

Gitterenergieberechnungen zur Ermittlung der wahrscheinlichsten Strukturtypen für Verbindungen MX_6

VON WOLFGANG WILLING UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 5. Mai 1987; angenommen am 3. August 1987)

Abstract

Lattice-energy calculations were performed in order to find out which of the possible structure types for compounds MX_6 are the most probable to occur. The structure types considered were those previously derived by assuming a close-packed arrangement of X atoms in which one-sixth of the octahedral holes are occupied by M atoms. The consequences of distortions of the close packing were studied by allowing the occupied octahedra to be widened or shrunk relative to the unoccupied octahedra. An (exp-6-1) interatomic potential function was used; as for heavier atoms only very few of the corresponding parameters are known, values for $X = \text{Cl}$ and $M = \text{Se}$ were taken. Atomic site charges were varied from 0 to 6 for M and from 0 to -1 for X and the lattice constants yielding maximum lattice energies were determined. For octahedra that had been shrunk, the favoured structure type is the $\alpha\text{-WCl}_6$ type when the M site charge is between +1.5 and +4 and the UF_6 type when the site charge is higher. For widened octahedra, the UF_6 type becomes favored with M site charges higher than +2. A structure type in the space group $Pn\bar{m}n$ which has not yet been found seems to be as probable as the mentioned structure types for M site charges of about +2. The optimum structure for nonpolar MX_6 molecules (M site charges < 1) should be an unknown structure type in which the molecules are stacked to form columns (space group $P\bar{3}1m$). Structures with cubic close packing of the X atoms are not expected to exist.

Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten hatten wir die Strukturmöglichkeiten für Verbindungen MX_6 (Müller, 1979), MX_5 (Müller, 1978, 1986) und MX_4 (Müller, 1981) abgeleitet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die X -Atome eine dichteste Kugelpackung bilden und die M -Atome Oktaederlücken der Kugelpackung besetzen. Alle bekannten Strukturtypen, die diesen Bedingungen entsprechen, finden sich unter den abgeleiteten Strukturmöglichkeiten. Die Zahl der bekannten Strukturtypen ist aber in allen Fällen erheblich kleiner als die Zahl der aufgezeigten Möglichkeiten. Um her-

auszufinden, welche der möglichen Strukturtypen am wahrscheinlichsten sind, haben wir für Verbindungen MX_6 Berechnungen der zugehörigen Gitterenergien durchgeführt.

Zur Berechnung der Gitterenergie haben wir interatomare Potentiale E_{ij} vom Typ '(exp-6-1)' angenommen:

$$E_{ij} = B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ij}) - A_{ij} r_{ij}^{-6} + q_i q_j r_{ij}^{-1}.$$

Dabei ist r_{ij} der interatomare Abstand zwischen zwei Atomen i und j , $B_{ij} \exp(-Cr)$ ist die Abstoßungsenergie, $-A_{ij} r^{-6}$ ist die Energie der anziehenden Dispersionskraft und $q_i q_j r_{ij}^{-1}$ ist die Coulombsche Energie zwischen den Atomen mit den Partialladungen q_i und q_j . Zu diesem Potentialansatz gibt es umfangreiche Literatur und Parameter A , B und C für eine Reihe von Atomen, die in organischen Verbindungen vorkommen, sind verfügbar (z.B. Dauber & Hagler, 1980; Hagler & Lifson, 1974; Kitaigorodsky, 1973; Pavel, Quagliata & Scarcelli, 1976; Williams & Houpt, 1986). Die Zahlenwerte, die von verschiedenen Autoren angegeben werden, unterscheiden sich zwar, ergeben aber ähnliche Potentialfunktionen. Es kommt uns nicht auf Absolutberechnungen an; wir wollen nur verschiedene, im Prinzip ähnliche Strukturtypen mit immer den gleichen Molekülen MX_6 vergleichen; dies ist mit irgendeinem Satz von Parametern aus der Literatur möglich. Für Schweratome sind aus der Literatur kaum Parameter bekannt; zu den wenigen bekannten Werten gehören diejenigen für Selen (Govers, 1979). Wir haben bei allen unseren Berechnungen für die M -Atome die Parameter für Selen und für die X -Atome die Parameter für Chlor nach Bates & Busing (1974) verwendet, die nach Pertsin, Ivanov & Kitaigorodsky (1981) die Potentialfunktion am besten wiedergeben sollen. Streng genommen gelten alle unsere Rechnungen somit nur für Kristallpackungen der (unbekannten) Verbindung SeCl_6 . Trotzdem glauben wir, aus folgenden Gründen zu allgemeingültigen Aussagen zu kommen: (1) Auch wenn das Abstoßungspotential und die anziehende Dispersionskraft von Element zu Element verschieden sind, wirken sie sich im Prinzip immer gleichartig aus; (2) Wie weiter unten gezeigt wird, sind die elektrostatischen Wechselwirkungen von ausschlaggebender

Bedeutung für die Bevorzugung eines bestimmten Strukturtyps. Hierin unterscheidet sich die betrachtete Verbindungsklasse von den relativ unpolaren organischen Molekülen (Kitaigorodsky, 1973; Williams & Houpt, 1986).

Unsere Berechnungen beziehen sich jeweils auf die Gitterenergie eines Molekülkristalls, der aus vorgegebenen Molekülen MX_6 aufgebaut wird. Wir betrachten nur intermolekulare Wechselwirkungen, die interatomaren Potentiale innerhalb eines Moleküls werden berücksichtigt. Der Ansatz entspricht der Vorgehensweise bei Kristallen organischer Verbindungen und ist anders als bei der Betrachtung anorganischer Verbindungen, die wie reine Ionenverbindungen behandelt werden (Hoppe, 1966, 1970).

Die elektrostatische Multipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen wird durch die Annahme von Partialladungen in den Atomlagen berücksichtigt. Wenn wir dem M -Atom die Ladung $+q$ zuteilen, dann haben die X -Atome die Ladung $-\frac{1}{6}q$. Die tatsächlichen Partialladungen sind nicht bekannt. Wir haben sie deshalb variiert und Werte von 0 bis $+6$ Elementarladungen pro M -Atom bzw. von 0 bis -1 pro X -Atom berücksichtigt.

Der Einfluß der Multipol-Wechselwirkung auf die Packung von MX_6 -Molekülen wurde von Kihara (1975, 1981) mit Kalottenmodellen untersucht, in denen eingebaute Ferrit-Magnete die Bindungsdipole simulieren. Kihara hat allerdings nur die bekannten Strukturtypen von UF_6 , UCl_6 und $\alpha-WCl_6$ verglichen und kommt zum Schluß, daß die Multipol-Wechselwirkung beim UF_6 -Typ den größten und beim $\alpha-WCl_6$ -Typ den geringsten Einfluß hat. Dieses Ergebnis wird durch unsere Berechnungen im wesentlichen bestätigt.

Gitterenergieberechnungen

Bei der Besetzung von Oktaederlücken einer Kugelpackung kommt es zu Verzerrungen, indem die besetzten Oktaeder etwas schrumpfen oder etwas aufgeweitet werden. Diese Verzerrungen sind mit dafür ausschlaggebend, welcher Strukturtyp bevorzugt wird. Für die von uns verwendete Potentialfunktion ergibt sich für die kürzesten intermolekularen $X \cdots X$ -Abstände ein Wert von etwa 3,70 Å, wenn die Moleküle völlig unpolar sind; mit zunehmender Polarität der Moleküle nimmt der Wert etwas ab (ca 3,66 Å für eine M -Partialladung von $+2e$ und ca 3,50 Å für $+5e$; die Werte sind für die verschiedenen Strukturtypen etwas unterschiedlich). Um die Verzerrungen zu berücksichtigen, haben wir Berechnungen mit verkleinerten, mit annähernd unverzerrten und mit vergrößerten besetzten Oktaedern durchgeführt. Die Abmessungen innerhalb eines MX_6 -Moleküls wurden dabei jeweils konstant gehalten, und zwar mit $X \cdots X$ -Abständen von 3,24, 3,64 bzw. 4,04 Å.

Die Berechnung der Gitterenergien erfolgte mit einem eigens dazu geschriebenen Rechenprogramm *GITTEN* (Willing, 1986), welches die interatomaren Potentiale E_{ij} gemäß der obengenannten Funktion aufsummiert. Die Summation erfolgt molekülweise, d.h. es werden immer die Potentiale zwischen Atomen eines Moleküls zu Atomen eines anderen Moleküls zusammenhängend berechnet. Da auf diese Weise immer nur die Wechselwirkungen zwischen in sich elektrisch neutralen Molekülen betrachtet werden, treten die bei der Summation von Madelung-Reihen vorkommenden Konvergenzprobleme nicht auf. Der auf die elektrostatischen Wechselwirkungen zurückgehende Anteil des Potentials konvergiert sogar schneller als derjenige der Dispersionswechselwirkungen. Da nur die Gitterenergie für die Packung aus vorgegebenen Molekülen MX_6 berechnet werden soll, werden die interatomaren Potentiale innerhalb eines Moleküls nicht berücksichtigt. Das Programm berechnet zunächst die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Elementarzelle, dann werden die Wechselwirkungen zu den Molekülen in den 26 angrenzenden Elementarzellen berechnet, dann werden die 98 Elementarzellen in der dritten Sphäre berücksichtigt usw. Die Summation erfolgt somit schalenweise um die ursprüngliche Elementarzelle, indem zuerst insgesamt 1, dann 3^3 , 5^3 usw. Elementarzellen erfaßt werden. Sie wird solange fortgesetzt, bis der Beitrag der zuletzt hinzugekommenen Schale einen vorgegebenen Grenzwert unterschreitet. Wir haben die Rechnung abgebrochen, wenn der Beitrag der zuletzt berechneten Schale unter 1 kJ mol^{-1} lag; der Beitrag aller weiteren Schalen macht dann weniger als 1 kJ mol^{-1} aus.

Bei der Berechnung des elektrostatischen Potentialanteils wurde zunächst mit den Ladungen $+1e$ für M -Atome und $-\frac{1}{6}e$ für die X -Atome gerechnet (e = Elementarladung). Durch Multiplikation mit q^2 zum Coulomb-Term werden Gitterenergien für beliebige andere Partialladungen q der M -Atome erhalten.

Für jeden betrachteten Strukturtyp wurden die Gitterabmessungen bei konstant gehaltenen Molekül-abmessungen variiert, d.h. es wurden die intermolekularen Abstände variiert. Für jeden Satz von Gitterparametern wurde die Gitterenergie berechnet. In einem ersten Durchgang wurden die Gitterparameter a , b und c zueinander proportional variiert. Ausgehend von den Parametern mit der höchsten Gitterenergie wurden dann die Parameter einzeln weitervariiert. Iterativ wurde so der Satz von Gitterparametern erhalten, der für den jeweiligen Strukturtyp, die jeweilige Molekülgröße und die jeweiligen Partialladungen zur maximalen Gitterenergie führt. Typische Werte für die Einzelbeiträge zur Gesamtenergie liegen bei etwa 100 kJ mol^{-1} für die Abstoßungsenergie und -200 kJ mol^{-1} für die Dispersionsenergie. Der Anteil der Coulombenergie ist für die verschiedenen Strukturtypen sehr unterschiedlich.

Ergebnisse und Diskussion

Die von uns in Betracht gezogenen Strukturtypen sind die von Müller (1979) abgeleiteten Strukturmöglichkeiten. Die Strukturtypen mit hexagonal-dichtester X -Atom-Packung (Fig. 1) können wie folgt eingeteilt

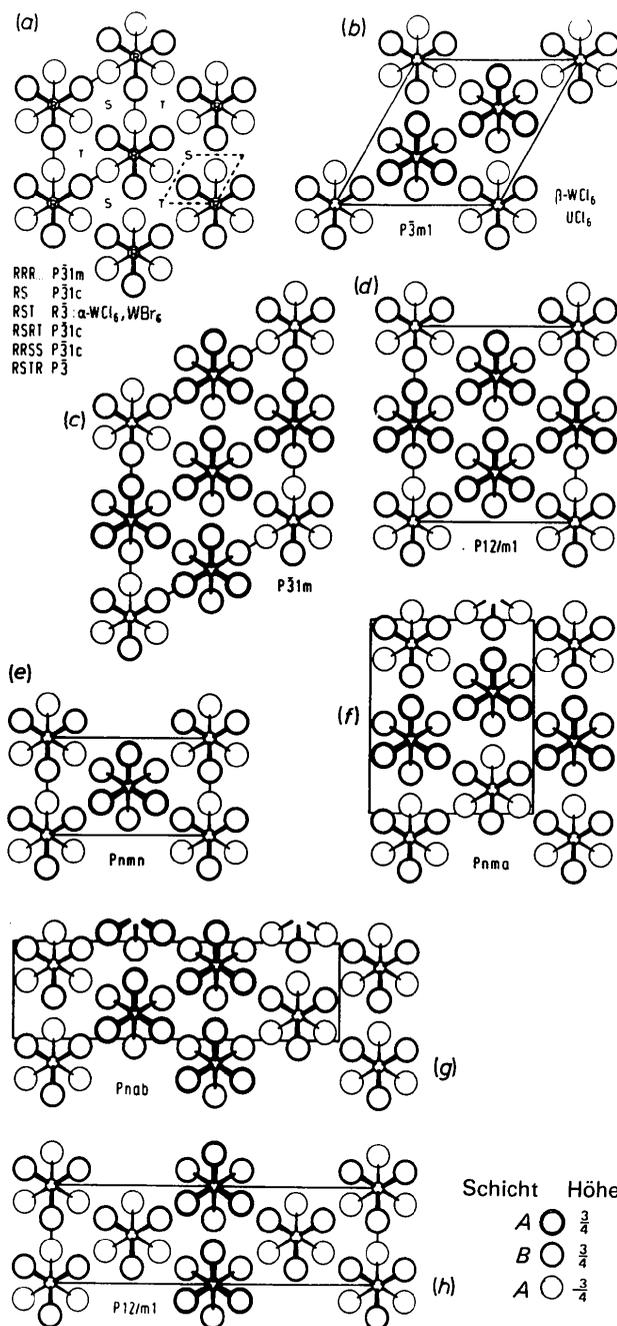


Fig. 1. In Betracht gezogene Packungsmöglichkeiten für MX_6 -Moleküle bei hexagonal-dichtester Packung der X -Atome. Bei (a) können Schichten der abgebildeten Art so gestapelt werden, daß die besetzten Oktaeder jeweils Lagen R , S oder T einnehmen; für verschiedene Stapelfolgen sind die zugehörigen Raumgruppen angegeben.

werden: (1) Strukturtypen gemäß Fig. 1(a) bestehen aus Schichten von Molekülen, die drei Lagen R , S und T einnehmen können; bei Stapelfolge $RR\dots$ der Molekülschichten sind die Moleküle zu Säulen in Richtung c gestapelt. (2) Bei Strukturtypen mit Schichten gemäß Fig. 1(a), die mit Abfolgen wie $RS\dots$ oder $RST\dots$ gestapelt sind, befinden sich besetzte Oktaederlücken einer Molekülschicht über unbesetzten Oktaederlücken der vorausgehenden Schicht. (3) Bei den Strukturtypen gemäß Fig. 1(b) bis 1(h) sind die Moleküle wie im Falle (1) zu Säulen in Richtung c gestapelt, jedoch mit besetzten Oktaederlücken teilweise in $z = 0$, teilweise in $z = \frac{1}{2}$. Für die doppelt-hexagonal-dichteste Kugelpackung der X -Atome ist nur der UF_6 -Typ von Bedeutung (Fig. 2). Beim UF_6 -Type sind die Moleküle so angeordnet, daß die M -Atome eines MX_6 -Moleküls zwischen X -Atomen der in Richtung c benachbarten Moleküle liegen.

Die Bedeutung der Polarität der MX_6 -Moleküle kommt in Fig. 3 und 4 zum Ausdruck. In Fig. 3 sind die Gitterkonstanten und Zellvolumina für verschiedene Strukturtypen gegen die Partialladung des M -Atoms aufgetragen; es handelt sich jeweils um die Gitterparameter, für die sich eine maximale Gitterenergie ergibt. Die Diagramme in der linken Spalte gehören zu Strukturen mit verkleinerten, die in der rechten Spalte zu Strukturen mit aufgeweiteten besetzten Oktaedern. Kurven für Strukturen mit unverzerrten Oktaedern verlaufen zwischen den zugehörigen Kurven aus dem jeweils linken und rechten Diagramm. Den Diagrammen von Fig. 3 kann man folgendes entnehmen. Die Polarität der MX_6 -Moleküle hat auf Strukturen mit aufgeweiteten besetzten Oktaedern erheblich größeren Einfluß als bei verkleinerten besetzten Oktaedern. Mit zunehmender Polarität der MX_6 -Moleküle verkleinert sich für alle Strukturtypen mit hexagonaler oder doppelt-hexagonaler X -Atom-Packung die Gitterkonstante a (und b). Die Gitterkonstante c verkleinert sich dagegen nur bei denjenigen Strukturtypen, bei

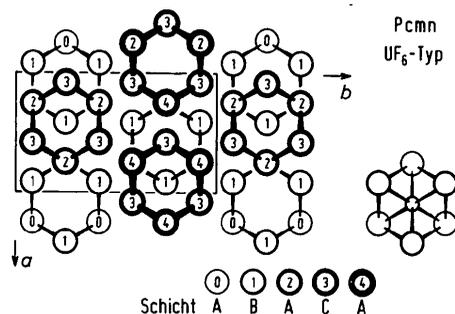


Fig. 2. Strukturtyp des UF_6 mit doppelt-hexagonaler Packung der F -Atome. Die Verbindungslinien zwischen den Atomen symbolisieren keine chemischen Bindungen, sondern eine 'Molekülumrandung' wie rechts unten angedeutet. Die Zahlen geben die z -Koordinaten als Vielfache von $\frac{1}{4}c$ an. Die unkonventionelle Aufstellung der Raumgruppe $Pcmn$ (statt $Pnma$) wurde gewählt, damit die c -Achse der Kugelpackung erhalten bleibt.

denen die MX_6 -Moleküle in Richtung c nicht säulenartig übereinanderliegen. Wenn sie in dieser Art übereinanderliegen [gemäß Fig. 1(a) $RR\dots$ und Fig. 1(b) bis (h)] befinden sich die M -Atome benachbarter Moleküle in Richtung c so nahe beieinander, daß eine zunehmende Partialladung dieser Atome für eine Dehnung des Gitters in Richtung c sorgt. Diese Dehnung wird in allen Fällen durch die Schrumpfung in Richtung a und b kompensiert, ausgenommen bei der Packung nach Fig. 1(a) mit Stapelfolge $RR\dots$; nur bei dieser letzteren bewirkt eine zunehmende Polarität auch eine Volumenvergrößerung. Bei verkleinerten besetzten Oktaedern hat der α - WCl_6 -Typ [Fig. 1(a) RST] das kleinste Zellvolumen für M -Partialladungen bis etwa $+3$; bei M -Partialladungen über $+3$ ergibt sich für den UF_6 -Typ das kleinste Zellvolumen. Der UF_6 -Typ hat

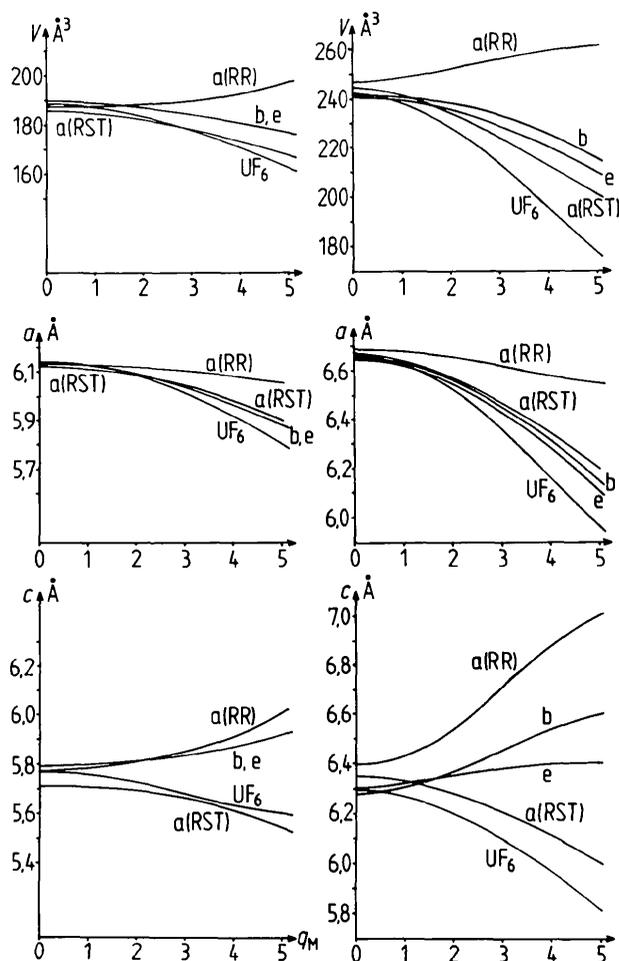


Fig. 3. Gang der Gitterparameter a und c und des Zellvolumens pro MX_6 -Molekül in Abhängigkeit der Partialladung q_M des M -Atoms für verschiedene MX_6 -Strukturtypen. Die Buchstaben a, b, \dots beziehen sich auf die Strukturtypen gemäß Fig. 1(a), 1(b) usw. Linke Spalte: besetzte Oktaeder verkleinert; rechte Spalte: besetzte Oktaeder aufgeweitet. Bei Strukturtyp b ist $a/\sqrt{3}$, bei Strukturtyp $a(RST)$ ist $\frac{1}{3}c$ aufgetragen.

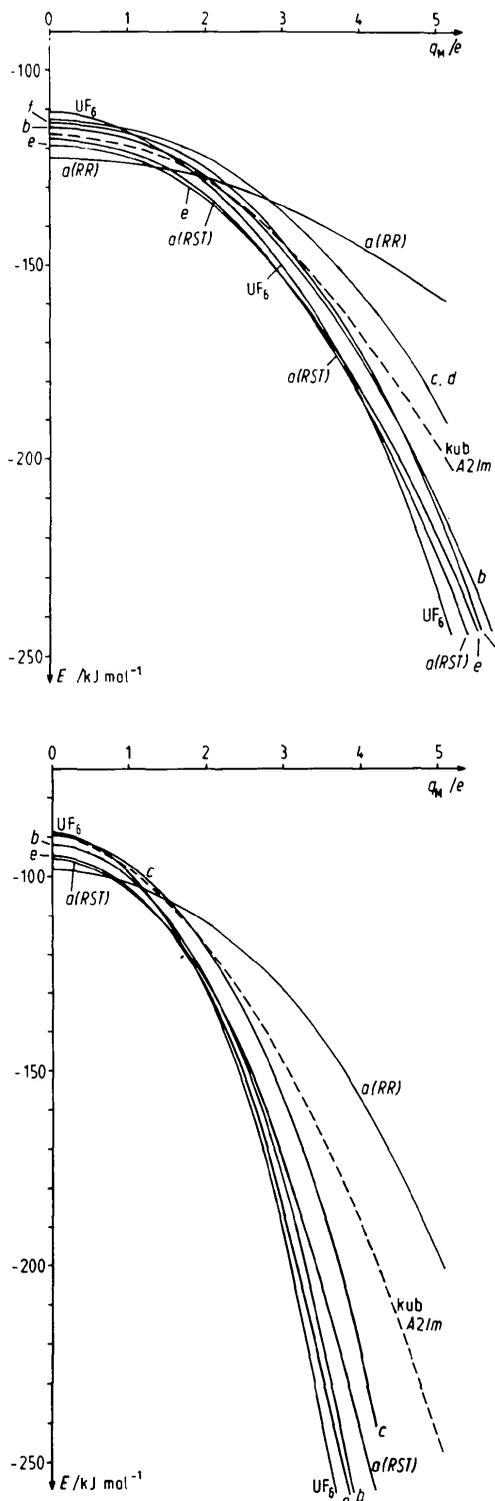


Fig. 4. Abhängigkeit der Gitterenergie E in Abhängigkeit der Partialladung q_M des M -Atoms für verschiedene MX_6 -Strukturtypen. Oben für verkleinerte, unten für aufgeweitete besetzte Oktaeder. Die Buchstaben a, b, \dots beziehen sich auf die Strukturtypen gemäß Fig. 1(a), 1(b) usw. Gestrichelt: Strukturtyp mit dem höchsten Betrag für die Gitterenergie bei kubisch-dichtester Packung der X -Atome.

auch das kleinste Zellvolumen bei aufgeweiteten besetzten Oktaedern ab M -Partialladungen von etwa +1; bei geringerer Polarität sind die Zellvolumina für den UCl_6 -Typ (Fig. 1*b*) und für den Strukturtyp gemäß Fig. 1*e*) geringfügig kleiner.

Ähnliche Unterschiede für die verschiedenen Strukturtypen zeigt auch die Betrachtung der Gitterenergien selbst. In Fig. 4 ist die Gitterenergie pro Mol MX_6 -Moleküle gegen die Partialladung des M -Atoms aufgetragen, oben für verkleinerte, unten für aufgeweitete besetzte Oktaeder. Für nahezu unpolare MX_6 -Moleküle hat der Strukturtyp nach Fig. 1*a*) mit Stapelfolge $RR\dots$ in jedem Fall die höchste Gitterenergie. Hier wirkt sich die relativ nahe Anordnung der M -Atome zueinander sowohl innerhalb der Molekülsäule in Richtung c wie auch innerhalb der Molekülschichten durch einen relativ hohen Beitrag der Dispersionsenergie aus. Dieser Strukturtyp müßte für weitgehend unpolare MX_6 -Moleküle, zum Beispiel für die unbekanntesten Verbindungen Sl_6 , $SeCl_6$ oder $SeBr_6$, der bevorzugte Strukturtyp sein. Mit zunehmender Polarität wird dieser Strukturtyp dagegen der ungünstigste von allen.

Der starke Einfluß der Polarität der MX_6 -Moleküle auf die Gitterenergie ist am Verlauf der Kurven in Fig. 4 zu erkennen. Bei verkleinerten besetzten Oktaedern und M -Partialladungen zwischen +1,5 und +4 gehört der α - WCl_6 -Typ [Fig. 1*a*) RST] zu den bevorzugten Strukturtypen mit relativ hoher Gitterenergie. Andere Stapelvarianten nach Fig. 1*a*), bei denen besetzte Oktaederlücken in Richtung c nicht direkt übereinanderliegen (z.B. RS oder $RSRT$) unterscheiden sich in den berechneten Gitterenergien nur sehr wenig vom α - WCl_6 -Typ (die entsprechenden Kurven in Fig. 4 verlaufen fast deckungsgleich). Eine annähernd gleiche Gitterenergie ergibt sich auch für den Strukturtyp nach Fig. 1*e*) bei M -Partialladungen zwischen +1,5 und +4. Diese Strukturtypen sollten demnach alle auftreten können. Bei Partialladungen >4 hat der UF_6 -Type die höchste Gitterenergie.

Für aufgeweitete besetzte Oktaeder ist der UF_6 -Typ bereits bei M -Partialladungen >2 der günstigste Strukturtyp. Bei M -Partialladungen um +1 ist es der α - WCl_6 -Type [und andere Stapelvarianten nach Fig. 1*a*) wie RS , $RSRT$] und der Strukturtyp nach Fig. 1*e*). Bei einer M -Partialladung um +1,5 haben alle genannten Strukturtypen und außerdem der UCl_6 -Typ sehr ähnliche Gitterenergien.

Die Strukturtypen gemäß Fig. 1*c*), 1*d*), 1*f*), 1*g*) und 1*h*) ebenso wie Stapelvarianten nach Fig. 1*a*), in denen MX_6 -Moleküle in Richtung c teilweise übereinander gestapelt sind (z.B. Stapelfolge $RRSS$), haben für alle Partialladungen geringere Gitterenergien als die zuvor diskutierten Strukturtypen. Sie können als weniger wahrscheinlich angesehen werden. Das gleiche gilt für alle Strukturtypen mit kubisch-dichtester Packung der X -Atome; für den günstigsten Strukturtyp

dieser Art ist die Gitterenergie in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnet.

Die bekannten MX_6 -Strukturen entsprechen weitgehend den geschilderten Ergebnissen. Bei allen sind die besetzten Oktaeder kleiner als die unbesetzten; am geringsten ist die Verzerrung beim UCl_6 (Taylor & Wilson, 1974). Bei geordnet kristallisierenden Hexafluoriden wird immer der UF_6 -Typ angetroffen (Levy, Taylor & Wilson, 1975*a,b*, 1976; Taylor & Wilson, 1975; Taylor, Wilson & Kelly, 1973). Wegen des großen Unterschieds in den Elektronegativitäten von Metallatomen und Fluoratomen kann man in Hexafluoriden relative große Partialladungen für die Atome erwarten; nach den obenstehenden Ausführungen kann man eine Partialladung für die Metallatome >4 erwarten. Die geringere Polarität bei Hexachloriden und -bromiden zeigt sich im Auftreten des α - WCl_6 -Typs bei WCl_6 (Ketelaar & van Oosterhout, 1943) und WBr_6 (Willing & Müller, 1987). Die Hochtemperatur-Modifikation β - WCl_6 und UCl_6 kristallisieren im UCl_6 -Typ, welcher nach den berechneten Gitterenergien nur bei unverzerrten oder aufgeweiteten besetzten Oktaedern erwartet werden sollte; daß dieser Strukturtyp trotzdem auftritt, hängt beim WCl_6 sicher und beim UCl_6 wahrscheinlich mit Entropie-Effekten zusammen; die berechneten Gitterenergien beziehen sich nämlich genau genommen nur auf Strukturen bei einer Temperatur von 0 K. Vermutlich wird UCl_6 bei tiefen Temperaturen ebenfalls den α - WCl_6 -Typ annehmen. Neben den genannten Strukturtypen ist noch mit dem Auffinden des Strukturtyps nach Fig. 1*e*) zurechnen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

Literatur

- BATES, J. B. & BUSING, W. R. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 2414–2419.
 DAUBER, P. & HAGLER, A. T. (1980). *Acc. Chem. Res.* **13**, 105–112.
 GOVERS, H. A. J. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 236–240.
 HAGLER, A. T. & LIFSON, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1336–1341.
 HOPPE, R. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 52–63.
 HOPPE, R. (1970). *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387–438.
 KETELAAR, J. A. A. & VAN OOSTERHOUT, G. W. (1943). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **62**, 197–200.
 KIHARA, T. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 718–721.
 KIHARA, T. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 46–51.
 KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, S. 134–170, 381–394. New York, London: Academic Press.
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975*a*). *Acta Cryst.* **B31**, 398–401.
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975*b*). *J. Solid State Chem.* **15**, 360–365.
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1976). *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* S. 219–224.
 MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 256–267.
 MÜLLER, U. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 188–193.
 MÜLLER, U. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 532–545.
 MÜLLER, U. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 557–564.

- PAVEL, N. V., QUAGLIATA, C. & SCARCELLI, N. (1976). *Z. Kristallogr.* **144**, 64–75. Dort weitere Literatur.
- PERTSIN, A. J., IVANOV, YU. P. & KITAIGORODSKY, A. I. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 908–913.
- TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1481–1484.
- TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 378–382.
- TAYLOR, J. C., WILSON, P. W. & KELLY, J. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 7–12.
- WILLIAMS, D. E. & HOUPPT, D. J. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 286–295. Dort weitere Literatur.
- WILLING, W. (1986). *GITTEN*. Programm zur Berechnung von Gitterenergien in Molekülkristallen. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- WILLING, W. & MÜLLER, U. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1425–1426.

Acta Cryst. (1988). **B44**, 6–11

Hendricks–Teller Analysis of Stacking-Fault-Broadened Profiles in $C_{24}Rb$

BY C. THOMPSON,* M. E. MISENHEIMER† AND S. C. MOSS

Department of Physics, The University of Houston, Houston, TX 77004, USA

(Received 26 June 1987; accepted 10 September 1987)

Abstract

An X-ray diffraction profile analysis using a Hendricks–Teller model with a single second-neighbor interplanar correlation parameter gives good agreement with experimental diffraction scans on a highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) sample of $C_{24}Rb$ where the rubidium is in a disordered or liquid state. The stacking-fault probability is 0.20. It is noted that for crystals with a large mosaic distribution the resolution of low-index profiles is considerably degraded when the scan direction is parallel to the mosaic spread. The profile fitting permitted an accurate determination of the alkali contribution to the host Bragg peaks in the highly faulted material.

Introduction

The graphite structure consists of a layered sequence of strongly bonded hexagonal-net planes of carbon atoms separated by a van der Waals gap of 3.35 Å. These planes are stacked in a sequence $ABAB\dots$ in which the atoms in the B layer are shifted with respect to those in the A layer by an amount: $2/3 \mathbf{a}_1 + 1/3 \mathbf{a}_2$, where \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are the unit-cell basal-plane translation vectors, and $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2.46 \text{ Å}$. The unit cell of this structure contains four atoms located at $(0,0,0)$, $(0,0,1/2)$, $(1/3, 2/3, 0)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$ (Kelly & Groves, 1970), and the resulting diffraction pattern consists of two types of $hk.l$ reflections: (1) l even, all h, k permitted; (2) l odd, only $h + 2k = 3m \pm 1$ ($m = \text{integer}$) permitted.

Because the interlayer bonding is weak there can be extensive faulting in graphite. In particular, in highly

oriented pyrolytic graphite (HOPG) one may encounter a quite measurable density of stacking faults that arise during preparation (Moore, 1973). These faults consist mainly of shifts in the layer sequence noted above and may take the form $ABABCBCBC\dots$, for example, in which a packet of ABC is inserted in the AB sequence converting it to the equivalent $BCBCBC\dots$ sequence. The insertion of a piece of ABC into $ABAB$ can be thought of as analogous to the introduction of an f.c.c. packet into h.c.p. where f.c.c. and h.c.p. refer to the face-centered-cubic and hexagonal-close-packed sequences. The shift of the C layer with respect to B is given by an additional $2/3 \mathbf{a}_1 + 1/3 \mathbf{a}_2$.

Upon intercalation of the graphite with the alkali metals to stage 2, as in $C_{24}Rb$, the stacking sequence is converted to $A/AB/BC/CA/A\dots$ (Parry, Nixon, Lester & Levene, 1969; Parry & Nixon, 1967; Nixon & Parry, 1968) in which A refers, as above, to graphite and the slashed line (/) refers to a layer of disordered or liquid-like alkali metal. The stage index refers to the number of carbon layers separating intercalate layers. In this case, it is convenient to consider a sandwich layer of graphite–alkali–graphite as a single unit. The graphite layers bounding the alkali are positioned directly over each other. The normal sequence for stage 2 is then f.c.c. and faults consist of h.c.p. material inserted, nominally at random, in this f.c.c. sequence.

If we calculate the structure factor for the f.c.c.-sequenced compound [composed of three layer units and actually of rhombohedral symmetry ($R\bar{3}m$) rather than cubic] we obtain the following selection rules: (1) $l = 3m$, only $h + 2k = 3n$ permitted ($m, n = \text{integers}$); (2) $l = 3m \pm 1$, only $h + 2k = 3n \pm 1$ permitted. The first set for $l = 3m$ gives the same reflections that one encounters at $l = 2m$ for the h.c.p. sequence. These reflections are therefore not affected by this type of faulting. The reflections of the second set appear at

* Present address: IBM Thomas J. Watson Research Center, PO Box 218, Yorktown Heights, NY 10598, USA.

† Present address: Tracor Northern, 2551 W. Beltline, Middleton, WI 53562, USA.