

Das Helixmodell der „Chimney-Ladder“-Strukturen*

Von

H. Boller

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Mai 1974)

The Helix Model of the "Chimney-Ladder" Structures

A general idealized model for the class of "chimney-ladder" structures with chemical formula T_nB_{2n-m} ** is proposed on the basis of a helical arrangement of the T and B atoms. By means of this model it is possible to understand from the geometrical point of view the observed formation of pseudo-homogeneous regions of microphases with only extremely small differences in their composition, and the different space groups of their crystal structures as a function of n and m .

The special diffraction patterns of the "chimney-ladder" structures with their sometimes enormous number of not-space-group-required extinctions are explained by the theory of diffraction by helical structures. According to the periodicity $2n-m$ and the pitch $\frac{1}{n-m}$ of the helices formed by the B atoms, only superstructure reflections with $l = t(2n-m) - s(n-m)$ ($t, s \dots$ integral numbers) and $s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ are expected to be relatively strong.

The deviations of the real structures from the helical model are discussed.

Einleitung

Im Laufe des letzten Jahrzehntes konnte eine Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel T_nB_{2n-m} ** charakterisiert werden, denen ein gemeinsames, strukturchemisch sehr bemerkenswertes Bauprinzip zugrunde liegt¹. Alle diese Phasen besitzen dasselbe Übergangsmetallgitter. Dieses ist identisch mit dem Titangitter des $TiSi_2$ -

* Herrn Prof. Dr. O. Hoffmann-Ostenhof zum 60. Geburtstag gewidmet.

** $T \dots$ Übergangsmetall der V.—VIII. Nebengruppe; $B \dots$ Ga, Si, Ge, Sn, etc.

Typs bzw. mit dem Gitter des β -Zinns², allerdings mit — gegenüber letzterem — stark verschiedenem Achsenverhältnis. Das Teilgitter des *B*-Elements kann man sich durch eine Art geordneter Defektbildung im Siliciumgitter des TiSi_2 -Typs entstandenen denken. Dabei werden die verbleibenden Atome systematisch aus der pseudohexagonalen (110)-Ebene herausgedreht. Eine Besonderheit dieser Phasen besteht in der häufig sehr langen Periodizität der so entstandenen Überstruktur in Richtung der *c*-Achse. Aus diesem Grunde hat *Pearson*³ den anschaulichen Namen „Chimney-Ladder“-Strukturen vorgeschlagen. Innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen kann es dabei zu Mikrophasenbildung, wie z. B. im System Mn—Si⁴ oder pseudohomogenen Bereichen kommen⁵, wobei die benachbarten Phasen sich nur äußerst geringfügig in der Zusammensetzung unterscheiden, obwohl sie, kristallographisch gesehen, unterschiedliche Kristallarten darstellen. Die Beugungsdiagramme dieser Phasen sind durch eine besonders große Anzahl von nicht-raumgruppenbedingten Auslöschungen charakterisiert.

*Nowotny*¹ hat u. a. darauf hingewiesen, daß die *B*-Atome eine schraubenförmige Anordnung besitzen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß es auf dieser Basis möglich ist, mit nur wenigen Parametern ein einheitliches, wenn auch idealisiertes Modell dieser Strukturklasse aufzustellen, das deren auffälligste Besonderheiten, soweit sie geometrisch erklärbar sind, richtig wiedergibt.

Die Atompositionen im Helixmodell

a) *Die Unterzelle*: Die von den Übergangsmetallatomen gebildete tetragonale Unterzelle besitzt die Punktlagen:

$$000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}.$$

Im Supertyp der Formel $T_n B_{2n-m}$ sind *n* Unterzellen mit den Abmessungen a_0, c_0 entlang der *c*-Achse übereinander gestapelt. Die resultierende Elementarzelle hat daher die Gitterparameter

$$a = a_0, c = nc_0.$$

b) *Die Anordnung der B-Atome*: Abb. 1 zeigt als Beispiel die Projektion der vollständigen Elementarzelle von Ir_3Ga_5 ⁶ entlang der *c*-Achse. Die *B*-Atome bilden in jedem Quadranten der Elementarzelle eine Helix. Die Pfeile geben die aufsteigende Richtung an. Die Schrauben können durch eine vierzählige Inversionsachse durch (0, 0, 0) bzw. $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ineinander übergeführt werden.

Eine Helix vom Radius r und der Ganghöhe $\frac{1}{q}$ ist definiert durch die Gleichung

$$\begin{aligned} x' &= r \cos 2\pi (q \cdot z' + \phi_0) \\ y' &= r \sin 2\pi (q \cdot z' + \phi_0) \end{aligned} \quad (1)$$

Der Ursprung des Koordinatensystems (x', y', z') liegt dabei auf der Achse der Schraube in $z' = 0$. Bei den „Chimney-Ladder“-Strukturen findet man als Differenz der z' -Parameter zweier benachbarter Atome im Mittel

$$\Delta z' = \frac{1}{2n - m} \quad (2)$$

und

$$q = n - m, \quad (2a)$$

wenn der Winkel ϕ entgegen dem Uhrzeigersinn von der Richtung der x -Achse positiv gerechnet wird. Mit diesen Werten kann man nun leicht die Atomlagen im zelleigenen Koordinatensystem (x, y, z) für das j -te Atom angeben:

$$\begin{aligned} x_j^{\text{I}} &= \frac{1}{4} + r \cos (D \cdot j + \phi_0), & y_j^{\text{I}} &= \frac{1}{4} + r \sin (D \cdot j + \phi_0), \\ z_j^{\text{I}} &= \frac{j}{2n - m} + z_0, \\ x_j^{\text{II}} &= -\frac{1}{4} + r \cos \left(D \cdot j + \phi_0 + \frac{\pi}{2} \right), & y_j^{\text{II}} &= \frac{1}{4} + r \sin \left(D \cdot j + \phi_0 + \frac{\pi}{2} \right), \\ z_j^{\text{II}} &= -z_j^{\text{I}}, & & (3) \\ x_j^{\text{III}} &= -\frac{1}{4} + r \cos (D \cdot j + \phi_0 + \pi), & y_j^{\text{III}} &= -\frac{1}{4} + r \sin (D \cdot j + \phi_0 + \pi), \\ z_j^{\text{III}} &= z_j^{\text{I}}, \\ x_j^{\text{IV}} &= \frac{1}{4} + r \cos \left(D \cdot j + \phi_0 + \frac{3\pi}{2} \right), & y_j^{\text{IV}} &= -\frac{1}{4} + r \sin \left(D \cdot j + \phi_0 + \frac{3\pi}{2} \right), \\ z_j^{\text{IV}} &= -z_j^{\text{I}}. \end{aligned}$$

j läuft von 1 bis $2n - m$ und $D = 2\pi \frac{n - m}{2n - m}$. Die hochgestellten

römischen Zahlen geben den Quadranten an, in dem sich die Helix befindet. Die Konstanten ϕ_0 und z_0 sind vorläufig beliebig, doch findet man experimentell immer:

$$\phi_0 \approx -2\pi \left(\frac{1}{8} + \frac{3}{4} \frac{n-m}{2n-m} \right), \quad z_0 \approx -\frac{3}{4} \frac{1}{(2n-m)}. \quad (4)$$

Der mittlere Radius r liegt je nach Verbindung zwischen 0,09 und 0,12.

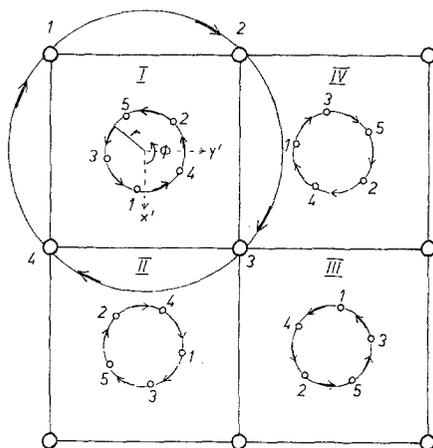


Abb. 1. Die Projektion der Elementarzelle von Ir₃Ga₅. Die Numerierung der Atome entspricht ihrer Abfolge auf der Helix.

Übrigens liegen auch die $4n$ T -Atome des Untergitters auf einer analogen Helix mit dem Radius

$$r_T = \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ und der Ganghöhe } \frac{1}{q_T} = -\frac{1}{n}.$$

Demnach kann die „Chimney-Ladder“-Struktur als eine Ineinanderschichtung zweier konzentrischer, zueinander gegenläufiger Schrauben verschiedener Periodizität aufgefaßt werden (Abb. 1).

Interessanterweise führt in diesem Modell die Extrapolation $m \rightarrow 0$ nicht auf den TiSi₂-Typ, sondern auf eine hypothetische, mit der C-15-Lavesphase verwandte Struktur. Experimentell findet man auch immer eine Mischungslücke zwischen den Defekttypen und dem TiSi₂-Typ. Dies ist jedoch kein Widerspruch zur bereits früher¹ formulierten Verwandtschaft dieser Strukturtypen, da der Ableitung des Defekttyps aus der TiSi₂-Struktur ein anderes Generierungsprinzip zugrunde gelegt wird.

Mögliche Raumgruppen

Neben der konstituierenden $\bar{4}$ -Achse können zusätzliche Symmetrieelemente je nach dem Teilverhalten von n und m modulo 2 oder 4 auftreten. Das läßt sich durch Anwendung der in Frage kommenden Symmetrieeoperationen auf die durch (3) definierten Punktlagen zeigen.

Während jedoch m gerade, n ungerade immer eine Innenzentrierung bedingt ($P\bar{4} \rightarrow I\bar{4}$), ist die Existenz weiterer Symmetrieelemente

Tabelle 1. Mögliche Raumgruppen der „Chimney-Ladder“-Strukturen

		RG.	Anmerkung	Beispiele
$m \equiv 1 \pmod{2}$	n beliebig	$P\bar{4}$	z_0, ϕ_0 beliebig	—
	$n \equiv 1 \pmod{2}$	$P\bar{4} n 2$		$Mn_{11}Si_{19}, Mn_{27}Si_{47}, Ir_3Ga_5$ $Mo_{13}Ge_{23}, V_{17}Ge_{31}, Cr_{11}Ge_{19}$ $Rh_{10}Ga_{17}, Ru_2Sn_3, Ir_4Ge_5$
$m \equiv 0 \pmod{2}$	$n \equiv 0 \pmod{2}$	$P\bar{4} c 2$		—
	$n \equiv 1 \pmod{2}$	$I\bar{4}$	z_0, ϕ_0 beliebig	
$m \equiv 0 \pmod{4}$	$n \equiv 1 \pmod{2}$	$I\bar{4} 2 d$	*	$Mn_{15}Si_{26}, Rh_{17}Ge_{22}$

* Bei der Aufstellung der Strukturen in $I\bar{4}2d$ muß man das Teilverhalten von n modulo 4 mitberücksichtigen. Für $n \equiv -1 \pmod{4}$ erhält man

$$\phi_0 = -2\pi \left(\frac{3}{8} + \frac{3}{4} \frac{n-m}{2n-m} \right).$$

Dementsprechend muß man auch die T -Unterzelle um -90° drehen.

mit speziellen rationalen Werten von z_0 und ϕ_0 verbunden. Dabei ist ϕ_0 von z_0 abhängig. In Tab. 1 sind neben den beiden allgemeinen Raumgruppen jene speziellen Möglichkeiten zusammengestellt, die entsprechend (4) aus

$$z_0 = -\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2n-m} \text{ und } \phi_0 = -2\pi \left[\frac{1}{8} - z_0(n-m) \right] = -2\pi \left(\frac{1}{8} + \frac{3}{4} \frac{n-m}{2n-m} \right)$$

resultieren. Bemerkenswerterweise sind bisher nur Vertreter in den Raumgruppen mit fixierten z_0 und ϕ_0 bekannt ($P\bar{4}n2$, $P\bar{4}c2$, $I\bar{4}2d$).

Da die möglichen Raumgruppen zu den nicht enantiomorphen Klassen $\bar{4}$, bzw. $\bar{4}2m$ gehören, können alle Kristallarten prinzipiell in zwei spiegelbildlichen Formen existieren. Das ist auch beim Vergleich der von den einzelnen Autoren angegebenen Atomparameter zu berücksichtigen.

Die Berechnung der Strukturamplituden

a) Die Unterzellenreflexe

$$F_{hkl}^T = 2nf_T \left(1 + (-1)^k \exp 2\pi i \frac{l'}{4} \right) \quad (5)$$

mit der Bedingung: $l' = \frac{l}{n}$ und $h + k + l' = \text{gerade}$.

b) Die Überstrukturreflexe

Die Fouriertransformierte einer diskontinuierlichen Helix wurde von Cochran et al. für den allgemeinen Fall berechnet⁷. Für eine aus $(2n - m)$ Atomen gebildete Schraube mit der Ganghöhe

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{n - m},$$

der Periode $P = 2n - m$ und den Zylinderkoordinaten:

$$\begin{aligned} r &= \text{konst} \\ \phi_j &= 2\pi \frac{n - m}{2n - m} j + \phi_0 \\ z_j &= \frac{j}{2n - m} \end{aligned} \quad (6)$$

ergibt sich sinngemäß:

$$F_{hkl}^{\text{Hel}} = (2n - m) f_B \sum_s J_s(2\pi rR) \exp is \left(\frac{\pi}{2} + \phi_0 - \Psi \right) \quad (7)$$

J_s sind Zylinderfunktionen (Besselfunktionen 1. Art) der ganzzahligen Ordnung s . Die Zylinderkoordinaten des reziproken Gitters R , Ψ sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} R^2 &= h^2 + k^2 \\ \text{tg } \Psi &= k/h. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Summation ist über ganzzahlige s von $-\infty$ bis $+\infty$ auszuführen, wobei die Auswahlregel gilt:

$$l = t(2n - m) - s(n - m) \quad (9)$$

(alle Größen ganzzahlig).

Um zur Strukturamplitude des gesamten Teilgitters zu gelangen, muß man über die Strukturamplituden von vier Schrauben summieren, die aus der Basisschraube durch Anwendung der 4-Symmetrieepera-

tionen plus den Translationen hervorgehen. Jede Operation der vierzähligen Inversionsachse bedeutet:

$$\begin{aligned}\phi_j &\rightarrow \phi_j + \frac{\pi}{2} \\ z_j &\rightarrow -z_j\end{aligned}\tag{10}$$

Dementsprechend gilt für die Variablen der Fouriertransformierten:

$$\begin{aligned}\Psi_j &\rightarrow \Psi_j - \frac{\pi}{2} \\ s &\rightarrow -s\end{aligned}\tag{11}$$

Jede Translation (x_0, y_0, z_0) bewirkt eine Multiplikation der Fouriertransformierten mit $\exp 2 \pi i (hx_0 + ky_0 + lz_0)$. Damit ergibt sich die Strukturamplitude des B -Teilgitters zu:

$$\begin{aligned}F_{hkl}^B &= (2n - m) f_B [\exp 2 \pi i \left(\frac{h+k}{4} + lz_0 \right) \sum_s J_s(X) \cdot \exp is \left(\frac{\pi}{2} + \phi_0 - \Psi \right) \\ &+ \exp 2 \pi i \left(\frac{k-h}{4} - lz_0 \right) \sum_s J_{-s}(X) \cdot \exp -is (\pi + \phi_0 - \Psi) \\ &+ \exp 2 \pi i \left(-\frac{h+k}{4} + lz_0 \right) \sum_s J_s(X) \cdot \exp is \left(\frac{3\pi}{2} + \phi_0 - \Psi \right) \\ &+ \exp 2 \pi i \left(\frac{h-k}{4} - lz_0 \right) \sum_s J_{-s}(X) \cdot \exp -is (\phi_0 - \Psi)].\end{aligned}\tag{11}$$

mit $X = 2 \pi rR$ und der Auswahlregel (9). Den Fall $(00l)$ muß man gesondert behandeln. Durch Summation der klassischen Strukturamplitude über alle z_j erhält man leicht:

$$F_{00l}^B = 4 (2n - m) f_B \cos 2 \pi lz_0\tag{11'}$$

mit der Auswahlregel:

$$l = t (2n - m).\tag{9'}$$

Die Entwicklung der Strukturamplitude des B -Teilgitters nach Zylinderfunktionen erklärt einige bemerkenswerte Eigenschaften der Beugungsdiagramme. Da bei den in Frage kommenden relativ kleinen Werten von $2 \pi rR$ die höheren Zylinderfunktionen verschwindend klein werden, bricht die Reihenentwicklung sehr schnell ab. Im allgemeinen trägt nur *eine* Zylinderfunktion mit kleinem s zur Strukturamplitude nennenswert bei. Lediglich bei kleinem n und $n - m$, wie z. B. bei Ru_3Sn_3 oder Ir_4Ge_5 , oder großem $2 \pi rR$ (d. h. hohen Ordnungen in h und k) gehen mehrere Zylinderfunktionen in die Reihenentwicklung ein. Deshalb können nur jene Überstrukturereflexe relativ

stark sein, deren l sich gemäß der Auswahlregel (9) durch kleines s ($s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) darstellen läßt. Die Auswahlregel erklärt also zusammen mit dieser Feststellung die große Anzahl „zufälliger“ Auslöschungen, die für die „Chimney-Ladder“-Strukturen charakteristisch sind.

In Tab. 2 sind die wichtigsten Möglichkeiten von l zusammengestellt.

Tabelle 2. Darstellungen von l durch kleine s

l	
$s = 0$	$(2n - m)t \quad (t = 0, 1, 2, \dots)$
$s = \pm 1$	$n - m, n, 3n - 2m, 3n - m, \dots$
$s = \pm 2$	$2(n - m), m, 2n, 4n - 3m, \dots$
$s = \pm 3$	$3(n - m), n - 2m, n + m, 3n, 5n - 4m, \dots$

Die experimentell beobachteten Beugungsdiagramme stimmen mit diesem Schema gut überein (vgl. z. B. die Pulverdiagramme von $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ⁸ und $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ⁹.) Auch der bei $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ⁹ beobachtete reguläre Raster von Überstrukturreflexen findet dadurch eine zwanglose Erklärung: So werden die l der als Beispiel angeführten Reflexe (2040), (3067), (4094) und (1067), (2094), (30121) durch die Folge von $s = -2, -1, 0, 1$ dargestellt.

Bei nicht allzu großen Unterschieden in n/m haben Überstrukturreflexe, deren Index l zu demselben s gehört, ungefähr dieselbe Intensität (bei gleichem h, k). Das erklärt auch das „Wandern“ der in ihrer Intensität praktisch gleichbleibenden Überstrukturlinien im Bereich der pseudohomogenen Mischungen⁵ und die Beobachtung, daß sich die entsprechenden Überstrukturreflexe der verschiedenen Supertypen im System Mn—Si zwar durch ihre Lage, aber kaum durch ihre Intensität unterscheiden.

Eine weitere interessante, durch die Beobachtung bestätigte Folgerung ist, daß die Gesamtzahl der sichtbaren Überstrukturreflexe ungefähr konstant sein sollte, unabhängig von der Zelllänge.

Diskussion

Die realen Kristallstrukturen weichen mehr oder minder stark vom Helixmodell ab. Man kann das sofort aus Verletzungen der Auswahlregeln (9) bzw. (9') erkennen.

Die wichtigsten Unterschiede sind:

a) Abweichungen der z -Parameter sowohl bei Übergangsmetall wie beim B -Element bis maximal etwa $0,2 \text{ \AA}$.

b) Abweichungen im Winkel $\Delta \phi$ zwischen zwei benachbarten Atomen auf der Helix. Während diese Abweichungen bei den Mangansiliciden im Einzelfall bis zu $\pm 50^\circ$ betragen können, sind sie bei anderen, z. B. Ir_3Ga_5 , kleiner als $\pm 10^\circ$.

c) Schließlich beobachtet man noch, besonders bei den Mangan-defektdisiliciden und $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$ eine Deformation des Querschnittes der Spiralen in Richtung auf ein Quadrat hin.

Trotz dieser z. T. nicht unerheblichen Abweichungen gibt das Helixmodell die wichtigsten Besonderheiten dieser Verbindungsklasse richtig wieder. Diese sind vor allem das gemeinsame Bauprinzip mit der Möglichkeit des quasikontinuierlichen Überganges eines Supertyps in den anderen als Funktion des B -Unterschusses $x = \frac{n}{m}$, die verschiedenen Symmetrien in Abhängigkeit vom Teilverhalten von n und m modulo 2 und 4 und die bereits diskutierten Besonderheiten des Beugungsbildes. Vor allem die vollständige Übereinstimmung in den Raumgruppen ist bemerkenswert. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Helixmodell die weitreichenden Korrelations-effekte zwischen den B -Atomen am reinsten wiedergibt. Deren Ursachen, die offensichtlich in Verbindung mit der Valenzelektronenkonzentration stehen, sind noch ungeklärt. Einige besondere physikalische Eigenschaften, wie z. B. der Diamagnetismus von $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$, stehen damit zweifellos in engem Zusammenhang. Dem gegenüber erscheinen die Abweichungen in den Realstrukturen als Sekundäreffekte. Es darf nicht übersehen werden, daß die Schrauben wegen der großen Abstände zwischen den B -Atomen nicht als starre Bauelemente im chemischen Sinn aufzufassen sind. Ihre Deformation durch lokale Einflüsse des Ligandenfeldes oder der Packung sollte daher relativ leicht möglich sein.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich herzlichst für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Literatur

- ¹ *H. Nowotny*, The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, S. 223—237. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1970.
- ² *W. Jeitschko* und *E. Parthé*, Acta Cryst. **22**, 417 (1967).
- ³ *W. Pearson*, Acta Cryst. **B26**, 1044 (1970).
- ⁴ *R. De Ridder* und *S. Amelinckx*, Mat. Res. Bull. **6**, 1223 (1971).

- ⁵ G. Flieler, H. Völlenkke und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 2408 (1968).
⁶ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 177 (1967).
⁷ W. Cochran, F. H. C. Crick und V. Vand, Acta Cryst. **5**, 581 (1952). Vgl. auch: A. Klug, F. H. C. Crick und H. W. Wyckoff, Acta Cryst. **11**, 199 (1958).
⁸ G. Flieler, H. Völlenkke und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 2174 (1967).
⁹ G. Zwilling und H. Nowotny, Mh. Chem. **102**, 672 (1971).

*Doz. Dr. H. Boller
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien*