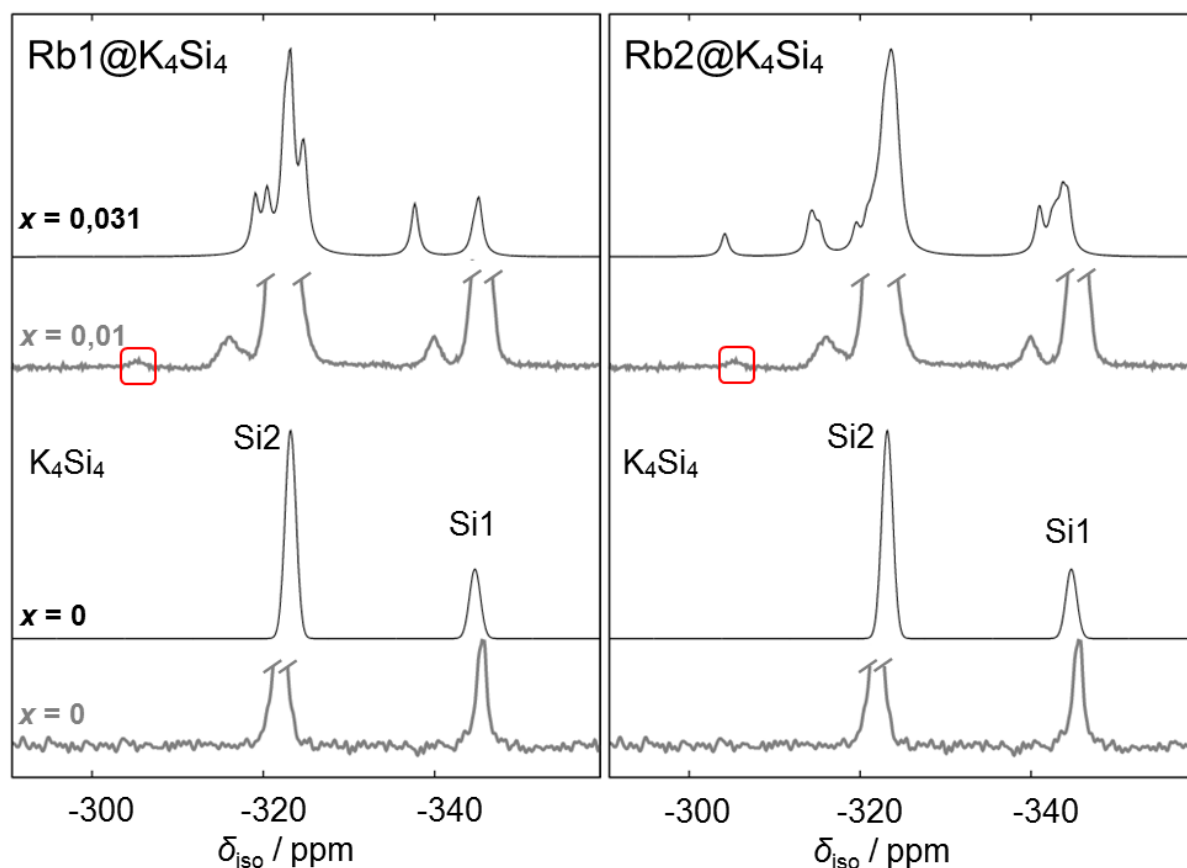


Abbildung 3.2.9: Vergleich der gemessenen (Grau) und auf Basis der QM-berechneten Werte (Schwarz) simulierten NMR-Spektren für $\text{Rb@K}_4\text{Si}_4$ und K_4Si_4 . Rot hervorgehoben ist der für die Mischkristallreihe $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_4\text{Si}_4$ mit $x = 0,01$ experimentell beobachtete Signalbeitrag mit dem größten Abstand zu dem Signalmaximum.

Für die binäre Verbindung K_4Si_4 (Abb. 3.2.9, $x = 0$) ist die sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und QM-berechneten Werten zu beobachten (Tab. 3.1.3). Auch für die Strukturmodelle $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ und $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$ wird eine gute Übereinstimmung für die Lage der Signalmaxima festgestellt.

Der Signalbeitrag mit besonders ausgeprägter Verschiebung ist in Abbildung 3.2.9 Rot hervorgehoben. Dieser Signalbeitrag lässt sich durch die Simulation der QM-berechneten Werte für das Strukturmodell $\text{Rb1@K}_4\text{Si}_4$ nicht beschreiben (Abb. 3.2.9, links). Er wird jedoch durch die Simulation für $\text{Rb2@K}_4\text{Si}_4$, dem Strukturmodell mit Rb auf der Position mit kleineren mittleren Koordinationsabständen ($M2$, 24i), durch das Si2 -Anion mit der größten Änderung der chemischen Verschiebung gut wiedergegeben (Abb. 3.2.9, rechts).

Dieser Befund lässt nur den Schluss zu, dass die experimentell gemessene Probe der Mischkristallreihe $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ mit $x = 0,01$ eben diese, durch $Rb2@K_4Si_4$ modellierte lokale Anordnung eines isolierten Rb-Kations auf der Wyckoff-Position $24i$ enthält.

Zusätzliche Signalkomponenten in der Nähe der beiden Signalmaxima zeigen gute Übereinstimmungen mit den QM-berechneten Werte von $\delta_{iso}(Si)$ für beide Strukturmodelle. Sowohl in der Nähe des gemessenen Si1-Signals ($8e$) als auch benachbart zu dem Si2-Signal ($24i$) weisen beide Simulationen Signalintensität auf. Das gemessene Spektrum kann demnach als eine Überlagerung beider auf Basis der Modelle $Rb1@K_4Si_4$ und $Rb2@K_4Si_4$ simulierten Spektren verstanden werden.

Die QM berechnete Energiedifferenz von $Rb1@K_4Si_4$ zu $Rb2@K_4Si_4$ beträgt ca. 45 meV für Strukturmodelle mit insgesamt jeweils 64 Atomen (vgl. Abb. 3.2.3). Diese Differenz ist klein verglichen mit der pro Teilchen bei Raumtemperatur näherungsweise zur Verfügung stehenden thermischen Energie. Im Zusammenhang mit den Synthesebedingungen bei deutlich höheren Temperaturen und einer nur ca. 20 h andauernden Abkühlungsphase wird bei geringen Substitutionsgraden in $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ offensichtlich keine vollständige Vorzugsbesetzung der $M1$ -Position durch Rb realisiert. Zudem wurden die Proben während der MAS-Experimente erwärmt, was wiederum zu Platzwechselforgängen geführt haben kann.^[28]

Die Ergebnisse lassen weiterhin den Schluss zu, dass in der hoch symmetrischen KGe-Struktur der Alkalimetallsilizide die stärksten Auswirkungen einer Kationensubstitution auf die chemische Verschiebung nicht für die räumlich nächstgelegenen Si-Anionen zu finden sind. Für beide Strukturmodelle wurde festgestellt, dass der stärkste Einfluss für das Si-Anion auf der Ecke des jeweils μ_3 -koordinierenden Si_4^{4-} -Polyeders vorliegt. Dieses befindet sich in der zweiten Koordinationssphäre um das SZ in einem Abstand von über 5 Å.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine Substitution auf der allgemeinen Lage $24i$ einen größeren Einfluss auf die übrige Struktur ausübt, als eine Substitution auf der speziellen Lage $8e$.

3.3 Rb₇NaSi₈, Cs₇NaSi₈, Rb₇NaSi₂Ge₆ und Rb₇NaSi₆Ge₂

3.3.1 Einleitung und Zielsetzung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen Rb₇NaSi₈, Cs₇NaSi₈, Rb₇NaSi₂Ge₆ und Rb₇NaSi₆Ge₂ gehören zu der Klasse der Zintl-Phasen. Sie sind strukturell eng verwandt mit den zuvor diskutierten Alkalimetallsiliziden. Die charakteristischen Tetraeder-ähnlichen Polyanionen der Zusammensetzung Si₄⁴⁻ bzw. Ge₃Si⁴⁻ oder Si₃Ge⁴⁻ treten in diesen Verbindungen analog zu den Alkalimetallsiliziden auf, werden aber durch zwei unabhängige Wyckoff-Positionen beschrieben. Die genannten Phasen kristallisieren im Rb₇NaGe₈-Strukturtyp in der kubischen Raumgruppe $P\bar{a}3$ (Tab. 3.3.1 und Abb. 3.3.1, links).^[109]

Tabelle 3.3.1: Experimentell bestimmte Strukturdaten der ternären Verbindungen Rb₇NaSi₈ und Cs₇NaSi₈.^[110-112]

Rb₇NaSi₈		$a = 13,0439(2) \text{ \AA}$		
	Wyck. Pos.	x	y	z
Rb1	24d	0,18527(5)	0,45691(5)	0,27430(5)
Rb2	4b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Na	4a	0	0	0
Si1	8c	0,19896(12)	x	x
Si2	24d	0,06147(13)	0,20260(13)	0,07746(13)
Cs₇NaSi₈		$a = 13,3940(15) \text{ \AA}$		
		x	y	z
Cs1	24d	0,18671(2)	0,45616(2)	0,27445(2)
Cs2	4b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Na	4a	0	0	0
Si1	8c	0,19495(10)	x	x
Si2	24d	0,06161(10)	0,19845(10)	0,07656(10)

Rb und Cs besetzen in dieser Struktur jeweils die kristallographischen Wyckoff-Positionen 24d (*M1*) und 4b (*M2*). Si bzw. Ge besetzen die Wyckoff-Positionen 8c (Si1) und 24d (Si2), Na befindet sich auf 4a. Die Si₄⁴⁻ bzw. Ge₃Si⁴⁻ oder Si₃Ge⁴⁻ Anionen werden von insgesamt 16 Kationen koordiniert (Abb. 3.3.1 a). Jeweils eines davon überlappt μ_3 die 4 Flächen des Tetraeders, jeweils drei weitere Kationen bilden μ_1 Kontakte zu jedem der vier Si-Anionen. Diese Art der Anionenkoordination ist bis auf die jeweiligen Abstände und die lineare [Na(Si_{4-x}Ge_x)₂]⁷⁻-Baugruppe nahezu identisch mit denen in den Alkalimetallsiliziden M₄Si₄ mit M = Na, K, Rb und Cs (Abb. 3.3.1).^[29]

Ein wichtiger Unterschied zu den Alkalimetallsiliziden besteht darin, dass die enthaltenen Polyanionen aus jeweils einem Si/Ge1- und drei Si/Ge2-Atomen aufgebaut sind.

Lineare $[\text{Na}(\text{Si}_4)_2]^{7-}$ -Baugruppen mit jeweils drei identischen Abständen von 2,94 Å für die Rb-Verbindung und 2,97 Å für die Cs-Verbindung bilden die Koordinationssphären der Na-Kationen (Abb. 20 b). Die M2-Kationen befinden sich in einer vergleichsweise großen Lücke und werden lediglich von sechs Si-Anionen in 4,09 Å (Rb_7NaSi_8) bzw. 4,25 Å (Cs_7NaSi_8) μ_1 koordiniert (Abb. 20 c). Die Koordination der M1-Kationen ist der Situation in den Siliziden M_4Si_4 mit jeweils einem μ_3 -Kontakt und drei μ_3 -Kontakten sehr ähnlich (Abb. 3.3.1 d).^[29]

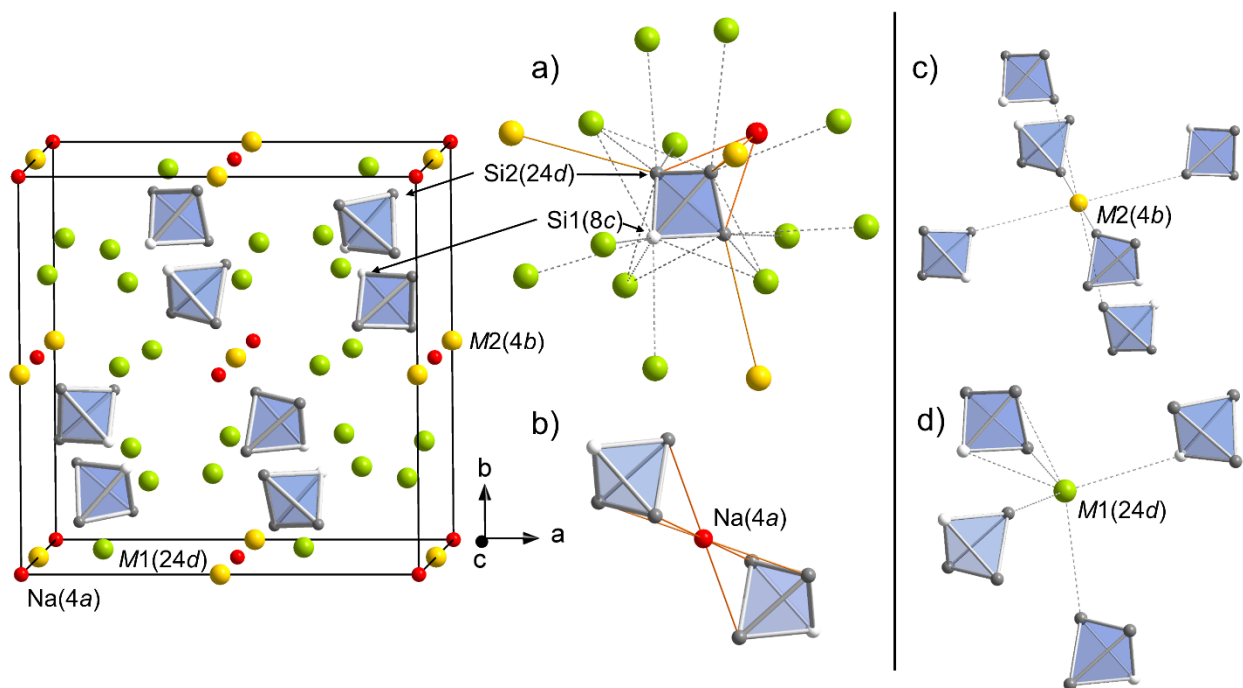


Abbildung 3.3.1: EZ (links) und Koordinationssphären der Atome (a bis d) im Rb_7NaGe_8 -Strukturtyp in der kubischen Raumgruppe $P\bar{a}3$.

Für die ternären Verbindungen Rb_7NaSi_8 und Cs_7NaSi_8 werden die NMR-Kopplungsparameter berechnet. Die Zielsetzung ist ein Vergleich der QM-berechneten und experimentell bestimmten Werte für $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$, $V_{\text{ZZ}}(^{87}\text{Rb}, ^{133}\text{Cs})$ (Tab. 3.3.2 und 3.3.3).

Anschließend werden auf Basis der experimentellen Gitterparameter von Rb_7NaSi_8 zwei Strukturmodelle erzeugt, die die nominelle Zusammensetzung $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$ aufweisen. Hier gilt es den Einfluss einer geordneten Ge-Substitution auf die NMR-Kopplungsparameter $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ und $V_{\text{ZZ}}(^{87}\text{Rb})$ zu analysieren. Da eine geordnete Substitution in diesem Strukturtyp zu heteroatomaren Polyanionen aus Si und Ge führt, wird in erster Linie die Änderung von $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ diskutiert.^[113] Ein weiterer Grund hierfür ist, dass NMR-spektroskopische Untersuchungen an ^{73}Ge wegen des sehr geringen gyromagnetischen Verhältnisses im Festkörper mit der zur Verfügung stehenden Magnetfeldstärke praktisch nicht durchführbar sind.

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zum Vergleich der experimentellen und QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter für die ternären Verbindungen Rb_7NaSi_8 und Cs_7NaSi_8 wurde für die isotrope chemische Verschiebung der Si-Atome, $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$, der Referenzierungswert von -320,8 ppm verwendet.^[28] Für einen direkten Vergleich der Verschiebungswechselwirkungen der Kationen wurden entsprechende Referenzierungswerte über $\text{Ref} = \text{MW}(\delta_{\text{iso}}\text{NMR}) - \text{MW}(\delta_{\text{iso}}\text{WIEN2k})$ berechnet und berücksichtigt.

Tabelle 3.3.2: Vergleich der berechneten (WIEN2k und CASTEP) und gemessenen (Exp.) NMR-Kopplungsparameter für die ternäre Verbindung Rb_7NaSi_8 .^[111]

Rb_7NaSi_8		δ_{iso}	δ_{aniso}	η_{δ}	V_{ZZ}	η_{Q}
		/ ppm	/ ppm		/ 10^{21} Vm^{-2}	
Si1 (8c)	Exp.	-344,0	171,4	0	-	-
	CASTEP	-348,0	180,7	0	-	-
	WIEN2k	-351,8	181,7	0	-	-
Si2 (24d)	Exp.	-324,3	147,1	0,3	-	-
	CASTEP	-319,4	147,3	0,24	-	-
	WIEN2k	-316,5	139,2	0,3	-	-
Rb1 (4b)	Exp.	159,7	27,1	0	0,86	0
	WIEN2k	126,1	39,7	0	0,32	0
Rb2 (24d)	Exp.	329,1	-108,5	0,8	2,44	0,71
	WIEN2k	362,7	-136,3	0,7	2,5	0,65
Na (4a)	Exp.	157,2	-145,2	0	-	-
	WIEN2k	157,2	-170,7	0	-2,28	0

Tabelle 3.3.3: Vergleich der berechneten (WIEN2k und CASTEP) und gemessenen (Exp.) NMR-Kopplungsparameter für die ternäre Verbindung Cs_7NaSi_8 .^[112]

Cs_7NaSi_8		δ_{iso} / ppm	δ_{aniso} / ppm	η_{δ}	V_{ZZ} / 10^{21} Vm^{-2}	η_{Q}
Si1 (8c)	Exp.	-279,4	200,4	0	-	-
	CASTEP	-307,9	205,3	0	-	-
	WIEN2k	-290,6	191,0	0	-	-
Si2 (24d)	Exp.	-234,6	120,2	0,4	-	-
	CASTEP	-244,9	120,1	0,44	-	-
	WIEN2k	-223,4	106,6	0,6	-	-
Cs1 (4b)	Exp.	332,6	56,5	0	1,81	0
	WIEN2k	245,2	58,0	0	-2,15	0
Cs2 (24d)	Exp.	649,6	-170,0	1	4,22	0,99
	WIEN2k	737,1	-239,3	0,8	4,40	0,86
Na (4a)	Exp.	72,2	-145,1	0	2,13	0
	WIEN2k	72,2	-148,2	0	-2,25	0

Die Übereinstimmung von QM-berechneten und gemessenen Werten von δ_{iso} der Kationen ist für die Atomsorten Na, Si, Rb und Cs unterschiedlich gut (Tab. 3.3.2 und 3.3.3). Da für Na jeweils nur ein experimenteller und ein QM-berechneter Wert vorliegt, führt diese Art der Referenzierung zwangsläufig zu einer vollständigen Übereinstimmung beider Werte. Für die Kationen Rb und Cs wird beobachtet, dass die Differenz der chemischen Verschiebung der beiden Positionen in den QM-Rechnungen um ca. 40 % (Rb) bzw. 55 % (Cs) größer ausfällt als im Experiment. Da die Differenz nicht durch die Referenzierung beeinflusst wird, muss ein anderer Grund für diese Abweichung vorliegen. Eine Möglichkeit könnte die Tatsache sein, dass die QM-Berechnungen für diese Verbindungen ausschließlich mit den experimentellen Strukturdaten ohne vorherige Strukturoptimierung erfolgten. Die absolute Abweichungen der QM-berechneten Werte von bis zu 35 % für Cs1 in Cs_7NaSi_8 ist ein weiteres Indiz dafür. Für den Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung, η_{Q} , die Anisotropie der chemischen Verschiebung, δ_{aniso} , und ihren Asymmetrieparameter, η_{δ} , werden hingegen deutlich bessere Übereinstimmungen beobachtet.

Die QM-berechneten chemischen Verschiebungen, δ_{iso} , für die Si-Anionen zeigen für beide Verbindungen eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Abweichungen von unter 10 % für beide verwendeten Programme).

Auch hier ist die QM-berechnete Differenz der Si1- zu den Si2-Anionen größer als die gemessene Differenz.

Die Analyse des Einflusses einer geordneten Ge-Substitution erfolgte durch QM-Berechnung von $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ der quaternären Verbindungen $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$. Für $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ wurde die Wyckoff-Position 24d (Si2) in dem für Rb_7NaSi_8 verwendeten Strukturmodell mit Ge-Atomen besetzt. Entsprechend wurde für $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$ die Wyckoff-Position 8c (Si1) mit Ge besetzt. Dieses Vorgehen führt zu heteroatomaren Polyanionen der Zusammensetzung $\text{Ge}_3\text{Si}^{4-}$ bzw. $\text{Si}_3\text{Ge}^{4-}$. Je nach Substitution wurde als Ergebnis jeweils ein Wert für $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ für die Si1- bzw. die Si2-Anionen erhalten, der eine Abschätzung des Einflusses von zunehmendem Ge-Gehalt zulässt (Tab. 3.3.4).^[30]

Tabelle 3.3.4: Vergleich der berechneten Werte (WIEN2k) von $\delta_{\text{iso}}(\text{Si1 bzw. 2})$ für $\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0, 1$ und 3 und den gemessenen Werte (Exp.) von $\delta_{\text{iso}}(\text{Si1 bzw. 2})$ für $\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0$ und $0,5$.^[30]

$\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$		$x = 0$	$x = 0,5$	$x = 1$	$x = 3$
		$\delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$			
Si1 (8c)	Exp.	-344,0	-344,9	-	-
	WIEN2k	-351,8	-	-244,1	-
Si2 (24d)	Exp.	-324,3	-325,7	-	-
	WIEN2k	-316,5	-	-	-294,9
Si2' (24d)	Exp.	-	-305,6	-	-

Experimentell wurde für $\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0,5$ eine zusätzliche, zu positiveren Werten verschobene Signalkomponente bei -305,6 ppm gemessen.^[30] Verglichen mit den berechneten Werten für $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$ kann dieses Signal einer durch Ge beeinflussten weiteren Si2-Position zugeordnet werden, die folglich als Si2' bezeichnet wird. Für diese Position wird in den QM-Rechnungen eine Verschiebung +21,6 ppm im Vergleich zu Si2 in Rb_7NaSi_8 festgestellt. Die experimentell beobachtete Verschiebung beläuft sich auf +20,1 ppm und stimmt somit sehr gut mit dem Ergebnis aus den QM-Berechnungen überein.^[30]

Durch die QM-Rechnungen an geordneten Überstrukturen $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$ konnte eine zuvor nicht zuzuordnende ^{29}Si -Signalkomponente eindeutig der Wyckoff-Position 24d der Si2-Anionen zugeordnet werden.

Die an den ternären und quaternären Verbindungen Rb_7NaSi_8 , Cs_7NaSi_8 , $\text{Rb}_7\text{NaSi}_2\text{Ge}_6$ und $\text{Rb}_7\text{NaSi}_6\text{Ge}_2$ durchgeführten QM-Rechnungen wurden auf Basis experimenteller Strukturdaten ohne vorhergehende Strukturoptimierung durchgeführt. Die beobachteten Abweichungen der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter für die Kationen sind wahrscheinlich aus diesem Grund vergleichsweise hoch. Die Werte für die chemische Verschiebung der Si-Anionen zeigen dennoch eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und ermöglichten die eindeutige Zuordnung einer Signalkomponente in $\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0,5$.^[30]

3.4 Binäre Digallide SrGa_2 und BaGa_2

3.4.1 Einleitung

Die untersuchten Digallide SrGa_2 und BaGa_2 gehören zu einer Reihe von Verbindungen, die Gallium mit Elementen der 2. Hauptgruppe bildet. Da Ga mit den Isotopen ^{69}Ga und ^{71}Ga gleich zwei für die NMR-Spektroskopie geeignete lokale Sonden besitzt, eignen sich diese Verbindungen sehr gut, um das methodische Zusammenspiel von NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen anzuwenden. 2009 wurden Ergebnisse zu den binären Vertretern CaGa_2 , SrGa_2 und BaGa_2 publiziert. Bereits dort wurden gute Übereinstimmungen zwischen QM-berechneten und experimentell bestimmten NMR-Kopplungsparametern beobachtet.^[113]

Ziel der Untersuchungen an den binären Digalliden in der vorliegenden Arbeit ist der Vergleich experimenteller und QM-berechneter NMR-Kopplungsparameter zur Bestätigung der den Rechnungen zugrundeliegenden Strukturmodelle. Diese Validierung erfolgt durch eine Kombination der Programme VASP und WIEN2k anhand der binären Vertreter. Im Fokus stehen die Hauptkomponente des EFG der Ga-Atome, $V_{\text{zz}}(\text{Ga})$, und der Asymmetrieparameter, η_{Q} .

Gestützt auf die Ergebnisse der binären Vertreter gilt es, den Einfluss einer Substitution von einzelnen Kationen durch QM-Rechnungen an geeigneten Überstrukturmodellen der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ zu untersuchen. Dazu wird die infolge der Kationensubstitution hervorgerufene strukturelle Änderung quantifiziert sowie die Änderungen der NMR-Kopplungsparameter der Ga-Atome analysiert. Es werden geordnete Überstrukturen nach dem Bärnighausen-Formalismus erstellt und die mit ihnen erhaltenen Resultate mit Strukturmodellen verglichen, die keine Symmetriestreiktionen beinhalten (Raumgruppe $P1$).

3.4.2 Struktur und Eigenschaften

Die binären Digallide SrGa_2 und BaGa_2 kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P6/mmm$ des AlB_2 -Strukturtyps.^[114,115] Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit $M\text{Ga}_2$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$, wobei M auf der Wyckoff-Position 1a die Ecken der hexagonalen EZ besetzt (Abb. 3.4.1).

Die beiden Ga-Atome besetzen die Wyckoff-Position $2d$ (Tab. 3.4.1). Die interatomaren Ga-Ga Abstände betragen 2,51 Å für SrGa_2 und 2,56 Å für BaGa_2 und sind damit deutlich kürzer als die Ga-Ga-Abstände in α -Gallium von 2,70 Å.^[116] Die M-Ga Abstände variieren von 3,45 Å in SrGa_2 bis zu 3,61 Å in BaGa_2 .

Tabelle 3.4.1: Strukturdaten der binären Digallide SrGa_2 und BaGa_2 im AlB_2 -Strukturtyp.^[113]

		$a = 4,3484(2) \text{ Å}$		$c = 4,7360(5) \text{ Å}$	
		Wyck.-Pos.	x	y	z
SrGa₂	Sr	1a	0	0	0
	Ga	2d	2/3	1/3	1/2
		$a = 4,4322(1) \text{ Å}$		$c = 5,0824(6) \text{ Å}$	
BaGa₂	Ba	1a	0	0	0
	Ga	2d	2/3	1/3	1/2

Die Ga-Atome bilden ein 2-dimensionales Netzwerk aus regelmäßigen Hexagonen. Ga bildet in den Digalliden eine polyanionische Teilstruktur, die formal dem zu Ga^- isoelektronischen C in der Graphit-Modifikation gleicht. Analog zu anderen Vertretern der Zintl-Phasen sind die Kationen in der Struktur isoliert. Dennoch sind diese Verbindungen aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und dem enthaltenen Ga, welches in der 13. Gruppe links der Zintl-Linie liegt, keine Zintl-Phasen. Sie werden jedoch als „Zintl-artig“ klassifiziert. In der betrachteten AlB_2 -Struktur liegt Ga 3-bindig vor, in anderen Substanzen werden 4- oder auch 5-bindige Ga-Atome beobachtet.^[117] Der verwendete Begriff Bindigkeit greift an dieser Stelle allerdings nicht im Sinne einer 2-Elektronen-2-Zentren Bindung. Als Kriterium für die Ausbildung einer Ga-Ga „Bindung“ dient ausschließlich die Unterschreitung der interatomaren Abstände im Vergleich zum mittleren Abstand in α -Gallium. In der Folge wird für Ga weiterhin der Begriff „Atom“ und nicht „Anion“ verwendet, obwohl ein Ladungsübertrag stattfindet.^[113]

Jedes Kation befindet sich im Zentrum von zwei Ga-Hexagonen. Die Ga-Atome werden prismatisch von 6 Erdalkalimetallkationen umgeben. Die beiden enthaltenen Erdalkalimetalle Sr und Ba weisen eine geringe Radiendifferenz nach SHANNON als M^{2+} -Kationen auf (144 pm für Sr^{2+} und 161 pm für Ba^{2+}) und besitzen nahezu identische Werte auf der Elektronegativitätsskala (Sr 0,99 und Ba 0,97).^[26,108]

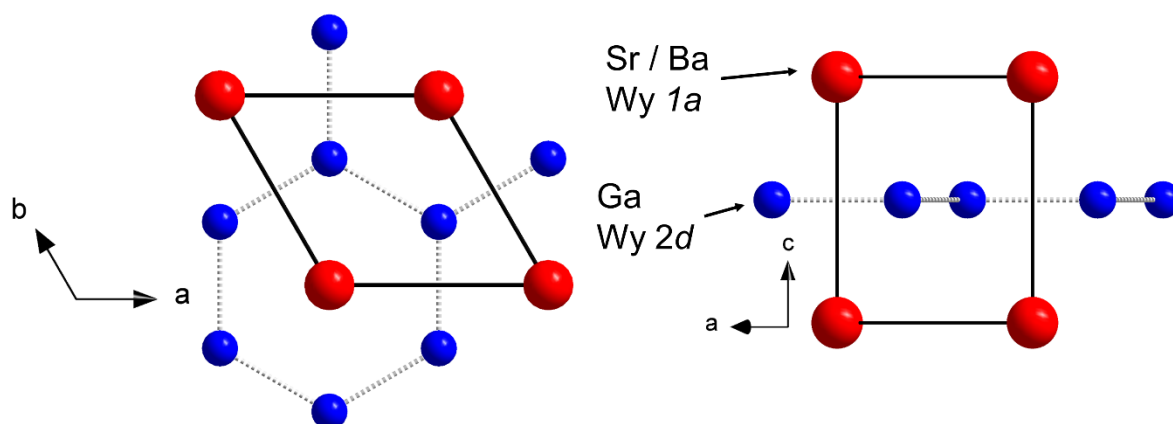


Abbildung 3.4.1: EZ der binären Digallide SrGa_2 und BaGa_2 im AlB_2 -Strukturtyp in Raumgruppe $P6/mmm$ entlang der c -Achse (links) und entlang der b -Achse (rechts). Die Ga-Ga-Verbindungen sind grau gestrichelt dargestellt.

Beide Verbindungen weisen eine anisotrope elektrische Leitfähigkeit auf, die entlang der ab -Ebene des Ga-Netzwerkes maximal ist. Trotz der strukturellen und chemischen Ähnlichkeit von SrGa_2 und BaGa_2 ist der experimentell bestimmte Wert des EFG der Ga-Atome von SrGa_2 um 14 % höher als der von BaGa_2 .^[113] Dies weist auf Unterschiede in der Bindungssituation des Galliums in diesen sonst sehr ähnlichen Verbindungen hin.

3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Ergebnisse der experimentellen Strukturaufklärung durch XRD mit den QM-berechneten Strukturdaten der binären Vertreter der Digallide verglichen (Tab. 3.4.2). Der Vergleich der Gitterparameter a und c zeigt für die QM-berechneten Werte eine systematische Unterschätzung um ca. 2 % an, die sich durch das LDA *overbinding* erklären lässt (Kap. 2.4.5).

Tabelle 3.4.2: Vergleich der experimentell bestimmten (XRD) und aus Strukturoptimierungen hervorgegangene Gitterparameter (VASP) der binären Digallide SrGa_2 und BaGa_2 im AlB_2 -Strukturtyp.^[113]

	XRD		VASP	
	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
SrGa_2	4,3484	4,7360	4,2406	4,6278
BaGa_2	4,4322	5,0824	4,3280	4,9737

Die mit dem Programm VASP nach der Strukturoptimierung erhaltenen Strukturdatensätze dienen der QM-Berechnung der NMR-Kopplungsparameter mit dem Programm WIEN2k. Für den NMR-Kopplungsparameter $V_{zz}(\text{Ga})$ und η_Q zeigt sich eine gute Übereinstimmung experimenteller und QM-berechneter Werte (Tab. 3.4.3). Für BaGa_2 wird eine Abweichung von lediglich ca. 5 % beobachtet, für SrGa_2 hingegen wurden Abweichungen des $V_{zz}(\text{Ga})$ in der Größenordnung von ca. 20 % im Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten erhalten. Die Punktlagensymmetrie der Ga-Atome bedingt, dass der berechnete Wert des Asymmetrieparameters per Definition 0 beträgt. Der experimentell bestimmte Wert bestätigt dies.

Tabelle 3.4.3: Experimentell bestimmte (Exp.), bereits publizierte (Lit.) sowie in dieser Arbeit berechnete (WIEN2k) Werte für die Hauptkomponente des EFG, $V_{zz}(\text{Ga})$, der Digallide SrGa_2 und BaGa_2 .^[113]

	$V_{zz}(\text{Exp.})$ / 10^{21} Vm^{-2}	$V_{zz}(\text{Lit.})$ / 10^{21} Vm^{-2}	$V_{zz}(\text{WIEN2k})$ / 10^{21} Vm^{-2}
SrGa_2	5,21(4)	4,13	4,11
BaGa_2	4,47(4)	4,38	4,24

Aufgrund der beobachteten Abweichungen wurde überprüft, ob eine bessere Übereinstimmung vorliegt, wenn $V_{zz}(\text{Ga})$ auf Basis der experimentellen Strukturdaten der XRD-Untersuchungen QM-berechnet wird. Dies ist nicht der Fall, die Abweichungen liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Analyse der röntgenographisch an einem Einkristall bestimmten thermischen Auslenkungsparameter U_{ii} ergab für SrGa_2 eine signifikant verbesserte Anpassung über ein sogenanntes *split-atom-modell* mit der Annahme einer statischen Auslenkung der Ga-Atome.^[113] Aus diesem Grund wurde untersucht, ob eine geordnete Wellung der planaren Ga-Schichten in Anlehnung an den CaIn_2 -Strukturtyp, in dem CaGa_2 kristallisiert, einen signifikanten Einfluss auf den QM-berechneten Wert für $V_{zz}(\text{Ga})$ hat. Dazu wurde ausgehend vom Aristotyp in der Raumgruppe $P6/mmm$ ein *klassengleicher* Symmetrieabstieg in die Raumgruppe $P6_3/mmc$ vorgenommen, in der der z-Parameter der Ga-Atome frei wählbar ist. In dieser Raumgruppe wurde eine Reihe von QM-Rechnungen durchgeführt, in denen der z-Parameter der Ga-Atome verändert wurde. Die Auslenkung aus der idealen Position planarer Ga-Schichten wurde dafür schrittweise um jeweils $0,025 \text{ \AA}$ erhöht wurde (Abb. 3.4.2).

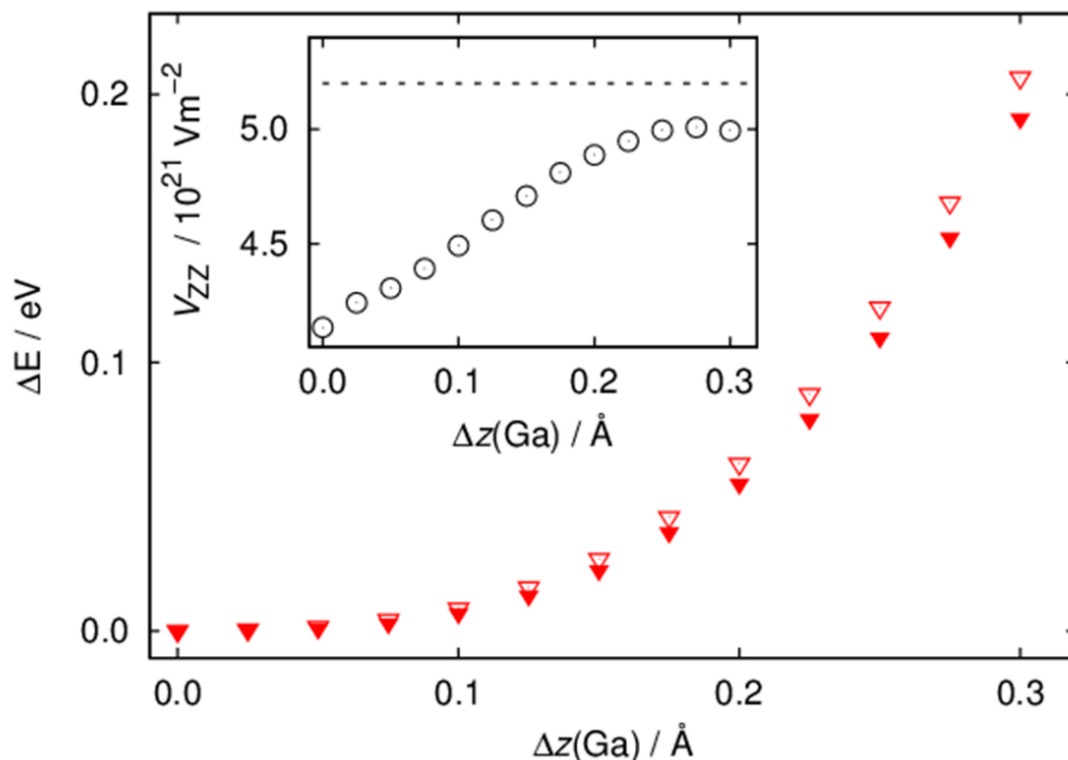


Abbildung 3.4.2: Berechnete Energiedifferenzen ΔE zwischen Strukturmodellen von SrGa_2 in Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit steigender Auslenkung der Ga-Atome und einem Strukturmodell mit planaren Ga-Schichten (offene Dreiecke: LDA-, gefüllte Dreiecke: GGA-Funktional). Kleines Bild: Mit WIEN2k berechnete Werte für $V_{zz}(\text{Ga})$ in Abhängigkeit der Auslenkung (gestrichelte Linie: experimentell bestimmter $V_{zz}(\text{Ga})$).

Es wird beobachtet, dass eine geordnete Auslenkung der Ga-Atome aus der Ebene zu einem quadratischen Anstieg der Gesamtenergie führt. Der zunächst flach verlaufende Anstieg zeigt, dass eine signifikante thermische Auslenkung der Ga-Atome der Grund für die erhöhten Auslenkungsparameter U_i bei der Annahme planarer Schichten sein kann. Die geordnete Auslenkung um bis zu $0,275 \text{ \AA}$ führt zu einer Annäherung der QM-berechneten Werte für $V_{zz}(\text{Ga})$ an den experimentell bestimmten Wert von $5,21 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Bei Auslenkungen größer als $0,275 \text{ \AA}$ fällt der QM-berechnete Wert für $V_{zz}(\text{Ga})$ wieder ab ($V_{zz}(\text{Ga}) = 4,14 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ für $\Delta z(\text{Ga}) = 0,45 \text{ \AA}$).

Diese Beobachtungen sind ein Indiz dafür, dass die Beschreibung der tatsächlichen Struktur von SrGa_2 deutlich komplexer ist, als es die Raumgruppe $P6/mmm$ vermuten lässt. Die Ergebnisse, die für eine statische, geordnete Auslenkung beobachtet worden sind, liefern eine Erklärung dafür, warum eine so große Diskrepanz zwischen QM-berechneten und experimentell bestimmten NMR-Kopplungsparametern vorliegt. Zusammenfassend zeigt die Beschreibung der binären Digallide SrGa_2 und BaGa_2 mit QM-Methoden gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen. Die ternären Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$, in denen Fehlordnung in Form von Kationensubstitution auftritt werden daher in einem weiteren Kapitel diskutiert.

3.5 Ternäre Mischkristalle $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$

3.5.1 Einleitung

Die gebildete, ternäre Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ aus den beiden zuvor untersuchten Verbindungen SrGa_2 und BaGa_2 enthält zwei verschiedene Erdalkalimetallatome. Die Synthese und die anschließende röntgenographische Untersuchung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ zeigt mit zunehmendem Ba-Gehalt einen linearen Anstieg der Gitterparameter a und c , die einem Verlauf nach VEGARD entsprechen.^[13] Die Mischkristallreihe kann zufriedenstellend auf Basis des Strukturmodells der beiden binären Randphasen beschrieben werden und lässt sich über den gesamten Zusammensetzungsbereich phasenrein synthetisieren.^[13]

Damit sind die Voraussetzungen gegeben, die in dieser Arbeit angewendete Methodik zur Untersuchung der Fehlordnung in Form von Kationensubstitutionen in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ zu nutzen. Da diese Form von Fehlordnung zur Folge hat, dass statt einem nun mehrere chemisch unterscheidbare Ga-Atome existieren, deren NMR-Signale jedoch den selben Frequenzbereich überstreichen, ist eine Steigerung der experimentell zugänglichen Information nötig. Diese Steigerung wird durch das Ausrichten der Kristallite im Magnetfeld in Kombination mit orientierungsabhängigen Experimenten erzielt.^[13] Trotz einer Erhöhung der Auflösung beschränkt sich die experimentelle Untersuchung der Quadrupolkopplungsparameter der enthaltenen Ga-Atome auf sehr geringe beziehungsweise sehr hohe Substitutionsgrade von $0 \leq x \leq 0,075$ bzw. $0,925 \leq x \leq 1$. In diesem Fall gelingt eine Anpassung der gemessenen Linienform, welche die Bestimmung von jeweils 2 Wertepaaren für $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga})$ zulässt (Tab. 3.5.1).^[13,22]

Die gewählte Bezeichnung der beiden chemisch unterscheidbaren Ga-Atome als Ga bzw. Ga' geschieht auf Basis der experimentell bestimmten Werte für $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga})$. Die Ga-Atome zeigen einen V_{ZZ} , der von der Matrix, also derjenigen Komponente, die häufiger vorkommt, dominiert wird. Die Ga'-Atome zeigen einen von dem Substitutionsatom beeinflussten V_{ZZ} .

Tabelle 3.5.1: Experimentelle Werte für die Hauptkomponente des EFG der Ga- und Ga'-Atome der Mischkristalle von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ für verschiedene Zusammensetzungen.^[13,22]

$\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$	Ga- Umgebung	$V_{\text{ZZ}} (\text{Ga})$ / 10^{21} Vm^{-2}	η_{Q}
x			
0	SrGa_2	5,26(4)	0
0,025	Ga	5,22(6)	0
	Ga'	5,00(8)	0,3(1)
0,075	Ga	5,26(6)	0
	Ga'	4,96(8)	0,3(1)
0,925	Ga	4,54(6)	0
	Ga'	4,50(8)	0,3(1)
0,975	Ga	4,55(6)	0
	Ga'	4,45(8)	0,3(1)
1	BaGa_2	4,50(4)	0

Um diesen Ergebnissen für sehr niedrige bzw. sehr hohe Substitutionsgrade Rechnung zu tragen, wird die Schreibweise Sr@BaGa_2 bzw. Ba@SrGa_2 für isolierte Sr- bzw. Ba-Atome in einer BaGa_2 bzw. SrGa_2 Matrix eingeführt. Der erhöhte Wert für den Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung, η_{Q} , für alle im Experiment untersuchten Substitutionsgrade deutet auf eine lokale Verringerung der Punktlagensymmetrie der Ga'-Atome hin. Um ein detailliertes Bild dieser Form von Fehlordnung zu erhalten, werden nachfolgend geeignete Strukturmodelle vorgestellt und auf Basis der mit ihnen durchgeführten QM-Rechnungen der Einfluss einer Kationensubstitution auf lokale Struktur und die NMR-Kopplungsparameter der Ga-Atome diskutiert.

3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Um zunächst den Verlauf der experimentell bestimmten Gitterparameter für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit den durch QM-Rechnungen erhaltenen Gitterparametern zu vergleichen, wird das Strukturmodell des AlB_2 -Typs ausgehend vom Aristotyp in der Raumgruppe $P6/mmm$ erweitert. Neben den Substitutionsgraden 0 und 1 gilt es, für weitere Zusammensetzungen Strukturoptimierungen durchzuführen.

Zudem kann der Einfluss einer isolierten Kationensubstitution auf die QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter nur an Überstrukturmodellen erfolgen, in denen einzelne

Kationen durch Wyckoff-Positionen der Multiplizität 1 beschrieben werden. Durch eine Abfolge von Symmetrieabstiegen wurden zwei verschiedene Überstrukturmodelle generiert, die 24 Atome (Modell 1) und 144 Atome (Modell 2) enthalten.

Als Modell 1 wird eine $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur in der Raumgruppe $P3m1$ bezeichnet. Diese wurde durch jeweils einen *klassengleichen*, einen *isomorphen* und zwei *translationengleiche* Symmetrieabstiege aus dem Aristotyp abgeleitet (Abb. 3.5.1). Das Überstrukturmodell enthält 8 unabhängig beschriebene Wyckoff-Positionen für Ga und 4 für die Kationen Sr bzw. Ba. Von den Wyckoff-Positionen der Kationen besitzen jeweils zwei die Multiplizität 1. Ausgehend von diesem Strukturmodell wurden für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0,125; 0,25; 0,5; 0,75$ und $0,875$ Strukturoptimierungen durchgeführt.

Für $x = 0,125$ und $0,875$ befinden sich die in der Folge als SZ bezeichneten substituierten Kationen in Entfernungen von $2a$ bzw. $2c$ zueinander. In a -Richtung beträgt dieser Abstand ca. $8,5 \text{ \AA}$ und in c -Richtung ca. $9,5 \text{ \AA}$. Eine Analyse der berechneten NMR-Parameter für Ga auf Basis von Modell 1 wurde ausschließlich für diese Substitutionsgrade durchgeführt. Ein isoliertes Sr-Atom in einer BaGa_2 -Matrix in Modell 1 wird in der Folge mit Sr-M1@BaGa_2 bezeichnet, entsprechend beschreibt Ba-M1@SrGa_2 den anderen Randbereich der Mischkristallreihe.

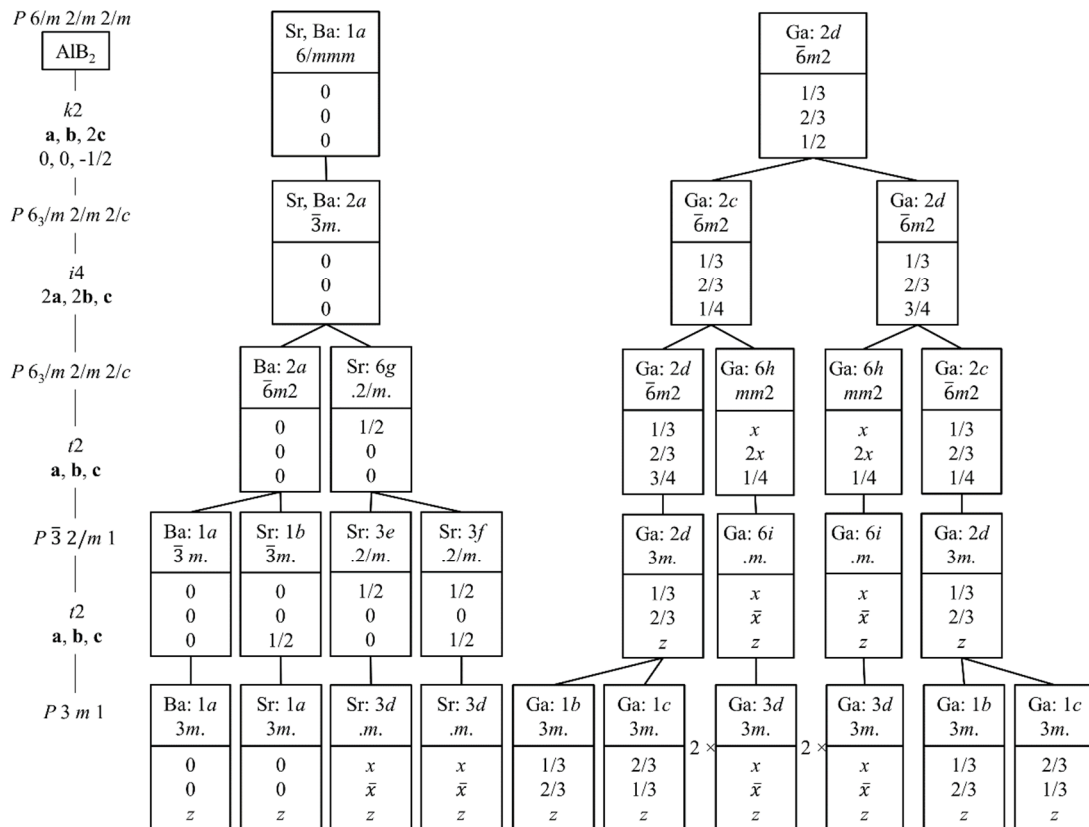


Abbildung 3.5.1: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den AIB₂ Aristotyp ($P6/mmm$) und Modell 1 ($P3m1$) für die Kationen (links) und Ga (rechts). *Translationsgleiche* (t), *klassengleiche* (k) und *isomorphe* (i) Symmetrieabstiege, Indices, Verschiebungen des Elementarzellenursprungs und die Änderungen der EZ durch Angabe der Basisvektoren **a**, **b** und **c** sind jeweils angegeben.

Für Modell 2, eine $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} \times 4$ Überstruktur, wurde ein noch weitergehender Symmetrieabstieg in die Raumgruppe $P\bar{6}2m$ gewählt (Abb. 3.5.2 und 3.5.3). Dieses Modell enthält jeweils 12 unabhängig beschriebene Wyckoff-Positionen für Ga und für die Kationen. Von den Wyckoff-Positionen der Kationen besitzen ebenfalls zwei die Multiplizität 1.

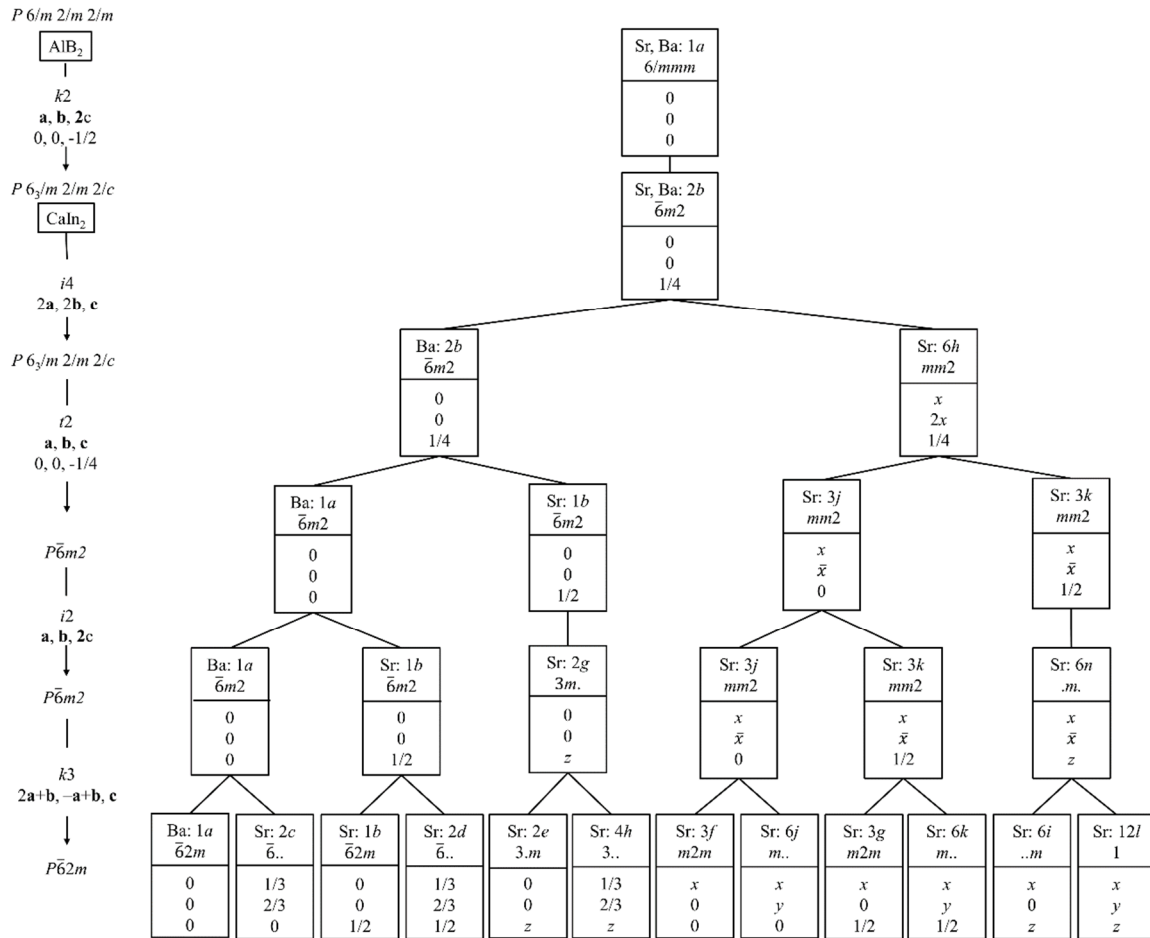


Abbildung 3.5.2: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den AlB_2 Aristotyp ($P6/mmm$) und Modell 2 ($P\bar{6}2m$) für die Kationenteilstruktur. *Translationsgleiche* (t), *klassengleiche* (k) und *isomorphe* (i) Symmetriestiege, Indices, Verschiebungen des Elementarzellenursprungs sowie die Änderungen der EZ durch Angabe der Basisvektoren $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$ sind jeweils angegeben.

Das so generierte Modell erlaubt durch eine isolierte Substitution eines einzelnen Kations eine nominelle Zusammensetzung des Strukturmodells von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0,021$ bzw. $0,979$. Damit wird ein Abstand der Substitutionszentren zueinander von ca. $15 \text{ \AA}$ in a -Richtung und ca. $18 \text{ \AA}$ in c -Richtung erreicht.

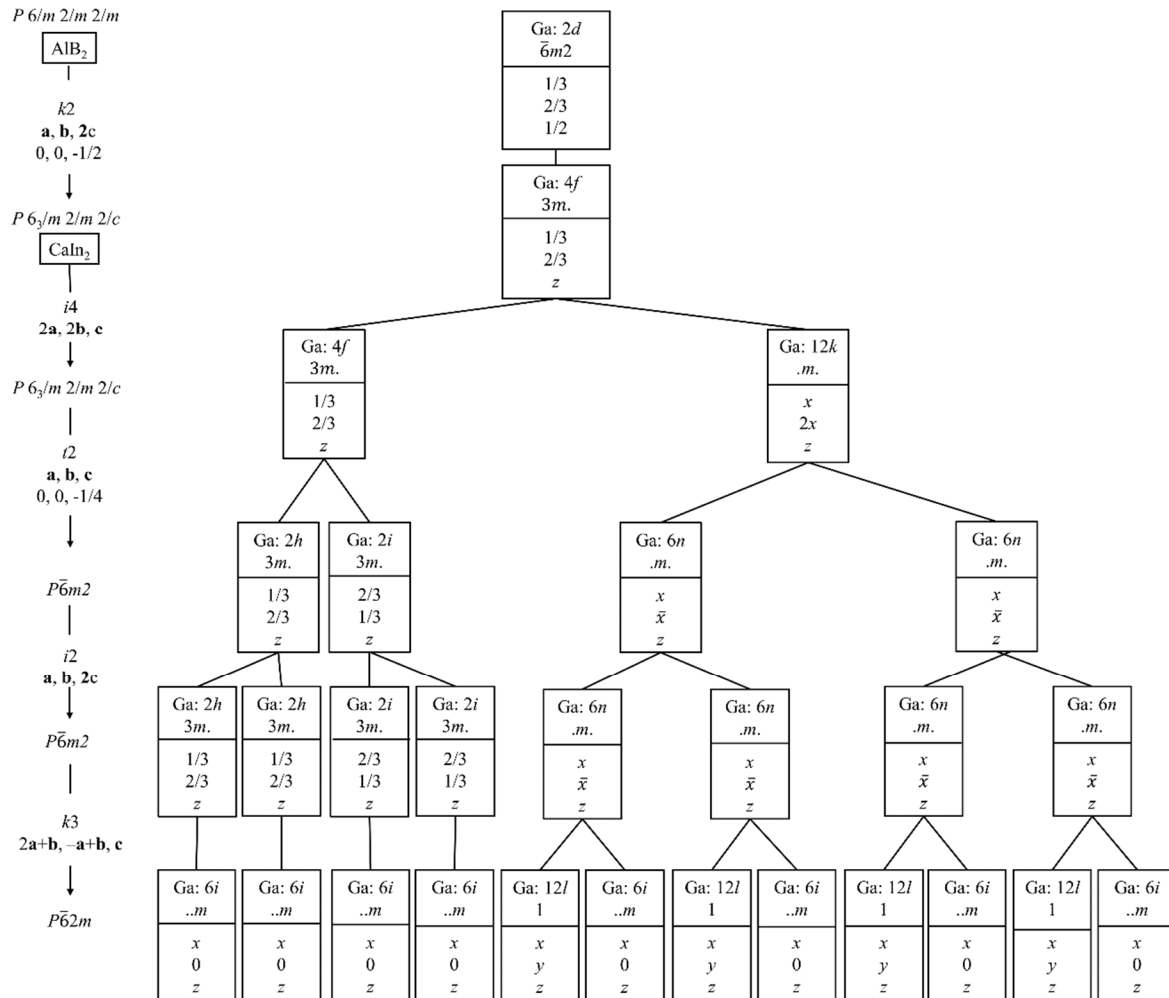


Abbildung 3.5.3: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den AlB_2 Aristotyp ($P6/mmm$) und Modell 2 ($P\bar{6}2m$) für die Anionenteilstruktur. *Translationsgleiche* (t), *klassengleiche* (k) und *isomorphe* (i) Symmetriestiege, Indices, Verschiebungen des Elementarzellenursprungs sowie die Änderungen der EZ durch Angabe der Basisvektoren **a**, **b** und **c** sind jeweils angegeben.

Diese Strukturmodelle werden in der Folge als Sr-M2@BaGa_2 bzw. Ba-M2@SrGa_2 bezeichnet. Die optimierten Gitterparameter für verschiedene Zusammensetzungen von Modell 1 und eine isolierte Substitution in Modell 2 wurden im Vergleich zu den experimentellen Gitterparametern aufgetragen (Abb. 3.5.4).

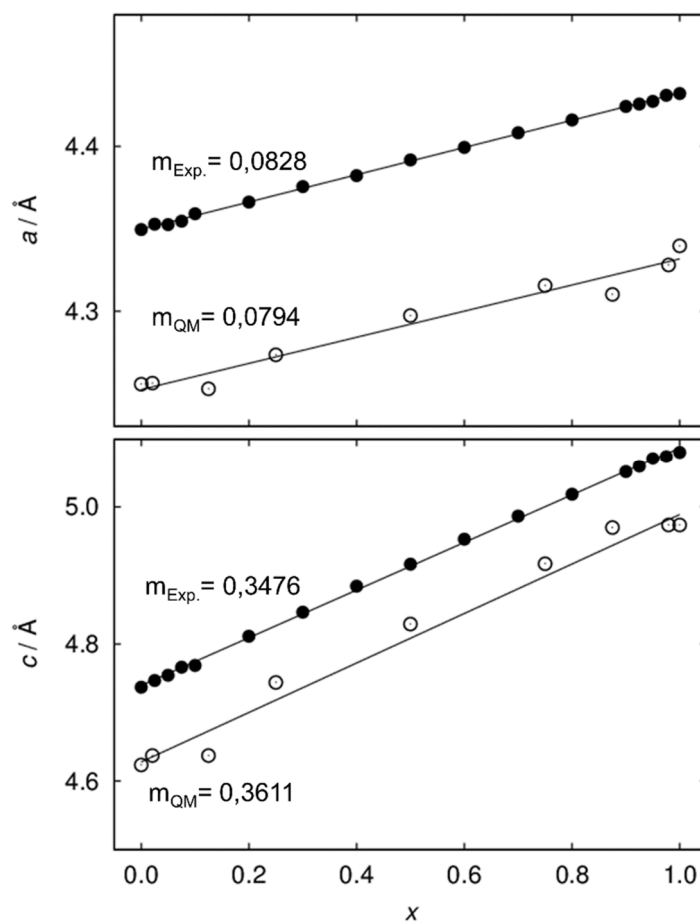


Abbildung 3.5.4: Experimentelle (gefüllte Kreise) und QM-berechnete (offene Kreise) Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$. m_{QM} bzw. $m_{\text{Exp.}}$ geben die Steigungen der resultierenden Regressionsgeraden an.^[13,22]

Der im Experiment beobachtete Anstieg der Gitterparameter a und c mit steigendem Ba-Gehalt wird durch die QM-berechneten Gitterparameter gut wiedergegeben. Die Steigungen sind nahezu identisch und eine methodisch begründete Unterschätzung von ca. 2 % im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten wird festgestellt. Signifikante Abweichungen von dem idealisierten Verlauf zeigen Sr-M1@BaGa₂ und Ba-M1@SrGa₂ im Falle einzelner Substitutionen mit $x = 0,125$ und $0,875$.

Wie groß der Einfluss eines isolierten SZ auf die Struktur ist, lässt sich durch die in Kapitel 2.4.6 erwähnten Atomverschiebungen quantifizieren. Dafür wurden die Ergebnisse der Strukturoptimierungen von den Modellen Sr-M2@BaGa₂ und Ba-M2@SrGa₂, welche in die Raumgruppe $P1$ überführt wurden, ausgewertet (Abb. 3.5.5).

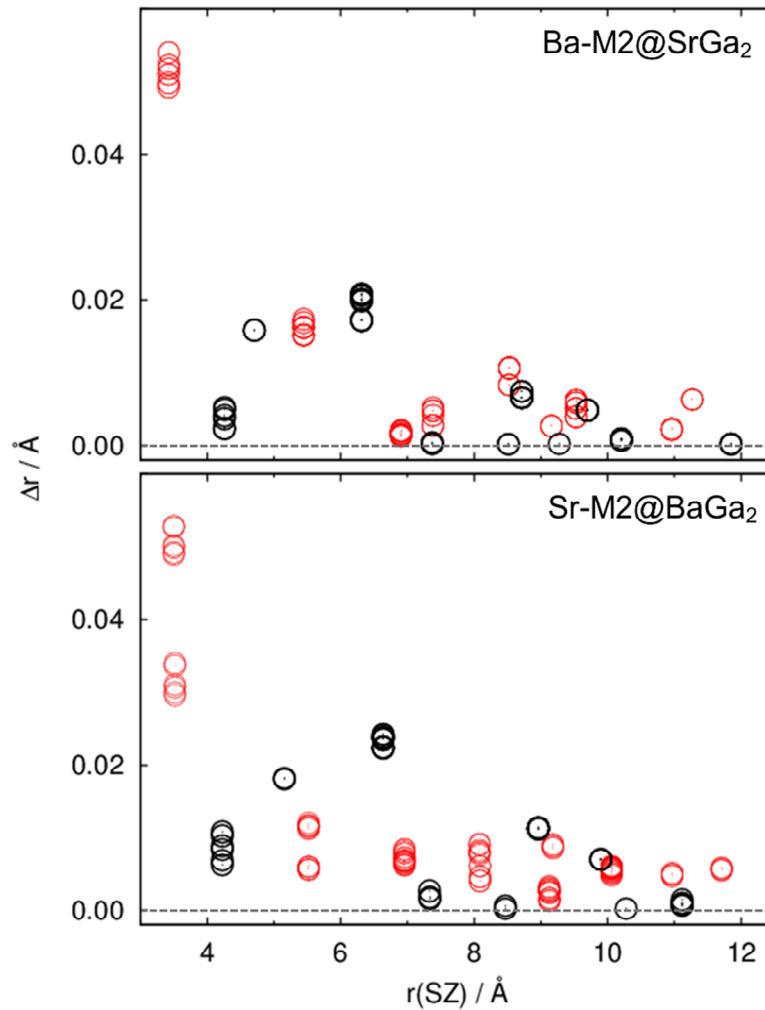


Abbildung 3.5.5: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für Ba-M2@SrGa_2 (oben) und Sr-M2@BaGa_2 (unten). Rote Symbole für Ga, schwarze Symbole für Sr (oben) bzw. Ba (unten).

Diese Auswertung wurde für beide Strukturmodelle für Abstände zu dem SZ $\leq 12,5 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die deutlichsten Verschiebungen treten für Ba-M2@SrGa_2 und Sr-M2@BaGa_2 mit bis zu $0,05 \text{ \AA}$ für die Ga-Atome der ersten Koordinationssphäre um das SZ auf. Für Ba-M2@SrGa_2 wird eine Vergrößerung der 12 Abstände $d(\text{Ga-SZ})$ um $0,05 \text{ \AA}$ festgestellt. Dieser Effekt wird umgekehrt für Sr-M2@BaGa_2 beobachtet und es kommt zu einer Verringerung der Abstände $d(\text{Ga-SZ})$ im Mittel um $0,05 \text{ \AA}$.

Die Verschiebungen der Ga-Atome beschreiben eine Aufweitung des Gitters durch die Substitution mit einem größeren Kation für Ba-M2@SrGa_2 . Für Sr-M2@BaGa_2 wird eine Kontraktion des Gitters durch die Substitution mit einem kleineren Kation beobachtet (Abb. 3.5.6).

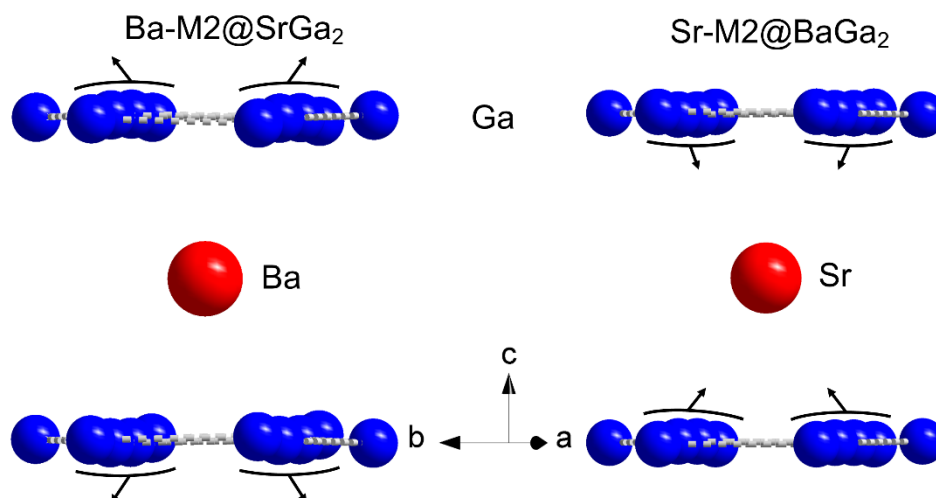


Abbildung 3.5.6: Ausschnitte aus Ba-M2@SrGa_2 (links) und Sr-M2@BaGa_2 (rechts) um das jeweilige SZ. Bei der Strukturoptimierung festgestellte Auslenkungen der Ga-Atome sind schematisch als Pfeile dargestellt.

Für die Kationen ergibt die Analyse beider Strukturmodelle, dass die in der ab -Ebene zum SZ benachbarten Kationen weniger stark verschoben sind, als die in c -Richtung benachbarten. Die höchste Auslenkung weisen jeweils die Kationen mit Abständen von ca. $6,5 \text{ \AA}$ zum SZ auf. Für Abstände größer $7 \text{ \AA}$ werden nur noch geringfügige Änderungen der Struktur beobachtet. Die festgestellten Bewegungen der Kationen lassen sich ebenfalls mit einer Aufweitung des Gitters bzw. einer Kontraktion beschreiben.

Der Quantifizierung der strukturellen Änderungen schließt sich die Analyse der für Ba-M1/2@SrGa_2 und Sr-M1/2@BaGa_2 QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter an. Basierend auf den 8 bzw. 12 Wyckoff-Positionen der Ga-Atome in Modell 1 und Modell 2 mit den Raumgruppen $P3m1$ und $P\bar{6}m2$ wurden entsprechend 8 bzw. 12 Werte für $V_{zz}(\text{Ga})$ und η_Q erhalten. Die Werte von V_{zz} bilden für beide Modelle zwei klar voneinander zu unterscheidende Wertepaare, die in Tabelle 3.5.2 durch die Bildung von Mittelwerten zusammengefasst wurden. Gleiches wird für die 16 bzw. 96 QM-berechneten Werte von $V_{zz}(\text{Ga})$ aus den entsprechenden $P1$ -Rechnungen beobachtet.

Es zeigt sich, dass wie schon im Experiment beobachtet, zwei deutlich unterscheidbare Ga-Umgebungen durch die isolierten Kationensubstitutionen entstehen.^[13, 22] Die bereits im Experiment verwendete Bezeichnung als Ga- und Ga'-Atome behält demnach auch für die QM-berechneten Werte ihre Gültigkeit.

Tabelle 3.5.2: Vergleich der QM-berechneten und experimentell bestimmten Werte für V_{ZZ} und η_{Q} der Ga-Atome für alle verwendeten Strukturmodelle. Die Bezeichnung als Ga-bzw. Ga'-Atome erfolgt auf Basis der jeweiligen Abstände zum SZ.^[13,22]

	x	Spezies	Modell	$V_{\text{ZZ}} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	η_{Q}
SrGa₂	0	Ga	Exp.	5,26(4)	0
			<i>P6/mmm</i>	4,1(1)	0
Ba@SrGa₂	0,021	Ga	M2 (<i>P$\bar{6}$2m</i>)	5,1(1)	0
		Ga'		4,7(1)	0,2(1)
		Ga	M2 (<i>P1</i>)	5,2(1)	0,05(5)
		Ga'		4,6(1)	0,2(1)
	0,025	Ga	Exp.	5,22(6)	0
		Ga'		5,00(8)	0,3(1)
	0,075	Ga		5,26(6)	0
		Ga'		4,96(8)	0,3(1)
	0,125	Ga	M1 (<i>P3m1</i>)	5,4(1)	0
		Ga'		4,6(1)	0,1(1)
		Ga	M1 (<i>P1</i>)	5,4(1)	0,1(1)
		Ga'		4,4(1)	0,2(1)
Sr@BaGa₂	0,875	Ga	M1 (<i>P3m1</i>)	4,7(1)	0
		Ga'		4,2(1)	0,1(1)
		Ga	M1 (<i>P1</i>)	4,7(1)	0,1(1)
		Ga'		5,0(1)	0,2(1)
	0,925	Ga	Exp.	4,61(4)	0
		Ga'		4,50(4)	0,3(1)
	0,975	Ga		4,50(4)	0
		Ga'		4,50(4)	0,3(1)
	0,979	Ga	M2 (<i>P$\bar{6}$2m</i>)	4,4(1)	0
		Ga'		5,0(1)	0,1(1)
		Ga	M2 (<i>P1</i>)	4,4(1)	0,1(1)
		Ga'		5,2(1)	0,1(1)
BaGa₂	1	Ga	Exp.	4,50(4)	0
			<i>P6/mmm</i>	4,2(1)	0

Die Ergebnisse zeigen, dass die Unterschiede des V_{ZZ} der beiden Ga-Spezies für die QM-berechneten Werten höher ausfallen als es aus den Experimenten hervorgeht. Wie bereits in Kapitel 3.4.3 erwähnt, fällt besonders die Abweichung zwischen

berechneten und experimentell bestimmten Werten für das binäre SrGa_2 deutlich höher aus, als es für die Überstrukturmodelle des als Ba@SrGa_2 bezeichneten Randbereiches der Fall ist. Dies ist besonders stark ausgeprägt für die $P1$ -Rechnungen.

Vergleicht man die erhaltenen Werte für isolierte Kationensubstitutionen mit $x = 0,021$ und $0,979$ auf Basis der geordneten Überstrukturmodelle $M2$ ($P\bar{6}2m$) mit denen aus $P1$ -Rechnungen, wird ein deutlicher Einfluss der wegfallenden Symmetriestreiktionen am Asymmetrieparameter, η_Q , beobachtet. Dieser ist für die $P1$ -Rechnungen durchgehend größer. Da dieser Parameter sensitiv auf die Lagesymmetrie und damit auf kleinste Auslenkungen der Atome reagiert, ist dies für die $P1$ -Rechnungen wegen der wegfallenden Restriktionen in der Optimierung zu erwarten gewesen.

Neben den gemittelten Zahlenwerten der NMR-Kopplungsparameter $V_{zz}(\text{Ga})$, $V_{zz}(\text{Ga}')$, $\eta_Q(\text{Ga})$ und $\eta_Q(\text{Ga}')$ ist insbesondere ihre Änderung mit steigendem Abstand zum SZ von Interesse. Diese Information ist ausschließlich durch die Analyse der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter zugänglich und kann nicht aus den Experimenten erhalten werden. Durch die Analyse der Ergebnisse von den Modellen $M1$ und $M2$ in der Raumgruppe $P1$ mit $x = 0,021$; $0,125$; $0,875$ und $0,979$ besteht die Möglichkeit, die Reichweite des Einflusses einer Substitution von Sr und Ba in der jeweiligen Matrix des binären Digallids zu quantifizieren (Abb: 3.5.7). Zudem kann über die Anzahl der von einer Substitution beeinflussten Ga' -Atome eine grobe Abschätzung zu dem zu erwartenden Intensitätsverhältnis der Ga- und Ga' -Signalkomponenten im Experiment getroffen werden. Dies gelingt nur, wenn durch die Rechnungen verlässlich ermittelt werden kann, wie viele als Ga' zu bezeichnende Atome durch ein SZ „erzeugt“ werden.

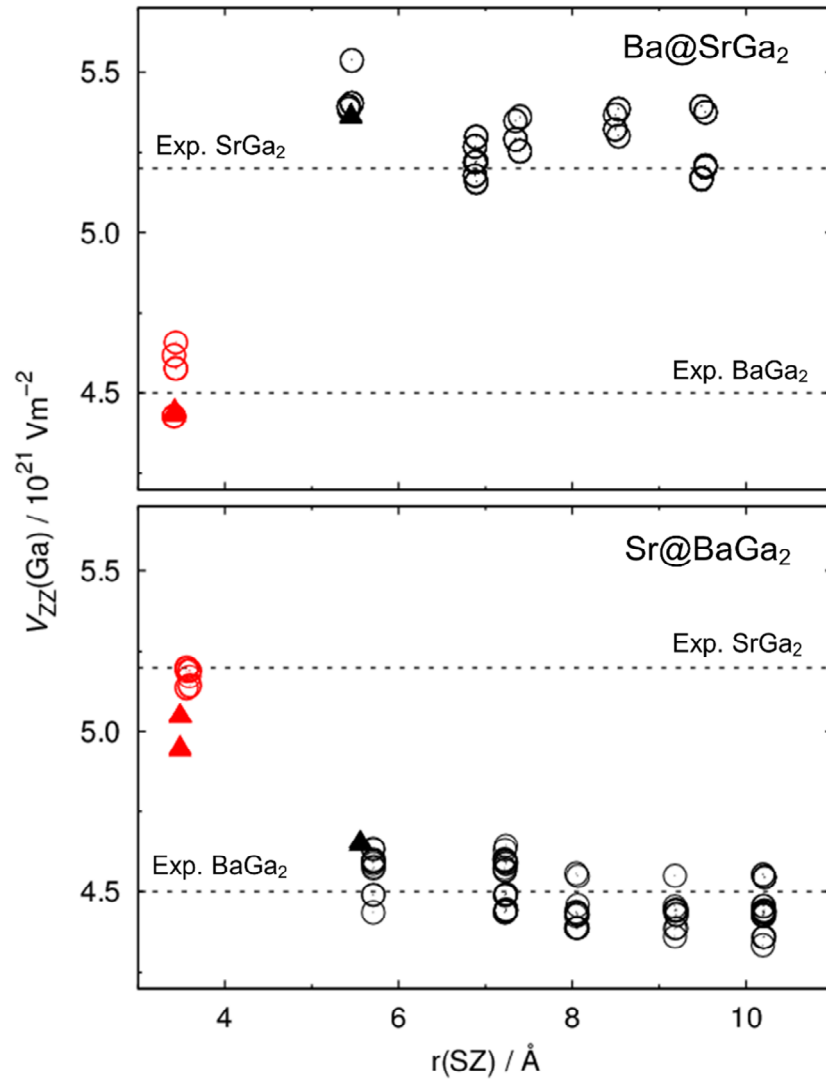


Abbildung 3.5.7: $V_{ZZ}(\text{Ga})$ (schwarz) und $V_{ZZ}(\text{Ga}')$ (rot) aus den $P1$ -Rechnungen für $\text{Ba}@\text{SrGa}_2$ (oben) und $\text{Sr}@\text{BaGa}_2$ (unten). Gefüllte Dreiecke wurden aus Modell 1 erhalten, offene Kreise stehen für die Ergebnisse aus Modell 2. Gestrichelte Linien markieren die experimentell bestimmten Werte der jeweiligen binären Randphasen.

Für den Sr-reichen Bereich der Mischkristallreihe wird für beide Modelle eine beinahe ausschließliche Beeinflussung der 12 Ga' -Atome in der ersten Koordinationssphäre des SZ mit einem Abstand von ca. 3,4 Å beobachtet (Abb. 3.5.7, oben). Ihr V_{ZZ} -Wert ist demjenigen von BaGa_2 sehr ähnlich. Diese Ga' -Atome haben nur ein Ba- aber fünf Sr-Kationen in ihrer direkten Nachbarschaft. Dennoch wird der Wert ihres V_{ZZ} , augenscheinlich von dem isolierten Ba-Kation dominiert. Diese 12 Ga' -Atome sind folglich für die im Experiment als Ga' -bezeichnete Signalkomponente verantwortlich.

Für das im Experiment zu ermittelnde Intensitätsverhältnis der Signalkomponenten $I(\text{Ga}/\text{Ga}')$ gilt unter dieser Annahme für den Sr-reichen Bereich ($0 \leq x \leq 0,075$):

$$I\left(\frac{\text{Ga}}{\text{Ga}'}\right) = \frac{\left|\left(\frac{2}{x}\right) - 12\right|}{12} \quad (3.5.1)$$

Und für den Ba-reichen Bereich ($0,925 \leq x \leq 1$) gilt:

$$I\left(\frac{\text{Ga}}{\text{Ga}'}\right) = \frac{\left|\left(\frac{2}{1-x}\right) - 12\right|}{12} \quad (3.5.2)$$

Für diejenigen Ga' -Atome, die sich in ihrem Abstand zum SZ nur um einige Hundertstel Å unterscheiden, variiert der QM-berechnete V_{ZZ} zwischen 4,43 und $4,65 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Dies entspricht einer maximalen Abweichung um den in Tabelle 14 angegebenen Mittelwert von $4,5(1) \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ von 3,3 %. Die Streuung der berechneten V_{ZZ} -Werte bei näherungsweise gleichem Abstand wird in gleicher Größenordnung auch für die weiter entfernten Ga-Atome beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt die hohe Sensitivität des V_{ZZ} auf kleinste Änderungen in der lokalen Umgebung.

Der Abstand von 5,4 Å ist für Modell 1 bereits der größte im Strukturmodell mögliche Abstand. Im Vergleich mit Modell 2 bestätigt sich die Annahme, dass Modell 1 demnach zu klein zur Beschreibung der vorliegenden Fehlordnung ist. In der zweiten Koordinationssphäre bei einem Abstand von ca. 5,4 Å zeigen weitere 12 Ga-Atome, die in Tabelle 14 als Ga-Spezies zusammengefasst wurden, einen leicht erhöhten Wert von V_{ZZ} . Weiter als 6 Å entfernte Ga-Atome zeigen einen Wert für V_{ZZ} , der um den experimentellen Wert für SrGa_2 streut und augenscheinlich nicht mehr vom SZ beeinflusst wird.

Die in der ersten Koordinationssphäre dokumentierte Überschätzung des Einflusses eines isolierten SZ auf die direkten Nachbarn ist im Experiment nicht so stark ausgeprägt, wie in den QM-Rechnungen und möglicherweise ein Resultat, welches den periodischen Randbedingungen der Strukturmodelle zuzuschreiben ist. Die Linienformanalysen der experimentellen Spektren für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0,025$ und 0,075 wurden für zwei unterschiedliche Ga-Spezies vorgenommen. Die berechnete Häufigkeit der Ga-Atome in der zweiten Koordinationssphäre in Modell 2 mit einem Substitutionsgrad von $x = 0,021$ ist identisch mit der Häufigkeit der Ga' -Atome in der

ersten Koordinationssphäre. Die letztgenannten konnten als Signalbeitrag eindeutig aufgelöst werden. Der dritte Wert für ein Ga'' -Atom ist für eine Anpassung mit insgesamt drei Ga-Spezies nicht auflösbar aufgrund der geringen Differenz der Werte für V_{ZZ} von nur ca. 5 %.

Für den Ba-reichen Bereich der Mischkristallreihe wurde die Analyse der berechneten V_{ZZ} auf gleiche Weise durchgeführt (Abb. 3.5.7, unten). Die erhaltenen Ergebnisse gleichen in Bezug auf die Streuung der V_{ZZ} Werte der Ga' und Ga-Atome mit nahezu identischen Abständen den Ergebnissen für den Sr-reichen.

Auffällig ist, dass für das Modell 1 in der ersten Koordinationssphäre niedrigere Werte für $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga}')$ berechnet werden. Dies geht mit signifikant kleineren interatomaren Abständen in Modell 1 im Vergleich zu Modell 2 einher und ist ein weiteres Indiz dafür, dass Modell 1 nicht ausreichend groß zur Beschreibung der vorliegenden Fehlordnung ist.

Auf Basis von Modell 2 wird eine sehr gute Übereinstimmung von $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga}')$ im Vergleich zum Experiment beobachtet. Für die zweite und dritte Koordinationssphäre liegen die QM-berechneten Werte für $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga})$ tendenziell leicht über und für höhere Koordinationssphären leicht unter den experimentell bestimmten Werten.

An die Analyse der V_{ZZ} -Werte schließt sich die Analyse der Asymmetrieparameter, $\eta_{\text{Q}}(\text{Ga})$, an (Abb. 3.5.8). Da dieser Parameter das Verhältnis der einzelnen Tensorkomponenten des EFG zueinander bestimmt, reagiert er sehr empfindlich auf Änderungen der lokalen Symmetrie. Diese Änderungen werden durch die diskutierten Auslenkungen der Atome hervorgerufen. Daher zeigen auch die zu einem verschobenen Atom benachbarten Atome, auch wenn sie selber nicht oder nur minimal ausgelenkt sind, einen von Null verschiedenen Asymmetrieparameter. Sowohl für Ba@SrGa_2 als auch für Sr@BaGa_2 sind die η_{Q} -Werte in der ersten Koordinationssphäre die höchsten. Der Verlust der 6-zähligen Symmetrieachse der Ga' -Atome durch die Substitution bedingt dieses Verhalten. Für Modell 1 erreicht $\eta_{\text{Q}}(\text{Ga}')$ zum einen für 6 der insgesamt 12 Ga' -Atome den Maximalwert von 0,28 für Ba@SrGa_2 und Sr@BaGa_2 , zum anderen zeigen die verbliebenen 6 Ga' -Atome einen η_{Q} -Wert nahe 0,1.

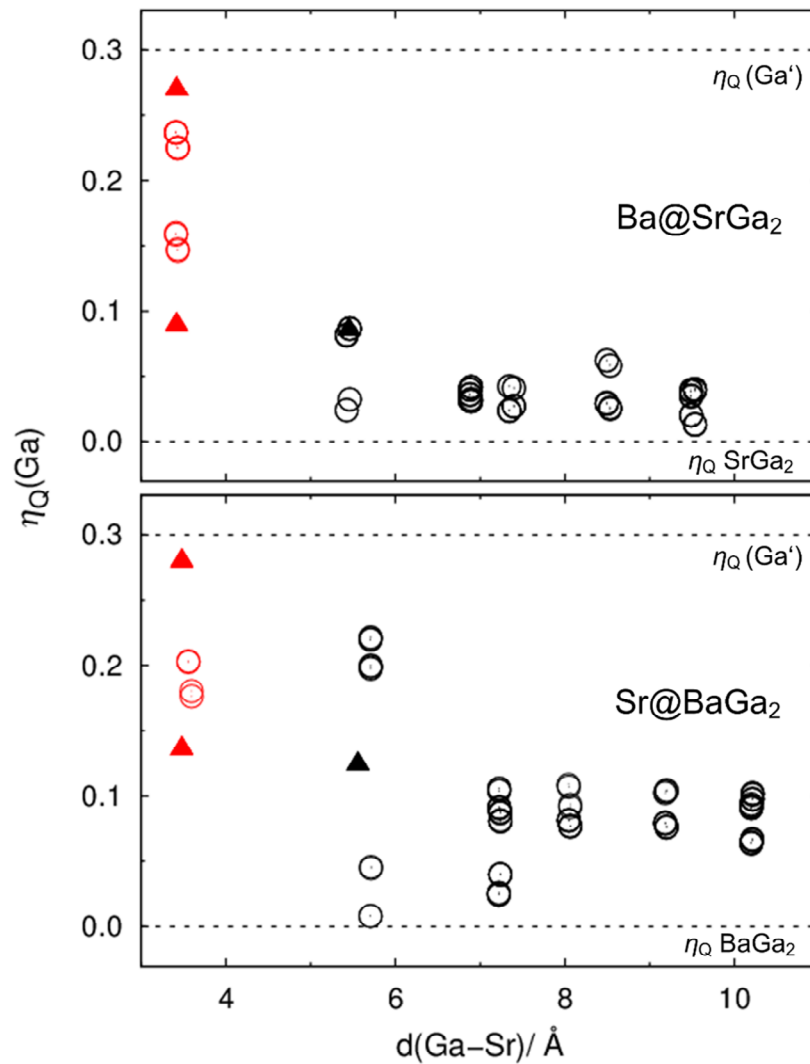


Abbildung 3.5.8: Asymmetriparameter, η_Q , der als Ga (schwarz) und Ga' (rot) bezeichneten Spezies aus den P1-Rechnungen für Ba@SrGa_2 (oben) und Sr@BaGa_2 (unten). Gefüllte Dreiecke wurden aus Modell 1 erhalten, offene Kreise zeigen die Ergebnisse aus Modell 2. Gestrichelte Linien markieren den experimentell bestimmten Wert der Ga' Spezies und den Wert von $\eta_Q = 0$ für die binären Verbindungen.

Diese Variation für Ga'-Atome mit identischer Umgebung ist auf den Optimierungsschritt zurückzuführen. Für das kleinere Modell 1 sind im Vergleich zu Modell 2 deutlicher ausgeprägte Verschiebungen und eine Wellung der Ga-Schichten aufgetreten. Bereits bei der Analyse der berechneten V_{ZZ} -Werte wurde diskutiert, dass Modell 1 zur korrekten Beschreibung isolierter SZ nicht geeignet ist. Daher ist das Verhalten des Asymmetriparameters, η_Q , für Modell 1 auf eine nicht hinreichend große EZ zurückzuführen. In Modell 2 ist die Variation der Asymmetriparameter bei gleichem Abstand zum SZ insgesamt deutlich kleiner.

Für Sr@BaGa_2 zeigt die zweite Koordinationssphäre einen höheren Wert von η_Q als die Ga' -Atome mit geringerem Abstand (Abb. 3.5.8, unten). Für Ba@SrGa_2 zeigen die Ga' -Atome die maximalen Werte (Abb. 3.5.8, oben). Diese Unterschiede können auf die anders gerichteten Atomverschiebungen durch die Kontraktion des Gitters in Sr@BaGa_2 im Gegensatz zu der beobachteten Aufweitung in Ba@SrGa_2 zurückgeführt werden. Die Atomverschiebungen in der ersten Koordinationssphäre führen durch eine Aufweitung zu weiteren Bewegungen in höheren Koordinationssphären und damit zu einer deutlicheren Verringerung der Symmetrie.

Zusammenfassend zeigen die QM-Rechnungen für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment. Die Ergebnisse ergänzen die detaillierte Beschreibung und Untersuchung der vorliegenden Fehlordnung durch Kationensubstitution mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

Zum einen wird die Ausbildung einer lückenlosen Mischkristallreihe durch den Verlauf berechneter Gitterparameter bestätigt. Das Vorhandensein isolierter Substitutionszentren für den Substitutionsbereich von $0 \leq x \leq 0,075$ bzw. $0,925 \leq x \leq 1$ anhand struktureller Überlegungen kann ebenfalls bestätigt werden. Für Modell 1 mit $x = 0,125$ bzw. $0,875$ legen die Rechnungen dar, dass im gesamten Strukturmodell keine von der Substitution unbeeinflussten Ga-Atome existieren. In Modell 2 ist dies hingegen der Fall. Auf Basis der mit diesen Strukturmodellen erhaltenen Ergebnisse kann die Aussage getroffen werden, dass ab einem Abstand größer als 8 Å eine Beeinflussung durch eine isolierte Kationensubstitution vernachlässigbar klein wird.^[13,22]

3.6 Binäre MX_4 Verbindungen mit $M = \text{Sr, Ba}$ und $X = \text{Al, Ga, In}$

3.6.1 Einleitung und Zielsetzung

Die binären Tetragallide, -aluminide und -indide der Erdalkalimetalle Sr und Ba kristallisieren bis auf SrIn_4 in dem für intermetallische Verbindungen sehr weit verbreiteten BaAl_4 -Strukturtyp.^[117,118] Bisher über 400 beschriebene Verbindungen, unter denen viele ein hohes Anwendungspotential besitzen, machen den BaAl_4 -Strukturtyp für eine methodische Untersuchung äußerst interessant.^[119]

Das in dieser Arbeit vorgestellte methodische Zusammenspiel experimenteller Methoden und QM-Rechnungen wurde bisher für die Untersuchungen von zwei Beispielen von Kationensubstitutionen verwendet. Die hohe strukturelle Flexibilität des BaAl_4 -Strukturtyps erlaubt es, diese Methodik auch an Fehlordnung in einem anionischen Teilgitter zu testen (Kap. 3.7). Als experimentelle Grundlage dient eine aus dem Jahre 2011 stammende, umfassende Arbeit, in der die binären Tetragallide MGa_4 mit $M = \text{Na, Ca, Sr}$ mittels NMR-Spektroskopie untersucht worden sind.^[79]

Die binären Tetraaluminide SrAl_4 und BaAl_4 wurden im Rahmen der Dissertation von Dr. Oliver Pecher synthetisiert, charakterisiert und NMR-spektroskopisch untersucht.^[13] In der Bachelor-Arbeit von M. Sc. Jil Schosseler wurde BaIn_4 synthetisiert und durch Röntgenbeugung charakterisiert.^[120] Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an BaIn_4 wurden im Rahmen der Dissertation von M. Sc. Volker Peters durchgeführt.^[90] Zusammengefasst dienen diese Ergebnisse als experimentelle Grundlage der in diesem Kapitel Arbeit vorgestellten QM-Rechnungen.

Zunächst werden die QM-berechneten Gitterparameter und NMR-Parameter für die binären Verbindungen SrAl_4 , SrGa_4 , SrIn_4 , BaAl_4 , BaGa_4 , und BaIn_4 mit den experimentell bestimmten verglichen. SrIn_4 fällt aus der Reihe der experimentellen Untersuchungen heraus, da keine Verbindung dieser Zusammensetzung existiert. Es wird jedoch mit den Strukturdaten von BaIn_4 ein Strukturmodell für SrIn_4 generiert und so verfahren, wie mit den anderen 5 genannten Verbindungen. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse werden die Einflüsse verschiedener Strukturparameter auf die berechneten NMR-Kopplungsparameter qualitativ und quantitativ untersucht.

3.6.2 Struktur und Eigenschaften

Der BaAl_4 -Strukturtyp wird in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ beschrieben.^[118]

Die Struktur des Aristotyps wird durch eine Wyckoff-Position für die Kationen und zwei für die Anionen beschrieben (Tab. 15). Die EZ enthält 2 Formeleinheiten MX_4 mit $M = \text{Sr, Ba}$ und $X = \text{Al, Ga, In}$.

Tabelle 3.6.1: Fraktionierte Koordinaten der binären Verbindungen im BaAl_4 -Strukturtyp.^[79]

Atom	Wyck.-Pos.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
X(4b)	4 <i>d</i>	0	1/2	1/4
X(5b)	4 <i>e</i>	0	0	<i>z</i>
<i>M</i>	2 <i>a</i>	0	0	0

Die Anionen Al, Ga und In dieser ebenfalls als Zintl-artig zu klassifizierenden Verbindungen beschreiben ein 3-dimensional vernetztes Untergitter. Sie unterscheiden sich durch ihre Bindigkeit, die erneut in Anlehnung an die jeweils kürzesten Koordinationsabstände und nicht auf Grund des Vorliegens einer typischen 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung formuliert wird. Für die dreidimensional vernetzten Anionen liegt ein als Mehr-Zentren-Elektronenmangel-Bindung zu klassifizierender Zustand vor.^[32,121] Die Wyckoff-Position 4*d* wird in Anlehnung an die Anzahl gefundener Koordinationspartner als X(4b), die Wyckoff-Position 4*e* als X(5b) bezeichnet. Die interatomaren X(5b)-X(5b) Abstände sind deutlich kürzer als die X(4b)-X(5b) Abstände, eine direkte Nachbarschaft der X(4b)-Atome zueinander liegt nicht vor. Die Erdalkalimetallatome Sr und Ba liegen als isolierte Kationen in den Lücken des polyanionischen Untergitters vor (Abb. 3.6.1).

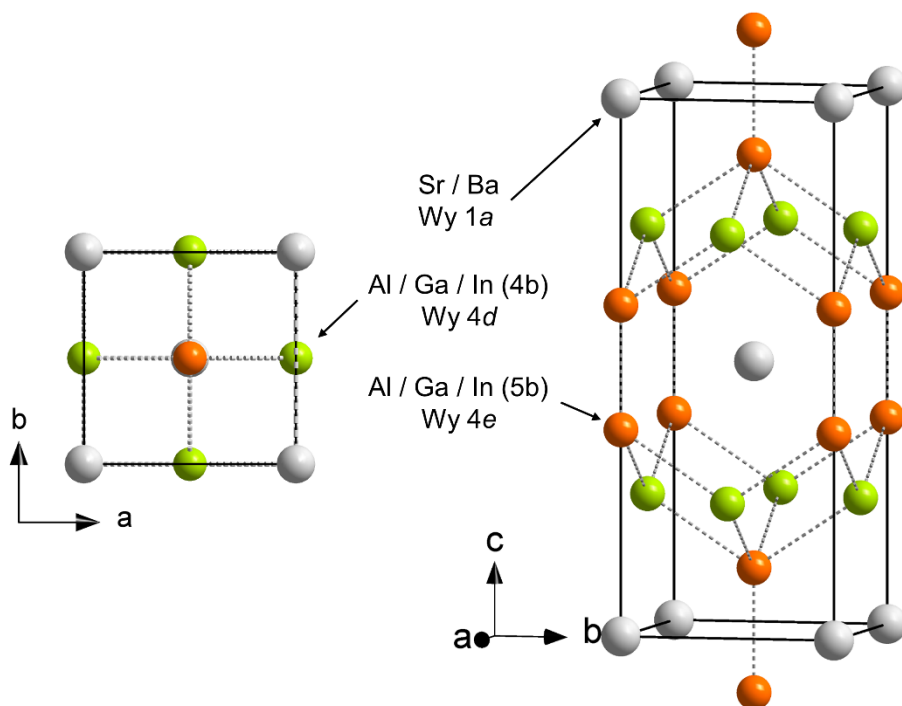


Abbildung 3.6.1: EZ der binären MX_4 -Verbindungen im $BaAl_4$ -Strukturtyp mit den enthaltenen Atomsorten. Wyckoff-Positionen (Wy) sind angegeben.

Mit den Isotopen ^{27}Al , $^{69/71}\text{Ga}$ und ^{115}In bieten sich die binären MX_4 -Verbindungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen an. Als metallisch leitende Verbindung stehen für die binären MX_4 -Verbindungen in dieser Arbeit QM-Rechnungen zur Bestimmung der Quadrupolkopplungsparameter V_{zz} und η_Q im Fokus. Die Quadrupolkopplung liefert Informationen über die lokalen Bindungsverhältnisse und wird daher von experimenteller Seite und in den QM-Rechnungen als Hauptinformationsquelle für die systematischen Untersuchungen herangezogen. Da für die Wyckoff-Position der $X(5b)$ -Atome der z -Parameter frei wählbar ist, wird sein Einfluss auf die NMR-Kopplungsparameter gesondert diskutiert.

3.6.3 Ergebnisse und Diskussion

Das Erstellen der Strukturmodelle der sechs genannten binären MX_4 -Verbindungen erfolgte auf Basis der experimentell bestimmten Gitterparameter und Atompositionen (Tab. 3.6.2).

Tabelle 3.6.2: Röntgenographisch bestimmte Gitterparameter der binären MX_4 -Verbindungen (Exp.) im Vergleich zu optimierten Gitterparametern (QM) basierend auf Strukturmodellen in der Raumgruppe $I4/mmm$.^[13,32,79,90]

		SrAl₄	SrGa₄	SrIn₄	BaAl₄	BaGa₄	BaIn₄
Exp.	$a / \text{\AA}$	4,463	4,447	-	4,566	4,555	4,967
	$c / \text{\AA}$	11,203	10,745	-	11,278	10,775	11,979
	c / a	2,51	2,42	-	2,47	2,37	2,41
QM	$a / \text{\AA}$	4,368	4,343	4,807	4,478	4,492	4,898
	$c / \text{\AA}$	11,091	10,485	11,860	11,197	10,532	11,798
	c / a	2,54	2,41	2,47	2,50	2,34	2,41

Die Strukturoptimierungen ergeben im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten etwa um 2 % verringerte Gitterparameter. Bis auf diese methodisch bedingte Abweichung ist eine überaus zufriedenstellende Übereinstimmung zu beobachten. Auffällig ist lediglich, dass die Optimierungen ein systematisch größeres c/a Verhältnis für die MAI_4 -Verbindungen und ein systematisch kleineres für die MGa_4 -Verbindungen ergeben, wohingegen für $BaIn_4$ ein nahezu identisches Verhältnis erhalten wird.

Die optimierten Strukturmodelle dienen als Ausgangspunkt für die QM-Berechnung der Quadrupolkopplungsparameter mit WIEN2k. Ein Vergleich für alle binären MX_4 -Verbindungen mit den jeweils zwei experimentell bestimmten Wertepaaren für V_{ZZ} und η_Q der X(4b) bzw. X(5b) Positionen ist in Tabelle 3.6.3 gezeigt:

Tabelle 3.6.3: Vergleich der experimentell bestimmten und QM-berechneten Werte für die Hauptkomponente des EFG der binären MX_4 -Verbindungen.^[13, 79, 90] Die Asymmetrieparameter von $\eta_Q = 0$ ergeben sich aus der Punktlagensymmetrie.

			SrAl ₄	SrGa ₄	SrIn ₄	BaAl ₄	BaGa ₄	BaIn ₄
Exp.	$ V_{ZZ} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	X(4b)	1,74(2)	5,95(9)	-	2,06(2)	5,99(9)	9,23(10)
		X(5b)	0,80(2)	2,51(6)	-	0,51(2)	1,20(3)	3,27(10)
		4b/5b	2,18	2,37	-	4,04	4,99	2,41
QM	$V_{ZZ} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	X(4b)	-1,85	-6,06	-8,36	-2,24	-5,90	-9,83
		X(5b)	-0,68	-2,41	-4,80	-0,32	-0,97	-3,54
		4b/5b	2,74	2,52	1,74	6,90	6,06	2,78

Es wird für die 5 experimentell untersuchten Verbindungen eine durchweg gute Übereinstimmung mit den QM-berechneten Werten festgestellt. Da aus der Linienformanalyse lediglich der Betrag für V_{zz} erhalten wird, sind die Vorzeichen ein wichtiger Informationsgewinn der durch die QM-Rechnungen zugänglich wird. Erst durch das Vorzeichen kann die Anisotropie der Ladungsverteilung in Bezug auf die Hauptachsen der Wechselwirkung klassifiziert werden.

Durch einen Vergleich der Beträge, losgelöst vom jeweiligen Vorzeichen, zeigt sich für $\text{In}(4b)$ in BaIn_4 eine Differenz von 6 %. Die größte relative Abweichung zwischen experimentell bestimmten und QM-berechneten V_{zz} für die $X(4b)$ -Position wird mit einem um 8 % größeren V_{zz} für BaAl_4 beobachtet. Für die $X(5b)$ -Position wird in dieser Verbindung sogar eine relative Abweichung von 60 % festgestellt. Das Verhältnis von $V_{zz}(4b)$ zu $V_{zz}(5b)$ der QM-berechneten Werte ist in den MAl_4 -Verbindungen maximal und in den MIn_4 -Verbindungen minimal. Experimentell wird für die MGa_4 -Verbindungen die maximale Differenz beider Wyckoff-Positionen beobachtet.

Da relativ große Abweichungen zwischen QM-berechneten und im Experiment bestimmten Quadrupolkopplungsparametern vorliegen, wird zunächst der Einfluss der Gitterparameter a und c auf die QM-berechneten Größen analysiert. Dazu wurde für BaAl_4 und BaGa_4 jeweils ausgehend von der optimierten Struktur der Gitterparameter a bei konstantem c oder c bei konstantem a variiert und für jedes so generierte Modell die Quadrupolkopplungsparameter berechnet (Abb. 3.6.2 und 3.6.3).

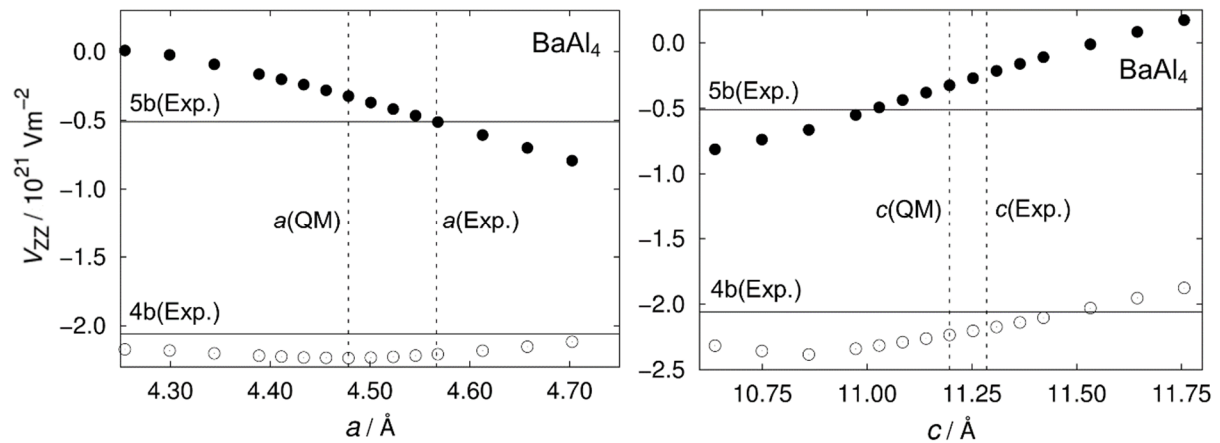


Abbildung 3.6.2: Einfluss einer Variation der Gitterparameter a und c in BaAl₄ auf die berechneten Werte für $V_{zz}(\text{Al5b})$ und $V_{zz}(\text{Al4b})$ (schwarze und offene Kreise) im Vergleich zu den experimentellen Werten (durchgezogene Linien). Die durch Strukturoptimierungen erhaltenen Gitterparameter (QM) und die experimentell bestimmten (Exp.) sind als gestrichelte Linie dargestellt.

Für BaAl₄ wird ein näherungsweise linearer Verlauf des $V_{zz}(\text{Al5b})$ mit steigendem Gitterparameter a beobachtet (Abb. 3.6.2, links). Von einer nahezu sphärischen Ladungsverteilung bei sehr kleinen Werten für a fällt der berechnete Wert monoton auf ca. $-0,8 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ für einen um 10 % erhöhten Gitterparameter a ab.

Für ein Strukturmodell mit dem experimentellen Gitterparameter wird die beste Übereinstimmung beobachtet. Der Wert für $V_{zz}(\text{Al4b})$ bleibt nahezu unbeeinflusst durch eine systematische Änderung von a .

Der Einfluss des Gitterparameters c auf $V_{zz}(\text{Al5b})$ ist dem zuvor beschriebenen Verlauf entgegengesetzt (Abb. 3.6.2, rechts). Für kleine Werte von c wird ein deutlich ins Negative verschobener Wert festgestellt. Mit steigendem Gitterparameter wird die Anisotropie der Ladungsverteilung immer geringer. Für sehr große Werte von c wird zudem ein Vorzeichenwechsel des $V_{zz}(\text{Al5b})$ beobachtet. Ein leichter Anstieg mit größer werdendem c wird auch für $V_{zz}(\text{Al4b})$ festgestellt. Die beste Übereinstimmung von $V_{zz}(\text{Al5b})$ und $V_{zz}(\text{Al4b})$ mit den experimentellen Werten zeigt das Strukturmodell mit unverändertem, aus der Strukturoptimierung erhaltenem Gitterparameter c .

Für BaGa₄ wird durch Variation der Gitterparameter a und c ein qualitativ ähnliches Verhalten wie bei BaAl₄ für die berechneten Werte für V_{zz} (4b/5b) beobachtet (Abb. 3.6.3).

Die Änderungen sind jedoch nicht monoton, sondern zeigen im Bereich der experimentellen Gitterparameter leichte Variationen. Zudem reagiert in BaGa_4 der $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga4b})$ deutlich stärker auf eine Variation von a als es in BaAl_4 der Fall ist.

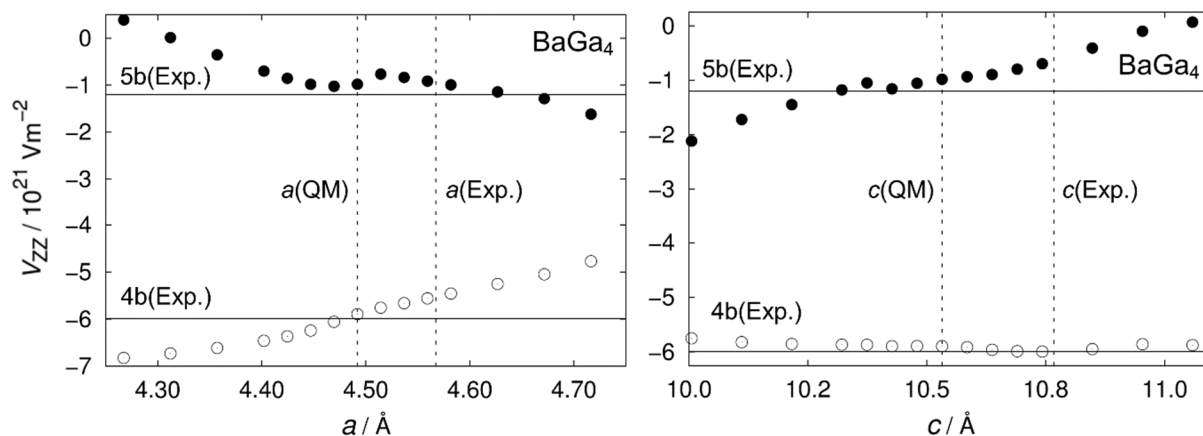


Abbildung 3.6.3: Einfluss einer Variation der Gitterparameter a und c in BaGa_4 auf die berechneten Werte für $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga5b})$ und $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga4b})$ (schwarze und offene Kreise) im Vergleich zu den experimentellen Werten (durchgezogene Linien). Die durch Strukturoptimierungen erhaltenen Gitterparameter (QM) und die experimentell bestimmten (Exp.) sind als gestrichelte Linie dargestellt.

Da in beiden Verbindungen die Änderungen des berechneten $V_{\text{ZZ}}(5b)$ bei variierenden Gitterparametern gegenläufig sind, wird das Verhalten von $V_{\text{ZZ}}(4b)$ und $V_{\text{ZZ}}(5b)$ für systematisch geänderten Elementarzellenvolumina V_{EZ} von BaAl_4 ebenfalls diskutiert (Abb. 3.6.4).

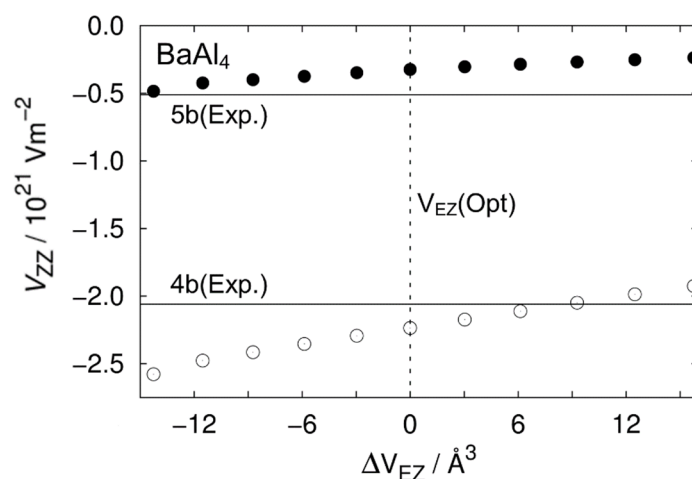


Abbildung 3.6.4: Einfluss einer Variation des Elementarzellenvolumens in BaAl_4 auf die berechneten Werte für $V_{\text{ZZ}}(\text{Al5b})$ und $V_{\text{ZZ}}(\text{Al4b})$ (schwarze und offene Kreise) im Vergleich zu den experimentellen Werten (durchgezogene Linien). Das durch Strukturoptimierung erhaltene Elementarzellenvolumen $V_{\text{EZ}}(\text{Opt.})$ ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Die Analyse des Einflusses der Elementarzellenvolumina auf die Werte von V_{ZZ} zeigt, dass für $V_{ZZ}(5b)$ aufgrund des zuvor diskutierten gegenläufigen Verhaltens für die Variation jeweils eines Gitterparameters nur geringe Änderungen festzustellen sind. Für $V_{ZZ}(4b)$ wird eine Verringerung der Anisotropie der Ladungsverteilung durch die kleiner werdenden Beträge von V_{ZZ} angezeigt. Es wird insgesamt deutlich, dass $V_{ZZ}(5b)$ stärker auf Änderungen in der Struktur reagiert. Dies kann als Erklärung für die größeren relativen Abweichungen der berechneten $V_{ZZ}(5b)$ -Werte von SrAl_4 und BaAl_4 im Vergleich zu den experimentell erfassten Werten dienen (Tab. 3.6.3).

Die Ergebnisse dieser systematischen Abfolge von QM-Rechnungen sind in Zusammenhang mit dem Umstand zu setzen, dass die jeweiligen $X(5b)$ -Positionen in z -Richtung frei auslenkbar sind. Die Wyckoff-Position $4d$ im BaAl_4 -Strukturtyp erlaubt eine Änderung des z -Parameters, ohne die Symmetrierestriktionen zu missachten. Daher wird der Einfluss dieses Strukturparameters auf die berechneten NMR-Kopplungsparameter ebenfalls systematisch zu analysiert.

Diese Untersuchung gehen von den durch Strukturoptimierung erhaltenen Modelle für BaAl_4 und BaGa_4 aus, in denen eine schrittweise Variation des z -Parameters von $X(5b)$ um insgesamt $\pm 5\%$ vorgenommen wurde. Entsprechend den relativen Änderungen führt dieses Vorgehen zu einer absoluten Auslenkung in z -Richtung um ca. $\pm 0,2 \text{ \AA}$ im Vergleich zu der Ausgangsposition. Auf Basis dieser Strukturmodelle wurde der V_{ZZ} der $X(4b)$ bzw. $X(5b)$ Positionen erneut berechnet (Abb. 3.6.5).

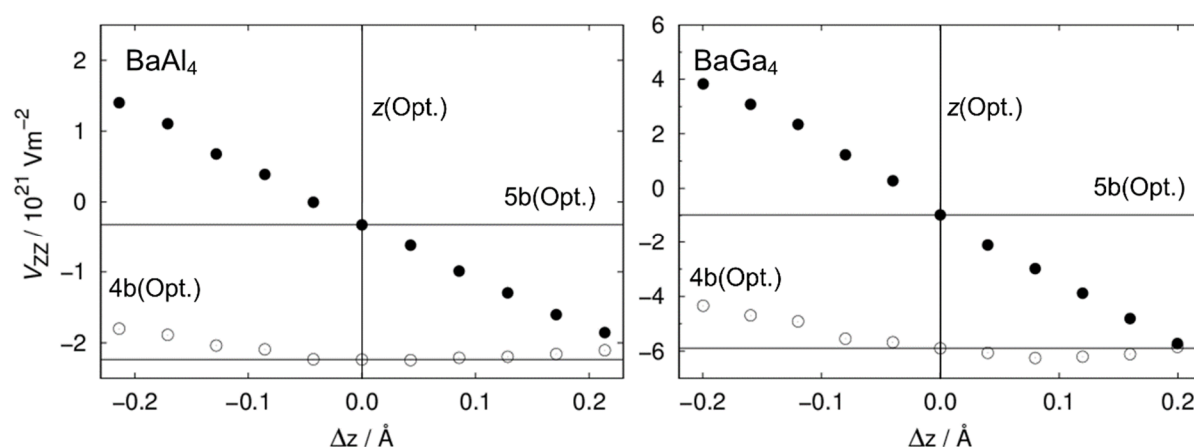


Abbildung 3.6.5: Einfluss einer Variation des z -Parameters der Wyckoff-Position $4d$ ($X5b$) in BaAl_4 (links) und BaGa_4 (rechts) auf die berechneten Werte für $V_{ZZ}(5b)$ und $V_{ZZ}(4b)$ (schwarze und offene Kreise). Ergebnisse für die optimierte Struktur (Opt.) sind als Linien dargestellt.

Die QM-berechneten Werte von $V_{zz}(5b)$ und $V_{zz}(4b)$ zeigen in beiden Verbindungen deutlich, dass ein starker Einfluss auf $V_{zz}(5b)$ durch den z-Parameter der X(5b) Position ausgeübt wird. Auf diese Weise lassen sich die vergleichsweise großen Abweichungen der QM-berechneten Werte von $V_{zz}(5b)$ aller binären MX_4 -Verbindungen besser verstehen (Tab. 3.6.3).

Die ausführliche Diskussion des Einflusses der verschiedenen Strukturparameter zeigt zusammenfassend, wie sensitiv der EFG auf die lokalen Umgebungen des jeweils betrachteten Atoms reagiert. Die dargestellten Ergebnisse der binären MX_4 -Verbindungen sind die Grundlage für weitere Arbeiten an ternären Verbindungen der von ihnen gebildeten Mischkristallreihen.

3.7 Ternäre Mischkristalle $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$

3.7.1 Zielsetzung

Die Ergebnisse der QM-Rechnungen für die binären MX_4 -Verbindungen werden in diesem Kapitel um den Aspekt der Punktfehlordnung erweitert. Die Synthese, Charakterisierung und NMR-spektroskopische Untersuchung der Mischkristalle $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ wurden bereits ausführlich im Rahmen der Dissertation von Dr. Oliver Pecher bearbeitet.^[13] Dort wurde gezeigt, dass besonders in den Ga-reichen Randbereichen für $1 \geq x \geq 0,925$ eine detaillierte Analyse der vorliegenden lokalen Anordnungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gelingen kann. Aus ^{27}Al -NMR-Experimenten in Kombination mit Einkristall-Strukturanalysen für Proben der genannten Zusammensetzung geht eine Vorzugsbesetzung der 4b-Position durch Al hervor. Für Al(4b) werden zudem zwei unterscheidbare lokale Umgebungen NMR-spektroskopisch aufgelöst.^[13, 32]

Eine dieser Umgebungen beschreibt isolierte Al-Atome in einer MGa_4 -Matrix und wird in der Folge als Al(4b1) bezeichnet. Für die geringen Substitutionsgrade ist eine solche Umgebung durchaus zu erwarten. Die zweite Signalkomponente kann nur durch räumlich benachbarte, sich gegenseitig beeinflussende Al-Atome erklärt werden. Deren Vorhandensein ist aufgrund des geringen Al-Gehalts zunächst nicht zu erwarten. Diese experimentell beobachtete Umgebung wird nachfolgend als Al(4b2) bezeichnet. Für die genannten Zusammensetzungen der Mischkristalle kann die Substitution von Ga durch Al-Atome demnach modellhaft als eine Matrix aus MGa_4 mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ verstanden werden, in der sowohl isolierte Al-Atome als auch paarweise benachbarte Al(4b)-Atome vorliegen.^[32]

Zunächst werden daher geeignete Überstrukturmodelle zur QM-Beschreibung für Phasen dieser Zusammensetzung erstellt, mit denen die Modellierung verschiedener lokaler Umgebungen für Al möglich ist. Die experimentell belegte Vorzugsbesetzung, der Verlauf der Gitterparameter a und c für den gesamten Zusammensetzungsbereich und die strukturellen Einflüsse der Substitution von Ga durch Al werden durch QM-Rechnungen untersucht.

Mit den berechneten NMR-Kopplungsparametern für die erzeugten Überstrukturmodelle gilt es, die Ergebnisse für die verschiedenen lokalen Anordnungen den experimentellen Ergebnissen der Al(4b1)- und Al(4b2)-Spezies gegenüberzustellen. Auf diese Weise kann die im Experiment beobachtete Al(4b2)-Umgebung möglicherweise einer bestimmten lokalen Atomanordnung zugeordnet werden.

Analog zu den in dieser Arbeit vorgestellten QM-Rechnungen für den Al-armen Bereich der genannten Mischkristalle wurden QM-Rechnungen mit Strukturmodellen zur Darstellung des Al-reichen Bereichs durchgeführt. Die Ergebnisse dieser QM-Rechnungen wurden von M. Sc. Volker Peters ausgewertet und sind in seiner Dissertation in Verbindung mit den entsprechenden NMR-Experimenten ausführlich diskutiert.^[90]

3.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Basierend auf der EZ des BaAl₄-Strukturtyps wurden zunächst neun verschiedene Strukturmodelle verringerter Symmetrie generiert, mit denen der gesamte Zusammensetzungsbereich beider Mischkristallreihen $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ abgedeckt werden kann. Die Reduzierung der Symmetrie für diese Strukturmodelle erfolgte durch drei aufeinander folgende Symmetrieabstiege in die Raumgruppe $P2m1$ (Abb. 3.7.1). Dieses Vorgehen ermöglicht den Austausch einzelner Ga- durch Al-Atome auf der 4b- oder der 5b-Position. Auf diese Weise kann frei gewählt werden, ob die jeweiligen Strukturmodelle die experimentell beobachtete Vorzugsbesetzung der 4b-Position durch Al berücksichtigen oder nicht.

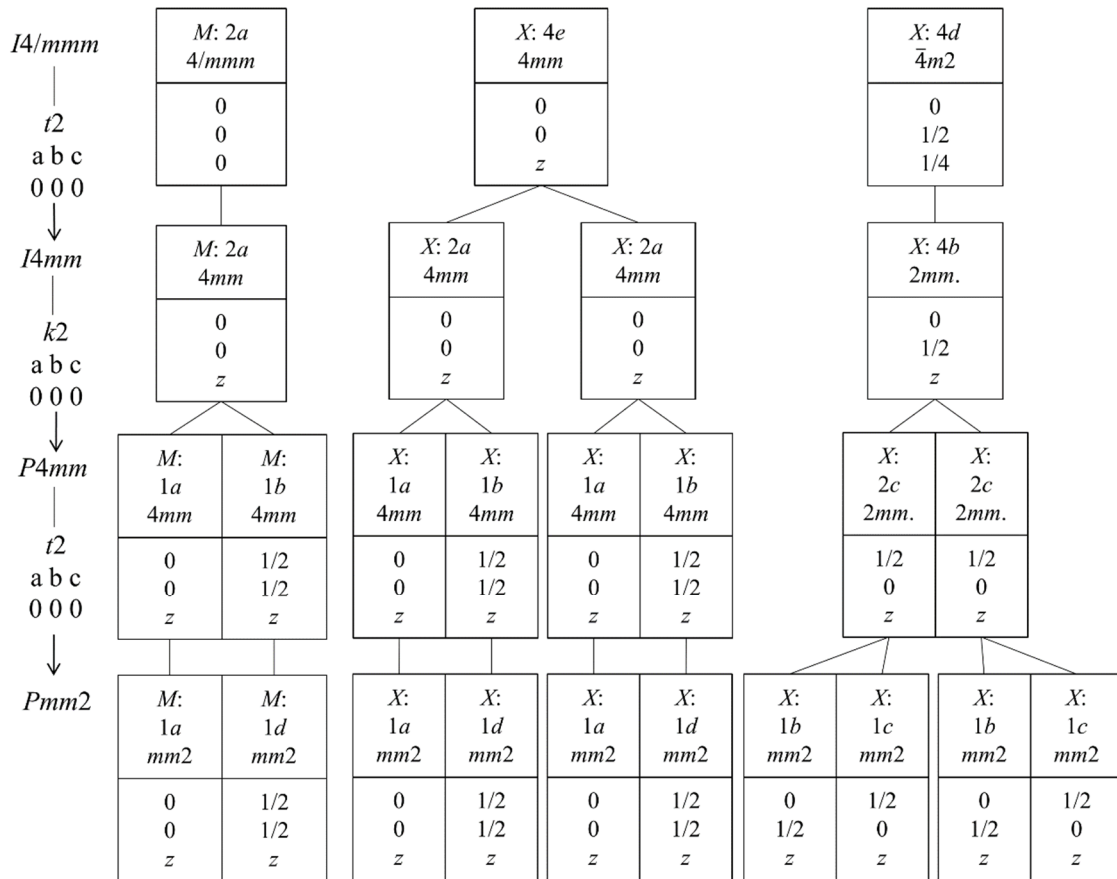


Abbildung 3.7.1: Bärnighausen-Stammbaum für den Symmetrieabstieg ausgehend von $BaAl_4$ -Aristotyp in Raumgruppe $I4/mmm$ in die Raumgruppe $P2m1$. Links ist die Entwicklung der Wyckoff-Positionen der Kationen $M = Sr, Ba$ und rechts die der Anionen $X = Al, Ga$ dargestellt.

Dieses Vorgehen ermöglicht es Strukturmodelle von $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr, Ba$ mit Zusammensetzungen von $x = 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875$ und 1 zu erstellen. Die durch Strukturoptimierungen dieser Modelle erhaltenen Gitterparameter werden mit den experimentell bestimmten Werten verglichen (Abb. 3.7.2 und 3.7.3). Für die Zusammensetzung von $x = 0,5$ sind Strukturmodelle mit jeweils 4; 3; 2; 1 oder keinem Al auf der 4b-Position generiert worden. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss der Vorzugsbesetzung auf die Gitterparameter untersuchen.

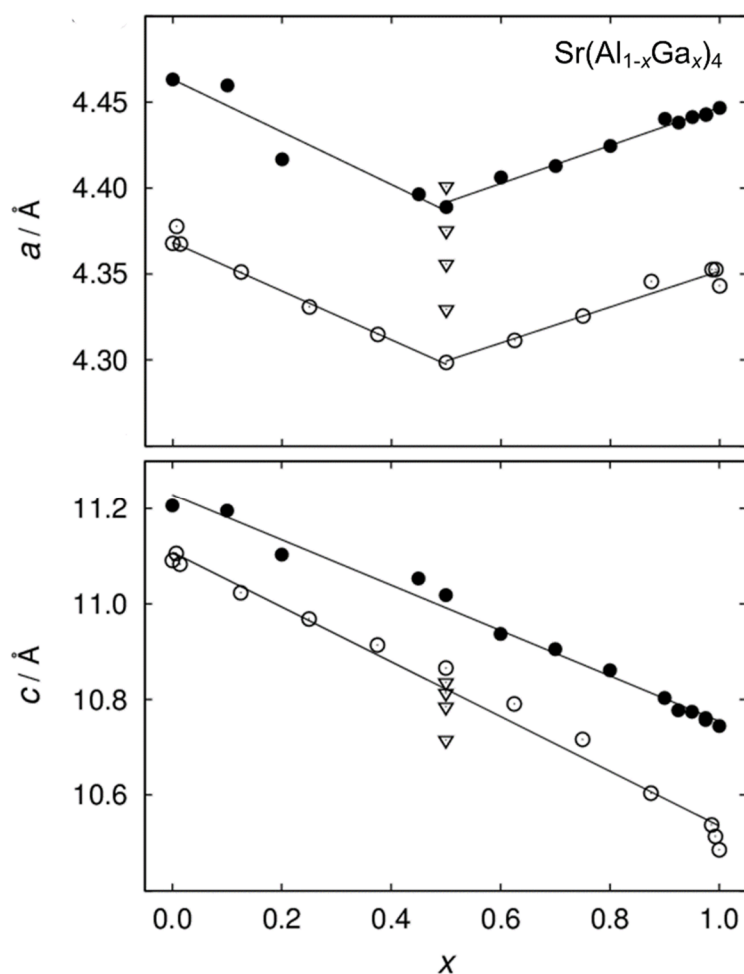


Abbildung 3.7.2: Vergleich der experimentellen (schwarze Kreise) und QM-berechneten Gitterparameter (offene Kreise) des Mischkristalls $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$. Als offene Dreiecke sind die Ergebnisse für 4 Strukturmodelle mit $x = 0,5$ dargestellt, in denen 1 bis 4 Al-Kationen nicht auf der bevorzugten 4b-Position platziert wurden. Durchgezogene Linien für den idealisierten Verlauf nach Vegard.^[13,27,32]

Für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ wird sowohl für a als auch für c bis auf die methodische Unterschätzung durch das LDA *overbinding* eine sehr gute Übereinstimmung berechneter und experimentell bestimmter Gitterparameter festgestellt. Der geringste Wert für a wird für ein Strukturmodell der Zusammensetzung $x = 0,5$ beobachtet, in dem alle vier 4b-Position durch Al besetzt werden. Je mehr Al auf der 5b-Position platziert wird, desto stärker weichen die Gitterparameter a bzw. c in Richtung größerer bzw. kleinerer Werte vom linearen Verlauf ab. Zudem sind die Ergebnisse für $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodelle zur Beschreibung isolierter Substitutionen für ($x = 0,007$; $0,014$; $0,986$ und $0,993$) dargestellt. Auf diese wird in der Diskussion der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter detailliert eingegangen (Abb. 3.7.5, S. 112).

Eine vergleichbar gute Übereinstimmung wird für die experimentellen und QM-berechneten Gitterparameterverläufe von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ beobachtet (Abb. 3.7.3).

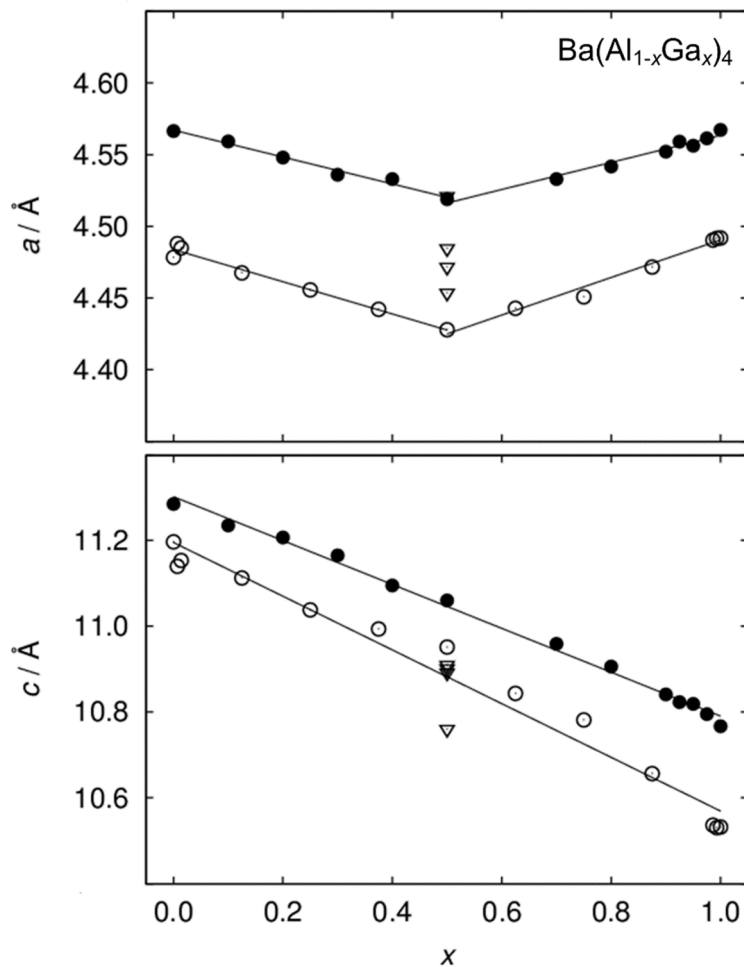


Abbildung 3.7.3: Vergleich der experimentellen (schwarze Kreise) und QM-berechneten Gitterparameter (offene Kreise) des Mischkristalls $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$. Als offene Dreiecke sind die Ergebnisse für 4 Strukturmodelle mit $x = 0,5$ dargestellt, in denen 1 bis 4 Al-Kationen nicht auf der bevorzugten 4b-Position platziert wurden. Durchgezogene Linien für den idealisierten Verlauf nach VEGARD.^[13,27,32]

Für eine vollständige Besetzung der 4b-Position (Wyckoff-Position 4d) mit Al sind vergleichsweise starke attraktive Wechselwirkungen in der *ab*-Ebene vorhanden. Diese führen zu einer Kontraktion der gesamten Struktur, welche das durchlaufene Minimum von *a* bei einer Zusammensetzung von $x = 0,5$ erklärt.

Der Trend der Gitterparameter lässt sich ebenfalls durch eine Abschätzung der jeweiligen Bildungsenergien der zugrundeliegenden Strukturmodelle nachvollziehen. Dazu wird eine Auswertung der berechneten Gesamtenergien für die zur Berechnung der Gitterparameter verwendeten Strukturmodelle nach Gleichung 2.4.1

vorgenommen. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Strukturmodelle sind für dieses Vorgehen zu berücksichtigen. Daher werden zunächst für die verbindungsbildenden Elemente die Gesamtenergien pro Formeleinheit (FE) ausgehend von den Elementstrukturen berechnet. Dazu wurden für Sr ($Fm\bar{3}m$), Ba ($Im\bar{3}m$), Al ($Fm\bar{3}m$) und α -Ga ($Cmca$) ebenfalls Strukturoptimierungen der in der Literatur beschriebenen Strukturdatensätze durchgeführt.^[117,122,123,124] Die erhaltenen Gesamtenergien pro Atom für die Elementstrukturen werden entsprechend der Zusammensetzung gewichtet von den Gesamtenergien des jeweiligen Modells von $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ abgezogen. Da bereits die binären Randphasen deutliche Unterschiede in der nach dieser Methode abgeschätzten Bildungsenergien besitzen, wird die Differenz, die durch die Kationen Sr und Ba bereits vorhanden ist, ebenfalls herausgerechnet. So wird lediglich der Einfluss einer schrittweisen Substitution von Al durch Ga auf die Bildungsenergie gezeigt (Abb. 3.7.4).

Für die abgeschätzten Bildungsenergien wird ein Minimum für die Zusammensetzung MAl_2Ga_2 bzw. $x = 0,5$ gefunden, wenn Al vollständig die 4b- und Ga vollständig die 5b-Positionen besetzt. Das Minimum ist für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ etwas stärker ausgeprägt. Die Energiedifferenzen von mehr als 0,6 bzw. über 0,4 eV pro Formeleinheit MX_4 für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ bzw. $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0,5$ bei einer „falschen“ Besetzung der 4b-Position zeigen, wie ausgeprägt der Einfluss der Vorzugsbesetzung ist.

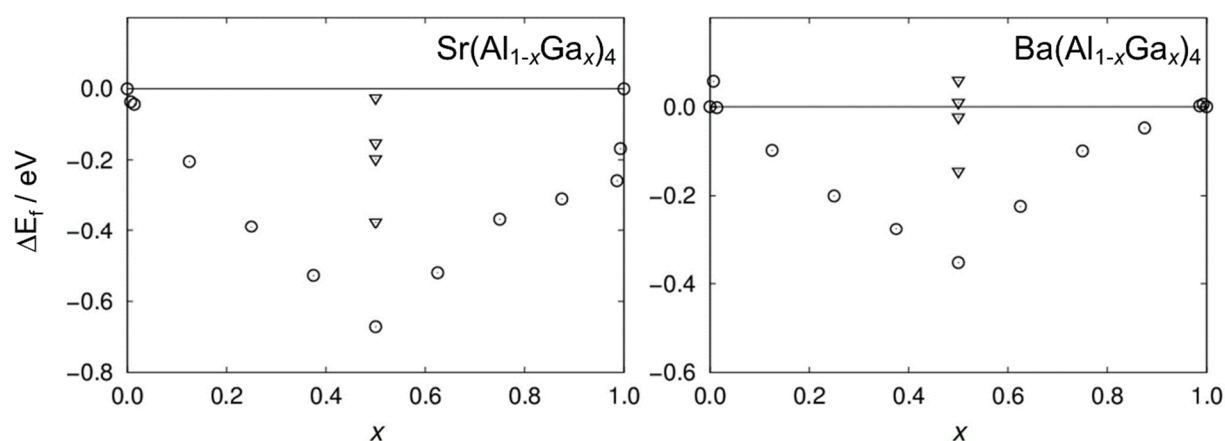


Abbildung 3.7.4: Auf Basis der in Raumgruppe $P2m1$ optimierten Strukturmodelle im $BaAl_4$ -Typ berechnete Bildungsenergien für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ (oben) und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ (unten) für eine schrittweise Substitution von Al durch Ga. Offene Dreiecke repräsentieren die Bildungsenergien für eine Besetzung der 5b-Position mit Al bei einer Zusammensetzung von $x = 0,5$. Datenpunkte bei $x = 0,007$; 0,014; 0,986 und 0,993 zeigen die Ergebnisse für $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodelle zur Darstellung isolierter Substitutionen.

Für die weitergehenden Analysen des Einflusses einer Al-Substitutionen in einer MGa_4 -Matrix auf die NMR-Kopplungsparameter werden Überstrukturmodelle des $BaAl_4$ -Strukturtyps benötigt, in denen sich lokale Anordnungen von einem oder zwei Al-Atom darstellen lassen. Analog der für die Digallide und Alkalimetallsilizide eingeführten Nomenklatur wird für $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr, Ba$ für Zusammensetzungen in dem Bereich $1 \geq x \geq 0,925$ die Bezeichnung $Al@MGa_4$ gewählt. Die für die korrekte Beschreibung dieser Randbereiche der Mischkristallreihen verwendeten Strukturmodelle wurden ebenfalls durch Symmetrieabstiege in Anlehnung an den Bärnighausen-Formalismus aus dem $BaAl_4$ -Aristotyp abgeleitet. Es wurde eine $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur mit insgesamt 36 Kationen und 144 Anionen generiert, in der jeweils ein oder zwei Al-Atome in verschiedenen lokalen Anordnungen in der zentralen MX_4 -Einheit substituiert wurden (Abb. 3.7.5). Die nominellen Zusammensetzungen der in Bezug auf die NMR-Kopplungsparameter diskutierten Überstrukturmodelle entsprechen formal $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ bzw. $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0,993$ für ein und $x = 0,986$ für zwei substituierte Atome.

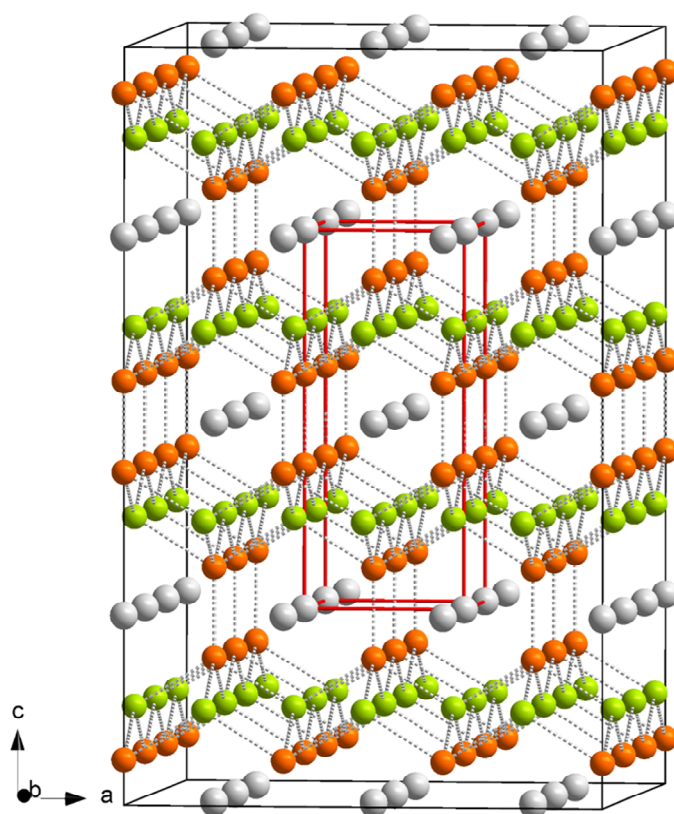


Abbildung 3.7.5: Für die QM-Berechnungen der NMR-Kopplungsparameter verwendetes $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodell des $BaAl_4$ -Strukturtyps. In Rot ist die zentrale MX_4 -EZ eingezeichnet, in der die Substitutionen von Ga durch Al vorgenommen worden sind.

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung in Bezug auf die Gitterparameter und die Bildungsenergien für die generierten Modelle von Al@SrGa_4 , Al@BaGa_4 , wurden bereits in den Abbildungen 3.7.2 – 3.7.4 dargestellt. Der Vollständigkeit halber sind dort auch Ergebnisse für Strukturmodelle von Ga@SrAl_4 und Ga@BaAl_4 angegeben worden, die den Al-reichen Bereich der Mischkristallreihen abbilden.

Für die Analyse der NMR-Kopplungsparameter liegt der Fokus auf dem Ga-reichen Bereich der Mischkristallreihen, welcher über die Modelle Al@SrGa_4 und Al@BaGa_4 beschrieben wird. Die beiden im ^{27}Al -NMR-Experiment aufgelösten Signalkomponenten für die Minoritätskomponente Al(4b1) und Al(4b2) belegen, dass nur Al(4b)-Signale für Proben mit geringem Al-Gehalt beobachtet werden, jedoch keine Al(5b)-Signale. Dieses Ergebnis bestätigt die zuvor diskutierte Vorzugsbesetzung von Al auf der 4b-Position. Neben einem isolierten Al(4b) muss mindestens eine weitere, von dem isolierten Al(4b) NMR-spektroskopisch unterscheidbare Konfiguration vorliegen.

Diese weitere Konfiguration muss eine Anordnung von zwei oder mehreren Al(4b) Atomen sein, die in der Struktur räumlich benachbart sind. Denn nur für geringe Al(4b)-Al(4b)-Abstände kann eine gegenseitige Beeinflussung vorliegen, die letztendlich zu einer Änderung der NMR-Kopplungsparameter und damit zu der festgestellten Strukturierung des gemessenen ^{27}Al -NMR-Signals führt.^[13,32] Die Strukturmodelle von Al@SrGa_4 und Al@BaGa_4 , welche lediglich ein isoliertes Al(4b) enthalten werden in der Folge als Modell I bezeichnet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Modelle untereinander wurden für Modell I in der in Abbildung 3.7.5 gezeigten Überstruktur zwei Al(4b)-Atome mit einem Al(4b)-Al(4b)-Abstand $> 10 \text{ \AA}$ eingefügt. Die verschiedenen Möglichkeiten neben einer solchen isolierten Substitution zwei zueinander benachbarte Al(4b)-Atome in das Strukturmodell einzubringen sind in Abbildung 3.7.6 gezeigt.

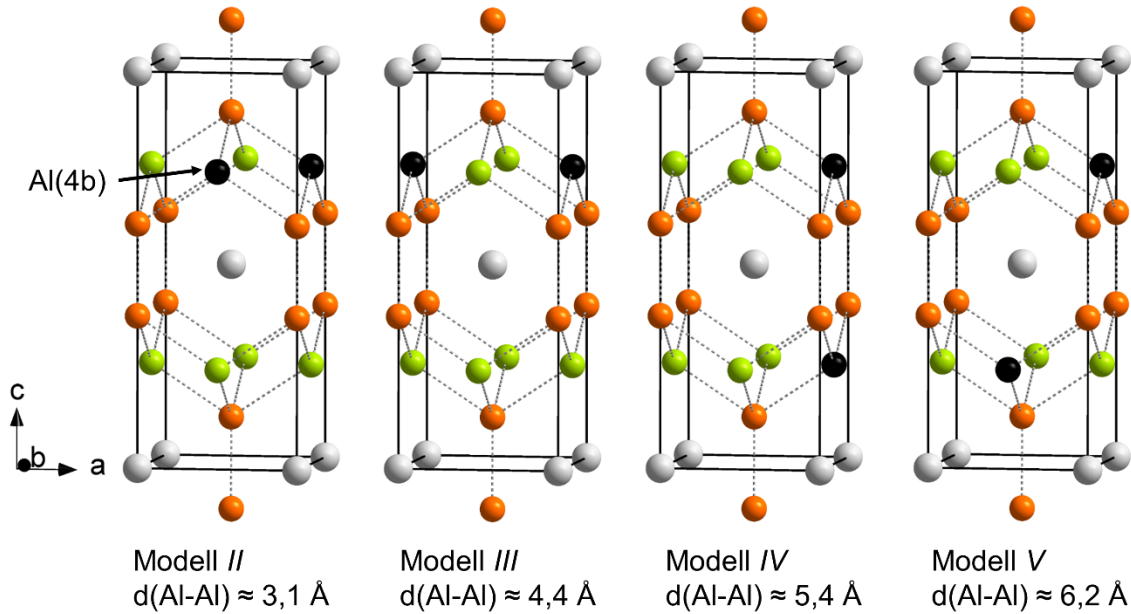


Abbildung 3.7.6: Modellerte Substitutionsmöglichkeiten und Al(4b)-Al(4b)-Abstände in der zentralen MX_4 -Einheit der $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodelle, welche zur Berechnung der NMR-Kopplungsparameter verwendet wurden.

Durch einen Vergleich der QM-berechneten Gesamtenergien der in Abbildung 3.7.6 gezeigten Modelle II bis V mit jeweils zwei benachbarten Al(4b)-Atomen und Modell I mit zwei voneinander isoliert vorliegenden Al(4b)-Atomen lässt sich keines im Vorfeld ausschließen. Die Energiedifferenzen der $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturen fallen mit maximal -10 meV im Vergleich zu SrGa_4 und -5 meV im Vergleich zu BaGa_4 insgesamt sehr gering aus (Abb. 3.7.7).

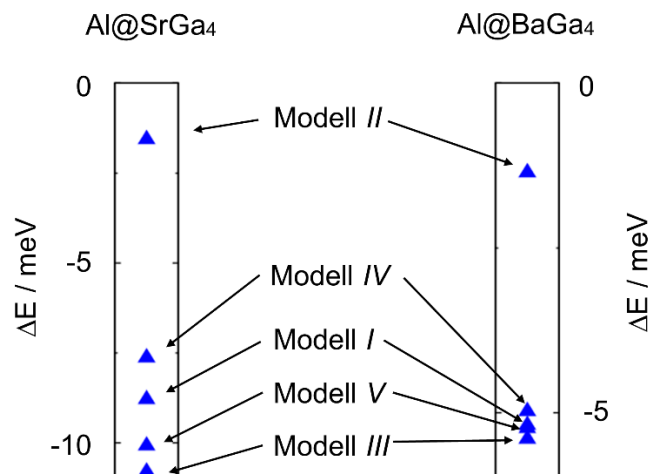


Abbildung 3.7.7: QM-berechnete Energiedifferenzen für Al@SrGa₄ (links) und Al@BaGa₄ (rechts) der $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodelle I-V pro FE MX_4 .

Für beide Mischkristallreihen ist das Modell *II*, welches die kürzesten Al(4b)-Al(4b)-Abstände aufweist energetisch ungünstiger als die übrigen 4 Modelle. Aus energetischer Sicht kann aber aufgrund der sehr kleinen Energiedifferenzen keines der insgesamt fünf Modelle auf Grundlage dieser Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit, bestimmte lokale Anordnungen auszuschließen oder als weniger wahrscheinlich zu klassifizieren, bietet der Vergleich der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter. Zunächst wurden für die Modelle *I-V* die NMR-Kopplungsparameter der jeweils enthaltenen Al(4b)-Atome berechnet (Tab. 3.7.1). Die Ergebnisse lassen einen direkten Vergleich mit den experimentell durch Linienformanalysen erhaltenen Werten für $V_{ZZ}(\text{Al})$ der beiden beobachteten Signalkomponenten Al(4b1) und Al(4b2) zu (Tab. 3.7.2).

Tabelle 3.7.1: QM-berechnete Werte für die Hauptkomponente des EFG, V_{ZZ} , und den Asymmetrieparameter, η_Q , der in den Modelle *I* bis *V* enthaltenen Al(4b)-Atome. Al(4b)-Al(4b) Abstände und Gesamtenergien bezogen auf eine FE MX_4 der einzelnen Modelle sind ebenfalls aufgeführt.^[32]

Sr(Al_{1-x}Ga_x)₄					
Modell	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
$V_{ZZ}(\text{Al4b}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	-2,062	-1,929	-2,045	-2,055	-1,931
η_Q	0,01	0,11	0,06	0,04	0,06
$d(\text{Al-Al}) / \text{\AA}$	> 10	3,026	4,317	5,289	6,123
$E_{\text{tot.}} / \text{eV}$	-37,3366	-37,3438	-37,3426	-37,3451	-37,34582

Ba(Al_{1-x}Ga_x)₄					
Modell	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
$V_{ZZ}(\text{Al4b}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	-2,065	-2,023	-2,175	-2,059	-2,081
η_Q	0	0,06	0,03	0,02	0,03
$d(\text{Al-Al}) / \text{\AA}$	> 10	3,109	4,443	5,306	6,184
$E_{\text{tot.}} / \text{eV}$	-38,2302	-38,2264	-38,2304	-38,2300	-38,23024

Der Vergleich zeigt, dass für Modell *II* ein signifikant höherer Asymmetrieparameter von $\eta_Q = 0,11$ als für die isoliert vorliegenden Al(4b)-Atomen in Modell *I* berechnet wurde. Zudem beträgt die maximale Differenz der berechneten Werte für V_{ZZ} zwischen Modell *I* und *II* für Al@SrGa₄ 6,7 % und ist damit etwas größer als zwischen Modell *I* und den übrigen Modellen *III* bis *V*. Für Al@BaGa₄ sind die Unterschiede qualitativ identisch jedoch etwas schwächer ausgeprägt.

Die beiden experimentell bestimmten Werte von $V_{ZZ}(\text{Al}4\text{b}1)$ und $V_{ZZ}(\text{Al}4\text{b}2)$ für die Proben von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ bzw. $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0,975$; $0,950$ und $0,925$ wurden durch Linienformanalyse separat bestimmt. Für die drei Zusammensetzungen liegen die Zahlenwerte der als $\text{Al}(4\text{b}2)$ bezeichneten Spezies jeweils ca. 6 % unter denen, die für die $\text{Al}(4\text{b}1)$ -Spezies bestimmt wurden. Zudem wird durchgehend ein geringfügig erhöhter Wert von η_Q beobachtet (Tab. 3.7.2).

Tabelle 3.7.2: Durch Linienformanalyse erhaltene Werte für V_{ZZ} und den Asymmetrieparameter, η_Q , der in den Mischkristallreihen $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0,975$; $0,950$ und $0,925$ vorhandenen $\text{Al}(4\text{b}1)$ - und $\text{Al}(4\text{b}2)$ -Spezies.^[32]

$\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	$x = 0,975$		$x = 0,950$		$x = 0,925$	
Al-Spezies	Al(4b1)	Al(4b2)	Al(4b1)	Al(4b2)	Al(4b1)	Al(4b2)
$V_{ZZ}(\text{Al}4\text{b}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	1,99(2)	1,88(2)	2,00(2)	1,85(2)	1,99(2)	1,88(2)
η_Q	0	0,1(1)	0	0,1(1)	0	0,1(1)

$\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	$x = 0,975$		$x = 0,950$		$x = 0,925$	
Al-Spezies	Al(4b1)	Al(4b2)	Al(4b1)	Al(4b2)	Al(4b1)	Al(4b2)
$V_{ZZ}(\text{Al}4\text{b}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	2,04(2)	1,93(2)	2,05(2)	1,97(2)	2,05(2)	1,97(2)
η_Q	0	0,1(1)	0	0,1(1)	0	0,1(1)

Insgesamt zeigt ein Vergleich der experimentell bestimmten und QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter, dass die im Experiment als $\text{Al}(4\text{b}2)$ bezeichnete, zusätzliche Signalkomponente eine gute Übereinstimmung mit Modell II, den zwei direkt benachbarten $\text{Al}(4\text{b})$ -Atomen zeigt. Sowohl die größere Differenz von V_{ZZ} als auch der im Vergleich mit den Modellen III bis V stärker erhöhte Wert für η_Q belegen, dass Modell II die im Experiment neben isolierten $\text{Al}(4\text{b}1)$ -Atomen beobachtete lokale Anordnung $\text{Al}(4\text{b}2)$ darstellt.

Für Modell I wurden die durchgeführten QM-Rechnungen in Bezug auf die durch die Substitution hervorgerufenen Änderungen der NMR-Kopplungsparameter V_{ZZ} und η_Q der Majoritätskomponente $\text{Ga}(4\text{b}/5\text{b})$ ausgewertet (Abb. 3.7.8 und 3.7.9). Modell I bildet die lokale Anordnungen um ein isoliertes $\text{Al}(4\text{b})$ -Atom in einer MGa_4 -Matrix mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ab und wird aus diesem Grund den Modellen II bis V vorgezogen.

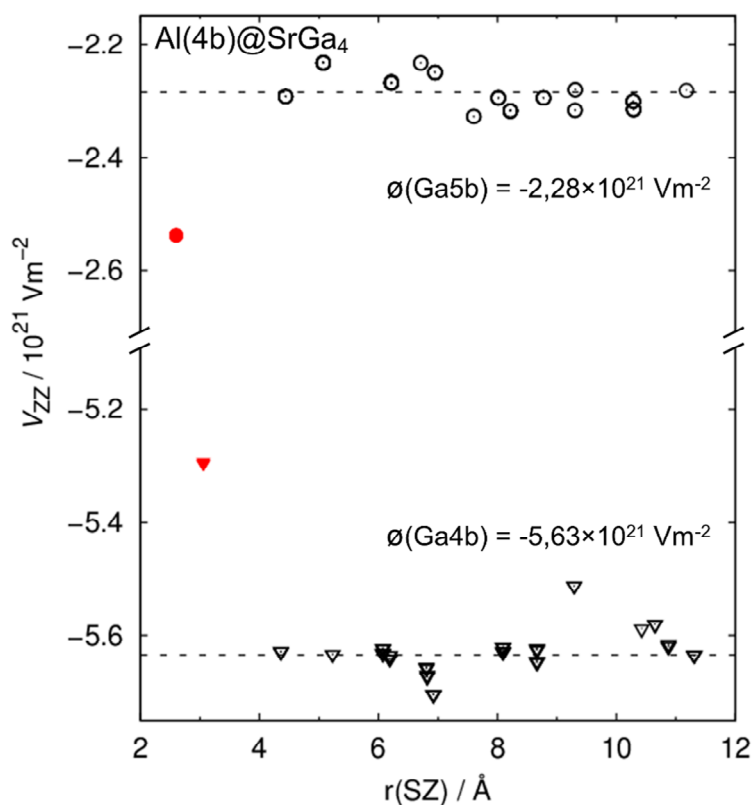


Abbildung 3.7.8: QM-berechnete Werte von V_{ZZ} der in Modell I enthaltenen Ga(4b)- (Dreiecke) und Ga(5b)-Spezies (Kreise) aufgetragen gegen den Abstand $r(\text{SZ})$ zu dem isolierten Al(4b)-Atom für Al@SrGa₄. In rot sind jeweils die nächstliegenden Ga-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die Durchschnittswerte für die unbeeinflussten Ga(4b)- bzw. Ga(5b)-Spezies in größerer Entfernung an.

Für die QM-berechneten Mittelwerte des V_{ZZ} der Majoritätskomponente Ga für Modell I wird sowohl für Al@SrGa₄ als auch für Al@BaGa₄ eine gute Übereinstimmung mit den QM-berechneten Werten der binären Randphasen festgestellt (Tab. 3.6.3). Zudem wird beobachtet, dass eine Substitution von Ga(4b) durch Al(4b) die direkt benachbarten Ga(5b)-Atome stark beeinflusst. Der Wert des V_{ZZ} ändert sich in Al@SrGa₄ von $-2,28 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ für die nicht beeinflussten Ga(5b)-Atome auf $-2,53 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Dies entspricht einer relativen Änderung von 11 %. In Al@BaGa₄ ändert er sich von $-1,32 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ auf $-1,64 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ bzw. 19 %.

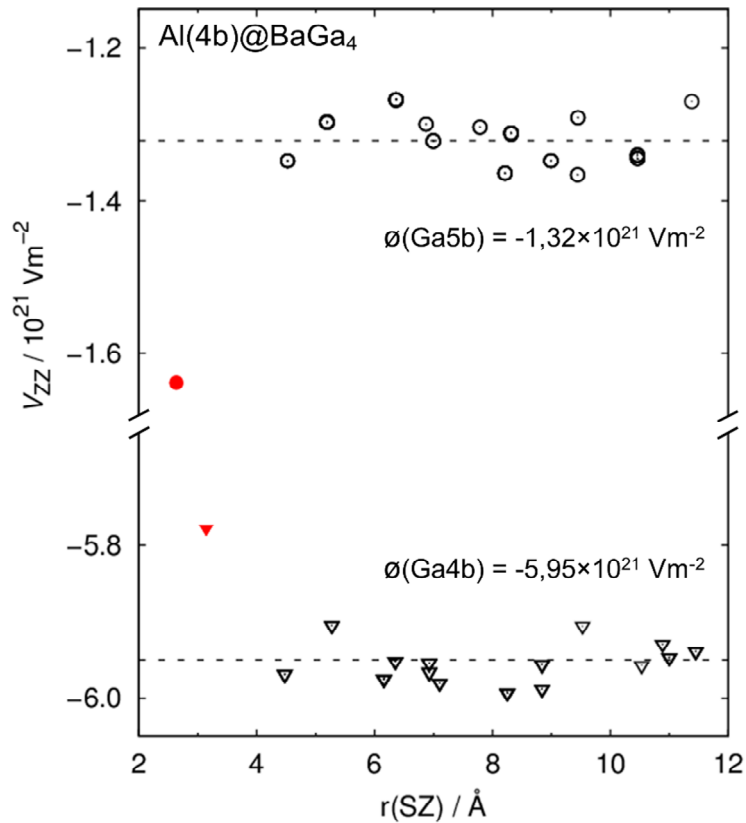


Abbildung 3.7.9: QM-berechnete Werte von V_{ZZ} der in Modell I enthaltenen Ga(4b)- (Dreiecke) und Ga(5b)-Spezies (Kreise) aufgetragen gegen den Abstand $r(\text{SZ})$ zu dem isolierten Al(4b)-Atom für Al@BaGa₄. In rot sind jeweils die nächstliegenden Ga-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die Durchschnittswerte für die unbeeinflussten Ga(4b)- bzw. Ga(5b)-Spezies in größerer Entfernung an.

Für die weiter vom SZ entfernt liegenden Ga(4b)-Atome ist die relative Änderung kleiner als für die Ga(5b)-Atome. In Al@SrGa₄ wird eine Änderung von $-5,63 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ für die unbeeinflussten Ga(4b)-Atome auf $-5,30 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ beobachtet. Dies entspricht einer relativen Änderung von 6 %. In Al@BaGa₄ tritt eine relative Änderung von 3 % auf entsprechend einem V_{ZZ} für die unbeeinflussten Ga(4b)-Atome von $-5,95 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ im Vergleich zu $-5,78 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ für die nächstliegenden Ga(4b)-Atome. Für Al@SrGa₄ als auch für Al@BaGa₄ zeigen diese Ergebnisse übereinstimmend eine Zunahme der Anisotropie der Ladungsverteilung für die dem SZ benachbarten Atome Ga(5b) und eine Abnahme für die Ga(4b)-Atome an. Bezogen auf die Werte des V_{ZZ} bleibt eine Beeinflussung weiterer Atome in Entfernungen größer als 4 Å aus. Analog zu den Werten für V_{ZZ} wurden in Abbildung 3.7.10 die QM-berechneten Asymmetrieparameter, η_Q , der Ga(4b)- und Ga(5b)-Atome gegen ihren Abstand zum SZ aufgetragen.

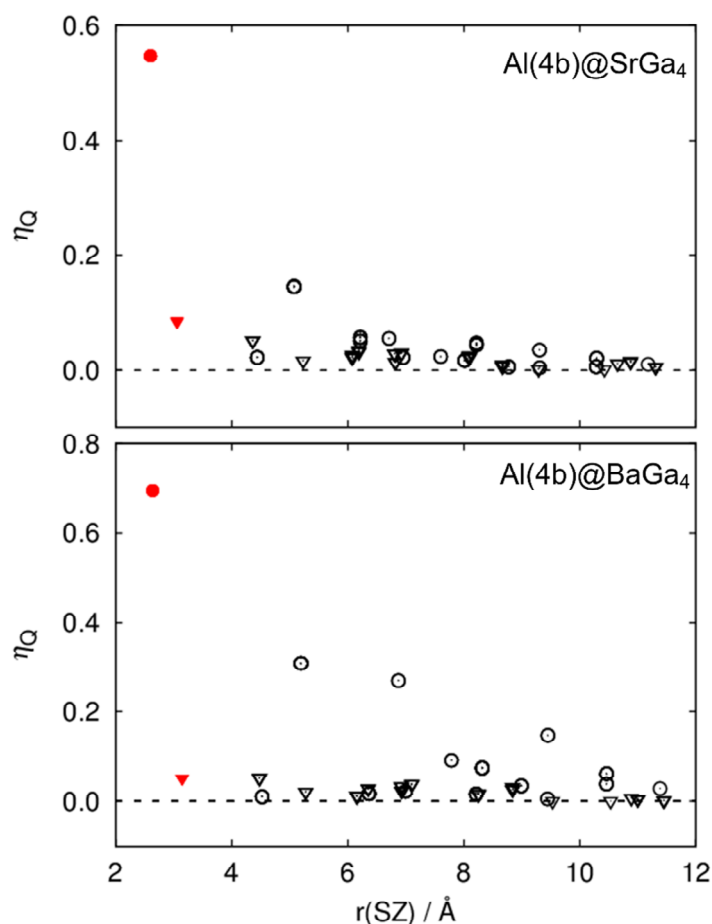


Abbildung 3.7.10: QM-berechnete Asymmetriparameter, η_Q , der in Modell I enthaltenen Ga(4b)- (Dreiecke) und Ga(5b)-Spezies (Kreise) aufgetragen gegen den Abstand $r(\text{SZ})$ zu dem isolierten Al(4b)-Atom für Al@BaGa₄ (unten) und Al@SrGa₄ (oben). In rot sind jeweils die nächstliegenden Ga-Atome dargestellt.

Für die Asymmetriparameter, η_Q , ist der Einfluss auf die Ga(5b)-Atome ebenfalls stärker ausgeprägt als für die Ga(4b)-Atome. In Al@BaGa₄ sind die beobachteten Änderungen deutlicher als für Al@SrGa₄. Die Substitution verringert die Lagesymmetrien der benachbarten Atome und es werden Werte von $\eta_Q = 0,55$ bzw. $0,70$ für Al@SrGa₄ bzw. Al@BaGa₄ für die direkt benachbarten Ga(5b)-Atome beobachtet. Zudem reicht die Beeinflussung dieses Parameters für Al@BaGa₄ bis zu einem Abstand von $9 \text{ \AA}$ deutlich weiter als es für den V_{ZZ} beobachtet wurde. Dies kann durch die Atomverschiebungen begründet werden, die durch die Strukturoptimierung um das SZ aufgetreten sind.

Zur Darstellung wird die Länge der während der Strukturoptimierung festgestellten Auslenkungsvektoren Δr aller in Modell I enthaltenen Atome gegen ihren Abstand zum SZ aufgetragen (Abb. 3.7.11).

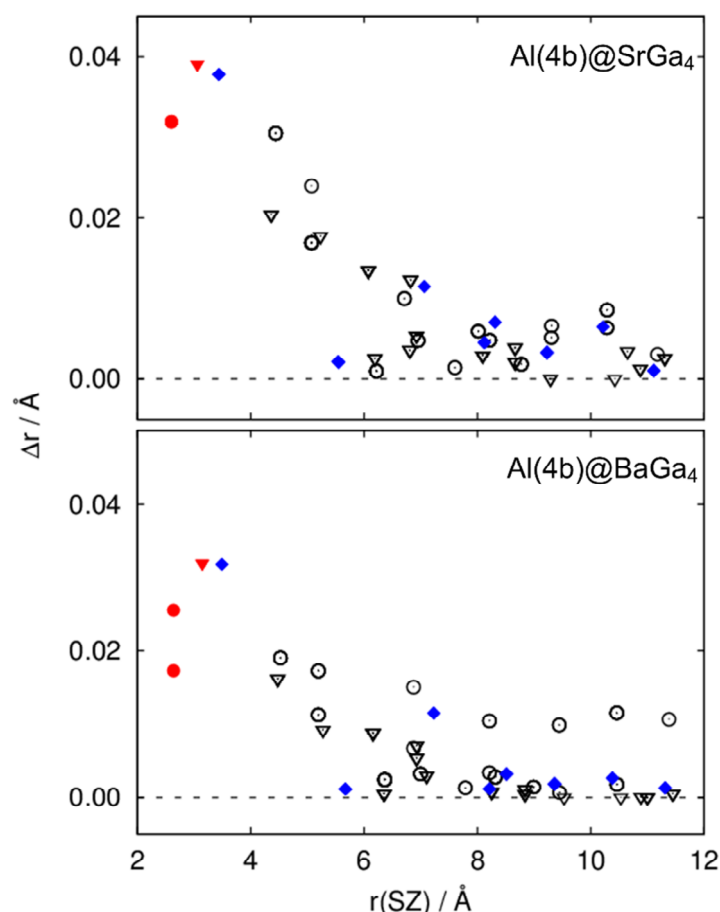


Abbildung 3.7.11: Bei der Strukturoptimierung festgestellte Auslenkungsvektoren Δr der in Modell I enthaltenen Atome. Neben Ga(4b)- (Dreiecke), Ga(5b)- (Kreise) sind ebenfalls die Sr-Atome (oben) bzw. Ba-Atome (unten), als blaue Rauten dargestellt.

In Al@SrGa₄ liegen die Atomverschiebungen in der direkten Nachbarschaft zum SZ in der Größenordnung von 0,04 Å. Für Al@BaGa₄ sind die maximalen Auslenkungen mit ca. 0,03 Å etwas geringer. Auch die vier Sr- bzw. Ba-Atome, die das SZ in einem Abstand von ca. 3,5 Å umgeben, sind signifikant von ihrer Ursprungsposition verschoben. In höheren Koordinationssphären um das SZ treten bis zu einem Abstand von ca. 7 Å weiterhin Änderungen im atomaren Gefüge auf, die aber mit zunehmendem Abstand geringer werden. Die Ga(5b)-Atome zeigen auch für größere Abstände zum SZ eine von 0 verschiedene Verschiebung. Dies ist besonders für diejenigen Ga(5b)-Atome in Al@BaGa₄ der Fall, die nicht in der *ab*-Ebene des SZ liegen. Auch für Al@SrGa₄ wird dieses Verhalten beobachtet, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägt. Diese Beobachtungen decken sich mit den deutlich von 0 verschiedenen Werten des Asymmetrieparameters der Ga(5b)-Atome in Al@BaGa₄.

für Abstände von bis zu 9 Å, denn die Atomverschiebungen verringern die Punktlagensymmetrien, was wiederum eine Erhöhung des Asymmetrieparameters zur Folge hat.

Zusammenfassend liefern die QM-Rechnungen an den ternären Mischkristallreihen $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ ein detailliertes Bild der vorliegenden Punktfehlordnung. Die Übereinstimmung QM-berechneter und experimentell bestimmter Gitterparameter sowie der NMR-Kopplungsparameter ist, wie auch schon für die binären Randphasen gezeigt, ausnahmslos gut. Eine zweite Al(4b)-Umgebung, deren Vorhandensein neben den isolierten Al-Atomen durch NMR-Experimente deutlich hervorgeht, wird durch eine Reihe von fünf Überstrukturmodellen modelliert. In diesen Überstrukturmodellen liegen räumlich benachbarte Al(4b)-Atome vor. Die Festlegung auf eines der Überstrukturmodelle aus energetischer Sicht ist nicht möglich. Die Analyse der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter ergibt für die in Modell II vorliegende Anordnung mit besonders geringem Al(4b)-Al(4b) Abstand die beste Übereinstimmung QM-berechneter und experimentell ermittelter Werte.

Die Analyse des Einflusses der vorgenommenen Substitution auf die Majoritätskomponente Ga zeigt, dass V_{ZZ} und der Asymmetrieparameter, η_{Q} , in direkter Nachbarschaft stark beeinflusst werden. Die Substitution ruft zudem Atomverschiebungen im Anionenteilgitter und für die Kationen hervor, die zusammen eine signifikante Erhöhung von η_{Q} durch große Teile des Überstrukturmodells zur Folge haben.

3.8 Die kupferdefizitäre Phase Cu_{1-x}Al₂

3.8.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Verbindung CuAl₂ wurde erstmals 1927 beschrieben.^[125] Da das System Cu-Al in der industriellen Härtung von Al-Legierungen eine wichtige Rolle spielt, ist es immer wieder Bestandteil wissenschaftlicher Arbeiten und hat ein detailliert beschriebenes Phasendiagramm.^[126-129] Das Vorhandensein eines Cu-Defizits in der zunächst als CuAl₂ beschriebenen intermetallischen Phase Cu_{1-x}Al₂ wurde erstmals 1996 veröffentlicht.^[130] Mit einem Homogenitätsbereich von $0,012 \leq x \leq 0,059$ bei 500 °C hat diese intermetallische Phase Einzug in das Phasendiagramm Cu-Al erhalten. Dennoch wurden widersprüchliche Gründe für den Ursprung des Cu-Defizits in Cu_{1-x}Al₂ diskutiert.^[131] 2007 belegte eine Studie auf Basis von ^{63/65}Cu NMR-Experimenten durch die detaillierte Analyse der internuklearen Kopplungsphänomene ein akzeptiertes Fehlordnungsmodell, welches Cu-Leerstellen als Grund für das Abweichen von der stöchiometrischen Zusammensetzung nennt.^[132] Die intermetallische Phase Cu_{1-x}Al₂ wird in dieser Arbeit als Prototyp für eine nicht stöchiometrisch zusammengesetzte berthollide Phase untersucht, in der Punktfehlordnung in Form von Cu-Leerstellen auftritt.

Um ein detailliertes Bild der strukturellen Änderung sowie der Änderungen der NMR-Kopplungsparameter in der Umgebung einer Cu-Leerstelle diskutieren zu können, werden QM-Rechnungen mit geeigneten Überstrukturmodellen durchgeführt. Der Fokus liegt hierbei auf den Al-Atomen, für deren NMR-Signal bisher keine befriedigende Interpretation in Bezug auf eine Beeinflussung durch Leerstellen möglich war.^[132]

Die Überstrukturmodelle dienen zunächst dazu, die in der Literatur diskutierten Möglichkeiten für eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung von Cu_{1-x}Al₂ energetisch zu vergleichen. Neben dem Modell mit Cu-Leerstellen wird in der Literatur die Besetzung der Cu-Position durch Al diskutiert.^[133] Außerdem wurde als Erklärung für die Abweichungen von der Stöchiometrie 1:2 ein Modell mit Cu auf den Al-Positionen veröffentlicht.^[133] An diesen Vergleich anschließend wird der von Zogg et al. beobachtete Gitterparameterverlauf für steigende Leerstellenkonzentration mit Ergebnissen aus QM-Rechnungen auf Grundlage des erstgenannten Modells verglichen.^[134]

Eines der Überstrukturmodelle wird anschließend genutzt, um den Einfluss einer Leerstelle auf die NMR-Kopplungsparameter und die strukturellen Änderungen zu analysieren und zu diskutieren. Dabei sind die Unterschiede der Tensororientierungen des EFG für die Al-Atome von besonderem Interesse. Die berechneten Tensororientierungen ermöglichen die Interpretation von ^{27}Al NMR-Signalen, die bei Messungen an ausgerichteten Pulverproben sowie an Einkristall-Proben von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ beobachtet wurden.

3.8.2 Struktur und Eigenschaften

Die daltonide Verbindung CuAl_2 , von der sich $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ ableitet, wird in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$ beschrieben (Abb. 3.8.1). In dieser Struktur befinden sich die Cu-Atome auf Strängen entlang der c -Achse. Jedes Cu-Atom wird quadratisch antiprismatisch von jeweils 8 Al-Atomen koordiniert (Abb. 3.8.1 a und b). Die Teilstruktur von Al ist unter Berücksichtigung der kürzesten Al-Al-Abstände aus zwei interpenetrierenden, Graphit-ähnlichen Al-Netzen aufgebaut (Abb. 3.8.1 c).^[131]

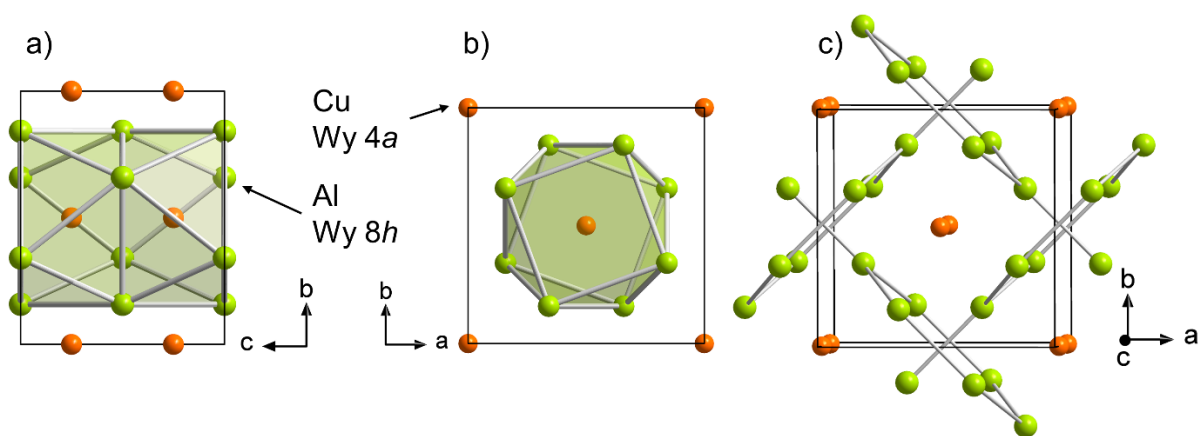


Abbildung 3.8.1: Elementarzelle von CuAl_2 entlang a (links) und entlang c (rechts). Al-Atome und Al_8 -Polyeder sind in grün, die Cu-Atome in orange dargestellt.

Die Grau dargestellten Linien beschreiben die Al_8 -Koordinationspolyeder (Abb. 3.8-1 a und b) bzw. die kürzesten Al-Al-Abstände (Abb. 3.8-1 c) und sind nicht als 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung zu verstehen.^[131] Cu besetzt in dieser Struktur die Wyckoff-Position 4a der Punktlagensymmetrie 422 . Al besetzt die Wyckoff-Position $8h$ mit der Punktlagensymmetrie $m.2m$ (Tab. 3.8.1).

Tabelle 3.8.1: Gitterparameter und fraktionierte Koordinaten von Cu und Al in CuAl₂ in der Raumgruppe *I4/mcm*.^[131]

CuAl ₂	Wy.	<i>a</i> = 6,0637(2) Å		<i>c</i> = 4,8736(3) Å	
		Sym.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu	4a	422	0	0	1/4
Al	8h	<i>m.2m</i>	0,1586(1)	<i>x</i> +1/2	0

Die kupferdefizitäre Phase Cu_{1-x}Al₂ wird analog zu CuAl₂ kristallographisch beschrieben. Es wurde jedoch innerhalb des Homogenitätsbereiches mit steigender Anzahl von Cu-Leerstellen ein Anstieg des Gitterparameters *a* beobachtet, der über die Gleichung

$$a(x) = (6,0591 \pm 0,0008) + (0,36 \pm 0,04)x \text{ Å} \quad (3.8.1)$$

beschrieben wurde. Mit dem Anstieg von *a* bleibt das *c/a*-Verhältnis nahezu konstant:

$$c/a = (0,80372 \pm 0,00006) - (0,005 \pm 0,003)x \quad (3.8.2)$$

Diese Ergebnisse legen nahe, dass mit steigender Leerstellenkonzentration eine verringerte Dichte einhergeht.^[133]

Die in Cu_{1-x}Al₂ enthaltenen Isotope ²⁷Al und ^{63/65}Cu lassen sich für NMR-spektroskopische Untersuchungen verwenden. Neben dem einen, jeweils für Al und Cu aufgrund der Wyckoff-Positionen erwarteten NMR-Signale, wird für Cu eine weitere Signalkomponente beobachtet.^[132] Für Al gibt es ebenfalls Hinweise auf weitere, unterscheidbare Umgebungen, diese konnten bisher jedoch nicht zufriedenstellend interpretiert werden. Die experimentell bestimmten NMR-Kopplungsparameter sind in Tabelle 3.8.2 zusammengefasst.^[132]

Tabelle 3.8.2: Experimentell bestimmte NMR-Kopplungsparameter von Cu und Al in Cu_{1-x}Al₂.^[132]

Spezies	<i>V</i> _{zz} / 10 ²¹ Vm ⁻²	<i>η</i> _Q
Cu(A)	2,84	0
Cu(B)	1,02	0
Al	0,80	0,41

Zur Unterscheidung der beiden Cu-Spezies werden in der Folge die Bezeichnungen A und B verwendet. Cu(A) ist die Signalkomponente mit höherer Intensität und beschreibt diejenigen Cu-Atome, die jeweils zwei weitere in *c*-Richtung benachbarte Cu-Atome besitzen. Das Cu(B)-Signal mit geringerer Intensität ist auf die Cu-Atome in

der direkten Nachbarschaft zu einer Leerstelle zurückzuführen. Die Verringerung von V_{ZZ} der Cu(B)-Atome um den Faktor 1/3 im Vergleich zu Cu(A) zeigt, dass eine sehr deutliche Änderung der Ladungsverteilung in direkter Nachbarschaft zur Cu-Leerstelle auftritt. Diese Ergebnisse bilden die experimentelle Grundlage für QM-Rechnungen an diesem System, um den Einfluss von Leerstellen zu untersuchen.

3.8.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der Cu-Leerstellen wurde ein $2 \times 2 \times 3$ Überstrukturmodell nach dem Bärnighausen-Formalismus in Raumgruppe $P4$ generiert (Abb. 3.8.2).

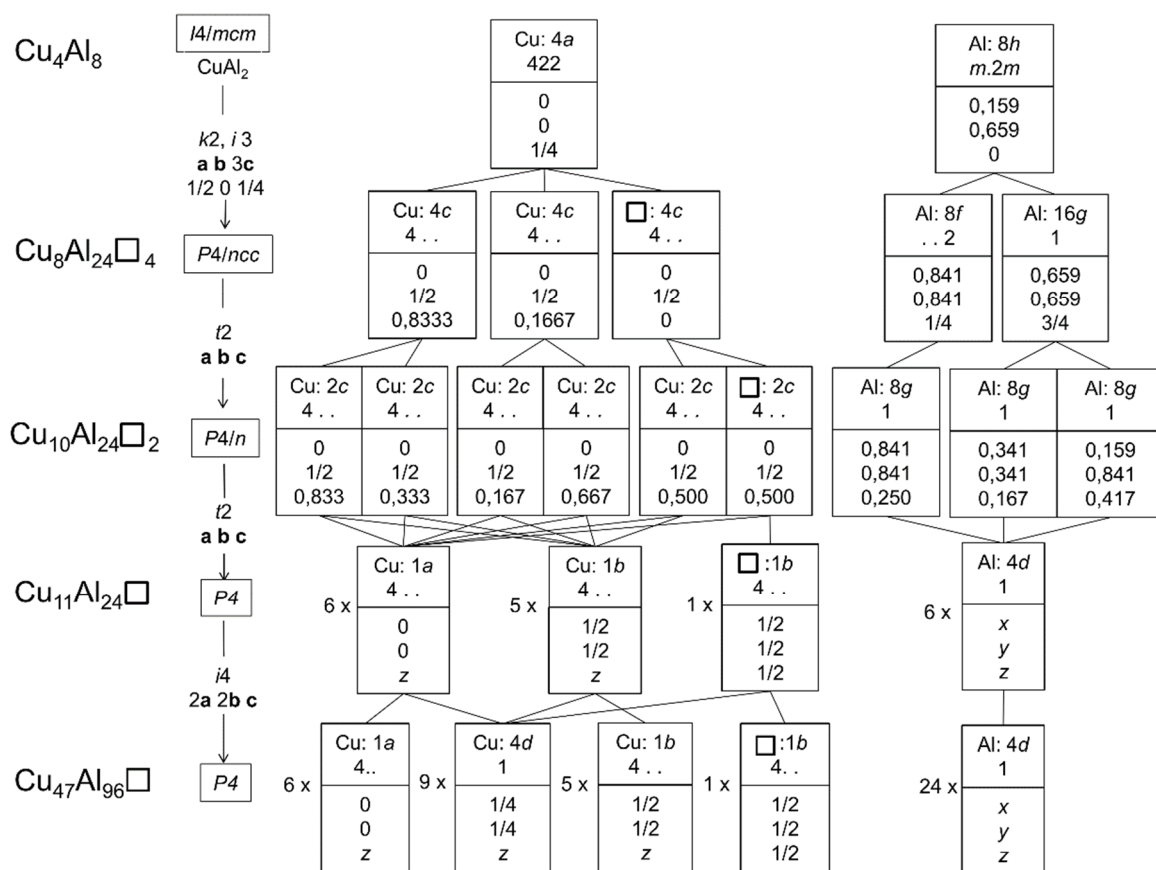


Abbildung 3.8.2: Gruppe-Untergruppe Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den Symmetrieabstieg ausgehend von dem $CuAl_2$ -Aristotyp in Raumgruppe $I4/mcm$ bis hin zu der verwendeten $2 \times 2 \times 3$ Überstruktur in Raumgruppe $P4$. Klassengleiche (k), translationsgleiche (t) und isomorphe (i) Symmetrieabstiege, Indices, Verschiebungen des Elementarzellenursprungs, Änderungen der Basisvektoren der EZ sowie die Zusammensetzungen sind auf der linken Seite angegeben.

Ausgehend von dem CuAl₂-Aristotyp in der Raumgruppe *I4/mcm* wurden jeweils zwei *translationsgleiche*, ein *klassengleicher* und zwei *isomorphe* Symmetrieabstiege vorgenommen. Als Ergebnis wurde ein 2×2×3 Überstrukturmodell mit insgesamt 143 Atomen und einer Cu-Leerstelle erhalten. Die Zusammensetzung dieses Modells entspricht Cu_{1-x}Al₂ mit $x = 0,021$. Ein weiteres $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 3$ Überstrukturmodell in der gleichen Raumgruppe mit insgesamt 71 Atomen wurde ebenfalls erzeugt. Mit einer Cu-Leerstelle entspricht dieses Modell einer nominellen Zusammensetzung von Cu_{1-x}Al₂ mit $x = 0,042$. Beide Überstrukturmodelle liegen damit im Homogenitätsbereich von Cu_{1-x}Al₂.

Zu Beginn der Untersuchungen an Cu_{1-x}Al₂ wurden die in der Literatur diskutierten Möglichkeiten zur Realisierung des Cu-Defizits auf Basis der generierten Überstrukturmodelle bezüglich ihrer Bildungsenergien verglichen. Hierzu wurde mit dem 2×2×3 Überstrukturmodell die Substitution von Cu durch Al auf einer Cu-Position modelliert. Die nach der Strukturoptimierung erhaltene Bildungsenergie wurde mit einem Modell mit einer Cu-Leerstelle verglichen. Der Vollständigkeit halber wurde auch ein Modell generiert, in dem ein Cu-Überschuss durch die Substitution von Al durch Cu modelliert worden ist. Die Unterschiede in den Zusammensetzungen der drei Modelle wurden berücksichtigt. Dazu wurden den Zusammensetzungen entsprechend die für die Elementstrukturen von Cu und Al erhaltenen Bildungsenergien pro Atom abgezogen (Kap. 2.4.7). Die berechneten Unterschiede mit dem jeweiligen Strukturmotiv der lokalen Atomanordnungen sind in Abbildung 3.8.3 gezeigt.

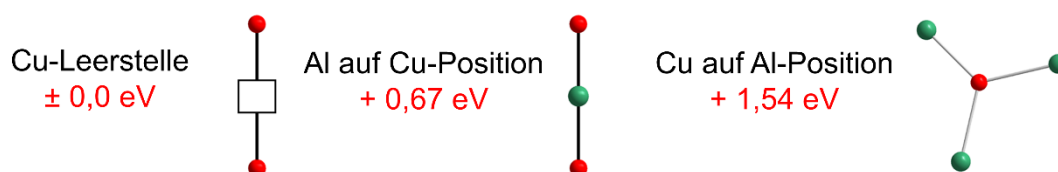


Abbildung 3.8.3: Vergleich der abgeschätzten Bildungsenergien für Modelle von Cu_{1-x}Al₂ mit einer Cu-Leerstelle (links), einem Al-Atom auf einer Cu-Position (Mitte) und einem Cu-Atom auf einer Al-Position (rechts).

Für ein Modell mit einer Cu-Leerstelle wird eine um 0,67 eV geringere Gesamtenergie bezogen auf ein Modell mit Al auf einer Cu-Position festgestellt. Die zu einem Al-Defizit führende Substitution von Al durch Cu besitzt eine nochmals höhere Gesamtenergie.

Für das $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 3$ - und das $2 \times 2 \times 3$ -Überstrukturmodell mit Leerstelle wurden Strukturoptimierungen mit LDA- und GGA-Funktionalen durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse für den Gitterparameter a sowie das Verhältnis c/a mit den experimentell bestimmten Verläufen ist in Abbildung 3.8.4 dargestellt.

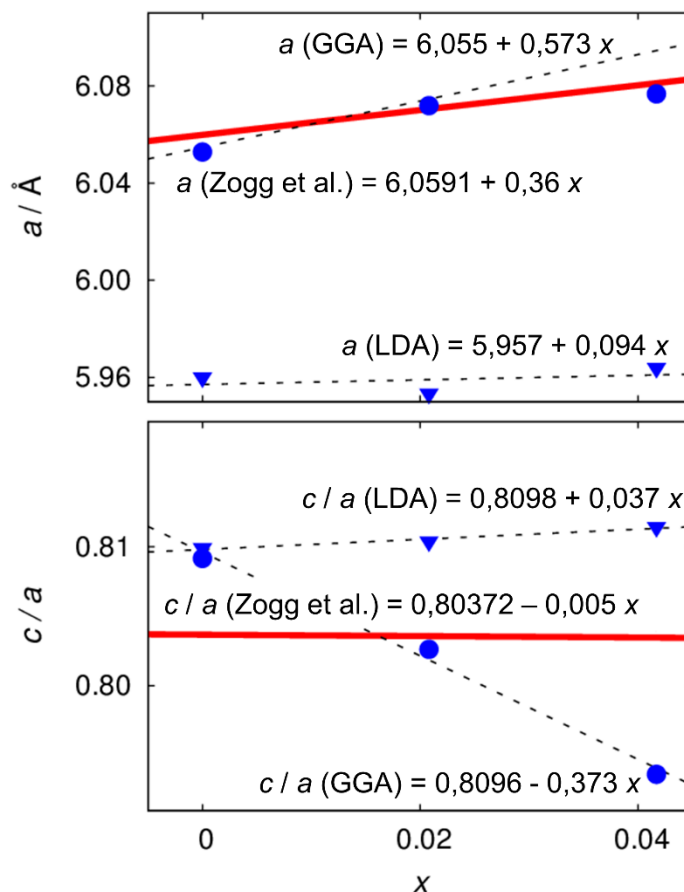


Abbildung 3.8.4: Mit LDA-Funktional (blaue Dreiecke) sowie GGA-Funktional (blaue Kreise) berechneter Verlauf des Gitterparameters a in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ in Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration (oben). Resultierendes c/a Verhältnis (unten). Als rote Linien sind jeweils die Literaturwerte dargestellt.^[133]

Insgesamt besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den QM-berechneten Werten für den Gitterparameter a mit den experimentell festgestellten. Der im Experiment beobachtete Anstieg wird durch die QM-Rechnungen mit unterschiedlichen Funktionalen übereinstimmend wiedergegeben. Jedoch resultiert mit dem GGA-Funktional eine signifikant höhere und mit dem LDA-Funktional eine deutlich geringere Steigung von a , als experimentell bestimmt wurde. Zudem wird für GGA-Funktionale ein Abfallen des c/a -Verhältnisses mit steigender Leerstellenkonzentration

beobachtet, wohingegen dieses für Rechnungen mit LDA-Funktional nahezu konstant bleibt.

Der Anstieg von a geht mit geringeren attraktiven Wechselwirkungen in der ab -Ebene einher. In der Literatur werden 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen Cu-Al-Cu beschrieben, die von den zur Leerstelle benachbarten Atomen nicht mehr ausgebildet werden können.^[131] Dies kann ein möglicher Grund für das beobachtete Verhalten sein.

Vor der Berechnung der NMR-Kopplungsparameter für Cu_{1-x}Al₂ werden für den CuAl₂-Aristotyp die Werte für $V_{zz}(\text{Cu})$, $V_{zz}(\text{Al})$ sowie die entsprechenden Asymmetrieparameter berechnet (Tab. 3.8.3).

Tabelle 3.8.3: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter für den CuAl₂-Aristotyp in Raumgruppe $I4/mcm$.

	$V_{zz} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	η_Q
Cu	-2,68	0
Al	-0,83	0,43

Es wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten für Cu(A) und Al beobachtet (Tab. 3.8.2). Um die Änderungen der Tensororientierungen des EFG für die Al-Atome in der Umgebung einer Cu-Leerstelle diskutieren zu können, werden zunächst die Ergebnisse für CuAl₂ vorgestellt. Die Orientierung des spurlos symmetrischen Tensors muss die Lagesymmetrie $m.2m$ der Al-Atome erfüllen. Demnach muss er senkrecht zur c -Achse eine Spiegelebene besitzen. Senkrecht zur a -Achse bestehen keine Symmetrievorgaben. Senkrecht zur dritten Blickrichtung, der Flächendiagonalen $[1\ 1\ 0]$ muss der Tensor eine zweizählige Drehachse und eine Spiegelebene vorweisen. In der Darstellung der Tensoren wird neben der Richtung der einzelnen Komponenten ihr Verhältnis zueinander dargestellt. Dieses Verhältnis wird durch den Asymmetrieparameter, η_Q , festgelegt (Gl. 2.3.10, S. 25). Der absolute Zahlenwert von V_{zz} , der die Größe der Ellipsoide festlegt wird bei der grafischen Darstellung explizit nicht berücksichtigt, dafür aber im Text diskutiert (Abb. 3.8.5).

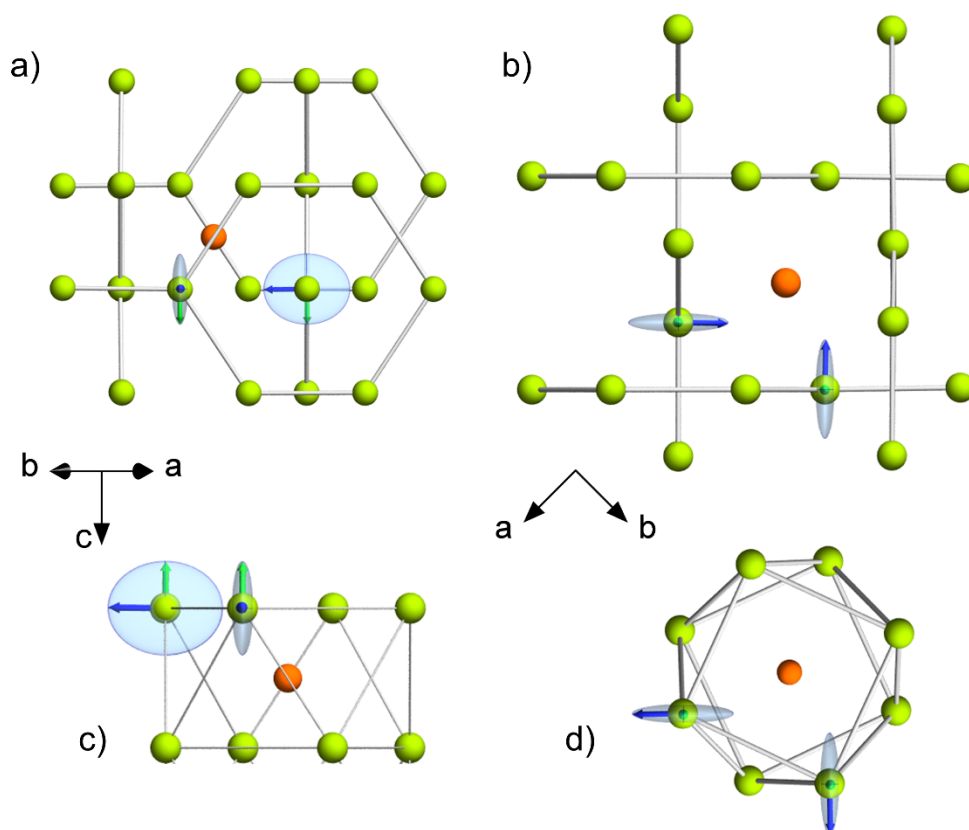


Abbildung 3.8.5: Berechnete EFG-Tensororientierungen der Al-Atome (grün) in CuAl_2 . Links: Blickrichtung entlang $[110]$ für die Darstellung der Struktur als interpenetrierende Al_6 -Netze und der Al_8 -Koordinationspolyeder (a und c). Rechts: Blickrichtung entlang $[001]$ ebenfalls für beide Arten der Strukturdarstellung (b und d). Blaue Pfeile für V_{zz} , grüne für V_{yy} . V_{xx} liegt innerhalb der Atomradien. Cu-Atome sind orange dargestellt.

V_{zz} steht senkrecht zu der c -Achse (Abb. 3.5.8, links) und zeigt entlang $[110]$ (Abb. 3.5.8, rechts). Damit erfüllt der spurlos symmetrische EFG-Tensor die vorgegebene Lagesymmetrie $m.2m$ für die Al-Positionen. Mit $V_{zz}(\text{Al}) = -0,83 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ und $\eta_Q = 0,43$ beträgt $V_{yy} = 0,596 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ und $V_{xx} = 0,236 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$.

Die in der Folge diskutierten NMR-Kopplungsparameter und Al-Tensororientierungen für $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ werden mit dem Strukturdatensatz des optimierten $2 \times 2 \times 3$ Überstrukturmodells durchgeführt. Für die Analyse der durch die Strukturoptimierung auftretenden Atomverschiebungen und der QM-berechneten NMR-Kopplungsparameter wurde ausgehend von der Raumgruppe $P4$ eine weitere Verringerung der Symmetrie durch den Abstieg in die Raumgruppe $P1$ vorgenommen. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass alle Atome unabhängig voneinander verschoben werden können.

In dem 2×2×3 Überstrukturmodell ist die größte Entfernung zweier Leerstellen zueinander in der *ab*-Ebene gleich dem zweifachen Gitterparameter *a* des CuAl₂-Strukturtyps und in *c*-Richtung dem dreifachen Gitterparameter *c*. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt für Al und Cu getrennt (Abb. 3.8.6 und 3.8.9).

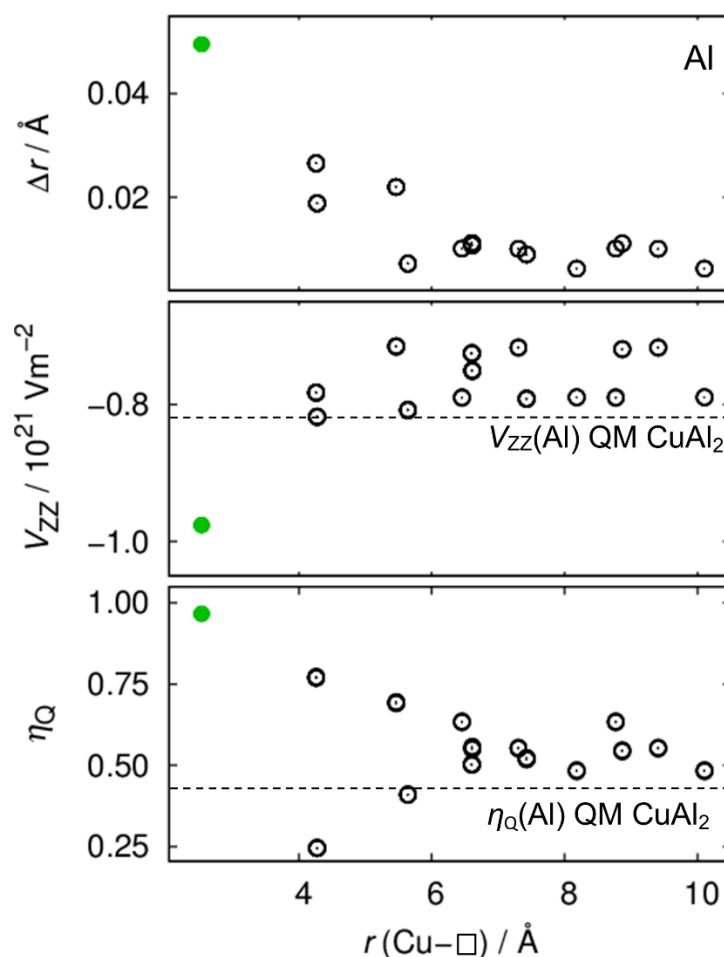


Abbildung 3.8.6: QM-berechnete Atomauslenkungen Δr , Werte für V_{ZZ} und η_Q der Al-Atome in dem 2×2×3 Überstrukturmodell für Cu_{1-x}Al₂ in Raumgruppe *P1*. In grün sind die jeweils direkt zur Cu-Leerstelle benachbarten Al-Atome hervorgehoben. Gestrichelte Linien zeigen die mit einem Strukturmodell von CuAl₂ in Raumgruppe *I4/mcm* berechneten Werte.

Die berechneten Verschiebungen der Al-Atome in der ersten Koordinationssphäre um die Cu-Leerstelle liegen in der Größenordnung von 0,05 Å. Sie beschreiben eine Kontraktion des quadratisch antiprismatischen Al₈-Koordinationspolyeders in Richtung der Leerstelle. Die zweite und die dritte Koordinationssphäre enthalten die übernächsten Al-Atome in *c*- bzw. *ab*-Richtung. Diese sind zwischen 0,026 und 0,018 Å ausgelenkt.

Diese Bewegungen sind an die große Verschiebung der in *c*-Richtung über und unter der Leerstelle positionierten Cu-Atome gekoppelt. In Abständen größer als 6 Å werden für das gesamte Strukturmodell nur noch geringe Auslenkungen in der Größenordnung von 0,005 Å beobachtet.

Die QM-berechneten $V_{zz}(\text{Al})$ -Werte von $-0,98 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ für die direkt benachbarten Al-Atome sind dem Betrage nach ca. 20 % größer als die Werte für weiter von der Leerstelle entfernte Al-Atome. Deren Wert streut in guter Näherung um den für CuAl_2 berechneten Wert für $V_{zz}(\text{Al})$ von $-0,83 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ sowie den experimentell bestimmten Wert für $V_{zz}(\text{Al})$ von $-0,80 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ (Tab. 3.8.2 und 3.8.3).

Der Asymmetrieparameter, η_Q , zeigt für die direkt benachbarten Al-Atome Werte nahe 1. In der zweiten Koordinationssphäre gibt es sowohl Al-Atome mit einem im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert von 0,41 leicht erhöhtem Asymmetrieparameter als auch Al-Atome mit verringertem Wert. Für größere Abstände streut der berechnete Wert um 0,5 und liegt damit nahe an den experimentell bestimmten und denjenigen Werten, die für das CuAl_2 -Strukturmodell berechnet wurden.

Der Vergleich der berechneten NMR-Kopplungsparameter für die Al-Atome mit dem experimentellen Wert von $V_{zz}(\text{Al})$ von $-0,80 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ belegt, dass dieser den unbeeinflussten Al-Atomen in der Struktur zuzuordnen ist. Aus den Rechnungen lässt sich ableiten, dass auch für die Al-Atome weitere lokale Umgebungen vorhanden sind, die sich besonders in ihren Asymmetrieparametern unterscheiden. Die Analyse der berechneten Tensororientierungen sowie eine detaillierte Zuordnung derjenigen Al-Atome mit maßgeblich geändertem Asymmetrieparameter erfolgt auf Basis von Strukturausschnitten der $2 \times 2 \times 3$ Überstruktur. Die Darstellung des zentralen Cu-Stranges, welcher die Leerstelle enthält, gibt Aufschluss darüber, welche Al-Atome in *c*-Richtung beeinflusst sind (Abb. 3.8.7, links). Ein Ausschnitt der *ab*-Ebene zeigt, wie weit in diese Raumrichtung die Beeinflussung durch die Leerstelle reicht (Abb. 3.8.7, rechts).

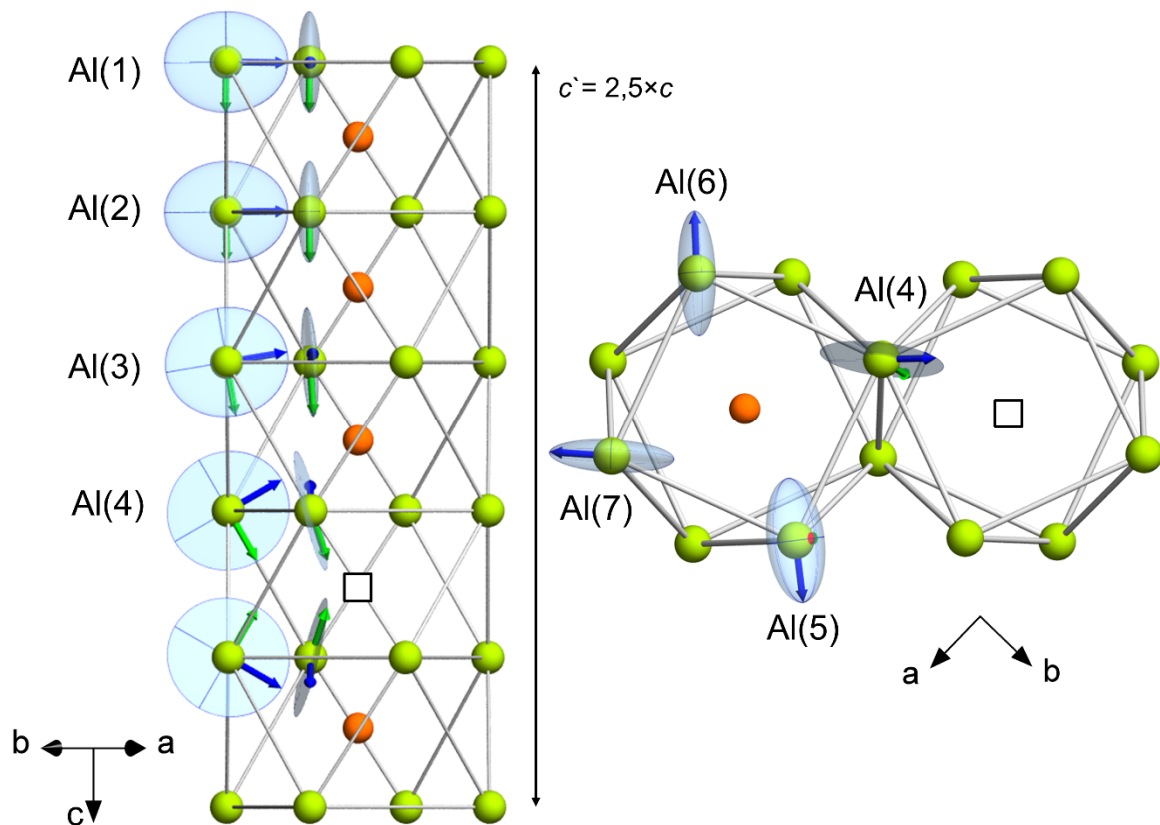


Abbildung 3.8.7: Cu-Strang mit Leerstelle in der 2x2x3 Überstruktur entlang [110] (links) sowie ein Ausschnitt der ab -Ebene in der Nachbarschaft der Leerstelle (rechts). Die Tensorkomponenten V_{zz} (Blau), V_{yy} (Grün) und V_{xx} (Rot) der Al-Atome sind als Pfeile dargestellt.

Die Analyse zeigt, dass insgesamt 7 unterscheidbare Al-Umgebungen beobachtet werden können, die sich durch Änderungen des Zahlenwertes von V_{zz} , den Asymmetrieparameter oder die Tensororientierung von den Al-Atomen in der idealen CuAl₂-Struktur unterscheiden. Die vollständige Auflistung der Parameter findet sich in Tabelle 3.8.4.

Maßgeblich erhöht sind demnach neben den direkt benachbarten Al-Atomen die Asymmetrieparameter der in c -Richtung übernächsten Al-Atome in einem Abstand von 4,17 Å sowie diejenigen der darauffolgenden Al-Atome in Abständen von 6,35 Å und 8,67 Å. Eine maximale Änderung der Orientierung von V_{zz} um 29,8° aus der ab -Ebene wird ebenfalls für die direkt benachbarten Al-Atome beobachtet. Für die übernächsten Al-Atome liegt dieser Wert bei 9,5°. Für in c -Richtung weiter entfernte Atome zeigt die Hauptkomponente entlang der ab -Ebene wie auch für CuAl₂.

Tabelle 3.8.4: Unterscheidbare Al-Umgebungen in dem 2×2×3 Überstrukturmodell von Cu_{1-x}Al₂. Neben den Abständen zur Leerstelle sind die Tensororientierungen im Vergleich zu CuAl₂ gezeigt. Hervorgehoben sind die direkt benachbarten Al-Atome.

Spezies	V_{zz} / 10^{21} Vm^{-2}	η_Q	$r(\text{Cu}-\square)$ / Å	$\angle V_{zz}, c$ / °	$\angle V_{zz}, a$ / °
Al(CuAl ₂)	-0,83	0,43	-	90,0	45,0
Al(1)	-0,79	0,63	8,67	87,7	44,8
Al(2)	-0,79	0,63	6,35	87,7	44,8
Al(3)	-0,78	0,77	4,17	80,5	41,5
Al(4)	-0,98	0,97	2,51	60,2	28,6
Al(5)	-0,82	0,24	4,28	88,6	38,0
Al(6)	-0,81	0,41	5,65	89,6	42,8
Al(7)	-0,70	0,53	6,60	87,3	41,3

Eine Analyse in der *ab*-Ebene ermöglicht eine Zuordnung der benachbarten Al-Atome mit verringertem Asymmetrieparameter (Abb. 3.8.7). In Abständen von 4,28 Å und 5,65 Å zu der Leerstelle werden signifikant verringerte Werte beobachtet, in einer Entfernung von 6,60 Å tritt mit 0,5 ein Asymmetrieparameter auf, der den Al-Atomen in noch größerer Entfernung ähnelt. Die Tensororientierung der in der *ab*-Ebene benachbarten Al-Atome ändert sich verglichen mit den in *c*-Richtung benachbarten Al-Atomen nur schwach.

Insgesamt zeigt die Untersuchung der berechneten NMR-Parameter für Al, dass mehrere unterscheidbare Al-Umgebungen existieren. Von diesen sollte zumindest die direkt zur Leerstelle benachbarte lokale Al-Umgebung spektroskopisch aufgelöst werden können. Die in der *ab*-Ebene benachbarten Al-Atome unterscheiden sich durch den Asymmetrieparameter und können unter Umständen ebenfalls experimentell nachgewiesen werden. Die Strukturierung des ²⁷Al-MAS-Spektrums zeigt 3 Schultern, die bisher Al-Atomen mit unterschiedlich vielen Leerstellen in der direkten Umgebung zugeordnet wurden.^[132] Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse legen nahe, dass diese Schultern durch die Variation der in Tabelle 3.8.4. zusammengefassten NMR-Kopplungsparameter der Al-Atome hervorgerufen werden.

Für die Cu-Atome in dem 2×2×3 Überstrukturmodell wurde eine analoge Auswertung der durch die Strukturoptimierung auftretenden Atomauslenkungen durchgeführt (Abb. 3.8.8, oben). Die Ergebnisse zeigen, dass nahezu ausschließlich die in *c*-Richtung zur Leerstelle benachbarten Cu-Atome verschoben werden. Für die direkt benachbarten Cu(B)-Atome wird eine Verschiebung um 0,09 Å entlang der *c*-Achse in Richtung der Leerstelle beobachtet. Die in *c*-Richtung über und unter diesen beiden Cu(B)-Atomen positionierten Cu-Atome weisen eine Verschiebung um 0,017 Å entlang der *c*-Achse auf.

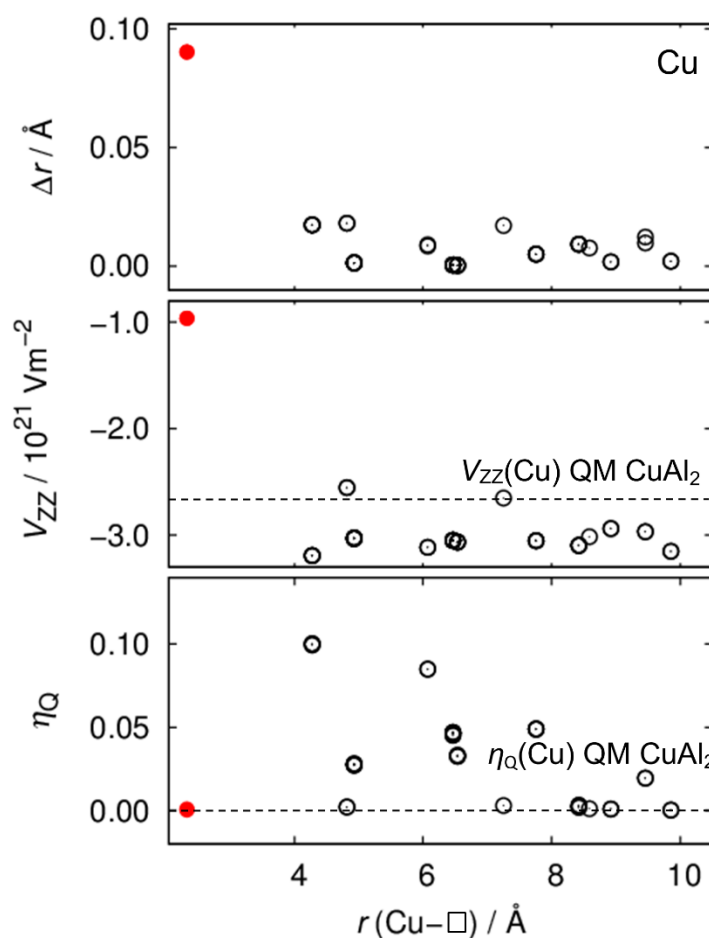


Abbildung 3.8.8: QM-berechnete Atomauslenkungen Δr , Werte für V_{ZZ} und η_Q der Cu-Atome in dem 2×2×3-Überstrukturmodell für Cu_{1-x}Al₂. In rot sind die jeweils direkt zur Cu-Leerstelle benachbarten Cu-Atome dargestellt.

In einem Abstand von 7,3 Å in *c*-Richtung zur Leerstelle sind weitere Cu-Atome in der Größenordnung von 0,015 Å entlang der *c*-Achse ausgelenkt. Die in der *ab*-Ebene in einem Abstand von ca. 4,8 Å zu der Leerstelle benachbarten Cu-Atome weisen mit 0,019 Å ebenfalls eine signifikante Abweichung von der ursprünglichen Position auf.

Insgesamt erstreckt sich der strukturelle Einfluss entlang der *c*-Achse deutlich weiter als in der *ab*-Ebene.

Die Analyse der QM-berechneten Werte für den V_{ZZ} der Cu(A)- und Cu(B)-Atome zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten der beiden auch NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Spezies. Die weiter als 4 Å von der Leerstelle entfernten V_{ZZ} -Werte der Cu(A)-Atome streuen um den experimentell bestimmten Betrag von $2,84 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Für die direkt benachbarten Cu(B)-Atome wird mit $-0,98 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ ein im Vergleich zu dem experimentell bestimmten Wert von $1,02 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ ein dem Betrage nach fast identischer Wert berechnet. Die beobachteten Asymmetrieparameter, η_Q , der Cu-Atomen liegen mit einem Maximalwert von 0,1 nur geringfügig über den experimentell bestimmten Werten von jeweils 0. Die Tensororientierung der Hauptkomponente, V_{ZZ} , der Cu-Atome ändert sich durch die Leerstelle nicht. Eine Rotation der in der *ab*-Ebene liegenden Komponenten V_{YY} und V_{XX} um 45° kann jedoch berechnet werden, hat jedoch wegen $\eta_Q(\text{Al}) \approx 0,1$ höchstwahrscheinlich keine signifikanten Auswirkungen auf die NMR-spektroskopisch beobachtete Änderung der Orientierungsabhängigkeit des Cu(B)-Signal im Vergleich zu Cu(A).

Zusammenfassend bestätigen die erzielten Ergebnisse der QM-Rechnungen den Anstieg der Gitterparameter mit zunehmender Leerstellenkonzentration. Ein Vergleich der Bildungsenergien für die in der Literatur diskutierten Fehlordnungsmodelle belegt das Cu-Leerstellenmodell.^[132-134] Sowohl für Cu als auch für Al bestätigen die QM-berechneten Werte die experimentell bestimmten NMR-Kopplungsparameter. Darüber hinaus liefern die QM-Rechnungen einen Hinweis auf weitere Al-Umgebungen, die möglicherweise durch NMR-Experimente an einem $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ -Einkristall bestätigt werden können. Als Grundlage für die Auswertung dieser Experimente stehen die QM-berechneten Tensororientierungen, die Asymmetrieparameter und die berechneten V_{ZZ} -Werte der im Strukturmodell enthaltenen, klar unterscheidbaren Al-Atome zur Verfügung (Tab. 3.8.4). Diese liefern wertvolle Startparameter für die Anpassung der NMR-Signale durch eine Linienformanalyse. Abschließend kann die Aussage getroffen werden, dass der Einfluss einer Cu-Leerstelle bis in eine Entfernung von ca. 7 Å reicht. Die Änderung der NMR-Parameter der betroffenen Atome fällt deutlicher aus, als für andere untersuchte Arten von Substitutionsfehlordnung.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wird eine Methode zur Strukturanalyse intermetallischer Phasen durch quantenchemische Rechnungen in Kombination mit Festkörper NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugungsexperimenten beschrieben. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen bilden den Schwerpunkt dieser Arbeit.

Die Vorgehensweise und die notwendigen Hilfsmittel zur Anwendung dieser Methodik werden ausführlich erläutert. Eine Validierung erfolgt durch die Anwendung an einfach aufgebauten Zintl-Phasen, Zintl-ähnlichen Phasen sowie der intermetallischen Phase CuAl_2 . Nachfolgend findet jeweils eine Übertragung auf fehlgeordnete Systeme statt, die die Untersuchung verschiedener Arten von Punktfehlordnung auf atomarer Ebene erlaubt. Die Untersuchungen lokaler Anordnungen auf atomarer Ebene erfolgen durch die quantenchemische Berechnung von Strukturparametern in Form von Gitterparametern und Verschiebungsvektoren. Zudem werden Bildungsenergien verschiedener Strukturmodelle vergleichend gegenübergestellt. Diese Ergebnisse dienen als Kontrollinstanz für die Richtigkeit der verwendeten Strukturmodelle.

Die quantenchemische Berechnung der NMR-Kopplungsparameter δ_{iso} , δ_{aniso} , η_Q , V_{ZZ} und η_Q erlaubt einen direkten Vergleich mit NMR-spektroskopisch bestimmten Werten und stellt so einen Bezug zu den experimentellen Ergebnissen her. Anhand mehrerer Beispiele wurde aufgezeigt, dass auf diese Weise eine Erweiterung der klassischen Strukturaufklärung durch Beugungsexperimente möglich ist.^[22,30,32] Eine Analyse der elektronischen Struktur auf diese Art ermöglicht es zudem, Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und den berechneten NMR-Parametern herauszuarbeiten und für die Interpretation zu nutzen.^[135,136]

Für die ternären Alkalimetallsilizide wurde eine Bestätigung der lokalen Ordnung der Kationen in Form der Bildungsenergien erhalten. Die berechneten Quadrupolkopplungsparameter untermauern zudem die in der experimentellen Auswertung getätigte Annahme einer statistischen Verteilung der NMR-Kopplungsparameter mit steigenden Substitutionsgraden.^[28]

Durch die Berechnung der chemischen Verschiebung konnte eine experimentell beobachtete ^{29}Si -Signalkomponente eindeutig einem bestimmten Atom zugeordnet werden. Durch diese Zuordnung wurde belegt, dass der größte Einfluss einer Kationensubstitution nicht, wie zunächst erwartet, für direkt benachbarte Anionen beobachtet wird, sondern für diejenigen in der zweiten Koordinationssphäre. Die Auswertungen der Verschiebungsvektoren und der Asymmetrieparameter haben zudem gezeigt, dass eine Substitution auf einer allgemeinen Lage eine stärker ausgeprägte Änderung aller betrachteten Größen nach sich zieht als die Substitution auf einer speziellen Lage. Schließlich wurde belegt, dass experimentell gemessene ^{29}Si NMR-Signale der ternären Alkalimetallsilizide Überlagerungen darstellen. Dies lässt den Schluss zu, dass in den untersuchten Proben Kationensubstitutionen auf beiden kristallographisch unterscheidbaren Positionen schon für geringe Substitutionsgrade existieren.

Für die Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ der Digallide von Strontium und Barium konnte gezeigt werden, dass in einer schichtartig aufgebauten Struktur die Substitution mit chemisch sehr ähnlichen Teilchen einen signifikanten Einfluss auf die Struktur hervorruft. Die Änderungen der NMR-Kopplungsparameter beschränkt sich für die Hauptkomponente des EFG jedoch auf die erste Koordinationssphäre. Der Asymmetrieparameter des EFG bildet die Lagesymmetrie und damit die durch eine Substitution hervorgerufenen Verschiebungen im atomaren Gefüge mit hoher Sensitivität ab. Daher treten für diesen Parameter in den Mischkristallen der Digallide auch bei größeren Abständen zum SZ noch Änderungen auf.

Für dreidimensional vernetzte Anionenteilstruktur des BaAl_4 -Strukturtyps konnte anhand berechneter Bildungsenergien und Gitterparameter gezeigt werden, dass eine Vorzugsbesetzung für die $\text{Al}(4b)$ -Atome in den gebildeten Mischkristallreihen $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ vorliegt.

Anhand systematischer Variationen der Strukturparameter a, c und z wurde belegt, dass geringste Änderungen der Struktur einen signifikanten Einfluss auf berechnete NMR-Kopplungsparameter ausüben. Mit Überstrukturmodellen für den Al-armen Bereich der gebildeten Mischkristalle wurden lokale Umgebungen für Al(4b)-Anordnungen modelliert. Der Vergleich mit experimentell bestimmten Werten legt die Existenz direkt benachbarter Al(4b)-Atome nahe, die für geringe Substitutionsgrade auf Basis einer statistischen Al(4b)-Verteilung nicht erwartet wurden. Die Auswirkungen durch Substitutionen auf die Struktur des BaAl_4 -Typs zeigen anisotropes Verhalten entlang der Raumrichtungen. V_{zz} wird, wie bereits für die Digallide beobachtet, nur in der direkten Umgebung beeinflusst. Eine detaillierte Analyse der hervorgerufenen Strukturänderungen bestätigt auch für diese Verbindungen, dass der Asymmetrieparameter aufgrund lokaler Strukturänderungen in einem größeren Radius um das substituierte Teilchen variiert.

QM-Rechnungen an CuAl_2 und an Überstrukturmodellen von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ lieferten eine gute Übereinstimmung mit einem experimentell beobachtetem Gitterparameteranstieg. Der Vergleich der berechneten Bildungsenergien für verschiedene lokale Anordnungen bestätigt das in der Literatur favorisierte Cu-Leerstellenmodell. Die berechneten NMR-Kopplungsparameter der Cu-Atome stimmen mit den zwei experimentell bestimmten Werten überein. Die Ergebnisse für Al legen nahe, dass zusätzlich zu der experimentell beobachteten Signalkomponente weitere vorzufinden sein sollten. Die in dieser Arbeit geschaffene Datenbasis kann für die Analyse des orientierungsabhängigen EFG von Al verwendet werden und unterstützt zukünftig die Auswertung von NMR-Experimenten an $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ -Einkristallen.

Die untersuchten Arten der zunächst als 0-dimensionale Punktfehlordnung bezeichneten lokalen Anordnungen sind auf Basis der Ergebnisse als 3-dimensional ausgedehnte Bereiche in aufzufassen. In diesen Bereichen treten für die untersuchten Substanzen Änderungen in der lokalen Umgebung auf. Die Reichweite dieser Änderungen übersteigt die Ausdehnung des substituierenden Teilchens deutlich und liegt in der Größenordnung von bis zu drei Koordinationssphären. Der Vernetzungsgrad und das Maß an Symmetrie in der betrachteten Struktur beeinflussen die Reichweite.

Die Ähnlichkeit der ausgetauschten Teilchen im chemischen Sinne bestimmt, wie deutlich die Änderungen der betrachteten Messgrößen δ_{iso} , δ_{aniso} , η_{δ} , V_{ZZ} und η_{Q} ausfallen. Die erarbeiteten Ergebnisse legen nahe, dass das Vorhandensein einer Fehlstelle den vergleichsweise größten Einfluss auf die Umgebung ausübt. Zudem konnte gezeigt werden, dass Substitutionen von Kationen im Vergleich zu Anionensubstitutionen stärkere Änderungen der betrachteten Messgrößen nach sich ziehen.

Die NMR-Spektroskopie als lokale Sonde ermöglicht den experimentellen Zugang zu diesen Messgrößen und erfährt zudem einen Informationsgewinn durch die im Fokus dieser Arbeit stehenden quantenchemischen Rechnungen. Die vorgestellten Ergebnisse helfen bei der Interpretation, der Planung und der Vorhersage von NMR-Experimenten und geben ein detailliertes Bild lokaler Anordnungen wieder. Eine Übertragung des vorgestellten methodischen Zusammenspiels auf kompliziertere Systeme erscheint aus diesen Gründen durchaus sinnvoll.

5 Anhang

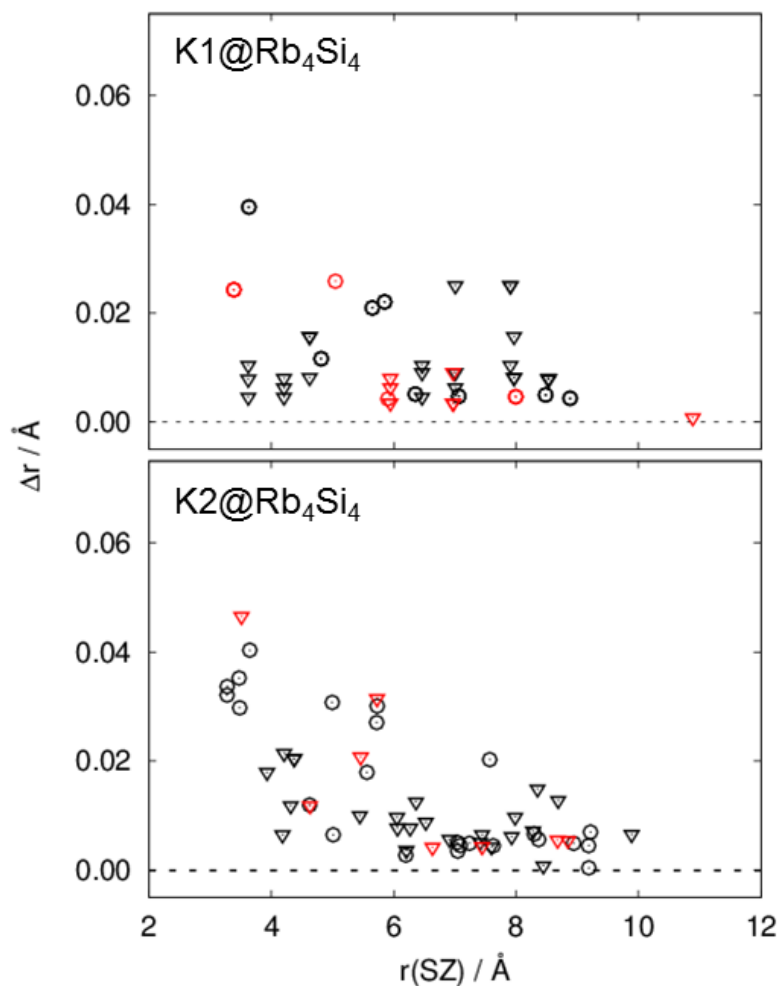


Abbildung 5.1: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für K1@Rb₄Si₄ (oben) und K2@Rb₄Si₄ (unten). Kreise für Si (Rot = Si1, Schwarz = Si2), Dreiecke für K (Rot = K1, Schwarz = K2).

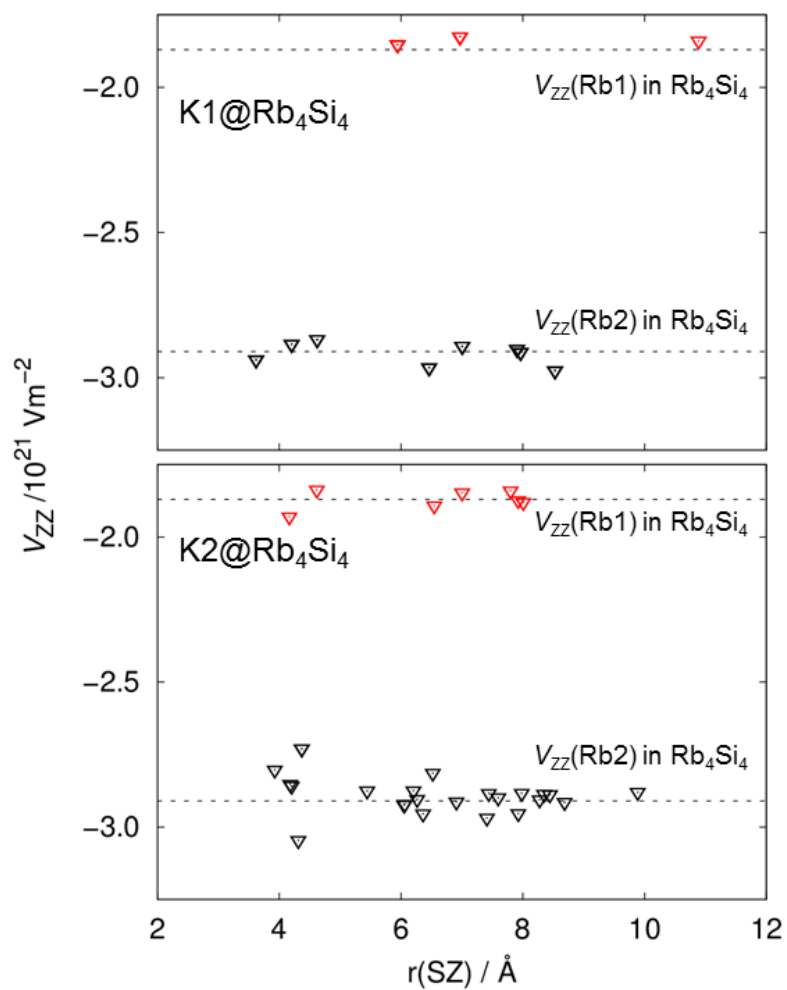


Abbildung 5.2: Auftragung der berechneten Werte für V_{ZZ} der Rb1- (Rot) und Rb2-Kationen (Schwarz) für $\text{K@Rb}_4\text{Si}_4$. Die für Rb_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

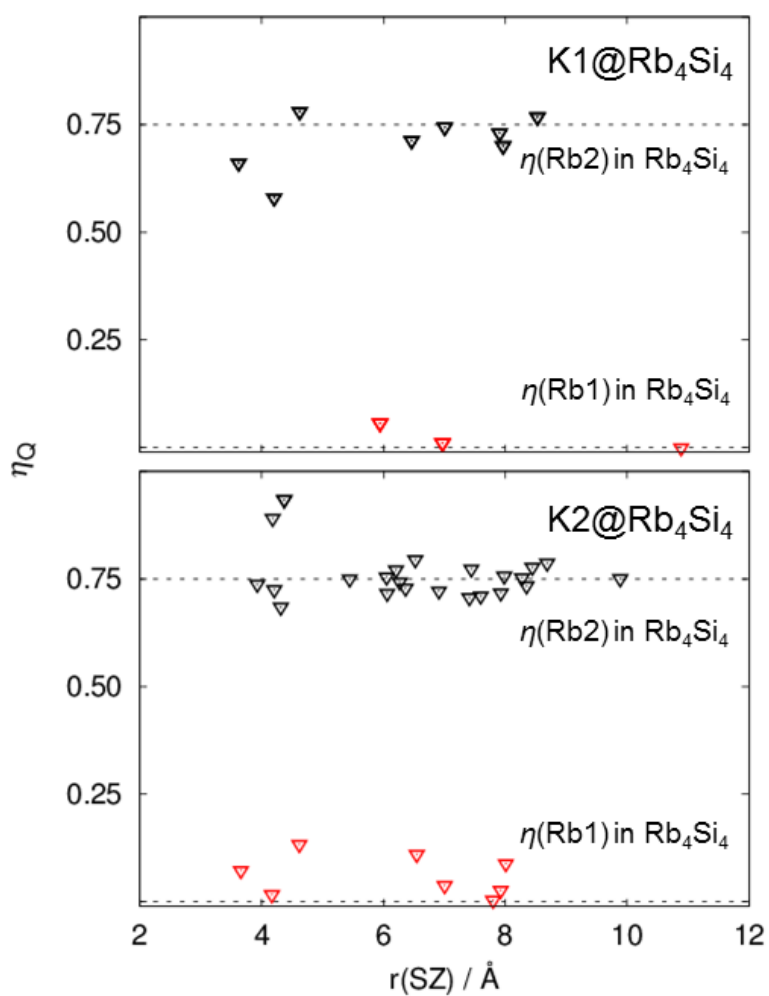


Abbildung 5.3: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der Rb1- (Rot) und Rb2-Kationen (Schwarz) für $\text{K@Rb}_4\text{Si}_4$. Die für Rb_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

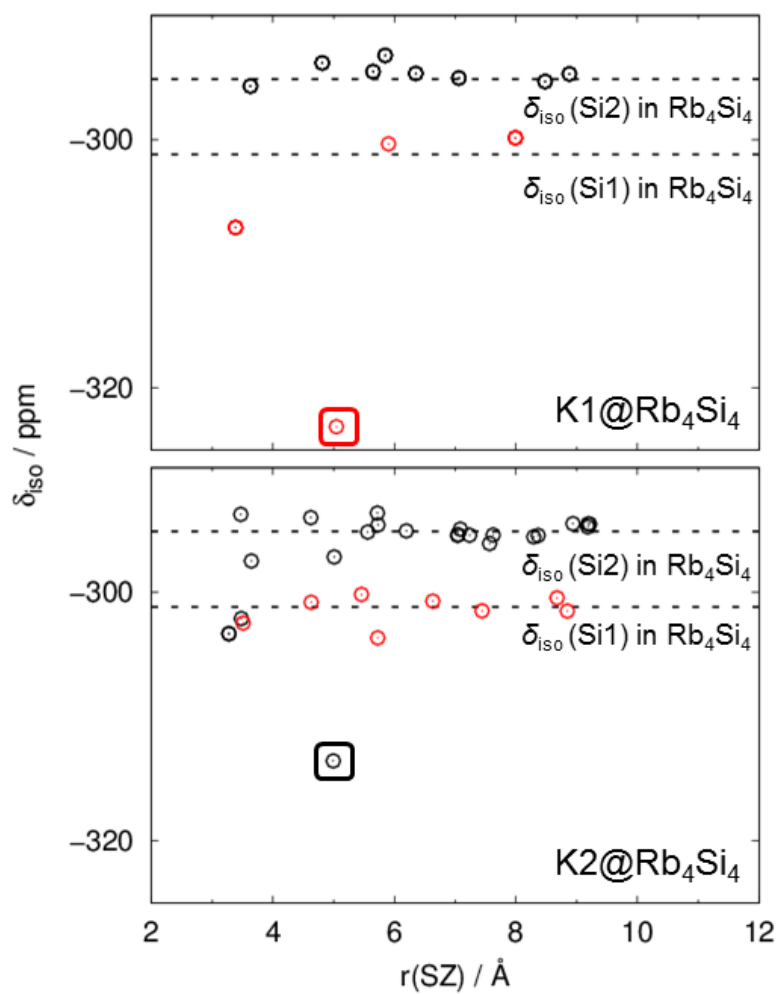


Abbildung 5.4: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2- Atome (Schwarz) für $\text{K@Rb}_4\text{Si}_4$. Die in der QM-Rechnung für Rb_4Si_4 erhaltenen Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linie dargestellt. Hervorgehoben sind jeweils diejenigen Si-Atome, die besonders deutlich geänderte Werte für δ_{iso} im Vergleich zu Rb_4Si_4 zeigen.

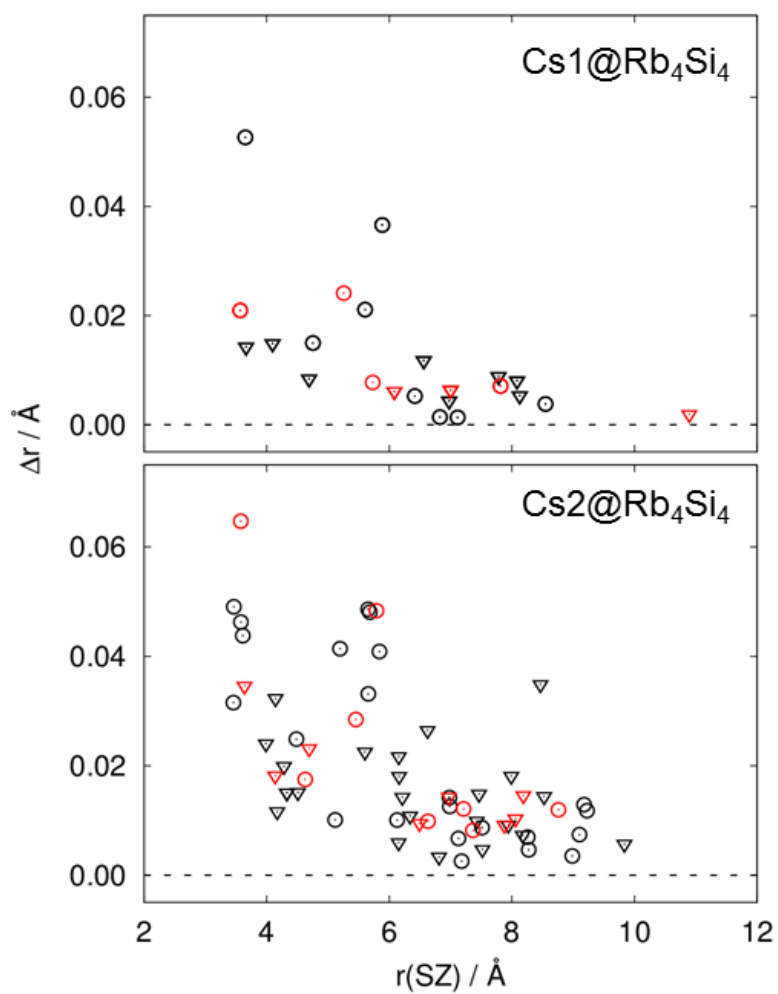


Abbildung 5.5: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für $\text{Cs1@Rb}_4\text{Si}_4$ (oben) und $\text{Cs2@Rb}_4\text{Si}_4$ (unten). Kreise für Si (Rot = Si1, Schwarz = Si2), Dreiecke für K (Rot = K1, Schwarz = K2).

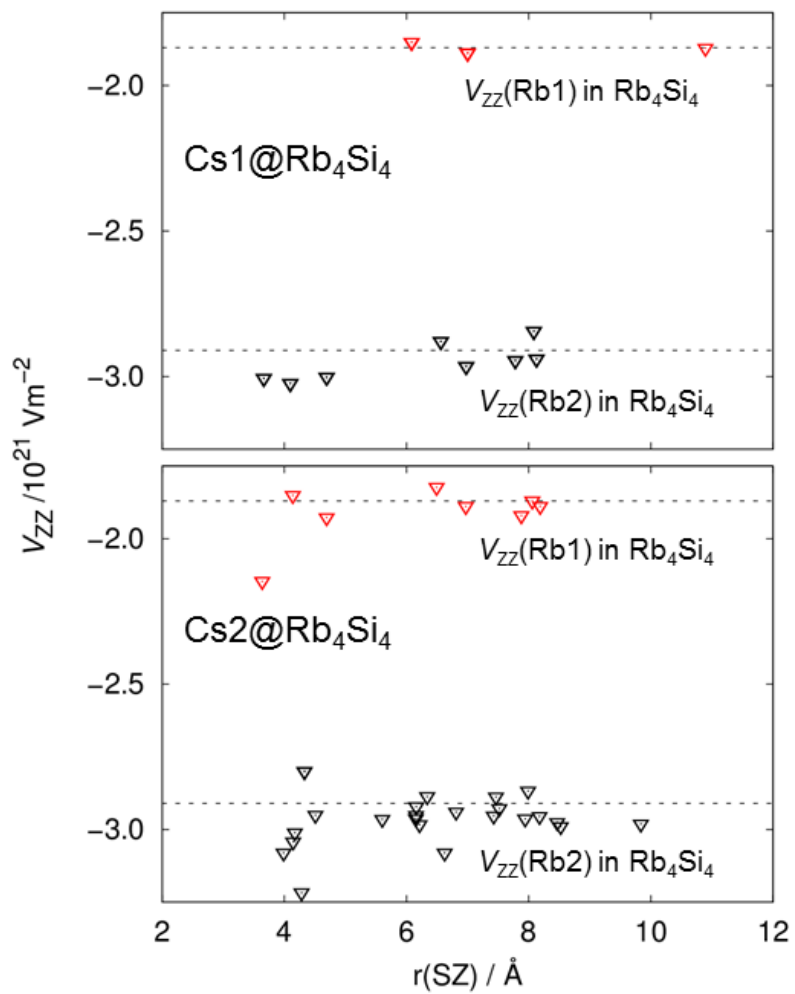


Abbildung 5.6: Auftragung der berechneten Werte für V_{ZZ} der Rb1- (Rot) und Rb2-Kationen (Schwarz) für Cs@Rb₄Si₄. Die für Rb₄Si₄ QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

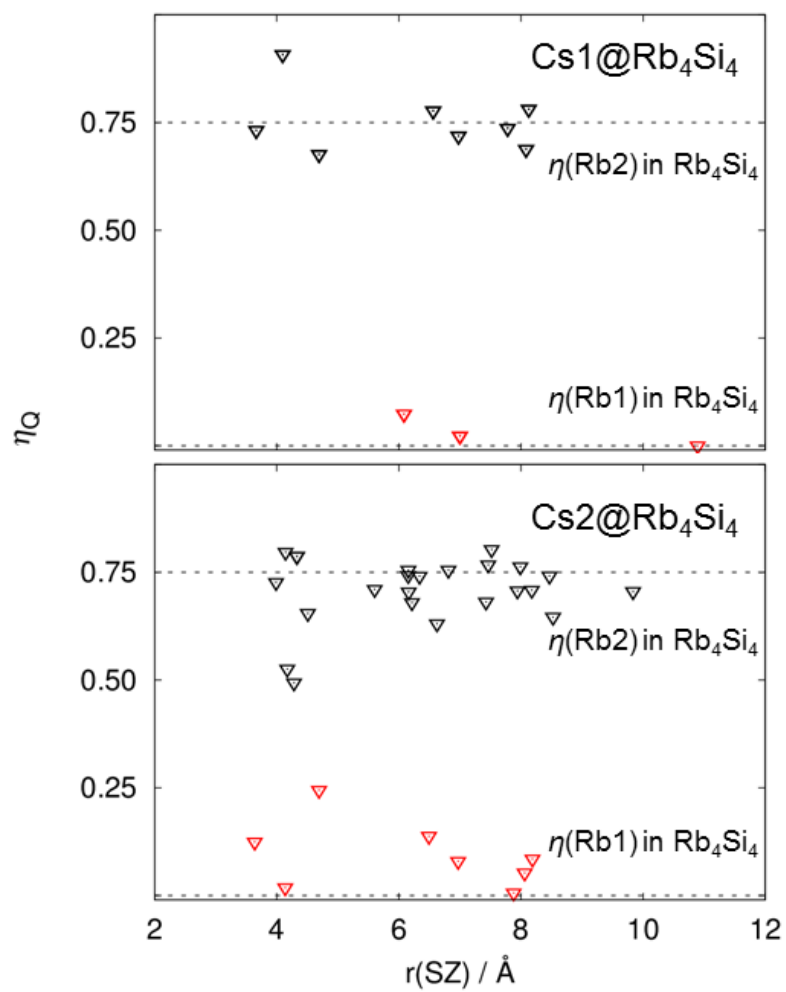


Abbildung 5.7: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der Rb1- (Rot) und Rb2-Kationen (Schwarz) für $\text{Cs@Rb}_4\text{Si}_4$. Die für Rb_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

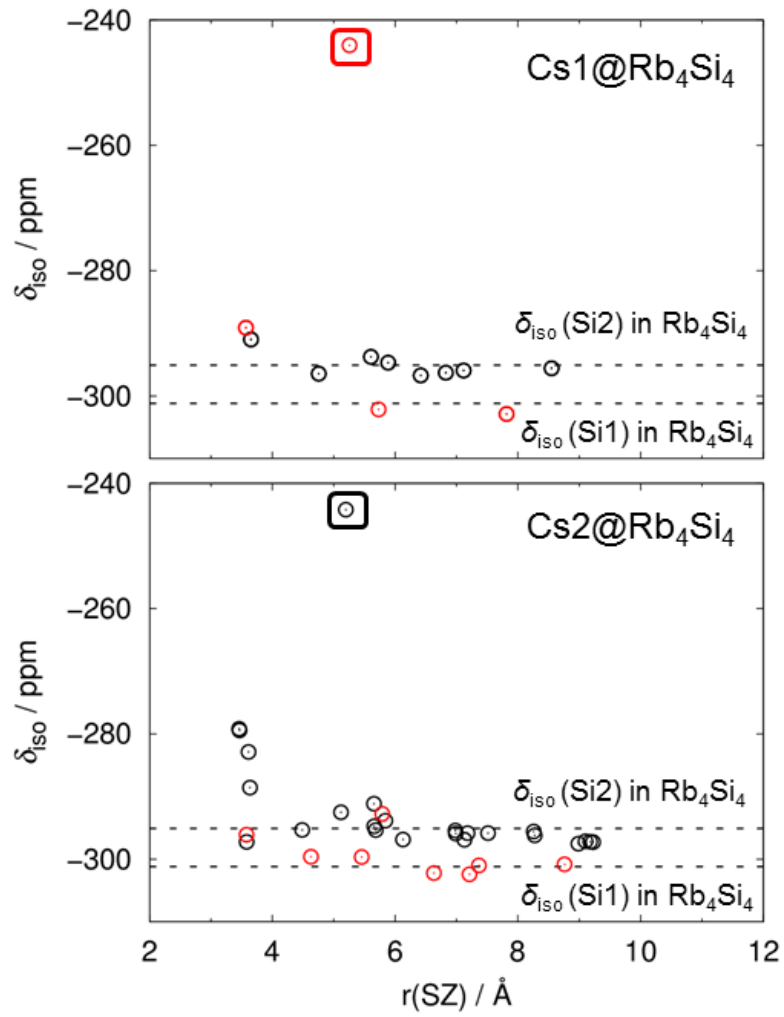


Abbildung 5.8: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2- Atome (Schwarz) für $\text{Cs@Rb}_4\text{Si}_4$. Die in der QM-Rechnung für Rb_4Si_4 erhaltenen Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linie dargestellt. Hervorgehoben sind jeweils diejenigen Si-Atome, die besonders deutlich geänderte Werte für δ_{iso} im Vergleich zu Rb_4Si_4 zeigen.

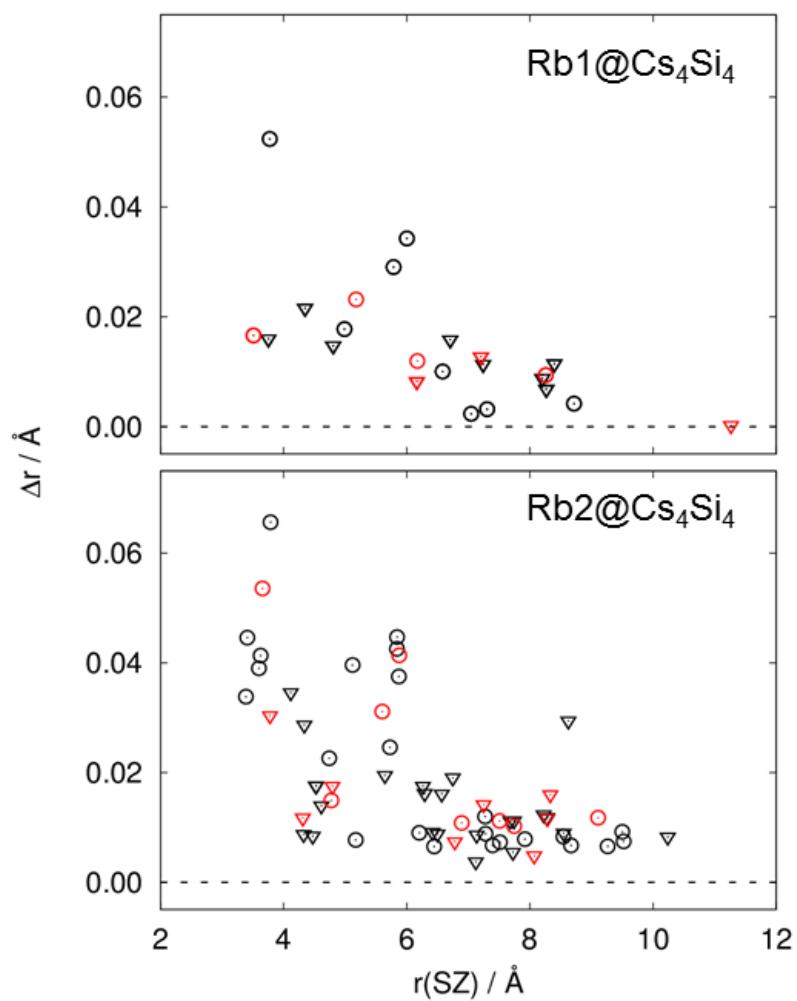


Abbildung 5.9: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für $\text{Rb1@Cs}_4\text{Si}_4$ (oben) und $\text{Rb2@Cs}_4\text{Si}_4$ (unten). Kreise für Si (Rot = Si1, Schwarz = Si2), Dreiecke für K (Rot = K1, Schwarz = K2).

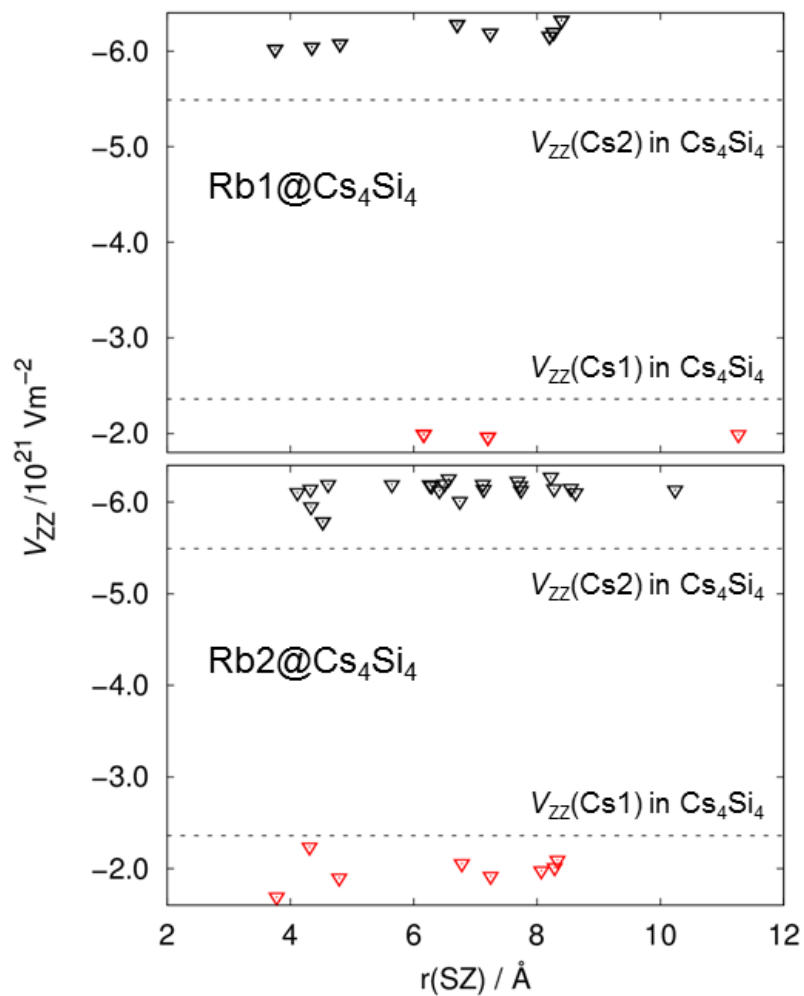


Abbildung 5.10: Auftragung der berechneten Werte für V_{zz} der Cs1- (Rot) und Cs2-Kationen (Schwarz) für $\text{Rb@Cs}_4\text{Si}_4$. Die für Cs_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

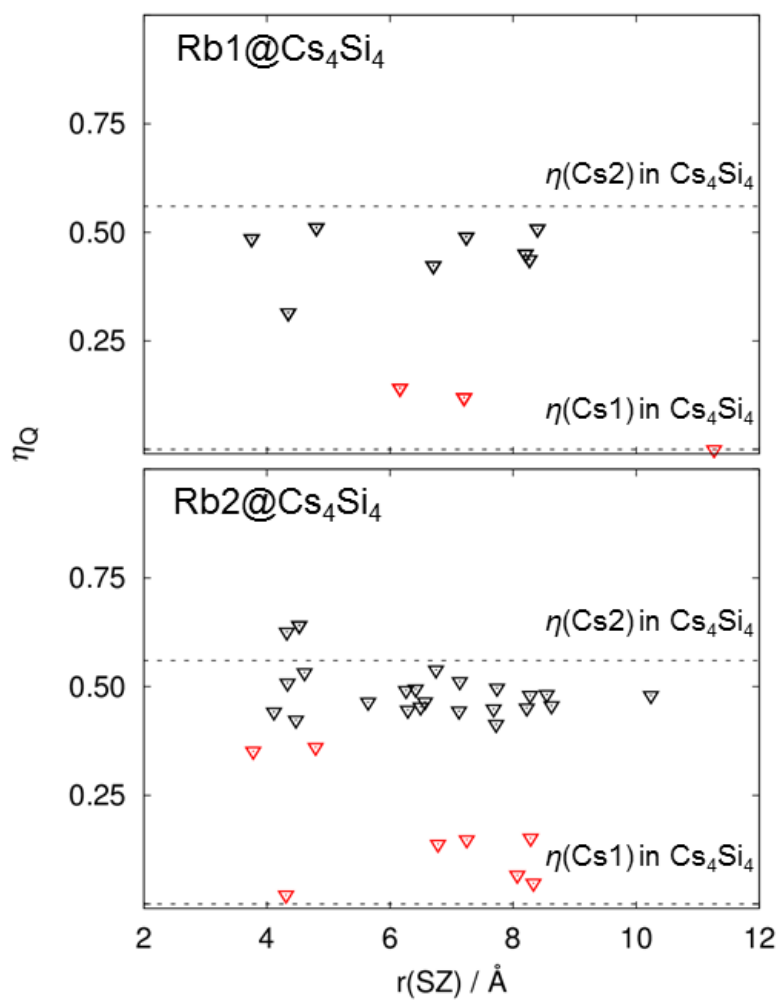


Abbildung 5.11: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der Cs1- (Rot) und Cs2-Kationen (Schwarz) für Rb@Cs₄Si₄. Die für Cs₄Si₄ QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

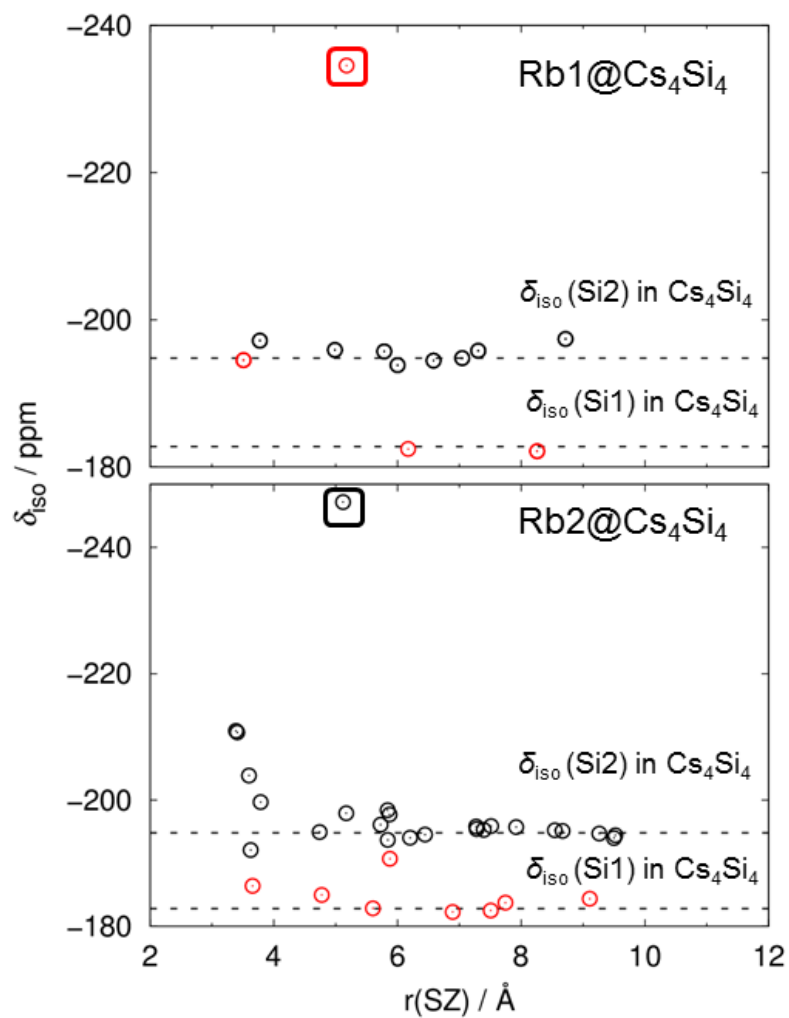


Abbildung 5.12: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2- Atome (Schwarz) für $\text{Rb@Cs}_4\text{Si}_4$. Die in der QM-Rechnung für Cs_4Si_4 erhaltenen Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linie dargestellt. Hervorgehoben sind jeweils diejenigen Si-Atome, die besonders deutlich geänderte Werte für δ_{iso} im Vergleich zu Cs_4Si_4 zeigen.

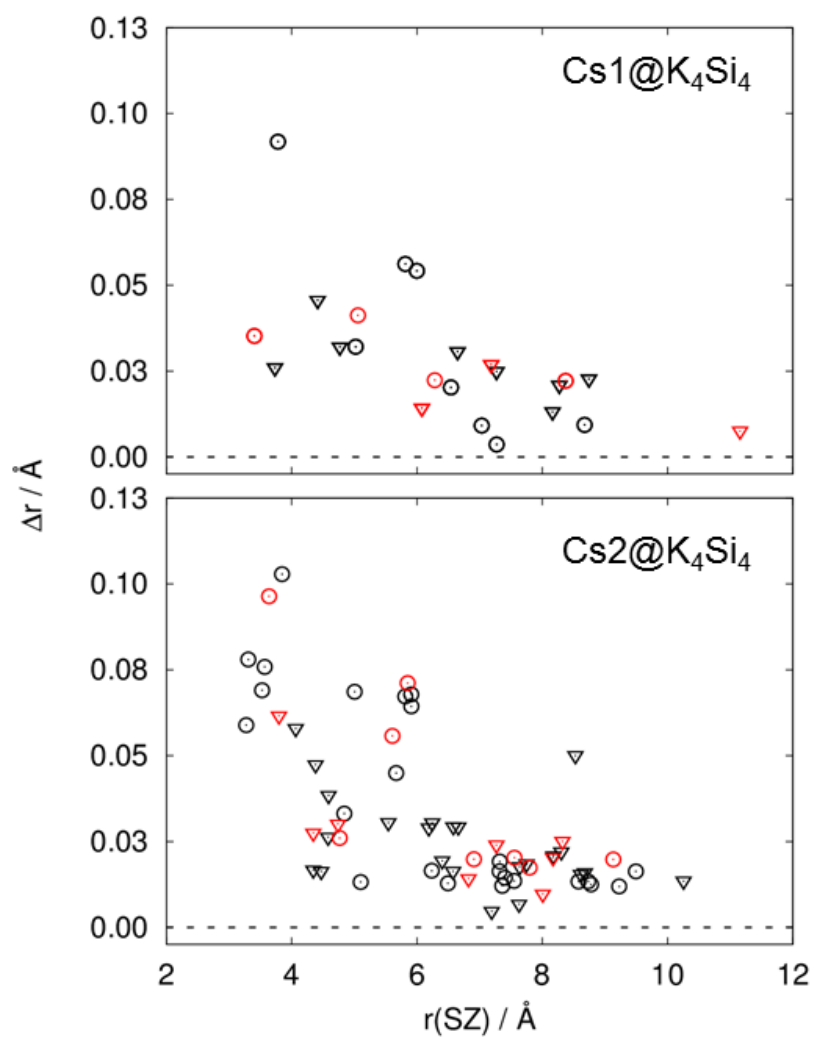


Abbildung 5.13: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für $\text{Cs1@K}_4\text{Si}_4$ (oben) und $\text{Cs2@K}_4\text{Si}_4$ (unten). Kreise für Si (Rot = Si1, Schwarz = Si2), Dreiecke für K (Rot = K1, Schwarz = K2).

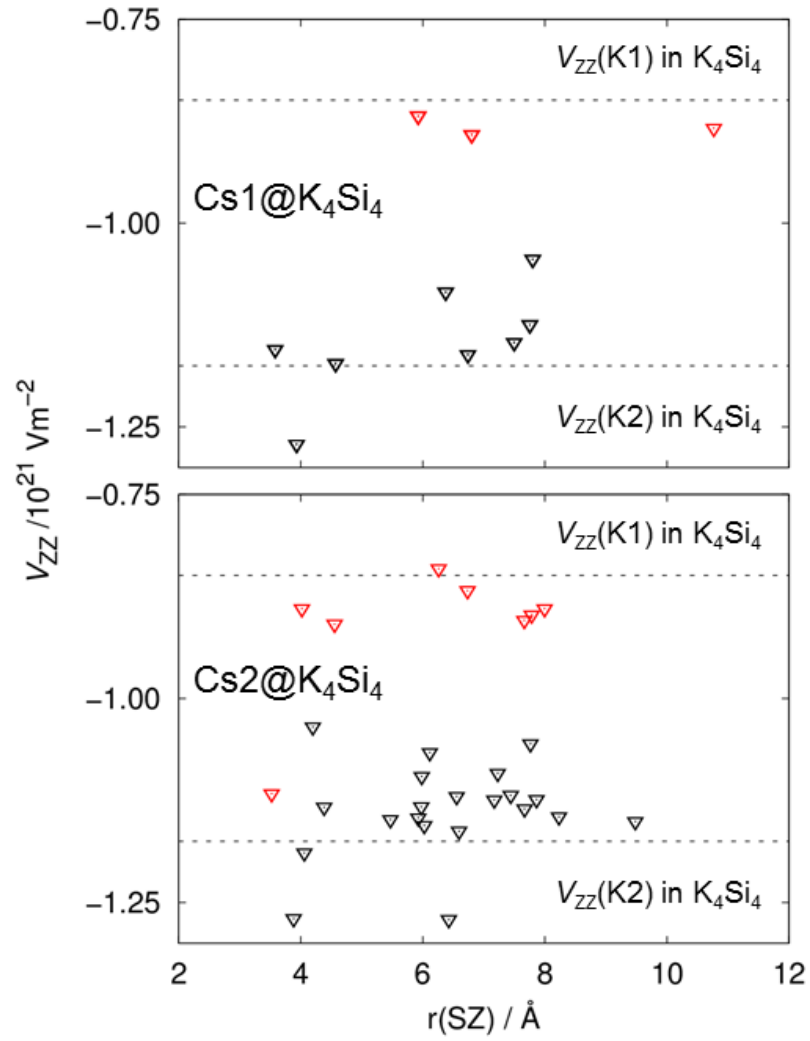


Abbildung 5.14: Auftragung der berechneten Werte für V_{ZZ} der K1- (Rot) und K2-Kationen (Schwarz) für $\text{Cs@K}_4\text{Si}_4$. Die für K_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

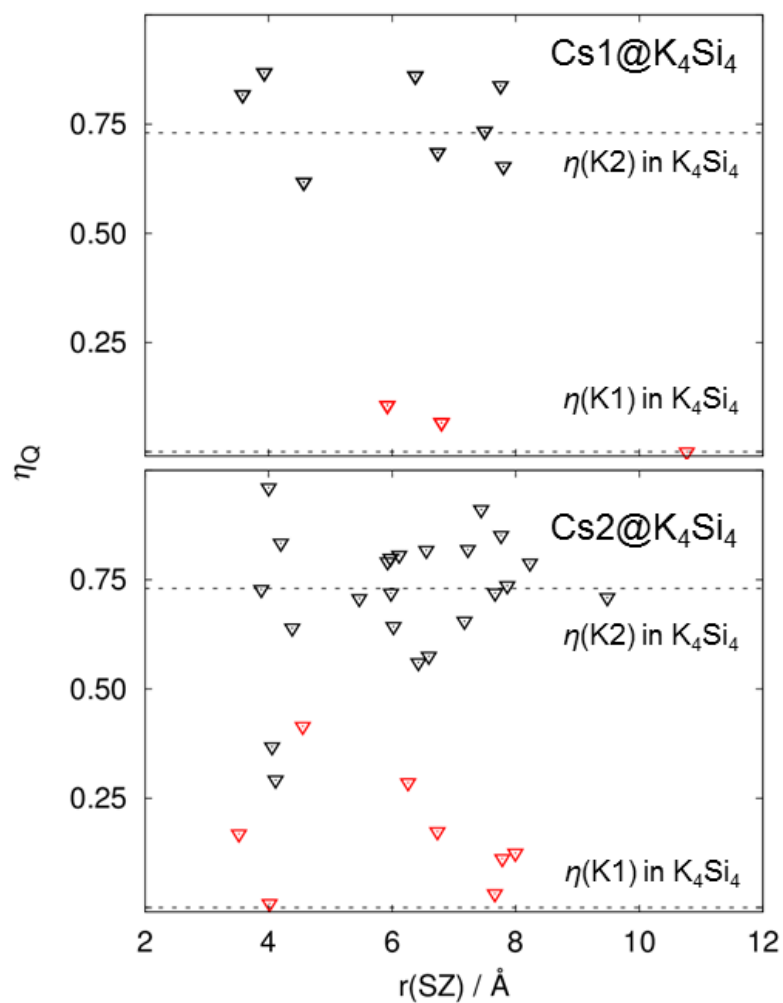


Abbildung 5.15: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der K1- (Rot) und K2-Kationen (Schwarz) für $\text{Cs@K}_4\text{Si}_4$. Die für K_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

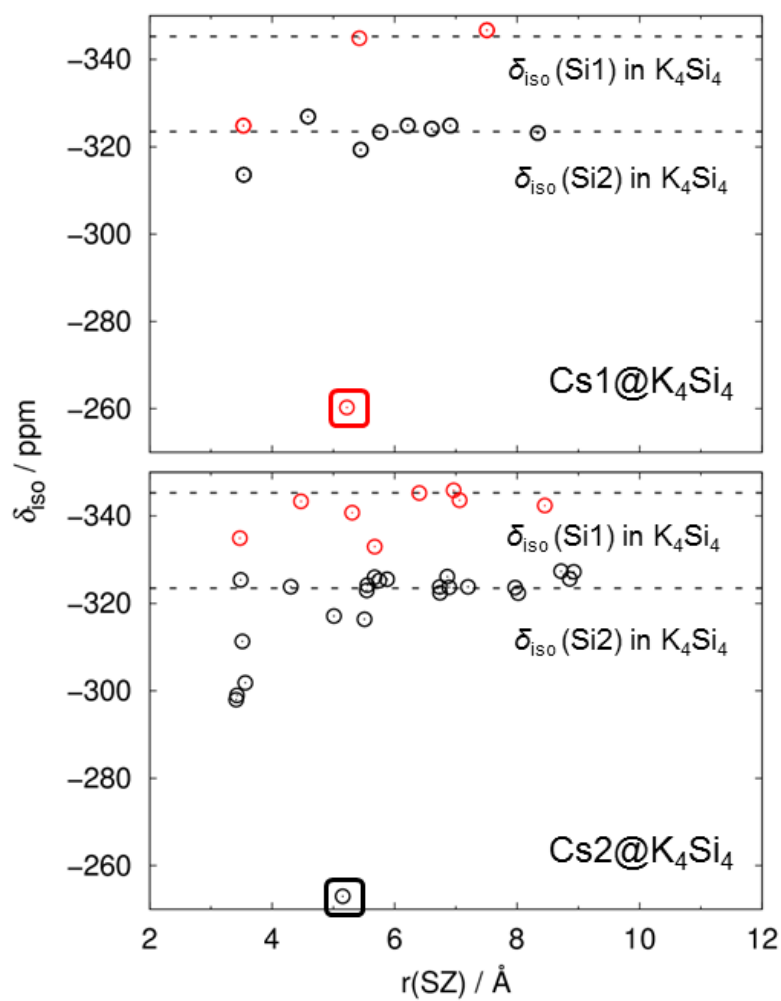


Abbildung 5.16: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2- Atome (Schwarz) für $\text{Cs@K}_4\text{Si}_4$. Die in der QM-Rechnung für K_4Si_4 erhaltenen Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linie dargestellt. Hervorgehoben sind jeweils diejenigen Si-Atome, die besonders deutlich geänderte Werte für δ_{iso} im Vergleich zu K_4Si_4 zeigen.

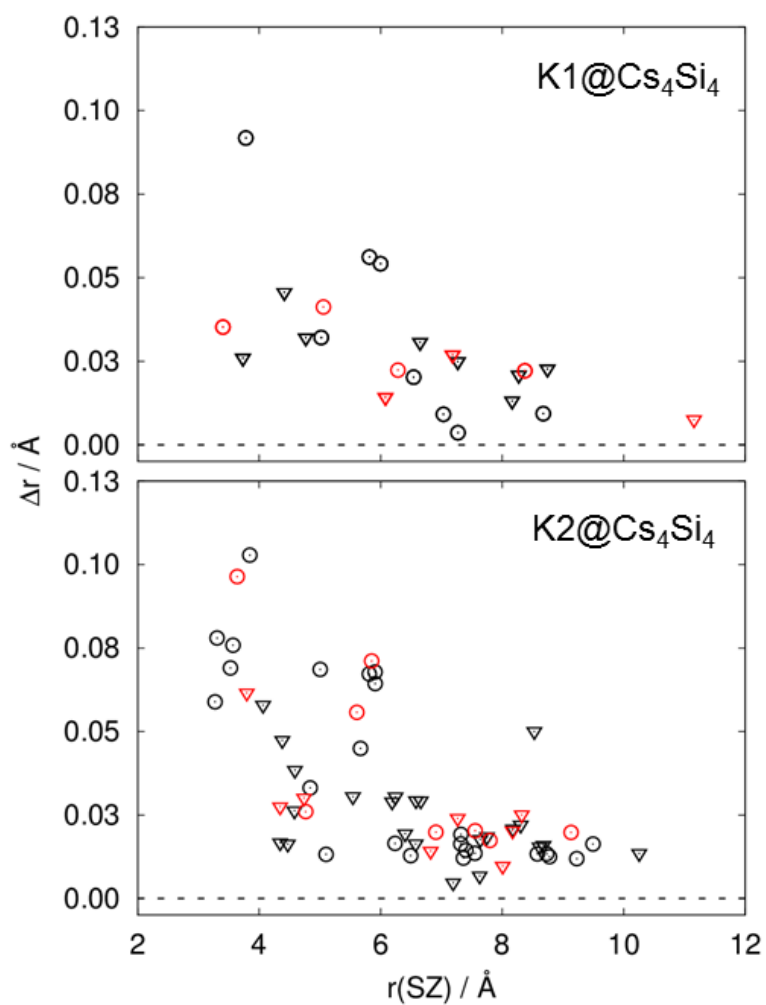


Abbildung 5.17: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für $\text{K1@Cs}_4\text{Si}_4$ (oben) und $\text{K2@Cs}_4\text{Si}_4$ (unten). Kreise für Si (Rot = Si1, Schwarz = Si2), Dreiecke für K (Rot = K1, Schwarz = K2).

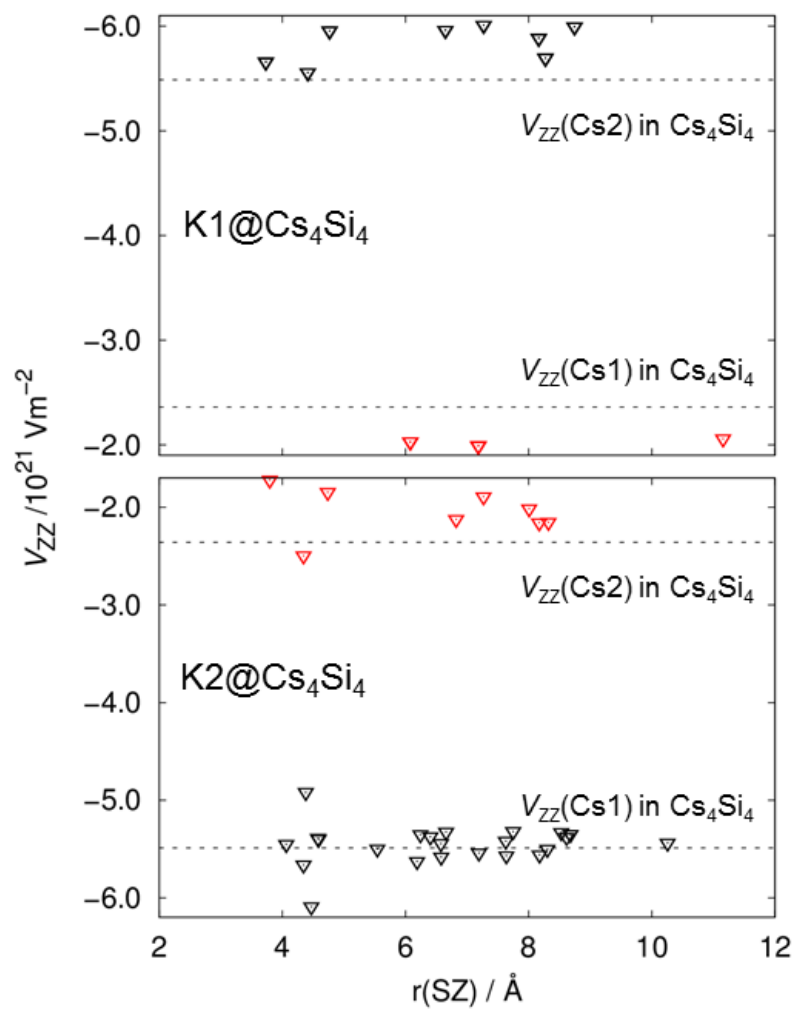


Abbildung 5.18: Auftragung der berechneten Werte für V_{ZZ} der Cs1- (Rot) und Cs2-Kationen (Schwarz) für $\text{K@Cs}_4\text{Si}_4$. Die für Cs_4Si_4 QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

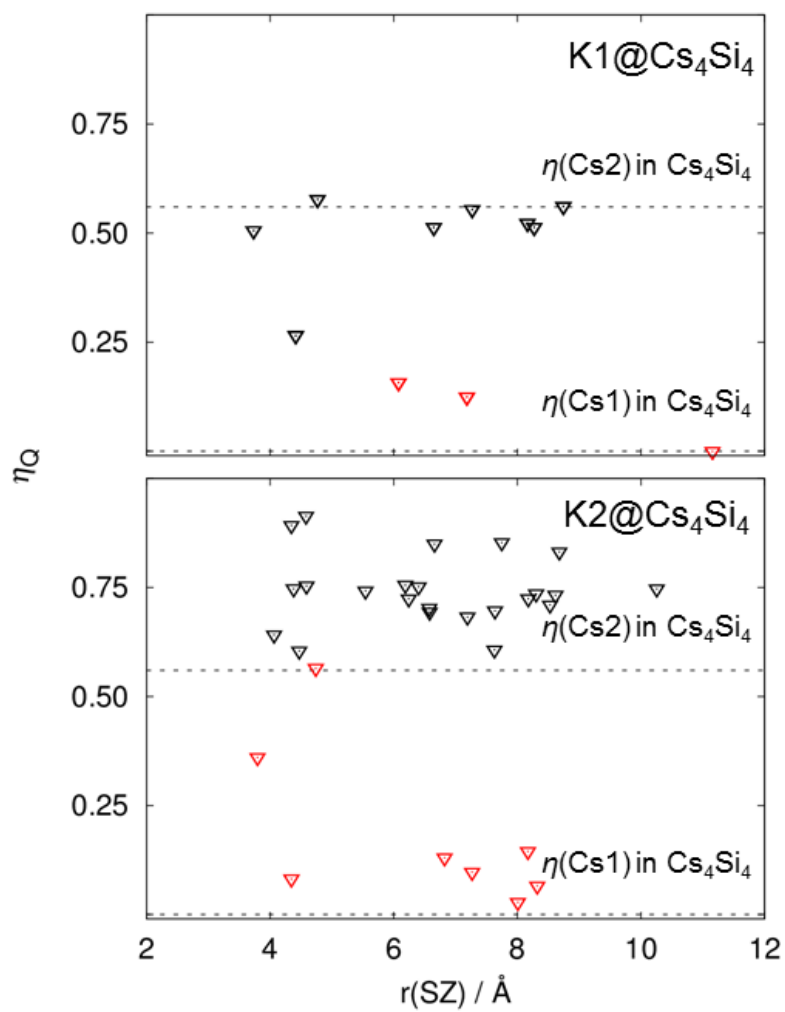


Abbildung 5.19: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der Cs1- (Rot) und Cs2-Kationen (Schwarz) für K@Cs₄Si₄. Die für Cs₄Si₄ QM-berechneten Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linien dargestellt.

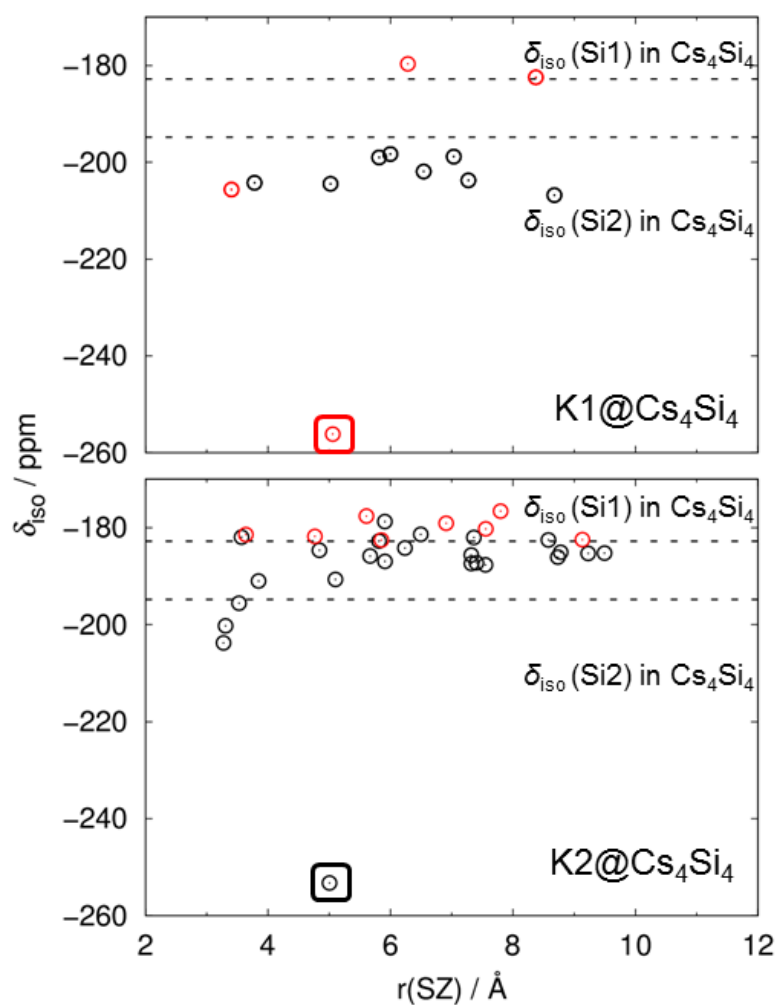


Abbildung 5.20: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2- Atome (Schwarz) für $\text{K@Cs}_4\text{Si}_4$. Die in der QM-Rechnung für Cs_4Si_4 erhaltenen Werte sind zum Vergleich als gestrichelte Linie dargestellt. Hervorgehoben sind jeweils diejenigen Si-Atome, die besonders deutlich geänderte Werte für δ_{iso} im Vergleich zu Cs_4Si_4 zeigen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. v. Laue, *Nobel Lecture*, **1914**.
- [2] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings A* **1913**, 605 (88), 428-438.
- [3] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, 58, 380-388.
- [4] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds, Band 4: Magnetic, Electrical and Optical Properties and Applications of Intermetallic Compounds*, Wiley-VCH, Chichester, **2000**.
- [5] C. Janiak, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] A. F. Hollemann, E. Wiberg. N. Wiberg., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2016**.
- [7] F. Laves, *Zeitung Naturwissenschaften* **1941**, 17, 244-255.
- [8] F. Laves, H. Witte, *Metallwirtschaft* **1936**, 15, 840-842.
- [9] W. Hume-Rothery, *Inst. Metals* **1926**, 35, 295-361.
- [10] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg & Teubner, Wiesbaden, **2004**.
- [11] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805–834.
- [12] Yu. Grin, U. Schwarz, W. Steurer, *Alloy Physics: A Comprehensive Reference, Chapter 2: Crystal Structure and Chemical Bonding*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [13] O. Pecher, *NMR Spektroskopie an intermetallischen Phasen in den Systemen AE-Al-Ga mit AE=Ca, Sr, und Ba Experimentelle und theoretische Untersuchungen der chemischen Bindung*, Dissertation, RWTH Aachen University, **2013**.
- [14] O. Pecher, F. Haarmann, *Nachr. Chem.* **2013**, 61, 1017–1021.

- [15] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg & Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [16] P. P. Ewald, *Fifty Years of X-Ray Diffraction*, Springer, New York, **1962**.
- [17] H. Bärnighausen, *Group-Subgroup Relations between Space Groups: A useful Tool in Crystal Chemistry*, *MATCH Communication in Mathematical Chemistry* **1980**, 9, 139-175.
- [18] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer, Berlin, **2009**.
- [19] R. W. Graystone Wyckoff, *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Spacegroups*, Carnegie Institution, Washington, **1922**.
- [20] International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography A, Space-group Symmetry*, Chester, **2006**.
- [21] International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography A1, Symmetry relations between space-groups*, Chester, **2006**.
- [22] O. Pecher, B. Mausolf, K. Lamberts, D. Oligschläger, C. Niewieszol (née Merkens), U. Englert, F. Haarmann, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13971-13982.
- [23] W. Kraus, G. Nolzeb, *J. Appl. Cryst.* **1996**, 29, 301-303.
- [24] U. Kilian, C. Weber, *Lexikon der Physik*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2003**.
- [25] V. M. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 1263-1296.
- [26] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215-221.
- [26] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 17-26.
- [28] T. Goebel, *NMR-spektroskopische Charakterisierung atomarer Wechselwirkungen in Siliciden der Alkalimetalle und des Bariums*, Dissertation, MPI Dresden, **2010**.
- [29] T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1437-1445.
- [30] M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf, F. Haarmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 32, 5541-5546.

- [31] T. Goebel, Y. Prots, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1982–1991.
- [32] O. Pecher, B. Mausolf, V. Peters, K. Lamberts, A. Korthaus, F. Haarmann, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22(49), 17833–17842.
- [33] V. Peters. *Synthese und Charakterisierung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$* , Bachelorarbeit, RWTH Aachen University, **2011**.
- [34] W. Wien, *Annalen der Physik* **1896**, 294 (8), 662–669.
- [35] L. Rayleigh, *Phil. Mag.* **1900**, 49, 539–540.
- [36] J. H. Jeans, *Phil. Mag.* **1905**, 10, 91–98.
- [37] M. Planck, *Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft* **1900**, 2 (17), 237–245.
- [38] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322, 132–148.
- [39] A. H. Compton, *Phys. Rev.* **1923**, 21 (5), 483–502.
- [40] N. Bohr, *Phil. Mag.* **1913**, 26 (151), 1–25.
- [41] A. Sommerfeld, *Annalen der Physik* **1916**, 51, 1–94.
- [42] L. de Broglie, *Licht und Materie*, Henry Goverts Verlag, Hamburg, **1939**.
- [43] C. Davisson, L. H. Germer, *Phys. Rev.* **1927**, 30, 705–740.
- [44] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1925**, 33, 879–893.
- [45] M. Born, P. Jordan, *Z. Phys.* **1925**, 34, 858–888.
- [46] E. Schrödinger, *Annalen der Physik* **1926**, 79–81.
- [47] P. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, **1930**.
- [48] J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer, Berlin, **1930**.
- [49] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, 389 (20), 457–484.
- [50] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864–871.
- [51] W. Kohn, *Nobel Lecture*, **1999**.
- [52] W. E. Pickett, *Computer Physics Report* **1989**, 9, 115–198.

- [53] C. Kittel, C. Y. Fong, *Quantentheorie der Festkörper*, Oldenbourg-Verlag, München, **1989**.
- [54] W. Demtröder, *Experimentalphysik Band 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [55] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* **2006**, 36, 1318-1343.
- [56] N. M. Harrison, *An Introduction to Density Functional Theory, Computational Materials Science*, IOS Press, Amsterdam, **2003**.
- [57] R. G. Newton, *Quantum Physics: A Text for Graduate Students*, Springer, New York, **2002**.
- [58] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 1045–1097.
- [59] M. C. Payne, M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 2717-2744.
- [60] M. C. Payne, S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 567-570.
- [61] K. Refson, *CASTEP User Guide*, CCLRC Laboratory, **2004**.
- [62] W. E. Pickett, *Computer Physics Report* **1989**, 9, 115-198.
- [63] P. E. Blöchl, C. J. Först, J. Schimpl, *Cond. Mat. Sci.* **2002**, 2, 1-18.
- [64] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758-1775.
- [65] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47 (558), 14251-14269.
- [66] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **1996**, 6, 15-50.
- [67] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169-11187.
- [68] G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matt.* **1994**, 6, 8245-8258.
- [69] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev.* **1999**, 59, 1758-1775.
- [70] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*, Faculty of Physics, Universität Wien, **2012**.

- [71] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, TU Wien, **2001**.
- [72] R. Laskowski, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 35132-35408.
- [73] R. Laskowski, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, R014402.
- [74] R. Laskowski, P. Blaha, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19390–19396.
- [75] R. Laskowski, K. H. Khoo, F. Haarmann, P. Blaha, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 753–760.
- [76] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *User`s Guide, WIEN2k_16.1*, Vienna University of Technology, **2016**.
- [77] K. Koch, S. Cottenier, *Analysis of an Electric Field gradient (EFG): the EFG-Switch in LAPW2*, Vienna University of Technology, **2011**.
- [78] P. Blaha, K. H. Schwarz, P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 615.
- [79] F. Haarmann, K. Koch, P. Jeglič, O. Pecher, H. Rosner, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7560-7568.
- [80] F. Haarmann, *Quadrupolar NMR of Intermetallic Compounds*, Encyclopedia Magn. Reson., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2011**.
- [81] P. Zeeman, *Über einen Einfluss der Magnetisierung auf die Natur des von einer Substanz emittierten Lichtes*, Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin, 127, **1882**.
- [82] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224-3259.
- [83] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, **1990**.
- [84] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford-Press, Oxford, **2009**.
- [85] M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [86] H. W. Spiess, *NMR, Basic Principles and progress: Dynamic NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1978**.
- [87] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer, Berlin, **1983**.
- [88] M. d'Avezac, N. Marzari, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, R165122.

- [89] R. K. Harris, E. D. Becker, *J. Magn. Res.* **2002**, 156, 323–326.
- [90] V. Peters, *NMR-Spektroskopische Untersuchungen der intermetallischen Verbindungen Ba₂₁Al₄₀ und BaM₄ mit M = Al, Ga und In*, Dissertation, RWTH Aachen University, **2017**.
- [91] S. Eisenhut, *Festkörper NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Eisenbasis-Legierungen hochmanganhaltiger Stähle*, Dissertation, RWTH Aachen University, **2017**.
- [92] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Res.* **2000**, 147(2), 296-330.
- [93] H. Putz, K. Brandenburg GbR, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Bonn, **1996**.
- [94] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2001**, 101, 221.
- [95] B. Eck, *wxDragon*, verfügbar unter www.wxdragon.de, **1994-2016**.
- [96] T. Williams, C. Kelley, *gnuplot 4.2. An Interactive Plotting Program*, **2011**.
- [97] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [98] Y. Wang, C. Woodward, S.H. Zhou, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, *Scripta Materialia* **2005**, 52, 17–20.
- [99] F. Mauri, B. G. Pfrommer, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(26), 5300-5303.
- [100] B. M. Nolan, T. Henneberger, M. Waibel, T. F. Fässler, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2014**, 54 (1), 396-401.
- [101] M. M. Bentlohner, M. Waibel, P. Zeller, K. Sarkar, P. Müller-Buschbaum, D. Fattakhova-Rohlfing, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2016**, 55(7), 2441-2445.
- [102] J. Witte; H. G. von Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260-273.
- [103] T. Goebel, Yu. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr.* **2008**, 223, 187-188.
- [104] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J. H. Chang, K. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 525-527.

- [105] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 214-220.
- [106] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90–106.
- [107] E. Busmann, *Naturwissenschaften* **1960**, 47, 82.
- [108] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, 32, 751-767.
- [109] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1026-1027.
- [110] T. Goebel, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2040.
- [111] T. Goebel, Yu. Prots, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1982–1991.
- [112] O. Pecher, M. Esters, A. Görne, B. Mausolf, A. Ormeci, F. Haarmann, *Z. anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640(11), 2169-2176.
- [113] F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner, W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1673 – 1684.
- [114] G. Bruzzone, M. L. Fornasini, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1989**, 154, 67.
- [115] W. Hofmann, W. Jäniche, *Naturwissenschaften* **1935**, 23, 851.
- [116] B. D. Sharma, J. Donohue, *Z. Kristallogr.* **1962**, 117, 293 –300.
- [117] G. Bruzzone, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **1966**, 24, 113-132.
- [118] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Intermetallics: Synthesis, Structure, Function*, De Gruyter, Berlin, **2014**.
- [119] D. Kußmann, R. Pöttgen, U. C. Rodewald, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, G. Kotzyba, B. Kennen, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1999**, 54, 1155–1164.
- [120] J. Schosseler, *Synthese und Charakterisierung von $Ba(Ga_{1-x}In_x)_4$* , Bachelor-Arbeit, RWTH Aachen University, **2013**.
- [121] G. J. Miller, F. Li, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3739.
- [122] R.G. Hirst; A. J. King, F.A. Kanda, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 302-304.
- [123] C.S. Barrett, *J. Chem. Phys.* **1956**, 25, 1123-1124.

- [124] A.S. Cooper, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 578-582.
- [125] J.B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3107–3114.
- [126] A. Guinier, *Nature* **1938**, *142*, 569-570.
- [127] G. Wassermann, J. Weerts, *J. Metallwirtschaft* **1935**, *14*, 605.
- [128] F. R. Eshelman, J. F. Smith, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3284-3288.
- [129] J. K. Murray, *Int. Met. Rev.* **1985**, *30*, 211-234.
- [130] T. Gödecke, F. Z. Sommer, *Metallkd.* **1996**, *87*, 581-586.
- [131] Yu. Grin; F. R. Wagner, M. Armbrüster, M. Kohout, A. Leithe-Jasper, U. Schwarz, U. Weding, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1707-1719.
- [132] F. Haarmann, M. Armbrüster, Yu. Grin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1147-1153.
- [133] H. Zogg, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 91-94.
- [134] T. J. Bastow, S. Celotto, *Acta Mater.* **2003**, *51*, 4621-4630.
- [135] C. Benndorf, F. Stegemann, S. Seidel, L. Schubert, M. Bartsch, H. Zacharias, B. Mausolf, F. Haarmann, H. Eckert, R. Pöttgen, O. Janka, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4187-4196.
- [136] S. Seidel, O. Janka, C. Benndorf, B. Mausolf, F. Haarmann, H. Eckert, L. Heletta, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72(3)*, 289-305.
- [137] B. Mausolf, T. Goebel, P. Jeglič, F. Haarmann, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [138] A. Korthaus, *Simulation orientierungsabhängiger Festkörper-NMR-Spektren intermetallischer Phasen auf Basis von quantenmechanischen Rechnungen*, Dissertation, RWTH Aachen University, **2017**.

7 Abkürzungsverzeichnis

APW	Augmented Plane Wave-Methode, -Ansatz
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EFG	Elektrischer Feldgradient
EZ	Elementarzelle
GGA	Generalized Gradient Approximation, Gradientennäherung
GIPAW	Gauge Included Projector Augmented Waves
IP	Intermetallische Phasen
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave-Methode, -Ansatz
LDA	Local Density Approximation, Lokale Dichtenäherung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanz Spektroskopie
QM	Quantenmechanik, quantenmechanisch, quantenchemisch
SG	Schrödinger-Gleichung
SZ	Substitutionszentrum
XRD	X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung der Strukturparameter zur Beschreibung von Kristallstrukturen.....	7
Abbildung 2.1.2: Unter der Annahme maximal voneinander entfernter SZ in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ berechnete Abstände d der substituierten Erdalkalimetallkationen.....	10
Abbildung 2.1.3: Schematisch dargestellter Zusammenhang zwischen einem Modell zur Darstellung der durch Fehlordnung hervorgerufenen Änderungen in der lokalen Umgebung eines SZ und einem realen, fehlgeordneten Kristall.....	11
Abbildung 2.1.4: Bärnighausen-Stammbaum für die Entwicklung der Wyckoff-Position 1a bei einem Symmetrieabstieg aus dem AlB_2 -Aristotyp in den CaIn_2 - Strukturtyp..	13
Abbildung 2.4.1: Schematischer Verlauf der infolge einer Strukturoptimierung beobachteten Atomverschiebungen in Abhängigkeit des Abstandes zum SZ.....	36
Abbildung 2.4.2: Schematische Darstellung der infolge einer Substitution hervorgerufenen Änderungen berechneter NMR-Kopplungsparameter in Abhängigkeit des Abstandes zum SZ.....	39
Abbildung 2.4.3: Methodisches Zusammenspiel von XRD, NMR-Spektroskopie und QM-Rechnungen zur Strukturanalyse fehlgeordneter intermetallischer Phasen..	40
Abbildung 3.1.1: Elementarzelle der Alkalimetallsilizide.....	47
Abbildung 3.1.2: Koordinationssphären beider Si_4^{4-} -Einheiten in den binären Siliziden. Gestrichelte Linien für μ_3 -Koordinationen, durchgezogene für μ_1 -Koordinationen der Kationen.	48
Abbildung 3.1.3: Vergleich der Koordinationssphären der Alkalimetallkationen sowie mittlere Abstände zu den jeweils nächsten Nachbarn.	49

Abbildung 3.2.1: Bärnighausen-Stammbaum für den Symmetrieabstieg aus Raumgruppe $P43n$ des KGe-Strukturtyps in Raumgruppe $P4$.	53
Abbildung 3.2.2: Experimentelle und mit Strukturmodellen in der Raumgruppe $P4$ bzw. Raumgruppe $P1$ QM-berechnete Elementarzellen-Volumina der Mischkristallreihen $(K_{1-x}Rb_x)_4Si_4$ und $(Rb_{1-x}Cs_x)_4Si_4$.	54
Abbildung 3.2.3: Differenzen der berechneten Gesamtenergien für 12 mögliche Kationensubstitutionen in $(M1_xM2_{1-x})_4Si_4$ mit $M1/M2 = K, Rb, Cs$.	56
Abbildung 3.2.4: Änderungen in der Koordinationssphäre der substituierten Rb1- und Rb2-Kationen in $Rb@K_4Si_4$ im Vergleich zu K_4Si_4 .	57
Abbildung 3.2.5: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(SZ)$ für $Rb1@K_4Si_4$ und $Rb2@K_4Si_4$.	59
Abbildung 3.2.6: Auftragung der berechneten Werte für V_{ZZ} der K1- und K2-Kationen für $Rb@K_4Si_4$.	61
Abbildung 3.2.7: Auftragung der QM-berechneten Werte für η_Q der K1- und K2-Kationen für $Rb@K_4Si_4$.	63
Abbildung 3.2.8: Auftragung der berechneten Werte für δ_{iso} der Si1- (Rot) und Si2-Atome für $Rb@K_4Si_4$.	65
Abbildung 3.2.9: Vergleich der gemessenen und auf Basis der QM-berechneten Werte simulierten NMR-Spektren für $Rb@K_4Si_4$ und K_4Si_4 .	67
Abbildung 3.3.1: EZ und Koordinationssphären der Atome im Rb_7NaGe_8 -Strukturtyp in der kubischen Raumgruppe $Pa3$.	70
Abbildung 3.4.1: EZ der binären Digallide $SrGa_2$ und $BaGa_2$ im AlB_2 -Strukturtyp in Raumgruppe $P6/mmm$ entlang der c -Achse und entlang der b -Achse.	77
Abbildung 3.4.2: Berechnete Energiedifferenzen ΔE zwischen Strukturmodellen von $SrGa_2$ in Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit steigender Auslenkung der Ga-Atome und einem	

Strukturmodell mit planaren Ga-Schichten. Kleines Bild: Mit WIEN2k berechnete Werte für $V_{zz}(\text{Ga})$ in Abhängigkeit der Auslenkung.....	79
Abbildung 3.5.1: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den AlB_2 Aristotyp ($P6/mmm$) und Modell 1 ($P3m1$) für die Kationen und Ga.	84
Abbildung 3.5.2: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den AlB_2 Aristotyp ($P6/mmm$) und Modell 2 ($P62m$) für die Kationen.	85
Abbildung 3.5.3: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den AlB_2 Aristotyp ($P6/mmm$) und Modell 2 ($P62m$) für die Ga-Atome.	86
Abbildung 3.5.4: Experimentelle und QM-berechnete Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$	87
Abbildung 3.5.5: Auftragung der durch eine Substitution und anschließende Strukturoptimierung erhaltene Atomverschiebungen Δr gegen den Abstand zum Substitutionszentrum $r(\text{SZ})$ für Ba-M2@SrGa_2 und Sr-M2@BaGa_2	88
Abbildung 3.5.6: Ausschnitte aus Ba-M2@SrGa_2 und Sr-M2@BaGa_2 um das jeweilige SZ.	89
Abbildung 3.5.7: $V_{zz}(\text{Ga})$ und $V_{zz}(\text{Ga}')$ aus den $P1$ -Rechnungen für Ba@SrGa_2 und Sr@BaGa_2	92
Abbildung 3.5.8: Asymmetrieparameter, η_Q , der als Ga und Ga' bezeichneten Spezies aus aus den $P1$ -Rechnungen für Ba@SrGa_2 und Sr@BaGa_2	95
Abbildung 3.6.1: EZ der binären MX_4 -Verbindungen im BaAl_4 -Strukturtyp mit den enthaltenen Atomsorten.....	99
Abbildung 3.6.2: Einfluss einer Variation der Gitterparameter a und c in BaAl_4 auf die berechneten Werte für $V_{zz}(\text{Al5b})$ und $V_{zz}(\text{Al4b})$ im Vergleich zu den experimentellen Werten.	102

Abbildung 3.6.3: Einfluss einer Variation der Gitterparameter a und c in BaGa_4 auf die berechneten Werte für $V_{\text{zz}}(\text{Ga5b})$ und $V_{\text{zz}}(\text{Ga4b})$ im Vergleich zu den experimentellen Werten.	103
Abbildung 3.6.4: Einfluss einer Variation des Elementarzellenvolumens in BaAl_4 auf die berechneten Werte für $V_{\text{zz}}(\text{Al5b})$ und $V_{\text{zz}}(\text{Al4b})$ im Vergleich zu den experimentellen Werten.....	103
Abbildung 3.6.5: Einfluss einer Variation des z -Parameters der Wyckoff-Position $4d$ (X5b) in BaAl_4 und BaGa_4 auf die berechneten Werte für $V_{\text{zz}}(5b)$ und $V_{\text{zz}}(4b)$	104
Abbildung 3.7.1: Bärnighausen-Stammbaum für den Symmetrieabstieg ausgehend von BaAl_4 -Aristotyp in Raumgruppe $I4/mmm$ in die Raumgruppe $P2m1$	108
Abbildung 3.7.2: Vergleich der experimentellen und QM-berechneten Gitterparameter des Mischkristalls $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	109
Abbildung 3.7.3: Vergleich der experimentellen und QM-berechneten Gitterparameter des Mischkristalls $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	110
Abbildung 3.7.4: Auf Basis der in Raumgruppe $P2m1$ optimierten Strukturmodelle im BaAl_4 -Typ berechnete Bildungsenergien für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ (oben) und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ für eine schrittweise Substitution von Al durch Ga.....	111
Abbildung 3.7.5: Für die QM-Berechnungen der NMR-Kopplungsparameter verwendetes $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodell des BaAl_4 -Strukturtyps..	112
Abbildung 3.7.6: Modellerte Substitutionsmöglichkeiten und $\text{Al}(4b)$ - $\text{Al}(4b)$ -Abstände in der zentralen MX_4 -Einheit der $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodelle, welche zur Berechnung der NMR-Kopplungsparameter verwendet wurden.....	114
Abbildung 3.7.7: QM-berechnete Energiedifferenzen für $\text{Al}@\text{SrGa}_4$ und $\text{Al}@\text{BaGa}_4$ der $3 \times 3 \times 2$ Überstrukturmodelle I - V pro FE MX_4	114

Abbildung 3.7.8: QM-berechnete Werte des V_{ZZ} der in Modell I enthaltenen Ga(4b)- und Ga(5b)-Spezies aufgetragen gegen den Abstand $r(SZ)$ zu dem isolierten Al(4b)-Atom für Al@SrGa ₄	117
Abbildung 3.7.9: QM-berechnete Werte des V_{ZZ} der in Modell I enthaltenen Ga(4b)- und Ga(5b)-Spezies aufgetragen gegen den Abstand $r(SZ)$ zu dem isolierten Al(4b)-Atom für Al@BaGa ₄	118
Abbildung 3.7.10: QM-berechnete Asymmetrieparameter, η_Q , der in Modell I enthaltenen Ga(4b)- und Ga(5b)-Spezies aufgetragen gegen den Abstand $r(SZ)$ zu dem isolierten Al(4b)-Atom für Al@BaGa ₄ und Al@SrGa ₄	119
Abbildung 3.7.11: Bei der Strukturoptimierung festgestellte Auslenkungsvektoren Δr der in Modell I enthaltenen Atome. Neben Ga(4b)-, Ga(5b)- sind ebenfalls die Ba-Atome bzw. Sr-Atome dargestellt.	120
Abbildung 3.8.1: Elementarzelle von CuAl ₂ entlang a und entlang c. Al-Atome und Al ₈ -Polyeder sind in Grün, die Cu-Atome in Orange dargestellt.	123
Abbildung 3.8.2: Gruppe-Untergruppe Beziehungen nach dem Bärnighausen-Formalismus für den Symmetriestieg ausgehend von dem CuAl ₂ -Aristotyp in Raumgruppe <i>I4/mcm</i> bis hin zu der verwendeten 2×2×3 Überstruktur in Raumgruppe <i>P4</i>	125
Abbildung 3.8.3: Vergleich der abgeschätzten Bildungsenergien für Modelle von Cu _{1-x} Al ₂ mit einer Cu-Leerstelle, einem Al-Atom auf einer Cu-Position und einem Cu-Atom auf einer Al-Position.	126
Abbildung 3.8.4: Mit LDA-Funktional sowie GGA-Funktional berechneter Verlauf des Gitterparameters <i>a</i> in Cu _{1-x} Al ₂ in Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration und resultierendes <i>c/a</i> Verhältnis.	127
Abbildung 3.8.5: Berechnete EFG-Tensororientierungen in CuAl ₂ . Links: Blickrichtung entlang [110] für die Darstellung der Struktur als interpenetrierende Al ₆ -Netze und der Al ₈ -Koordinationspolyeder (a und c). Rechts: Blickrichtung entlang [001] ebenfalls für beide Arten der Strukturdarstellung (b und d).....	129

Abbildung 3.8.6: QM-berechnete Atomauslenkungen Δr , Werte für V_{zz} und η_Q der Al-Atome in dem $2 \times 2 \times 3$ Überstrukturmodell für $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ in Raumgruppe $P1$	130
Abbildung 3.8.7: Cu-Strang mit Leerstelle in der $2 \times 2 \times 3$ Überstruktur entlang $[110]$ sowie ein Ausschnitt der ab -Ebene in der Nachbarschaft der Leerstelle.....	132
Abbildung 3.8.8: QM-berechnete Atomauslenkungen Δr , Werte für V_{zz} und η_Q der Cu-Atome in dem $2 \times 2 \times 3$ -Überstrukturmodell für $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$	134

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1.1: Gitterparameter, besetzte Wyckoff-Lagen und fraktionierte Koordinaten der binären Silizide.	45
Tabelle 3.1.2: Physikalische Eigenschaften der Isotope in den Alkalimetallsiliziden M_4Si_4 ($M = K, Rb, Cs$).	46
Tabelle 3.1.3: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter der binären Silizide K_4Si_4 und Rb_4Si_4 im Vergleich mit experimentell erhaltenen.	50
Tabelle 3.1.4: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter von Cs_4Si_4 im Vergleich mit experimentell erhaltenen.	51
Tabelle 3.1.5: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter von Na_4Si_4 im Vergleich mit experimentell erhaltenen.	52
Tabelle 3.3.1: Experimentell bestimmte Strukturdaten der ternären Verbindungen Rb_7NaSi_8 und Cs_7NaSi_8	69
Tabelle 3.3.2: Vergleich der berechneten und gemessenen NMR-Kopplungsparameter für die ternäre Verbindung Rb_7NaSi_8	71
Tabelle 3.3.3: Vergleich der berechneten und gemessenen NMR-Kopplungsparameter für die ternäre Verbindung Cs_7NaSi_8	72
Tabelle 3.3.4: Vergleich der berechneten Werte von $\delta_{iso}(Si1 \text{ bzw. } 2)$ für $Rb_7Na(Si_{4-x}Ge_x)_2$ mit $x = 0, 1$ und 3 und den gemessenen Werte von $\delta_{iso}(Si1 \text{ bzw. } 2)$ für $Rb_7Na(Si_{4-x}Ge_x)_2$ mit $x = 0$ und $0,5$	73
Tabelle 3.4.1: Strukturdaten der binären Digallide $SrGa_2$ und $BaGa_2$ im AlB_2 -Strukturtyp.	76

Tabelle 3.4.2: Vergleich der experimentell bestimmten und aus Strukturoptimierungen hervorgegangene Gitterparameter der binären Digallide SrGa_2 und BaGa_2 im AlB_2 -Strukturtyp.	77
Tabelle 3.4.3: Experimentell bestimmte, bereits publizierte sowie in dieser Arbeit berechnete Werte für die Hauptkomponente des EFG, $V_{\text{ZZ}}(\text{Ga})$, der Digallide SrGa_2 und BaGa_2	78
Tabelle 3.5.1: Experimentelle Werte für die Hauptkomponente des EFG der Ga- und Ga'-Atome der Mischkristalle von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ für verschiedene Zusammensetzungen.	82
Tabelle 3.5.2: Vergleich der QM-berechneten und experimentell bestimmten Werte für V_{ZZ} und η_{Q} der Ga-Atome für alle verwendeten Strukturmodelle. Die Bezeichnung als Ga-bzw. Ga'-Atome erfolgt auf Basis der jeweiligen Abstände zum SZ.	90
Tabelle 3.6.1: Fraktionierte Koordinaten der binären Verbindungen im BaAl_4 -Strukturtyp.	98
Tabelle 3.6.2: Röntgenographisch bestimmte Gitterparameter der binären MX_4 -Verbindungen im Vergleich zu optimierten Gitterparametern basierend auf Strukturmodellen in der Raumgruppe $I4/mmm$	100
Tabelle 3.6.3: Vergleich der experimentell bestimmten und QM-berechneten Werte für die Hauptkomponente des EFG der binären MX_4 -Verbindungen. Die Asymmetrieparameter von $\eta_{\text{Q}} = 0$ ergeben sich aus der Punktlagensymmetrie.	100
Tabelle 3.7.1: QM-berechnete Werte für die Hauptkomponente des EFG, V_{ZZ} , und den Asymmetrieparameter, η_{Q} , der in den Modelle I bis V enthaltenen Al(4b)-Atome.	115
Tabelle 3.7.2: Durch Linienformanalyse erhaltene Werte für V_{ZZ} und den Asymmetrieparameter, η_{Q} , der in den Mischkristallreihen $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0,975; 0,950$ und $0,925$ vorhandenen Al(4b1)- und Al(4b2)-Spezies.	116
Tabelle 3.8.1: Gitterparameter und fraktionierte Koordinaten von Cu und Al in CuAl_2 in der Raumgruppe $I4/mcm$	124

Tabelle 3.8.2: Experimentell bestimmte NMR-Kopplungsparameter von Cu und Al in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$.	124
Tabelle 3.8.3: QM-berechnete NMR-Kopplungsparameter für den CuAl_2 -Aristotyp in Raumgruppe $I4/mcm$.	128
Tabelle 3.8.4: Unterscheidbare Al-Umgebungen in dem $2 \times 2 \times 3$ Überstrukturmodell von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$. Neben den Abständen zur Leerstelle sind die Tensororientierungen im Vergleich zu CuAl_2 gezeigt.	133

10 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Mausolf

Bernhard

geboren am *21.01.85*

in Nienburg an der Weser

Staatsangehörigkeit Deutsch

Qualifikationen:

-Abitur *2004* an der Albert-Schweitzer-Schule Nienburg

-*2005* bis *2013* Studium der Chemie an der RWTH Aachen University

-*2013* Abschluss als Diplomchemiker

-*2013* Beginn der Promotion