

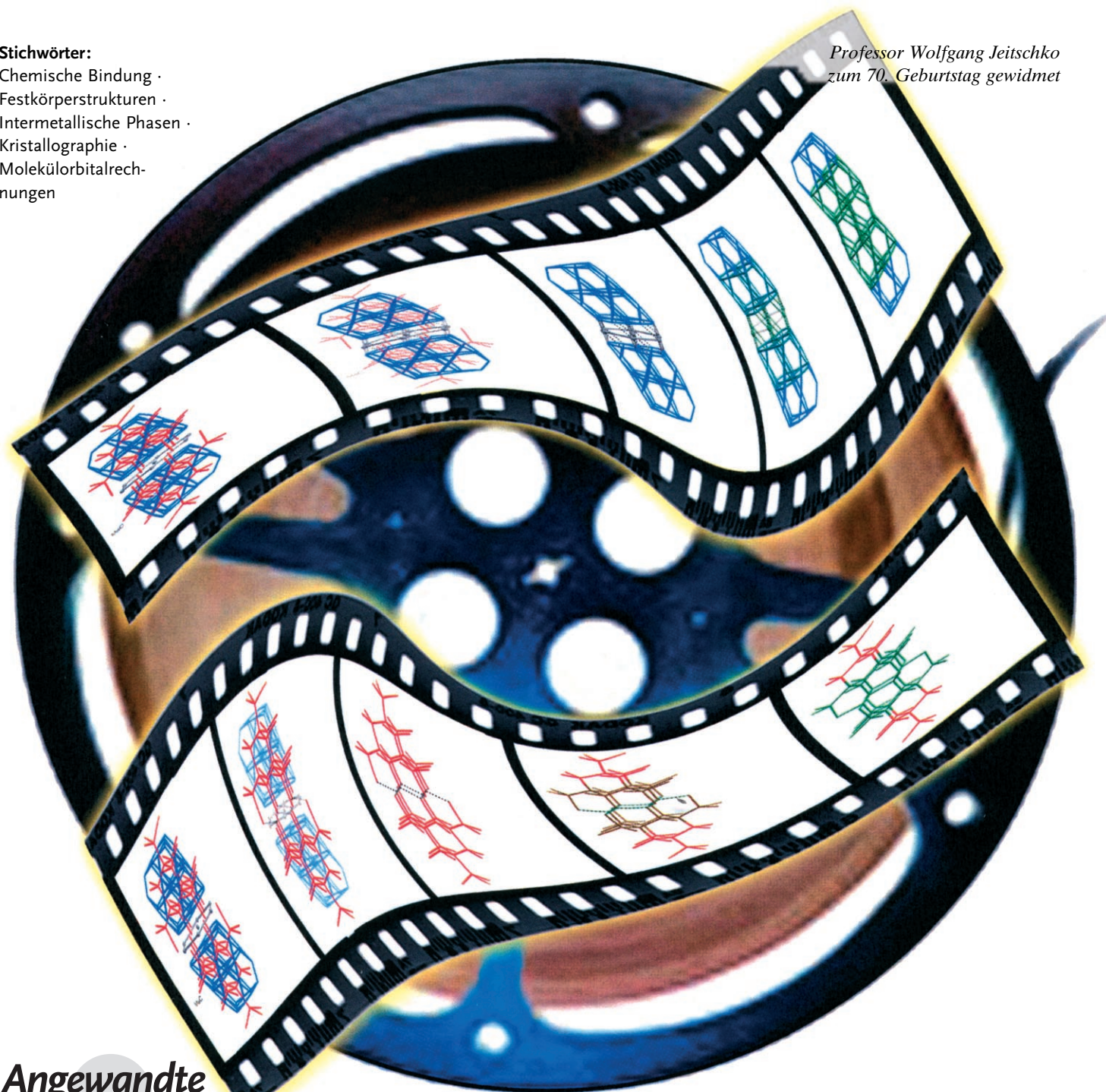
# Sich durchdringende polare und unpolare Untergitter in intermetallischen Phasen: die Struktur von $\text{NaCd}_2$

Daniel C. Fredrickson, Stephen Lee\* und Roald Hoffmann\*

**Stichwörter:**

Chemische Bindung ·  
Festkörperstrukturen ·  
Intermetallische Phasen ·  
Kristallographie ·  
Molekülorbitalrechnungen

Professor Wolfgang Jeitschko  
zum 70. Geburtstag gewidmet



In den 1960er Jahren bestimmte Samson die Strukturen einiger der komplexesten intermetallischen Phasen, darunter NaCd<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> und Cu<sub>3</sub>Cd<sub>4</sub>, die jeweils über 1000 Atome pro Elementarzelle aufweisen. Basierend auf den bemerkenswerten Arbeiten von Samson und Andersson verwenden wir quantenmechanische Rechnungen zur Beschreibung dieser Strukturen. Der formale Aufbau der Struktur auf der Grundlage der elektronischen Verhältnisse beginnt mit der relativ einfachen Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur und setzt sich bis zu Samsons NaCd<sub>2</sub>-Struktur fort, wobei die Aufteilung in elektronenreiche und elektronenarme Gitterplätze (bezüglich der durchschnittlichen Elektronenzahl) bei beiden Strukturen das Vorliegen von Fragmenten des MgCu<sub>2</sub>-Typs aufdeckt. Die äußeren und inneren Bereiche eines solchen Fragments weisen unterschiedliche Bindungsverhältnisse auf: Der innere Bereich ist eher polar, während die Grenzflächen relativ unpolar sind. Dieser Sachverhalt kann mit der Geometrie der Grenzflächenplätze begründet werden, die zugleich an elektronenreichen wie auch elektronenarmen Gittern beteiligt sind. Die polaren und unpolaren Gitterplätze in NaCd<sub>2</sub> sind durch eine Minimalfläche, die D-Fläche, voneinander getrennt. Die Argumente, die für eine solche Struktur sprechen, beruhen auf elektronischen Überlegungen. Ein entscheidendes Merkmal besteht darin, dass sich polare und unpolare Bindungstypen gegenseitig durchdringen. Diese Methode lässt sich auch auf andere Strukturen anwenden.

## 1. Einfache Zusammensetzungen, komplexe Strukturen

Warum haben manche intermetallische Phasen eine sehr einfache, andere aber eine hoch komplizierte Struktur? Einige Beispiele bietet etwa das binäre System Al-Mg,<sup>[1]</sup> das stabile Phasen mit einfachen Strukturen wie kubisch flächenzentrierten (fcc) und hexagonal dicht gepackten (hcp) Legierungen bildet, und daneben zwei Strukturen von mittlerer Komplexität, nämlich Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (eine geordnete binäre Variante der α-Mn-Struktur)<sup>[2]</sup> und Mg<sub>23</sub>Al<sub>30</sub>.<sup>[3]</sup> Dazu gibt es noch eine – optimistisch! – als Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> zu bezeichnende Phase, deren kubische Elementarzelle nach Literaturangaben etwa 1168 Atome enthält.<sup>[4]</sup>

Ähnlich komplexe Phasen sind in den vergangenen 60 Jahren durch Samson, Pauling, Shoemaker und andere beschrieben worden. Einige Beispiele kubischer Phasen,<sup>[5–20]</sup> darunter einige als Quasikristallapproximanten identifizierte Strukturen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.<sup>[17,19,21,22]</sup> Es wurden außerordentliche Anstrengungen unternommen, um diese Strukturen zu verstehen. Die Beschreibungen reichen von komplexen tetraedrischen dichten Kugelpackungen<sup>[23,24]</sup> bis zu Packungen konzentrischer oder verknüpfter Polyeder oder sich durchdringender Gerüste.<sup>[25–31]</sup> Aus solchen Analy-

## Aus dem Inhalt

1. Einfache Zusammensetzungen, komplexe Strukturen	2005
2. Grundbausteine und Identitätskrisen	2007
3. Zusammenhang von Geometrie und Elektronenstruktur	2008
4. Auf dem Weg zur NaCd <sub>2</sub> -Struktur	2009
5. Elektronisch definierte Bereiche mit unterschiedlicher Polarität	2012
6. Grenzflächen in der NaCd <sub>2</sub> -Struktur	2014
7. Produktive Doppeldeutigkeit: Bildung unpolarer Grenzflächen durch Packung von Clustern	2017
8. Aufbau der pentagonalen Samson-Cluster aus MgCu <sub>2</sub> -Fragmenten	2018
9. Durchdringung von Bereichen polarer und unpolarer Bindung	2018
10. Aufbau weiterer Strukturen	2020
11. Schlussfolgerungen	2020

sen gehen letztlich Cluster von Clustern ikosaedrischer und tetraedrischer Polyeder hervor.

Als ein Beispiel betrachten wir Samsons Beschreibung der Strukturen von Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> und NaCd<sub>2</sub> in Abbildung 1.<sup>[32,33]</sup> Der Strukturaufbau beginnt mit einem pentagonalen Komplex aus Friauf-Polyedern (Abbildung 1 a und b). Mehrere dieser pentagonalen Komplexe werden anschließend zu größeren oktaedrischen Clustern verbunden (Abbildung 1 c). Mithilfe einer solchen Einheit mit 234 Atomen lässt sich schließlich die vollständige Struktur erklären.

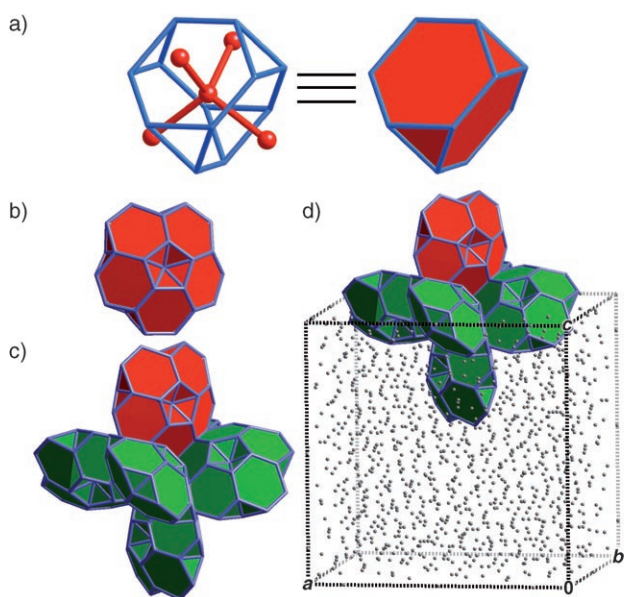
[\*] Dr. D. C. Fredrickson,<sup>[†]</sup> Prof. S. Lee, Prof. R. Hoffmann  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Baker Laboratory  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)  
Fax: (+1) 607-255-4137  
E-Mail: sl137@cornell.edu  
rh34@cornell.edu

[†] Derzeitige Adresse: Department of Inorganic Chemistry Stockholm University 106 91 Stockholm (Schweden)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Animationen der Abbildungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können vom Autor angefordert werden.

**Tabelle 1:** Beispiele kubischer Phasen, die auf Fragmenten von Laves-Phasen basieren.

Verbindung	a-Achse [Å]	Raumgruppe
NaCd <sub>2</sub> <sup>[32]</sup>	30.56	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> <sup>[4]</sup>	28.32	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
Cd <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> <sup>[34]</sup>	25.87	<i>F</i> $\bar{4}3m$
K <sub>17</sub> In <sub>41</sub> <sup>[35]</sup>	24.24	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
Na <sub>6</sub> Tl <sup>[36]</sup>	24.15	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Na <sub>28</sub> In <sub>14</sub> Sn <sub>15</sub> <sup>[37]</sup>	22.99	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Na <sub>17</sub> In <sub>12</sub> Ga <sub>29</sub> <sup>[38]</sup>	21.79	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
Sm <sub>11</sub> Cd <sub>45</sub> <sup>[39]</sup>	21.70	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Na <sub>35</sub> Cd <sub>24</sub> Ga <sub>56</sub> <sup>[40]</sup>	21.29	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Li <sub>18</sub> Cu <sub>5</sub> In <sub>4</sub> Ga <sub>31</sub> <sup>[41]</sup>	19.93	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
FeNiZn <sub>13</sub> <sup>[13]</sup>	18.08	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> <sup>[42]</sup>	17.98	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Fe <sub>22</sub> Zn <sub>48</sub> <sup>[43]</sup>	17.96	<i>F</i> $\bar{4}3m$
CaNa <sub>10</sub> Sn <sub>12</sub> <sup>[44]</sup>	11.22	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> <sup>[2]</sup>	10.54	<i>Fd</i> $\bar{3}m$



**Abbildung 1.** Samsons Aufbau der Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>- und NaCd<sub>2</sub>-Strukturen. a) Das Friauf-Polyeder; b) pentagonaler Komplex bestehend aus fünf flächenverknüpften Friauf-Polyedern; c) die oktaedrische Einheit, die aus sechs dieser pentagonalen Komplexe kantenverknüpfend aufgebaut wird; d) die gleiche Einheit in der vollständigen Elementarzelle der NaCd<sub>2</sub>-Struktur. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Auch andere Beschreibungen komplexer intermetallischer Strukturen griffen auf das Friauf-Polyeder zurück. Der wohl gelungenste Versuch stammt von Andersson, der in Samsons Cu<sub>3</sub>Cd<sub>4</sub>-Struktur einfachere intermetallische Strukturtypen ausmachen konnte. Andersson fand, dass die Friauf-Polyeder zu Baueinheiten der MgCu<sub>2</sub>-Struktur verknüpft sind, die wiederum mit Fragmenten der Pyrochlor-Struktur und von fcc-Strukturen verwachsen sind.<sup>[45]</sup> In einer späteren Studie konnte Andersson außerdem nachweisen, dass die in der Cu<sub>3</sub>Cd<sub>4</sub>-Struktur vorliegenden MgCu<sub>2</sub>-Baueinheiten auch in den Strukturen von NaCd<sub>2</sub> und Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> auftreten,<sup>[46]</sup> wie sie in Abbildung 1 gezeigt sind.

Keine dieser Phasen ist ein sicherer Hafen für Liebhaber des Einfachen.

Die Strukturen und Geometrien, die uns in der Natur begegnen, sind immer aufs Neue verblüffend, und gleiches gilt für den menschlichen Einfallsreichtum beim Erkennen der zugrundeliegenden Muster. Die intermetallischen Phasen dienen als ein hervorragender Beleg. Dabei stellt sich nun die Frage, inwiefern diese Geometrien bezüglich der Bindungsverhältnisse in diesen Phasen tatsächlich von Belang sind. Geometrie und Elektronenstruktur müssen irgendwie miteinander verknüpft sein, denn Chemie ist beides: klassisch *und* quantenmechanisch. Ein Ansatz, um intermetallische Phasen auf der Basis von Elektronenstrukturen zu beschreiben, greift auf die Hume-Rothery-Regeln zurück.<sup>[47–50]</sup> In einem anderen Ansatz wurden modifizierte Wade-Mingos-Regeln verwendet, um Elektronenzahlen in komplexen Polyederstrukturen zu erklären.<sup>[51]</sup> Beispiele dafür sind die eleganten Analysen des Na<sub>35</sub>Cd<sub>24</sub>Ga<sub>56</sub>-Strukturtyps durch Tillard-Charbonnel und Belin<sup>[40]</sup> und des K<sub>17</sub>In<sub>41</sub>-Typs durch Lin und Corbett.<sup>[52]</sup>

In diesem Aufsatz betrachten wir diese komplexen intermetallischen Strukturen aus einem neuen Blickwinkel auf der Grundlage quantenmechanischer Rechnungen. Mithilfe von Mulliken-Populationsanalysen, die Auskunft über die Elektronenverteilung (oder Ladungsdichte) geben, werden wir nachweisen, dass Phasen wie NaCd<sub>2</sub> aus große Blöcke eines einfachen Strukturtyps (nämlich MgCu<sub>2</sub>) aufgebaut sind. Wir zeigen außerdem, dass die komplexen Phasen in Tabelle 1 geometrisch *und* elektronisch als chemische Verzwilligungen der MgCu<sub>2</sub>-Struktur aufgefasst werden können.

Was die Beschreibung der Geometrie anbelangt, werden wir am Ende dem von Andersson vorgeschlagenen Schema sehr nahekommen. Darüber hinaus wird unser quantenmechanischer Ansatz die elektronischen Ursachen für Anders-



Daniel Fredrickson studierte bei Bart Kahr an der University of Washington in Seattle und befasste sich dort mit den Zusammenhängen zwischen Struktur und Orbitalwechselwirkungen. Diese Studien setzte er später an der Cornell University als Doktorand bei Stephen Lee und Roald Hoffmann fort. Zurzeit ist er Postdoc in der Gruppe von Sven Lidin an der Universität Stockholm, wo er Experimente unternimmt, um komplexe intermetallische Phasen zu bändigen.

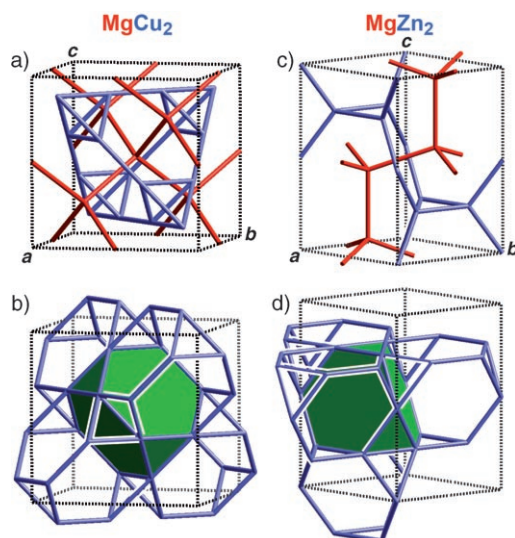


Stephen Lee studierte bei Jeremy Burdett, Jean Rouxel und Wolfgang Jeitschko und befasste sich seither mit intermetallischen Kristallen. Seit 1998 ist er Professor für Chemie und Chemische Biologie an der Cornell University.

sons Vorstellung vom Aufbau komplexer Strukturen aus einfachen Bausteinen aufzeigen.<sup>[45,53]</sup> Auch sind wir bei den MgCu<sub>2</sub>-Blöcken noch nicht am Ende angelangt. Unsere Rechnungen weisen auf einen Übergang zwischen Bereichen mit polarem Bindungscharakter im Zentrum eines solchen Blocks und unpolaren Grenzflächenregionen hin.

## 2. Grundbausteine und „Identitätskrisen“

Unser Weg zur NaCd<sub>2</sub>-Struktur beginnt bei den Laves-Phasen MgCu<sub>2</sub> und MgZn<sub>2</sub>, zwei recht verbreiteten intermetallischen Strukturtypen.<sup>[54]</sup> Beide Strukturen enthalten Tetraedergitter aus Mg-Atomen (rot in Abbildung 2 a und c). Die



**Abbildung 2.** MgCu<sub>2</sub>- und MgZn<sub>2</sub>-Strukturtypen. a) Einzelne Elementarzelle von MgCu<sub>2</sub>. b) Cu-Gitter von flächenverknüpften gekappten Tetraedern (Zwölfecken) in der MgCu<sub>2</sub>-Struktur. Ein einzelnes Polyeder ist grün hervorgehoben. c) Einzelne Elementarzelle von MgZn<sub>2</sub>. d) Zn-Gitter von flächenverknüpften gekappten Tetraedern. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

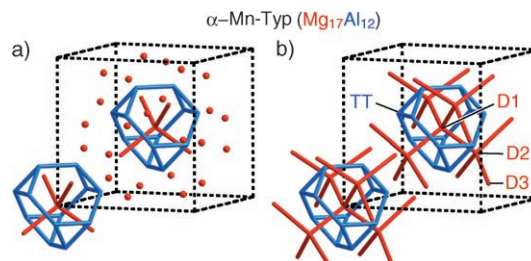
Mg-Atome sind in MgCu<sub>2</sub> in der kubischen und in MgZn<sub>2</sub> in der hexagonalen Diamantstruktur angeordnet. Jedes Mg wird von Cu- bzw. Zn-Atomen in der Form eines an den Ecken gekappten Tetraeders umgeben. Die gekappten Tetraeder benachbarter Mg-Atome sind über ihre Flächen verknüpft, sodass ein kontinuierliches Gerüst gekappter Tetraeder entsteht. Aus der Überlagerung der gekappten Tetraeder mit den Mg(Mg)<sub>4</sub>-Tetraedern entstehen Friauf-Polyeder – die



Roald Hoffmann wurde in Złoczów, Polen, dem heute ukrainischen Zolochiv geboren. Sein Vater war Bauingenieur, und vielleicht stammt daher seine Neigung, den Dingen auf den Grund zu gehen, Strukturen zu erforschen und Brücken zwischen all den Zweigen der Chemie (und darüber hinaus) zu schlagen. Er ist ein wissenschaftlicher Enkel Linus Paulings, der wiederum Sten Samsons Mentor war, und er verbrachte ein halbes Jahr in der Gruppe von Sten Andersson.

Grundbausteine der von Samson beschriebenen intermetallischen Phasen.

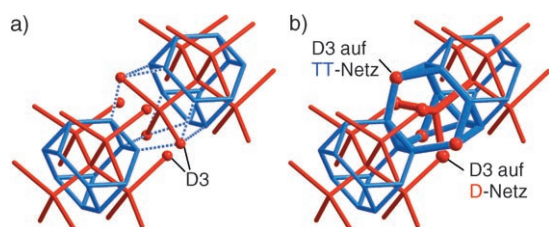
Die Atompositionen in den Strukturen von MgCu<sub>2</sub> und MgZn<sub>2</sub> können leicht in Gitter aus gekappten Tetraedern (TT, truncated tetrahedra) und in Diamantgitter (D) aufgeteilt werden. Bei komplexeren, aus Friauf-Polyedern bestehenden Strukturen ist hingegen eine eindeutige Zuordnung der Atome zu Clustern und Gittern schwierig.<sup>[55]</sup> Ein Beispiel ist die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur,<sup>[2]</sup> die eine geordnete Variante des α-Mn-Strukturtyps ist (Abbildung 3). Die Struktur besteht aus



**Abbildung 3.** Die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur. a) Friauf-Polyeder innerhalb der Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur. b) Ein möglicher Weg, um mit den verbleibenden D3-Atomen das gekappt-tetraedrische (blau) und das Diamantgitter (rot) fortzusetzen. Die Verknüpfung wurde gewählt, um die Beziehung dieser Struktur zur MgCu<sub>2</sub>-Struktur zu verdeutlichen (siehe Abbildung 2a). Die Kürzel der Atompositionen entsprechen denen in Tabelle 2. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

einer innenzentrierten Packung von Friauf-Polyedern mit Al auf den TT-Gitterplätzen und Mg auf den D-Gitterplätzen. Diese Beschreibung umfasst drei der vier symmetrieunabhängigen Gitterplätze. Übrig bleibt der in Abbildung 3 als D3 gekennzeichnete Mg-Gitterplatz, der sich formal auf unterschiedliche Weise mit den zuerst konstruierten Friauf-Polyedern verbinden lässt. Eine naheliegende Variante ist in Abbildung 3b gezeigt, in der wir Bindungen für den (viel) längeren der beiden möglichen D3-D2-Kontakte (ca. 3.4 gegenüber 3.0 Å) eingezeichnet haben. Diese neuen D3-D2-(Mg-Mg)-Bindungen setzen das zentrale Mg(Mg)<sub>4</sub>-Tetraeder in der Weise fort, dass man einen Ausschnitt der kubischen Diamantstruktur erhält. Zusammen mit dem gekappten Al-Tetraeder bildet das erweiterte Diamantgitter nun ein Fragment der MgCu<sub>2</sub>-Struktur. So gesehen ist die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur also eine innenzentrierte Packung von Fragmenten des MgCu<sub>2</sub>-Typs.

Eine andere Zuteilung der D3-Gitterplätze unter Verwendung der kürzeren Mg-Mg-Kontakte ist in Abbildung 4 gezeigt. Wir beginnen mit den beiden MgCu<sub>2</sub>-Fragmenten aus Abbildung 3a und suchen nach weiteren Kontakten zu den D3-Gitterplätzen, um die Gitter der zuerst gebildeten Friauf-Polyeder fortzusetzen. Diese die TT-Gitter fortsetzenden Kontakte sind durch blaue punktierte Linien gekennzeichnet (Abbildung 4a). Tatsächlich erhält man ein neues gekapptes Tetraeder, das die ursprünglichen Cluster miteinander verbindet! Dieses Polyeder ist Teil eines vollständigen Friauf-Polyeders mit dem D2-Gitterplatz im Zentrum (in Abbildung 4b durch dicke Linien gekennzeichnet). Wie man den Positionen der roten Kugeln in Abbildung 4b entnehmen kann, hat der D3-Gitterplatz eine Doppeldeutigkeit innerhalb des neuen Friauf-Polyeders.<sup>[26]</sup> Von den sechs D3-Kugeln



**Abbildung 4.** Alternative Zuteilung der D3-Positionen im  $\alpha$ -Mn-Strukturtyp ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) zu Diamant- (D) und gekappt-tetraedrischen (TT) Gittern. a) Zwei benachbarte  $\text{MgCu}_2$ -Fragmente in der  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Struktur. Die D3-Gitterplätze sind durch rote Kugeln gekennzeichnet. Blaue Punktlinien zeigen enge Kontakte zu D3-Gitterplätzen an, die die TT-Gitter des  $\text{MgCu}_2$ -Fragments fortsetzen. b) Aus diesen Kontakten resultiert ein Friauf-Polyeder an der Grenzfläche zwischen den  $\text{MgCu}_2$ -Fragmenten. Der D3-Gitterplatz ist Teil sowohl des TT- als auch des D-Gitters. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

befinden sich drei auf dem gekappten Tetraeder des entstehenden Friauf-Polyeders, während sich die anderen drei auf dem D-Gitter befinden.

Es gibt also eine „Identitätskrise“. Oder besteht doch die Möglichkeit, die D3-Gitterplätze systematischer zuzuordnen? Könnten wir z.B. den „analogen Computer“ der Struktur zu Hilfe nehmen? Sprich: das Auswahlprinzip, nach der Al- und Mg-Atome bestimmte Gitterplätze besetzen, ihre Kolorierung also? Wie sich zeigt, wird neben D1 und D2 auch der D3-Gitterplatz von Mg besetzt (Samson merkte jedoch an, dass die beobachtete Phasenbreite der Struktur auf eine Teilbesetzung der D3-Gitterplätze durch Al zurückgehen könnte).<sup>[26]</sup> Dieser Beobachtung folgend, sortieren wir die D3-Gitterplätze vorläufig zu den anderen Diamantgitterplätzen.

Nachdem wir auf geometrische Aspekte der Laves-Phasen und  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Struktur eingegangen sind, wenden wir uns nun dem Zusammenhang zwischen diesen geometrischen Eigenschaften und grundlegenden Merkmalen ihrer Elektronenstrukturen zu.

### 3. Zusammenhang von Geometrie und Elektronenstruktur

Um den Zusammenhang zwischen geometrischer und elektronischer Struktur zu verdeutlichen, betrachten wir hypothetische Legierungen mit statistischer, „gemittelter“ Mg/Cu-, Mg/Zn- und Mg/Al-Besetzung aller Gitterplätze. Solche Modelle, wiewohl unrealistisch, geben Aufschluss über die Besetzungsverhältnisse in realen Systemen.<sup>[56–61]</sup> Bei einer gegebenen Elektronenzahl unterscheiden sich Atome auf kristallographisch unabhängigen Gitterplätzen in ihren Elektronenpopulationen. Der Ursprung dieses Phänomens bleibt noch zu klären. Longuet-Higgins und Mitarbeiter beobachteten bereits 1950, dass in einer realen Verbindung die stärker elektronegativen Atome jene Gitterplätze bevorzugen, deren Elektronenpopulation in der „gemittelten“ Stammstruktur am höchsten ist.<sup>[56]</sup> Für diese Korrelation zwischen den berechneten Elektronenpopulationen einer fehlgeordneten Referenzstruktur und experimentell bestimmten Präferenzen für bestimmte Gitterplätze führte

Gimarc den Begriff der „topologischen Ladungsstabilisierung“ ein.<sup>[57]</sup> Es gibt noch weitere Methoden, um aus Berechnungen gemittelter Strukturen Informationen über Besetzungen von Gitterplätzen zu gewinnen. Franzen und Köckerling verwendeten Überlappungspopulationen aus ähnlichen Rechnungen, um Trends bei Mischbesetzungen zu erklären, z.B. bei der partiellen Nb-Ta-Anordnung in Nb-Ta-Sulfiden.<sup>[58]</sup>

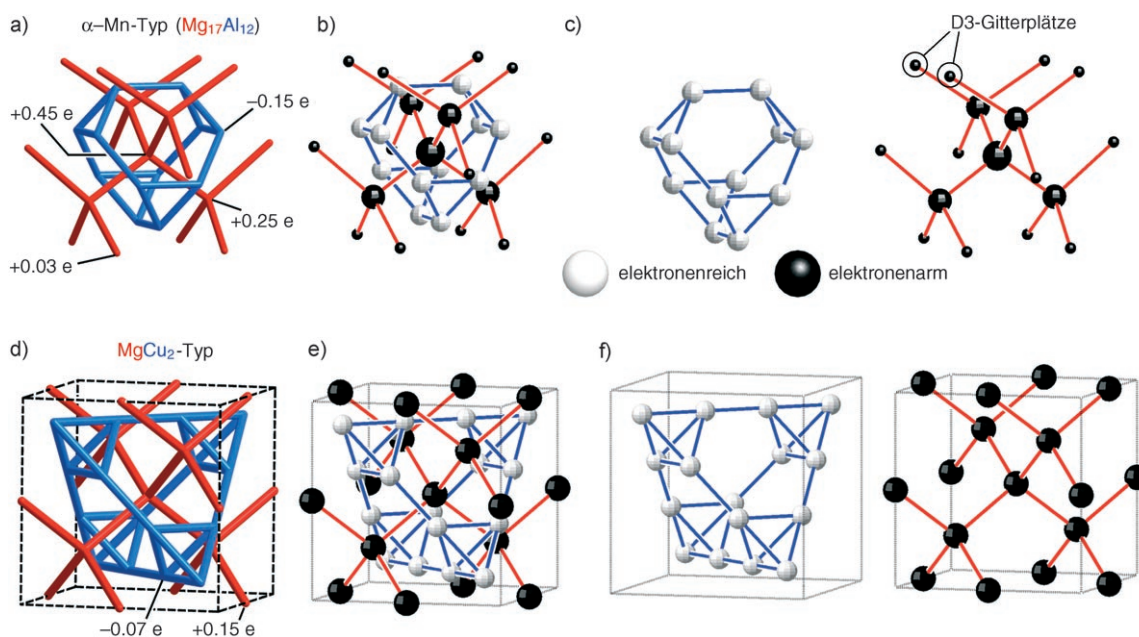
Wir sind diesem Ansatz gefolgt und haben die Bandstrukturen der  $\text{MgCu}_2$ - und  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Strukturtypen mit der Extended-Hückel(EH)-Methode berechnet, wobei wir im Modell der gemittelten Legierung alle Gitterplätze mit Al-Atome besetzt und die Gesamtladung pro Elementarzelle auf die mittlere Elektronenzahl von  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  korrigiert haben:  $(17 \times 2 + 12 \times 3) / 29 = 70 / 29 = 2.41$  Elektronen pro Atom. (Die EH-Parameter haben wir durch LDA-DFT-Rechnungen kalibriert, siehe Anhang.) Danach wurde die Elektronendichte auf den einzelnen Gitterplätzen durch eine Mulliken-Populationsanalyse berechnet.

Die erhaltenen Elektronenpopulationen sind in Abbildung 5 dargestellt. In den Abbildungen 5a und d ist die relative Mulliken-Population (d.h. die Abweichung von der durchschnittlichen Elektronenzahl je Atom) für alle Gitterplätze numerisch angegeben.<sup>[59]</sup> In beiden untersuchten Strukturen sind die Gitterplätze des Diamantgitters (rot) elektronenarm, während die Gitterplätze des TT-Gitters (blau) alle elektronenreich sind.

Noch deutlicher wird dies in den Abbildungen 5b und e, wo das Vorzeichen der relativen Mulliken-Population durch schwarze (elektronenarm) und weiße Kugeln (elektronenreich) gekennzeichnet ist. Die D-Gitter der  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ - und  $\text{MgCu}_2$ -Strukturen erscheinen darin als schwarze, durch rote Linien verbundene Kügelchen, und die TT-Gitter als weiße, durch blaue Linien verbundene Kügelchen. Die Kugelvolumen geben die jeweilige relative Mulliken-Population wieder. Diese Konventionen werden wir im gesamten weiteren Aufsatz beibehalten.

Unsere Betrachtung der Elektronenstruktur eröffnet einen neuen Blickwinkel auf die strukturelle Doppeldeutigkeit des D3-Gitterplatzes in  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (siehe Abbildung 5c). Wir haben gesehen, dass dieser Gitterplatz entweder der TT- oder der D-Teilstruktur zugeordnet werden kann, je nachdem, welche Bindungen man zeichnet. Entsprechend dieser Doppeldeutigkeit ist die relative Mulliken-Population klein (d.h. etwa durchschnittliche Elektronenzahl). Während sich die Mulliken-Population der anderen Gitterplätze in der  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Struktur im Vergleich zum entsprechenden Gitterplatz in der  $\text{MgCu}_2$ -Struktur erhöht, verringert sich der Wert für den D3-Gitterplatz.

Die experimentell bestimmten Anordnungen der Gitterplätze in  $\alpha$ -Mn ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) und  $\text{MgCu}_2$  sind mit den berechneten durchschnittlichen Elektronendichten im Einklang. Von Verbindungen des  $\text{MgCu}_2$ -Typs ist bekannt, dass elektropositive Atome (d.h. die weniger elektronegativen Atome der Struktur) Mg-Gitterplätze und elektronegative Atome Cu-Gitterplätze bevorzugen. Unter den mehr als 228 binären  $\text{AB}_2$ -Verbindungen des  $\text{MgCu}_2$ -Typs gibt es nur neun Fälle, bei denen die Elektronegativität des A-Atoms die des B-Atoms übertrifft.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 5.** Relative Mulliken-Elektronpopulationen: a–c) des  $\alpha$ -Mn-Strukturtyps ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ); d–f) des  $\text{MgCu}_2$ -Strukturtyps. In (a) und (d) sind die Zahlenwerte der relativen Populationen angegeben. Die Abbildungen (b) und (e) enthalten graphische Darstellungen der relativen Mulliken-Populationen in Form von weißen (elektronenreich) und schwarzen Kugeln (elektronenarm im Vergleich zur durchschnittlichen Elektronenzahl). Das Kugelvolumen gibt den Absolutwert der relativen Population am jeweiligen Gitterplatz wieder. c, f) Getrennte Darstellung der elektronenreichen und elektronenarmen Gitterplätze. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

**Tabelle 2:** Atombesetzungen in binären Verbindungen des  $\alpha$ -Mn-Typs (nach Fässler et al.).<sup>[63]</sup>

Verbindung	D1 <sup>[a]</sup>	D2	D3	TT
$\text{Er}_5\text{Mg}_{24}$ <sup>[64]</sup>	1 Er	4 Er	12 Mg	12 Mg
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ <sup>[2]</sup>	1 Mg	4 Mg	12 Mg	12 Al
$\text{K}_5\text{Pb}_{24}$ <sup>[63]</sup>	1 K	4 K	12 Pb	12 Pb
$\text{NbRe}_3$ <sup>[65]</sup>	1 Nb	4 Nb	2.26 Nb/9.74 Re	12 Re
$\text{Sc}_5\text{Re}_{24}$ <sup>[66]</sup>	1 Sc	4 Sc	12 Re	12 Re
$\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$ <sup>[67]</sup>	1 Ti	4 Ti	12 Re	12 Re
$\text{Tm}_5\text{Mg}_{24}$ <sup>[64]</sup>	1 Tm	4 Tm	12 Mg	12 Mg
$\text{YMg}_{6.8}$ <sup>[68]</sup>	1 Y	2.72 Y/1.28 Mg	12 Mg	12 Mg
$\text{Y}_5\text{Mg}_{24}$ <sup>[69]</sup>	0.25 Mg/0.75 Y	4 Y	12 Mg	12 Mg

[a] Bezüglich der Gitterplatznummerierung siehe Abbildung 3 b.

In Tabelle 2 sind die Gitterplätze binärer Verbindungen des  $\alpha$ -Mn-Typs mit den beobachteten Atombesetzungen angegeben (viele Verbindungen des  $\alpha$ -Mn-Typs sind Legierungen; eine geordnete Atomverteilung ist nicht festzustellen). Fässler und Mitarbeiter haben diese Tabelle als Teil einer Studie zur Atombesetzung in  $\text{K}_5\text{Pb}_{24}$  zusammengestellt.<sup>[63]</sup> Wir bezeichnen die vier kristallographisch unabhängigen Gitterplätze dieser Strukturen als TT und D1–D3, entsprechend Abbildung 3. Die stärker elektronegative Atomsorte besetzt TT-Gitterplätze. Bei den meisten Verbindungen ist es aus stöchiometrischen Gründen jedoch nicht möglich, dass sich die Elemente streng getrennt auf die TT- und D-Gitterplätze verteilen. In diesen Fällen besetzen die übrig bleibenden Atome des elektronegativeren Elements notgedrungen den elektronenreichsten D-Gitterplatz, nämlich D3 (im Fall der Y-Mg-Strukturen gefolgt von D1 und D2).

## 4. Auf dem Weg zur NaCd<sub>2</sub>-Struktur

### 4.1. Cluster vom MgCu<sub>2</sub>-Typ

Unsere im vorigen Abschnitt beschriebene Mulliken-Populationsanalyse zeigte den Hauptunterschied zwischen der  $\text{MgCu}_2$ - und der  $\alpha$ -Mn-Struktur auf. Die  $\text{MgCu}_2$ -Struktur besteht aus einem elektronenreichen Gitter gekappter Tetraeder, das von einem elektronenarmen Diamantgitter durchdrungen ist. Beide Gitter sind endlos ausgedehnt, und von Friauf-Polyeder zu Friauf-Polyeder bleibt die Bindungspolarität einheitlich. Bei der  $\alpha$ -Mn-Struktur geht diese Einheitlichkeit hingegen verloren, denn die einzelnen polaren Friauf-Polyeder werden durch eine unpolare Schicht voneinander getrennt (d. h., die relativen Mulliken-Populationen in dieser Schicht gehen gegen null). Die Struktur besteht also aus polaren Blöcken, die in einer unpolaren Matrix eingebettet sind.

Mit diesem Wissen ausgestattet wenden wir uns zwei der komplexesten intermetallischen Phasen zu, die man kennt: der NaCd<sub>2</sub>- und der  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ -Struktur. Die Aufklärung dieser Strukturen in den 60er Jahren gilt noch heute als ein Meilenstein der Kristallographie, allerdings blieb die Qualität der Strukturanalysen auf dem damaligen Stand der Technik begrenzt. Die  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ -Phase weist Teilbesetzungen und Fehlorderungen auf, die jeden Versuch einer quantenmechanischen Berechnung oder Strukturbeschreibung praktisch unmöglich machen. In der NaCd<sub>2</sub>-Struktur spielen Fehlorderungen hingegen keine große Rolle (zumindest in den gegenwärtigen Strukturmodellen),<sup>[70]</sup> und es gibt nur wenige Gitterplätze, die eine Teilbesetzung durch Cd oder eine

Mischbesetzung durch Na und Cd aufweisen. Wir wählen deshalb die NaCd<sub>2</sub>-Struktur als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen.

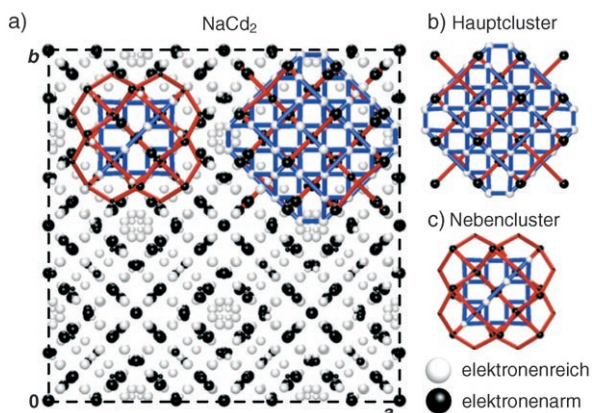
Unser Ansatz besteht darin, auf der Basis von Elektronenstrukturrechnungen das gesamte Gitter in elektronenrei-

che und elektronenarme Teilgitter zu zerlegen und diese getrennt zu betrachten. Analog zur Behandlung der α-Mn- und der MgCu<sub>2</sub>-Struktur werden wir die relativen Mulliken-Populationen einer hypothetischen ungeordneten Na-Cd-Legierung im NaCd<sub>2</sub>-Strukturtyp untersuchen, wobei wir die Elektronenzahl auf die von Andersson gelöste Struktur mit 1.63 Elektronen pro Atom korrigieren (siehe Anhang).

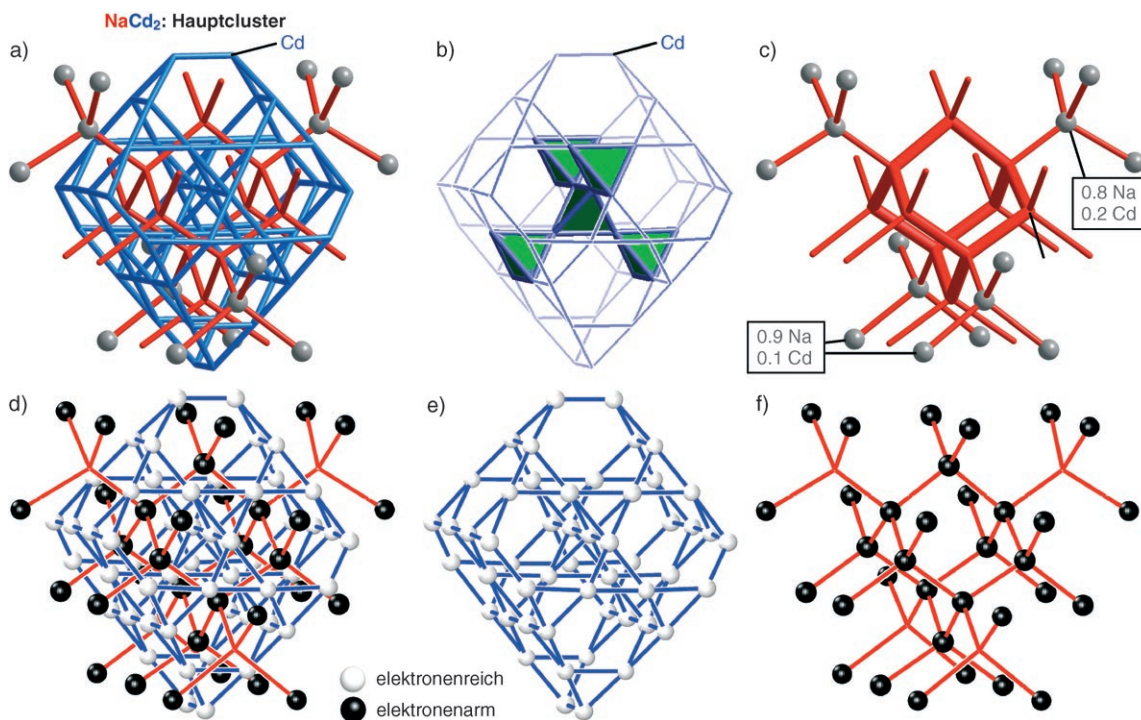
Betrachtet man die Elektronenstruktur von NaCd<sub>2</sub>, so fallen zwei Fragmente unterschiedlicher Größe auf. Wir bezeichnen diese geordneten Atomgruppierungen als Hauptcluster und Nebencluster (Abbildung 6). Beide haben Tetraedersymmetrie mit jeweils einer tetraedrischen Wyckoff-Position innerhalb der flächenzentrierten kubischen Elementarzelle als Symmetriezentrum. Wie wir sehen werden, liegen sämtliche Atome der NaCd<sub>2</sub>-Elementarzelle entweder auf einem dieser beiden Clustertypen oder auf den schmalen Grenzflächen zwischen den Clustern.

An der Stelle weisen wir darauf hin, dass wir den Begriff „Cluster“ hier nicht im üblichen Sinne verwenden. Vielmehr verstehen wir darunter Anordnungen von Atomen in einem Kristallgitter, die eine erkennbare Einheit bilden. Die Cluster sind dabei nicht voneinander isoliert, sondern mit anderen Clustern zu einem Gitter verbunden.<sup>[71]</sup>

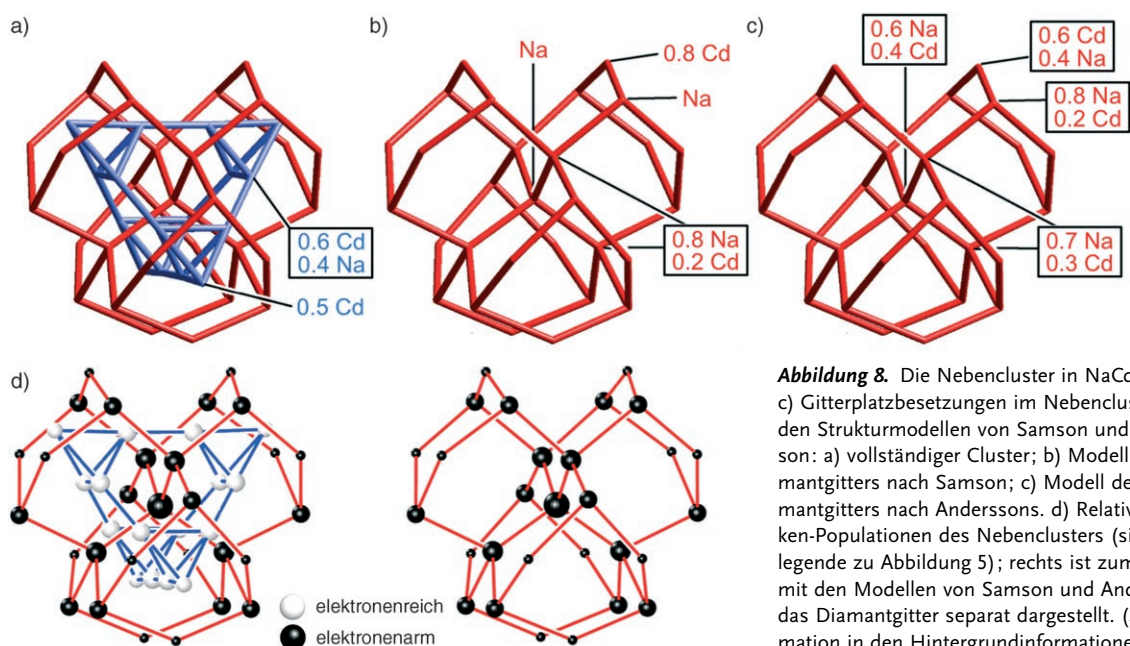
Eine genauere Ansicht des Hauptclusters ist in Abbildung 7a–c gezeigt. Er besteht aus zehn Friauf-Polyedern, die über hexagonale Flächen ihrer gekappten Tetraeder (blau) miteinander verknüpft sind. Bei dieser Verknüpfung entstehen kleine Tetraeder, wie in der MgCu<sub>2</sub>-Struktur (Abbil-



**Abbildung 6.** Aus den relativen Mulliken-Populationen abgeleitete Fragmente des MgCu<sub>2</sub>-Typs in der NaCd<sub>2</sub>-Struktur. a) Darstellung relativer Mulliken-Populationen in der vollständigen Elementarzelle. b) Das größere MgCu<sub>2</sub>-Fragment (Hauptcluster). c) Das kleinere MgCu<sub>2</sub>-Fragment (Nebencluster). Zur Darstellung der relativen Mulliken-Populationen siehe Bildlegende von Abbildung 5. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen detaillierte Ansichten der Haupt- bzw. Nebencluster. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)



**Abbildung 7.** Die Hauptcluster in NaCd<sub>2</sub>. a–c) Gitterplatzbesetzungen im Hauptcluster nach dem Strukturmodell von Andersson: a) vollständiger Cluster; b) aus Cd-Atomen bestehendes Fragment gekappter Tetraeder; c) hauptsächlich aus Na-Atomen bestehendes Fragment der Diamantstruktur. d) Relative Mulliken-Populationen des Hauptclusters (siehe Bildlegende von Abbildung 5). e) Die elektronenreichen Gitterplätze bilden Gitter aus gekappten Tetraedern und kleinen Tetraedern, die der Cu-Teilstruktur des MgCu<sub>2</sub>-Strukturtyps entsprechen. f) Die elektronenarmen Gitterplätze sind zu tetraedrischen Gerüsten angeordnet, die den diamantoiden Mg-Gittern innerhalb der MgCu<sub>2</sub>-Struktur entsprechen. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)



**Abbildung 8.** Die Nebencluster in NaCd<sub>2</sub>. a–c) Gitterplatzbesetzungen im Nebencluster nach den Strukturmodellen von Samson und Andersson: a) vollständiger Cluster; b) Modell des Diamantgitters nach Samson; c) Modell des Diamantgitters nach Anderssons. d) Relative Mulliken-Populationen des Nebenclusters (siehe Bildlegende zu Abbildung 5); rechts ist zum Vergleich mit den Modellen von Samson und Andersson das Diamantgitter separat dargestellt. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Abbildung 7b). Die kleinen Tetraeder sind eckenverknüpft, sodass wiederum Tetraeder entstehen. Bei der Verknüpfung der Friauf-Polyeder gehen die rot dargestellten Atome direkte Bindungen ein (Abbildung 7c). Die inneren Atome des resultierenden Fragments bilden ein Adamantan-Gerüst, wie es ganz typisch auch in der kubischen Diamantstruktur vorliegt. Weitere Atome vervollständigen die tetraedrische Koordination der am Adamantan-Gerüst beteiligten Atome. Kurz gefasst: Bei der Verknüpfung der Friauf-Polyeder zum Hauptcluster entsteht letztlich eine gekappte Variante der Mg- und Cu-Gitter des MgCu<sub>2</sub>; der Hauptcluster kann einfach als ein Fragment der MgCu<sub>2</sub>-Struktur aufgefasst werden.

Diese Strukturanalogie des Hauptclusters zur MgCu<sub>2</sub>-Struktur spiegelt sich in der Verteilung der Mulliken-Populationen wider (Abbildung 7d–f). Das Gitter aus gekappten Tetraedern (TT; Typ: Cu-Netz) ist elektronenreich (Abbildung 7e), während das Diamantgitter (D; Typ: Mg-Netz) elektronenarm ist (Abbildung 7f).

Der Nebencluster leitet sich ebenfalls von der MgCu<sub>2</sub>-Struktur ab (Abbildung 8a–c). Er enthält einen einzelnen Friauf-Polyeder, den zusätzliche Atome zum vollen Cluster aufbauen. Einige dieser zusätzlichen Atome setzen das Diamantgitter vom Zentrum des Clusters ausgehend fort (in der Weise, dass vier kantenverknüpfte Adamantan-Fragmente entstehen), sodass die Mg-Unterstruktur der MgCu<sub>2</sub>-Struktur nachgebildet wird. Die restlichen Atome überdachen die Dreiecksflächen der gekappten Tetraeder und bauen so das Cu-Gitter der MgCu<sub>2</sub>-Struktur aus. Die Mulliken-Populationen des Nebenclusters sind in Abbildung 8d dargestellt. Wie beim Hauptcluster besteht eine klare Trennung zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Gitterplätzen. Die Gitterplätze des TT-Gitters sind elektronenreich und die des D-Gitters elektronenarm.

#### 4.2. Gitterplatzbesetzungen in der NaCd<sub>2</sub>-Struktur

Wie korrelieren diese mit der EH-Methode berechneten Mulliken-Populationen mit den experimentell bestimmten Gitterplatzbesetzungen? Nach dem Konzept der topologischen Ladungsstabilisierung sollten die D-Gitterplätze von den elektropositiven Na-Atomen und die TT-Gitterplätze von den relativ elektronegativen Cd-Atomen bevorzugt werden. Beim Hauptcluster ist das tatsächlich auch der Fall (Abbildung 7a–c): Sämtliche TT-Gitterplätze (blau) werden ausschließlich durch Cd besetzt und – mit zwei Ausnahmen – alle D-Gitterplätze durch Na. Die Ausnahmen betreffen zwei Gitterplätze mit Mischbesetzung an der Clusterperipherie. Einer davon ist hauptsächlich ein Na-Gitterplatz (0.9Na, 0.1Cd), während der zweite einen höheren Cd-Anteil hat (0.8Cd, 0.2Na). Bemerkenswerterweise sind bei diesen Ausnahmen die Gitterplatzbesetzungen mit den Mulliken-Populationen im Einklang: Der hauptsächlich mit Cd-Atomen besetzte Gitterplatz ist leicht elektronenreich, während der Gitterplatz mit schwacher Cd-Besetzung der am wenigsten elektronenarme unter den verbleibenden D-Gitterplätzen ist.

Im Nebencluster ist die Anordnung der Na- und Cd-Atome nicht annähernd so klar. In Abbildung 8a–c werden die Na- und Cd-Besetzungen der Strukturmodelle von Samson und Andersson miteinander verglichen. In beiden kommen Misch- und Teilbesetzungen vor. Das Na/Cd-Muster im TT-Gitter ist bei beiden Modellen im Wesentlichen das gleiche (Abbildung 8a). Unterschiede gibt es hingegen beim D-Gitter: Nach Samson (Abbildung 8b) ist es hauptsächlich durch Na-Atome besetzt, nach Andersson (Abbildung 8c) gibt es eine stärkere Cd/Na-Mischbesetzung. Das Samson-Modell gibt unsere Beobachtung besser wieder, dass die D-Gitter der Fragmente vom MgCu<sub>2</sub>-Typ vorzugsweise elektropositiv sind.

Anhand den Mulliken-Populationen lassen sich jedoch einige Merkmale der experimentellen Na/Cd-Anordnungen



im Nebencluster erklären. So kann man beispielsweise für die zweifach koordinierten D-Gitterplätze in Abbildung 8d (die sehr kleinen Kugeln zeigen eine in etwa durchschnittliche Elektronenzahl an) eine gewisse Cd-Besetzung erwarten. Tatsächlich ist dieser Gitterplatz in beiden Strukturmodellen vorwiegend durch Cd besetzt (Abbildung 8b,c).

Für den Hauptcluster stimmen semiquantitative Theorie und Experiment gut überein, sodass sich die Frage stellt, warum beim Nebencluster Diskrepanzen auftreten. Eine Möglichkeit wäre, dass das Verhältnis von D- zu TT-Gitterplätzen in der NaCd<sub>2</sub>-Struktur so ist, dass sich eine Stöchiometrie von 1Na:2Cd nicht adäquat unterbringen lässt. 544 der 1192 Atome in der Elementarzelle befinden sich auf den TT-Gitterplätzen der Haupt- und Nebencluster, 536 auf den D-Gitterplätzen und 112 auf Zwischengitterplätzen. Weniger als die Hälfte der Gitterplätze sind TT-Gitterplätze, der Anteil der Cd-Atome beträgt aber etwa zwei Drittel. Demzufolge sollte man auch Cd-Atome auf D-Gitterplätzen finden. Ein Gutachter dieses Manuskripts wies auf einen möglichen entropischen Effekt bei dieser und anderen Fehlern in Samson-Phasen hin, den unsere Mulliken-Analyse nicht berücksichtigt. Wir werden weiter unten sehen, dass die Diskrepanzen, ähnlich wie beim D3-Gitterplatz in Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, auf eine strukturelle Doppeldeutigkeit zurückgeführt werden können.

#### 4.3. Die vollständige NaCd<sub>2</sub>-Struktur

Die vollständige NaCd<sub>2</sub>-Struktur entsteht durch Packung der Haupt- und Nebencluster, entsprechend der Zentrierung *F* und der Gleitspiegelebenen *d* in der Raumgruppe *Fd3m*. Das Entstehen der Packung wird am besten veranschaulicht, indem man die Anordnung der beiden Cluster in der Elementarzelle zuerst einzeln betrachtet und diese anschließend zusammenfügt (Abbildung 9). Wir beginnen mit dem Nebencluster (Abbildung 9a), den wir zur Vereinfachung „abkürzen“, indem wir nur die TT-Gitterplätze zeichnen (hier

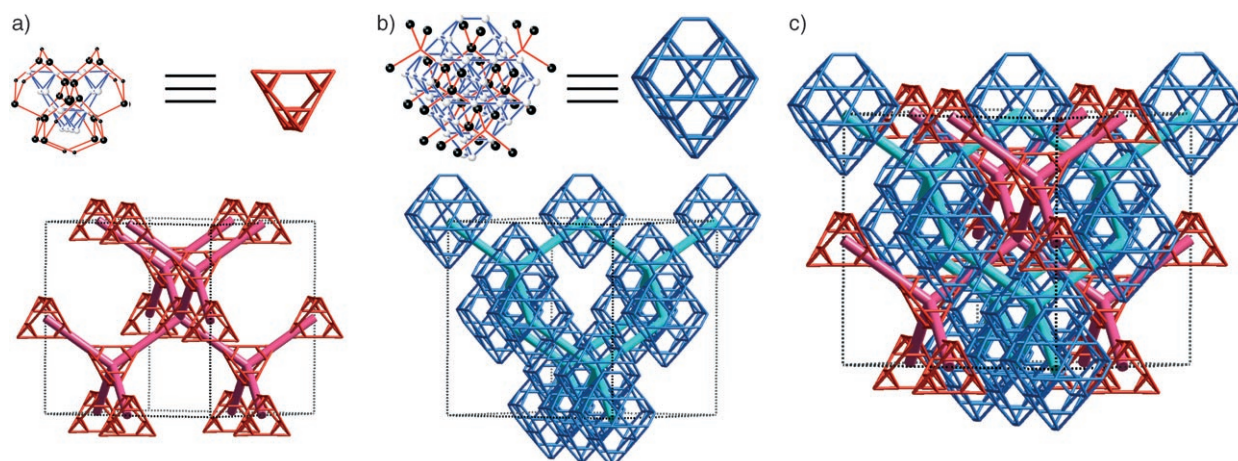
rot). Im unteren Teil von Abbildung 9a ist gezeigt, wie sich die TT-Gitterplätze in der Elementarzelle von NaCd<sub>2</sub> anordnen. Wir skizzieren die aus einer solchen Packung resultierenden Muster, indem wir die Clusterzentren durch rosa-farbene Stäbe verbinden. Aus der Anordnung der Stäbe folgt, dass jeder Nebencluster tetraedrisch von vier weiteren Nebenclustern umgeben wird. Tatsächlich bilden die Verbindungslinien ein Diamantgitter, die Nebencluster sind also diamantoid gepackt.

Wir verwenden in Abbildung 9b eine ähnliche Kurzschriftung, um die Packung der Hauptcluster zu veranschaulichen. Wie bei den Nebenclustern ergibt die Packung der Hauptcluster ein Diamantgitter (hellblaue Linien), dessen Ursprung um 0.5 *c* (oder entsprechend 0.5 *a* oder 0.5 *b*) gegen das Gitter des Nebenclusters verschoben ist.

Die NaCd<sub>2</sub>-Struktur (abgesehen von Zwischenatomen, siehe Abschnitt 6) entsteht durch die Überlagerung der beiden Diamantgitter der Haupt- und Nebencluster (Abbildung 9c). Eine solche Anordnung zweier sich durchdringender Diamantgitter wird auch als doppelte Diamantstruktur bezeichnet. Bekannte Beispiele sind die Strukturen von Cuprit (Cu<sub>2</sub>O) und von NaTl, in der Na und Tl zwei getrennte, sich durchdringende Diamantgitter bilden. Vom NaTl lässt sich die NaCd<sub>2</sub>-Struktur ableiten, indem man die Na- und Tl-Atome durch zwei verschieden große Fragmente des MgCu<sub>2</sub>-Typs, den Haupt- und den Nebencluster, ersetzt.

#### 5. Elektronisch definierte Bereiche mit unterschiedlicher Polarität

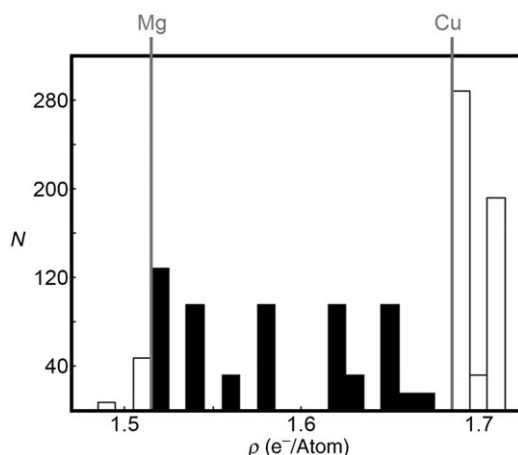
Wir erkennen nun einige Gemeinsamkeiten in der komplexen NaCd<sub>2</sub>- und der einfacheren Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur. Die Mulliken-Populationsanalysen zeigen, dass sich beide Strukturen auf Packungen von Fragmenten des MgCu<sub>2</sub>-Typs zurückführen lassen. Im Falle der Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur konnten wir sehen, dass diese Fragmente von einer Schicht aus unpolaren Atomen begrenzt werden. Damit wird die Struktur in



**Abbildung 9.** Packung der Neben- und Hauptcluster in der NaCd<sub>2</sub>-Struktur. a) Anordnung der Nebencluster zu einem Diamantgitter; b) Anordnung der Hauptcluster zu einem weiteren Diamantgitter. c) Die Durchdringung dieser beiden Gitter ergibt eine doppelte Diamantstruktur von Fragmenten von Laves-Phasen. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Regionen mit polarem und unpolarem Bindungscharakter aufgeteilt. Wir werden nun untersuchen, ob es eine solche Aufteilung auch in der komplexeren NaCd<sub>2</sub>-Struktur gibt.

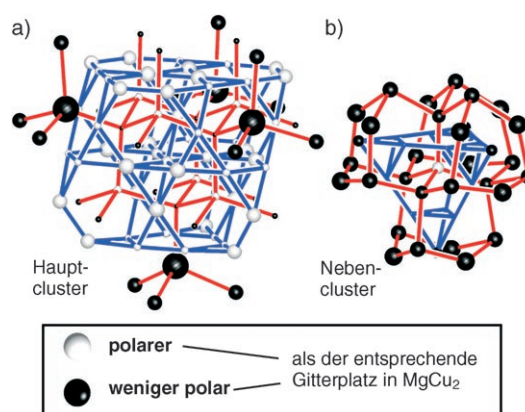
Abbildung 10 zeigt die Elektronenpopulationen der NaCd<sub>2</sub>-Struktur in einem Histogramm (Zahl der Atome je



**Abbildung 10.** Histogramm für die Verteilung der Mulliken-Elektronendichten  $\rho$  über die Atome der NaCd<sub>2</sub>-Struktur ( $N$ : Zahl der Atome). Die beiden vertikalen grauen Linien entsprechen den Elektronendichten, die für die Mg- bzw. Cu-Gitterplätze in der MgCu<sub>2</sub>-Struktur berechnet wurden. Schwarze Säulen: Gitterplätze mit einer Elektronendichte zwischen den Werten für Mg und Cu; weiße Säulen: alle übrigen Gitterplätze. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Elektronendichtebereich). Zwei graue Linien markieren die Mulliken-Populationen der Mg- und Cu-Gitterplätze im MgCu<sub>2</sub>-Strukturtyp (bei der gleichen Elektronenzahl, 1.63 Elektronen/Atom, die unter der Annahme der Besetzung aller Positionen mit Cd berechnet wurde). Würde die Beschreibung, wonach die NaCd<sub>2</sub>-Struktur aus MgCu<sub>2</sub>-Fragmenten besteht, perfekt passen, so müsste das Histogramm zwei scharfe Peaks bei diesen Elektronenzahlen aufweisen. Stattdessen erhält man eine Streuung über einen breiten Wertebereich von 1.49–1.71 Elektronen/Atom. Wie in der Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur erscheinen weniger polare Gitterplätze mit Elektronenzahlen zwischen den Werten der Kationen- und Anionengitterplätze des MgCu<sub>2</sub>-Typs.

Diese Trennung zwischen relativ polaren und unpolaren Gitterplätzen ist in Abbildung 11 illustriert. Hier überlagern wir die Strukturen der Haupt- und Nebencuster durch Kugeln, deren Schwarz/Weiß-Farbcode den mit schwarzen und weißen Balken markierten Elektronendichten im Histogramm von Abbildung 10 entspricht. Weiße Kugeln entsprechen einem Gitterplatz, der entweder elektronenreicher als die Cu-Gitterplätze oder elektronenärmer als die Mg-Gitterplätze des MgCu<sub>2</sub>-Typs ist. Dies sind Gitterplätze hoher Polarität. Schwarze Kugeln markieren Atome auf Gitterplätzen geringer Polarität, d. h. im Bereich zwischen Mg und Cu in Abbildung 10. Die Kugelvolumen der Diamantgitterplätze sind der Entfernung zur Mg-Linie proportional, und die der gekappt-tetraedrischen Gitterplätze der Entfernung zur Cu-Linie. Man beachte, dass die Kugelvolumen hier ein Maß für die Abweichung der Elektronendichte auf einem



**Abbildung 11.** Polaritäten der Gitterplätze in a) den Hauptclustern und b) den Nebencustern der NaCd<sub>2</sub>-Struktur. Weiße Kugeln entsprechen den beiden Bereichen mit weißen Säulen in Abbildung 10. Diese Gitterplätze sind entweder „kationischer“ als die Mg-Gitterplätze oder „anionischer“ als die Cu-Gitterplätze im MgCu<sub>2</sub>-Typ. Das Volumen einer Kugel entspricht dem Abstand von der Mg-Linie (für Diamantgitterplätze) oder von der Cu-Linie (für gekappt-tetraedrische Gitterplätze) im Histogramm. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Gitterplatz gegenüber einem Standardwert sind und kein Maß für die Elektronendichte selbst.

Qualitativ geben die Kugeln einen Eindruck von der überschüssigen Ladung auf jedem Gitterplatz. Gitterplätze mit großen weißen Kugeln entsprechen in etwa den Kationen und Anionen normaler ionischer Salzstrukturen. Große schwarze Kugeln markieren Atome mit unpolarem Bindungscharakter, wie sie in Elementstrukturen vorliegen.

Wir sind leicht versucht, polare Regionen als vorwiegend ionisch und unpolare Regionen als vorwiegend kovalent zu beschreiben. Ein Gutachter dieses Manuskripts verwies zu recht darauf, dass wir, abgesehen von der Variation der Elektronenzahl, keine Anhaltspunkte zum Bindungstyp haben und dass diese Ladungen außerdem nicht zwischen kovalenter und metallischer Bindung differenzieren können.

Ein Blick auf Abbildung 11 zeigt deutlich, dass im Clusterinneren höhere Polaritäten auftreten (weiße Kugeln oder sehr kleine schwarze Kugeln zeigen Werte an, die denen des MgCu<sub>2</sub>-Typs nahekommen). Bereiche mit geringer Polarität gibt es an den kleinen Flächen des Hauptclusters auf der D-Unterstruktur (rot). Der Nebencuster weist einen stärker unpolaren Charakter auf, und die kleine TT-Unterstruktur (blau in Abbildung 11 b) wird komplett von einer Schale aus schwarzen Kugeln umschlossen.

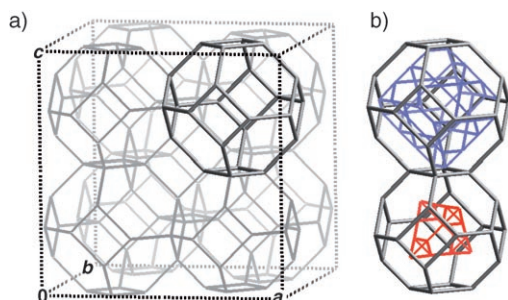
Ähnlich wie bei der Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur verteilen sich die polaren und unpolaren Gitterplätze der NaCd<sub>2</sub>-Struktur in die inneren bzw. äußeren Bereiche der Fragmente vom MgCu<sub>2</sub>-Typ. In der Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur existieren Gitterplätze an den Grenzflächen zwischen Nachbarclustern, die sowohl zum elektronenarmen Gitter des einen Clusters als auch zum elektronenreichen Gitter des anderen Clusters gehören. Solche „Doppelgitterplätze“ haben demzufolge einen intermediären, weniger polaren Charakter. Liegen ähnliche geometrische Verhältnisse auch in der komplexeren NaCd<sub>2</sub>-Struktur vor? Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir

die Geometrie der Grenzflächen zwischen den einzelnen  $\text{MgCu}_2$ -Fragmenten der  $\text{NaCd}_2$ -Struktur.

## 6. Grenzflächen in der $\text{NaCd}_2$ -Struktur

### 6.1. Mac und Mic

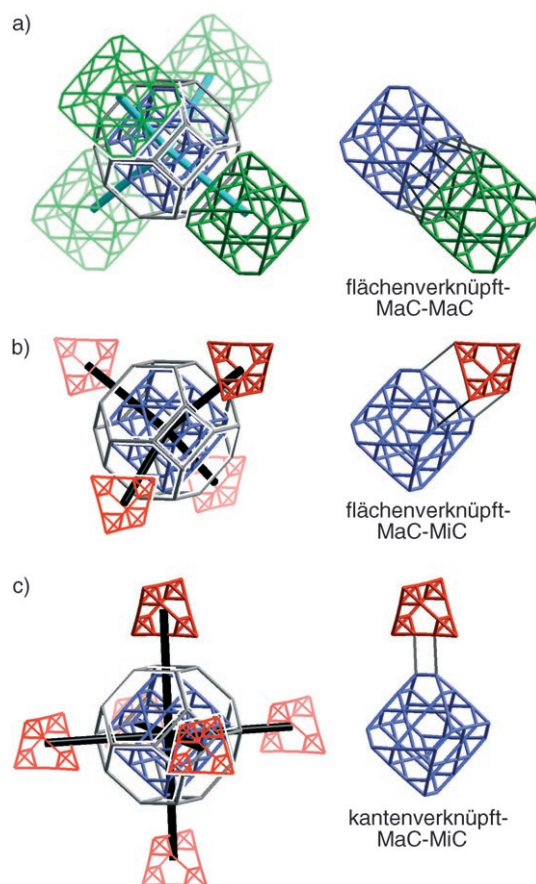
Um sich die Grenzflächen zwischen den  $\text{MgCu}_2$ -Fragmenten anschaulich zu machen, kann man am einfachsten die Zwischenatome betrachten (112 der 1192 Atome je Elementarzelle). Diese sind ohne eindeutige Zuordnung zu einem der  $\text{MgCu}_2$ -Fragmente, und sie nehmen zwei kristallographisch unabhängige Gitterplätze ein. Abbildung 12a zeigt die eine



**Abbildung 12.** Grenzflächen zwischen Fragmenten des  $\text{MgCu}_2$ -Typs in der  $\text{NaCd}_2$ -Struktur. a) Raumauffüllung durch flächenverknüpfte gekappte Oktaeder (TOs) des Zwischengitterplatzes  $\text{Cd}_2$  (grau). b) Besetzung der Hohlräume der TOs durch Fragmente des  $\text{MgCu}_2$ -Typs. Blau: Hauptcluster (vereinfachte Darstellung, siehe Abbildung 9); rot: Nebencluster. Die Flächen der TOs entsprechen Grenzflächen, die Fragmente vom  $\text{MgCu}_2$ -Typ voneinander trennen. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Sorte von Atomen,  $\text{Cd}_2$ , in der  $\text{NaCd}_2$ -Elementarzelle. Die  $\text{Cd}_2$ -Atome bilden gekappte Oktaeder (truncated octahedra, TOs), die über gemeinsame Flächen verknüpft sind und so große Hohlräume entstehen lassen. Jeder dieser Hohlräume wird dann durch ein  $\text{MgCu}_2$ -Fragment besetzt (Abbildung 12b). Die gemeinsamen Flächen benachbarter gekappter Oktaeder entsprechen den Grenzflächen zwischen den  $\text{MgCu}_2$ -Fragmenten. Aus der Art der Verknüpfung ergeben sich vier Grenzflächenarten: Hauptcluster-Hauptcluster-MaC-MaC), Nebencluster-Nebencluster- (MiC-MiC) und zwei Arten von Hauptcluster-Nebencluster-Grenzflächen (MaC-MiC). Die MiC-MiC-Grenzflächen sind vergleichsweise klein, der geringen Größe der Cluster entsprechend. Wir wollen uns auf solche Grenzflächen konzentrieren, an denen wenigstens ein Hauptcluster beteiligt ist.

In Abbildung 13 ist gezeigt, wie sich um einen einzelnen Hauptcluster herum die Nachbarcluster aufbauen. Der zentrale Cluster ist über jede zweite seiner hexagonalen Flächen mit vier weiteren Hauptclustern verbunden. Diese vier Hauptcluster bilden ein Tetraeder um den zentralen Cluster (Abbildung 13a). Die verbleibenden hexagonalen Flächen des gekappten Oktaeders sind mit Nebenclustern verknüpft, die ebenfalls ein Tetraeder bilden (Abbildung 13b). Die Tetraeder aus Haupt- und Nebenclustern ergeben insgesamt einen „Würfel“ von  $\text{MgCu}_2$ -Fragmenten um den zentralen Hauptcluster. Außerdem sind noch weitere Nebencluster



**Abbildung 13.** Übersicht über die Grenzflächen zwischen einem Hauptcluster der  $\text{NaCd}_2$ -Struktur und seinen Nachbarclustern (zur Verwendung der Symbole siehe Abbildung 9): a) tetraedrisch um einen zentralen Hauptcluster (blau) angeordnete Hauptcluster (grün); b) tetraedrisch um einen Hauptcluster angeordnete Nebencluster (rot); c) ein weiterer Satz von Nebenclustern (rot), die oktaedrisch um einen zentralen Hauptcluster angeordnet sind. Rechts in (a–c) wird die Verknüpfung des Hauptclusters mit allen Arten von Nachbarclustern gezeigt. Die Grenzflächen zwischen den Clustern treten in (a) und (b) zwischen Flächen der beteiligten Cluster auf; im Fall (c) tritt die Grenzfläche zwischen den Kanten der Cluster auf und ist daher kleiner. Wir bezeichnen die Grenzflächen als a) flächenverknüpft-MaC-MaC, b) flächenverknüpft-MaC-MiC und c) kantenverknüpft-MaC-MiC. Weitere Darstellungen dieser Grenzflächen sind in den Abbildungen 14–17 zu finden. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

über den Rechteckflächen des gekappten Oktaeders angeordnet, und diese bilden ihrerseits ein Oktaeder (Abbildung 13c).

Insgesamt wird jeder Hauptcluster also von einer Anordnung aus  $4 + 4 + 6$  Clustern umgeben. Den drei Arten von Nachbarn entsprechen die drei rechts in Abbildung 13a–c gezeigten und in Tabelle 3 aufgeführten Grenzflächen: die Grenzflächen flächenverknüpft-MaC-MaC, flächenverknüpft-MaC-MiC und kantenverknüpft-MaC-MiC.

Die Grenzflächen zwischen den Clustern der  $\text{NaCd}_2$ -Struktur dienen nicht nur als Hilfestellung zur Einordnung der Zwischengitterplätze. Wie wir zeigen werden, haben die Grenzflächenbereiche besondere Struktureigenschaften und bilden ihrerseits Fragmente von verbreiteten Strukturtypen (zweite Spalte in Tabelle 3). Vielleicht noch wichtiger ist die

**Tabelle 3:** Grenzflächen zwischen Fragmenten des MgCu<sub>2</sub>-Typs in der Struktur von NaCd<sub>2</sub>.

Grenzfläche	Struktur an der Grenzfläche	Bindungscharakter
flächenverknüpft-MaC-MaC	MgZn <sub>2</sub>	polar <sup>[a]</sup>
flächenverknüpft-MaC-MiC	Al <sub>3</sub> Zr <sub>4</sub>	unpolar
kantenverknüpft-MaC-MiC	Al <sub>3</sub> Zr <sub>4</sub>	unpolar

[a] Etwas weniger polar als die MgCu<sub>2</sub>-Fragmente.

Tatsache, dass die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen (dritte Spalte in Tabelle 3) so ausgelegt sind, dass sie zwischen den polaren oder unpolaren Bindungsregionen innerhalb der Cluster vermitteln.

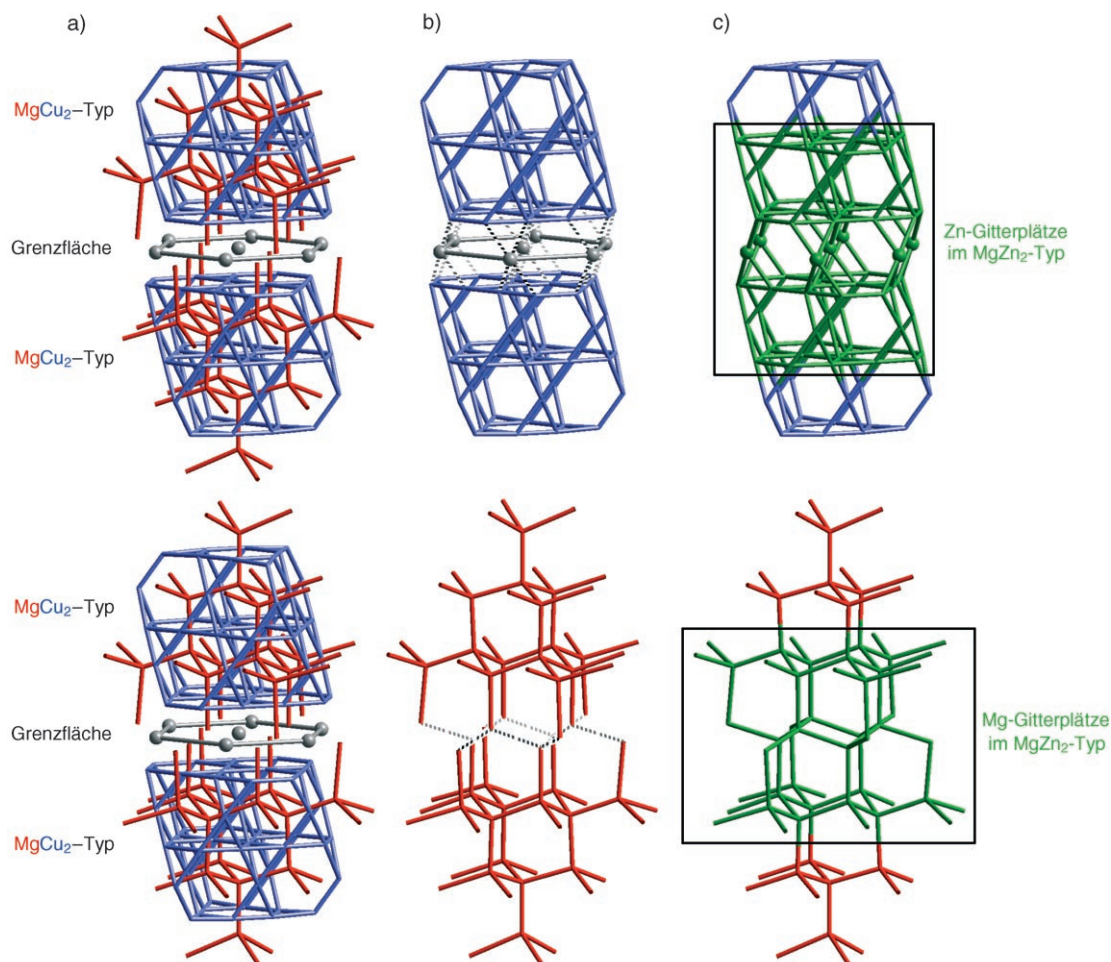
### 6.2. Die Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MaC: eine Laves-Phase trennt angrenzende Cluster

Ein genauer Blick auf die Kontakte zwischen den Clustern zeigt, dass ihre Packung einer gewissen Regelmäßigkeit un-

terworfen ist. Wir veranschaulichen dies in Abbildung 14 am Beispiel der MaC-MaC-Grenzfläche. Die Hauptcluster sind durch eine hexagonale Fläche von Zwischenatomen des TO-Gitters (graue Kugeln) getrennt, in deren Zentrum sich ein weiteres Zwischenatom befindet. An dieser hexagonalen Fläche liegen sich die größeren der beiden Arten von Hauptclusterflächen gegenüber.

Die Abbildungen 14b und c zeigen, wie die Hauptcluster an dieser Grenzfläche verbunden sind. Die Verknüpfung der TT-Gitter (oben) über die Zwischenatome wird durch punktierte Linien angezeigt (Abbildung 14b). In Abbildung 14c ist diese Verknüpfung in Form von Stäben wiedergegeben, die das Labyrinth aus Sechsecken und Dreiecken der ursprünglichen TT-Gitter fortsetzen. Aus diesen zusätzlichen Kontakten ergeben sich nun wiederum gekappte Tetraeder (Abbildung 14c).

Ähnliches wird bei den Diamantgittern beobachtet (Abbildung 14b und c, unten). Die terminalen Atome zweier diamantoider Fragmente treffen so aufeinander, dass sie ihre jeweilige tetraedrische Koordination gegenseitig fortsetzen und das Diamantgitter über die Grenzfläche hinaus ausdeh-



**Abbildung 14.** Die Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MaC. a) Zwei an einer Schicht aus Zwischenatomen (graue Kugeln) gegenüberliegende Hauptcluster. b) Getrennte Darstellung der Gerüste aus gekappten Tetraedern (oben) und der Diamantgerüste (unten) der zwei Hauptcluster. Die Fortsetzung dieses Verknüpfungsmusters über die Grenzfläche hinweg ist durch punktierte Linien angezeigt. c) Gitter von gekappten Tetraedern (oben) und Diamantgitter (unten), die aus diesen Verknüpfungen resultieren. Die grün hervorgehobenen Fragmente der beiden Gitter entsprechen den Zn- bzw. Mg-Plätzen der MgZn<sub>2</sub>-Struktur. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

nen. Diese neuen Verknüpfungen ergeben Sechsringe in Bootkonformation, wogegen das Diamantgitter der  $MgCu_2$ -Struktur ausschließlich aus Ringen in Sesselkonformation besteht. Die Bootkonformation ist für die hexagonale Diamantstruktur charakteristisch. Die Grenzfläche bildet also das Zentrum eines großen Fragments der hexagonalen Diamantstruktur. Dieses Fragment ist im unteren Teil von Abbildung 14c grün hervorgehoben.

Also sind die Hauptcluster so miteinander verknüpft, dass sie gekappte Tetraeder und ein Fragment der hexagonalen Diamantstruktur bilden. Diese zwei Gitter durchdringen sich in der Weise, dass man ein Fragment der hexagonalen Laves-Phase, des  $MgZn_2$ -Strukturtyps, erhält. Diese Verknüpfung vom  $MgZn_2$ -Typ tritt an allen vier großen Flächen eines Hauptclusters auf.

Die Diamantgitter zweier Hauptcluster sind an der MaC-MaC-Grenzfläche durchgängig miteinander verknüpft. Es gibt an dieser Grenzfläche keine Vertauschungen von Diamantgitterplätzen und gekappt-tetraedrischen Gitterplätzen. Erwartungsgemäß zeigen Polaritätsdiagramme für diese Grenzflächen (ohne Abbildung), dass sich der polare Charakter des Diamantgitters weitgehend ununterbrochen über die Grenzfläche hinweg fortsetzt – ganz im Unterschied zu den anderen Grenzflächen der Struktur.

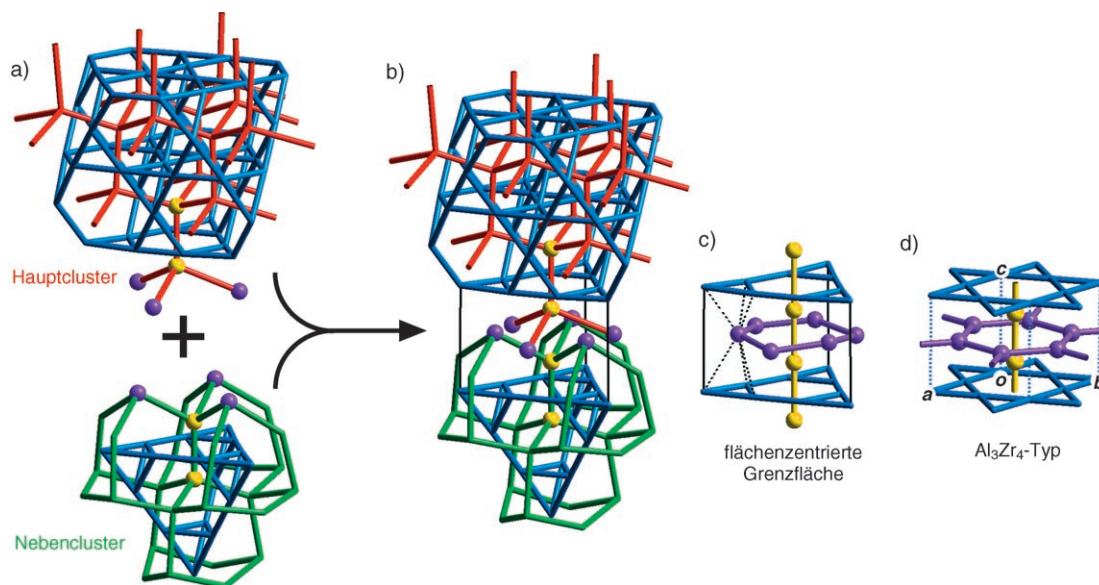
### 6.3. Schichten vom $Al_3Zr_4$ -Typ an den MaC-MiC-Grenzflächen

In Abbildung 13b hatten wir die Situation an den verbleibenden hexagonalen TO-Flächen der Hauptcluster gezeigt. Ein Hauptcluster (blau) ist über diese Flächen mit vier Nebenclustern (rot) verknüpft. Dabei treffen jeweils die kleineren Flächen des Hauptclusters auf eine Dreiecksfläche

des Nebenclusters, und es entsteht ein sehr großes trigonales Prisma (rechts in Abbildung 13b).

Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass hier ein einfacher Strukturtyp entsteht (Abbildung 15). In Abbildung 15a sind die zwei Cluster einzeln gezeigt, oben der Hauptcluster und darunter der Nebencluster. In den Abbildungen 15b und c ist dargestellt, wie sich die Atome der beiden Cluster an der Grenzfläche anordnen. Dabei sind zehn Schlüsselatome der Diamantgitter der beiden Cluster als gelbe bzw. violette Kugeln besonders gekennzeichnet. Diese Atome bilden zwei Tetraeder, deren dreieckige Grundflächen zur Grenzfläche zeigen (violette Kugeln). Fügt man nun die Cluster zusammen (Abbildung 15b), so ordnen sich die Atome der beiden Dreiecke so an, dass man das in Abbildung 15c eingezeichnete Sechseck erhält. Ferner liegen die gelben Atome exakt auf einer Linie, die durch dieses Sechseck sowie die hexagonalen Flächen der gekappt-tetraedrischen Gitter von Haupt- und Nebencluster hindurchführt. Das Ergebnis ist ein von zwei Fragmenten des Kagome-Gitters (blau) eingeschlossenes verzerrtes Sechseck (violett), durch dessen Zentrum die Verbindungslinie (gelb) verläuft.

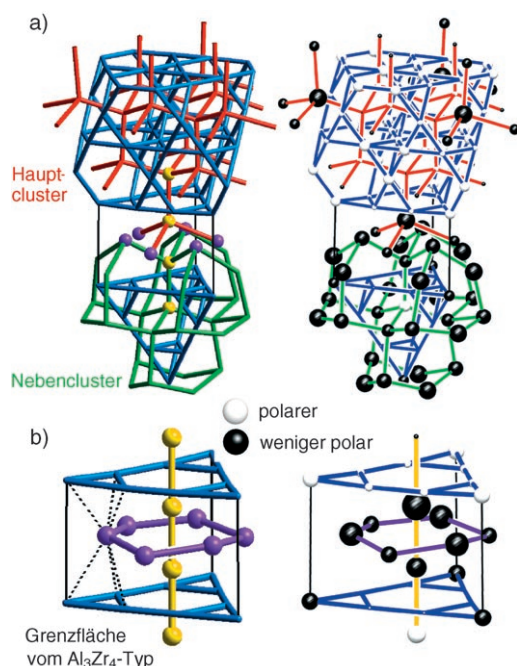
Diese Strukturmerkmale sind keineswegs neu, sondern bereits vom  $Al_3Zr_4$ -Typ bekannt – einem einfachen, aber recht seltenen intermetallischen Strukturtyp. Bei dieser Struktur (Abbildung 15d) alterniert das aus Al-Atomen bestehende Kagome-Gitter mit graphitischen Schichten aus Zr-Atomen, wobei hexagonale Kanäle entstehen. Diese Kanäle werden von linearen Zr-Ketten gefüllt. Das  $Al_3Zr_4$ -Gitter an dieser Grenzfläche setzt sich noch über das kleine in Abbildung 15c gezeigte Segment unter Einbeziehung von Atomen des TO-Gitters und zusätzlichen Atomen der Diamantgitter fort.



**Abbildung 15.** Die Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MiC in der  $NaCd_2$ -Struktur: a) getrennte und b) gemeinsame Darstellung von Haupt- und Nebencluster. c) Die Grenzflächenatome zwischen den beiden Clustern bilden ein verzerrtes Fragment vom  $Al_3Zr_4$ -Typ. d) Der  $Al_3Zr_4$ -Strukturtyp; Al-Gitterplätze blau, Zr-Gitterplätze gelb und violett. Gelbe und violette Kugeln wurden in (a) und (b) auf die entsprechenden Gitterplätze der Haupt- und Nebencluster übertragen, um die Herkunft der Zr-Gitterplätze an der flächenverknüpften Grenzfläche in (c) zu verdeutlichen. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

## 6.4. MaC-MiC-Grenzflächen als unpolare Bereiche

Hier, am Übergang von Bereichen vom MgCu<sub>2</sub>-Typ zu Bereichen vom Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>-Typ, treffen wir auf unpolare Regionen. Abbildung 16 zeigt noch einmal das Entstehen einer



**Abbildung 16.** Polaritäten an der Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MiC. a) Verknüpfung der Haupt- und Nebencluster an der Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MiC. b) Vergrößerte Darstellung dieser Grenzfläche vom Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>-Typ (Al-Gitterplätze blau, Zr-Gitterplätze gelb und violett). Alle Zr-Gitterplätze zwischen den beiden blau dargestellten Kagome-Schichten haben eine niedrige Polarität. Zur Erläuterung der Polaritäten siehe die Bildlegende von Abbildung 11. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

Grenzfläche vom Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>-Typ, diesmal mit Darstellung der Polaritäten. Wir beginnen wiederum mit dem Aufeinandertreffen von Hauptcluster und Nebencluster mit ihren an der Grenzfläche ineinander greifenden Diamantgittern (Abbildung 16a). Dabei bilden die beiden Cluster einen Block schwarzer Kugeln. Bewegen wir uns nun durch die Grenzfläche vom Haupt- zum Nebencluster, so passieren wir eine Schicht schwarzer Kugeln von der Stärke einiger Atome.

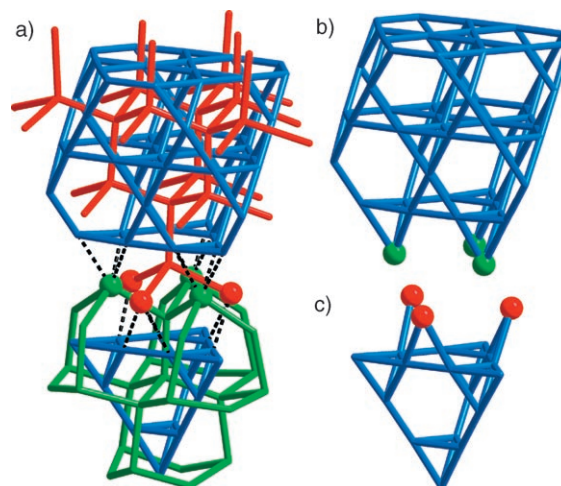
Bei der zweiten Art von Hauptcluster-Nebencluster-Grenzflächen vom Typ kantenverknüpft-MaC-MiC gelangt man zu einem ähnlichen Ergebnis (ohne Abbildung). Ein kleines Fragment der Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>-Struktur verknüpft die Cluster über eine Rechteckfläche des TO-Gitters. Dieses Fragment ist vorwiegend unipolar. Der unipolare Charakter ist im Wesentlichen auf die Diamantgitter der Haupt- und Nebencluster beschränkt.

Diese Analyse der NaCd<sub>2</sub>-Struktur zeigt, dass die Grenzflächen zwischen den einzelnen Fragmenten vom MgCu<sub>2</sub>-Typ selbst wiederum einfachen Strukturtypen entsprechen (siehe Tabelle 3).

## 7. Produktive Doppeldeutigkeit: Bildung unpolarer Grenzflächen durch Packung von Clustern

Wir haben festgestellt, dass sich die Neben- und Hauptcluster an den Grenzflächen vereinigen und dabei schmale Bereiche vom Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>-Strukturtyp bilden. Ferner gehen Atome auf den Diamantgitterplätzen an der Grenzfläche gewöhnlich unpolare Bindungen ein. Warum haben sie diese Eigenschaft? Ausgehend von unseren Ergebnissen zur Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Struktur (Abschnitt 2) kann erneut die strukturelle Doppeldeutigkeit dieser Grenzflächenbereiche als mögliche Erklärung dienen. Die Situation kann so aufgefasst werden, dass die Grenzflächen gleichzeitig zu entgegengesetzt polarisierten Gittern gehören: den elektronenarmen Diamantgittern und den elektronenreichen Gittern aus gekappten Tetraedern.

Dieser geometrisch schwierige, aber sehr wichtige Sachverhalt wird vielleicht klarer, wenn man noch einmal die einfachere der beiden Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>-Grenzflächen des vorigen Abschnitts betrachtet, nämlich die Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MiC (Abbildung 17a). Sobald die Diamantgitter



**Abbildung 17.** Fortsetzung der Haupt- und Nebencluster der NaCd<sub>2</sub>-Struktur in die Grenzfläche flächenverknüpft-MaC-MiC. a) Zusammenreffen von Haupt- und Nebencluster an der Grenzfläche. b) Fortsetzung des TT-Gitters des Hauptclusters durch D-Gitterplätze (grüne Kugeln) des Nebenclusters. c) Die analoge Fortsetzung des TT-Gitters des Nebenclusters durch D-Gitterplätze des Hauptclusters (rote Kugeln). (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

ter zweier Fragmente ineinander greifen, treten die äußersten Diamantgitterplätze in engen Kontakt zu den gekappt-tetraedrischen Gitterplätzen (blau) des Nachbarclusters. Die Kontakte sind in Abbildung 17a durch punktierte Linien gekennzeichnet. In den Abbildungen 17b und c sind die Haupt- bzw. Nebencluster nochmals separat dargestellt. Wie man erkennt, werden durch diese Kontakte die Kagome-Netze der gekappt-tetraedrischen Gitter bis zu den Gitterplätzen des Diamantgitters fortgeführt. Die äußeren Gitterplätze des Diamantgitters des einen Clusters setzen somit das gekappt-tetraedrische Gitter des anderen Clusters fort.

Diese Doppeldeutigkeit, mit der diese Gitterplätze dem einen oder anderen Gitter zugeschrieben werden, spiegelt sich in den Elektronenpopulationen wider. Die gekappt-tetraedrischen Gitterplätze sind elektronenreich, die Diamantgitterplätze sind elektronenarm, und die Elektronenpopulationen der Grenzflächenplätze liegen entsprechend dazwischen.

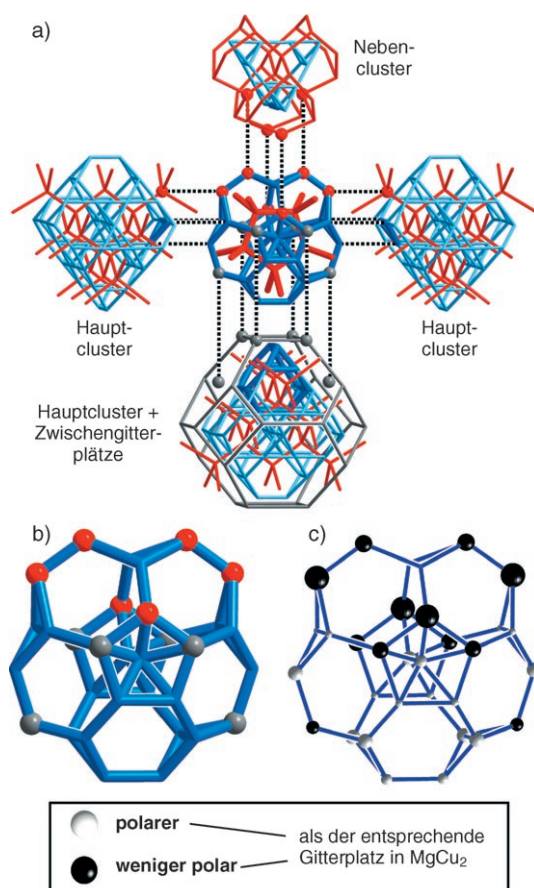
### 8. Aufbau der pentagonalen Samson-Cluster aus $MgCu_2$ -Fragmenten

In unseren Überlegungen zum Aufbau der  $NaCd_2$ -Struktur haben wir bisher vor allem die  $MgCu_2$ -Fragmente betrachtet. Können wir damit nun eine Verbindung zu dem von Samson beschriebenen Strukturmodell herstellen? Anders gefragt, wie gelangt man von Anderssons Clustern vom  $MgCu_2$ -Typ zu Samsons Pentagon aus Friauf-Polyedern? Der einfachste Weg besteht darin, zunächst Samsons Pentagon zu zeichnen und dann separat die daran beteiligten Cluster vom  $MgCu_2$ -Typ anzufügen, wie in Abbildung 18a. Die Clusteratome, die am Samson-Cluster beteiligt sind, sind als dicke Stäbe und Kugeln dargestellt. Insgesamt sind vier  $MgCu_2$ -Cluster (drei Haupt- und ein Nebencluster) sowie einige Zwischengitteratome beteiligt, die sich in kreuzförmiger Anordnung am pentagonalen Cluster treffen.

Zum Aufbau des gekappt-tetraedrischen (elektronenreichen) Teils des Pentagons aus Friauf-Polyedern werden einige (elektronenarme) Gitterplätze vom Diamantgitter der  $MgCu_2$ -Cluster verwendet (siehe die gekappt-tetraedrische Komponente in Abbildung 18b). Die Gitterplätze sind entsprechend ihrer Herkunft aus dem  $MgCu_2$ -Fragment markiert: gekappte Tetraeder (Cu-Typ) durch blaue Stäbe, Diamantgitterplätze (Mg-Typ) als rote Kugeln und Zwischengitterplätze als graue Kugeln.

In Abbildung 18c werden diese Strukturmerkmale den berechneten Polaritäten gegenübergestellt (basierend auf den Zuordnungen im  $MgCu_2$ -Schema). Man erkennt klar, dass Samsons Pentagon aus gekappt-tetraedrischen Clustern sowohl aus polaren als auch aus unpolaren Gitterplätzen besteht. Die Kennung dieser Gitterplätze folgt ihrer Herkunft aus den Andersson-Fragmenten. Die polaren Gitterplätze sind sowohl in Anderssons als auch in Samsons Modell gekappt-tetraedrisch. Andererseits sind die unpolaren Gitterplätze in Anderssons Modell entweder diamantoid oder interstitiell, in Samsons Modell dagegen gekappt-tetraedrisch.

Wir kommen somit zu folgendem Aufbau der  $NaCd_2$ -Struktur: Man beginnt mit der  $MgCu_2$ -Struktur, teilt sie in kleine Fragmente vom  $MgCu_2$ -Typ auf und fügt diese wieder zusammen. Die Polarität der Unterstrukturen dient als Richtschnur für den weiteren Aufbau, wobei an den Grenzflächen interessante Effekte auftreten. Samsons pentagonale Cluster aus Friauf-Polyedern bilden sich erst in dieser späten Phase heraus. Interessanterweise vereinigen diese Cluster Atome sehr unterschiedlicher Bindungstypen.



**Abbildung 18.** Aufbau von Samsons pentagonalem Cluster von Friauf-Polyedern aus Anderssons Clustern vom  $MgCu_2$ -Typ. a) Samson-Cluster mit den überlagernden  $MgCu_2$ -Clustern in separater Darstellung. Jedes Atom des pentagonalen Clusters hat seinen Ursprung in einem der  $MgCu_2$ -Cluster oder ihren zugehörigen Zwischenatomen. Schwarze punktierte Linien verdeutlichen die Zuordnung eines Gitterplatzes im  $MgCu_2$ -Cluster zum entsprechenden Gitterplatz im pentagonalen Cluster. b) Der gekappt-tetraedrische (TT) Teil des Samson-Clusters. c) Polarität im TT-Teil des pentagonalen Clusters. Die Polarität der Gitterplätze folgt aus ihrer Herkunft aus dem  $MgCu_2$ -Fragment. Blaue Stäbe: TT-Gitterplätze in Haupt- und Nebenclustern; rote Kugeln: Diamantgitterplätze (D) in Haupt- und Nebenclustern; graue Kugeln: Zwischengitterplätze. Die unpolaren Gitterplätze (schwarze Kugeln; siehe Bildlegende in Abbildung 11) sind gekappt-tetraedrisch im pentagonalen Cluster, aber diamantoid oder interstitiell in den  $MgCu_2$ -Clustern. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

### 9. Durchdringung von Bereichen polarer und unpolarer Bindung

Wir haben argumentiert, dass sich in diesen komplexen Phasen (eindeutig metallischer Materialien) auf mikroskopischer Ebene nicht nur eine Aufteilung in Cluster, sondern, was noch viel interessanter ist, auch eine Aufteilung des Gitters in Bereiche mit polarer und unpolarer Bindung findet. Dabei ist uns bewusst, dass diese strikte Aufteilung eine Übertreibung ist, wenn nicht gar ein Zerrbild. Dennoch scheint es lohnend, in der Natur nach Vergleichen zu suchen.

So besteht eine Verbindung zu den „Swiss-Cheese-Metallen“, einer Gruppe von Alkalimetallsuboxiden mit sich durchdringenden polaren und unpolaren Bereichen.<sup>[72]</sup> In

diesen Strukturen sind Inseln polarer Bindung von Bereichen mit metallischer Alkalimetallbindung umgeben; ein Beispiel ist Rb<sub>9</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[73]</sup> Ein anderes Beispiel sind Nanokomposite aus metallischem RuO<sub>2</sub> und leitenden Domänen mit hydratisierten Oberflächenprotonen, die Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit enthalten.<sup>[74]</sup>

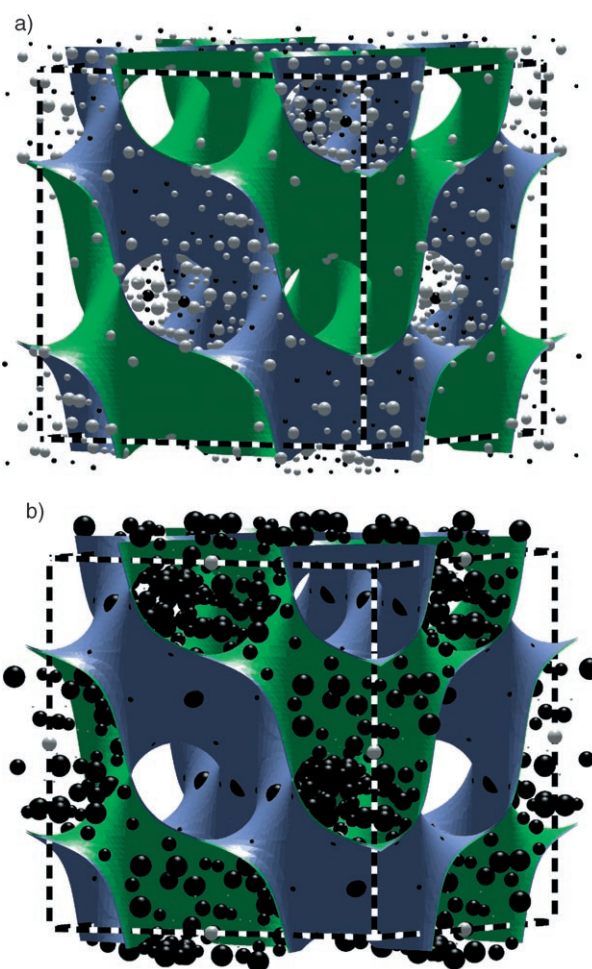
Eine weitere Parallele findet man bei Elementstrukturen unter hohem Druck.<sup>[75–78]</sup> Die meisten schwereren Hauptgruppenelemente (Beispiele gibt es in allen Gruppen von den Alkalimetallen bis zu den Halogenen) verlieren unter sehr hohem Druck ihre normale dichtgepackte Struktur und gehen in eine Struktur mit niedrigerer Symmetrie über, die dennoch höhere Dichte hat. Zum Beispiel geht Ba bei 12.6 GPa<sup>[79]</sup> in eine Wirt-Gast-Struktur über, in der Ba-Atome Kanäle bilden, die wiederum durch Ba-Atome ausgefüllt werden. Die Komplexität ist noch weitergehend, da diese Wirt- und Gast-Unterstrukturen inkommensurabel sind.

Wie lassen sich solche Strukturen erklären? Eine Möglichkeit sind zwei sich durchdringende Untergitter, in denen die Atome des gleichen Elements in unterschiedlicher Weise miteinander verbunden sind und so einen breiten Bereich von Elektronentransfereigenschaften und Elektronenkorrelation überspannen. Atome (Gitter) unterschiedlicher Größe lassen sich effektiver packen als identische Atome. Wir nehmen an, dass einige dieser Hochdruckphasen Untergitter mit polarer und unpolarer Bindung enthalten.

Die interessanteste Parallele besteht zu Minimalflächen<sup>[80–85]</sup> und den Geometrien der Diblockcopolymere.<sup>[86,87]</sup> Letztere bestehen aus zwei Sorten von Baublöcken, A–B, die (über schwache intermolekulare Kräfte) zu einer Vielzahl von Strukturtypen führen und sich dabei oft entlang von Minimalflächen aneinanderreihen. Wir vermuten, dass bei komplexen intermetallischen Phasen ein ähnliches Verhalten auftritt, wobei die Bereiche mit polarer und unpolarer Bindung die Rolle von A und B übernehmen. Andersson und Mitarbeiter zeigten eine solche Parallele erstmals auf, als sie fanden, dass sich die NaCd<sub>2</sub>-Struktur mithilfe der Riemannschen D-Fläche in zwei unterschiedliche Bestandteile zerlegen lässt.<sup>[46]</sup> Eine weitere, quantenmechanisch begründete Parallele zu den A-B-Phasen erkennen wir in den separaten Gittern der Haupt- und Nebencluster. Wir haben in Abbildung 9 gesehen, dass sich die Hauptcluster auf den Knoten eines Diamantgitters anordnen, das von einem zweiten, von den Nebenclustern gebildeten Diamantgitter durchdrungen wird. Zusammen ergeben Haupt- und Nebencluster eine doppelte Diamantstruktur. Die Grenzfläche zwischen diesen zwei Einzelgittern entspricht einer D-Fläche, und man kann sich also vorstellen, dass diese die von den Haupt- und Nebenclustern ausgefüllten Volumen aufteilt.

Auf welche Weise hängt diese Aufteilung mit der Bindung im NaCd<sub>2</sub> zusammen? Die Polaritäten der Haupt- und Nebencluster (Abbildung 11) belegen, dass jeweils unterschiedliche Bindungsarten vorherrschen. Der Nebencluster wird von unpolaren und der Hauptcluster von polaren Gitterplätzen dominiert. Die Bereiche der Hauptcluster und der Nebencluster entsprechen also Regionen mit polarem bzw. unpolarem Charakter.

Veranschaulicht wird diese Aufteilung durch die Darstellung der D-Fläche in der Elementarzelle von NaCd<sub>2</sub>



**Abbildung 19.** Aufteilung der polaren und unpolaren Bereiche in der NaCd<sub>2</sub>-Struktur mithilfe der D-Fläche. Die beiden Seiten der D-Fläche sind blau und grün dargestellt. Die Polaritäten der Gitterplätze in NaCd<sub>2</sub> sind entsprechend ihrer Zugehörigkeit zum blau (a) und zum grün eingefassten Volumen (b) dargestellt. Zur Erläuterung der Polaritäten siehe die Bildlegende von Abbildung 11. (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

(Abbildung 19). Die Polaritäten sind erneut durch schwarze Kugeln (relativ unpolar) und weiße Kugeln (relativ polar) dargestellt; die beiden Seiten der D-Fläche sind blau und grün. Im blau eingefassten Volumen befinden sich die Hauptcluster, im grün eingefassten Volumen die Nebencluster. Abbildung 19a zeigt die Polaritäten der Gitterplätze im blauen Bereich. Dieser Bereich ist, mit wenigen Ausnahmen, von weißen Kugeln besetzt, was auf polaren Bindungscharakter hinweist. Für den grünen Bereich ergibt sich die umgekehrte Situation (Abbildung 19b). Hier sind große schwarze Kugeln vorherrschend, und der Bindungscharakter ist unpolar. Somit lässt sich klar erkennen, dass in der NaCd<sub>2</sub>-Struktur die D-Fläche Bereiche mit unterschiedlichem Bindungscharakter (polar und unpolar) voneinander trennt. Dies scheint analog zur Aufteilung in hydrophob-hydrophilen und anderen A-B-Systemen.

Was ist die treibende Kraft hinter dieser Aufteilung? Es ist möglich, dass die unpolaren Bereiche als Elektronensenke oder Elektronenquelle wirken, um die Elektronenzahlen

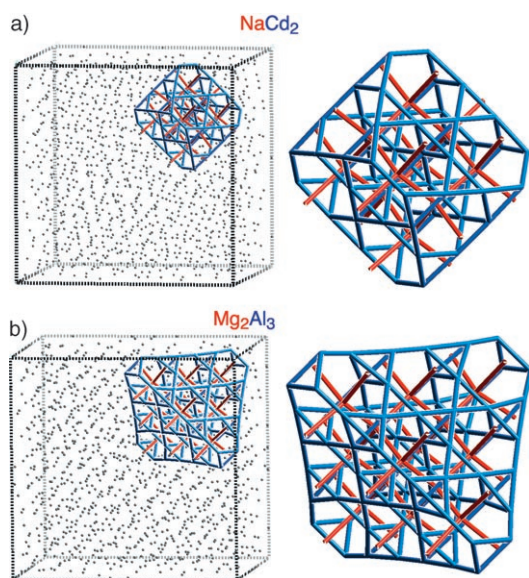


(und damit den Bindungscharakter) in den stärker polaren Regionen (aber auch in den unpolaren Regionen) der  $\text{MgCu}_2$ -Fragmente zu justieren. Tatsächlich gibt es einen geringen Elektronentransfer zwischen den beiden Seiten der D-Fläche: Die Gitterplätze auf der polaren (blauen) Seite sind um durchschnittlich 0.02 Elektronen pro Atom elektronenreicher, während die Gitterplätze auf der unpolaren (grünen) Seite um 0.02 Elektronen pro Atom elektronenärmer sind.

### 10. Aufbau weiterer Strukturen

Die Erkenntnis, dass die  $\text{NaCd}_2$ -Struktur aus Baublöcken des  $\text{MgCu}_2$ -Typs besteht, lässt auf eine ganze Reihe möglicher Strukturen schließen, die auf unterschiedlich großen Fragmenten der  $\text{MgCu}_2$ -Struktur oder anderer Laves-Phasen beruhen. Es sind bereits viele Beispiele bekannt, so die  $\alpha$ -Mn-Struktur, in der die  $\text{MgCu}_2$ -Struktur zu einem einzelnen Friauf-Polyeder gekappt ist. Ferner sind die rhomboedrischen Strukturen von  $\text{Zr}_{21}\text{Re}_{25}$ <sup>[88]</sup> und von  $\mu\text{-W}_7\text{Fe}_6$ , aus Säulen bzw. Schichten mit Strukturen vom Laves-Typ aufgebaut.

Hinweise darauf, dass die Cluster vom  $\text{MgCu}_2$ -Typ noch größer als in der  $\text{NaCd}_2$ -Struktur sein können, liegen für  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  vor. Hier ist der dem Nebencluster im  $\text{NaCd}_2$  entsprechende Bereich zwar stark fehlgeordnet, gleichzeitig sind in dieser Fehlordnung aber bestimmte Muster erkennbar. Die Abbildung 20 zeigt ein Grundmotiv dieser Fehlordnung: Der Hauptcluster wächst entlang seiner kleinen Flächen in die Nebenclusterbereiche hinein und nimmt so die Form eines Tetraeders statt eines Oktaeders an. Er ist mit dem ursprünglichen Nebencluster und zusätzlichen Gitterplätzen fehlgeordnet. Dies unterstreicht erneut, auf welcher einfachen Weise sich die Fragmente des  $\text{MgCu}_2$ -Typs gegenseitig aufbauen können.



**Abbildung 20.** Fortsetzung des Hauptclusters von  $\text{NaCd}_2$  in der  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ -Struktur: a)  $\text{NaCd}_2$ ; b)  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  (idealisiert, siehe Text). (Siehe Animation in den Hintergrundinformationen.)

### 11. Schlussfolgerungen

Seit mehr als 40 Jahren sind die  $\text{NaCd}_2$ -Struktur und die verwandten Strukturen von  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  und  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  Gegenstand intensiver geometrischer Betrachtungen. Sind wir also nur einem Trend gefolgt? Vielleicht – wir meinen aber, dass wir doch ein Stück weitergegangen sind, denn wir haben quantenmechanische Überlegungen angestellt, um zu ergründen, wie diese Strukturmodelle mit den Bindungsverhältnissen verknüpft sind.

Die Mulliken-Elektronenpopulationen weisen auf eine grobe Aufteilung in elektronenreiche und elektronenarme Gitterplätze hin. Für  $\text{NaCd}_2$  hat uns dies zu zwei unterschiedlich großen Blöcken vom  $\text{MgCu}_2$ -Typ geführt, dem Hauptcluster und dem Nebencluster. Die elektronenreichen Gitterplätze entsprechen dabei den Cu-Gitterplätzen im  $\text{MgCu}_2$ -Fragment, die in der Weise verknüpft sind, dass gekappte Tetraeder entstehen. Die Mg-Gitterplätze sind hingegen elektronenarm und bilden ein Diamantgitter. Bezüglich der Geometrie kommt dieses Modell Anderssons Strukturbeschreibung von 1987 sehr nahe.<sup>[46]</sup>

Mit der Beschreibung dieser sich durchdringenden polaren Clusternetze sind wir mit unseren Überlegungen aber noch nicht am Ende angelangt. Die Bereiche zwischen den Clustern erscheinen als unpolare Regionen. Die Gitterplätze in der Clusterperipherie haben eine geometrische Doppelrolle, die dazu führt, dass ihre Polarität vermindert wird. Die äußeren Diamantgitterplätze der Fragmente lassen sich (formal) mit den Gitterplätzen der Nachbarcluster zusammenlegen. Wahlweise werden so die Gitter der gekappten Tetraeder des Nachbarclusters fortgeführt, oder es entstehen neue gekappte Tetraeder. Gleichzeitig mit diesen neuen gekappten Tetraedern werden pentagonale Cluster von Friauf-Polyedern erhalten, die in Samsons ursprünglicher Strukturbeschreibung eine zentrale Rolle spielten.

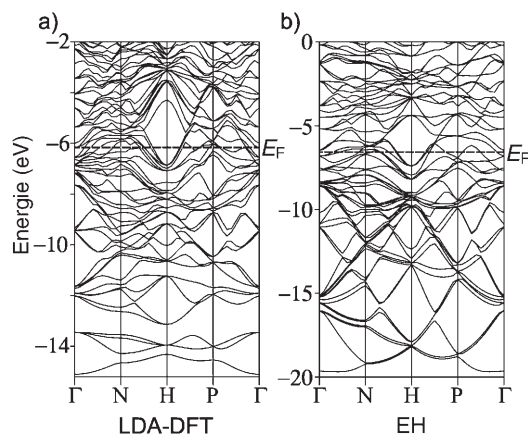
Unser Aufbau der  $\text{NaCd}_2$ -Struktur auf der Basis elektronischer Überlegungen verschmilzt Samsons und Anderssons Strukturbeschreibungen, auch wenn letztere dem elektronischen Konzept eindeutiger folgt. Vermutlich ist es unmöglich, derart komplexe Strukturen mit einer einzelnen Beschreibung zu erfassen, und im Grunde reflektieren die unterschiedlichen Strukturbeschreibungen ja nur die zugrundeliegenden elektronischen Verhältnisse, d.h. die Art, wie polare und unpolare Teilstrukturen miteinander wechselwirken und sich durchdringen.

### Anhang

#### Elektronenstrukturrechnungen zu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

Die Mulliken-Populationen für die Struktur von  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  wurden mit der Extended-Hückel(EH)-Methode berechnet, wobei alle Atome als Al angesetzt wurden. Die EH-Parameter wurden mit dem VASP-Programmpaket gegen LDA-DFT-Rechnungen kalibriert.<sup>[89–92]</sup> Zuerst wurde das Volumen der Elementarzelle optimiert, wobei ein nach dem Monkhorst-Pack-Schema generiertes  $k$ -Netz der Größe  $5 \times 5 \times 5$  verwendet wurde.<sup>[93]</sup> Zur Berechnung der Ladungsdichte und

des Potentials wurde ein k-Netz der Größe 12 × 12 × 12 verwendet. Unter Verwendung der erhaltenen Ladungsdichte und des Potentials wurde die in Abbildung 21a gezeigte



**Abbildung 21.** Bandstrukturen für Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>: a) LDA-DFT-Bandstruktur, b) EH-Bandstruktur für ein Elementmodell unter Annahme der Besetzung aller Gitterplätze mit Al. Die Fermi-Energien ( $E_F$ ) der Bandstrukturen sind jeweils durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $N = (0,0,1/2)$ ,  $H = (1/2, -1/2, -1/2)$ ,  $P = (1/4, 1/4, 1/4)$ .

Bandstruktur k-Punkt für k-Punkt berechnet. Es kamen jeweils die ultraweichen Vanderbilt-Pseudopotentiale<sup>[94]</sup> zum Einsatz. In jeder Rechnung wurden die Eigenzustände für 75 Bänder unter Verwendung von Ebene-Wellen-Basisätzen im Hochpräzisionsmodus berechnet (entsprechend einem Energie-Cutoff von 161.5 eV).

Die so erhaltene LDA-DFT-Bandstruktur wurde anschließend mit einer mit dem YAeHMOP-Programmpaket berechneten EH-Bandstruktur verglichen.<sup>[95]</sup> Bei unserer anfänglichen Rechnung wurden alle Atome als Al eingesetzt, die voreingestellten EH-Parameter verwendet und die Zellkonstanten aus der LDA-DFT-Optimierung genutzt. Die resultierende Bandstruktur zeigte einige Gemeinsamkeiten mit der LDA-DFT-Struktur, z. B. die breite Leerzone an der Fermi-Energie ( $E_F$ ) bei H. Die Dispersion der Bänder nahe  $E_F$  schien aber übertrieben. Zur Korrektur wurden die  $\zeta(3s)$ - und  $\zeta(3p)$ -Exponenten, die ein Maß für die Steilheit des exponentiellen Zerfalls der Orbitale sind, von 1.167 auf 1.267 gesetzt. Die Al-Parameter waren dann:  $H_i(3s) = -12.5$  eV,  $H_i(3p) = -6.5$  eV,  $\zeta(3s) = 1.267$ ,  $\zeta(3p) = 1.267$ . Die mit diesen Parametern berechnete Bandstruktur wird in Abbildung 21 mit der LDA-DFT-Bandstruktur verglichen. Zwar gibt es einige Unterschiede, die qualitative Ähnlichkeit ist aber bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass das Modell zur Berechnung der EH-Bandstruktur den binären Struktur Aufbau aus Al und Mg ignoriert, bei der LDA-DFT-Rechnung jedoch die experimentell bestimmte Anordnung von Al- und Mg-Atomen verwendet wurde.

### Atomkoordinaten für NaCd<sub>2</sub>

Das erste Modell der NaCd<sub>2</sub>-Struktur nach Samson (1962) unterscheidet sich in zwei wichtigen Punkten von der verfein-

erten Struktur nach Andersson (1987). Erstens gibt es bei den 17 kristallographisch unabhängigen Atompositionen Abweichungen von bis zu 0.23–0.25 Å (einige Diamantgitterplätze des Hauptclusters). Zweitens finden sich Unterschiede bei den Misch- und Teilbesetzungen (siehe Abschnitt 4.2). Wir haben EH-Rechnungen zu beiden Strukturen ausgeführt und ähnliche Resultate erhalten. Die Rechnungen, die wir hier wiedergeben, beruhen auf dem Strukturmodell nach Andersson.

Im Andersson-Modell haben viele Gitterplätze eine Mischbesetzung, ihre Gesamtbesetzung durch Na und Cd ist aber immer 1. Das heißt, die Gitterplätze sind vollständig besetzt, bei einem bestimmten Na/Cd-Verhältnis. Es gibt einen Gitterplatz in diesem Modell, Cd9, der eine Teilbesetzung von 0.5 aufweist, und der sich auf dem gekappt-tetraedrischen Gitter des Nebenclusters befindet (siehe Abbildung 8). Eine vollständige Besetzung dieser Position würde zu einem Cd9-Cd9-Abstand zwischen benachbarten Nebenclustern von 2.30 Å führen, der beträchtlich kleiner wäre als der typische Cd-Cd-Abstand in dieser Struktur von 2.96 Å. Wir haben dies in unseren Rechnungen in der Weise berücksichtigt, dass wir die Cd9-Gitterplätze eines der beiden Nebencluster in der primitiven Elementarzelle vollständig besetzt haben und die des zweiten Clusters unbesetzt ließen. Dadurch vermindert sich die Symmetrie der NaCd<sub>2</sub>-Struktur von  $Fd\bar{3}m$  nach  $F\bar{4}3m$ , und es gibt nunmehr zwei unabhängige Haupt- und Nebencluster in der Elementarzelle. Die für die besetzte Cd9-Position berechnete Ladung wurde auf alle Cd9-Gitterplätze der Struktur angewendet. Die Ladungen der anderen Gitterplätze wurden gemittelt, um die volle  $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie wiederzuerlangen.

### Elementmodell für NaCd<sub>2</sub>

An der resultierenden Struktur haben wir EH-Rechnungen vorgenommen, wobei alle Atome als Cd angesetzt wurden. Um die verfeinerte Zusammensetzung Na<sub>1.11</sub>Cd<sub>1.89</sub> aus dem Andersson-Modell zu berücksichtigen, wurde eine Elektronenzahl von 1.63 Elektronen pro Atom vorgegeben. Rechnungen mit dem YAeHMOP-Programmpaket wurden mit voreingestellten Cd-Parametern durchgeführt.<sup>[95]</sup>  $H_i(5s) = -11.8$  eV,  $H_i(5p) = -8.2$  eV,  $\zeta(5s) = 1.64$ ,  $\zeta(5p) = 1.60$ . Die LDA-DFT-Bandstruktur der kubischen  $\gamma$ -Messing-Struktur<sup>[96]</sup> wurde mit diesen Cd-Parametern gut reproduziert. Ähnlich wie NaCd<sub>2</sub> ist diese Struktur aus Fragmenten vom MgCu<sub>2</sub>-Typ aufgebaut und hat eine ideale Elektronenzahl, die der von NaCd<sub>2</sub> nahekommt ( $21/13 = 1.62$  Elektronen pro Atom für  $\gamma$ -Messing; 1.63 Elektronen pro Atom für Na<sub>1.11</sub>Cd<sub>1.89</sub>).

Wir danken der National Science Foundation (DMR-007358 und DMR-0504703) und dem Petroleum Research Fund für finanzielle Unterstützung. Wir danken Prof. Sven Lidin für Diskussionen zu den Samson-Strukturen und Anmerkungen zum Manuskript, Jeppe Christensen für Diskussionen zur Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>-Struktur und Prof. Veit Elser für Hinweise zur Beziehung zwischen diesen Phasen und Quasikristallen. Wir danken Dr. Joshua T. Schmidt und Dr. Yongkwan Dong für die Dis-

kussion verwandter Phasen, die von ihnen synthetisiert wurden, sowie Dr. Junliang Sun, der seine Rechnungen bezüglich der Laves-Phasen zur Verfügung gestellt hat. D. C. F. dankt Prof. Lidin an der Universität Stockholm für seine Gastfreundschaft sowie der National Science Foundation für die finanzielle Unterstützung eines Postdoc-Aufenthalts an der Universität Stockholm (DMR-0502582).

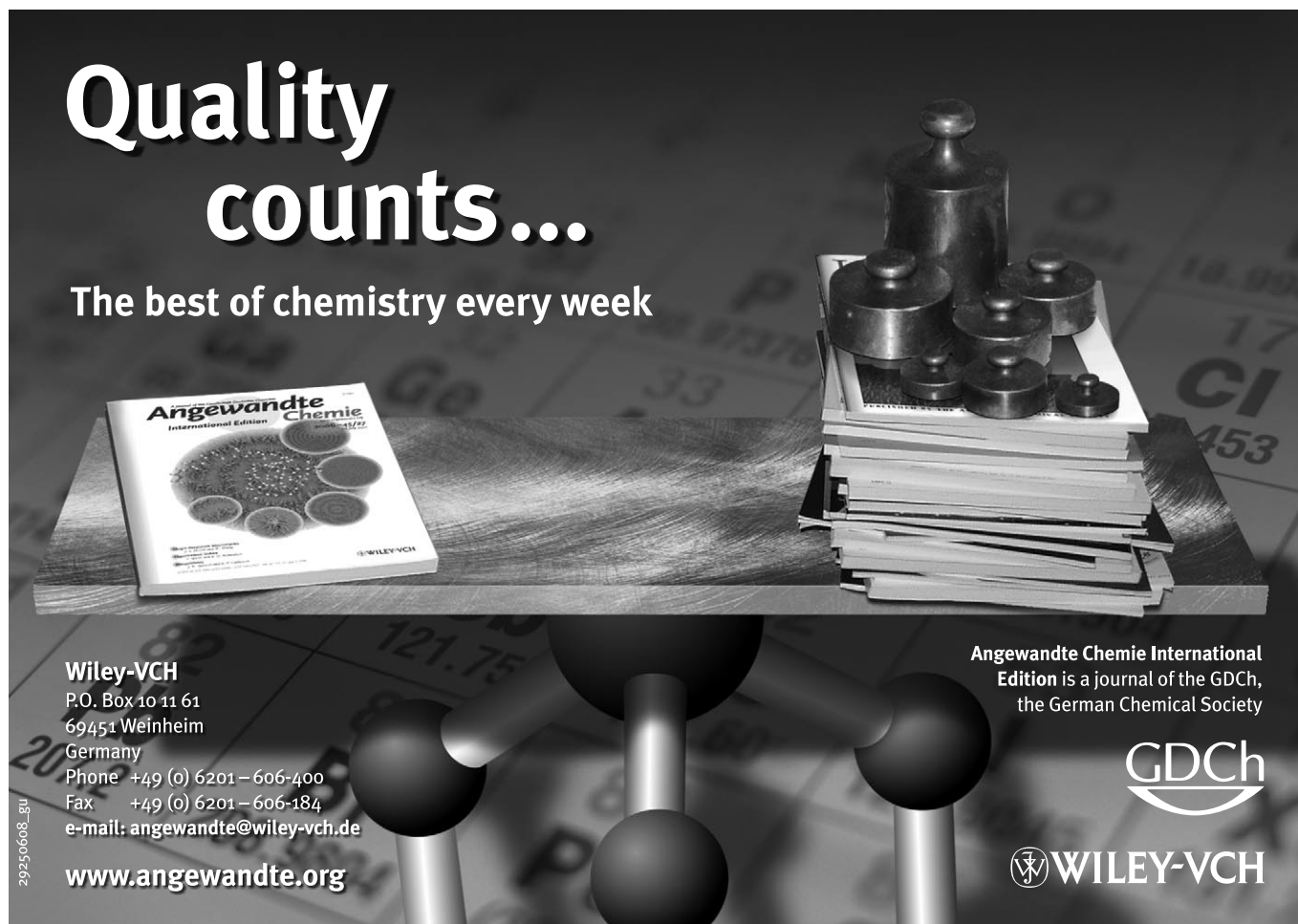
Eingegangen am 28. April 2006

Online veröffentlicht am 8. Februar 2007

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1958**.
- [2] F. Laves, K. Lohberg, P. Rahlfs, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. Fachgruppe II* **1934**, *1*, 67.
- [3] S. Samson, E. K. Gordon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1004.
- [4] S. Samson, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 401.
- [5] D. P. Shoemaker, R. E. Marsh, F. J. Ewing, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 637.
- [6] G. Bergman, J. L. T. Waugh, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 254.
- [7] P. B. Belbóech, H. Frisby, M. Roulliay, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2784.
- [8] L. Arnborg, A. Jonsson, S. Westman, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1976**, *30*, 187.
- [9] M. L. Fornasini, B. Chabot, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2093.
- [10] A. S. Koster, J. C. Schoone, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1905.
- [11] V. K. Pecharskii, O. I. Bodak, V. K. Bel'skii, P. K. Starodub, I. R. Mokra, E. I. Gladyshevskii, *Kristallografiya* **1987**, *32*, 334.
- [12] D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker in *Introduction to Quasicrystals: Aperiodicity and Order, Vol. 1* (Hrsg.: M. V. Jarić), Academic Press, Boston, **1988**, S. 1–57.
- [13] S. Lidin, M. Jacob, A. K. Larsson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 340.
- [14] S. Mahne, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1994**, *203*, 271.
- [15] G. Kreiner, M. Schäpers, *J. Alloys Compd.* **1997**, *261*, 83.
- [16] A. V. Morozkin, Y. D. Seropugin, V. K. Portnoy, I. A. Sviridov, A. V. Leonov, *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 903.
- [17] Z. M. Mo, H. Y. Zhou, K. H. Kuo, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, 392.
- [18] P. Salamakha, O. Sologub, G. Bocelli, S. Otani, T. Takabatake, *J. Alloys Compd.* **2001**, *314*, 177.
- [19] C. P. Gómez, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3279.
- [20] W. Hornfeck, S. Thimmaiah, S. Lee, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4616.
- [21] V. Elser, C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2883.
- [22] W. Steurer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *643*, K3.2.1.
- [23] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184.
- [24] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 483.
- [25] A. J. Bradley, P. Jones, *J. Inst. Met.* **1933**, *51*, 131.
- [26] S. Samson in *Structural Chemistry and Molecular Biology* (Hrsg.: A. Rich, N. Davidson), Freeman, San Francisco, **1968**, S. 687–717.
- [27] E. Hellner, E. Koch, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 1.
- [28] B. Chabot, K. Cenzual, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 6.
- [29] H. Nyman, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 11.
- [30] E. Hellner, W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 175.
- [31] G. Kreiner, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1997**, *259*, 83.
- [32] S. Samson, *Nature* **1962**, *195*, 259.
- [33] S. Samson, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 491.
- [34] S. Samson, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 586.
- [35] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 353.
- [36] S. Samson, D. A. Hansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 930.
- [37] W. Blase, G. Cordier, T. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 79.
- [38] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 721.
- [39] M. L. Fornasini, B. Chabot, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2093.
- [40] M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1277.
- [41] A. Chahine, M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 80.
- [42] M. H. Booth, J. K. Brandon, R. Y. Brizard, C. Chieh, W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 30.
- [43] A. S. Koster, J. C. Schoone, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1905.
- [44] S. Bobev, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5361.
- [45] S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2513.
- [46] Q.-B. Yang, S. Andersson, L. Stenberg, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 14.
- [47] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, **1962**.
- [48] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover, New York, **1958**.
- [49] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [50] L. M. Hoistad, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8216.
- [51] M. Tillard-Charbonnel, A. Manteghetti, C. Belin, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 512.
- [52] Q. Lin, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 512.
- [53] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, **1989**.
- [54] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 105.
- [55] Bereits Samson stellte beim  $Mg_{17}Al_{12}$  und  $NaCd_2$  eine mehrdeutige Zuordnung von Atomen zu Diamantgittern und Gittern gekappter Tetraeder fest. Siehe Lit. [26].
- [56] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1174.
- [57] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1979.
- [58] H. F. Franzen, M. Köckerling, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, *23*, 265.
- [59] G. J. Miller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 523.
- [60] C. S. Lee, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 338.
- [61] B. Li, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3582.
- [62] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM, Materials Park, **1991**.
- [63] T. F. Fässler, C. Kronseder, M. Würle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 15.
- [64] W. Schaefer, K. H. J. Buschow, *Mater. Sci. Forum* **2004**, *443–444*, 263.
- [65] R. Steadman, P. M. Nuttal, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 62.
- [66] P. I. Krypyakevich, Y. B. Kuzma, V. S. Protasov, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR* **1963**, *4*, 492.
- [67] W. Trzebiatowski, J. Niemic, *Rocz. Chem.* **1955**, *29*, 277.
- [68] F. Bonhomme, K. Yvon, *J. Alloys Compd.* **1996**, *232*, 271.
- [69] J. F. Smith, D. M. Bailey, D. B. Novotny, J. E. Davison, *Acta Metal.* **1965**, *13*, 889.
- [70] Zusätzliche Fehlordnungspänomene in  $NaCd_2$  sind Gegenstand laufender Untersuchungen (durch D.C.F. in Zusammenarbeit mit Sven Lidin an der Universität Stockholm).
- [71] Wir konnten der Versuchung widerstehen, für diese Clusterbausteine das Kürzel für „Recognizable Ordered Array of Lower Dimensionality“ einzuführen.
- [72] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 253.
- [73] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 5.

- [74] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, C. T. Love, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12677.
- [75] U. Schwarz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 376.
- [76] M. McMahon, R. Nemes, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 742.
- [77] C. Hejny, L. F. Lundegaard, S. Falconi, M. I. McMahon, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 020101.
- [78] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Gotoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, S. Takeya, K. Honda, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 132103.
- [79] R. J. Nemes, D. R. Allan, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4081.
- [80] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* **1984**, *168*, 221.
- [81] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* **1985**, *170*, 225.
- [82] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 110.
- [83] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1059.
- [84] S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, B. W. Ninham, *The Language of Shape. The Role of Curvature in Condensed Matter: Physics, Chemistry and Biology*, Elsevier, Amsterdam, **1997**.
- [85] S. Andersson, K. Larsson, M. Larsson, M. Jacob, *Biomathematics. Mathematics of Biostructures and Biodynamics*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [86] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [87] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [88] K. Cenzual, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 14.
- [89] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- [90] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- [91] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1995**, *6*, 15.
- [92] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [93] H. J. Monkhorst, J. F. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [94] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [95] G. A. Landrum, YAeHMOP ist frei zugänglich: <http://sourceforge.net/projects/yaehmop/>.
- [96] J. T. Schmidt, S. Lee, D. C. Fredrickson, M. Conrad, J. Sun, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1394.



# Quality counts...

The best of chemistry every week

**Wiley-VCH**  
P.O. Box 10 11 61  
69451 Weinheim  
Germany  
Phone +49 (0) 6201-606-400  
Fax +49 (0) 6201-606-184  
e-mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
[www.angewandte.org](http://www.angewandte.org)

Angewandte Chemie International Edition is a journal of the GDCh, the German Chemical Society

**GDCh**

**WILEY-VCH**

20250608\_gu