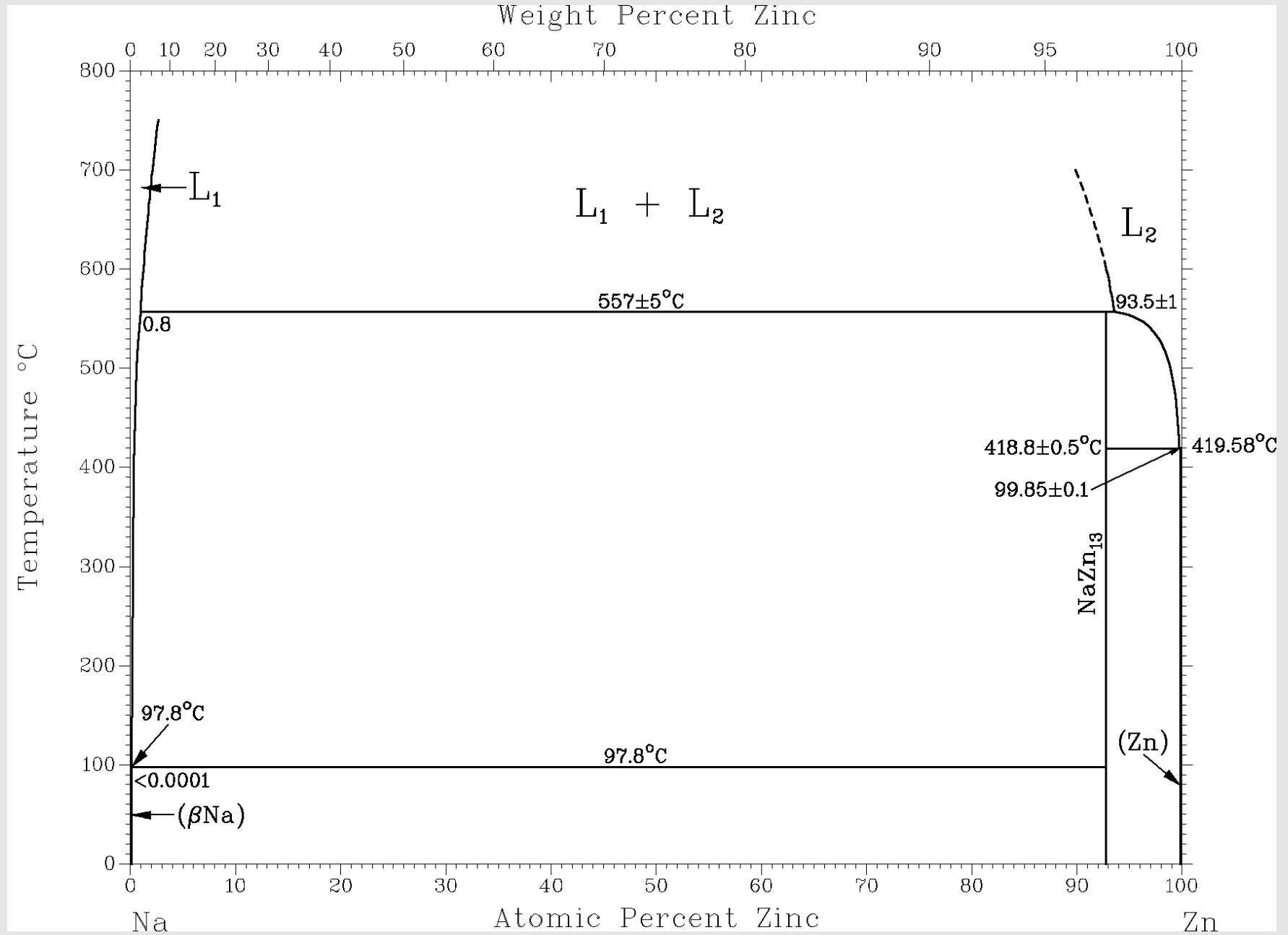


Hilfe! ... Eine modulierte Struktur Ein Erfahrungsbericht

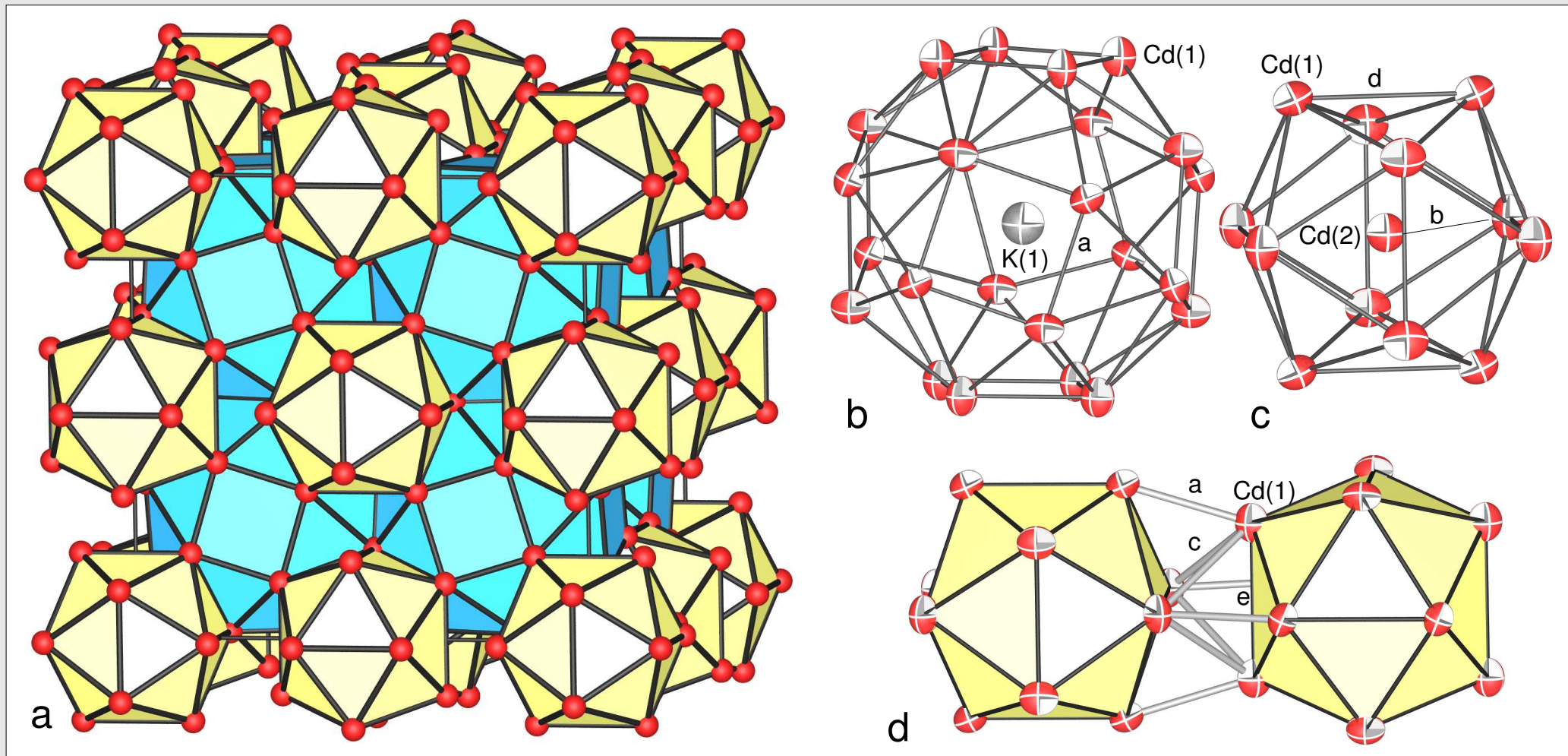
.

Internes Seminar, 15.11.2005

Typisches Phasendiagramm Al-Zn/Cd: Das System Na – Zn

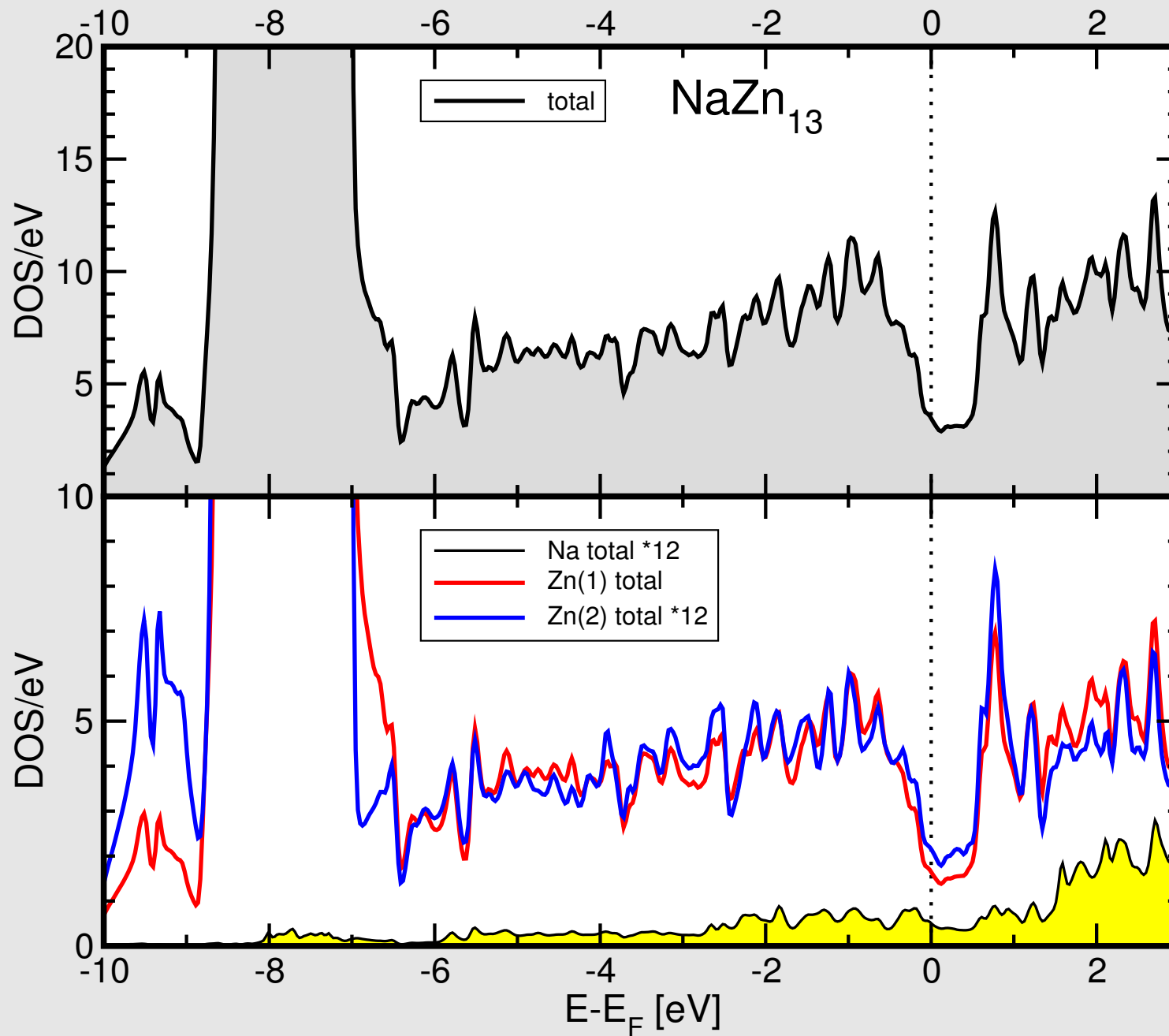


NaZn₁₃-Struktur



- kubisch, Raumgruppe Fm3c, $a \approx 1200$ pm
- Abstände: Zn-Zn: 257-296 pm; A-Zn: ≈ 360 pm; A-A: ≈ 600 pm = $a/2$

NaZn₁₃: Elektronische Struktur (Stabilitätsbereich)



NaZn₁₃-Typ: Übersicht über bekannte A^{I/II}-Zn/Cd-Verbindungen

A ^{I/II}	A-Ionen- radius	Radienverhältnisse			
		relativ zu Zn		relativ zu Cd	
Na	139	0.997	<input type="checkbox"/>	0.887	-
K	164	1.177	<input type="checkbox"/>	1.046	<input type="checkbox"/>
Rb	172	1.234	<input type="checkbox"/>	1.097	<input type="checkbox"/>
Cs	188	1.349	-	1.199	<input type="checkbox"/>
Ca	134	0.961	<input type="checkbox"/>	0.855	-
Sr	144	1.033	<input type="checkbox"/>	0.918	-
Ba	161	1.155	<input type="checkbox"/>	1.027	-

berechnet mit:

- Ionenradien (Shannon) für A^I und A^{II}
- metallischen Radien (Gschneidner, Waber) für Zn und Cd

für NaZn₁₃-Typ:

- geometrischer Stabilitätsbereich: $r_A/r_M \approx 1.0$ bis 1.25
- Cs/Zn $\mapsto r_A/r_M \approx 1.35 \mapsto$ deutlich außerhalb dieses Bereiches

- Hinweise aus der Literatur
 - ◇ im Bereich von 1:13 \mapsto Hinweise auf eine intermetallische Phase
 - ◇ Pulverdiffraktogramme nicht kubisch indizierbar
 - ◇ genaue Zusammensetzung ebenfalls unbekannt
- Präparation
 - ◇ aus den Elementen
 - ◇ im molaren Verhältnis von Cs:Zn wie 1:13
 - ◇ in verschlossenen Ta-Tiegeln
 - ◇ $T_{\max} = 770 \text{ K}$
 - ◇ Abkühlrate 20 K/h
 - ◇ \mapsto metallische silberhell glänzende Kristalle

Cs_xZn_y ($y \gg x$): Indizierung am IPDS

File Setup View ?

Grid

2000 peaks used, 83478 difference vectors

6384 independent peaks read from X file

Display Colours

Index Directions

Cell Postrefine

Vector Q-Vectors

Select Matrix

Select <-> Unselect

Select X-Grid Select Y-Grid

Unselect all

Delete Undelete

Scale + Scale -

Rotate Reset

X(+) Y(+) Z(+) Fast

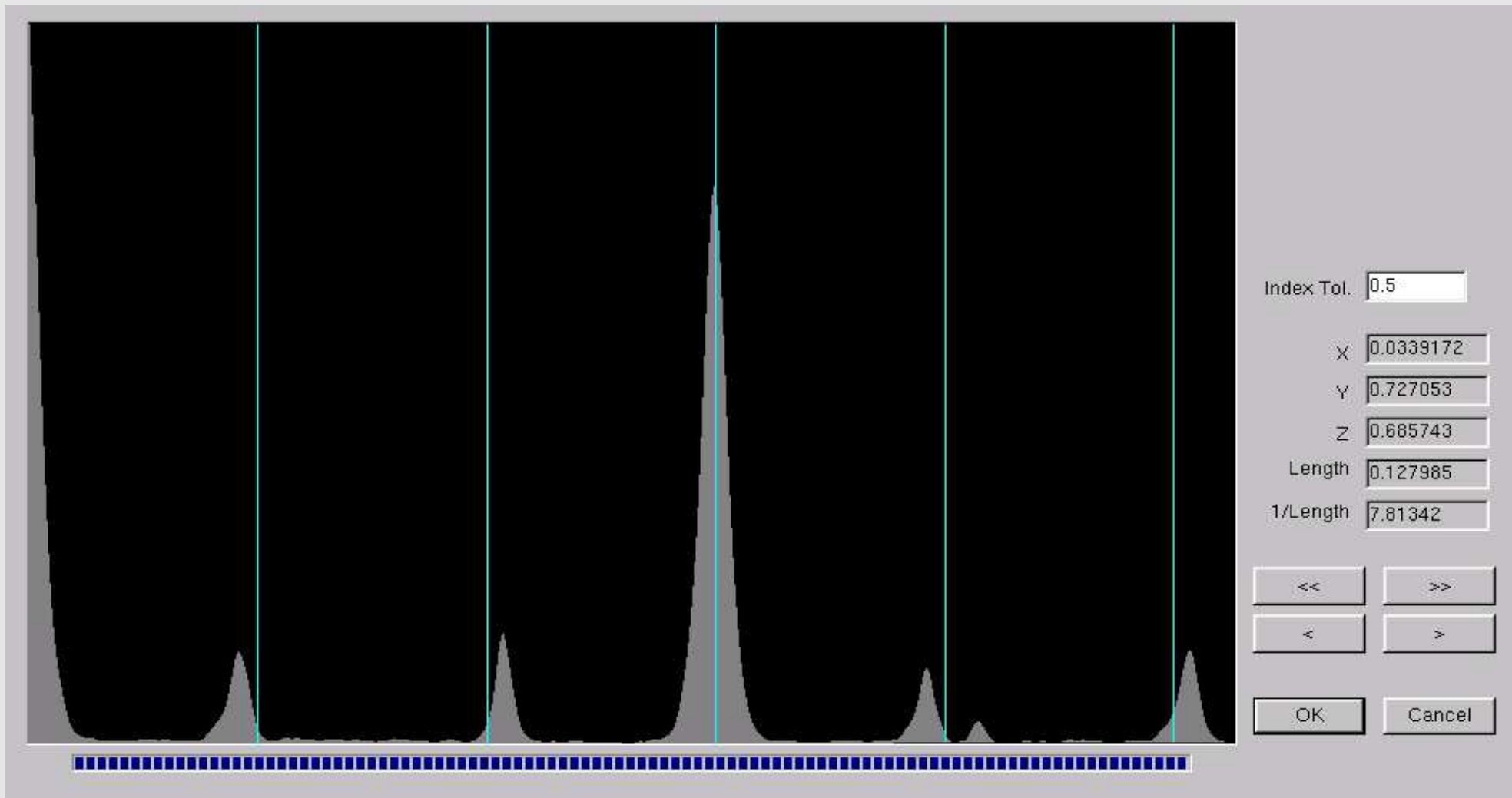
X(-) Y(-) Z(-) Medium

+ dX + dY + dZ Slow

90 90 90

Exit

Cs_xZn_y ($y \gg x$): Indizierung am IPDS

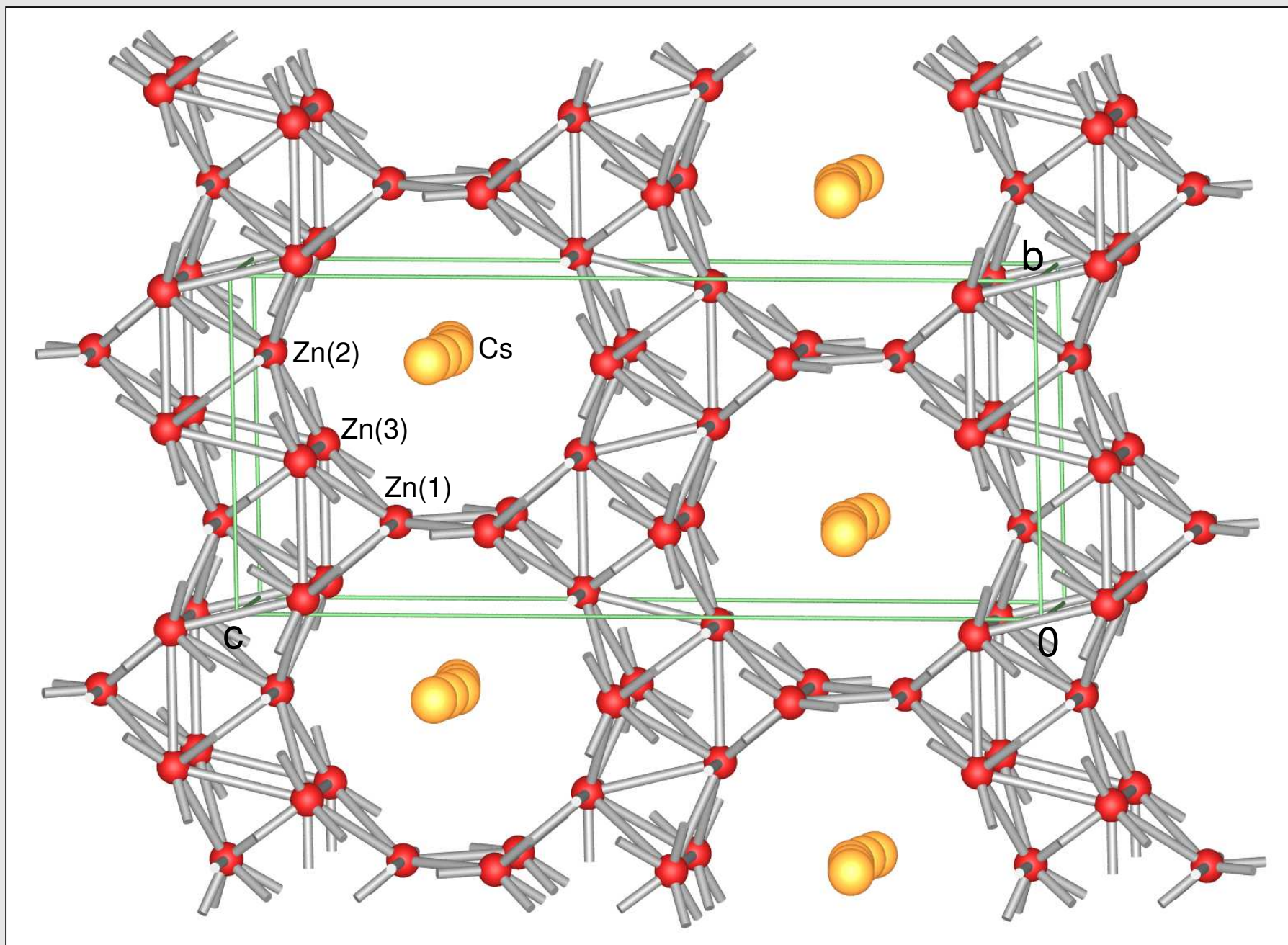


Cs_{1.34}Zn₁₆: Modell I (gemittelte Struktur)

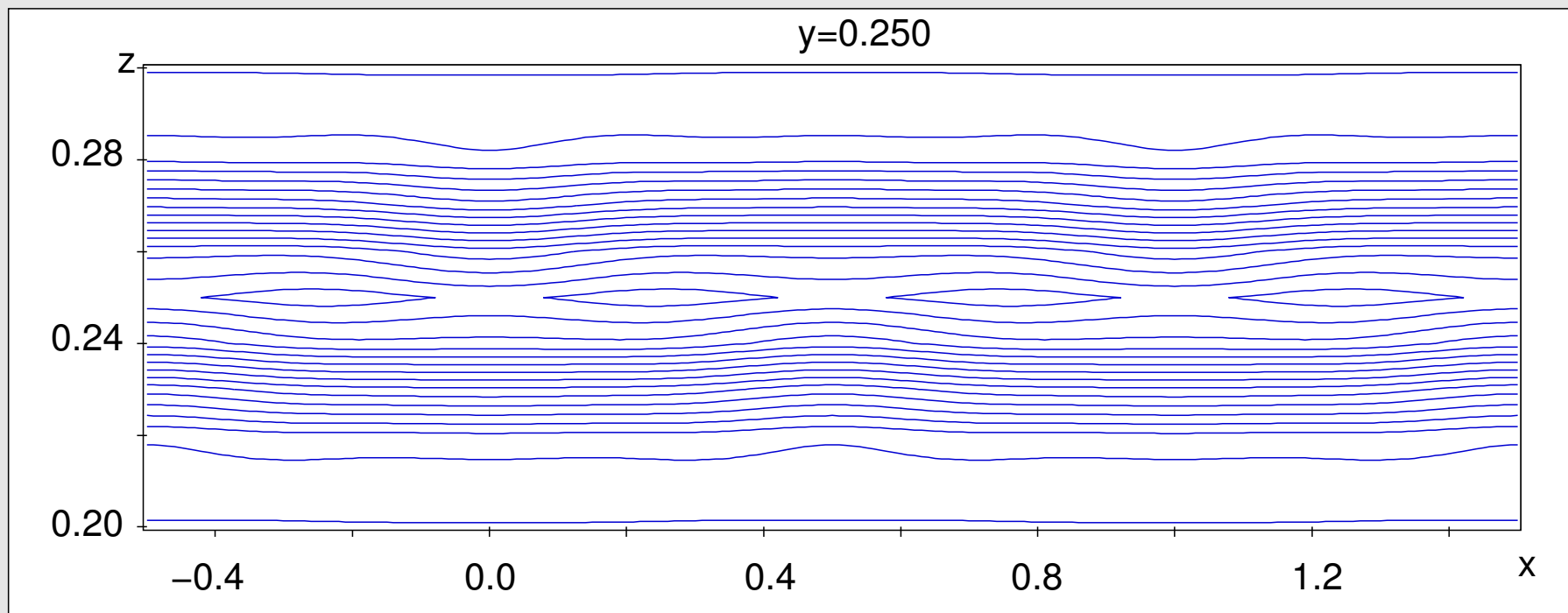
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Imma</i> , Nr. 74
Gitter-	a	264.2(5)
konstanten	b	720.8(14)
[pm]	c	1760(5)
VEZ [10 ⁶ pm ³]		335.1(1)
Z		4
R-Wert	<i>R</i> 1	0.0198
Abstände [pm]	Zn-Zn	262-299
	Cs-Zn	≈ 390
	Cs-Cs	?

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{equiv.}	weitere Parameter
Zn(1)	4 <i>e</i>	0	$\frac{3}{4}$	0.18575(17)	260(11)	
Zn(2)	8 <i>h</i>	0	0.5467(3)	0.41729(11)	264(9)	
Zn(3)	4 <i>e</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.46610(17)	251(10)	
Cs(1)	4 <i>e</i>	0	$\frac{1}{4}$	0.2510(10)	1800(5)	sof = 0.344(6)

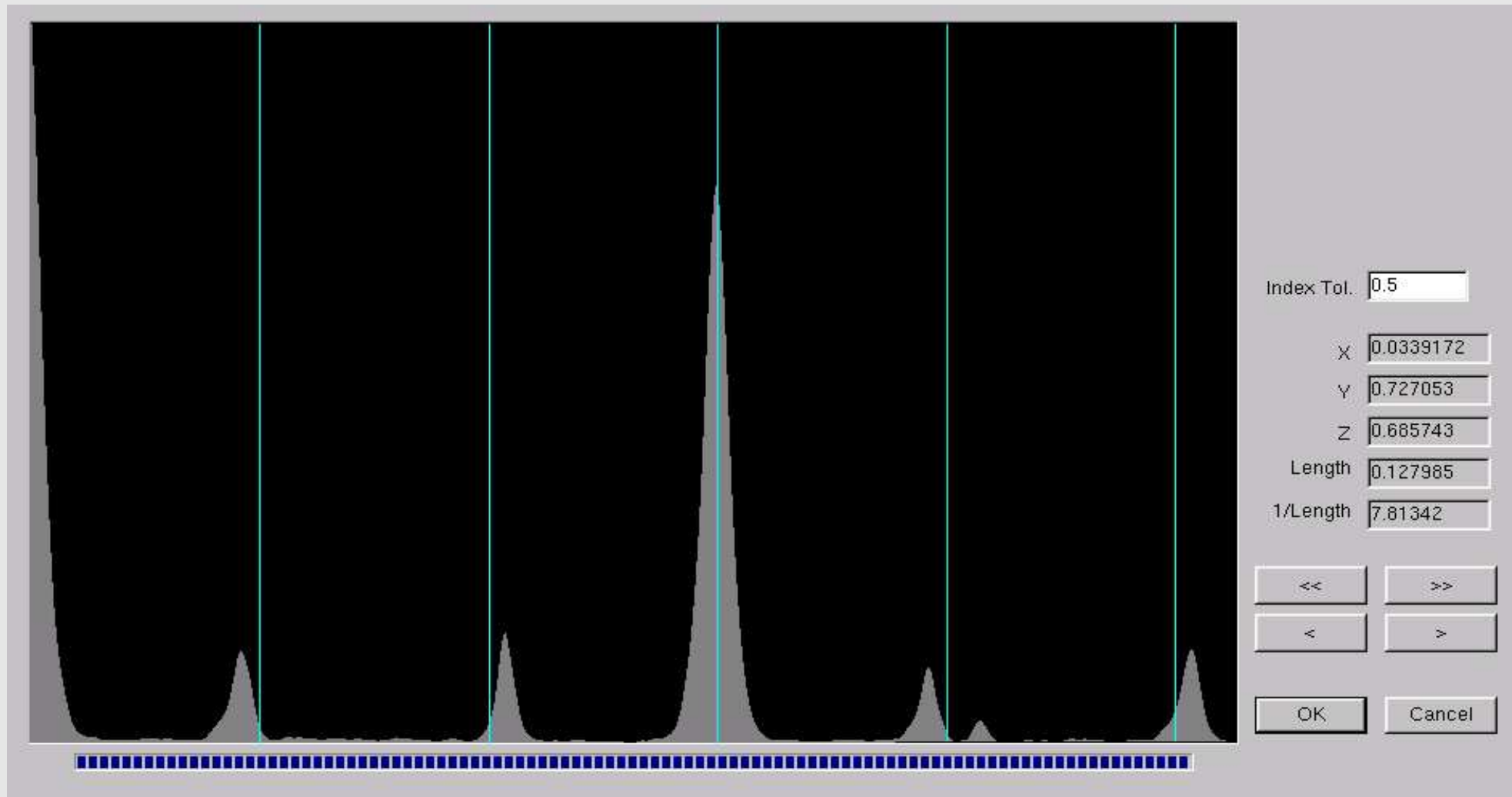
$\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$: gemittelte Struktur (Modell I)



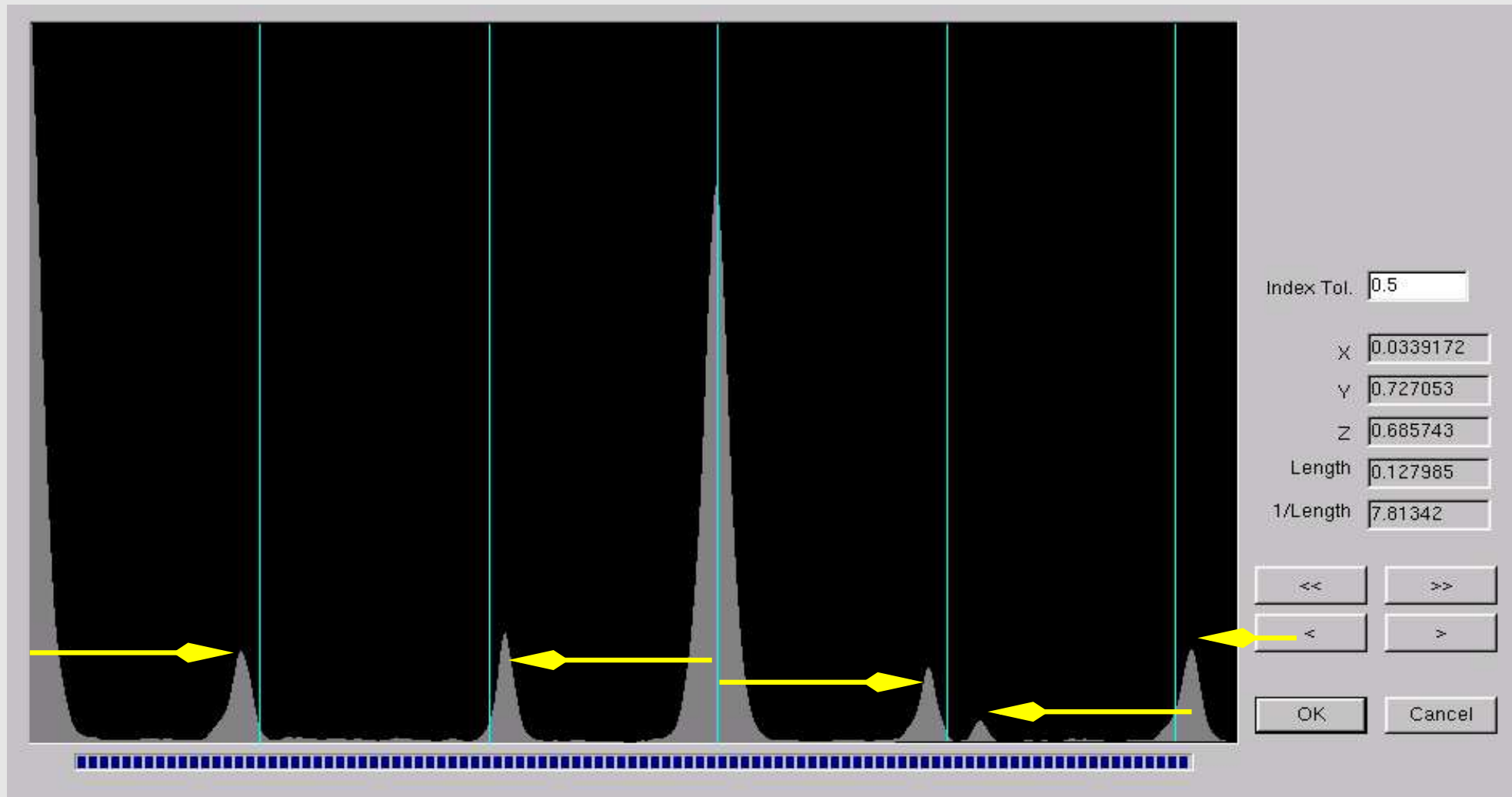
$\text{Cs}_x\text{Zn}_{16}$: Differenzelektronendichte im Kanal



Cs_xZn_y ($y \gg x$): Indizierung am IPDS



Cs_xZn_y ($y \gg x$): Indizierung am IPDS



q-Vektor: 0,0,0.2755(2)

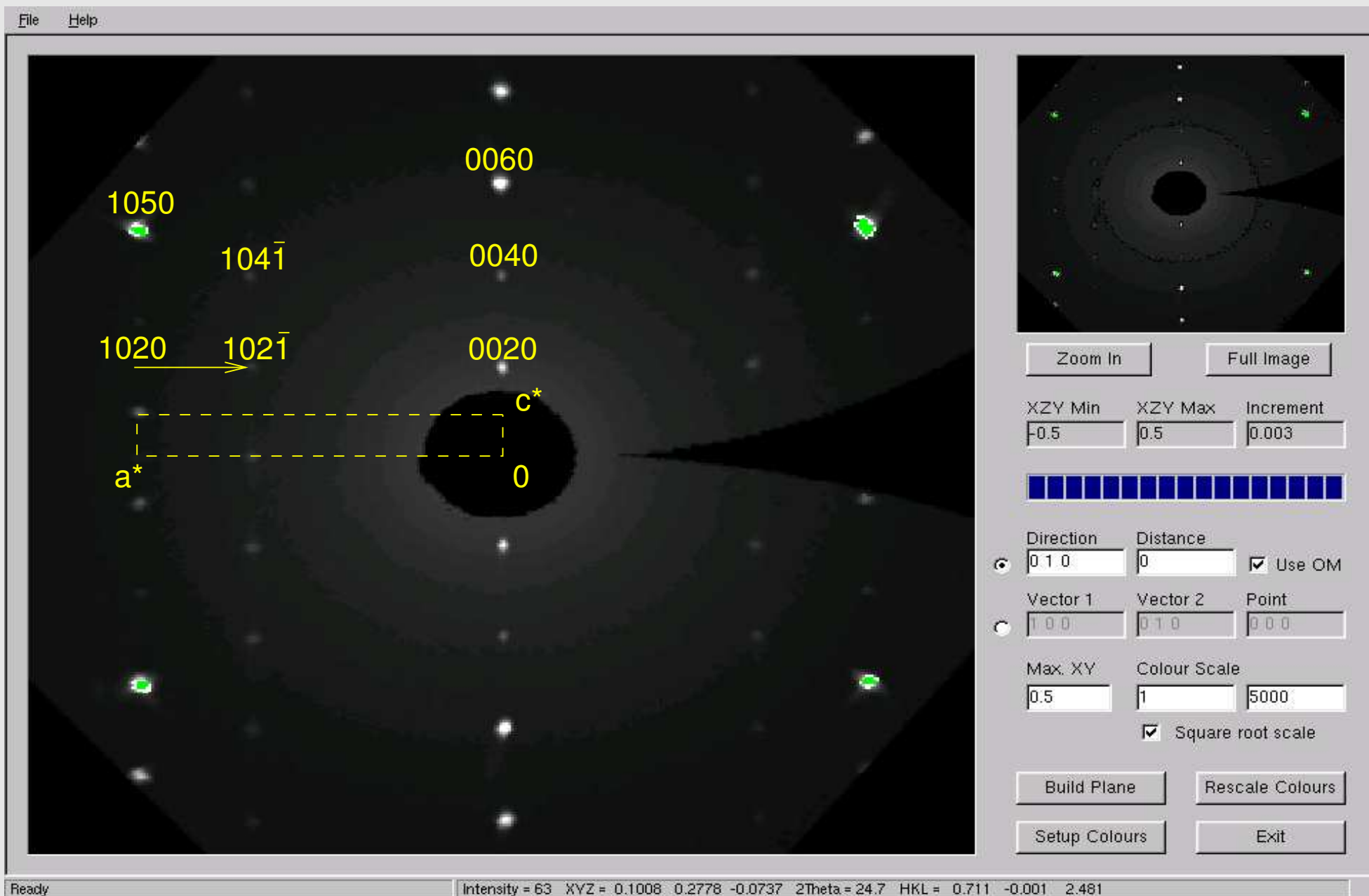
Cs_xZn_y ($y \gg x$): Indizierung am IPDS

The screenshot displays the IPDS software interface. The main window shows a diffraction pattern with several spots highlighted in green. The control panel on the right includes the following settings:

- Zoom In** and **Full Image** buttons.
- XZY Min**: -0.5, **XZY Max**: 0.5, **Increment**: 0.003.
- A color scale bar.
- Direction**: 0 1 0, **Distance**: 0, **Use OM**.
- Vector 1**: 1 0 0, **Vector 2**: 0 1 0, **Point**: 0 0 0.
- Max. XY**: 0.5, **Colour Scale**: 1, **5000**.
- Square root scale**.
- Build Plane** and **Rescale Colours** buttons.
- Setup Colours** and **Exit** buttons.

The status bar at the bottom shows: Ready | Intensity = 63 XYZ = 0.1008 0.2778 -0.0737 2Theta = 24.7 HKL = 0.711 -0.001 2.481

Cs_xZn_y ($y \gg x$): Indizierung am IPDS



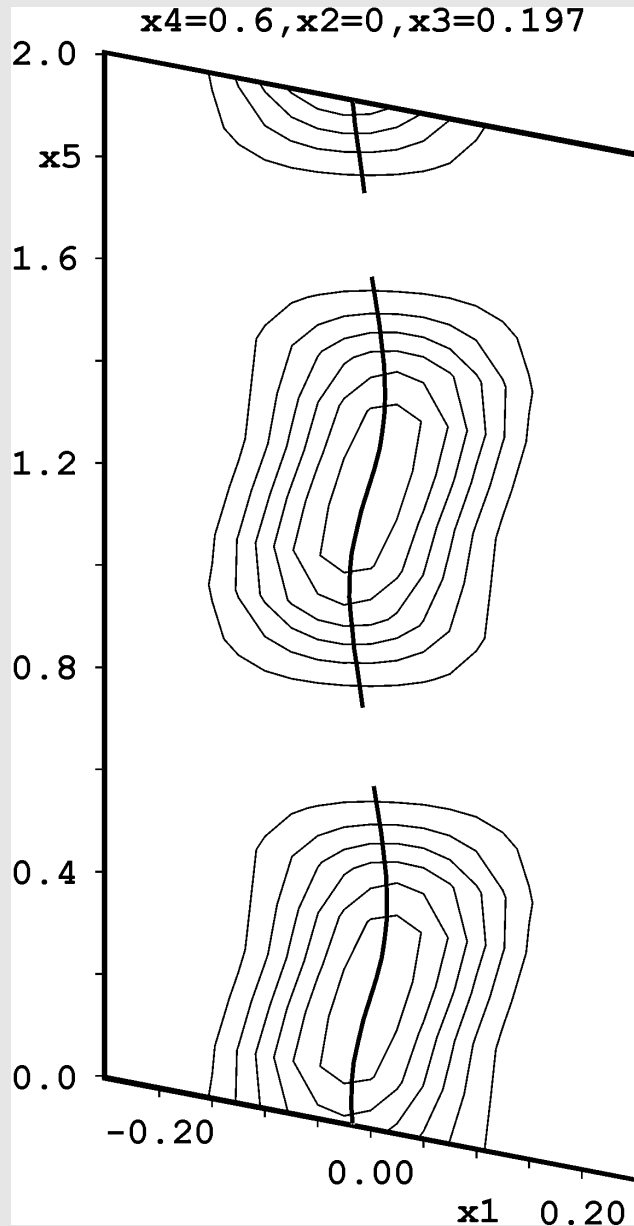
Cs_xZn₁₆ (moduliert): hkl-Datei

10	-9	-1	0	0	0	31.26	4.76	3	0.00464	-0.27523	-0.83187	-0.05414	-0.55
10	-8	-1	0	0	0	0.68	4.33	4	-0.00912	-0.26672	-0.83991	0.05374	-0.55
10	-7	-1	0	0	0	1412.43	6.28	4	-0.00368	-0.26769	-0.83678	0.14653	-0.55
10	-6	-1	1	0	0	12.49	3.38	4	-0.00475	-0.18378	-0.83740	0.24881	-0.55
8	-5	-1	-1	0	0	3.34	3.20	3	0.00281	-0.35090	-0.83296	0.34127	-0.55
9	-5	-1	1	0	0	36.38	4.11	3	0.00552	-0.19363	-0.83135	0.34035	-0.55
8	-4	-1	1	0	0	57.87	4.32	3	0.00359	-0.19138	-0.83250	0.43948	-0.55
6	-3	-1	0	0	0	28.55	4.50	3	0.00261	-0.27447	-0.83308	0.53800	-0.55
11	-9	0	-1	0	0	-2.10	3.85	4	-0.00315	-0.07859	-0.83647	-0.04883	-0.55
11	-9	0	0	0	0	0.86	4.64	2	0.01321	-0.01376	-0.82669	-0.05846	-0.55
11	-9	0	1	0	0	-1.51	3.84	4	-0.00315	0.08379	-0.83647	-0.04917	-0.55
11	-8	0	-1	0	0	-2.20	3.62	4	-0.00315	-0.07858	-0.83647	0.04974	-0.55
11	-8	0	0	0	0	7.55	4.36	3	-0.00077	0.00049	-0.83508	0.04806	-0.55
11	-8	0	1	0	0	-0.81	3.58	4	-0.00315	0.08354	-0.83647	0.04984	-0.55
7	-3	0	1	0	0	1.54	4.38	3	0.00614	0.07623	-0.83098	0.53807	-0.55

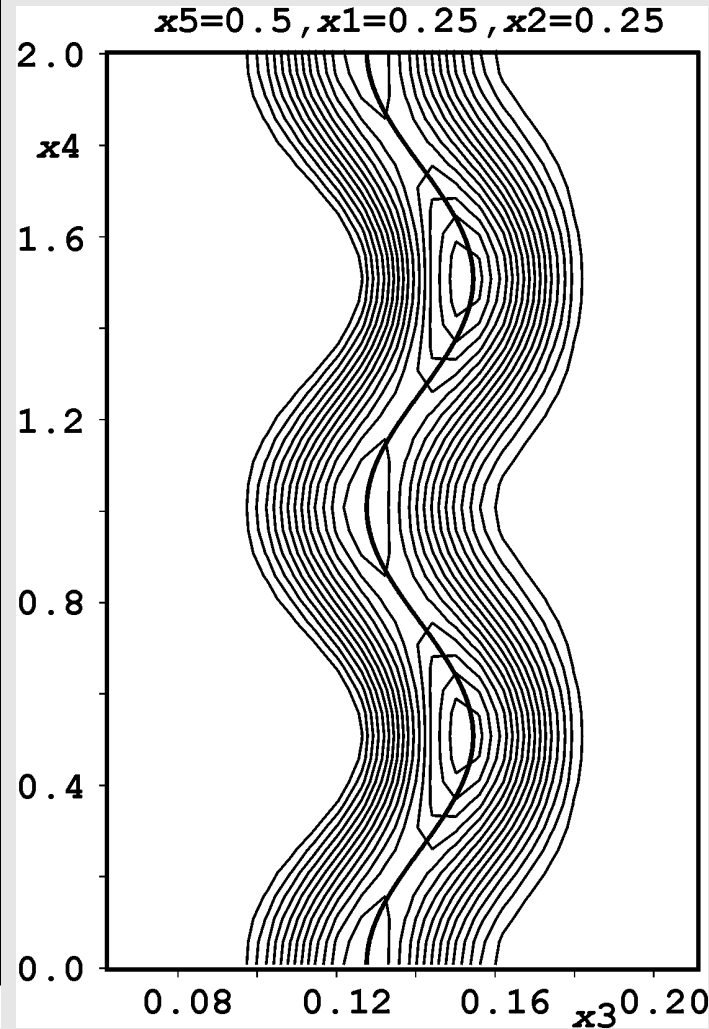
Was ist eine modulierte Struktur?

- kommensurabel moduliert
 - ◇ q-Vektor $(0,0,q)$ mit $q = \frac{1}{n}$ und kleinem geradzahligem n
 - ◇ Struktur durch n -fache Vergrößerung der EZ in z -Richtung in 3D beschreibbar
- inkommensurabel moduliert
 - ◇ q-Vektor $(0,0,q)$ mit schiefer q
 - ◇ Struktur nicht durch Vergrößerung der EZ beschreibbar
 - ◇ reziprokes Gitter (Beugungsbild): indizierbar mit 4 Millerindizes $hklm$
 - ◇ Realraum (Struktur): periodisch (mit EZ) in 4D (Superraum) beschreibbar
 - ◇ neue Richtung x_4 , \perp zu x, y, z
 - ◇ $t = x_4 - q r$
 - ◇ t -Schnitte des Superraums \mapsto unterschiedliche Strukturen in 3D
- Demo: <http://superspace.epfl.ch> (Chapuis, Orlov)

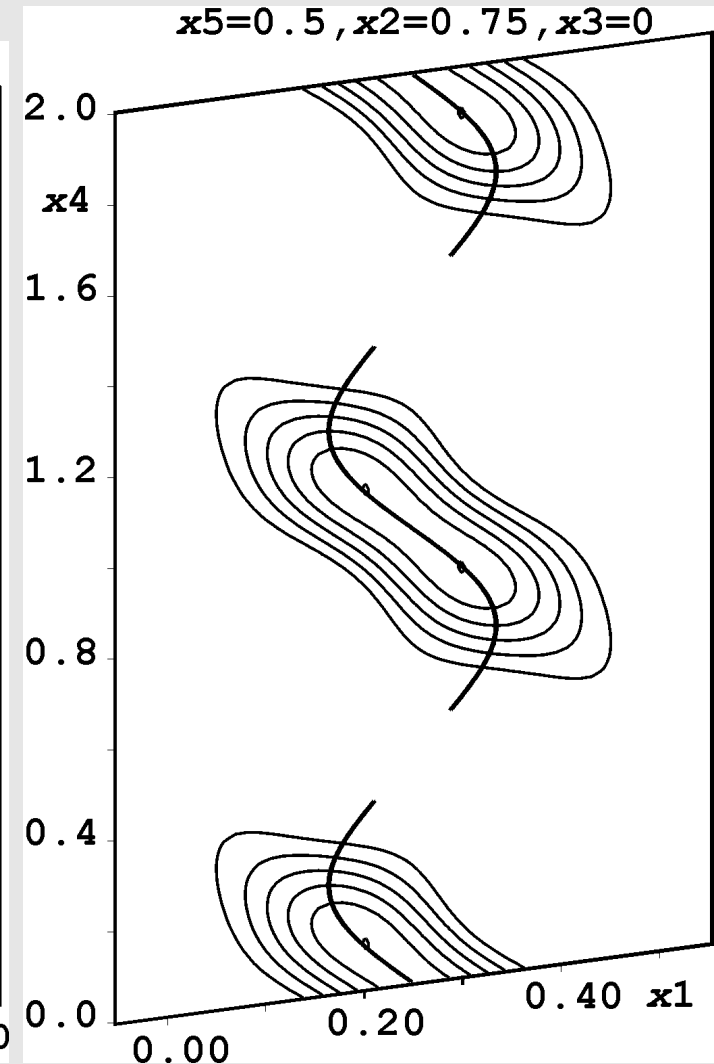
Fourierkarten bei unterschiedlichen Modulationsarten



Besetzungsmodulation



Lagemodulation



Lage- und Besetzungsmodulation

Gruppe-Untergruppe-Beziehung $Imma \mapsto Pcn2(00g)ss0$

gemittelte Struktur

$Imma$ (Nr. 74)

$\downarrow k2$

$Pmna$ (Nr. 53)

$\updownarrow a \leftrightarrow c$

$Pcnm$

$\downarrow t2$

Basisstruktur

$Pcn2$ (Nr. 30)

$3D \mapsto 4D$

modulierte Struktur

$Pcn2(00g)ss0$

von 8 möglichen

Hilfen bei der Ermittlung möglicher Superraumgruppen:

- <http://superspace.epfl.ch>
- <http://quasi-nims.go.jp/yamamoto>
- Jana2000 ??

Cs_{1.34}Zn₁₆: Modell II (Basisstruktur)

Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pcn2</i> , Nr. 30
Gitter-	<i>a</i>	1760(5)
konstanten	<i>b</i>	720.8(14)
[pm]	<i>c</i>	264.2(5)
VEZ [10 ⁶ pm ³]		335.1(1)
Z		4
R-Wert	<i>wR</i> _{obs}	0.0709

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{equiv.}	weitere Parameter
Zn(1)	4 <i>c</i>	0.18572(5)	0.7578(12)	0	161(4)	
Zn(2)	4 <i>c</i>	0.0860(2)	0.5469(6)	0.498(5)	203(9)	
Zn(3)	4 <i>c</i>	0.46622(6)	0.2500(9)	0.495(3)	162(4)	
Zn(4)	4 <i>c</i>	0.4204(2)	-0.0465(4)	0.003(5)	121(8)	
Cs(1)	4 <i>c</i>	0.2513(5)	0.257(2)	-0.127(2)	367(17)	sof = 0.341(3)

Verfeinerung mit Jana

- Für beliebige Atome
- Verfeinerung der freien Parameter von
 - ◇ sin/cos-Funktionen,
 - ◇ Sägezahn- oder
 - ◇ Crenel-Funktion
 - ◇ oder Mischungen davon
- für die
 - ◇ Lageparameter,
 - ◇ Besetzungsparameter,
 - ◇ Temperaturfaktoren

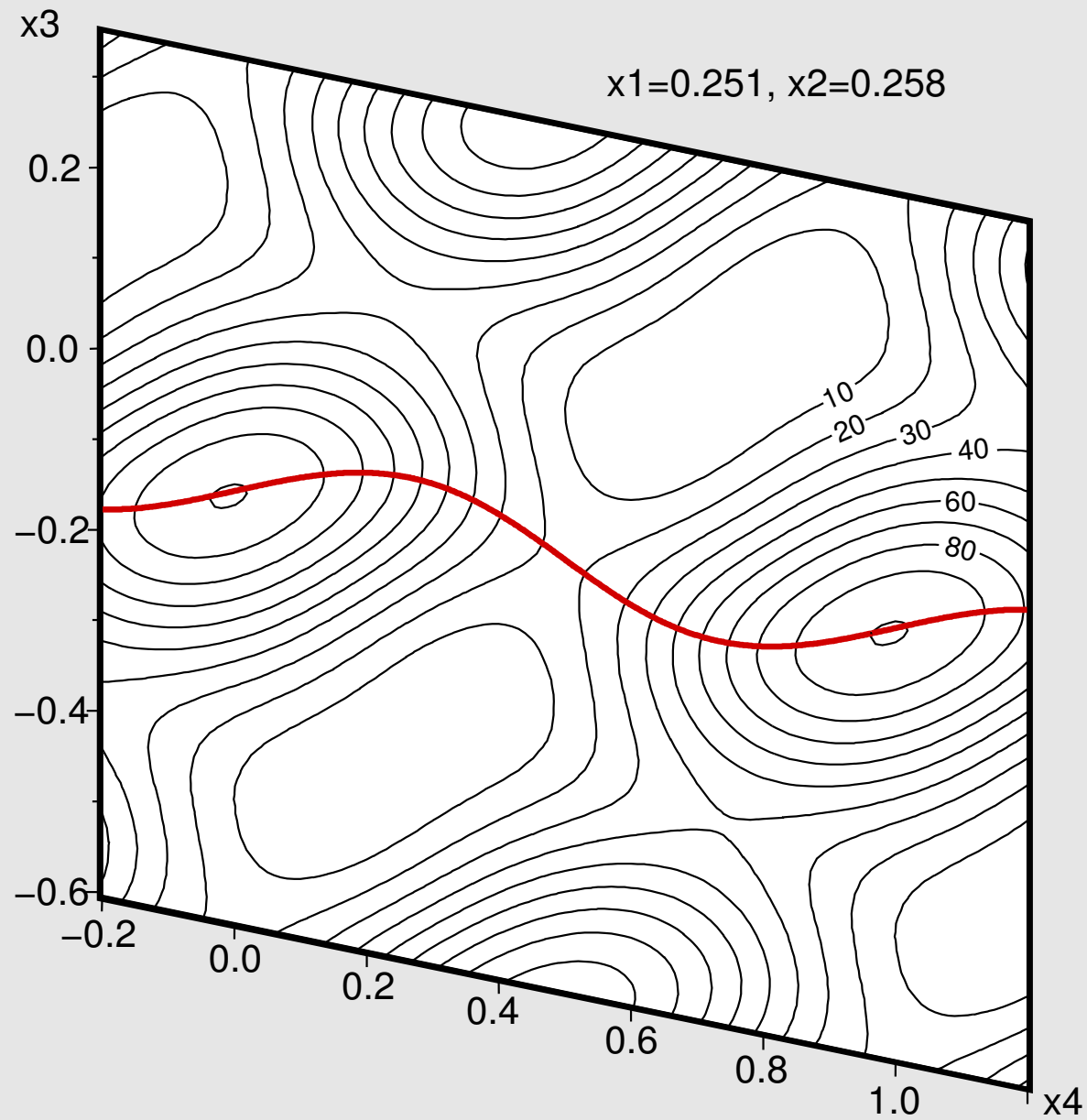
- Demo: Jana-Verfeinerung

Cs_{1.34}Zn₁₆: Modell III (modulierte Struktur)

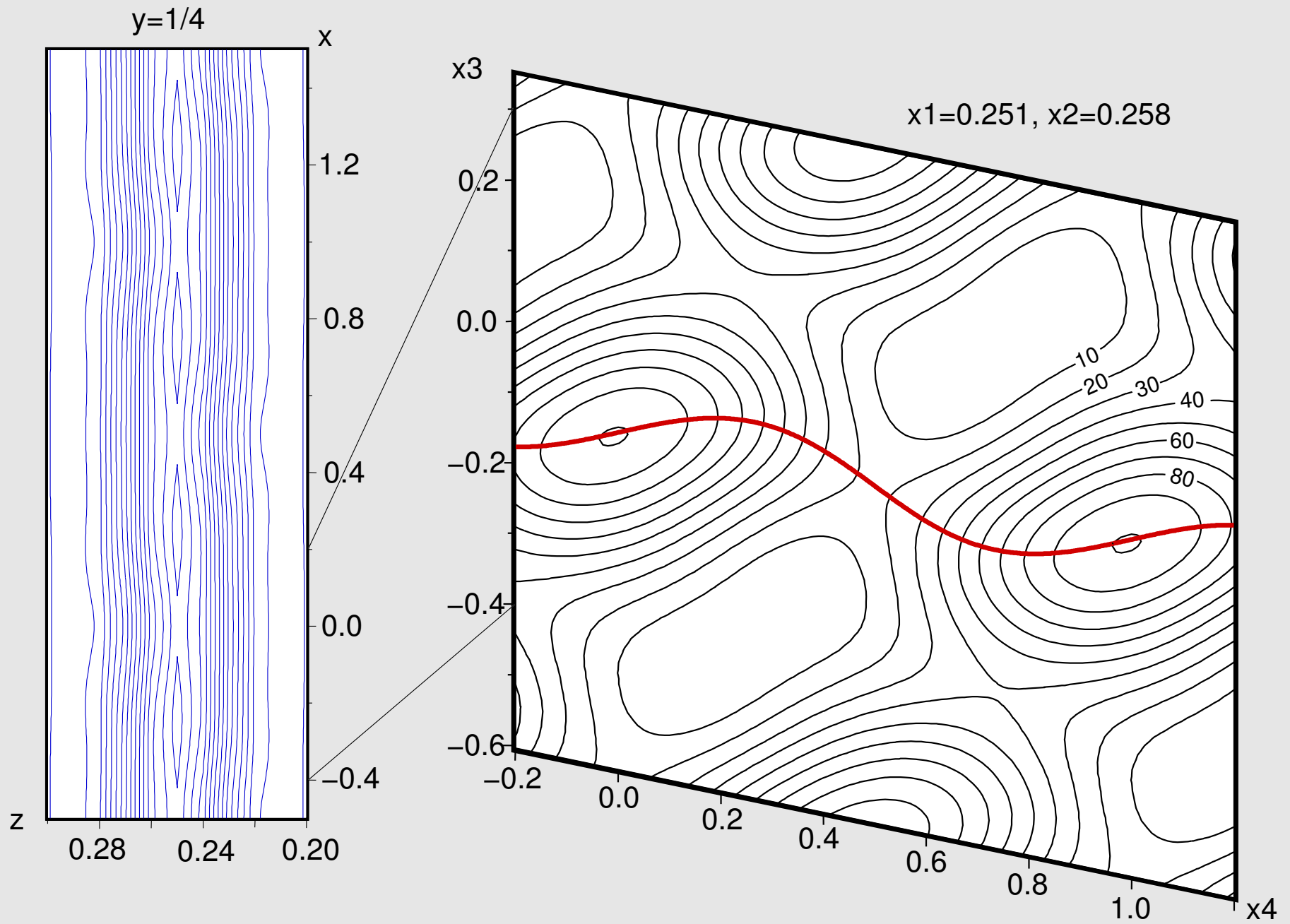
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pcn2(00g)ss0</i>	
Gitter-	a	264.2(5)
konstanten	b	720.8(14)
[pm]	c	1760(5)
VEZ [10 ⁶ pm ³]		335.1(1)
R-Werte	$wR_{\text{main,all}}$	0.0556
	$wR_{\text{sat.,all}}$	0.1400

Atom	Wyckoff- Position	x	y	z	$U_{\text{equiv.}}$	weitere Parameter
Zn(1)	4 <i>c</i>	0.18572(6)	0.7581(14)	0	161(5)	
Zn(2)	4 <i>c</i>	0.0860(2)	0.5470(7)	0.498(6)	205(10)	
Zn(3)	4 <i>c</i>	0.46623(6)	0.2499(11)	0.495(3)	162(3)	
Zn(4)	4 <i>c</i>	0.4203(2)	-0.0464(5)	0.003(6)	121(8)	
Cs(1)	4 <i>c</i>	0.2514(5)	0.2584(18)	-0.127(2)	320(30)	sof = 0.340(3) cos _{sof} = 0.25(2) sin _x = 0.0040(12) sin _z = 0.055(13)

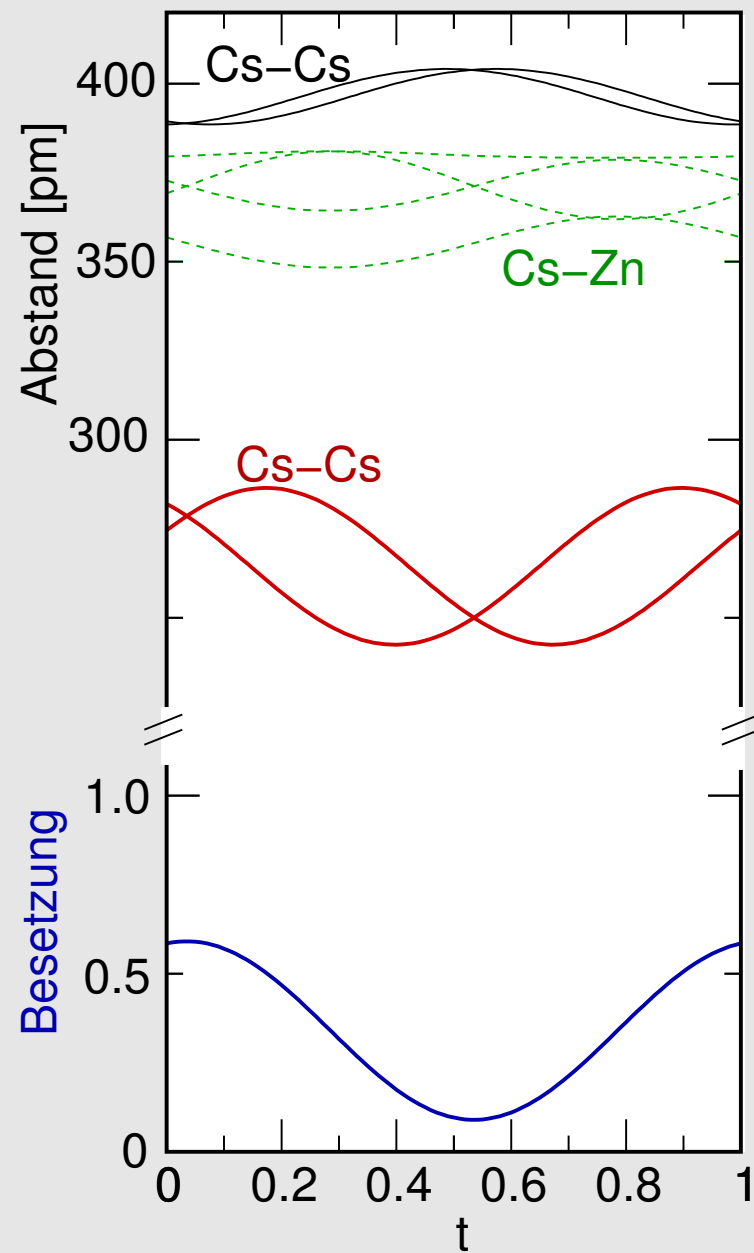
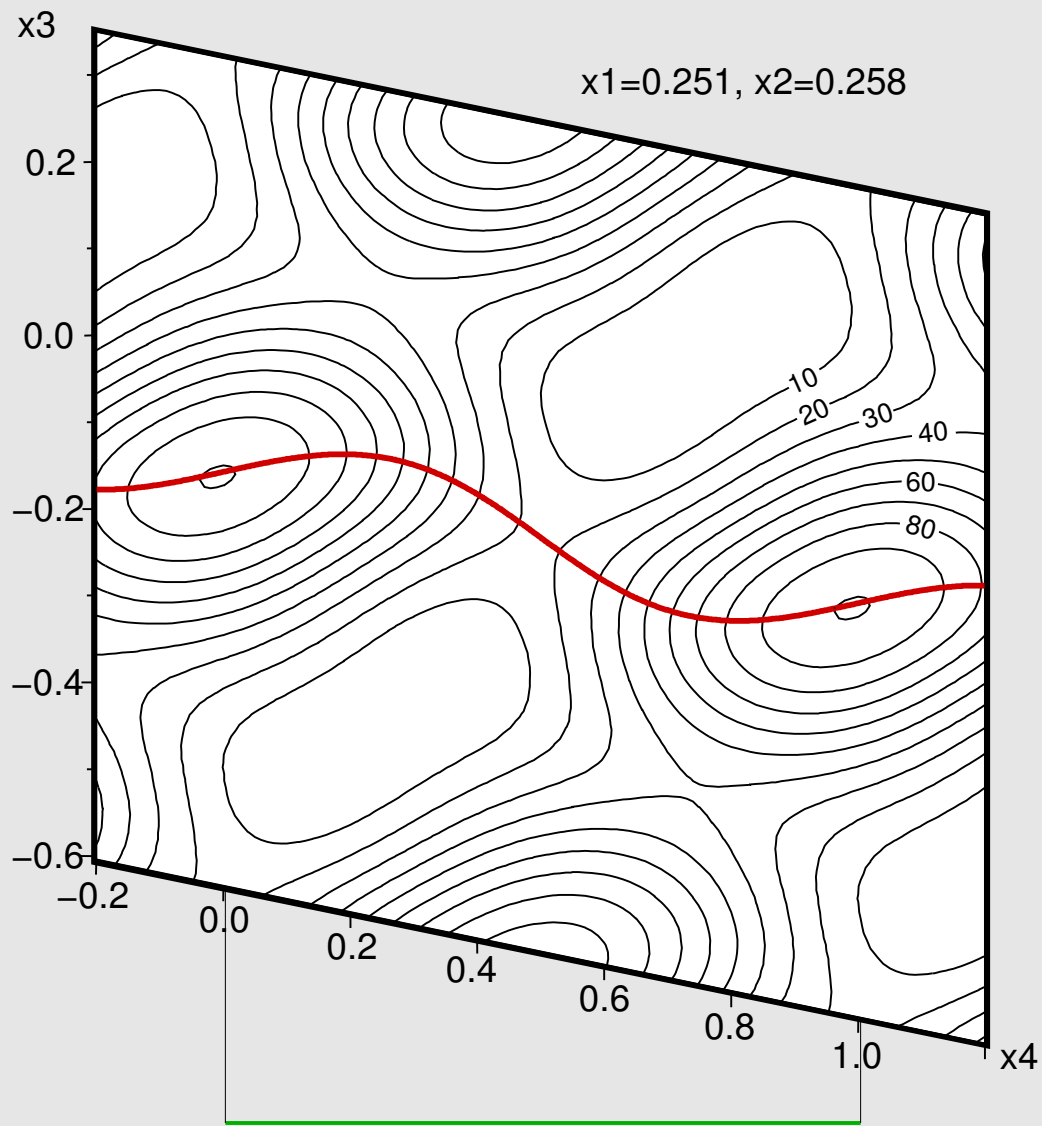
$\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$: Fourierkarte $x_3 - x_4$



$\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$: Fourierkarten $x - z$ und $x_3 - x_4$



$\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$: Fourierkarte und t-Spektren



Lösung und Verfeinerung modulierter Strukturen

1. am Diffraktometer: nicht gerade indizierbare Reflexe (Satelliten)
2. Ignorieren der Satelliten \mapsto normale Datenreduktion \mapsto Strukturbestimmung \mapsto gemittelte Struktur
3. Bestimmung des q-Vektors (am IPDS fast vollautomatisch)
4. Datenreduktion mit 6 Millerindizes (Ordnung der Satelliten begrenzen)
5. Bestimmung der Superraumgruppe über die Auslöschungsbedingungen für hklm
6. aus Superraumgruppe Raumgruppe der Basisstruktur ableiten (4D \mapsto 3D)
7. Transformation der gemittelten Struktur in die Basisstruktur, Verfeinerung derselben
8. Verfeinerung der modulierten Struktur:
 - Fourier-Karten geeigneter x4-Schnitte analysieren (Besetzungsmodulation? Lagemodulation?)
 - Auswahl der Modulationsparameter (sin/cos, Crenel, Sägezahn, ...)
 - VORSICHTIGE Freigabe dieser weiteren Parameter
 - !! x4-Fourierkarten betrachten !! beschreibt die Modulationsfunktion die Elektronendichte korrekt?
9. Interpretation der Ergebnisse
 - t-Spektren der Abstände, Besetzungsparameter, U_s , ...
 - 3D-Darstellung der Struktur bei bestimmtem t

- Sonderband Z. Kristallogr. 11/2004 (Theorie und viele Beispiele)
- Jana-Handbuch (Praxis)
- <http://quasi-nims.go.jp/yamamoto> (Liste der Superraumgruppen)
- <http://superspace.epfl.ch> (Playground und Liste der Superraumgruppen, Chapuis, Orlov)
- zu $\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$: M. Wendorff, C.R., J. Alloys Compounds (im Druck)