

**Zur Kristallstruktur und elektronischen Struktur neuer
Verbindungen im System Lanthanid / Titan / Chalkogen / Iod
mit einem Beitrag über $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Helmut Person

geboren am 13.11.1966 in Hannover

Juni 2002

Referent: Prof. Dr. W. Umland

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 4. Juni 2002

Datum der Veröffentlichung: 24. Juni 2002

Kurzfassung

1. Durch Festkörperreaktionen von Lanthanid- und Titanchalkogeniden unter Zusatz von Iod wurden die neuen Verbindungen $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$, $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ und $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; x \approx 1,5$) dargestellt. Zusätzlich bildeten sich bei Nebenreaktionen mit dem Quarzglas der Ampullenwand die Verbindungen $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$. Die Strukturen der Verbindungen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt und ihre Zusammensetzungen jeweils durch Mikrosondenanalysen überprüft.
2. $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 982,7(2)$ pm, $b = 391,8(1)$ pm, $c = 1349,9(2)$ pm und $\beta = 111,37(2)^\circ$. Strukturbestimmend sind unendliche Stränge ecken- und kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder ($X = \text{O}, \text{Se}$). Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten, das im gesamten Temperaturbereich mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells interpretiert werden konnte. Es beruht danach ausschließlich auf dem Paramagnetismus der Nd^{3+} -Ionen. Durch Bandstrukturrechnungen wurden die Bindungsverhältnisse aufgeklärt; danach bestehen vor allem zwischen Titanatomen einer kristallographischen Lage bindende Titan-Titan-Wechselwirkungen bestehen. Die Rechnungen wurden nach der Extended-Hückel-Methode und nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt und ergaben vergleichbare Ergebnisse.
3. $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 2815,8(5)$ pm, $b = 387,90(6)$ pm, $c = 1119,8(2)$ pm und $\beta = 90,57(2)^\circ$. Die Kristallstruktur enthält unendliche Ketten kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder. Die nichtstöchiometrische Summenformel ergibt sich aus der Unterbesetzung einer der drei kristallographisch verschiedenen Praseodym-Lagen.

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse wurden wiederum Bandstrukturrechnungen sowohl nach der Extended-Hückel-Methode als auch nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Übereinstimmendes Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß zwischen den Titanatomen trotz der großen Abstände von 387,9 pm bindende Wechselwirkungen bestehen. Im Gegensatz zu der LMTO-Rechnung ergab sich aus der Extended-Hückel-Rechnung zusätzlich eine Begründung für die oben erwähnte Unterbesetzung: Dadurch wird eine Besetzung antibindender Zustände im Bereich der Fermi-Energie vermieden.

4. Die Verbindungen $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($x \approx 1,5$; Ln = La, Ce, Pr) kristallisieren in einer dem NaCl-Typ verwandten Weise in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, die Gitterkonstanten betragen 2339,2(2), 2327,1(2) und 2319,9(2) pm. Die Struktur der Verbindungen enthält $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ -Clustereinheiten. Unter Berücksichtigung einer Unterbesetzung der kristallographischen Titan-Lagen des Clusters um 1/4 ergibt sich, daß der zum M_6X_8 -Typ zählende Cluster 14 Clusterelektronen enthält und damit der elektronenärmste Cluster dieses Typs ist.

Die elektronische Struktur wurde durch eine MO-Rechnung an dem hypothetischen isolierten Cluster $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ nach der Extended-Hückel-Methode sowie durch eine LMTO-Rechnung an der gesamten Struktur bestimmt. Die Ergebnisse beider Rechnungen ergeben stark lokalisierte Bindungen zwischen den Titanatomen des Clusters. Aus der LMTO-Rechnung konnten zusätzlich Annahmen über die Ursache der Unterbesetzung abgeleitet werden.

Die magnetischen Untersuchungen zeigten für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ paramagnetisches Verhalten, das im Falle des $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells im Temperaturbereich oberhalb von 25 K interpretiert werden konnte. Unterhalb dieser Temperatur wurden temperaturabhängige kooperative magnetische Wechselwirkungen beobachtet. Das magnetische Verhalten von $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ zeigte nur im Bereich zwischen 15 und 100 K Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen nach dem Angular-Overlap-Modell, Abweichungen im Tieftemperaturbereich wurden auf Sättigungseffekte zurückgeführt. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte oberhalb von 100 K sind größer als die berechneten. Dieser Befund, wie auch die hohen konstanten Werte der Suszeptibilität, die im Falle von $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ oberhalb von 50K gemessen wurden, lassen sich möglicherweise auf temperaturunabhängigen van Vleck-Paramagnetismus zurückführen.

5. Die Verbindungen $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ kristallisieren im $\text{Nd}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ -Strukturtyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcm$. Die Gitterkonstanten a , b und c betragen im Falle von $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$: 621,8(1), 721,2(2) und 1107,0(2) pm sowie 623,8(1), 713,1(1) und 1112,2(1) pm bei $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$.

Abstract

1. The new compounds $\text{Pr}_{3.81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$, $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$, and $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; x \approx 1.5$) were prepared by solid state reaction of lanthanide and titanium chalcogenides with a small amount of iodine. Additionally the compounds $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ and $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ were formed by secondary reactions with quartz glass of the ampoule wall. The structures of the compounds were determined by X-ray investigations on single crystals, and their compositions were examined by microprobe analysis in each case.
2. $\text{Nd}_3\text{TiO}_8\text{Se}_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/m$ with the cell parameters $a = 982.7(2)$ pm, $b = 391.8(1)$ pm, $c = 1349.9(2)$ pm, and $\beta = 111.37(2)^\circ$. Structure determining are infinite chains of edge- and corner-connected TiX_6 -octahedra ($X = \text{O}, \text{Se}$). The compound shows paramagnetic behaviour, that could be interpreted in the entire temperature range by help of the angular overlap model. It is therefore based exclusively on the paramagnetism of the Nd^{3+} ions.
Bonding relationship was determined by band structure calculations. They show titanium-titanium-bonding interactions especially between the titanium atoms of one crystallographic site. Calculations were performed according to both extended Hückel and TB-LMTO-ASA-methods giving comparable results.
3. $\text{Pr}_{3.81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ with the lattice parameters $a = 2815.8(5)$ pm, $b = 387.90(6)$ pm, $c = 1119.8(2)$ pm, and $\beta = 90.57(2)^\circ$. The crystal structure contains infinite chains of chain-connected TiX_6 -octahedra. The non-stoichiometric formula sum results from a non-complete occupancy of one of the three crystallographic different praseodymium sites.
For the description of bonding properties band structure calculations were performed again according to both Extended Hückel and TB-LMTO-ASA-methods. A concurring result of these calculations is the presence of bonding interactions between the titanium atoms, despite the large distances of 387.9 pm. Additionally and contrary to the LMTO cal-

ulation a reason for the only partial occupancy mentioned above resulted from the extended Hückel calculation: Thus an occupation of anti-bonding states within the range of the Fermi energy is avoided.

4. The compounds $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr}$) crystallize related to the NaCl structure type in the cubic space group $Fm\bar{3}m$, the lattice parameters being 2339.2(2), 2327.1(2), and 2319.9(2) pm, respectively. The structure of the compounds contains $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ cluster units. Considering an occupancy of only three fourth for the crystallographic cluster titanium site it follows that the cluster belonging to the M_6X_8 type contains only 14 cluster electrons and is thus the electron-poorest cluster of this type. The electronic structure has been determined both by a MO calculation on the hypothetical isolated cluster $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ according to the extended Hückel method and by a LMTO calculation on the complete structure. The results of both calculations show strongly localized bonds between the clusters titanium atoms. Additionally assumptions for the cause of the non-complete occupancy could be derived by the LMTO calculation. The magnetic investigations exhibited paramagnetic behaviour for $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22.4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ and $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22.7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ that could be interpreted by the help of the angular overlap model in the temperature range above 25 K in the case of $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22.7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$. Below this temperature temperature-dependent cooperative magnetic interactions were observed. The magnetic behaviour of $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22.4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ only showed agreement with theoretical calculations according to the Angular Overlap model in the range between 15 and 100 K, deviations in the low-temperature range were attributed to saturation effects. The measured values of susceptibility above 100 K are larger than the computed. This finding, as also the high constant susceptibility values which were measured in the case of $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22.6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ above 50K, might be due to temperature independent van Vleck-paramagnetism.
5. The compounds $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ and $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ crystallize in the $\text{Nd}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ structure type in the orthorhombic space group $Pbcm$. The lattice constants a , b , and c are 621.8(1), 721.2(2), and 1107.0(2) pm in the case of $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ as well as 623.8(1), 713.1(1), and 1112.2(1) pm in the case of $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$.

Stichwörter:

Lanthanid-Titan-Verbindungen; Kristallstruktur; Bandstruktur; Magnetismus

Keywords:

Lanthanide titanium compounds; Crystal structure; Band structure; Magnetism

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Präparative Methoden	3
1.1 Verwendete Apparaturen	3
1.2 Verwendete Chemikalien	4
1.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen	4
2 Mikrosondenanalysen	7
3 Röntgenographische Untersuchungen	9
3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung	9
3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldmethode	9
3.3 Einkristallverfahren	10
3.3.1 Einkristalldiffraktometrie	10
3.4 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse	11
3.4.1 Pattersonsynthese	12
3.4.2 Direkte Methoden	12
3.4.3 Korrekturen	13
3.4.4 Gütefaktoren der Strukturbestimmung	15
3.5 Rechenprogramme	17
4 Magnetische Eigenschaften	19
4.1 Grundbegriffe	19
4.2 Magnetische Eigenschaften der Materie	20
4.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells (AOM)	22
4.3.1 Einleitung	22
4.3.2 Das Angular-Overlap-Modell (AOM)	24
4.3.3 Das Rechenprogramm SURGEV	25
4.4 Meßprinzip und Datenausgabe	25
5 Elektronische Strukturen von Festkörpern	27
5.1 Die LCAO-tight-binding-Methode	28
5.1.1 Zustandsdichte und Überlappungspopulation	30
5.2 Dichtefunktionaltheorie	32

5.3	Rechenprogramme	34
6	Nd₃Ti₃O₈Se₂	37
6.1	Darstellung	37
6.2	Röntgenographische Untersuchungen	37
6.2.1	Strukturlösung und Verfeinerung	37
6.2.2	Strukturbeschreibung	41
6.3	Magnetische Untersuchungen	44
6.4	Bandstrukturechnungen	47
7	Pr_{3,81}Ti₂O₃Se₆	55
7.1	Darstellung	55
7.2	Röntgenographische Untersuchungen	55
7.2.1	Strukturlösung und Verfeinerung	55
7.2.2	Strukturbeschreibung	56
7.3	Bandstrukturechnungen	61
8	Ln₃₀Ti_{24-x}I₈O₂₅Se₅₈ (Ln = La, Ce, Pr)	67
8.1	Darstellung	67
8.2	Röntgenographische Untersuchungen an Pr ₃₀ Ti _{22,7} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	69
8.2.1	Strukturlösung und Verfeinerung	69
8.2.2	Strukturbeschreibung	72
8.2.3	Das „Ti(3)-Problem“	76
8.3	Röntgenographische Untersuchungen an La ₃₀ Ti _{22,6} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈ und Ce ₃₀ Ti _{22,4} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	78
8.4	Elektronische Struktur von Pr ₃₀ Ti ₂₄ I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	82
8.4.1	MO-Rechnung an [Ti ₆ (O)Se ₈]Se ₆ ¹⁸⁻	83
8.4.2	TB-LMTO-ASA-Rechnung an Pr ₃₀ Ti ₂₄ I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	85
8.5	Magnetische Untersuchungen	89
9	Pr₂Se[SiO₄] und Sm₂Te[SiO₄]	95
9.1	Einleitung	95
9.2	Darstellung	98
9.3	Röntgenographische Untersuchungen	98
9.3.1	Strukturlösung und Verfeinerung	98
9.3.2	Strukturbeschreibung	101
	Zusammenfassung	103
	Anhang A Röntgenographische Tieftemperaturmessung von Pr ₃₀ Ti _{24-x} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	107
	Anhang B Parametersätze für die Extended-Hückel-Rechnungen	109
	Literaturverzeichnis	111

Einleitung

Im Periodensystem folgen auf das Barium die 15 zusammenfassend als Lanthanide bezeichneten Elemente Lanthan bis Lutetium [1]. Sie unterscheiden sich durch die sukzessive Besetzung der kernnahen $4f$ -Orbitale, während die Konfiguration der äußeren $6s$ - und $5p$ -Unterschalen gleich bleibt (La: $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$, Lu: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$).

Da die $4f$ -Elektronen für die chemischen Bindungen nur eine untergeordnete Rolle spielen, verhalten sich die Lanthanide chemisch sehr ähnlich, die charakteristische Valenz in Verbindungen ist +3. Daneben werden die Valenz +4 bei Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium sowie die Valenz +2 bei Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium beobachtet. Allerdings treten diese Wertigkeiten vor allem in Festkörpern auf – nur Ce^{4+} und Eu^{2+} sind in wässriger Lösung stabil.

Eine im Periodensystem ungewöhnliche Erscheinung ist die stetige Abnahme der Ionenradien bei gleichzeitig steigender Ordnungszahl. So nehmen die Ionenradien für die Koordinationszahl 6 von La^{3+} (103,2 pm) bis Lu^{3+} (86,1 pm) um fast 20 % ab [2]. Die unterschiedlichen Ionengrößen haben direkten Einfluß auf Koordinationszahlen und -geometrieen und bestimmen damit entscheidend die Unterschiede in der Chemie der Lanthanide. Aufgrund dieser Tatsache eignen sie sich gut für strukturell vergleichende Untersuchungen.

Die magnetischen und spektralen Eigenschaften der einzelnen Lanthanidionen werden hauptsächlich von den nach außen abgeschirmten $4f$ -Elektronen bestimmt, die in den meisten Fällen nicht an chemischen Wechselwirkungen beteiligt sind. So weisen optische Spektren der Lanthanide und ihrer Verbindungen selbst im Festkörper hohe Linienschärfen auf. Auch das magnetische Verhalten wird bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 K nur schwach von der chemischen Umgebung beeinflusst. Mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen La^{3+} , Ce^{4+} , Yb^{2+} und Lu^{3+} zeigen die Lanthanidionen paramagnetisches Verhalten, und die Suszeptibilitäten der meisten Lanthanidionen folgen dem Curie-Gesetz. Nur Sm^{3+} und Eu^{3+} zeigen starke Abweichungen, da bei ihnen der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (van Vleck-Paramagnetismus) zum gesamten magnetischen Moment relativ groß ist. Die magnetischen Eigenschaften der Lanthanide wurden schon früh zur Klärung chemischer Probleme

herangezogen. So konnte *Klemm* unter Zuhilfenahme der Theorie des Paramagnetismus nach *Van Vleck* [3] die Valenzen der Lanthanidionen in CeO_2 und CeS_2 aufklären [4].

Bislang kaum bekannt sind anorganische Verbindungen, die Lanthanid, Übergangsmetall und Selen enthalten. Eine Suche in der anorganischen Strukturdatenbank ICSD [5] bis 1999 ergab für diese Kombination 25 Treffer, darunter keine Titan-Verbindung. Schon seit einiger Zeit bekannt sind dagegen Lanthanid-Titan-oxidsulfide [6-12]. Dabei handelt es sich jeweils um Verbindungen, die Lanthanid, Sauerstoff und Schwefel in den „gewöhnlichen“ Oxidationsstufen +3, -2 und -2 enthalten. Die Valenz des Titans dagegen wurde in verschiedenen Verbindungen zu +4 (z.B. $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Se}_8$ [10]) oder gemischtvalent zu +3 und +4 (z.B. $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{O}_4\text{S}_{24}$ [6]) bestimmt, was die Verbindungen in Bezug auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften interessant macht.

Erst in jüngster Zeit sind die Strukturen einiger quaternärer Lanthanid-Titan-oxidselenide veröffentlicht worden ($\text{Ln}_{3,67}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [13], $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_4\text{Se}_5$ [14], $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{O}_5\text{Se}_9$ [14], $\text{Sm}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ [15], $\text{Gd}_4\text{TiO}_4\text{Se}_4$ [16]). Auch in diesen Verbindungen haben Lanthanid, Sauerstoff und Selen die Oxidationsstufen +3, -2 und -2, Anion-Anion-Kontakte wurden nicht beobachtet. Das Titan liegt in den Oxidationsstufen +4, +3 oder nebeneinander in beiden Oxidationsstufen vor.

Inhalt dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer Lanthanid-Titan-Selen-Verbindungen, die Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften und die Bestimmung der Bindungsverhältnisse anhand von Bandstrukturechnungen. Zusätzlich werden die Strukturen zweier neuer Lanthanid-Chalkogenidsilicate beschrieben, die in einer Nebenreaktion mit dem Reaktionsgefäß entstanden sind.

1 Präparative Methoden

1.1 Verwendete Apparaturen

Ziel der präparativen Arbeiten war die Darstellung und Charakterisierung neuer Selten-erdverbindungen in einkristalliner Form. Um die ungesteuerte Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, wurden sämtliche Präparationsschritte unter Schutzgas oder im Vakuum durchgeführt.

Die Einwaage der Ausgangsmaterialien fand in einer mit einer elektronischen Waage ausgestatteten Handschuhbox („glove-box“, Fa. M. Braun, Garching) statt. Für andere Zwecke wurde eine spezielle Apparatur aus Duranglas verwendet. Sie bestand aus einem Hochvakuumteil mit Drehschieberölpumpe (PD 130, Fa. Leybold-Heraeus, Köln), einem Schutzgasreinigungsteil und einem Verteilerstrang, der ein wahlweises Arbeiten unter Vakuum bzw. unter Schutzgas ermöglichte.

Die Druckmessung erfolgte im Bereich zwischen 1000 und 10^{-3} mbar über eine Wärmeleitfähigkeitszelle (Thermovac TR 210, Fa. Leybold-Heraeus, Köln) mit dem dazugehörigen Anzeigeelement (Thermovac TM 230, Fa. Leybold-Heraeus, Köln). Als Schutzgas wurde Argon (99,995 %, Fa. Linde, Hannover) verwendet, welches zusätzlich zur Trocknung über Phosphorpentoxid (Sicapent, Fa. Merck, Darmstadt), Molekularsiebe und schließlich zur Entfernung von Sauerstoff- und Stickstoffspuren über 800 °C heißen Titanschwamm geleitet wurde.

Die Synthese der selbst hergestellten Vorprodukte (Lanthanidselenide, Lanthanidoxidsele-nide Titanselenide und Vanadiumselenide) sowie der Lanthanid-Titan-Verbindungen erfolgte in Quarzglasampullen. Zur Entfernung von Wasserspuren wurden die Ampullen im Vakuum mit einem Knallgasbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Nach Erkalten wurden sie mit den übrigen Arbeitsgeräten in eine Handschuhbox eingeschleust. Die in der „glove-box“ mit den Ausgangssubstanzen beschickten Ampullen wurden anschließend an der Schutzgasanlage mehrmals mit Argon gespült, gegebenenfalls zusätzlich mit etwas Iod befüllt und schließlich im Vakuum (ca. 2×10^{-3} mbar) abgeschmolzen.

Die für die Herstellung von Einkristallen verwendeten Ampullen besaßen eine Länge von 180 mm, einen Innendurchmesser von 15 mm und eine Wandstärke von 2 mm. Für die Darstellung der pulverförmigen Ausgangsverbindungen betrug die Ampullenlänge 120 mm.

1.2 Verwendete Chemikalien

Zur Durchführung der Synthesen wurden die in Tabelle 1-1 aufgeführten handelsüblichen Chemikalien eingesetzt.

Tabelle 1-1 *Ausgangssubstanzen.*

Substanz	Reinheit	Hersteller
Lanthan	99,9 %	Fa. ChemPur, Karlsruhe
Cer	99,9 %	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
Praseodym	99,9 %	Fa. Heraeus, Hanau
Titan	> 98 %	Fa. Merck, Darmstadt
Vanadium	> 99,5 %	Fa. ChemPur, Karlsruhe
Selen	99,99 %	Fa. ChemPur, Karlsruhe
Iod	99,999 %	Fa. Heraeus, Hanau
La ₂ O ₃	99,9 %	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
CeO ₂	99,9 %	Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe
Pr ₆ O ₁₁	99,9 %	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA
Nd ₂ O ₃	99,9 %	Fa. Strem Chemicals, Newburyport, USA

1.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen einkristallinen Verbindungen erfolgte niemals direkt aus den Elementen. Statt dessen wurden pulverförmige „Vorläufersubstanzen“ (Precursor) verwendet. Während die Lanthanidoxide kommerziell verfügbar waren, wurden die Selenide und Oxidselenide aus den Elementen bzw. den Lanthanidoxiden und Selen synthetisiert. Dazu wurden die pulverförmigen Metalle mit Selen und gegebenenfalls etwas Lanthanidoxid in einem der Zielverbindung entsprechenden Verhältnis in evakuierten 120 mm langen Quarzglasampullen umgesetzt. Um explosionsartige Reaktionen zu verhindern, wurden die Ampullen einige Tage auf 300 °C erhitzt und anschließend langsam auf die angegebenen Temperaturen gebracht. Nach den angegebenen Reaktionszeiten ergaben sich

graue und bei Versuch 2 ein rotbraunes Pulver. Tabelle 1-2 enthält eine Übersicht der durchgeführten Versuche und der Versuchsbedingungen.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte jeweils mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (vgl. Kapitel 3.2). Sie enthielten jeweils ausschließlich die charakteristischen Reflexe der in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführten Verbindungen oder Verbindungsgemische. Sie wurden auch eingesetzt, wenn die Produkte nicht den Zielverbindungen entsprachen, da jeweils nur die elementaren Zusammensetzungen von Interesse waren. Die Produkte wurden vor der Weiterverwendung zu feinen Pulvern zermörsert.

Tabelle 1-2 *Darstellung der Precursor.*

Versuch	Edukte (molares Eduktverhältnis)	Versuchsbedingungen	Gewünschte Zielverbindung	Produkte
1	La, Se (1 : 1,49)	72h, 700 °C	La ₂ Se ₃	La ₂ Se ₃ , LaSe _{1,9}
2	Pr, Se (1 : 0,99)	5d, 800 °C	PrSe	Pr ₂ Se ₃
3	Pr, Se, Pr ₆ O ₁₁ (1 : 1,48 : 0,011)	72h, 700 °C	Pr ₁₀ OSe ₁₄	Pr ₂ Se ₃
4	Pr, Se, Pr ₆ O ₁₁ (1 : 1,38 : 0,063)	72h, 700 °C	„Pr ₂ OSe ₂ “	Pr ₂ Se ₃ , Pr ₂ O ₂ Se
5	Sm, Te (1 : 1,50)	19h, 870 °C	Sm ₂ Te ₃	Sm ₃ Te ₄
6	Ti, Se (1 : 1,99)	20h, 550 °C	TiSe ₂	TiSe ₂
7	Ti, Se (1 : 1,50)	72h, 700 °C	Ti ₂ Se ₃	Ti ₂ Se ₃
8	V, Se (1 : 1,45)	24h, 400 °C	V ₂ Se ₃	VSe _{2-x}

2 Mikrosondenanalysen

Die quantitative Elementaranalyse bei Verwendung einer Mikrosonde basiert auf der Erzeugung hochenergetischer Röntgenstrahlung mit Hilfe eines scharf gebündelten Elektronenstrahls. Die für jedes Element charakteristischen Wellenlängen und Intensitäten der Linien im Röntgenspektrum ermöglichen sowohl die qualitative als auch quantitative Bestimmung des Elementes. Die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe beträgt 1 bis 3 μm , so daß nur oberflächennahe Bereiche analysiert werden.

Die auf das zu untersuchende Material mit hoher kinetischer Energie auftreffenden Elektronen schlagen kernnahe Elektronen aus der Elektronenhülle getroffener Atome heraus. Bei der anschließenden Relaxation strahlen die Atome bei den Elektronenübergängen zwischen verschiedenen Schalen charakteristische Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen ab. Da an diesen Prozessen ausschließlich kernnahe Elektronen beteiligt sind, ist die Methode unabhängig vom physikalischen oder chemischen Zustand der Probe.

Die emittierte Röntgenstrahlung wird von Kristallspektrometern detektiert und analysiert. Die verwendete Mikrosonde (WDX (Wavelength Dispersive X-ray) mit Standards; Cameca Cambax MB, Fa. Cameca, Paris) hat vier solcher Spektrometer, so daß bei einer Messung maximal vier Elemente gleichzeitig bestimmt werden können. Für zuverlässige Aussagen muß an den erhaltenen Rohdaten eine Matrixkorrektur vorgenommen werden [17, 18]

Die Zusammensetzungen aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden durch Mikrosondenanalysen bestimmt. Da der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche auftreffen muß, war aufgrund der unregelmäßigen Kristallformen jeweils eine Probenvorbereitung notwendig. Die zu untersuchenden Kristalle wurden in einen Messingring mit Polyesterharz eingebettet. In mehreren Schleifvorgängen wurde die Probe mit immer feinerer Körnung glatt poliert. Um elektrische Aufladungen zu vermeiden, wurde die Probe mit Kohlenstoff bedampft. Die Korrektur der Rohdaten erfolgte mit dem Programm Cameca-PAP [19]. Die relativen Meßfehler lagen bei etwa 1 % (La, Ce, Pr, Nd, Se, Ti, V) bzw. 3 % (Iod), eine quantitative Bestimmung von Sauerstoff war nicht möglich.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Die strukturellen Untersuchungen der Produkte erfolgte mit Methoden, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben beruhen. In Abhängigkeit von der Kristallgröße kann die Untersuchung an einem Einkristall (Einkristallmethoden, [20, 21]) oder an einer Vielzahl von Kristalliten (Pulvermethoden, [22]) durchgeführt werden.

3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Wenn Röntgenstrahlen auf ein Objekt treffen, werden sie gemäß ihrer Wellennatur gebeugt. Physikalisch beruht diese Beugung auf einer Streuung der elektromagnetischen Röntgenwellen an den in dem Objekt enthaltenen Elektronen. Die Elektronen führen im magnetischen Wechselfeld der Röntgenwellen erzwungene Schwingungen aus und werden so zum Ausgangspunkt kohärenter Sekundärwellen. Sind die Streuzentren dreidimensional periodisch angeordnet, findet eine Überlagerung der von jedem Punkt des Gitters ausgehenden kugelförmigen Streuwellen statt, und es kommt zu sowohl positiver als auch negativer Interferenz. Die physikalisch falsche Betrachtungsweise – die Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenen hkl – führt zu einer einfachen mathematischen Beziehung, der Bragg'schen Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3-1)$$

(d_{hkl} = Abstand der Netzebenen (hkl), θ = Einfallswinkel, n = Beugungsordnung, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlen). Nur wenn Gleichung 3-1 erfüllt ist, ergibt sich eine positive Interferenz und das Beugungsbild kann beobachtet werden.

3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldmethode

Von den Proben, die zu magnetischen Untersuchungen verwendet wurden, wurden Pulverdiffraktogramme mit einem Transmissionsdiffraktometer (Transmissions-Diffraktometer-System STADI P, Fa. STOE & CIE GmbH, Darmstadt) angefertigt. Die Geometrie dieses Gerätes entspricht der des Debye-Scherrer-Verfahrens [23]. Ein monochromatischer Röntgen-

strahl wird auf den Goniometerkreis fokussiert, in dessen Mitte sich die Substanz auf einem rotierenden Flachbettträger befindet. Die Intensitätsmessung der Reflexe erfolgt mit einem ortsempfindlichen Proportionaldetektor („position sensitive detector“, PSD). Die vom PSD gesammelten Daten werden digital erfaßt und mit dem Programm WinXPOW (Fa. STOE & CIE GmbH, Darmstadt) ausgewertet.

Um sicherzustellen, daß die Proben, die magnetisch untersucht werden sollten, phasenrein vorliegen, wurden ihre Pulverdiffraktogramme zusätzlich mit Hilfe der Rietveldmethode [22] analysiert. Dabei wurden die aus Einkristalluntersuchungen gewonnenen Strukturinformationen als Startparameter benutzt.

Das Prinzip der Rietveldmethode besteht darin, zyklisch anhand eines vorgegebenen Strukturmodells ein Pulverdiffraktogramm zu berechnen, dieses mit einem gemessenen Diffraktogramm zu vergleichen und anhand dieses Vergleichs das Strukturmodell und die Gitterparameter zu verfeinern. Dabei werden nicht nur die Lagen und Intensitäten der Bragg-Reflexe für die Rechnung verwendet, sondern das gesamte Reflexprofil.

Anwendung findet dieses Verfahren vor allem bei der Charakterisierung von Verbindungen, von denen keine Einkristalle zur Verfügung stehen, und bei der quantitativen Analyse von mehrphasigen kristallinen Gemischen. Die Strukturbestimmung unbekannter Substanzen mit dieser Methode ist dagegen schwierig.

3.3 Einkristallverfahren

Zur röntgenographischen Charakterisierung von Einkristallen gibt es verschiedene Methoden, die sich hinsichtlich der Gerätegeometrie und ihres Informationsgehaltes der Ergebnisse stark unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit kam zur Strukturaufklärung ausschließlich die Einkristalldiffraktometrie zum Einsatz.

3.3.1 Einkristalldiffraktometrie

Durch Messung der Reflexlagen und Reflexintensitäten eines Einkristalls mit Hilfe automatischer Diffraktometer wird eine Strukturlösung ermöglicht, die zu einem Strukturmodell führt. Die anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least-squares“-Methode) liefert schließlich ein optimiertes Strukturmodell – die Kristallstruktur. Bei dem verwendeten einkreisigen Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS) handelt es sich um einen Röntgen-Flächendetektor. Während bei der Eulerwiegeometrie (z.B. Vierkreisdiffraktometer) die Reflexe einzeln in Reflektionsstellung gefahren und vermessen

werden müssen, ähnelt die Aufnahmetechnik beim IPDS den Drehkristall-Aufnahmetechniken. Alle im eingestellten ω -Winkelbereich erfaßten Röntgenquanten werden gleichzeitig auf der „imaging plate“, einer mit Europium(II) dotierten BaClF-Schicht, gespeichert. Das Auslesen der Reflexe und ihrer Intensität erfolgt durch Laser-Abtastung der vorher aktivierten Farbzentren.

Nachteil dieser schnellen Meßtechnik ist die verfahrenstechnisch bedingte Unmöglichkeit einer empirischen Absorptionskorrektur, was vor allem bei Kristallen mit stark absorbierenden Elementen nachteilig ist. Statt dessen kann jedoch eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt werden, z.B. mit dem Programm X-SHAPE [24].

X-SHAPE versucht durch Variation des Kristallhabitus, der zunächst näherungsweise vorgegeben werden kann, den internen R -Wert in mehreren Verfeinerungen zu minimieren. Benötigt werden Raumgruppe, Gitterkonstanten, Zusammensetzung und der Reflexdatensatz. Die Kristallbegrenzungsflächen in Form ihrer Millerschen Indizes können optional vorgegeben werden. Anhand der „berechneten“ Kristallgestalt werden schließlich die Intensitäten aller Reflexe des Datensatzes korrigiert.

3.4 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Atomanordnung innerhalb der Elementarzelle ist die Kenntnis des komplexen Strukturformfaktors F_c notwendig:

$$F_c = F_{hkl(\text{theo})} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\phi} \quad (3-2)$$

(f_j = Atomformfaktor des j -ten Atoms, hkl = Millersche Indizes, x_j, y_j, z_j = Koordinaten des j -ten Atoms, ϕ = Phasenwinkel). Die Intensität der gebeugten Strahlung aber ist gemäß

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3-3)$$

dem Quadrat der Strukturamplitude proportional. Infolge dessen gibt das Experiment keine Auskunft über die Phasen der gestreuten Wellen („fundamentales Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse“).

Unter Berücksichtigung der periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter läßt sich der Strukturformfaktor über eine Elektronendichtefunktion beschreiben:

$$F_o = F_{hkl(\text{exp})} = \int_V \rho(x, y, z) \cdot e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz \quad (3-4)$$

(V = Elementarzellenvolumen, $\rho(x, y, z)$ = Elektronendichte am Ort x, y, z ; $dx dy dz$ = Volu-

menelement). Durch Fouriertransformation [25] läßt sich Gleichung 3–4 nach der Elektronendichteverteilung, deren Maxima den gesuchten Atomlagen entsprechen, auflösen:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3-5)$$

Durch Einsetzen der beobachteten F_{hkl} als Fourierkoeffizienten läßt sich die Elektronendichte an jedem beliebigen Punkt berechnen. Da die Reihe der Summanden in Gleichung 3–5 unendlich ist, aber nur eine begrenzte Anzahl von Reflexen erfaßt werden kann und so für die Rechnung zur Verfügung steht, bricht die Summation im endlichen Bereich ab. Hieraus resultieren sogenannte Abbrucheffekte, die sich in Form zusätzlicher Maxima in der Elektronendichteverteilung bemerkbar machen.

Bei Kenntnis erster Atomlagen können weitere Atomlagen durch Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Als Fourierkoeffizienten werden die Differenzen aus gefundenen (F_o) und berechneten (F_c) F_{hkl} eingesetzt. Auf diese Weise kann nach und nach die komplette Struktur ermittelt werden.

Für eine Fouriersynthese müßten eigentlich F_{hkl} -Werte mit Phasenwinkeln (siehe Gleichung 3–2) zur Verfügung stehen. Das Experiment läßt aber keine Bestimmung der Phasenwinkel zu, und daher ist eine Lösung von Gleichung 3–5 nicht unmittelbar möglich. Wege zur Lösung dieses Problems sollen im Folgenden skizziert werden.

3.4.1 Pattersonsynthese

Mit Hilfe einer Pattersonsynthese gelingt es, ohne Kenntnis der Phasen der F_{hkl} -Werte Aussagen über eine Kristallstruktur zu treffen. Nach *Patterson* [26] und *Harker* [27] ist eine Fourierreihe (Gleichung 3–5) definiert, in der die aus der Messung zugänglichen Quadrate der Strukturamplituden $|F_{hkl}|$ als Fourierkoeffizienten eingesetzt werden. Die Pattersonfunktion zeigt Maxima an den Endpunkten von Abstandsvektoren zwischen Atomschwerpunkten, aus denen in vielen Fällen die Lagen schwerer Atome bestimmt werden können.

3.4.2 Direkte Methoden

Das Prinzip der Direkten Methoden beruht auf vorwiegend statistischen Überlegungen, die von bestimmten Beziehungen zwischen den Phasenwinkeln der Strukturamplituden ausgehen. Zur Lösung des Phasenproblems wird eine Beziehung nach Sayre [28] verwendet, die für eine zentrosymmetrische Struktur die Phasen dreier Reflexe genügend hoher Intensität miteinander verknüpft ($S = \text{Vorzeichen von } F_{hkl}$):

$$S_{hkl} = S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h'k-k'l-l'} \quad (3-6)$$

Ausgehend von vorgegebenen Startphasen sind anhand der „Sayre-Beziehung“ die Phasen weiterer Struktur Faktoren berechenbar. Man erhält mehrere Lösungsvorschläge, deren wahrscheinlichste einer Fouriersynthese unterworfen wird, aus deren Maxima auf die ungefähren Atomlagen geschlossen werden kann.

3.4.3 Korrekturen

Für die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen spielen neben der Besetzung der reflektierenden Netzebenen eine Reihe weitere Faktoren eine Rolle:

Polarisationsfaktor: Die Beugung an einer Netzebene führt zu einer partiellen Polarisierung und damit zu einem Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung. Der Grad der Abschwächung ist abhängig vom Beugungswinkel θ und wird als Polarisationsfaktor P bezeichnet. Da bereits die Monochromatisierung der Strahlung mit einem Kristall erfolgt, muß auch dessen Polarisierungseffekt berücksichtigt werden.

Lorentzfaktor: Während der Drehung des Kristalls kommt es zu unterschiedlichen Verweilzeiten der Netzebenen in Reflektionsstellung, was zu Abstufungen in den verschiedenen Reflexintensitäten führt. Diese werden mit Hilfe des Lorentzfaktors korrigiert, dessen Form von der Art des verwendeten Meßverfahrens abhängt.

Absorption: Sowohl der Primär- als auch der gebeugte Röntgenstrahl erfährt auf dem Weg durch den Kristall aufgrund von Ionisationsprozessen und Compton-Streuung einen Intensitätsverlust. Für die Abhängigkeit der Intensität I_s von der Weglänge s gilt:

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot s} \quad (3-7)$$

Der als linearer Absorptionskoeffizient μ bezeichnete Abschwächungsfaktor ist bei bekannter chemischer Zusammensetzung für jede Substanz berechenbar und ergibt sich bei bekannter Materialdichte ρ aus der Summe der Massenabsorptionskoeffizienten (μ/ρ) . Hierbei stellt $(\mu/\rho)_i$ einen für jede Atomsorte i spezifischen wellenlängenabhängigen Wert [29] dar (x_i = Molenbruch der Atomsorte i):

$$\mu = \rho \sum_i x_i (\mu \cdot \rho^{-1})_i \quad (3-8)$$

Extinktion: Unter Extinktion versteht man die Schwächung des einfallenden Röntgenstrahls infolge Braggscher Reflexion. Dieser Effekt macht sich besonders bei Kristallen ohne größere Baufehler bemerkbar. Wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl erneut reflektiert, so sind Primärstrahl und der zweimal reflektierte Strahl parallel zu-

einander mit einer Phasenverschiebung ϕ . Der zweimal reflektierte Strahl schwächt daher den Primärstrahl ab (Primärextinktion). Bei der Sekundärextinktion kommt es zu einer Schwächung der Reflexintensitäten, indem der einfallende Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls durch stark reflektierende Netzebenen geschwächt wird. Dadurch ist die Intensität des Primärstrahls, der auf Netzebenen in tieferen Schichten fällt, vermindert, so daß insgesamt für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt ist [20, 30]. Der Einfluß der Extinktion ist physikalisch nur schwer zu erfassen und macht sich besonders bei starken Reflexen mit kleinen Netzebenenabständen bemerkbar. Die Sekundärextinktion spielt meist eine größere Rolle als die Primärextinktion. Obwohl es eine Reihe von Theorien zur Behandlung der Sekundärextinktion gibt [31], begnügt man sich bei der Strukturverfeinerung häufig mit der Einführung eines empirischen Korrekturfaktors ε . Im Programm SHELXL-97 [32] wird die Korrektur wie folgt vorgenommen (ε = Korrekturfaktor, λ = Wellenlänge, θ = Beugungswinkel):

$$F_{c,\text{korrigiert}} = F_c \cdot \left(1 + \varepsilon \cdot F_c \cdot \lambda^3 \cdot \sin^{-1}(2\theta)\right)^{-1/4} \quad (3-9)$$

Temperaturfaktor: Die Schwingungsellipsoide der Atome sollten eine physikalisch sinnvolle Form besitzen. Die beobachteten Reflexintensitäten werden durch die thermischen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage beeinflusst und müssen dementsprechend bei Berechnung des Strukturfaktors F_c (Gleichung 3-2) berücksichtigt werden. Nach *Debye* [33] und *Waller* [34] werden daher die Atomformfaktoren f mit einem Exponentialterm, dem Temperaturfaktor T multipliziert. Hierbei wird T_{iso} zur Beschreibung isotroper bzw. T_{aniso} zur Beschreibung anisotroper Schwingungen verwendet. Die in diesen Faktoren enthaltenen Koeffizienten werden auch Auslenkungsparameter genannt. Im Fall isotroper Schwingungen resultiert der folgende Ausdruck für den effektiven Atomformfaktor f' (θ = Beugungswinkel, λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung, B = Debye-Waller-Faktor):

$$f' = f \cdot T_{iso} = f \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (3-10)$$

Diese Gleichung ist jedoch nur für isotrope Auslenkungen der Atome gültig und wird lediglich im Anfangsstadium der Strukturrechnungen in Form isotroper Auslenkungsparameter U_{iso} verwendet, die mit B in folgender Weise verknüpft sind:

$$U_{iso} = \frac{B}{8\pi^2} \quad (3-11)$$

Gegen Ende der Strukturverfeinerung können anisotrope Temperaturfaktoren T_{aniso} mit den anisotropen Auslenkungsparametern U_{ij} eingesetzt werden, die die tatsächlichen Schwingungsverhältnisse der Atome besser beschreiben:

$$T_{aniso} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + U_{33}l^2(c^*)^2 + 2U_{23}k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* + 2U_{13}h \cdot l \cdot a^* \cdot c^* + 2U_{12}h \cdot k \cdot a^* \cdot b^*)} \quad (3-12)$$

Die Koeffizienten U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors T_{aniso} sind Komponenten eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe, der die Orientierung und Auslenkung der sich ergebenden Schwingungsellipsoide beschreibt.

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern (U_{iso} bzw. U_{ij}) werden häufig äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\ddot{a}q}$ verwendet, die aus den anisotropen Parametern berechnet werden und im allgemeinen wie folgt definiert sind [35]:

$$U_{\ddot{a}q} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha] \quad (3-13)$$

Typische Werte von U_{ij} liegen in anorganischen Festkörperstrukturen bei 50 bis 200 pm² für schwere Atome bzw. bei 1000 bis 2000 pm² für leichte Atome. Bei der graphischen Darstellung von Strukturen werden die Atome oft durch Schwingungsellipsoide dargestellt, deren Größe sich nach den U_{ij} -Werten richtet. Die U_{ij} -Werte werden so skaliert, daß sich eine definierte Wahrscheinlichkeit dafür ergibt, daß der Atomschwerpunkt des betrachteten Atoms innerhalb des resultierenden Ellipsoids liegt.

3.4.4 Gütefaktoren der Strukturbestimmung

Die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Strukturaktoren ist ein Maß für die Güte einer Strukturbestimmung. Neben den Standardabweichungen, die möglichst klein sein sollten, sind sogenannte R -Werte („residuals“ oder Zuverlässigkeitsfaktoren) definiert [36]. Je kleiner die R -Werte, desto größer ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Realstruktur. Der konventionelle R -Wert (R_1) gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten ($|F_o|$) und berechneten ($|F_c|$) Strukturamplituden an [20]:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (3-14)$$

In jüngerer Zeit setzt sich jedoch die Verfeinerung gegen F_o^2 , also den direkt gemessenen Intensitäten, durch. Der Vorteil dieser Verfeinerungsmethode besteht in der Möglichkeit, alle gemessenen Daten, einschließlich negativer Intensitätswerte, zur Verfeinerung heranzuziehen, ohne einen systematischen Fehler in den Datensatz einzubringen (z. B. durch Ersatz der negativen F_o^2 -Werte durch kleine positive Werte oder Unterdrückung der negativen Reflexe durch Einführung einer σ -Schranke). Ein entsprechender R -Wert, der die Abweichung von beob-

achteten und berechneten F^2 -Werten beschreibt ist durch einen tiefgestellten Index 2 gekennzeichnet (R_2). In der Regel wird jedoch der sogenannte gewichtete R -Wert angegeben (wR_2), bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (3-15)$$

Die Wichtungsfunktion w ist dabei im Programmsystem SHELXL-97 wie folgt definiert [32]:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (3-16)$$

$$\text{mit } P = \frac{2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)}{3} \quad (3-17)$$

Die Parameter a und b werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen (gewichtete Fehlerquadrate) über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird. Im Vergleich zum ungewichteten R -Wert ist wR_2 der wichtigere Zuverlässigkeitsfaktor, da er empfindlicher auf kleine Fehler im Strukturmodell reagiert, und aus seinen Bewegungen während eines Verfeinerungszyklus entschieden werden kann, ob eine Änderung im Strukturmodell sinnvoll ist oder nicht. Bei einem guten Datensatz und einer unproblematischen Struktur sollten wR_2 -Werte von unter 0,15 und R_1 -Werte von unter 0,05 erreicht werden.

Ein weiterer Gütefaktor ist der allein auf F^2 -Daten basierende sogenannte „Goodness of fit“ ($Goof$), bei dem mit der Differenz ($n - p$) auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter eingeht. Bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung sollte er Werte um 1 annehmen (n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der verfeinerten Parameter).

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (3-18)$$

Neben den Gütefaktoren sind noch einige weitere Dinge bei der Strukturverfeinerung wichtig:

- Die Verfeinerung sollte konvergieren, d. h. die Differenz eines Parameterwertes Δ zwischen zwei Iterationszyklen sollte gegen Null gehen. Die absolute Differenz wird im allgemeinen durch die Standardabweichung σ geteilt ($|\Delta| / \sigma$).
- Die Standardabweichungen der Atomlagen sollten möglichst klein sein.

- In einer abschließenden Differenzfouriersynthese sollten keine signifikanten Restelektro-
nendichten mehr auftreten. In Leichtatomstrukturen betragen Maxima und Minima dann
höchstens noch $\pm (0,2 - 0,3) \cdot 10^6$ e/pm³. Bei schweren Atomen findet man erfahrungsgemäß
noch Restmaxima bis ca. 10 % ihrer Elektronenzahl im Abstand von 60 bis 120 pm.
- Die Schwingungsellipsoide der Atome sollten eine physikalisch sinnvolle Form haben.

3.5 Rechenprogramme

WinXPOW	Programmpaket zur Steuerung des Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. STOE) sowie zur Indizierung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen [37].
SHELXS-97	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen mit Hilfe Direkter Methoden und Pattersonsynthesen [38].
SHELXL-97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen [32].
Jana2000	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen [39].
FullProf 2k	Programm zur Profilanpassung und Rietveldanalyse von Pulverdiffraktogrammen [40].
DIAMOND 2.1c	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen aus Strukturdaten [41].

4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes sind ein direktes Abbild seines elektronischen Grundzustandes. Magnetische Untersuchungen können daher eine bedeutende Rolle bei der Aufklärung chemischer Strukturen, Valenzen von Atomen in gemischtvalenten Verbindungen oder bei der Interpretation von Phasenübergängen in Festkörpern spielen [4, 42 – 45]. Das magnetische Verhalten dieses Stoffes wird dabei durch die magnetische Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit eines Stoffes für magnetische Feldlinien) charakterisiert.

4.1 Grundbegriffe

Die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen werden unter Verwendung des nichtrationalen CGS (Gauss)-Systems¹⁾ beschrieben (vgl. Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1 Magnetische Größen mit ihren CGS-Einheiten.

Physikalische Größe	Symbol	Einheit
Magnetische Feldstärke	H	Oersted
Magnetische Flußdichte (Induktion)	B	Gauß
Volumenssuszeptibilität	χ_V	dimensionslos
Grammsuszeptibilität	χ_g	cm ³ /g
Molsuszeptibilität	χ_{mol}	cm ³ /mol
Effektives magnetisches Moment	μ_{eff}	dimensionslos
Magnetisches Moment	μ	μ_B ²⁾

¹⁾ CGS = Centimeter, Gramm, Sekunde; Umrechnung der Suszeptibilität in das SI-System: $\chi(\text{SI}) = 4\pi\chi(\text{CGS})$

²⁾ $\mu_B = \frac{e\hbar}{2me} = 0,9274 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{G}}$ mit e = Elementarladung, m = Elektronenmasse h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit.

Wird eine Probe einem äußeren Magnetfeld der Stärke H ausgesetzt, so gilt für die magnetische Induktion B innerhalb der Probe folgende Beziehung:

$$B = H + 4\pi I \quad (4-1)$$

wobei I die Magnetisierung darstellt. Für das Verhältnis B/H (magnetische Permeabilität) gilt dann:

$$B/H = 1 + 4\pi \cdot (I/H) = 1 + 4\pi \cdot \chi \quad (4-2)$$

Hierbei repräsentiert χ die magnetische Suszeptibilität ($\chi \equiv \chi_V$).

Üblicherweise wird die magnetische Suszeptibilität eines Stoffes nicht bezüglich seines Volumens, sondern seines Molekulargewichts angegeben. Die sogenannte Molsuszeptibilität χ_{mol} [cm^3/mol] ist dann durch

$$\chi_{mol} = \frac{\chi M}{\rho} \quad (4-3)$$

definiert, wobei M das Molekulargewicht und ρ die Dichte der betreffenden Verbindung bedeuten. Es gibt mehrere Methoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität. Die meisten beruhen auf der Messung der Kraft, die eine Probe in einem inhomogenen Magnetfeld erfährt (z. B. Faraday –Waage [46]). Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein SQUID-Magnetometer [45] verwendet, vgl. Kapitel 4.4.

4.2 Magnetische Eigenschaften der Materie

Die magnetischen Eigenschaften der Materie lassen sich aufgrund der Temperatur- und Magnetfeldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ in verschiedene Gruppen einteilen.

Diamagnetische Stoffe werden aus homogenen Magnetfeldern herausgedrückt. Die Werte für die Suszeptibilität χ sind negativ und liegen bei -10^{-3} bis -10^{-5} cm^3/mol . Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie, da er auf dem Vorliegen gepaarter Elektronen beruht, deren magnetische Felder sich durch die Paarung gerade aufheben. Er ist weder von der Temperatur noch von der Feldstärke abhängig.

Paramagnetische Stoffe zeigen eine von der Temperatur abhängige positive Suszeptibilität im Bereich zwischen 10^{-1} und 10^{-3} cm^3/mol . Der Paramagnetismus entsteht durch Ausrichtung ungepaarter Elektronen in Richtung des Magnetfelds. Paramagnetische Stoffe werden in homogene Magnetfelder hineingezogen. Die Temperaturabhängigkeit kann in vielen

Fällen durch das Curie-Gesetz ausgedrückt werden (C = Curiekonstante, T = absolute Temperatur):

$$\chi_{mol} = C / T \quad (4-4)$$

Da paramagnetisches Verhalten direkt auf dem Vorliegen ungepaarter Elektronen beruht, kann oftmals die Anzahl der ungepaarten Elektronen aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität ermittelt werden. Experimentell wird zunächst die Suszeptibilität bestimmt und dann in das magnetische Moment μ bzw. das effektive magnetische Moment μ_{eff} umgerechnet:

$$\mu_{eff}(\text{exp}) = \frac{\mu}{\mu_B} = 2,828 \sqrt{\chi_{mol} T} \quad (4-5)$$

Ist der Russell-Saunders-Term $^{2S+1}L_J$ für den Grundzustand bekannt, läßt sich μ_{eff} unter Verwendung der Quantenzahlen S , L und J mit der Hundschen Formel

$$\mu_{eff}(\text{theo}) = g \sqrt{J(J+1)} \quad (4-6)$$

berechnen. Dabei ist g der Landé-Faktor:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4-7)$$

Mit dieser Formel können z.B. die magnetischen Momente der Lanthanidionen berechnet werden. Ist der Kristallfeldeinfluß gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung sehr groß (z.B. $3d$ -Metalle) und wird der Bahnmagnetismus vollständig unterdrückt ($L = 0$, $J = S$), so ergibt sich die sogenannte „Spin-only-Formel“:

$$\mu_{eff}(\text{theo}) = 2 \sqrt{S(S+1)} \quad (4-8)$$

Weitere Formen des Paramagnetismus sind der **Pauli-Paramagnetismus**, der durch Leitungselektronen in Metallen erzeugt wird sowie der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TUP, **Van Vleck-Paramagnetismus**). Er wird dann beobachtet, wenn in unmittelbarer energetischer Nähe zum Grundzustand angeregte magnetische Zustände existieren, die durch ein äußeres Magnetfeld in den Grundzustand eingemischt werden (Zeeman-Effekt zweiter Ordnung) [45, 47]. Die Größe des TUP ist proportional zur Energiedifferenz der beiden Energieniveaus, seine Größe beträgt z.B. in einem oktaedrischen Ligandenfeld für den $^1A_{1g}$ Grundzustand (N_A = Avogadro-Konstante, Δ = Kristallfeldaufspaltung im Oktaederfeld):

$$\chi_{mol}^{TUP} = 8 N_A \mu_B^2 / |\Delta| \quad (4-9)$$

Wenn sich paramagnetische Ionen gegenseitig beeinflussen, kommt es zu **kollektivem Magnetismus**, bei dessen Vorliegen χ sowohl von der Temperatur als auch von der Feldstär-

ke abhängig ist. Man unterscheidet zwischen Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur kommt es jeweils zu einer spontanen Ausrichtung der magnetischen Momente im Festkörper.

Sind die permanenten magnetischen Momente unterhalb einer bestimmten Temperatur, der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_C , weitgehend parallel ausgerichtet, spricht man von **Ferromagnetismus**. Oberhalb von T_C ist die Substanz paramagnetisch und die Suszeptibilität folgt der Beziehung

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (4-10)$$

mit der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ . Klassische Vertreter ferromagnetischer Stoffe sind Eisen, Kobalt und Nickel.

Sind die permanenten magnetischen Suszeptibilitäten paarweise antiparallel ausgerichtet und von verschiedener Größe, erhält man **Ferrimagnetismus**. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Beispiele für ferrimagnetische Stoffe sind: Ferrite (MFe_2O_4 , $M = Fe^{2+}$, Ni^{2+} usw.), Lanthanid-Granate ($Ln_3M_5O_{12}$ mit $M = Fe^{3+}$, Al^{3+} , Ga^{3+} usw.) und Lanthanid-Perowskite ($LnMO_3$, $M =$ dreiwertige Metallkationen). Die starke Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit ähnelt der des Ferromagnetismus.

Unterliegen die permanenten magnetischen Momente unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_N (antiferromagnetische Néel-Temperatur) einer spontanen antiparallelen Ausrichtung, spricht man von **Antiferromagnetismus**. Beispiele für antiferromagnetische Stoffe sind MnO und MnF_2 . Oberhalb von T_N folgt die Suszeptibilität der Beziehung

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_N} \quad (4-11)$$

($\Theta_N =$ paramagnetische Néel-Temperatur) und das Material zeigt paramagnetisches Verhalten. Unterhalb von T_N sinkt der Wert für χ mit fallender Temperatur.

4.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells (AOM)

4.3.1 Einleitung

Die magnetischen Momente realer paramagnetischer Systeme zeigen vor allem bei tiefen Temperaturen oft eine Temperaturabhängigkeit und lassen sich daher nicht vollständig durch

das Curie-Gesetz (Gleichung 4–4) beschreiben. Für eine exakte Betrachtung der paramagnetischen Suszeptibilität muß der elektronische Grundzustand der Verbindung bekannt sein. Das bedeutet, daß Zustandsfunktionen mit zugehörigen Zustandsenergien und Entartungsgraden berechnet werden müssen. Dieses Problem kann mit Hilfe der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4-12)$$

gelöst werden. Darin steht \hat{H} für einen dem speziellen Problem angepaßten Hamiltonoperator, ψ für die Zustandsfunktionen und E für die Zustandsenergien. Bei Lanthanidionen sind mit Ausnahme von Lu^{3+} alle Schalen bis aus die $4f$ -Unterschale vollständig mit Elektronen besetzt. Man kann sie daher als Systeme auffassen, die sich aus einem Atomkern mit der effektiven Kernladung $+Z \cdot e$ und aus N $4f$ -Elektronen zusammensetzen. Der Hamiltonoperator eines Lanthanidions im Kristallfeld kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e}{r_{ij}} + \sum_i^N \xi(r_i) \hat{s}_i \hat{l}_i + V_{AOM} \quad (4-13)$$

(m = Masse eines Elektrons, r = Abstand zweier Elektronen, ξ = Spin-Bahn-Kopplungskonstante, \hat{l} = Bahndrehimpulsoperator, \hat{s} = Spinoperator)

Von links nach rechts repräsentieren die einzelnen Terme des Hamiltonoperators:

- 1) die kinetische Energie des i -ten $4f$ -Elektrons,
- 2) die potentielle Energie des i -ten $4f$ -Elektrons im Rumpffeld des Zentralions, wobei r_i der Kernabstand des i -ten $4f$ -Elektrons ist,
- 3) die Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen i -tem und j -tem $4f$ -Elektron,
- 4) die Spin-Bahn-Kopplungsenergie des i -ten $4f$ -Elektrons und
- 5) das Kristallfeldpotential

Aus der Lösung der Schrödingergleichung (4–12) mit dem Hamiltonoperator (4–13) ergeben sich Zustandsenergien und -funktionen, die für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität benötigt werden. Den Magnetfeldeinfluß auf die Zustandsenergien kann man dadurch berücksichtigen, daß man den Magnetfeldoperator \hat{H}_M im Rahmen einer Störungsrechnung als Störoperator verwendet. Für \hat{H}_M gilt:

$$\hat{H}_M = \hat{\mu}H = \mu_B H (\hat{l} + 2\hat{s}) \quad (4-14)$$

(H = Magnetfeldstärke, $\hat{\mu}$ = Operator für das magnetische Moment)

Setzt man nun voraus, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen vernachlässigt werden kann, erhält man das gesamte magnetische Moment (bzw. die

Suszeptibilität) durch Bildung eines statistischen Mittelwertes über alle besetzten Zustände, wobei die Boltzmannverteilung zugrunde gelegt wird. Für ein magnetisches isotropes System gilt:

$$\chi_{mol} = \frac{I}{H} = N_A \frac{\sum_i \left[\frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right] \cdot e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}} \quad (4-15)$$

(I = Magnetisierung, N_A = Avogadro-Konstante, $E_i^{(0)}$ = Zustandsenergie ohne Magnetfeld, $E_i^{(1)}$ = Koeffizient der Zeeman-Energie 1. Ordnung, $E_i^{(2)}$ = Koeffizient der Zeeman-Energie 2. Ordnung)

Die Werte für die Koeffizienten erhält man aus einer Störungsrechnung. Im allgemeinen wird die Entartung eines Zustands i durch Magnetfelder aufgehoben. Neben dem temperaturabhängigen Paramagnetismus tritt noch ein temperaturunabhängiger Anteil (TUP) auf (vgl. Abschnitt 4.2).

4.3.2 Das Angular-Overlap-Modell (AOM)

Die traditionelle Kristallfeldtheorie [48] ist eine rein elektrostatische Theorie und berücksichtigt daher keine kovalenten Bindungsanteile zwischen Zentralion und Ligand. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Zentralion-Ligand-Wechselwirkung global betrachtet wird, d. h. alle Liganden werden zu einem elektrischen Feld zusammengefaßt. Der Einfluß niedersymmetrischer Felder kann nur durch Einführung vieler zusätzlicher Parameter beschrieben werden. Diese Nachteile können mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells überwunden werden.

Das Angular-Overlap-Modell (AOM) wurde von *Yamatera, McClure, Schäffer* und *Jørgensen* entwickelt [49 - 53]. Es ist ein semiempirisches Molekülorbitalmodell, das auf den zwei folgenden Annahmen beruht:

1. Die Energieänderung $\Delta E_j(l)$, die ein bestimmtes Zentralion-Orbital l ($l = s, p, d, \dots$) durch Wechselwirkungen mit den Orbitalen eines Liganden j erfährt, ist durch die Gleichung

$$\Delta E_j(l) = F_j^2(l, \sigma) \cdot e_j(\sigma) + F_j^2(l, \pi_x) \cdot e_j(\pi_x) + F_j^2(l, \pi_y) \cdot e_j(\pi_y) + \dots \quad (4-16)$$

gegeben. Dabei steht $F_j(j, \lambda)$ für den winkelabhängigen (hierauf begründet sich der Name AOM) Anteil am maximalen Überlappungsintegral $S_j(l, \lambda)_{max}$ von dem Zentralatomorbital l bezüglich einer λ -Bindung zum Liganden j ($\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$) bei gegebenem Ab-

stand. Die Größen $e_j(\lambda)$ sind empirische Parameter, die die Energieänderung $\Delta E_j(j, \lambda)$ für den Grenzfall maximaler Überlappung angeben.

2. Der Gesamteinfluß aller Liganden auf die elektronische Struktur des Zentralions setzt sich additiv aus den einzelnen Zentralion-Ligand-Wechselwirkungen zusammen. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Liganden gegenseitig nicht beeinflussen:

$$\Delta E(l) = \sum_{j,\lambda} \Delta E_j(l, \lambda) \quad (4-17)$$

Die Gesamtwechselwirkung kann also als Summe einzelner, unabhängiger Zentralion-Ligand-Wechselwirkungen beschrieben werden. Zusätzlich lassen sich die Wechselwirkungen zu einem bestimmten Liganden j in mehrere ($\sigma, \pi, \delta, \dots$) Anteile zerlegen.

4.3.3 Das Rechenprogramm SURGEV

Die Berechnungen der Kristallfeldniveaus einschließlich der magnetischen Suszeptibilitätswerte wurden mit dem Programmsystem SURGEV von *Urland* [54] durchgeführt. Als Eingaben dienten die Koordinaten der Liganden bezüglich des Zentralatoms, die Parameter für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung sowie die AO-Parameter e_σ und e_π für die einzelnen Liganden.

4.4 Meßprinzip und Datenausgabe

Die magnetischen Messungen der dargestellten Verbindungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device; Gerät: MPMS 5, Fa. Quantum Design) bei Temperaturen von 1,7 bis 300 K und magnetischen Feldstärken (H) von 0,1 bis 40 kOe durchgeführt.

Als Probenbehälter dienten Gelatinekapseln. Darin wurden einige Milligramm der Substanz in Pulverform eingewogen und mit etwa 8 mg Watte in der Kapsel fixiert. Die Befestigung der Proben erfolgte jeweils durch Einspannen der Probenbehälter zwischen zwei Baumwollfäden in 20 cm langen Kunststoffhalmen. Anschließend wurden die Probenröhrchen mit Tesafilm am unteren Ende des Probenstabes befestigt und durch eine evakuierte und mehrmals gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingebracht.

Zur Messung der Probe wurde diese mit Hilfe eines Schrittmotors durch eine Detektorspule (Flußtransformator) gezogen, die aus einem mehrfach gewickelten supraleitenden Draht besteht. Der vom Flußtransformator vermessene Feldgradient ist proportional zur magnetischen Suszeptibilität der Probe, die sich aus den Suszeptibilitäten für Substanz und Leerkö-

chersystem (Kapsel, Watte, Baumwollfäden und Halm) zusammensetzt. Die Rohdaten wurden in emu (electromagnetic unit) ausgegeben. Die Steuerung der Messung erfolgte nach Eingabe einer Meßsequenz automatisch über einen angeschlossenen Computer.

5 Elektronische Strukturen von Festkörpern

Die Eigenschaften kristalliner Stoffe (z.B. elektrische Leitfähigkeit, optische Eigenschaften und Magnetismus) stehen zum großen Teil in direkter Beziehung zu ihrer elektronischen Struktur. Die elektronische Struktur läßt sich auf Basis der Kristallstruktur berechnen und erlaubt die Vorhersage der Bindungsverhältnisse sowie im Idealfall einiger physikalischer Eigenschaften.

In einem Festkörper, der sich nicht auf der Basis von lokalisierten kovalenten Bindungen oder auf der Basis von Ionen beschreiben läßt, müssen zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse sämtliche Orbitale aller beteiligten Atome betrachtet werden. Die damit befaßte Bändertheorie bietet das umfassendste Konzept zur chemischen Bindung, aus der sich kovalente Bindung, Ionenbindung und metallische Bindung als Sonderfälle ergeben. Im Rahmen der Bändertheorie sind mehrere Modelle zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern entwickelt worden. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- **Semiempirische Methoden:** Einige Größen müssen experimentell bestimmt, abgeschätzt oder durch Näherungsverfahren an die Realität angepaßt werden. Hierzu gehört z.B. die von Chemikern lange bevorzugte „extended-Hückel-tight-binding“-Methode, die auf der LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals) unter Berücksichtigung der Periodizität des Kristallgitters [55 - 58] beruht. Das Vielteilchenproblem wird dabei auf ein Einteilchenproblem reduziert und somit die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt. Ein großer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß nur Systeme berechnet werden können, für die Parametersätze zur Verfügung stehen.
- **„Ab-initio“ Methoden:** In diese Gruppe fallen z.B. klassische Rechnungen nach dem Hartree-Fock Verfahren [59] und Methoden, die auf der Dichtefunktionaltheorie [60 - 62] beruhen. Ab-initio Methoden kommen ohne empirische Parameter aus und können deshalb prinzipiell auf jedes chemische System angewandt werden. Ein Nachteil solcher Methoden ist der oft sehr große notwendige Rechenaufwand.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Rechnungen durchgeführt, deren theoretische Grundlagen hier kurz dargestellt werden.

5.1 Die LCAO-tight-binding-Methode

Ein Kristall stellt eine dreidimensional periodische Anordnung von Atomen dar: Das gesamte Kristallgitter läßt sich durch Translation aus einer einzelnen Elementarzelle erzeugen. In analoger Weise läßt sich die Wellenfunktion eines Elektrons für ein beliebiges Atom im Kristall auf die Wellenfunktion eines (kristallographisch) identischen Atoms innerhalb der Elementarzelle zurückführen ($\chi(r)$ = Wellenfunktion, r = Ortsvektor des Atoms³⁾, R = Translationsvektor, k = k -Vektor) :

$$\chi(r + R) = e^{ikR}\chi(r) \quad (5-1)$$

Durch symmetrieadaptierte⁴⁾ Linearkombination solcher atomarer Wellenfunktionen lassen sich Funktionen erzeugen, die als Basis im Bändermodell dienen können (N = Zahl der betrachteten Elementarzellen, $\chi_\mu(r - R)$ = Atomorbital) :

$$\phi_\mu(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR} \chi_\mu(r - R) \quad (5-2)$$

Diese Basisorbitale $\phi_\mu(k)$ werden auch als Blochorbitale bezeichnet. Die Gleichung entspricht mathematisch einer Transformation der Basisorbitale χ_μ aus dem Realraum in den reziproken Raum.

In Analogie zum Molekülorbital (MO)-Modell, in dem die Molekülorbitale durch Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen gebildet werden, werden im Bändermodell Kristallorbitale $\Psi_n(k)$ durch Linearkombination von Blochorbitalen erzeugt: (n = Bandindex, $c_{\mu n}$ = Koeffizient für $\phi_\mu(k)$)

$$\Psi_n(k) = \sum_\mu c_{\mu n}(k) \phi_\mu(k) \quad (5-3)$$

Aus der Randbedingung der Periodizität eines Kristalls in die drei Raumrichtungen ergibt sich, daß nur ein kleiner Teil aller möglichen k -Werte betrachtet werden muß, der durch das Intervall $\{-\pi/a \leq k \leq \pi/a; -\pi/b \leq k \leq \pi/b; -\pi/c \leq k \leq \pi/c\}$ gegeben ist. Alle übrigen Werte ergeben keine neuen Wellenfunktionen, sondern reproduzieren lediglich schon bekannte. Dieser nichtredundante k -Raum wird erste Brillouinzone genannt, sie ist identisch mit der Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Gitter.

³⁾ gemäß der Gleichung: $r = (r_a, r_b, r_c) = r_a a + r_b b + r_c c$

⁴⁾ Mit Symmetrieadaption ist hier die Berücksichtigung der Translationssymmetrie gemeint.

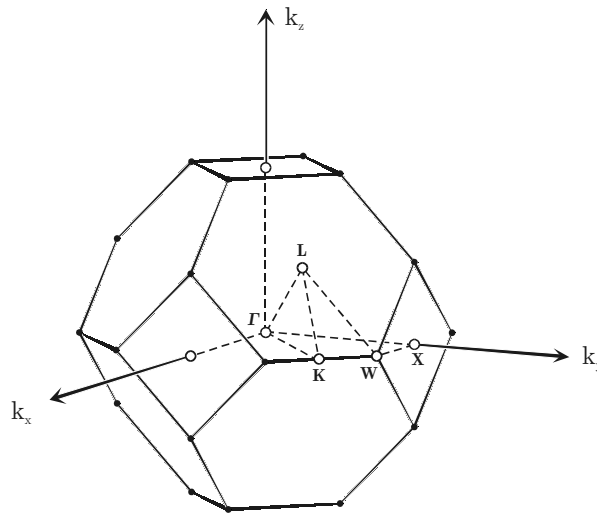


Abb. 5-1 Brillouinzone einer kubisch flächenzentrierten Zelle mit ihren Symmetriepunkten.

Der Wellenvektor k besitzt eine Reihe wichtiger Eigenschaften:

1. k ist ein Symmetrie-Index für Wellenfunktionen, der angibt, nach welcher irreduziblen Darstellung der Translationsgruppe die Wellenfunktion transformiert wird. Der Wellenvektor $k = (k_x, k_y, k_z)$ ist keine kontinuierliche Variable, sondern besitzt diskrete Werte und kann daher als Quantenzahl aufgefaßt werden.
2. k ist als Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$ ein Maß für den Impuls (und damit auch der Energie) eines Elektrons gemäß $p = \hbar \cdot k$.
3. k ist eine Achse im reziproken Raum mit der Gitterkonstante $a^* = 2\pi/a$ (im eindimensionalen Fall).
4. k ist in der Bändertheorie ein Maß für die Anzahl der Vorzeichenwechsel (Knoten) der Wellenfunktion.

Mit Hilfe der Kristallorbitale lassen sich nun ausgehend von der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi_n(k) = E_n(k)\Psi_n(k) \quad (5-4)$$

Energieeigenwerte für diese Kristallorbitale in Abhängigkeit von k berechnen. Bei der Bestimmung der Eigenwerte werden einige Näherungen eingeführt, deren wichtigste die sogenannte Extended-Hückel-Näherung ist. Sie besagt, daß die Überlappung von Orbitalen zweier nicht benachbarter Atome vernachlässigt wird. Für das Beispiel einer eindimensionalen Kette ist die Energie eines Kristallorbitals durch folgende Gleichung gegeben:

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (5-5)$$

α stellt hier die Energie eines Elektrons im Orbital χ_μ eines isolierten Atoms dar und wird oft mit der Ionisierungsenergie eines Elektrons aus diesem Orbital gleichgesetzt. β gibt die Wechselwirkung (näherungsweise die Überlappung) der Orbitale benachbarter Atome wieder und ist ein Maß für die Delokalisierung der Elektronen. Aus Gleichung 5–5 geht hervor, daß $E(k) = E(-k)$ ist, so daß bei den Rechnungen nur positive k -Werte berücksichtigt werden müssen. Da k eine quantisierte Größe ist, gibt es eine endliche, wenn auch sehr große Zahl von Energieeigenwerten. Man erhält ein annähernd kontinuierliches, über den gesamten Kristall delokalisiertes Energieband. Graphen, in denen $E(k)$ gegen k aufgetragen wird, nennt man Bandstrukturen.

Eine wichtige Information läßt sich aus der Bandbreite (Dispersion) eines Energiebandes, die durch die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Energieniveau gegeben ist, ableiten: Je größer die Bandbreite ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen, d.h. desto größer ist die Überlappung zwischen den Atomorbitalen. Ionische Verbindungen zeigen also schmale Bänder, während kovalent gebaute Verbindungen breite Bänder aufweisen.

Eine weitere wichtige Größe stellt das Fermi-Niveau (ϵ_F) dar. Das Fermi-Niveau ist das höchste besetzte Energieniveau. Immer, wenn das Fermi-Niveau innerhalb eines Bandes liegt, hat man es mit einem metallischen Leiter zu tun. Es ist nur ein minimaler Energieaufwand notwendig, um ein Elektron von einem besetzten Orbital unterhalb des Fermi-Niveaus auf ein unbesetztes darüber anzuregen.

5.1.1 Zustandsdichte und Überlappungspopulation

Die Bandstruktur einer Verbindung kann recht unübersichtlich sein, vor allem dann, wenn viele (kristallographisch) verschiedene Atome in die Rechnung einbezogen werden und sich daraus viele Energiebänder ergeben. Es gibt jedoch eine weitere Möglichkeit, die elektronische Struktur von Festkörpern darzustellen, indem man den Begriff der Zustandsdichte (density of states, DOS) einführt. Sie entspricht einer Projektion der Bandstruktur auf die Energieachse und ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$DOS(E) = (\text{Zahl der Zustände zwischen } E \text{ und } E + dE) / dE \quad (5-6)$$

Die Zustandsdichte ist umgekehrt proportional zur Steigung der Kurve $E(k)$ gegen k , d.h. je flacher ein Band verläuft, desto größer ist die Zustandsdichte bei der entsprechenden Energie. Abbildung 5-2 zeigt den Zusammenhang zwischen einer Bandstruktur und der dazugehörigen Zustandsdichte.

Die Zustandsdichte ist ein Mittelwert über die Brillouinzone, ein Mittelwert über alle k -Punkte, für die es Kristallorbitale bei der vorgegebenen Energie gibt. Ein bedeutender Aspekt der Zustandsdichte ist der, daß sie uns aus dem reziproken Raum in den Realraum zurückführt.

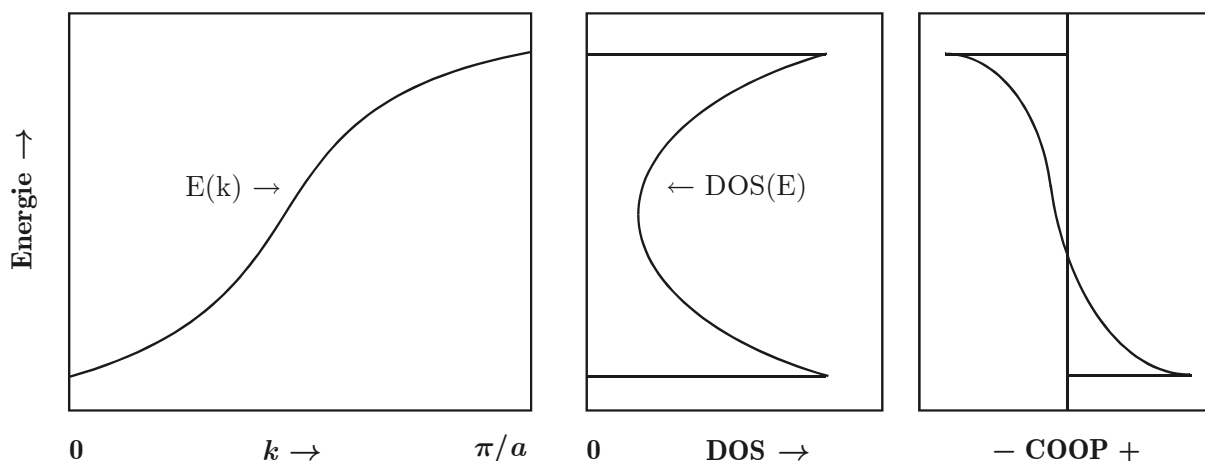


Abb. 5-2 Schematische Darstellung einer Bandstruktur, Zustandsdichte DOS und Kristallorbital Überlappungspopulation COOP für eine unendliche eindimensionale Kette.

Eine Analyse der Orbitalüberlappungspopulation $n_{kl} = 2 c_k c_l S_{kl}$ ($c_k, c_l =$ MO-Koeffizienten, $S_{kl} =$ Überlappungsintegral) nach Mulliken [63], nach der die Überlappungspopulation zwischen zwei benachbarten Atomen je zur Hälfte auf die beiden Atome verteilt wird, ermöglicht eine Aufteilung der Gesamtzustandsdichte auf die Beiträge von einzelnen Atomen oder Orbitalen („DOS-Projektionen“). Die über den Kristall delokalisierten Elektronen lassen sich in dieser Betrachtungsweise gewissermaßen „lokalisieren“.

Die Überlappungspopulationen zwischen zwei Atomen können als Maß für die Bindungsstärke aufgefaßt werden: Positive Werte führen zu bindenden, negative Werte zu antibindenden Zuständen. Überträgt man dieses Konzept auf Festkörper, so müssen sämtliche Zustände im betrachteten Energieintervall anhand der Überlappungspopulation auf ihren bindenden Charakter hin untersucht werden. Die so erhaltene gewichtete Zustandsdichte wird Kristallorbital Überlappungspopulation (COOP, crystal orbital overlap population) genannt. In den COOP-Kurven (vgl. Abbildung 5-2) werden gewöhnlich bindende Zustände nach rechts und antibindende nach links aufgetragen. Die Amplituden sind von der Anzahl der Zustände im betrachteten Energieintervall, der Größe der Überlappung und den MO-Koeffizienten abhängig. Das Integral der COOP-Kurve bis zum Fermi-Niveau stellt die gesamte Überlappungspopulation für die betrachtete Bindung dar und ist ein Maß für die Stärke der Bindung.

5.2 Dichtefunktionaltheorie

Einen ganz anderen Zugang zu elektronischen Strukturen chemischer Systeme bieten die ab-initio Methoden, zu denen auch die Dichtefunktionaltheorie (DFT) gehört [60- 62]. Durch sie kann das ursprüngliche Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem mit einem effektiven Potential, welches auch Austausch- und Korrelationseffekte, also Vielteilcheneffekte, berücksichtigt, vereinfacht werden.

Die Beschreibung eines Festkörpers ist aus quantenchemischer Sicht ein Vielteilchenproblem der Kerne (Index K) und Elektronen (Index e) mit dem Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{U}_{KK} + \hat{U}_{Ke} + \hat{U}_{ee} \quad (5-7)$$

Die einzelnen Terme stellen die Operatoren für die kinetische Energie der Atomrümpfe und Elektronen sowie für die Wechselwirkung der Kerne untereinander, die Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander dar.

Durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht sich das Problem, und der Hamiltonoperator besteht nur noch aus den Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e , ihrer Wechselwirkung untereinander \hat{U}_{ee} und dem äußeren Potential \hat{V}_{ext} :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee} \quad (5-8)$$

Zur Berechnung der Gesamtenergie aus der entsprechenden Schrödingergleichung benötigt man die zugehörige Vielteilchenwellenfunktion Ψ . Sowohl diese als auch der Hamiltonoperator hängen aber von den Koordinaten aller Elektronen des Systems ab und die Lösung der Schrödingergleichung ist praktisch nicht möglich.

Einen Weg, dieses Vielteilchenproblem zu lösen, eröffnet die Dichtefunktionaltheorie, die im Folgenden kurz skizziert wird. Sie basiert auf den beiden Theoremen von Hohenberg und Kohn [64]:

1. Jede Observable (z.B. die Energie E) eines stationären Systems ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte ρ im Grundzustand.

$$E = E[\rho] \quad (5-9)$$

2. Die korrekte Grundzustandsdichte liefert für die Gesamtenergie ein Minimum (Rayleigh-Ritzsches Variationsprinzip)⁵:

$$E[\rho] > E[\rho_0] \quad (\rho \neq \rho_0), \quad \int \rho(r) dr = N \quad (5-10)$$

⁵ Hier wie in den folgenden Gleichungen stehen r , r' , und R für die Raumkoordinaten eines Elektrons, eines weiteren Elektrons und eines Kernes. N ist die Anzahl aller Elektronen im betrachteten System.

Die Elektronendichte bestimmt sämtliche Eigenschaften des Grundzustands. Deshalb ist auch die Gesamtenergie im Grundzustand ein Funktional der Elektronendichte und es gilt:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (5-11)$$

Um die Energie berechnen zu können, haben Kohn und Sham zunächst einen Term $T_0(r)$ eingeführt:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{U}_{cl}(r)]\rho(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (5-12)$$

$T_0(r)$ drückt die kinetische Energie der Elektronen eines hypothetischen Systems aus, das dieselbe Elektronendichte wie das reale System besitzt, mit dem Unterschied, daß es keine Elektronenwechselwirkung gibt. Die weiteren Terme haben folgende Bedeutung:

$$\hat{U}_{cl}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r'-r|} dr' \quad (5-13)$$

stellt die reine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen dar,

$$\hat{V}_{ext}(r) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|} \quad (5-14)$$

ist der Operator für das externe Potential, das von den Atomkernen erzeugt wird. Das Funktional $E_{xc}[\rho]$ schließlich beinhaltet sämtliche Vielteilcheneffekte, die bislang unberücksichtigt geblieben sind, unter anderem die Elektronenkorrelation und den Elektronenaustausch (Pauli-Abstoßung zwischen Elektronen mit gleichem Spin). Es wird deshalb Austausch-Korrelations-Funktional genannt, das zugrundeliegende Potential ist das Austausch-Korrelations-Potential:

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (5-15)$$

Die Ableitung von Gleichung (5-12) liefert schließlich einen Ausdruck für das gesamte chemische Potential μ :

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \underbrace{\frac{\partial T_0[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}}_{\frac{1}{2}\nabla^2} + \hat{V}_{ext}(r) + \hat{U}_{cl}(r) + \underbrace{\frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}}_{\hat{V}_{xc}(r)} \\ &= \frac{\partial T_0[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \hat{V}_{eff}(r) \end{aligned} \quad (5-16)$$

Mit Hilfe dieses Potentials läßt sich nun eine Schrödingergleichung für ein nicht wechselwirkendes⁶⁾ System konstruieren (ϕ^{KS} = Kohn-Sham-Orbital):

⁶⁾ Die Wechselwirkung mit den Kernen bleibt bestehen.

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (5-17)$$

Das Potential ist unabhängig vom jeweils betrachteten Elektron mit dem Index i (es ist also kein lokales Potential), und der gesamte Kohn-Sham-Operator ist nur noch abhängig von den Koordinaten des Elektrons. Die Gesamtelektronendichte kann ausgehend von den Kohn-Sham-Orbitalen⁷⁾ berechnet werden:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (5-18)$$

Anstelle des Vielteilchenproblems ist jetzt ein System von N Einteilchengleichungen getreten, deren Lösung den exakten Grundzustand liefert. Abgesehen von der Born-Oppenheimer-Näherung sind bis hierher keinerlei Näherungen notwendig gewesen. Das Verfahren läßt sich auch in der Art erweitern, daß für beide Spins separate Elektronendichten berechnet werden können („spinpolarisierte“ Rechnung).

Die Lösung der Gleichungen erfolgt dann in der Weise, daß man zunächst eine Dichte abschätzt, daraus das effektive Potential berechnet und damit die Schrödingergleichung löst. Anhand von Gleichung (5–18) wird nun eine neue Dichte berechnet, die schließlich zu einem verbesserten Potential führt. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis sich für $\hat{V}_{eff}(r)$ keine Änderung mehr ergibt („self consistent field“, SCF)

Ein Problem verhindert allerdings in der Praxis die Durchführung dieser Rechnungen: Die Form des Austausch-Korrelations-Potentials ist unbekannt. Deshalb müssen an dieser Stelle Näherungen eingeführt werden. Die am häufigsten verwendete Näherung ist die lokale Dichtenäherung (local density approximation, LDA), für die auch Varianten existieren, die spinpolarisierte Rechnungen erlauben (local spin density approximation, LSDA).

5.3 Rechenprogramme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bandstrukturrechnungen sowohl auf Basis der Extended-Hückel-tight-binding-Methode als auch auf Basis der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt.

Für die Hückel-Rechnungen wurde das Programm YAeHMOP [65] benutzt. Neben den Gitterparametern und Atomlagen werden noch die sogenannten Hückel-Parameter benötigt.

⁷⁾ Kohn-Sham-Orbitale haben keine physikalische Bedeutung; insbesondere haben sie nichts mit „normalen“ Orbitalen (Eigenfunktionen des Wasserstoffs) zu tun.

Das sind die Standard-Ionisierungspotentiale H_{ii} , die Slater-Exponenten ζ_i sowie die Slater-Koeffizienten c_i . Die für die Rechnung benötigten k -Punkt-Sätze wurden jeweils von den entsprechenden Rechnungen mit dem Programm TB-LMTO-ASA 4.7 [66], das solche Sätze unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie automatisch erstellt, übernommen.

Die Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie wurden mit dem Programm TB-LMTO-ASA 4.7 [66] durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung der LMTO-Methode findet sich in [67]. Da es sich um eine ab-initio-Methode handelt, werden für die Rechnung nur die Gitterparameter und Atomlagen benötigt.

Es sei erwähnt, daß die lokale (Spin-) Dichtenäherung und die Näherungen der LMTO-ASA-Methode dazu führen, daß die intraatomare Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden. Da diese bei der Berechnung von Systemen, die Elemente mit stark korrelierten Elektronen (z.B. Lanthanide) enthalten, wichtig ist, wurden bei den hier vorgestellten Rechnungen die f -Elektronen in der Regel als Rumpfelektronen behandelt. Ihr schwach bindender Charakter bleibt damit unberücksichtigt. Eine weitere Schwäche der lokalen (Spin-) Dichtenäherung besteht darin, daß im allgemeinen die Größe der Bandlücken bei der Berechnung von Halbleitern unterschätzt wird. So wurde z.B. mit der LMTO-ASA-Methode die indirekte Bandlücke zu 0,5 eV bei AgCl berechnet, während experimentell eine Bandlücke von 3,2 eV gefunden wurde [68]. Derartige Fehler bei der Berechnung von Bandlücken treten bei Verwendung der semiempirischen Extended-Hückel tight-binding-Methode nicht auf – dafür sorgen die empirisch bestimmten Valenzorbital-Ionisierungspotentiale H_{ii} , die sich zudem bei Bedarf anpassen lassen.

Wie auch bei den Extended-Hückel-Rechnungen liefern die Rechnungen nach der TB-LMTO-ASA-Methode als Ergebnis Bandstrukturen und DOS-Kurven. Die Analyse der Bindungen zwischen den Atomen erfolgt aber anhand einer Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (crystal orbital Hamilton population, COHP) [69]. Die Ergebnisse sind mit denen der COOP-Analyse vergleichbar.

Die Energieskalen aller Abbildungen wurden so gewählt, daß das Fermi-Niveau bei 0 eV liegt. Bei sämtlichen Bandstrukturechnungen blieben Unterbesetzungen einzelner Lagen unberücksichtigt. Die Ergebnisse der LMTO-Rechnungen wurden hinsichtlich der Energien und der COHP-Werte durch Variation der Anzahl der k -Punkte überprüft.

6 $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$

Die in den nächsten beiden Abschnitten vorgestellten Verbindungen $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ und $\text{Pr}_{4-x}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ entstanden bei Experimenten zur Darstellung von $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (vgl. Kapitel 1) mit verschiedenen Lanthaniden und Ausgangsverbindungen. So wurden auch Versuche unternommen, eine zu $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ isotype Neodymverbindung darzustellen. Dies gelang zwar nicht, statt dessen bildeten sich aber schwarze, etwa 0,2 mm lange Nadeln von $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$. Auch mit Samarium konnten inzwischen isotype Einkristalle synthetisiert werden [70, 15].

6.1 Darstellung

Zur gezielten Darstellung von $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ wurde ein Gemenge von Nd_2O_3 , Ti_2Se_3 (128,3 bzw. 127,3 mg, entsprechend einem molaren Nd-Ti-Verhältnis von 1 : 1) und Iod (54,0 mg) in eine 18 cm lange Quarzglasampulle eingewogen. Diese Ampulle wurde evakuiert, zugeschmolzen, zwei Wochen auf 1000 °C erhitzt und danach mit Wasser abgeschreckt. Das Produkt fiel in Form dünner Nadeln an, die von Luft und Wasser nicht angegriffen werden. Die Zusammensetzung einiger Kristalle wurde durch Mikrosondenanalyse ermittelt und ergab folgendes Resultat: Nd : Ti : Se = 3,0 : 2,85 : 1,98.

6.2 Röntgenographische Untersuchungen

6.2.1 Strukturlösung und Verfeinerung

Ein gut gewachsener nadelförmiger Einkristall wurde auf einen Goniometerkopf montiert. Die Datensammlung erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer (Stoe IPDS) mit Mo- $K\alpha$ Strahlung. Alle Reflexe konnten unter Zugrundelegung einer monoklin primitiven Elementarzelle mit $a = 982,7(2)$ pm, $b = 391,78(4)$ pm, $c = 1349,9(2)$ pm und $\beta = 111,37(2)^\circ$ indiziert werden. Aus den gefundenen Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe $P2_1/m$,

in der die Struktur gelöst und verfeinert werden konnte. Vor der abschließenden Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe des Programms X-SHAPE [24] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 6-1 angegeben. Lageparameter, äquivalente und anisotrope Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 6-2 bis 6-4 zusammengestellt.

Tabelle 6-1 Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für $Nd_3Ti_3O_8Se_2$.

Summenformel	$Nd_3Ti_3O_8Se_2$
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterparameter	$a = 982,7(2)\text{pm}$ $b = 391,8(1)\text{pm}$ $\beta = 111,37(2)^\circ$ $c = 1349,9(2)\text{pm}$
Volumen der Elementarzelle	$483,97(12) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2
röntgenographische Dichte	$5,918 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$25,688 \text{mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,2 \cdot 0,01 \cdot 0,01 \text{mm}^3$
Kristallfarbe	schwarz
Temperatur	$300(2) \text{K}$
Wellenlänge	Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 71,073 \text{pm}$)
Winkelbereich der Datensammlung	$3,19^\circ$ bis $28,06^\circ$
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 13; -4 \leq k \leq 4; -17 \leq l \leq 17$
Zahl der gemessenen Reflexe	5699
Zahl der unabhängigen Reflexe	1283
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	1131
Absorptionskorrektur	numerisch [24]
Interner R -Wert	0,0298
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [32] und SHELXL-97 [38]
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F^2 , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	98
$GooF$ ⁸⁾	0,945
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ⁸⁾	$R_1 = 0,0159; wR_2 = 0,0349$
R -Werte (alle Daten) ⁸⁾	$R_1 = 0,0201; wR_2 = 0,0355$
Restelektronendichten min. / max.	$-1,054 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3} / 1,035 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

⁸⁾ Definition der Gütefaktoren R_1 , wR_2 und $GooF$ nach [32].

Tabelle 6-2 Wyckoff-Symbole, Lageparameter, äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2] für Nd₃Ti₃O₈Se₂.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Nd(1)	2e	0,9509(1)	1/4	0,3368(1)	57(1)
Nd(2)	2e	0,4101(1)	-1/4	0,0907(1)	39(1)
Nd(3)	2e	0,5874(1)	-1/4	0,4165(1)	43(1)
Ti(1)	2e	0,3167(1)	1/4	0,2693(1)	45(2)
Ti(2)	2e	0,8123(1)	-1/4	0,0994(1)	41(2)
Ti(3)	2e	0,0468(1)	1/4	0,0893(1)	72(2)
Se(1)	2e	0,6101(1)	1/4	0,2469(1)	53(1)
Se(2)	2e	0,8391(1)	1/4	0,5184(1)	61(1)
O(1)	2e	0,3593(4)	-1/4	0,2629(3)	50(8)
O(2)	2e	0,2539(4)	1/4	0,1095(3)	79(8)
O(3)	2e	-0,0008(4)	-1/4	0,0722(3)	41(8)
O(4)	2e	0,8269(4)	1/4	0,0759(3)	61(8)
O(5)	2e	0,4415(4)	1/4	0,4156(3)	55(8)
O(6)	2e	0,6133(4)	-1/4	0,0314(3)	51(8)
O(7)	2e	0,8776(4)	-1/4	0,2411(3)	68(8)
O(8)	2e	0,1270(4)	1/4	0,2508(3)	68(8)

Tabelle 6-3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm^2]⁹⁾ für Nd₃Ti₃O₈Se₂.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd(1)	66(2)	38(2)	66(2)	0	23(1)	0
Nd(2)	43(2)	34(2)	37(1)	0	10(1)	0
Nd(3)	49(2)	32(2)	43(1)	0	12(1)	0
Ti(1)	47(5)	56(6)	35(4)	0	17(3)	0
Ti(2)	36(4)	39(6)	46(4)	0	12(3)	0
Ti(3)	58(5)	69(6)	84(4)	0	22(4)	0
Se(1)	59(3)	50(3)	44(2)	0	11(2)	0
Se(2)	50(3)	55(3)	62(2)	0	2(2)	0
O(1)	19(18)	30(20)	77(17)	0	-6(14)	0
O(2)	90(20)	100(30)	50(17)	0	34(15)	0

⁹⁾ definiert als Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{23} k l b^* c^* + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(3)	50(18)	20(20)	46(16)	0	11(14)	0
O(4)	53(18)	30(20)	84(17)	0	9(14)	0
O(5)	49(19)	50(20)	44(16)	0	-11(14)	0
O(6)	9(17)	80(20)	67(17)	0	22(14)	0
O(7)	77(19)	70(20)	58(17)	0	26(15)	0
O(8)	70(19)	50(20)	69(17)	0	2(15)	0

Tabelle 6-4 *Interatomare Abstände [pm] in den Koordinationspolyedern um die Metallatome für $Nd_3Ti_3O_8Se_2$.*

Nd(1)	-O(7)	231,2(2)	2x	Ti(1)	-O(8)	178,9(4)	
	-O(8)	240,9(4)			-O(5)	190,8(4)	
	-Se(2)	299,7(1)	2x		-O(1)	201,2(1)	2x
	-Se(2)	302,9(1)			-O(2)	201,6(4)	
	-Se(1)	311,8(1)			-Se(1)	300,8(1)	
Nd(2)	-O(6)	240,6(4)			-Ti(3)	287,1(2)	
	-O(6)	251,6(2)	2x	Ti(2)	-O(7)	178,3(4)	
	-O(1)	255,0(4)			-O(6)	183,3(4)	
	-O(2)	255,8(3)	2x		-O(4)	199,8(1)	2x
	-O(4)	258,1(4)			-O(3)	200,0(4)	
	-Se(1)	302,1(1)	2x	Ti(3)	-O(2)	195,3(4)	
Nd(3)	-O(5)	238,5(4)			-O(3)	200,8(1)	2x
	-O(5)	242,5(2)	2x		-O(8)	203,0(4)	
	-O(1)	243,6(4)			-O(3)	205,9(4)	
	-Se(2)	306,1(1)	2x		-O(4)	210,1(4)	
	-Se(1)	308,3(1)	2x		-Ti(3)	298,1(2)	2x
					-Ti(2)	306,4(1)	2x

6.2.2 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur besteht aus unendlichen Ketten entlang der kristallographischen b -Achse, die aus ecken- und kantenverknüpften TiX_6 -Polyedern ($X = O, Se$) bestehen. In den Zwischenräumen befinden sich Nd^{3+} und Se^{2-} Ionen. Abbildung 6-1 zeigt die Projektion der Kristallstruktur auf die ac -Ebene.

Die drei kristallographisch verschiedenen Titanatome sind jeweils stark verzerrt oktaedrisch von sechs O^{2-} Ionen (Ti(2) und Ti(3)) bzw. von fünf O^{2-} und einem Se^{2-} -Ion (Ti(1)) umgeben. Die einzelnen Polyeder sind in Abbildung 6-2, ihre Verknüpfung zu unendlichen Ketten in Abbildung 6-3 dargestellt.

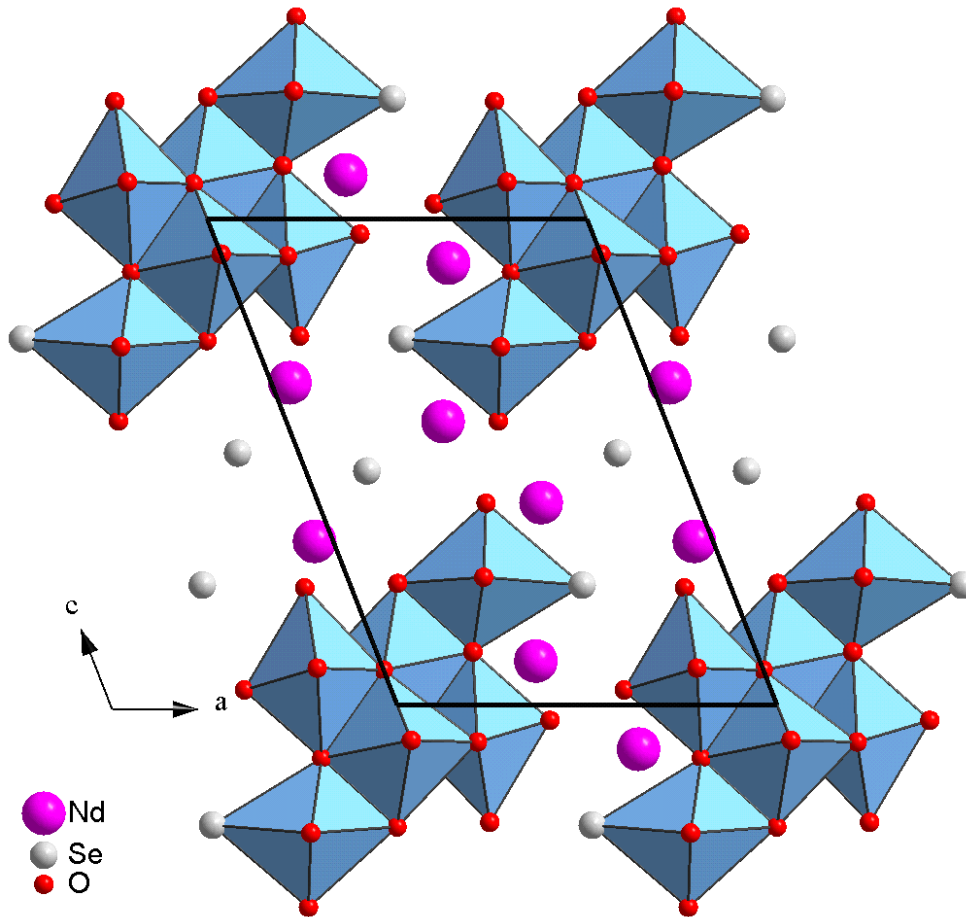


Abb. 6-1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ auf die ac -Ebene.

Einen bemerkenswerten Aspekt in dieser Kristallstruktur stellen die anionischen Umgebungen der drei kristallographisch verschiedenen Neodymatome dar. Die von den größeren Lanthaniden bevorzugten Koordinationszahlen 7, 8 und 9 treten hier nebeneinander auf. Dies ist in Abbildung 6-2 dargestellt: Nd(1) ist einfach überkappt verzerrt oktaedrisch von drei Sauerstoff- und vier Selenatomen umgeben, Nd(3) quadratisch antiprismatisch von jeweils vier Sauerstoff- und Selenatomen und Nd(2) in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von sieben Sauerstoff- und zwei Selenatomen.

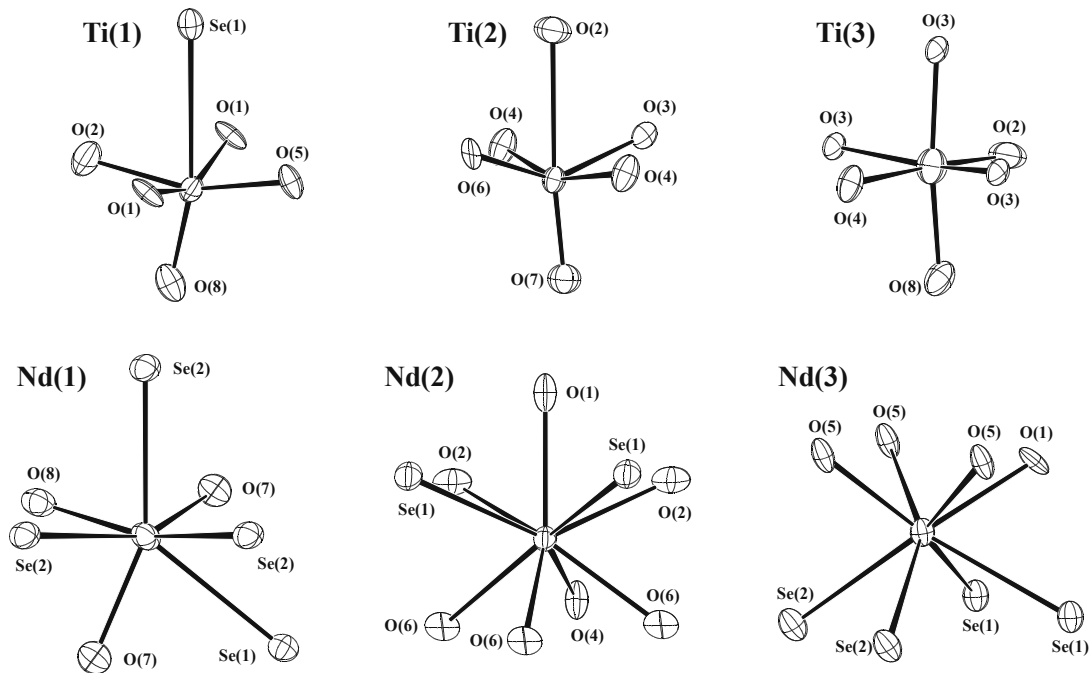


Abb. 6-2 Koordinationpolyeder um die Titanatome (oben) und Neodymatome (unten) in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$; Ellipsoide für 99 % Wahrscheinlichkeit.

Legt man die für die beteiligten Elemente typischen Ionenwertigkeiten zugrunde (Nd^{3+} , Ti^{4+} , O^{2-} , Se^{2-}), so erhält man einen Überschuß von einem Elektron pro Formeleinheit: $(\text{Nd}^{3+})_3(\text{Ti}^{4+})_3(\text{O}^{2-})_8(\text{Se}^{2-})_2(e^-)$. Dieses Elektron könnte an einem Titanatom lokalisiert sein (Ti^{3+}), einen Titan-Titan-bindenden Zustand besetzen oder als itinerantes Elektron über den gesamten Kristall delokalisiert sein. Für die zweite Möglichkeit spricht die Tatsache, daß es in der Struktur mit 287,3 pm (Ti(1)–Ti(3)) ungewöhnlich kurze Titan-Titan-Abstände gibt. In den verschiedenen Modifikationen von TiO_2 liegen die kürzesten Titan-Titan-Abstände zwischen 295 und 303 pm [71]. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurden magnetische Messungen und Bandstrukturrechnungen durchgeführt, die im Folgenden besprochen werden.

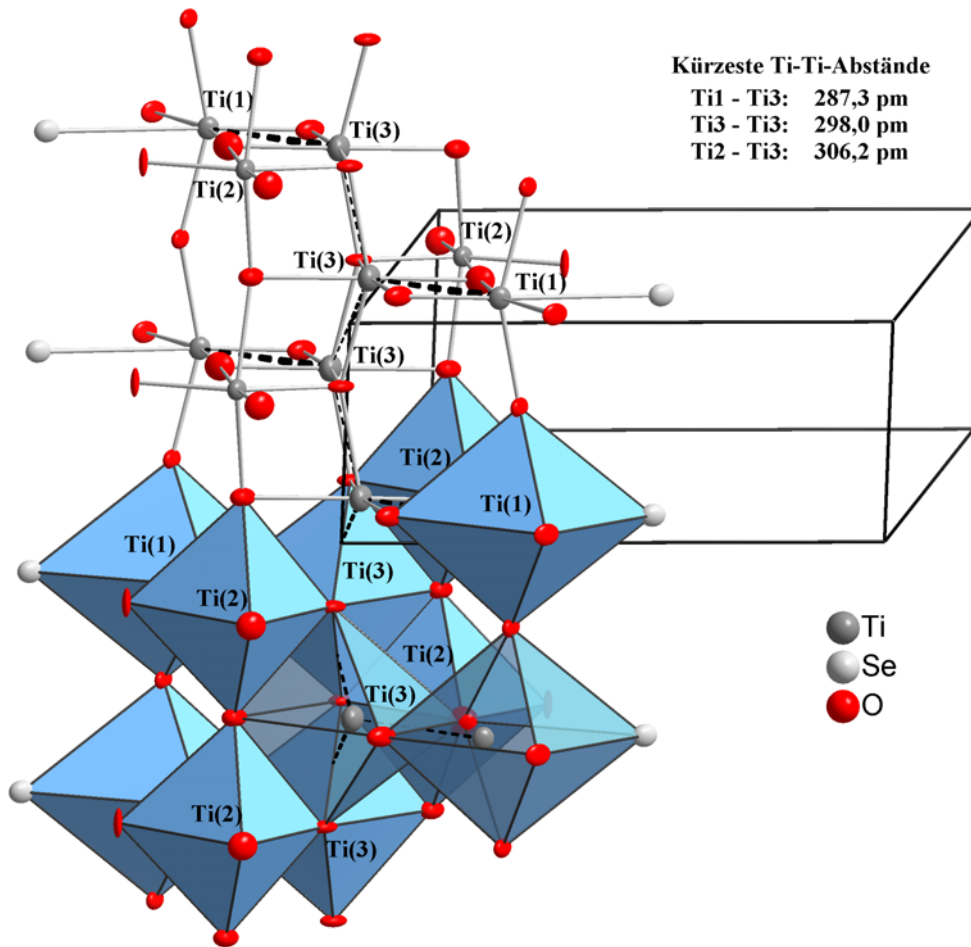


Abb. 6-3 Kette ecken- und kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$.

6.3 Magnetische Untersuchungen

Ob sich in der Verbindung $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ freie Ti^{3+} -Ionen befinden, sollte sich am resultierenden magnetischen Moment ablesen lassen: Zu dem Moment für Nd^{3+} sollte ein Beitrag von Ti^{3+} hinzukommen und ein leicht erhöhtes Gesamtmoment ergeben.

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften wurden 26 mg einer Probe von $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ -Einkristallen¹⁰⁾ zermörsert und mit einem SQUID-Magnetometer bei verschiedenen Feldstärken (0,1 bis 30 kOe) im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit wurde im gesamten Bereich praktisch nicht beobachtet. In Abbildung 6-4 sind die beobachteten reziproken Suszeptibilitätswerte (χ_{mol}^{-1}) und die magnetischen

¹⁰⁾ Die Phasenreinheit der Probe wurde durch röntgenographische Untersuchungen an dem erhaltenen Pulver nachgewiesen.

Momente gegen die Temperatur aufgetragen ($H = 0,5$ kOe). Die Meßwerte wurden bezüglich der diamagnetischen Beiträge korrigiert.

Zusätzlich wurde das magnetische Verhalten von $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ unter Verwendung des Rechenprogramms SURGEV (vgl. Kapitel 4.3.3) interpretiert, das den Einfluß des Kristallfeldes durch Anwendung des Angular-Overlap-Modells berücksichtigt. Eventuell vorliegende isolierte Ti^{3+} -Ionen wurden nicht in die Rechnung einbezogen. Tabelle 6-5 faßt die für die Rechnung verwendeten Parameter zusammen. Die Angular-Overlap-Parameter für die Wechselwirkung von Nd^{3+} mit O^{2-} und Se^{2-} wurden auf die entsprechenden einzelnen Abstände in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ mit folgender Gleichung korrigiert [72] ($\lambda = \sigma, \pi$ und $d =$ Lanthanid–Ligand-Abstand):

$$e_{\lambda,1} \cdot d_1^7 = e_{\lambda,2} \cdot d_2^7 \quad (6-1)$$

Tabelle 6-5 *Verwendete Parameter $F_2, F_4, F_6, \xi, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissatz für $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$.*

F_2	327,495	[73]	e_σ (Nd–O; 247,9 pm)	376	[74]
F_4	48,665	[73]	e_π (Nd–O; 247,9 pm)	89	[74]
F_6	5,356	[73]	e_σ (Nd–Se; 295,5 pm)	115	[75]
ζ	884,58	[73]	e_π (Nd–Se; 295,5 pm)	44	[75]
Basissatz:					
$^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I, ^2P, ^2D(1), ^2D(2), ^2F(1), ^2F(2), ^2G(1), ^2G(2), ^2H(1), ^2H(2), ^2I, ^2K, ^2L$					

Die Ergebnisse der Rechnungen und der Messungen sind in Abbildung 6-4 wiedergegeben. Das magnetische Moment eines Ti^{3+} -Ions ergibt sich nach der „Spin-only-Formel“ zu $1,73 \mu_B$, in Verbindungen werden bei Raumtemperatur¹¹⁾ Werte zwischen $1,65$ und $1,79 \mu_B$ beobachtet [45]. Durch das Vorliegen von Ti^{3+} -Ionen in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ sollte also das beobachtete magnetische Moment etwas größer (gepunktete Linie¹²⁾) als das für reinen Nd^{3+} -Paramagnetismus berechnete sein.

¹¹⁾ Bei niedrigeren Temperaturen (< 200 °C) fallen die Werte bei nicht-tetraedrischer Koordination stark ab, vgl. Lit. [45] S. 218 und S. 298.

¹²⁾ Berechnet unter der Annahme eines reinen Spin-Paramagnetismus für Ti^{3+} , $\mu_{\text{eff}}(\text{theo}) = 1,73 \mu_B$.

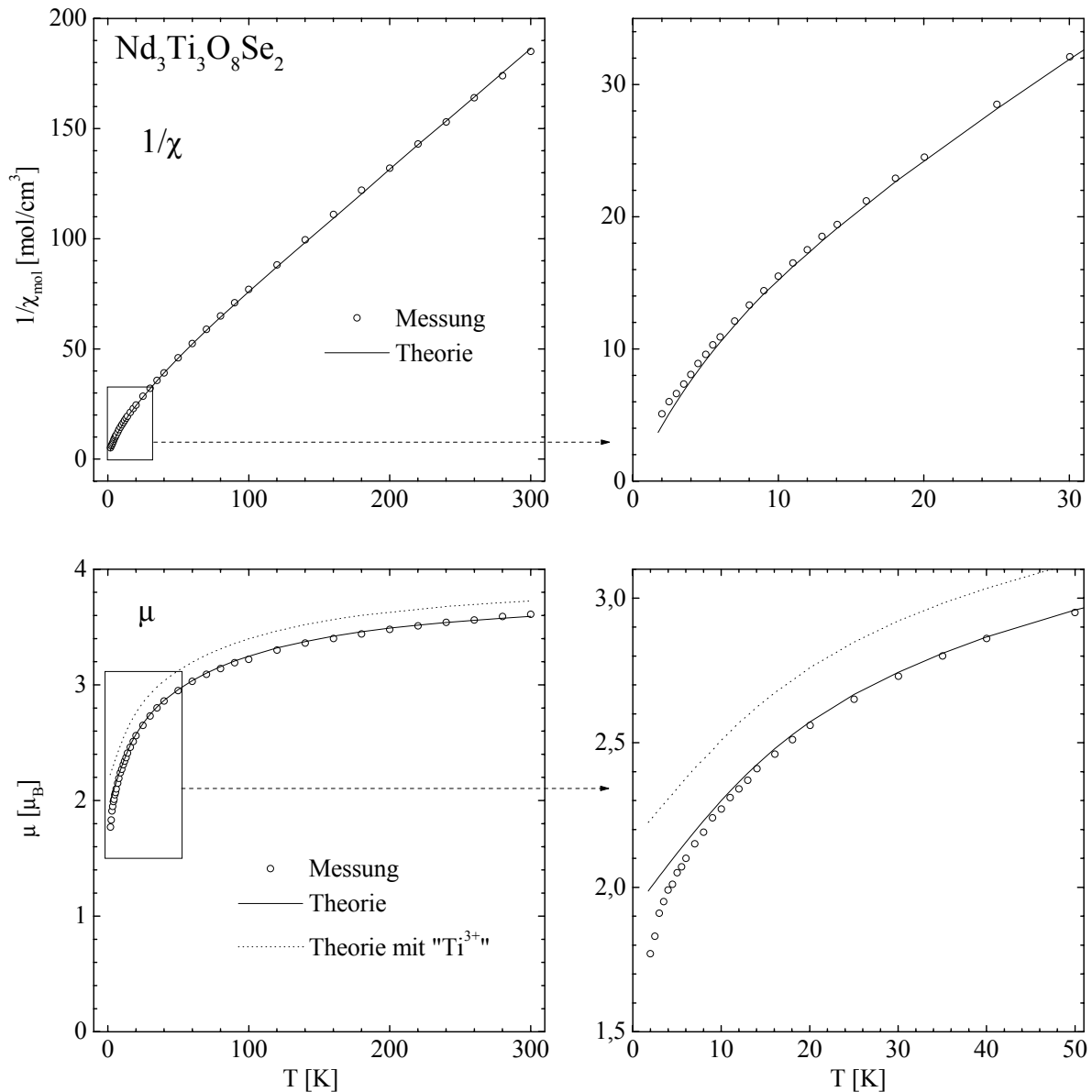


Abb. 6-4 Vergleich der beobachteten ($H = 0,5 \text{ kOe}$) und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte (oben) sowie der magnetischen Momente (unten) für $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$.

Die Messung zeigt eine gute Übereinstimmung der beobachteten Werte mit der Rechnung ohne Berücksichtigung isolierter Ti^{3+} -Ionen, deren Vorhandensein in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ daher ausgeschlossen werden kann. Ein analoges magnetisches Verhalten wurde für die Verbindung $\text{Sm}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ gefunden [15].

6.4 Bandstrukturrechnungen

Zur Beantwortung der Frage, ob die „überschüssigen“ Elektronen als itinerante Elektronen vorliegen oder in Titan-Titan-Bindungen lokalisiert sind, wurden Bandstrukturrechnungen an $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ durchgeführt.

Die Bandstruktur wurde zunächst selbskonsistent im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit dem Programm TB-LMTO-ASA [66] unter Verwendung des lokalen Austausch-Korrelations-Potentials nach von Barth und Hedin [76]. Mit Ausnahme der Spin-Bahn-Kopplung wurden die relativistischen Effekte aller Rumpf- und Valenzelektronen in die Rechnung einbezogen, vernachlässigte Überlappungsintegrale in den Bereichen der „empty spheres“ (s.u.) wurden unter Verwendung der „combined correction“ [77] berücksichtigt. Die Integration über den k -Raum erfolgte unter Verwendung der „Tetraedermethode“ [78]. Für die Rechnungen wurden 442 k -Punkte innerhalb des irreduziblen Teils der Brillouinzone benutzt; eine Beschreibung der Brillouinzone und ihrer Symmetriepunkte findet sich in [79]. Um eine zu große Überlappung zwischen den Atomen zu vermeiden, wurden insgesamt 19 Leerkugeln (empty spheres, ES) in der Elementarzelle eingefügt, deren Lage automatisch berechnet wird. Die maximal erlaubten Überlappungen betragen: Atom–Atom: 16 %, Atom–ES: 20 %, ES–ES: 20 %. Als Basissatz wurden folgende Muffin-Tin-Orbitale (MTO) verwendet: Nd-6s, 5d, 4f¹³; Ti-4s, 4p, 3d; O-2p; Se-4s, 4p; ES-1s. Die MTOs Nd-6p, O-3s, ES-2p und ES-3d (nur ES(1) bis ES(7)) wurden unter Verwendung des Löwdinschen „downfolding“-Verfahrens [80] in die Rechnung einbezogen.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Behandlung der 4f-Elektronen (vgl. Abschnitt 5.3) wurden verschiedene Rechenvarianten ausprobiert, die hier kurz erläutert werden:

- Rechnung ohne Spinpolarisation, Behandlung der 4f-Elektronen als Bandelektronen. Dadurch werden die 4f-Zustände falsch beschrieben (ohne Aufspaltung in „spin-up“ und „spin-down“); in der Realität liegt eine starke Aufspaltung vor, die unter anderem für den Paramagnetismus der Lanthanide verantwortlich ist.
- Spinpolarisierte Rechnung, Behandlung der 4f-Elektronen als Bandelektronen. Die Aufspaltung der 4f-Zustände wird zwar prinzipiell richtig wiedergegeben¹⁴, die berechnete Größe der Aufspaltung ist allerdings in der Regel zu klein und die Majori-

¹³ Bei den Rechnungen, bei denen die 4f-Elektronen als Rumpfelektronen behandelt werden sollten, wurden statt der 4f- die 5f-Orbitale als Valenzorbitale definiert, aber nicht bei der Rechnung berücksichtigt. Die entsprechenden Schalter in der Eingabedatei CTRL lauten: CONF=6 6 5 5, IDXDN=1 2 1 3. Die Behandlung der 4f-Elektronen nach dem „downfolding“-Verfahren gelang nicht.

¹⁴ abgesehen von der Aufspaltung, die ihren Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung hat, vgl. Abschnitt 5.3.

tätskomponente („ α -Spin“) liegt in Höhe der Fermi-Energie, was nicht mit spektroskopischen Messungen in Übereinstimmung ist – in Wirklichkeit sollte sie etwas darüber liegen [81 - 83]. Die Wechselwirkung der $4f$ - mit anderen Energiebändern wird bei solchen Rechnungen überschätzt.

- Rechnung ohne und mit Spinpolarisation, Behandlung der $4f$ -Elektronen als Rumpfelektronen (core-Elektronen). Die Wechselwirkung der $4f$ - mit anderen Energiebändern wird nicht berücksichtigt.
- Rechnung ohne und mit Spinpolarisation, Ersetzen der Seltenerd- durch Lanthanatome. Auch hier werden die $4f$ -Bänder (in beiden Varianten) falsch dargestellt. Die Bandlücke wird noch kleiner als bei den anderen Rechnungen berechnet – also noch unrealistischer.

Die Rechnungen wurden in allen Varianten durchgeführt und erbrachten im wesentlichen gleiche Ergebnisse. Die Rechnungen, in denen die $4f$ -Elektronen als Bandelektronen bzw. als Rumpfelektronen (jeweils mit Spinpolarisation) behandelt wurden, werden im Folgenden dargestellt.

Zusätzlich wurde eine Extended-Hückel-Rechnung durchgeführt, die Aufschluß über die Größe der Bandlücke geben sollte. Die darin verwendeten Parameter für die Standard-Ionisierungspotentiale H_{ii} , die Slater-Exponenten ζ_i sowie die Slater-Koeffizienten c_i sind in Anhang B, Tabelle B-1 zusammengefaßt. Leider konnte in der Literatur kein Parametersatz für Neodym gefunden werden. Statt dessen wurde der für Praseodym benutzt, der aber dem für Neodym ähnlich sein dürfte. Zudem spielt der Parametersatz des Lanthanids bei der Betrachtung der Verhältnisse im Bereich des Fermi-Niveaus – dem für die Analyse der Titan-Titan-Wechselwirkung interessanten Bereich – keine große Rolle, wie Ergebnisse zusätzlich durchgeführter Rechnungen mit anderen Parametersätzen (La, Sm) gezeigt haben. Für die Rechnungen wurden dieselben 442 k -Punkte wie für die LMTO-Rechnung benutzt.

In Abbildung 6-5 sind die Bandstrukturen und Zustandsdichten verschiedener Rechnungen dargestellt, in Abbildung 6-6 sind die Beiträge der einzelnen Atomsorten zur gesamten Zustandsdichte gegenübergestellt.

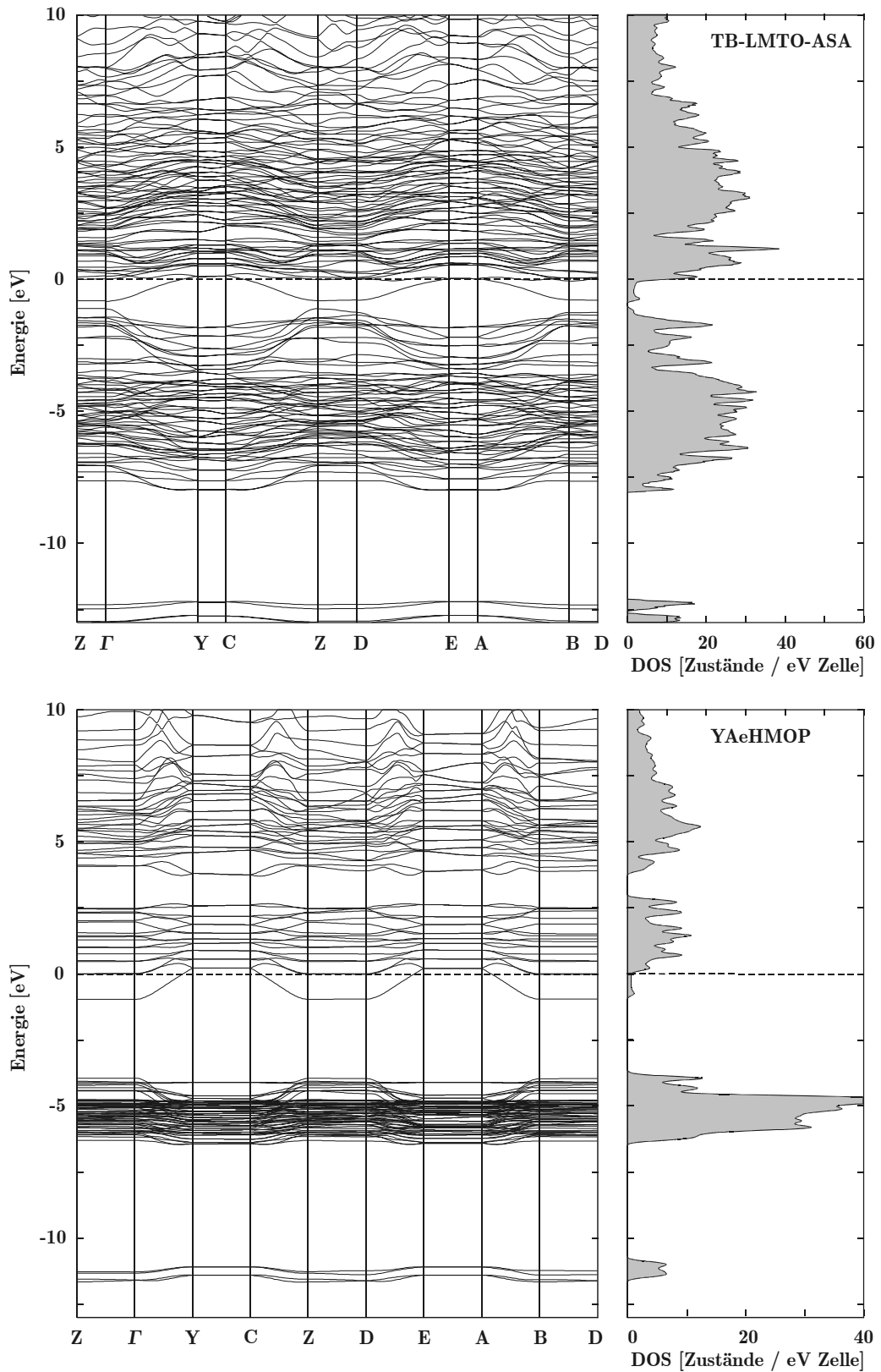


Abb. 6-5: Bandstrukturen und Zustandsdichten für $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$; oben: TB-LMTO-ASA-Rechnung (Nd-4f = Rumpfelektronen), unten: Extended-Hückel-Rechnung.

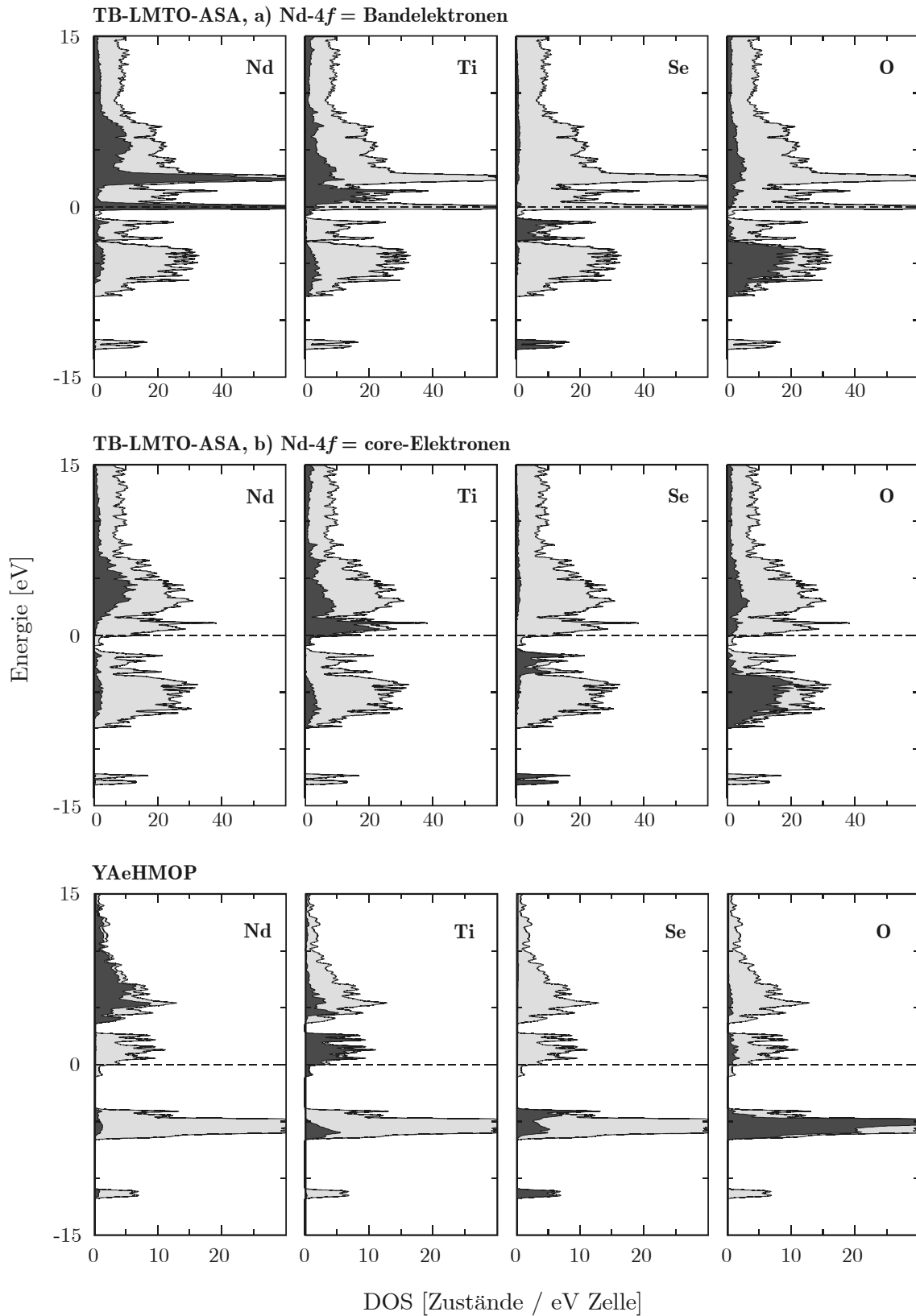


Abb. 6-6 a Beiträge der einzelnen Atomsorten zur Gesamtzustandsdichte (DOS) in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$. Dargestellt sind Ergebnisse der TB-LMTO-ASA-Rechnungen mit a) Nd-4f-Elektronen als Bandelektren, spinpolarisiert (oben) und b) Nd-4f-Elektronen als Rumpfelektronen (Mitte) sowie der Extended-Hückel-Rechnung (unten).

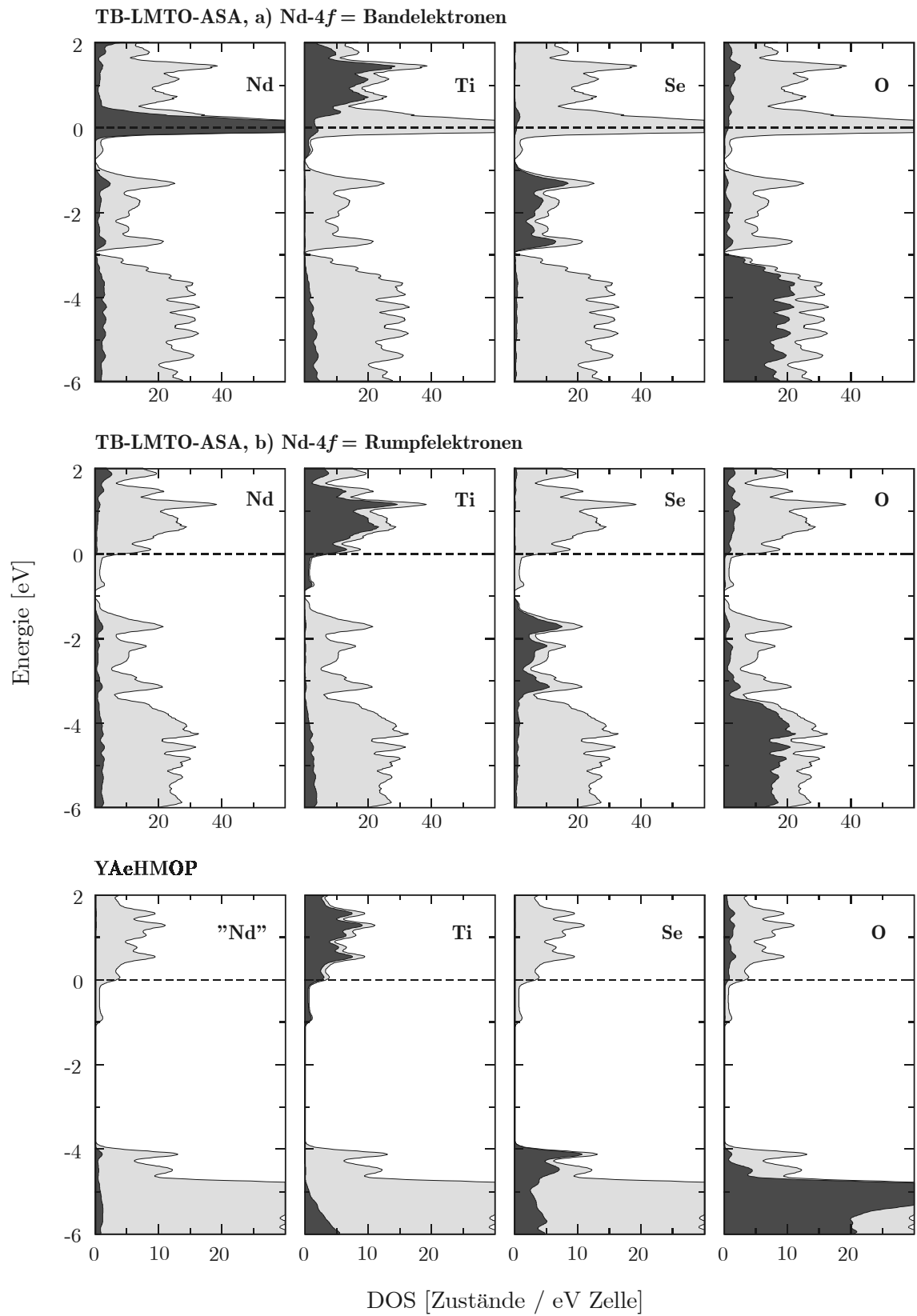


Abb. 6-6 b Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 6-6 a.

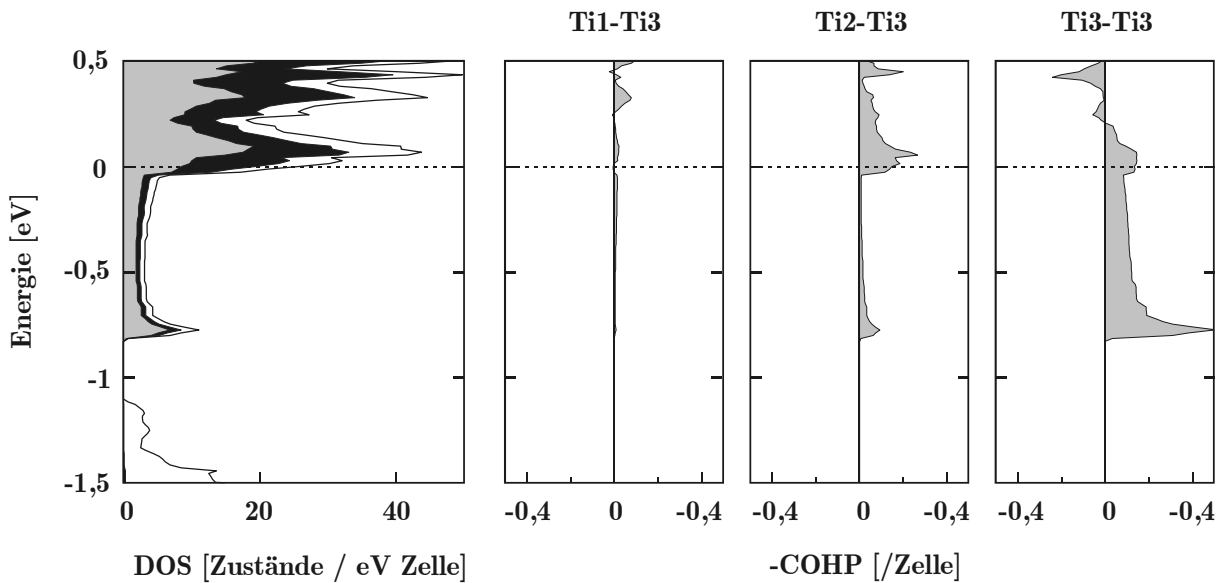


Abb. 6-7 Gesamtzustandsdichte DOS nach TB-LMTO-ASA, $\text{Nd-}4f$ = Rumpfelektronen (einzelne schwarze Linie), Projektionen aller Ti (schwarz) und der Ti(3)-Anteile (grau) sowie die Kristallorbital Hamilton Population (COHP) für die Ti-Ti-Wechselwirkungen in $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$.

Der Vergleich der Zustandsdichten der verschiedenen Rechnungen zeigt zunächst einige Gemeinsamkeiten: Bei etwa -12 eV liegt ein schmales Band, das vor allem aus $2s$ -Orbitalen des Selen besteht. Darüber liegt ein breiteres Band, das von Sauerstoff- $2p$ und Selen- $4p$ -Orbitalen gebildet wird. Etwa 1 eV unterhalb der Fermi-Energie (E_F) beginnen die Valenzbänder, vor allem bestehend aus Ti- $3d$, Nd- $5d$ und Ti- $4p$ -Orbitalen (in energetisch aufsteigender Reihenfolge). Bei der oberen Reihe (spinpolarisierte LMTO-Rechnung, Behandlung der Nd- $4f$ Elektronen als Bandelektronen) sind zusätzlich die spin-up und spin-down Zustände der Nd- $4f$ -Elektronen als scharfe Peaks erkennbar. Abgesehen davon unterscheiden sich die beiden LMTO-Rechnungen nur wenig. Größere Unterschiede sind aber bei dem Vergleich mit der Extended-Hückel-Rechnung erkennbar: Dort ist die Dispersion jeweils wesentlich kleiner, und die Bandlücke unterhalb der Fermi-Energie ist gegenüber der, die sich aus LMTO-Rechnungen ergibt (Nd- $4f$ = Rumpf- / Bandelektronen: $0,3$ bzw. $0,1$ eV) mit 3 eV wesentlich größer und liegt vermutlich näher an der Realität (vgl. Abschnitt 5.3).

Vergleichbar ist bei allen Rechnungen neben der Abfolge der DOS-Anteile der einzelnen Atomsorten auch die Wechselwirkung der Orbitale miteinander: So gibt es unterhalb von E_F kovalent bindende Nd–Se, Nd–O und Ti–O Wechselwirkungen, aber keine Hybridisierung von Ti- mit Se-Orbitalen (nicht gezeigt).

Auch die Beschreibung der Zustandsdichte direkt unterhalb des Fermi-Niveaus ist bei allen Rechnungen gleich und am besten in den Bandstrukturen (Abbildung 6-5) erkennbar:

Zwischen -1 und $0,2$ eV liegt ein einzelnes Energieband mit einer großen Dispersion in Richtung der reziproken b -Achse (Γ -Y, C-Z, D-E, A-B), die mit der Richtung der realen b -Achse (und damit auch der Oktaederketten, vgl. Abbildung 6-3) übereinstimmt. Aus einer hier nicht gezeigten „fat band“ Darstellung¹⁵⁾ geht hervor, daß sich dieses Band fast ausschließlich aus $3d_{yz}$ -Orbitalen von Ti(3) zusammensetzt, also Orbitalen, die auf die Kanten der TiX_6 -Oktaeder gerichtet sind.

Die Analyse der Überlappungspopulation (Abbildung 6-7) zeigt, daß sich hieraus (σ -) bindende Wechselwirkungen zwischen den Ti(3)-Atomen der Oktaederketten ergeben. Zwischen Ti(1) und Ti(3) bestehen dagegen keine bindenden Wechselwirkungen, obwohl der Abstand zwischen diesen Atomen etwas kürzer ist als der zwischen den Ti(3)-Atomen.

Die vorliegende Titan-Titan-Bindung ist entlang der b -Achse über den gesamten Kristall delokalisiert – die Röntgenuntersuchung jedenfalls ergab keinen Hinweis auf eine mögliche Vervielfachung der kristallographischen b -Achse (= Nadelachse), wie sie bei einem paarweisen Zusammenrücken der Ti(3)-Atome im Sinne einer Peierls-Verzerrung zu erwarten gewesen wäre.

¹⁵ Bei der „fat band“ Darstellung werden die Energiebänder mit einer Breite dargestellt, die proportional zu dem Gewicht des betrachteten Orbitals ist [84].

7 $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$

7.1 Darstellung

Im Zuge einer Optimierung der Darstellung von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (vgl. Kapitel 1) in Hinblick auf die Ausbeute wurde auch ein Versuch mit „ $\text{Pr}_{10}\text{OSe}_{14}$ “ (vgl. Tabelle 1-1) als Ausgangsverbindung unternommen. Dabei wurde ein Gemenge von „ $\text{Pr}_{10}\text{OSe}_{14}$ “, TiSe_2 (107,3 bzw. 70,0 mg, entsprechend einem Pr-Ti-Verhältnis von 1,25 : 1) und 60 mg Iod in eine 18 cm lange Quarzglasampulle eingewogen. Diese Ampulle wurde evakuiert, zugeschmolzen und sieben Tage auf 900 °C erhitzt. Neben dem Hauptprodukt $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ bildeten sich auch äußerst dünne, im Mikroskop kaum sichtbare Nadeln einer Größe von etwa $0,25 \cdot 0,004 \cdot 0,004 \text{ mm}^3$, die von Luft und Wasser nicht angegriffen werden. Leider wurde keine Methode gefunden, diese Verbindung gezielt und phasenrein herzustellen, so daß auch keine magnetischen Messungen möglich waren. Inzwischen ist es Ibers et. al. gelungen, die isotypen Verbindungen $\text{Ln}_{3,67}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ (Ln = Ce, Nd, Sm) in einer zweistufigen Synthese aus Ln, TiO_2 , Ti und Se in einer KBr-Schmelze in größeren Mengen zu synthetisieren [13].

Die Zusammensetzung einiger Kristalle wurde durch Mikrosondenanalyse ermittelt. Die Analyse ergab folgendes Resultat: Pr : Ti : Se = 4,0 : 1,91 : 5,96.

7.2 Röntgenographische Untersuchungen

7.2.1 Strukturlösung und Verfeinerung

An einem nadelförmigen Einkristall wurde am IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Mit den ermittelten Daten konnte die Struktur in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) gelöst und verfeinert werden. Vor der abschließenden Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe des Programms X-SHAPE [24] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Verfeinerung lieferte zunächst ein nicht zufriedenstellendes Ergebnis: Sowohl der Wert für das Minimum der Restelektronendichte mit $-3,75 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ in unmittelbarer Nähe von Pr(4) als auch der isotrope Auslenkungsparameter von Pr(4) mit 364 pm^2 waren auffallend groß; beides deutet auf eine mögliche Unterbesetzung hin. Daher wurde der Besetzungsfaktor für Pr(4) freigegeben und eine erneute Verfeinerung ergab ein wesentlich verbessertes Ergebnis mit einer Restelektronendichte von $-1,46 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ und einem $U_{\text{äq}}$ -Wert für Pr(4) von 228 pm^2 .

Der Vergleich der so ermittelten röntgenographischen Summenformel Pr_{3,81}Ti₂O₃Se₆ mit dem Ergebnis der Mikrosondenanalyse (Pr : Ti : Se = 4,0 : 1,91 : 5,96) zeigt eine nur mäßig zufriedenstellende Übereinstimmung. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der äußerst geringen Größe der vermessenen Kristalle, die die Fokussierung des Elektronenstrahls bei der Mikrosondenanalyse sehr erschwerte und deshalb keine guten Messungen zuließ.

Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 7-1 angegeben. Lageparameter, äquivalente und anisotrope Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 7-2 bis 7-4 zusammengestellt.

7.2.2 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur besteht aus unendlichen Ketten kantenverknüpfter TiX₆-Polyeder (X = O, Se) entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Ketten werden durch Pr³⁺ und Se²⁻ Ionen separiert. Abbildung 7-1 zeigt die Projektion der Kristallstruktur auf die (*ac*)-Ebene.

Die drei kristallographisch verschiedenen Titanatome sind jeweils verzerrt oktaedrisch von zwei O²⁻ Ionen und vier Se²⁻ -Ionen (Ti(1) und Ti(3)) bzw. von einem O²⁻ und fünf Se²⁻ -Ionen (Ti(2)) umgeben. Die einzelnen Polyeder sind in Abbildung 7-2 dargestellt.

Auch in dieser Kristallstruktur tritt das Seltenerdelement in den drei von den größeren Lanthaniden bevorzugten Koordinationszahlen 7, 8 und 9 auf. Dies ist in Abbildung 7-2 dargestellt: Pr(1) und Pr(3) sind jeweils quadratisch antiprismatisch von drei Sauerstoff- und fünf Selenatomen umgeben, Pr(2) überkappt quadratisch antiprismatisch von drei Sauerstoff- und sechs Selenatomen und Pr(4) schließlich von sieben Selenatomen in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas.

Tabelle 7-1 Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für $Pr_{3,81}Ti_2O_3Se_6$.

Summenformel	$Pr_{3,81}Ti_2O_3Se_6$
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterparameter	$a = 2815,8(5)\text{pm}$ $b = 387,90(6)\text{pm}$ $\beta = 90,57(2)^\circ$ $c = 1119,8(2)\text{pm}$
Volumen der Elementarzelle	$1223,1(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2
röntgenographische Dichte	$6,415 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$34,692 \text{mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,25 \cdot 0,004 \cdot 0,004 \text{mm}^3$
Kristallfarbe	schwarz ¹⁶⁾
Temperatur	$300(2) \text{K}$
Wellenlänge	$\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 71,073 \text{pm}$)
Winkelbereich der Datensammlung	$2,31^\circ$ bis $25,94^\circ$
hkl -Bereich	$-34 \leq h \leq 34; -4 \leq k \leq 4; -13 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	8140
Zahl der unabhängigen Reflexe	1377
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	998
Absorptionskorrektur	numerisch [24]
Interner R -Wert	0,1048
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [38] und SHELXL-97 [32]
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F^2 , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	94
$GooF$ ¹⁷⁾	0,893
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ¹⁷⁾	$R_1 = 0,0302; wR_2 = 0,0594$
R -Werte (alle Daten) ¹⁷⁾	$R_1 = 0,0512; wR_2 = 0,0636$
Restelektronendichten min. / max.	$-1,464 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3} / 1,968 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$

¹⁶⁾ Aufgrund der geringen Größe der Kristalle ist deren Farbe schwer auszumachen.

¹⁷⁾ Definition der Gütefaktoren R_1 , wR_2 und $GooF$ nach [32].

Tabelle 7-2 Wyckoff-Symbole, Lageparameter, äquivalente Auslenkungsparameter [pm²] für Pr_{3,81}Ti₂O₃Se₆.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äq}}$	Besetzung
Pr(1)	4i	0,1974(1)	0	0,0738(1)	126(2)	1
Pr(2)	4i	-0,0648(1)	1/2	0,2682(1)	104(2)	1
Pr(3)	4i	0,0540(1)	0	0,2313(1)	100(2)	1
Pr(4)	4i	0,1735(1)	1/2	0,4528(1)	228(5)	0,813(5)
Ti(1)	2b	0	1/2	0	151(8)	1
Ti(2)	4i	0,2114(1)	0	-0,2290(2)	177(6)	1
Ti(3)	2c	0	0	1/2	152(9)	1
Se(1)	4i	0,1370(1)	1/2	0,2097(1)	126(3)	1
Se(2)	4i	0,2441(1)	0	0,3475(1)	157(3)	1
Se(3)	4i	-0,1407(1)	0	0,3757(1)	136(3)	1
Se(4)	4i	0,1626(1)	1/2	-0,1222(1)	121(3)	1
Se(5)	4i	-0,0616(1)	1/2	0,5491(1)	115(3)	1
Se(6)	4i	-0,0639(1)	0	0,0398(1)	111(3)	1
O(1)	4i	0,2534(3)	0	-0,0983(8)	110(20)	1
O(2)	4i	0,0219(3)	0	0,6657(8)	130(20)	1
O(3)	4i	-0,0135(3)	1/2	-0,1685(8)	130(20)	1

Tabelle 7-3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm²] ¹⁸⁾ für Pr_{3,81}Ti₂O₃Se₆.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr(1)	164(4)	75(4)	138(4)	0	20(3)	0
Pr(2)	107(4)	83(4)	120(4)	0	-9(3)	0
Pr(3)	110(4)	69(4)	119(4)	0	-2(3)	0
Pr(4)	144(6)	420(9)	119(6)	0	-1(4)	0
Ti(1)	136(17)	230(20)	87(17)	0	-34(14)	0
Ti(2)	117(12)	297(18)	117(13)	0	-20(10)	0
Ti(3)	121(17)	250(20)	82(17)	0	-21(14)	0
Se(1)	102(6)	98(8)	179(7)	0	17(5)	0
Se(2)	162(7)	153(8)	155(7)	0	3(6)	0
Se(3)	104(6)	150(8)	153(7)	0	-34(5)	0

¹⁸⁾ definiert als Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{23} k l b^* c^* + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se(4)	127(6)	110(8)	126(7)	0	-46(5)	0
Se(5)	139(6)	109(8)	96(7)	0	-17(5)	0
Se(6)	135(6)	93(8)	104(6)	0	-7(5)	0
O(1)	110(40)	100(60)	120(50)	0	-50(40)	0
O(2)	190(50)	120(60)	80(50)	0	10(40)	0
O(3)	150(50)	150(60)	80(50)	0	-50(40)	0

Tabelle 7-4 *Interatomare Abstände [pm] in den Koordinationspolyedern um die Metallatome für $Pr_{3,81}Ti_2O_3Se_6$.*

Pr(1)	-O(1)	239,8(5)	2x	Pr(4)	-Se(3)	288,7(2)	2x
	-O(1)	250,3(10)			-Se(1)	290,1(2)	
	-Se(1)	300,4(1)	2x		-Se(2)	302,5(2)	2x
	-Se(4)	308,1(1)	2x		-Se(5)	315,0(2)	
	-Se(2)	332,3(2)			-Se(2)	320,8(2)	
Pr(2)	-O(2)	239,8(5)	2x				
	-O(3)	248,1(10)		Ti(1)	-O(3)	192,1(9)	2x
	-Se(3)	313,5(1)	2x		-Se(6)	268,5(1)	4x
	-Se(5)	314,5(2)		Ti(2)	-O(1)	187,4(8)	
	-Se(4)	318,8(2)			-Se(3)	187,4(8)	
	-Se(6)	321,0(1)	2x		-Se(4)	266,7(2)	2x
Pr(3)	-O(3)	235,4(5)	2x		-Se(2)	267,0(2)	2x
	-O(2)	243,9(10)		Ti(3)	-O(2)	195,0(9)	2x
	-Se(1)	304,7(1)	2x		-Se(5)	266,3(1)	4x
	-Se(6)	305,1(2)					
	-Se(5)	313,8(1)	2x				

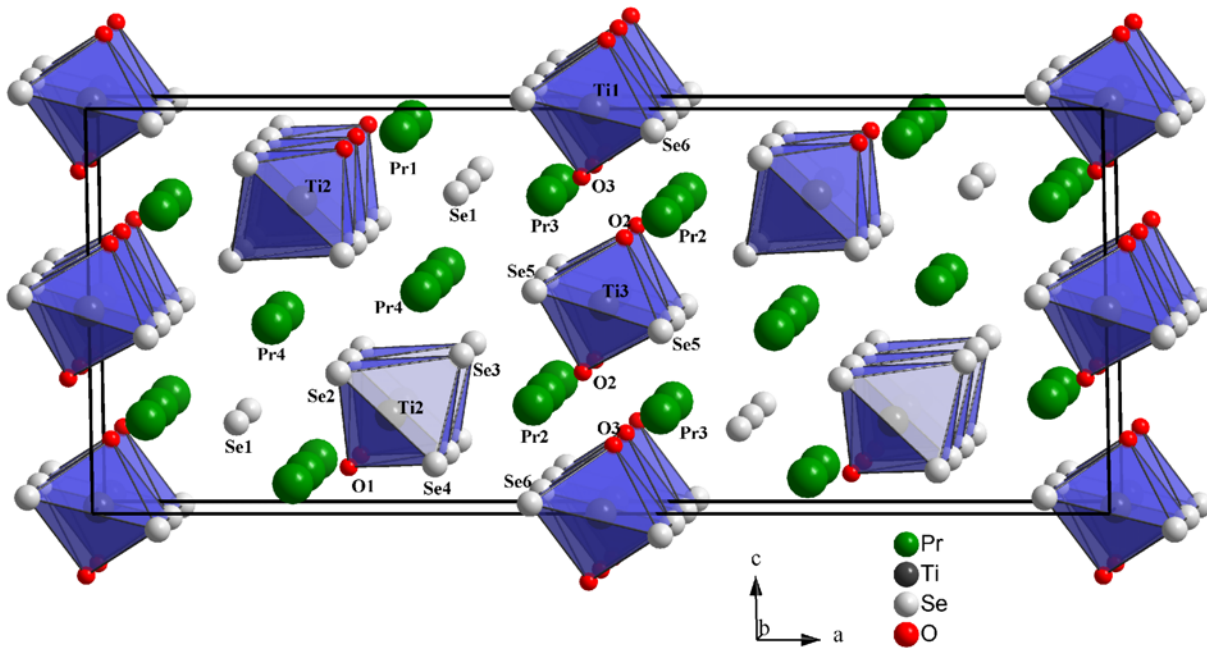


Abb. 7-1: Projektion der Struktur von $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ auf die ac -Ebene.

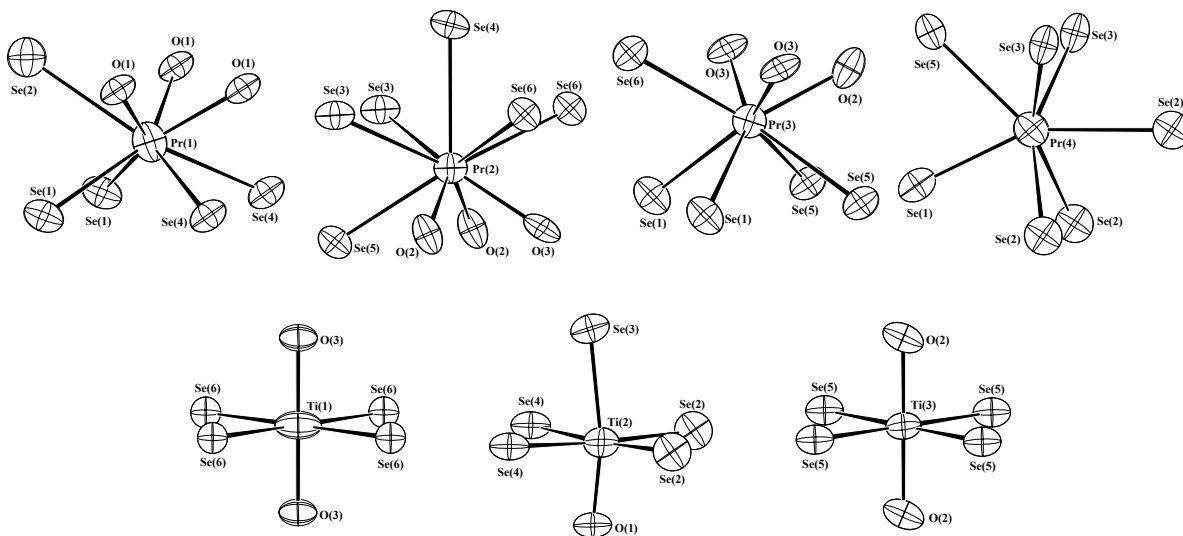


Abb. 7-2: Koordinationspolyeder um die Praseodymatome (oben) und Titanatome (unten) in $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$; Ellipsoide für 99 % Wahrscheinlichkeit.

7.3 Bandstrukturrechnungen

Sowohl bei $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ als auch bei den isotypen Cer-, Neodym- und Samariumverbindungen [13] ist die kristallographische Lage Ln(4) unterbesetzt, und es stellt sich die Frage nach einer Begründung dafür. Eine rein ionische Beschreibung der „idealen“ Formel $\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm), bei der Ln, Ti, O und Se in den Oxidationsstufen +3, +4, -2 und -2 vorliegen, ergibt gemäß $(\text{Ln}^{3+})_4(\text{Ti}^{4+})_2(\text{O}^{2-})_3(\text{Se}^{2-})_6(e^-)_2$ einen zweifachen Elektronenüberschuß. Wie im Falle des $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ (vgl. Kapitel 6.3) könnten diese Elektronen an den Titanatomen lokalisiert sein (Ti^{3+}), Titan-Titan-bindende Zustände besetzen oder als itinerante Elektronen über den gesamten Kristall delokalisiert sein. Zur Klärung dieser Frage wurden wiederum Bandstrukturrechnungen nach der Extended-Hückel- und der TB-LMTO-ASA-Methode angefertigt.

Die Einzelheiten der LMTO-Rechnungen entsprechen denen der Rechnungen an $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ (Abschnitt 6.4); im Folgenden werden deshalb nicht alle Rechendetails erwähnt. Für die Rechnungen wurden in beiden Fällen 554 k -Punkte innerhalb des irreduziblen Teils der Brillouinzone benutzt; eine Beschreibung der Brillouinzone und ihrer Symmetriepunkte findet sich in [79]. Um eine zu große Überlappung zwischen den Atomen zu vermeiden, wurden insgesamt 24 Leerkugeln (empty spheres, ES) in der Elementarzelle eingefügt. Die maximal erlaubten Überlappungen betragen: Atom–Atom: 16 %, Atom–ES: 20 %, ES–ES: 20 %. Als Basissatz für die LMTO-Rechnung wurden folgende Muffin-Tin-Orbitale verwendet: Pr-6s, 5d; Ti-4s, 4p, 3d; O-2p; Se-4s, 4p; ES-1s. Die MTOs Pr-6p, O-3s, ES-2p und ES-3d (nur ES(1) bis ES(5)) wurden unter Verwendung des Löwdinschen „downfolding“ Verfahrens [80] in die Rechnung einbezogen; die Pr-4f-Elektronen wurden als Rumpfelektronen behandelt. Die Rechnung wurde hinsichtlich der Energien und der COHP-Werte durch Variation der Anzahl der k -Punkte auf Konvergenz überprüft. Die Ergebnisse der LMTO-Rechnungen sind in den Abbildungen 7-3 bis 7-5 dargestellt.

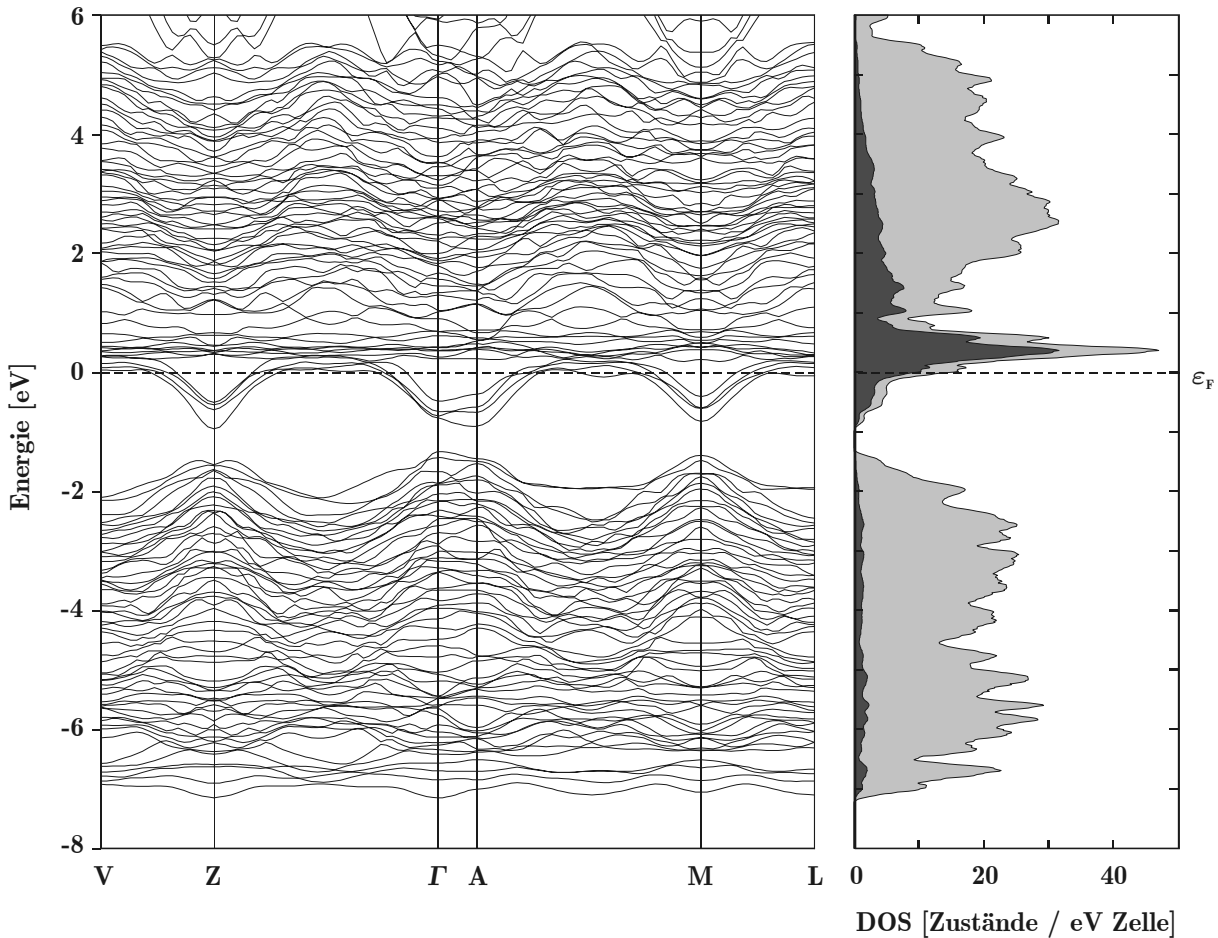


Abb. 7-3: *Bandstrukturen und Zustandsdichten für $\text{Pr}_4\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$. Dargestellt sind Ergebnisse der TB-LMTO-ASA-Rechnungen mit Pr-4f-Elektronen als Rumpfelektronen. Der dunkel dargestellte Teil der Zustandsdichte stellt den Titananteil dar.*

Der für unsere Fragestellung interessante Bereich rund um das Fermi-Niveau setzt sich vor allem aus Ti-3d-Orbitalen zusammen. Eine Bandlücke wird am Fermi-Niveau nicht beobachtet, wohl aber etwa 1 eV darunter. Die (etwas weniger als) zwei „überschüssigen“ Elektronen pro Formeleinheit sind verantwortlich dafür, daß auch Teile der Ti-3d-Zustände besetzt werden; es stellt sich die Frage nach einem Grund für dieses Verhalten, und weshalb es nicht etwa durch eine noch größere Unterbesetzung der Pr- oder Ti-Lagen zu einer vollständigen Entleerung der Ti-3d-Zustände und damit zu einem halbleitenden Zustand kommt. Eine Erklärung liefert der Blick auf COHP-Kurven, die in Abbildung 7-5 dargestellt sind. Die Zustände zwischen der Bandlücke und dem Fermi-Niveau sind Titan-Titan-bindend und eine Besetzung dieser Zustände ist deshalb energetisch günstig. Erst oberhalb von E_F beginnen Titan-Titan-antibindende Zustände. Allerdings liefert die LMTO-Rechnung keine Erklärung für die Unterbesetzung der Pr(4)-Lage: Die antibindenden Zustände beginnen genau bei E_F .

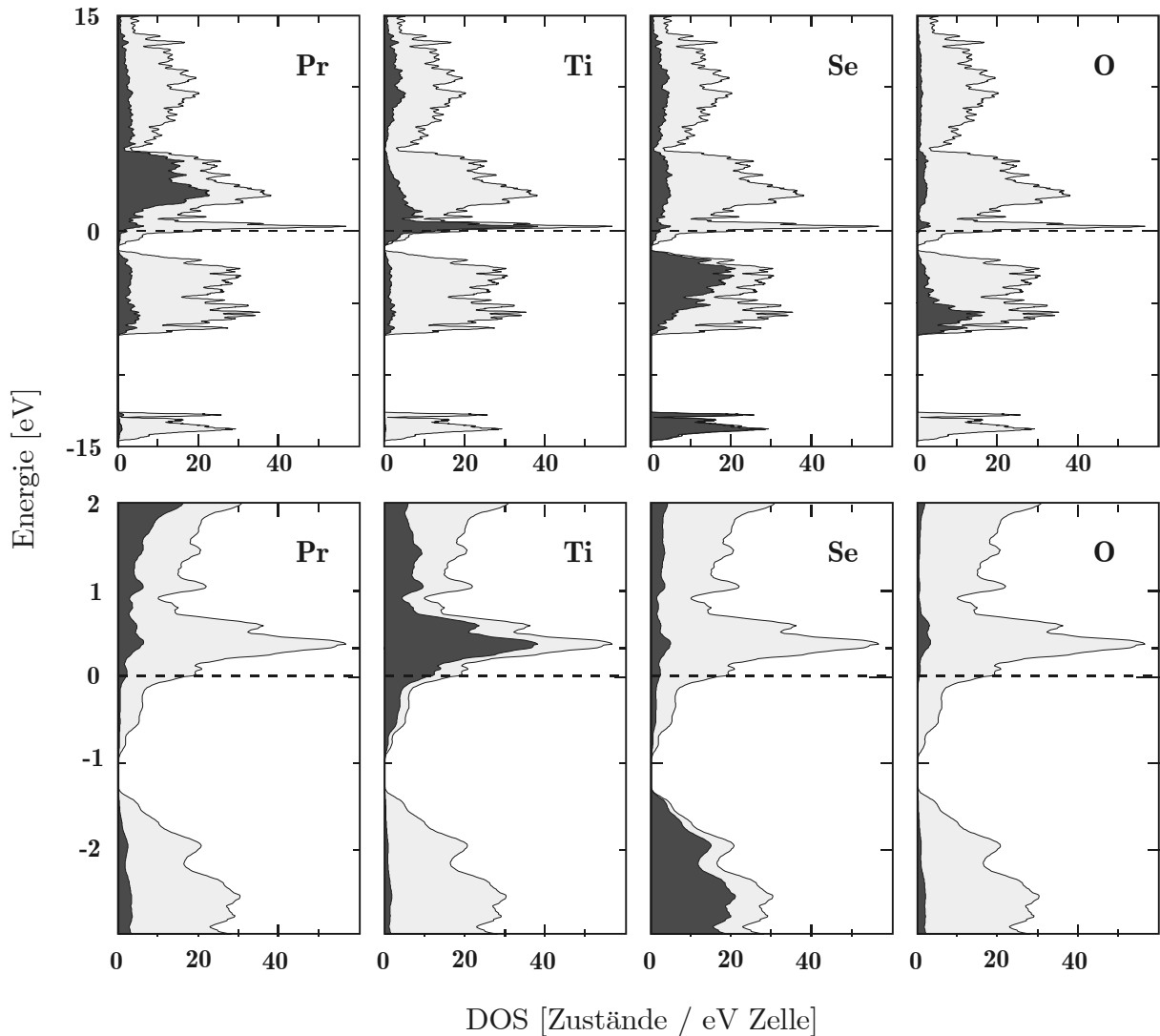


Abb. 7-4 Beiträge der einzelnen Atomsorten zur Gesamtzustandsdichte (DOS) in $\text{Pr}_4\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$. Dargestellt sind Ergebnisse der TB-LMTO-ASA-Rechnungen mit Pr-4f-Elektronen als Rumpfelektronen.

Eine zusätzlich durchgeführte Extended-Hückel-Rechnung erbrachte im Hinblick auf Bandstruktur, DOS-Kurven und Bindungsverhältnisse im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie die LMTO-Rechnung (vgl. Kapitel 6.4) mit einem Unterschied: Die Titan-Titan-Wechselwirkungen haben nur bis etwa 0,16 eV unterhalb des Fermi-Niveaus bindenden Charakter, darüber sind sie antibindend. Eine Integration der DOS über den Bereich zwischen 0 eV und dem Schnittpunkt der COOP-Kurve (in Abbildung 7-5 durch einen Pfeil markiert) ergibt einen Wert von 0,57 Elektronen pro Formeleinheit ($\text{Pr}_4\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$). Wenn man nun entsprechend viele Pr-Atome¹⁹⁾ ($0,57 / 3 = 0,19$) entfernt, kommt man auf die Formel $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ und damit exakt auf das Ergebnis, das sich auch aus der Röntgenstrukturanalyse

se ergeben hat. Eine mögliche Begründung dafür, daß gerade die Pr(4)-Lage unterbesetzt ist, bietet die Tatsache, daß das Pr(4) an nur sieben Liganden koordiniert ist – eine für Praseodym ungewöhnlich kleine Zahl.

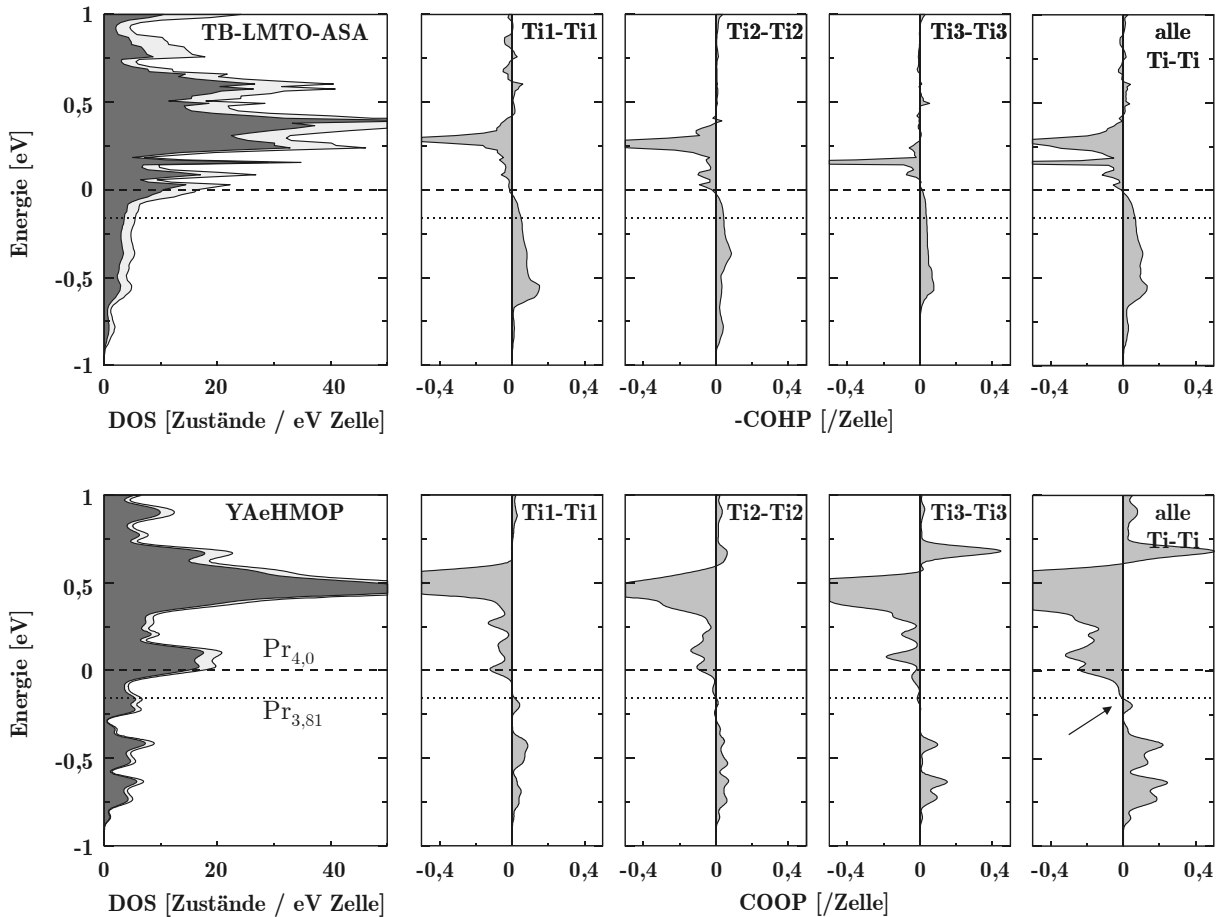


Abb. 7-5 Gesamtzustandsdichte DOS, Projektion des Titananteils (dunkel) sowie die Kristallorbital Hamilton Population COHP bzw. Überlappungspopulation COOP für die Ti-Ti-Wechselwirkungen in $\text{Pr}_4\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$; oben: TB-LMTO-ASA-Rechnung (Nd-4f = Rumpfelektronen), unten: Extended-Hückel-Rechnung.

Es stellt sich die Frage, weshalb die Hückel- und die LMTO-Rechnung in diesem Detail so unterschiedliche Ergebnisse liefern. Der Grund dafür liegt in dem Prinzip der Dichtefunktionaltheorie: Alle Eigenschaften werden aus der Elektronendichte abgeleitet, die auch von der Anzahl der Elektronen abhängt (vgl. Kapitel 5.2). Wird nun eine falsche Gesamtzahl an Elektronen vorgegeben, liefert die DFT auch falsche davon abgeleitete Ergebnisse (z.B. COHP) – das Ergebnis wird in Richtung eines Energieminimums „verbogen“. Bei der Extended-Hückel-Methode dagegen spielt die Elektronenzahl keine Rolle. Der prinzipielle Vorteil einer Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung bei der DFT (höhere Genauigkeit)

¹⁹ Bei der Rechnung bleiben die f-Elektronen unberücksichtigt.

macht sie zugleich anfälliger für die Behandlung unterbesetzter Strukturen wie im vorliegenden Fall.

Art und Richtung der Ti–Ti–Bindungen lassen sich aus (hier nicht gezeigten) „fat band“-Darstellungen ablesen. Die vier Bänder zwischen -1 und $+0,2$ eV (siehe Abbildung 7-3) haben eine große Dispersion in Richtung der b^* -Achse ($Z-\Gamma$, $A-M$), die mit der Richtung der realen b -Achse (und damit auch der Ketten kantenverknüpfter TiX_6 -Polyeder, vgl. Abbildung 7-1) übereinstimmt. Anders als bei der Verbindung $Nd_3Ti_3O_8Se_2$ (Kapitel 6.4) setzen sie sich – abgesehen von kleinen $3d_{xz}$ -Anteilen – vor allen aus $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen von Titan zusammen. Diese Ti- $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind auf die jeweiligen Liganden gerichtet, und es können sich π -bindende Wechselwirkungen zwischen den Titanatomen ausbilden.

Die Autoren der Arbeit über $Ln_{3,67}Ti_2O_3Se_6$ ($Ln = Ce, Nd, Sm$) [13] (isotyp zu $Pr_{3,81}Ti_2O_3Se_6$) schlagen eine feste Besetzung von $2/3$ für die Ln(4)-Lage vor und leiten daraus die Existenz eines freien Ti^{3+} -Ions pro Formeleinheit ab. Schließlich führen sie einen kleinen Teil des gemessenen Paramagnetismus auf dieses Ti^{3+} -Ion zurück. Aufgrund der vorherigen Untersuchungen sind an dieser Darstellung allerdings Zweifel angebracht:

- Die Titanatome liegen nicht als freie Ti^{3+} -Ionen vor – das verbleibende Elektron ist an Titan-Titan-Bindungen beteiligt.
- Die Festlegung des Besetzungsfaktors von Ln(4) auf $0,67$ läßt sich weder durch die Bandstrukturechnungen noch durch die Röntgenstrukturanalyse an $Pr_{4-x}Ti_2O_3Se_6$ bestätigen.

Es kann deshalb auch nicht ausgeschlossen werden, daß das gemessene magnetische Verhalten auf dem Paramagnetismus der – anteilig von $3,67$ auf $3,81$ „gewachsenen“ – Lanthanidionen beruht. Leider stand von $Pr_{3,81}Ti_2O_3Se_6$ keine für magnetische Untersuchungen ausreichende Menge zur Verfügung, so daß diese Frage nicht abschließend geklärt werden konnte.

8 $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Ln = La, Ce, Pr)

Eine Vielzahl von Clusterverbindungen von Elementen der frühen Übergangsmetalle M sind in der Literatur beschrieben worden [85–87]. Typische Baueinheiten solcher Verbindungen sind M_6 -Oktaeder, die entweder isoliert oder auch 1-, 2- oder 3-dimensional verknüpft vorliegen können.

Oktaedrische Metallatom-Cluster lassen sich bezüglich ihrer nächsten Umgebung in zwei Klassen einteilen: Cluster elektronreicher Übergangsmetalle sind im allgemeinen von 14 Liganden (X) umgeben, von denen sechs an den Spitzen und acht über den Flächen des Oktaeders koordiniert sind ($[M_6X_8]$ -Baueinheiten), während die elektronärmeren Metalle Strukturen mit 18 Liganden bevorzugen, von denen wiederum sechs über den Spitzen und 12 über den Kanten liegen ($[M_6X_{12}]$ -Baueinheiten).

Zusätzlich werden Clusterverbindungen elektronarmer Übergangsmetalle häufig durch interstitielle Atome stabilisiert, die auf Kosten von Metall-Metall-Wechselwirkungen starke Bindungen mit den Metallatomen eingehen. Ein typisches Beispiel ist z.B. $\text{Na}_4\text{Zr}_6\text{Cl}_{16}\text{Be}$ [88], ein Vertreter des M_6X_8 -Typs mit einem interstitiellen Berylliumatom.

Von Titan sind bislang nur wenige Cluster charakterisiert worden [89–96], darunter $[\text{Ti}_6\text{C}]\text{Cl}_{14}$ [90] (M_6X_{12} -Typ), $\text{Cp}_6\text{Ti}_6\text{O}_8$ [91] (M_6X_8 -Typ, Cp = C_5H_5), $\text{K}_6\text{Ti}_6\text{OS}_{18}$ [92] und $\text{K}_4\text{Ba}[\text{Ti}_6\text{OS}_{20}]$ [93] (M_6X_8 -Typ mit interstitiellem Sauerstoff). Bei den beiden letzteren handelt es sich allerdings nicht um Clusterverbindungen im engeren Sinne, da Titan jeweils ausschließlich in der Oxidationsstufe +4 vorliegt und keine Metall-Metall-Bindungen existieren. Das drückt sich auch in den mit 319 bis 326 pm bzw. 323 pm recht großen Titan-Titan-Abständen aus.

8.1 Darstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lanthanid-Titan-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Ln = La, Ce, Pr; $x \approx 1,5$) durch Umsetzung von $\text{Ln}(\text{O}, \text{Se})_x$ mit TiSe_y und Iod (Ln = La, Ce, Pr; $x, y = 1,5$ bis 2) dargestellt. Die erstmalige Herstellung der Verbindung $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ war dabei einem Zufall zu verdanken: Ziel war zu-

nächst die Synthese ternärer Verbindungen bestehend aus Lanthanid, Titan und Selen. Dazu wurde ein Gemenge von TiSe_2 , $\text{PrSe}_{1,9}$ und etwas Iod in einer Quarzglasampulle 18 Tage lang einem Temperaturgradienten von 850 nach 750 °C ausgesetzt. Das überwiegende kristalline Produkt (neben etwas Pr_2Se_3 und $\text{PrSe}_{1,9}$) war $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ – als Sauerstoffquelle dienen wohl Verunreinigungen der Edukte.

Die gezielte Synthese von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ erfolgte durch zweiwöchiges Tempern eines Gemenges von „ Pr_2OSe_2 “ (vgl. Tabelle 1-1), TiSe_2 und Iod. Die Ausgangsmaterialien wurden in einem molaren Verhältnis von Pr : Ti : I = 3 : 2 : 1 in eine 18 cm lange Quarzglasampulle gefüllt, diese dann evakuiert, abgeschmolzen und drei Wochen auf 900 °C erhitzt. Anschließend wurde die Ampulle mit Wasser abgeschreckt. Das Produkt wurde in Form schwarzer, luftstabiler, oktaederförmiger Einkristalle mit einer Kantenlänge von etwa 0,2 mm in einer Ausbeute von etwa 50% erhalten. Die Zusammensetzung einiger Kristalle wurde durch Mikrosondenanalyse ermittelt. Die Analyse ergab folgendes Resultat: Pr : Ti : I : Se = 30,0 : 23,9 : 8,0 : 56,9.

$\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ wurde aus einem Gemenge von CeO_2 , Ti_2Se_3 und einem Überschuß an Iod (Ce : Ti : I = 30 : 24 : 12) dargestellt. Die Bedingungen entsprachen denen der (gezielten) Darstellung von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$. Es bildeten sich einige schwarze, luftstabile, oktaederförmige Einkristalle mit einer Kantenlänge von etwa 0,5 mm, die Ausbeute lag bei 20 %. Das Ergebnis der Mikrosondenanalyse ergab eine Zusammensetzung von Ce : Ti : I : Se = 30,0 : 22,0 : 7,7 : 53,5.

Die Synthese von $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ schließlich gelang durch Umsetzung eines Gemenges von La_2Se_3 , La_2O_3 , Ti_2Se_3 , TiSe_2 und Iod in einem Atomverhältnis, das genau der Zusammensetzung des Produkts entsprach (Iod wurde in einem zweifachen Überschuß eingesetzt). Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ entstanden in einer geringen Ausbeute würfelförmige, schwarze Einkristalle von $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ mit einer Kantenlänge von etwa 0,3 mm. Die Zusammensetzung einiger Kristalle wurde durch Mikrosondenanalyse ermittelt und ergab folgendes Resultat: La : Ti : I : Se = 30,0 : 21,6 : 6,1 : 58,6.

8.2 Röntgenographische Untersuchungen an $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$

8.2.1 Strukturlösung und Verfeinerung

Ein oktaederförmiger, äußerlich einwandfreier Kristall wurde auf einen Goniometerkopf montiert. Die Datensammlung erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer (Stoe IPDS) mit $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung. Alle Reflexe konnten unter Zugrundelegung einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle mit $a = 2319,9(2)$ pm indiziert werden. Aus den gefundenen Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, in der die Struktur gelöst und verfeinert werden konnte. Vor der abschließenden Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe des Programms X-SHAPE [24] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Von einer Freigabe der Besetzungsfaktoren wurde zunächst abgesehen, da die röntgenographisch ermittelte Formel $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ sehr gut mit den Ergebnissen der Mikrosondenanalyse (siehe oben) in Einklang stand. Spätere Überlegungen (vgl. Kapitel 8.2.3) ließen es jedoch sinnvoll erscheinen, den Besetzungsfaktor für Ti(3) freizugeben. Es ergab sich damit eine etwa 20 %-ige Unterbesetzung dieser Lage, die Summenformel lautet damit $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.

Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-1 angegeben. Lageparameter, äquivalente und anisotrope Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 8-2 bis 8-4 zusammengestellt. Auf die außergewöhnlich großen Temperaturfaktoren des Ti(3) wird in Kapitel 8.2.3 eingegangen.

Tabelle 8-1 Kristalldaten und Strukturbestimmung von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Messung bei Raumtemperatur).

Summenformel	$\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Gitterparameter	$a = 2319,91(15)\text{pm}$
Volumen der Elementarzelle	$12485,7(14)\cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte	$6,050 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$31,801 \text{mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,2 \text{mm}^3$
Kristallfarbe	schwarz
Messtemperatur	$300(2) \text{K}$
Wellenlänge	Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 71,073 \text{pm}$)
Winkelbereich der Datensammlung	$2,48^\circ$ bis $28,08^\circ$
hkl -Bereich	$-30 \leq h \leq 30$; $-30 \leq k \leq 30$; $-30 \leq l \leq 30$
Zahl der gemessenen Reflexe	30478
Zahl der unabhängigen Reflexe	823
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	673
Absorptionskorrektur	numerisch [24]
Interner R -Wert	0,0814
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [32] und SHELXL-97 [38]
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F^2 , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	51
$GooF$ ²⁰⁾	0,957
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ²⁰⁾	$R_1 = 0,0192$; $wR_2 = 0,0410$
R -Werte (alle Daten) ²⁰⁾	$R_1 = 0,0291$; $wR_2 = 0,0427$
Restelektronendichten min. / max.	$-2,410 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$ / $1,930 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$

²⁰⁾ Definition der Gütefaktoren R_1 , wR_2 und $GooF$ nach [32].

Tabelle 8-2 Wyckoff-Symbole, Lageparameter, äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2] und Besetzungsfaktoren für Pr₃₀Ti_{22,7}I₈O₂₅Se₅₈.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äq}}$	Besetzung
Pr(1)	96 <i>k</i>	0,0851(1)	0,0851(1)	0,2344(1)	68(1)	1
Pr(2)	24 <i>e</i>	0	0	0,3528(1)	58(1)	1
Ti(1)	48 <i>i</i>	0	0,1513(1)	0,3487(1)	67(3)	1
Ti(2)	24 <i>d</i>	0	1/4	1/4	87(4)	1
Ti(3)	24 <i>e</i>	0	0	0,0867(2)	640(30)	0,78(2)
I	32 <i>f</i>	0,1747(1)	0,1747(1)	0,1747(1)	100(2)	1
Se(1)	96 <i>k</i>	0,1970(1)	0,1970(1)	0,4168(1)	61(1)	1
Se(2)	48 <i>h</i>	0	0,1716(1)	0,1716(1)	63(2)	1
Se(3)	32 <i>f</i>	0,4174(1)	0,4174(1)	0,4174(1)	73(2)	1
Se(4)	32 <i>f</i>	0,0794(1)	0,0794(1)	0,0794(1)	233(3)	1
Se(5)	24 <i>e</i>	0,1894(1)	0	0	83(2)	1
O(1)	96 <i>j</i>	0	0,0874(2)	0,2969(2)	46(8)	1
O(2)	4 <i>a</i>	0	0	0	40(40)	1

Tabelle 8-3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm^2] ²¹⁾ für Pr₃₀Ti_{22,7}I₈O₂₅Se₅₈.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr(1)	51(1)	51(1)	102(2)	5(1)	5(1)	3(1)
Pr(2)	46(2)	46(2)	84(3)	0	0	0
Ti(1)	110(8)	45(4)	45(4)	-20(5)	0	0
Ti(2)	81(10)	89(6)	89(6)	-23(8)	0	0
Ti(3)	910(40)	910(40)	90(20)	0	0	0
I	100(2)	100(2)	100(2)	33(2)	33(2)	33(2)
Se(1)	62(2)	62(2)	60(3)	1(2)	1(2)	8(2)
Se(2)	73(4)	58(2)	58(2)	5(3)	0	0
Se(3)	73(2)	73(2)	73(2)	15(2)	15(2)	15(2)
Se(4)	233(3)	233(3)	233(3)	83(3)	83(3)	83(3)
Se(5)	121(6)	64(4)	64(4)	0	0	0
O(1)	45(19)	25(19)	69(19)	-11(16)	0	0
O(2)	40(40)	40(40)	40(40)	0	0	0

²¹⁾ definiert als Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{23} k l b^* c^* + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$$

Tabelle 8-4 *Interatomare Abstände [pm] in den Koordinationspolyedern um die Metallatome für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.*

Pr(1)	–O(1)	244,9(2)	2x	Ti(1)	–O(1)	190,8(4)	2x
	–Se(5)	298,2(1)			–Se(1)	244,7(1)	2x
	–Se(1)	304,5(1)	2x		–Se(3)	295,7(1)	2x
	–Se(2)	317,0(1)	2x		–Ti(2)	323,9(2)	
	–I	324,9(1)					
				Ti(2)	–Se(2)	257,3(1)	2x
					–Se(1)	259,8(1)	4x
Pr(2)	–O(1)	240,8(4)	4x				
	–Se(3)	309,7(1)	4x	Ti(3)	–O(2)	201,0(4)	
					–Se(5)	238,3(4)	
					–Se(4)	261,0(1)	4x
					–Ti(3)	284,3(6)	4x

8.2.2 Strukturbeschreibung

Die röntgenographisch ermittelte Summenformel lautet $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und beinhaltet fünf kristallographisch unterschiedliche Metallatome: zwei Praseodym- und drei Titanatome. Ihre jeweiligen Umgebungen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Daran anschließend wird die gesamte Kristallstruktur beschrieben.

Die beiden kristallographisch verschiedenen Praseodymatome sind in für die großen Lanthanide typischen Weise jeweils von acht Liganden quadratisch antiprismatisch umgeben. Ihre Koordinationspolyeder sind in Abbildung 8-1 gezeigt. Die Abstände zwischen Praseodym und den nächsten Anionen liegen alle im Bereich anderer ionischer Pr^{3+} -Verbindungen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 8-4 angegeben.

Ti(1) und Ti(2) sind von jeweils sechs Liganden oktaedrisch umgeben. Drei dieser Oktaeder sind über Kanten zu einem Oktaedertripel verknüpft (Abbildung 8-2).

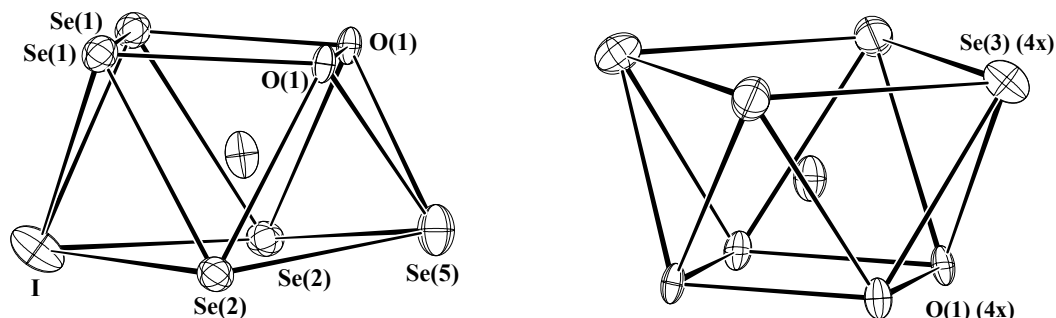


Abb. 8-1 Koordinationspolyeder um die Praseodymatome $\text{Pr}(1)$, links, und $\text{Pr}(2)$, rechts, in $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$; Ellipsoide für 99 % Wahrscheinlichkeit.

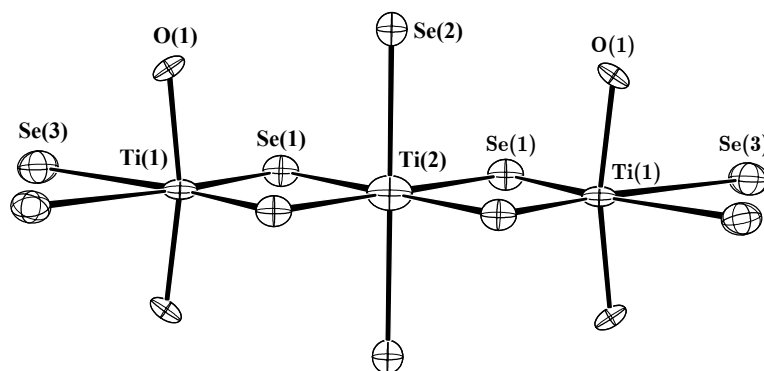


Abb. 8-2 Koordinationspolyeder um die Titanatome $\text{Ti}(1)$ und $\text{Ti}(2)$ in $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$; Ellipsoide für 99 % Wahrscheinlichkeit.

Die verbleibenden $\text{Ti}(3)$ -Atome schließlich sind wiederum von sechs Anionen (5 Se und ein O) oktaedrisch umgeben. Jeweils sechs dieser Polyeder sind zu einer Einheit kondensiert und lassen sich, wie in Abbildung 8-3 dargestellt, am besten als oktaedrischer Metallcluster gemäß $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]^{i_a 22)}$ beschreiben. Dieser Cluster ist über seine Spitzen mit sechs $\text{Se}(5)$ -Atomen verknüpft, die auf den Flächenmitten des den Cluster umschließenden Würfels liegen.

²² In dieser Formulierung steht i für „innere“, d.h. mit zwei oder mehr Clusteratomen verknüpften Ligandenatome und a für „äußere“ Ligandenatome, die nur mit einem Clusteratom verbunden ist.

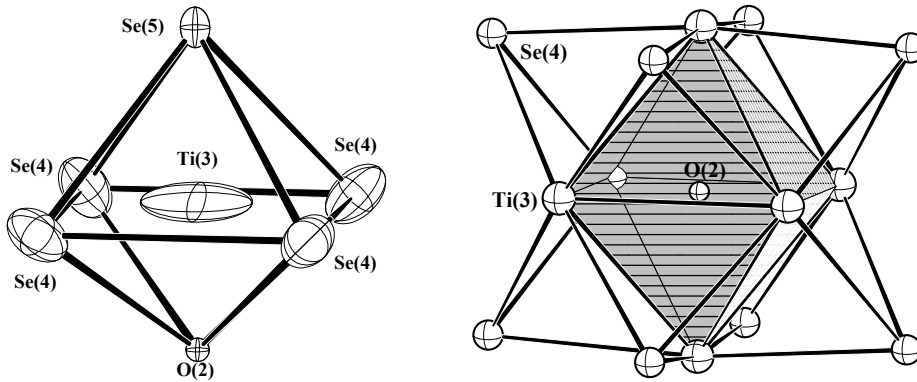


Abb. 8-3 *Anionische oktaedrische Umgebung um Ti(3) (links, Ellipsoide für 90 % Wahrscheinlichkeit) und $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]$ Clustereinheit (rechts) in $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der Schwingungsellipsoide sowie der Se(5)-Atome im rechten Teil der Abbildung verzichtet.*

Die Verknüpfung dieser kleinen Baueinheiten führt zu drei größeren Baugruppen, nämlich einem aus 6×4 Antiprismen (Zentralatom Pr(1)) zusammengesetzten Körper mit würfelförmigem Hohlraum, in dem sich der $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]$ -Cluster befindet (Abbildung 8-4a), einem aus 6 Antiprismen (Zentralatom Pr(2)) aufgebauten „Superoktaeder“ (Abbildung 8-4b) sowie einem „Supertetraeder“, das von sechs Oktaedertripeln (Zentralatome Ti(1) und Ti(2)) gebildet wird (Abbildung 8-4c).

Diese Baugruppen sind wie die Atome in dem MnCu_2Al -Strukturtyp²³⁾ angeordnet: Die Körper der Abbildung 8-4a bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die „Superoktaeder“ die Oktaeder- und die „Supertetraeder“ die Tetraederplätze besetzen (Abbildung 8-4d).

²³ In MnCu_2Al bilden die Manganatome eine kubisch dichteste Kugelpackung, deren Oktaeder- und Tetraederlücken von Aluminium bzw. Kupfer besetzt werden.

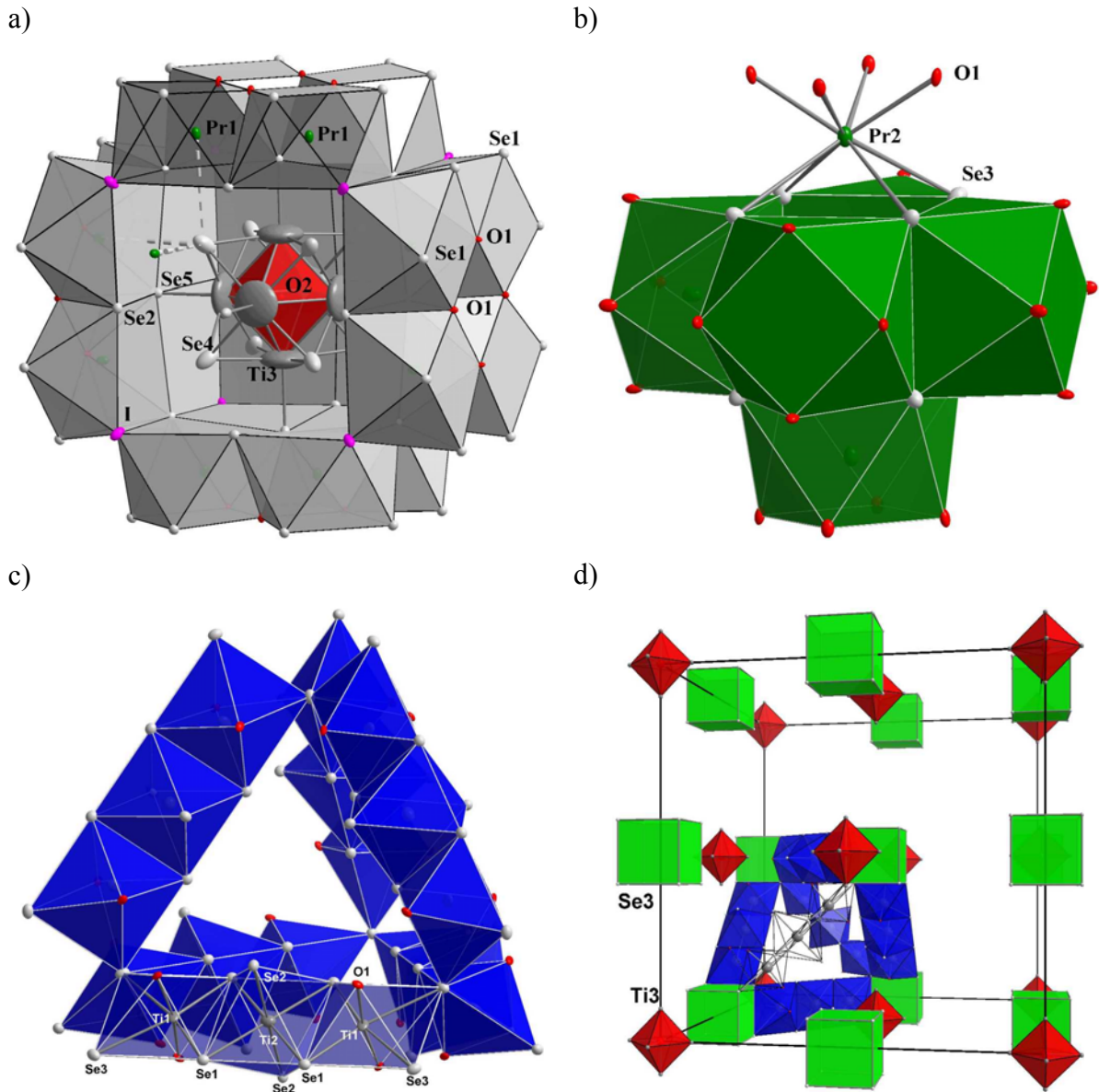


Abb. 8-4 Kristallstruktur von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$: **a)** $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]$ -Cluster mit seiner Umgebung, Ellipsoide für 80 % Wahrscheinlichkeit; **b)** „Superoktaeder“ aus sechs quadratischen Antiprismen um $\text{Pr}(2)$, Ellipsoide für 90 % Wahrscheinlichkeit; **c)** „Supertetraeder“ aus Oktaedertripeln (Oktaeder um $\text{Ti}(1)$, $\text{Ti}(2)$), Ellipsoide für 90 % Wahrscheinlichkeit; **d)** Anordnung der größeren Baugruppen (vgl. Abbildungen a bis c) in der Elementarzelle. (Der besseren Übersichtlichkeit halber sind teilweise nur Fragmente der größeren Baueinheiten dargestellt: Das rote Oktaeder repräsentiert die Clustereinheit, der grüne Würfel das „Superoktaeder“ und das blaue Tetraeder den „Supertetraeder“).

8.2.3 Das „Ti(3)-Problem“

Bemerkenswert und einer Untersuchung bedürftig sind die Größe und die starke Anisotropie des Schwingungsellipsoids des Ti(3). Eine weitere Messung bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁴⁾ ergibt, daß dieses Auslenkungsellipsoid nur zum Teil auf thermische Bewegung zurückgeführt werden kann. Während die Werte für die übrigen Atome im Mittel auf etwa 70 % der ursprünglichen Größe zurückgehen, bleibt der U_{11} -Wert ²⁵⁾ für Ti(3) nahezu unverändert.

Als Gründe für dieses Verhalten kommen Unterbesetzung der betreffenden Atomlage, eine nicht erkannte Überstruktur oder die Wahl einer falschen Raumgruppe in Frage. Eine unzureichende Absorptionskorrektur scheidet aus, da es sich bei den Kristallen um nahezu perfekte Oktaeder handelt.

Die Freigabe des Besetzungsfaktors für Ti(3) führt zu einer Besetzung von 78 % und zu der Summenformel $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$. Dieses Ergebnis liegt innerhalb der Fehlergrenze der Mikrosondenanalyse – eine Unterbesetzung ist also wahrscheinlich. Die Größe des Schwingungsellipsoids verringert sich dabei deutlich, seine Form dagegen nicht.

Für das Vorliegen einer Überstruktur gibt es keinerlei Anhaltspunkte. Obwohl intensiv danach gesucht wurde, konnten keine Überstrukturreflexe gefunden werden; dies gilt ebenso für die nahezu isotypen Verbindungen $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25+x}\text{Se}_{58}$ (Ln = La, Ce; $x \approx 1,5$), die später besprochen werden. Die Wahl einer falschen Raumgruppe kann nicht ausgeschlossen werden, obwohl kein beobachteter Reflex die Auslöschungsbedingungen verletzt. Daher wurden auch in anderen in Frage kommenden Raumgruppen ($F4\bar{3}m$, $F432$, $Fm\bar{3}$, $F23$, $Fmmm$, $Fmm2$, $F222$) Verfeinerungsversuche unternommen. Sie führten alle zu vergleichbaren Ergebnissen (Form und Größe der Schwingungsellipsoide) und erbrachten keine Verbesserungen der Zuverlässigkeitswerte.

Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert ein Blick auf den entsprechenden Ausschnitt der Elektronendichtekarte (Abbildung 8-5). Die Form der Elektronendichte an der Position von Ti(3) ist nicht elliptisch sondern „verbogen“. Besonders prägnant ist dies bei der Tieftemperaturmessung erkennbar und legt nahe, daß die einzelnen Ti(3)-Atome keine unabhängigen Schwingungen vollziehen. Vielmehr muß der Cluster als Einheit aufgefaßt werden, die um ihren Mittelpunkt O(2) schwingt.

²⁴ Einzelheiten zur Datensammlung, Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter sind in Anhang A, Tabellen A-1 bis A-3 zusammengefaßt.

²⁵ Damit auch U_{22} , da aus Symmetriegründen $U_{11} = U_{22}$ ist.

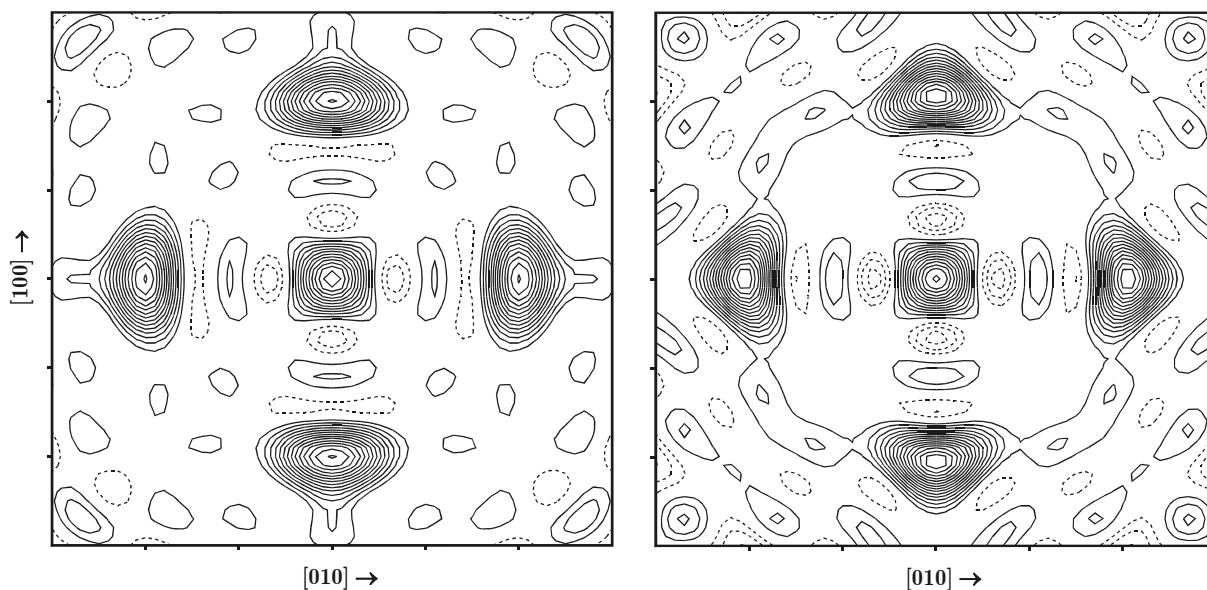


Abb. 8-5 Ausschnitt aus den Fouriersynthesen (F_0) für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$: Schnitt durch die Clusterebene ($z = 0$), Konturlinienabstand $2 e/100 \text{ pm}^3$, Ausschnitte jeweils $600 \cdot 600 \text{ pm}^2$. Im Mittelpunkt befindet sich jeweils die Position von $\text{O}(2)$, daneben in einem Abstand von 200 pm die von $\text{Ti}(3)$ ($4x$). Links: Messung bei Raumtemperatur, rechts: Messung bei $-100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Gleichzeitig wird deutlich, daß eine Verfeinerung unter Verwendung harmonischer Temperaturfaktoren im vorliegenden Fall nicht optimal ist. Geeigneter ist die Verwendung anharmonischer Temperaturfaktoren, die die Datenanpassung bei anharmonischer thermischer Bewegung sowie bei statischer Auslenkung verbessern kann. Zu diesem Zweck wurde ein Verfeinerungsversuch mit dem Programm Jana2000 [39] unter Berücksichtigung von Tensorkomponenten für $\text{Ti}(3)$ bis zur 6. Stufe unternommen. Es konnten jedoch keine signifikant besseren Ergebnisse erzielt werden. Vor allem blieb die Differenz-Elektronendichtekarte nahezu unverändert.

Die Ursache für Form und Größe der Schwingungsellipsoide liegt wohl darin, daß der Cluster aufgrund der geringen Anzahl an Elektronen, die für die Besetzung bindender Zustände zur Verfügung stehen, fortwährend darum „bemüht“ ist, durch Verkipfung um seinen Mittelpunkt in Richtung eines 6-12-Clusters zu gelangen (mit nur 14 Clusterelektronen (vgl. Kapitel 8.4.2) ist er der elektronenärmste uns bekannte Cluster des Typs M_6X_8 ²⁶⁾).

²⁶⁾ ausgenommen sind Cluster mit Cyclopentadienyl-Liganden, bei denen jedoch andere Bindungsverhältnisse vorliegen.

8.3 Röntgenographische Untersuchungen an $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$

Von Einkristallen der Verbindungen $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ wurden Intensitätsmessungen mit dem IPDS durchgeführt. Eine Überprüfung der Datensätze bestätigte die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Vor der abschließenden Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe des Programms X-SHAPE [24] eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Verfeinerung gelang jeweils unter der Annahme, daß es sich um zu $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ isotype Verbindungen handelt. Im Falle der Lanthanverbindung blieben allerdings recht hohe Restelektronendichten in den Zentren des „Superoktaeders“ sowie des „Supertetraeders“ bestehen. Von der Cerverbindung wurden unterschiedliche Kristalle gefunden: Eine Sorte konnte analog zu der Pr-Verbindung verfeinert werden, während bei der anderen eine erhebliche Restelektronendichte im Zentrum des „Supertetraeders“ beobachtet wurde.

Leider konnte nicht geklärt werden, mit welcher Atomsorte diese Lücken gefüllt werden. Weder die Röntgenuntersuchung noch die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchung lassen hier eindeutige Rückschlüsse zu. Aus Gründen chemischer Plausibilität scheint es jedoch sinnvoll, in die Mitte der „Superoktaeders“ Anionen und in die „Supertetraeder“ Kationen zu setzen. Das führt im Fall des „Superoktaeders“ zu einer 8 + 1-Koordination für La(2) und zu einer rein kationischen Umgebung für das Iod im Fall des „Supertetraeders“. Bei der Röntgenstrukturanalyse der La-Verbindung wurden daher in die „Superoktaeder“ Sauerstoff- und in die „Supertetraeder“ Titanatome eingefügt.

Aufgrund der oben geschilderten Unsicherheit bei diesen Positionen wurden die Besetzungsfaktoren jeweils freigegeben und die Werte dieser Atome in den entsprechenden Tabellen kursiv dargestellt.

Einzelheiten zu den Datensammlungen und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 8-5 angegeben. Lageparameter, äquivalente und anisotrope Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 8-6 und 8-7 zusammengestellt.

Tabelle 8-5 Kristalldaten und Strukturbestimmung von $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.

Summenformel	$\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$	$\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ²⁷⁾
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	
Gitterparameter a	2327,13(17)pm	2339,18(20) pm
Volumen der Elementarzelle	$12602,7(16) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$12799,4(19) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4	
röntgenographische Dichte	5,981 g/cm ³	5,937 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	30,745 mm ⁻¹	29,624 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	$0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$	$0,3 \cdot 0,3 \cdot 0,3 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Messtemperatur	300(2) K	300(2) K
Wellenlänge	Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$)	
Winkelbereich der Datensammlung	2,48° bis 28,30°	2,46° bis 28,27°
hkl -Bereich	$-30 \leq h \leq 30$; $-30 \leq k \leq 30$; $-30 \leq l \leq 30$	$-31 \leq h \leq 30$; $-30 \leq k \leq 30$; $-31 \leq l \leq 31$
Zahl der gemessenen Reflexe	55998	56790
Zahl der unabhängigen Reflexe	840	855
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	648	710
Absorptionskorrektur	numerisch [24]	
Interner R -Wert	0,1330	0,0751
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [38] und SHELXL-97 [32]	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F^2 , kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	51	57
$Goof$ ²⁸⁾	0,951	1,036
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ²⁸⁾	$R_1 = 0,0344$ $wR_2 = 0,0932$	$R_1 = 0,0380$ $wR_2 = 0,1074$
R -Werte (alle Daten) ²⁸⁾	$R_1 = 0,0447$ $wR_2 = 0,0960$	$R_1 = 0,0456$ $wR_2 = 0,1105$
Restelektronendichten min. / max.	$-1,864 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ $3,489 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ²⁹⁾	$-2,411 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ $3,003 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$

²⁷⁾ Summenformel ohne Berücksichtigung der Lagen innerhalb des „Superoktaeders“ und des „Supertetraeders“ (Ti(4) und O(3), siehe Text). Unter Einbeziehung dieser beiden Lagen ergäbe sich die Summenformel zu $\text{La}_{30}\text{Ti}_{24,1}\text{I}_8\text{O}_{25,6}\text{Se}_{58}$.

²⁸⁾ Definition der Gütefaktoren R_1 , wR_2 und $Goof$ nach [32].

²⁹⁾ Die hohe Restelektronendichte ist auch hier vor allem im Zentrum des „Supertetraeders“ zu finden. Eine Verfeinerung mit zusätzlichen Atomen (Ti) auf dieser Lage ist aber nicht sinnvoll möglich – es ergibt sich eine Besetzung von nur etwa 0,03(4).

Tabelle 8-6 *Atomlagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Ti(4) und O(3): siehe Text).*

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äq}}$	Besetzung
<i>$\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$</i>						
Ce(1)	96k	0,0852(1)	0,0852(1)	0,2341(1)	138(2)	1
Ce(2)	24e	0	0	0,3530(1)	115(3)	1
Ti(1)	48i	0	0,1518(1)	0,3482(1)	141(5)	1
Ti(2)	24d	0	1/4	1/4	157(7)	1
Ti(3)	24e	0	0	0,0862(4)	860(60)	0,74(3)
I	32f	0,1754(1)	0,1754(1)	0,1754(1)	181(3)	1
Se(1)	96k	0,1973(1)	0,1973(1)	0,4171(1)	134(3)	1
Se(2)	48h	0	0,1720(1)	0,1720(1)	138(3)	1
Se(3)	32f	0,4169(1)	0,4169(1)	0,4169(1)	144(4)	1
Se(4)	32f	0,0797(1)	0,0797(1)	0,0797(1)	293(5)	1
Se(5)	24e	0,1882(1)	0	0	165(4)	1
O(1)	96j	0	0,0875(3)	0,2969(3)	111(14)	1
O(2)	4a	0	0	0	150(70)	1
<i>$\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$</i>						
La(1)	96k	0,0858(1)	0,0858(1)	0,2336(1)	186(2)	1
La(2)	24e	0	0	0,3535(1)	174(3)	1
Ti(1)	48i	0	0,1520(1)	0,3480(1)	192(5)	1
Ti(2)	24d	0	1/4	1/4	198(7)	1
Ti(3)	24e	0	0	0,0868(3)	680(40)	0,77(3)
I	32f	0,1757(1)	0,1757(1)	0,1757(1)	264(3)	1
Se(1)	96k	0,1976(1)	0,1976(1)	0,4174(1)	183(3)	1
Se(2)	48h	0	0,1721(1)	0,1721(1)	179(3)	1
Se(3)	32f	0,4160(1)	0,4160(1)	0,4160(1)	211(4)	1
Se(4)	32f	0,0788(1)	0,0788(1)	0,0788(1)	317(5)	1
Se(5)	24e	0,1893(1)	0	0	199(4)	1
O(1)	96j	0	0,0882(3)	0,2973(3)	173(14)	1
O(2)	4a	0	0	0	180(70)	1
„Ti(4)“	32f	0,2181(8)	0,2819(8)	0,2181(8)	570(110)	0,19(2)
„O(3)“	4b	1/2	0	0	40(130)	0,64(15)

Tabelle 8-7 *Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm^2] ³⁰⁾ für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Ti(4) und O(3): siehe Text).*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
<i>$\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$</i>						
Ce(1)	123(2)	123(2)	166(3)	9(2)	9(2)	3(2)
Ce(2)	104(3)	104(3)	138(5)	0	0	0
Ti(1)	193(13)	115(7)	115(7)	-13(9)	0	0
Ti(2)	153(18)	159(11)	159(11)	-2(14)	0	0
Ti(3)	1180(80)	1180(80)	210(50)	0	0	0
I	181(3)	181(3)	181(3)	27(3)	27(3)	27(3)
Se(1)	133(3)	133(3)	136(5)	1(3)	1(3)	8(4)
Se(2)	158(7)	127(4)	127(4)	4(5)	0	0
Se(3)	144(4)	144(4)	144(4)	22(4)	22(4)	22(4)
Se(4)	293(5)	293(5)	293(5)	81(6)	81(6)	81(6)
Se(5)	196(11)	149(6)	149(6)	0	0	0
O(1)	130(30)	90(30)	110(30)	-30(30)	0	0
O(2)	150(70)	150(70)	150(70)	0	0	0
<i>$\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$</i>						
La(1)	170(2)	170(2)	217(3)	-1,5(15)	-1,5(15)	5,8(19)
La(2)	155(3)	155(3)	213(6)	0	0	0
Ti(1)	258(13)	160(7)	160(7)	-14(9)	0	0
Ti(2)	206(17)	194(10)	194(10)	-24(13)	0	0
Ti(3)	920(60)	920(60)	180(40)	0	0	0
I	264(3)	264(3)	264(3)	41(3)	41(3)	41(3)
Se(1)	181(3)	181(3)	186(5)	-1(2)	-1(2)	5(4)
Se(2)	193(7)	171(4)	171(4)	2(5)	0	0
Se(3)	211(4)	211(4)	211(4)	35(4)	35(4)	35(4)
Se(4)	317(5)	317(5)	317(5)	66(5)	66(5)	66(5)
Se(5)	216(10)	190(6)	190(6)	0	0	0
O(1)	160(30)	200(30)	160(30)	-20(30)	0	0
O(2)	180(70)	180(70)	180(70)	0	0	0
„Ti(4)“	570(110)	570(110)	570(110)	40(70)	-40(70)	40(70)
„O(3)“	40(130)	40(130)	40(130)	0	0	0

³⁰⁾ definiert als Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{23} k l b^* c^* + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$$

Tabelle 8-8 *Interatomare Abstände [pm] in den Koordinationspolyedern um die Metallatome für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.*

		La	Ce			La	Ce
Ln(1)	-O(1)	250,0(4)	246,4(4)	Ti(1)	-O(1)	190,6(7)	191,4(7)
	-Se(5)	302,3(1)	300,0(1)		-Se(1)	245,2(1)	244,3(1)
	-Se(1)	307,1(1)	305,9(1)		-Se(3)	298,6(2)	297,4(2)
	-Se(2)	319,0(1)	317,8(1)		-Ti(2)	324,3(2)	323,2(2)
	-I	326,8(1)	326,7(1)				
				Ti(2)	-Se(2)	257,6(1)	256,8(1)
					-Se(1)	259,5(1)	259,5(1)
Ln(2)	-Se(3)	313,9(1)	311,4(1)				
	-O(1)	244,7(7)	241,9(7)	Ti(3)	-O(2)	203,0(7)	200,6(9)
	-O(3)	342,6(1)			-Se(5)	237,7(7)	237,4(10)
			-Se(4)		261,5(1)	262,6(2)	
			-Ti(3)		287,1(7)	283,7(9)	

8.4 Elektronische Struktur von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$

Die elektronischen Verhältnisse in dem Cluster können formal zunächst wie folgt beschrieben werden: Zerlegt man die (idealisierte) Summenformel $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ in eine Clustereinheit $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]$ und einen Rest $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{18}\text{I}_8\text{O}_{24}\text{Se}_{50}$, bei dem Pr, Ti, I, O und Se die jeweilige Oxidationsstufe +3, +4, -1, -2 und -2 haben, so ergibt sich für die Clustereinheit eine 6-fach negative Ladung: $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]^{6-}$. Für bindende Zustände stehen dann $[6 \cdot 4(\text{Ti}) + 6(\text{O}) + 6(\text{Ladung}) - 8 \cdot 2(\text{Se})] = 20$ Elektronen zur Verfügung. Dies ist, neben der noch häufiger beobachteten Elektronenzahl 24, eine für 6-8-Cluster typische Anzahl [87]. Eine analoge elektronische Situation wurde auch schon bei der Verbindung $[\text{V}_6(\text{O})\text{Se}_8]_6^i(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_6^a$ gefunden [97]. Die Analogie wird auch durch den Vergleich der Bindungslängen dieser beiden Cluster gestützt: Die Ti-O- und Ti-Ti-Abstände liegen mit 201 bzw. 285 pm nahe bei den entsprechenden Werten des Vanadium – Clusters (199 bzw. 279 bis 284 pm).

Für eine detailliertere Beschreibung der elektronischen Struktur wurden MO-Rechnungen nach der Extended-Hückel-tight-binding-Methode für das hypothetische isolierte Anion $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$ sowie Bandstrukturrechnungen nach der LMTO-Methode durchgeführt.

8.4.1 MO-Rechnung an $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$

Die Beschreibung des hypothetischen isolierten Clusters $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$ erfolgt analog der Beschreibung verwandter Strukturen; ausführliche Darstellungen dazu finden sich in [57] und [87]. Die Extended-Hückel-Rechnung wurde mit dem Programm YAeHMOP [65] durchgeführt, die verwendeten Hückel-Parameter sind in Anhang B, Tabelle B-1 zusammengefaßt. Das Ergebnis der Rechnung ist in Form eines Orbitalwechselwirkungs-Diagramms in Abbildung 8-6 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber ist nur der Teil der Energieniveaus mit erheblichem Titananteil abgebildet³¹⁾.

In enger Nachbarschaft zum Fermi-Niveau liegen acht Orbitale (t_{2g} , t_{2u} , e_g) mit überwiegendem Ti-3*d*-Charakter (vgl. Abbildung 8-6). Eine Analyse der Molekülorbital Überlappungspopulation³²⁾ (Abbildung 8-11) zeigt, daß nur die t_{2g} -Zustände Titan-Titan-bindend sind; die t_{2u} - und e_g -Zustände haben nichtbindenden Charakter.

Der Cluster läßt sich formal als Kondensationsprodukt von sechs TiSe_5 -Fragmenten und einem Sauerstoffatom beschreiben, deren Grenzorbitale dabei in Wechselwirkung treten. Abbildung 8-7 zeigt die vier entscheidenden TiSe_5 -Fragmentorbitale. Bei der Kondensation zu einem Cluster entstehen durch Kombination dieser Grenzorbitale Molekülorbitale mit Titan-Titan-bindendem und antibindendem Charakter. Eine Auswahl dieser MOs ist in Abbildung 8-8 dargestellt.

³¹⁾ Tatsächlich ist eine solche Einteilung der Orbitale nur schwer möglich und es gibt noch weitere Orbitale mit signifikantem Titananteil. Die vorliegende Auswahl ist entsprechenden Darstellungen in der Literatur angepaßt [57, 87].

³²⁾ Die Molekülorbital Überlappungspopulation (molecular orbital overlap population, MOOP) ist das Analogon zur COOP für Extended-Hückel-Rechnungen an Molekülen.

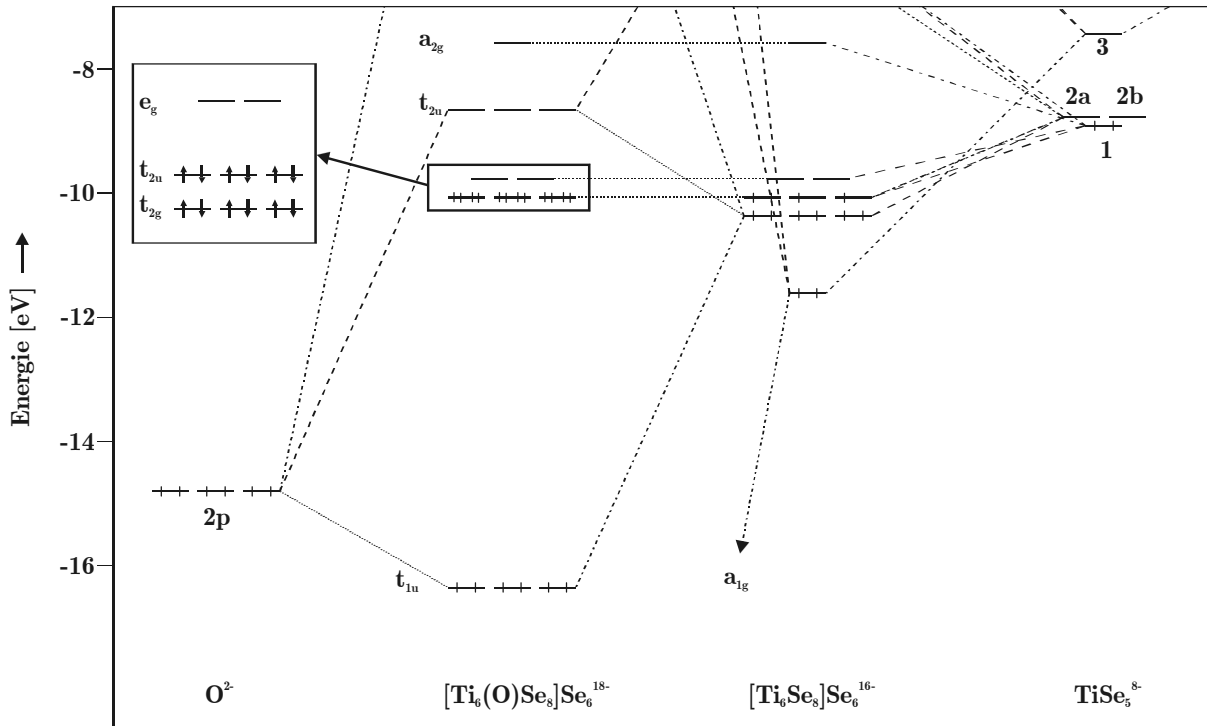


Abb. 8-6 Darstellung der Orbitalwechselwirkungen des hypothetischen isolierten Clusteranions $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle MOs eingezeichnet. Die Ausschnittsvergrößerung der t_{2g} -, t_{2u} - und e_g -Orbitale ist nicht maßstabsgetreu.

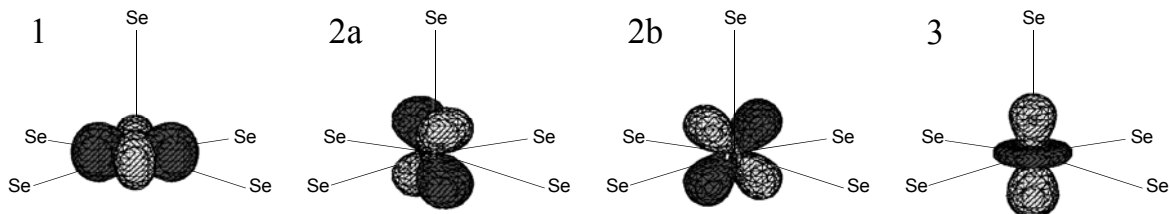


Abb. 8-7 Die vier Grenzorbitale des TiSe_5 -Fragments, die zu Ti–Ti Bindungen in dem hypothetischen Anion $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$ beitragen. Die Nummern geben die Position der Molekülorbitale in aufsteigender energetischer Reihenfolge im MO-Diagramm (Abbildung 8-6) an.

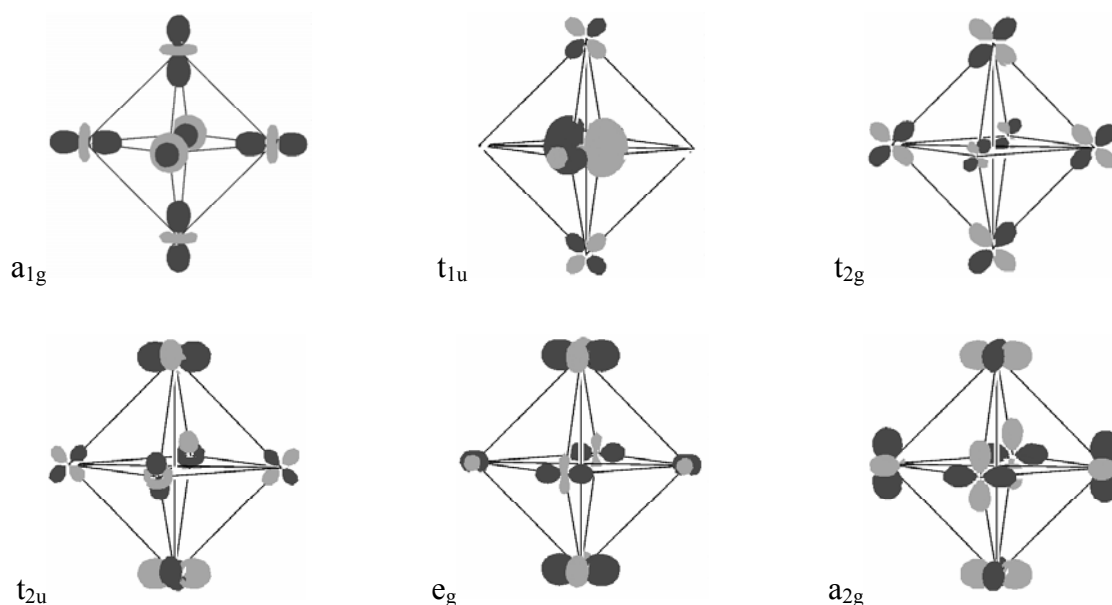


Abb. 8-8 Ausgewählte Molekülorbitale des hypothetischen isolierten Clusteranions $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$. Bei dem a_{1g} -MO ist der O-2s-Anteil der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

8.4.2 TB-LMTO-ASA-Rechnung an $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$

Da die Anionen $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$ tatsächlich nicht isoliert vorliegen, reicht eine MO-Rechnung zur Beschreibung der elektronischen Struktur nicht aus. Daher wurde für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ zusätzlich eine Bandstrukturrechnung nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt³³⁾.

Die Einzelheiten der Rechnungen entsprechen denen der Rechnungen an $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ (Abschnitt 6.4); im Folgenden werden deshalb nicht alle Rechendetails erwähnt. Für die Rechnungen wurden 29 k -Punkte innerhalb des irreduziblen Teils der Brillouinzone benutzt, die in Abbildung 5-1 dargestellt ist. Um eine zu große Überlappung zwischen den Atomen zu vermeiden, wurden insgesamt 10 Leerkugeln (empty spheres, ES) in der Elementarzelle eingefügt. Die maximal erlaubten Überlappungen betragen: Atom–Atom: 16 %, Atom–ES: 20 %, ES–ES: 20 %. Als Basissatz für die LMTO-Rechnung wurden folgende Muffin-Tin-Orbitale verwendet: Pr-6s, 5d; Ti-4s, 4p, 3d; I-5p; O-2p; Se-4s, 4p; ES-1s. Die MTOs Pr-6p, I-6s, 5d, 4f; O-3s, ES-2p und ES-3d (nur ES(1) bis ES(8)) wurden unter Verwendung des Löwdinschen „downfolding“-Verfahrens [80] in die Rechnung einbezogen, die Pr-4f-

³³⁾ Eine vollständige Rechnung nach der Extended-Hückel-tight-binding-Methode war aufgrund fehlender Rechenkapazität leider nicht möglich.

Elektronen wurden als Rumpfelektronen behandelt. Die Ergebnisse der LMTO-Rechnungen sind in den Abbildungen 8-9 bis 8-11 dargestellt.

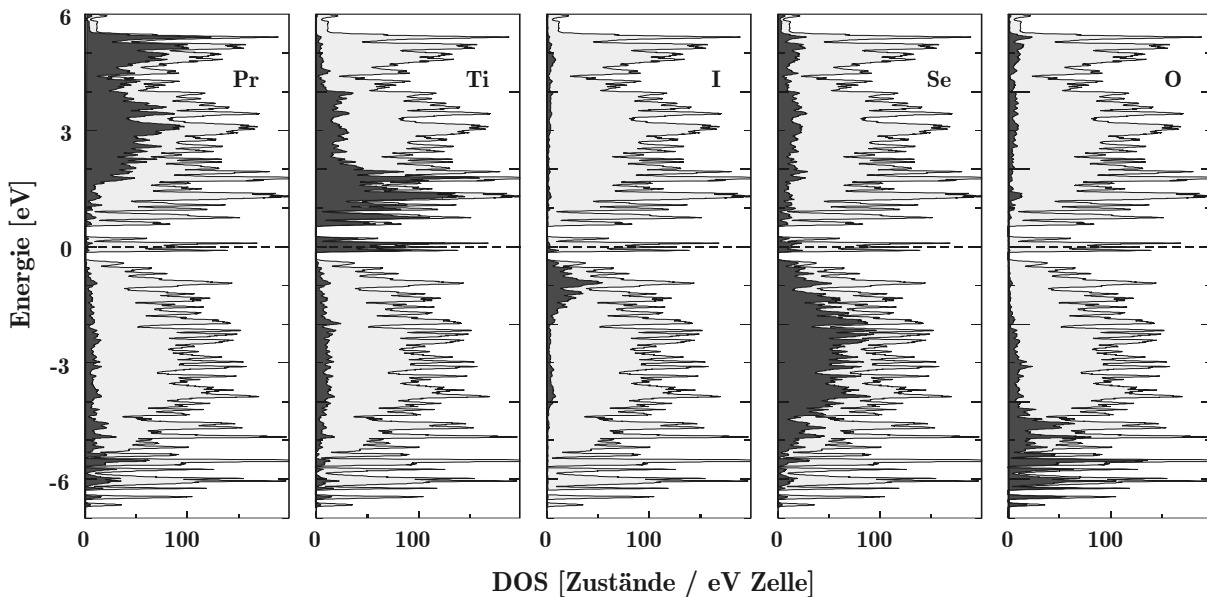


Abb. 8-9 Beiträge der einzelnen Atomsorten zur Gesamtzustandsdichte (DOS) in $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$. Dargestellt sind Ergebnisse der TB-LMTO-ASA-Rechnungen mit Pr-4f-Elektronen als Rumpfelektronen.

Die Rechnung liefert zunächst die erwartete Abfolge der Orbitalbeiträge zur Gesamtzustandsdichte: Das Valenzband (-7 bis $-0,5$ eV) wird überwiegend (in energetisch aufsteigender Weise) von O-2p, Se-4p und I-5p-Orbitalen aufgebaut, das Leitungsband (0 bis 6 eV) besteht vor allem aus Ti-3d und Pr-4d-Orbitalen. Interessant für die Frage nach den Bindungsverhältnissen im Cluster ist vor allem der Bereich in der Nähe des Fermi-Niveaus. Abbildung 8-10 zeigt, daß er vor allem aus Titan-Zuständen besteht. Die drei scharfen Peaks bei $-0,1$, $0,1$ und $0,2$ eV werden von Ti(3)-3d-Orbitalen gebildet, während sich die Zustandsdichte zwischen $-0,08$ und $0,08$ eV vor allem aus Beiträgen von Ti(1) und Ti(2) zusammensetzt.

Die Aufspaltung der Ti(3)-3d-Zustände im Bereich der Fermi-Energie zeigt eine starke Ähnlichkeit mit der, die sich aus der MO-Rechnung an dem isolierten Cluster ergibt (vgl. Abbildung 8-11). Der Peak, der aus dem dreifach entarteten Zustand t_{2u} hervorgeht³⁴, ist allerdings um $0,2$ eV verschoben und liegt oberhalb der Ti(1)- und Ti(2)-Zustände bei $0,1$ eV.

Die jeweils geringe Dispersion der Ti(3)-DOS zeigt den starken lokalen Charakter der Zustände und damit auch, daß die Beschreibung des Clusters als isolierte Baueinheit mit molekularem Charakter berechtigt ist.

³⁴ Diese Zuordnung ergab sich aus einer hier nicht dargestellten „fat band“-Rechnung.

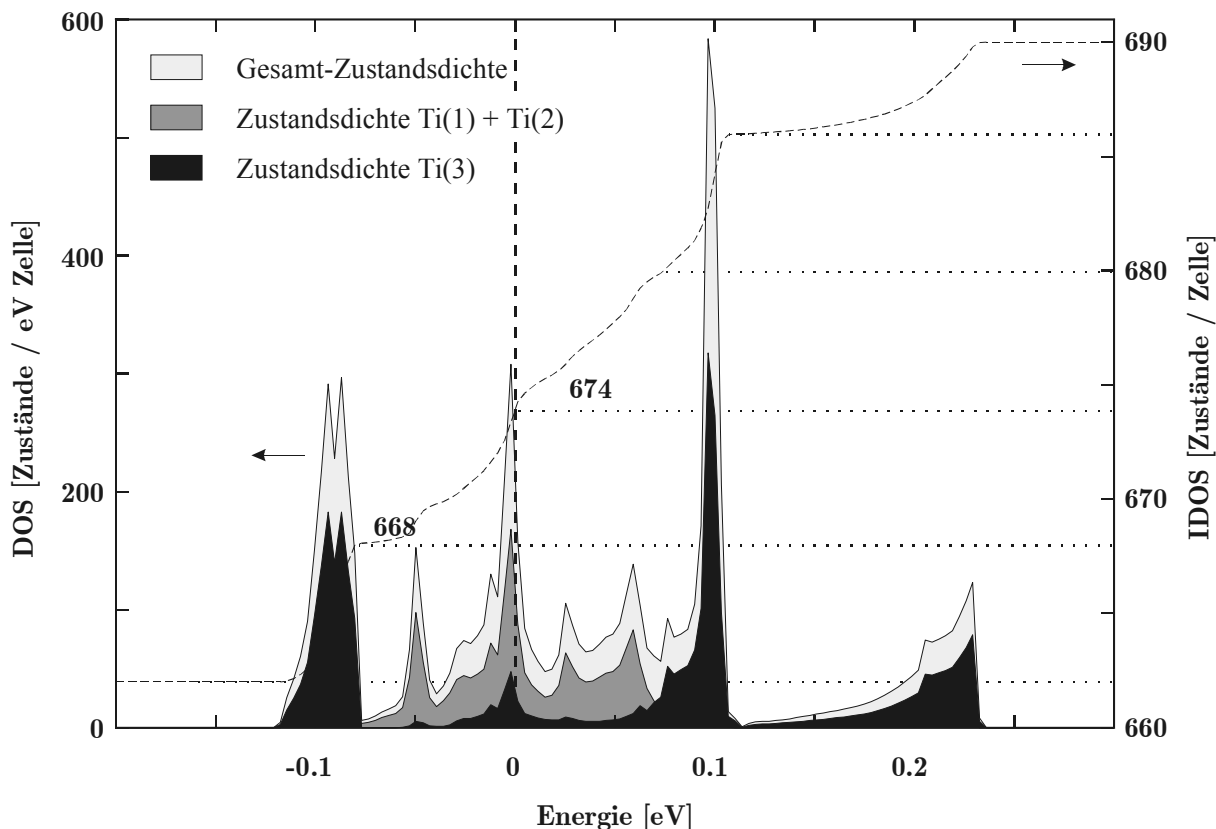


Abb. 8-10 Vergrößerter Ausschnitt der Gesamtzustandsdichte von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ im Bereich der Fermi-Energie. Zusätzlich eingezeichnet ist die Integration der Gesamtzustandsdichte über die Energie (integrated density of states (IDOS), gestrichelte Linie). Dargestellt sind Ergebnisse der TB-LMTO-ASA-Rechnungen mit Pr-4f-Elektronen als Rumpfelektronen.

Aus der LMTO-Rechnung läßt sich nun die Ursache für die Unterbesetzung des Ti(3) ableiten. Sie ist nicht etwa in den elektronischen Verhältnissen der Clustereinheit selbst zu suchen – auch die Ti(3)-Zustände oberhalb der Fermi-Energie sind Titan-Titan-bindend, wie Abbildung 8-11 zeigt. Vielmehr würde die Vollbesetzung der Ti(3)-Lage die Besetzung von Zuständen von Ti(1) und Ti(2) bedeuten, was gleichbedeutend mit (bindenden oder anti-bindenden) Wechselwirkungen zwischen diesen benachbarten Atomen (vgl. Abbildung 8-2) wäre und sich in ungewöhnlichen Bindungsabständen ausdrücken würde. Derartiges wird jedoch nicht beobachtet und die entsprechenden Zustände bleiben unbesetzt. Die Integration über alle Zustände liefert bis zur Oberkante des Peaks bei $-0,1$ eV 668 Zustände³⁵⁾ pro Zelle und bis zur Fermi-Energie weitere sechs (vgl. Abbildung 8-10). Aus einer Unterbesetzung der Ti(3)-Lage um $1/4$ ergibt sich genau diese Differenz von sechs Elektronen. Die sich aus der Bandstrukturrechnung ergebende Summenformel lautet nach diesen Überlegungen

³⁵⁾ Jeder Zustand kann mit einem Elektron besetzt werden.

$\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,5}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und liegt damit nahe an den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen ($\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ³⁶, $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$, $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$). Insgesamt bleiben 10 „Cluster-Zustände“ im Bereich zwischen 0,08 und 0,25 eV unbesetzt, so daß statt der 24 Elektronen in einem „elektronenpräzisen“ Cluster nur 14 Elektronen für die Besetzung bindender Zustände im Cluster zur Verfügung stehen (14-Elektronen-Cluster).

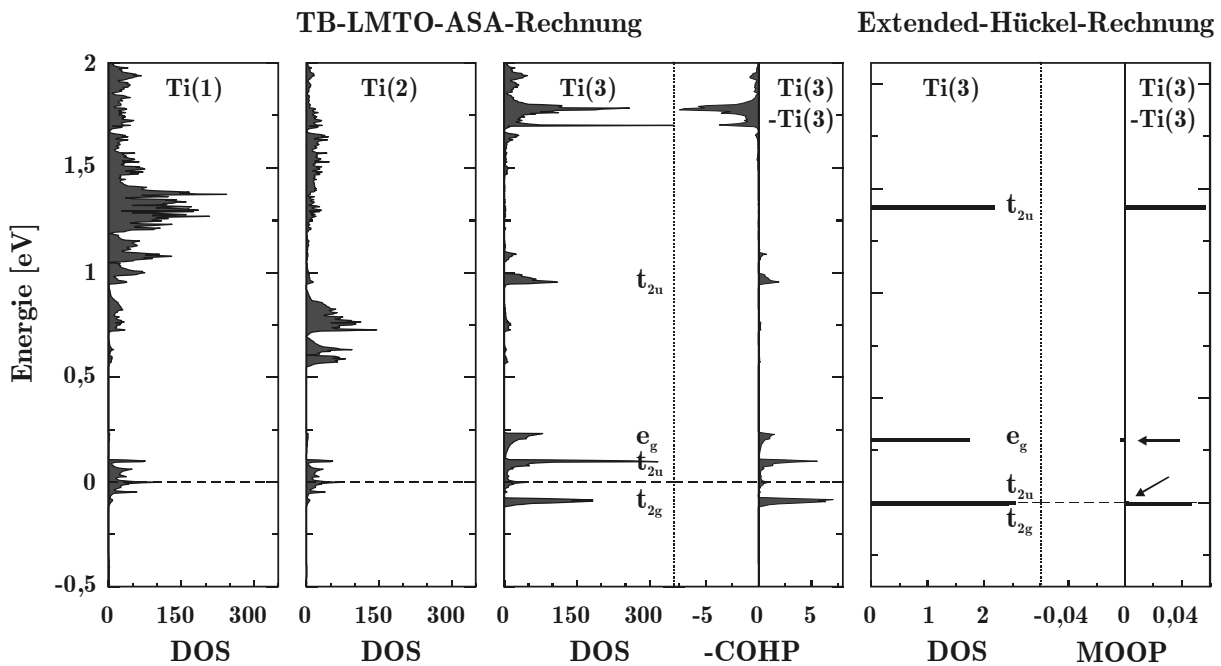


Abb. 8-11 Gegenüberstellung der Titan-Zustandsdichten der Bandstrukturrechnung an $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (TB-LMTO-ASA-Rechnung mit Pr-4f-Elektronen als Rumpfelektronen) und der MO-Rechnung an dem isolierten Clusteranion $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6^{18-}$. Zusätzlich sind die Analysen der Titan-Titan-Bindungsverhältnisse (COHP bzw. MOOP) eingezeichnet; die kleinen MOOP-Beiträge der e_g - und t_{2u} -Zustände sind durch Pfeile markiert. Die Energieskala der Extended-Hückel-Rechnung (rechts) ist so gelegt, daß das t_{2g} -Niveau und der niedrigste Ti(3)-Peak der LMTO-Rechnung auf einer Höhe liegen. (DOS in [Zustände / eV Zelle], COHP in [Zelle⁻¹])

Interessant wären Versuche zum Ersatz der Titanatome des Clusters durch Elemente mit nur drei Valenzelektronen wie z.B. Scandium. Sollte sich dabei eine volle Besetzung ergeben, wäre das ein Beleg dafür, daß die elektronische Struktur der Verbindung – und nicht etwa sterische Gründe – Ursache für die Unterbesetzung der Ti(3)-Lage in $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ist (Dies gilt unter der Annahme, daß sich die elektronische Struktur bei Ersatz von etwas Titan durch Scandium nicht wesentlich ändert).

³⁶ vgl. Fußnote 27, Seite 79)

Weniger erfolgversprechend dagegen scheint der Versuch, Titanatome durch Elemente mit mehr Valenzelektronen (z.B. Vanadium) zu ersetzen, denn die Zustände von Ti(1) und Ti(2) am Fermi-Niveau stellen gleichsam eine „Reduktionsbarriere“ dar, die ein vollständiges Auffüllen der Cluster-Zustände verhindert. Tatsächlich haben Experimente ein solches Verhalten bestätigt. Es gelang zwar, zu $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ isotype Kristalle darzustellen, in denen Teile des Titans durch Vanadium ersetzt war, aber auch hier wurde wie in der reinen Titan-Verbindung eine Unterbesetzung der Ti(3)-Lage beobachtet³⁷⁾.

Zusammenfassend sei angemerkt, daß dieser M_6X_8 -Cluster mit 14 Clusterelektronen wohl nur existieren kann, da seine Reduktion aufgrund der oben geschilderten Gegebenheiten verhindert wird und eine Umorientierung in Richtung eines M_6X_{12} -Clusters (ein elektronenpräziser M_6X_{12} -Cluster besitzt 16 Clusterelektronen) aufgrund der starren Umgebung unmöglich ist.

8.5 Magnetische Untersuchungen

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften wurden 3,52 mg³⁸⁾ ($\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$), 19,26 mg ($\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$) bzw. 12,24 mg ($\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$) von den jeweiligen einkristallinen Proben³⁹⁾ zermörsert und mit einem SQUID-Magnetometer bei verschiedenen Feldstärken (0,1 bis 55 kOe) im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K vermessen. Die Meßwerte wurden bezüglich der diamagnetischen Beiträge korrigiert.

Das magnetische Verhalten von $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ wurde mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Rechnungen nach dem Angular-Overlap-Modell interpretiert. Der Einfluß der Titan-Cluster blieb dabei unberücksichtigt, Tabelle 8-9 faßt die für die Rechnung verwendeten Parameter zusammen. Die Angular-Overlap-Parameter für die Wechselwirkung von Ce^{3+} bzw. Pr^{3+} mit I^- , O^{2-} und Se^{2-} wurden unter Anwendung von Gleichung 6-1 auf die entsprechenden einzelnen Abstände in $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ bzw. $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ angepaßt. Die Ergebnisse der Messungen und der Rechnungen sind in den Abbildungen 8-12 bis 8-14 dargestellt.

³⁷⁾ Die relative Zusammensetzung der Kristalle wurde durch eine Mikrosondenanalyse zu Pr : Ti : V : I : Se = 30,0 : 19,3 : 4,9 : 7,5 : 58,6 bestimmt. Die Kristallstrukturanalyse ließ keine eindeutige Unterscheidung zwischen Titan und Vanadium zu.

³⁸⁾ Dies ist eine sehr geringe Menge – das Ergebnis war aber mit verschiedenen Proben reproduzierbar.

³⁹⁾ Die Phasenreinheit der Probe wurde durch röntgenographische Untersuchungen an dem erhaltenen Pulver nachgewiesen.

Tabelle 8-9 *Verwendete Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma, e_\pi$ [cm^{-1}] und Basissätze für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.*

$\text{Ce}^{3+40)}$					
	ζ	625	[98]		
	Basissatz: 2F				
Pr^{3+}					
F_2	304,5	[99]	e_σ (Pr–O; 247,9 pm)	376	[74]
F_4	51,88	[99]	e_π (Pr–O; 247,9 pm)	89	[74]
F_6	5,321	[99]	e_σ (Pr–Se; 297,1 pm)	156	[100]
ζ	729,5	[99]	e_π (Pr–Se; 297,1 pm)	78	[100]
			e_σ (Pr–I; 331,6 pm)	156	[101]
			e_π (Pr–I; 331,6 pm)	42	[101]
	Basissatz: $^3P, ^3F, ^3H, ^1S, ^1D, ^1G, ^1I$				

Im Falle der Verbindung $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ zeigen die Messungen oberhalb von etwa 25 K eine gute Übereinstimmung mit der Rechnung, und das gemessene magnetische Moment bei 300 K liegt mit $3,51 \mu_B$ nahe bei dem berechneten Wert von $3,58 \mu_B$. Eine Feldstärkeabhängigkeit wurde in diesem Bereich praktisch nicht beobachtet. Im darunter liegenden Temperaturbereich hingegen weichen die Meßwerte deutlich von der berechneten Kurve ab und werden unterhalb von 15 K feldstärkeabhängig. Dies ist auf magnetische Wechselwirkungen zurückzuführen, zu deren Verständnis Neutronenbeugungsexperimente hilfreich sein könnten.

Bei Messungen an der Verbindung $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ wurde im gesamten Temperaturbereich praktisch keine Feldstärkeabhängigkeit beobachtet (kleine Abweichungen unterhalb von 10 K bei einer Feldstärke von 55 kOe wurden auf Sättigungseffekte zurückgeführt). Im Bereich zwischen 15 und 100 K stimmen Messung und Rechnung gut überein. Unterhalb von 15 K liegen die gemessenen magnetischen Momente etwas tiefer als die berechneten Werte. Größere Differenzen ergeben sich oberhalb von etwa 100 K: Die gemessenen magnetischen Momente steigen bei zunehmender Temperatur wesentlich stärker an als die berechneten. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die gemessene Suszeptibilität größer als die berechnete ist, wie Abbildung 8-14 zeigt. Dieses Verhalten ist noch ausgeprägter bei $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$: Oberhalb von 50 K haben die gemessenen Suszeptibilitätswerte bezogen auf ein Mol Lanthan einen nahezu konstanten Wert von $0,004 \text{ cm}^3/\text{mol}$, der sogar die berechneten für die parama-

⁴⁰ Für Cer waren in der Literatur keine AO-Parametersätze verfügbar. Deshalb wurden die entsprechenden Parameter für Praseodym verwendet.

agnetische Cerverbindung im Hochtemperaturbereich deutlich übertrifft (vgl. Abbildung 8-14). Der Anstieg im Bereich unterhalb von 50 K deutet auf paramagnetische Verunreinigungen der Probe hin [45].

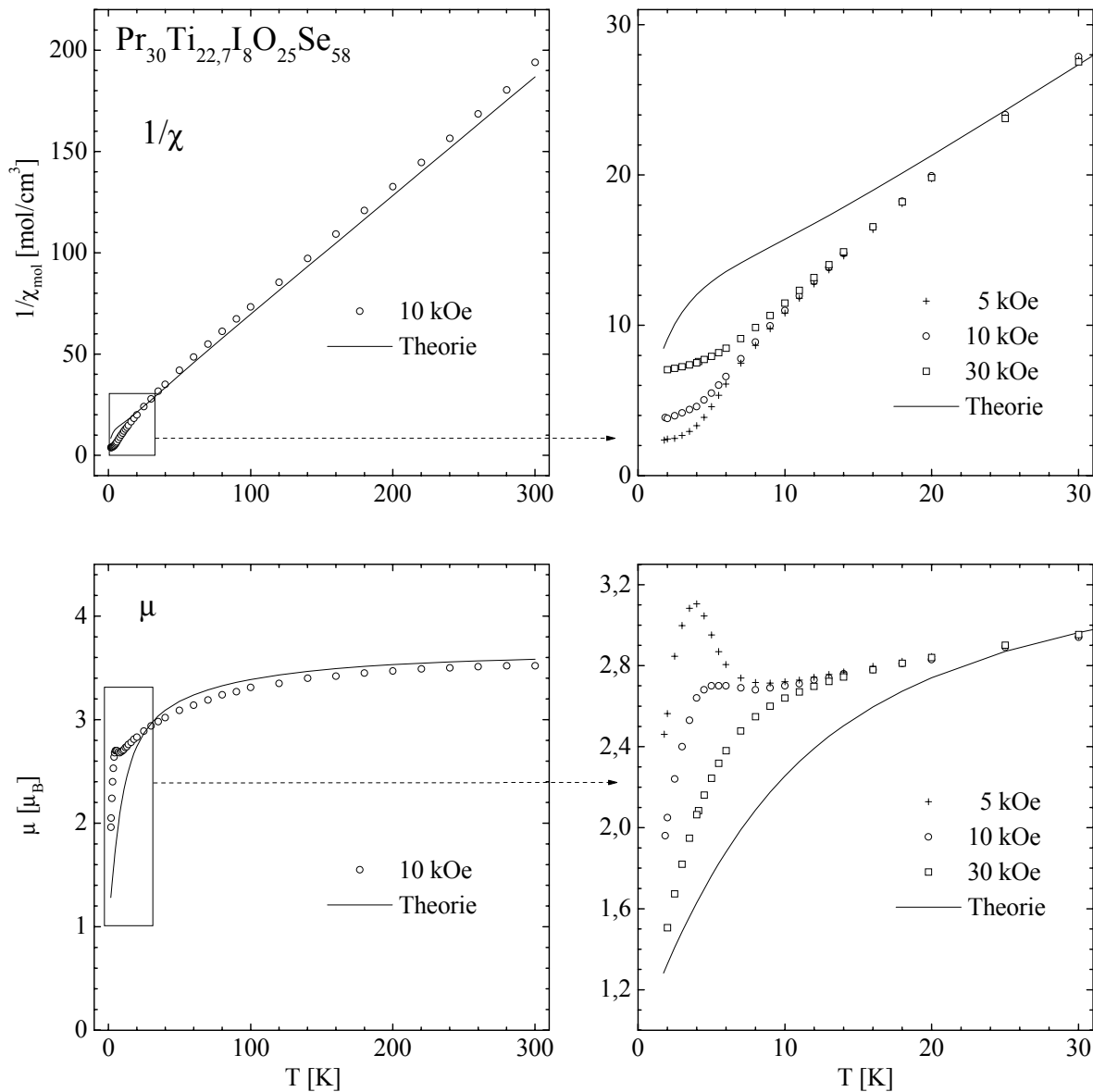


Abb. 8-12 Vergleich der beobachteten und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte (oben) sowie der magnetischen Momente (unten) für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22.7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.

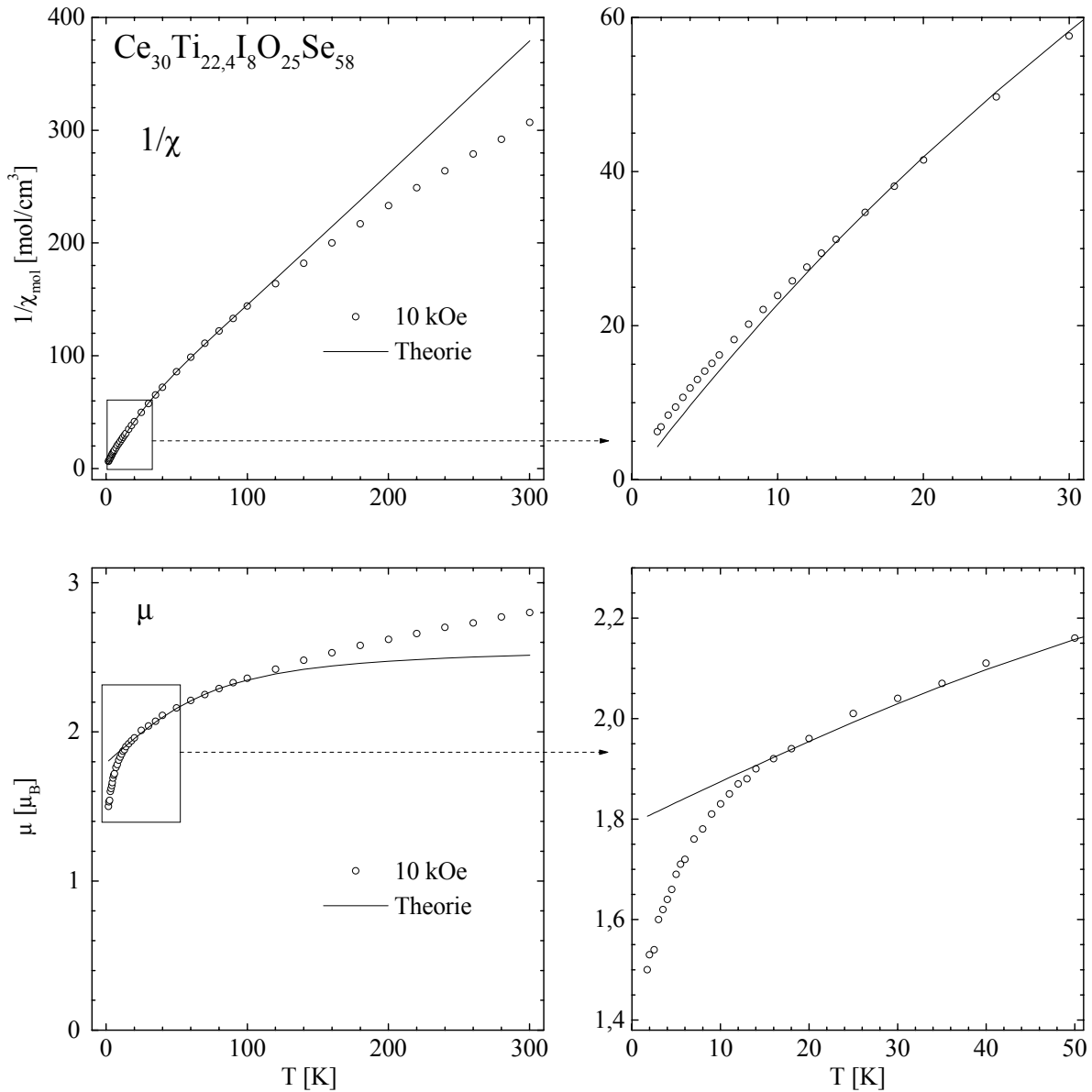


Abb. 8-13 Vergleich der beobachteten und berechneten reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte (oben) sowie der magnetischen Momente (unten) für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen bieten folgende Überlegungen: Neben dem Paramagnetismus der Ce^{3+} -Ionen liegt ein zusätzlicher temperaturunabhängiger Van Vleck-Paramagnetismus (TUP) vor, der dazu führt, daß die Suszeptibilitäten bei hohen Temperaturen nicht auf Null, sondern auf einen konstanten Restbetrag zulaufen. Temperaturunabhängiger Paramagnetismus wird dann beobachtet, wenn in unmittelbarer Nähe zum Grundzustand angeregte Zustände existieren (vgl. Kapitel 4.2), was bei den betrachteten Verbindungen unter Berücksichtigung der Titan-Cluster der Fall ist: Direkt unterhalb und oberhalb des Fermi-Niveaus liegen stark lokalisierte Zustände (Abbildung 8-11) von $\text{Ti}(3)$, aus

denen der Cluster aufgebaut ist. Der Abstand dieser Energieniveaus sollte mit wachsendem Abstand der Titanatome voneinander schrumpfen und damit zu einer Vergrößerung des temperaturunabhängigen Paramagnetismus führen.

Während bei der Deutung des magnetischen Verhaltens von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Ti(3)-Ti(3)-Abstand = 284,3(6) pm) kein TUP berücksichtigt werden muß, ist dies $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ (Ti(3)-Ti(3)-Abstand = 287,1(7) pm) der Fall.

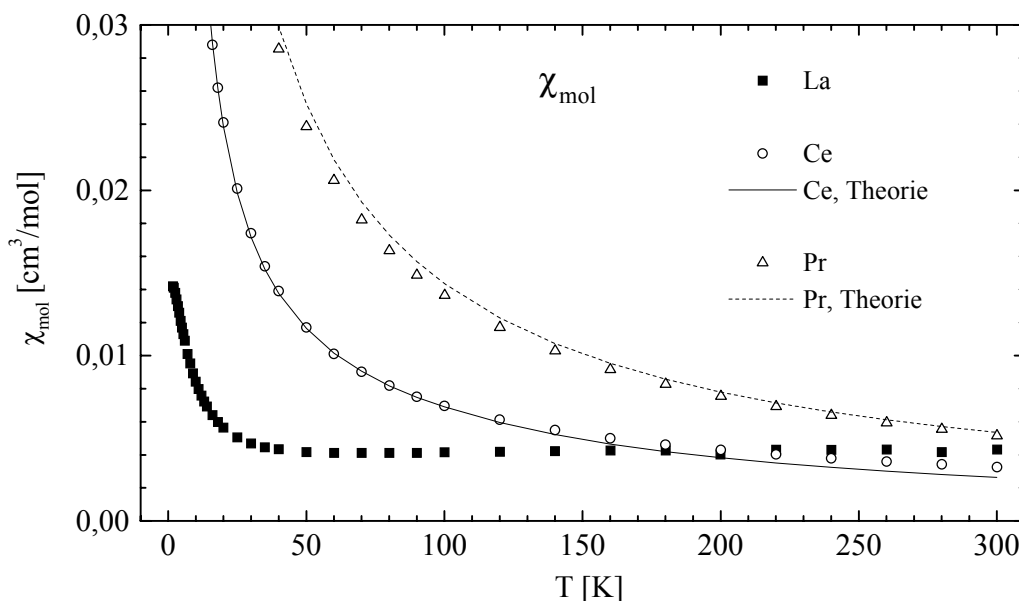


Abb. 8-14 Vergleich der beobachteten ($H = 10 \text{ kOe}$) und berechneten magnetischen Suszeptibilitäten für $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$).

Diese Interpretation scheint mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchungen nicht übereinzustimmen, aus denen sich Ti(3)-Ti(3)-Abstände von 287,1(7) pm ($\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$), 283,7(9) pm ($\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$) und 284,3(6) pm ($\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$) ergeben (der TUP sollte also bei $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ größer als bei $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ sein). Die Abstände sind allerdings aufgrund des in Kapitel 8.2.3 geschilderten Problems bei der röntgenographischen Behandlung von Ti(3) kritisch zu bewerten: Aufgrund der jeweils sehr großen Auslenkungsparameter von Ti(3) sind auch die Fehler bei der Abstandsberechnung sehr groß.

9 Pr₂Se[SiO₄] und Sm₂Te[SiO₄]

9.1 Einleitung

Anorganische Festkörperreaktionen werden oft bei hohen Temperaturen in Quarzglasampullen durchgeführt, da Quarzglas sehr reaktionsträge ist. Gelegentlich reagieren die Inhaltsstoffe der Ampullen jedoch mit SiO₂ der Ampullenwand und es können sich z. B. Silicate bilden. Auch die ersten quaternären Lanthanid-Chalkogenidsilicate sind auf diese Weise entstanden [102–104]. Seither sind eine ganze Reihe weiterer Verbindungen dieser Art durch gezielte Synthese dargestellt und beschrieben worden. Eine Auflistung der derzeit bekannten Lanthanid-Chalkogenidsilicate enthält Tabelle 9-1.

Die Orthosilicate mit der Summenformel Ln₂Ch[SiO₄] (Ln = La bis Lu, Ch = O, S, Se, Te) treten in vier verschiedenen Strukturtypen auf:

Ln₂Te[SiO₄] (A-Typ) = Nd₂Se[SiO₄]-Typ: orthorhombisch, *Pbcm*

Ln₂Te[SiO₄] (B-Typ) \triangleq Ln₂O[SiO₄] (A-Typ): monoklin, *P2₁/c*

Ln₂O[SiO₄] (B-Typ): monoklin, *C2/c*

Er₂S[SiO₄]-Typ: orthorhombisch, *Cmca*

Eine vergleichende Übersicht von drei dieser vier Kristallstrukturen⁴¹⁾ wird in Abbildung 9-1 gezeigt. Die Chalkogenidsilicate bestehen aus Ln³⁺-, Ch²⁻- und [SiO₄]⁴⁻-Ionen und haben einen schichtartigen Aufbau. In A-Ln₂Te[SiO₄] bilden [SiO₄]⁴⁻- und Ln³⁺-Ionen planare (Ln[SiO₄]_n)ⁿ⁻-Schichten, die durch ebenfalls planare (LnTe)_nⁿ⁺-Schichten voneinander getrennt werden. Auch die anderen beiden Strukturen sind schichtartig aufgebaut. Allerdings sind dort die (Ln[SiO₄]_n)ⁿ⁻-Schicht (B-Ln₂O[SiO₄]) bzw. beide Schichten (B-Ln₂Te[SiO₄]) stark gewellt. Für eingehende Vergleiche zwischen diesen Strukturtypen sei auf die Dissertationen von Müller-Bunz [105] und Weber [106] verwiesen.

Die Dichte der Strukturen nimmt (bei jeweils gleichem Lanthanidion) in der Reihenfolge A-Ln₂Te[SiO₄] > B-Ln₂Te[SiO₄] und A-Ln₂O[SiO₄] > B-Ln₂O[SiO₄] ab. Gemäß der Ost-

⁴¹⁾ Für Er₂S[SiO₄] lagen keine detaillierten Strukturinformationen vor.

wald-Vollmer-Regel [1] sind die jeweils erstgenannten damit auch die thermodynamisch stabileren [105, 106].

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden zwei weitere bislang unbekannte Vertreter des Nd₂Se[SiO₄] Strukturtyps erhalten: Pr₂Se[SiO₄] und Sm₂Te[SiO₄]. In beiden Fällen fungierte die Ampullenwand als SiO₂-Quelle.

Tabelle 9-1 Übersicht über die bekannten⁴²⁾ Chalkogenidsilicate der Lanthanide (Ln = La bis Lu, Ch = O, S, Se, Te).

	Ln ₂ Ch[SiO ₄] ⁴³⁾				Ln ₄ Ch ₃ [Si ₂ O ₇]			
	O	S	Se	Te	O	S	Se	Te
La	[107] ^A	–	[108] ^A	[106] ^{A,B}	–	–	[109]	–
Ce	[107] ^A	–	–	[103] ^A , [106] ^{A,B}	–	–	[102]	–
Pr	[107] ^A	–	diese Arbeit	[110] ^{A,B}	–	[111]	[114]	–
Nd	[107] ^A	–	[112] ^A	[106] ^A , [113] ^{A,B}	–	[114]	[102]	–
Sm	[107] ^A	–	[115] ^A	diese Arbeit, [115] ^A , [113] ^{A,B}	–	[116]	[114]	–
Eu	[107] ^A	–	–	–	–	–	–	–
Gd	[107] ^A	–	–	–	–	–	[114]	–
Tb	[107] ^{A,B}	–	–	–	–	–	–	–
Dy	[117] ^A , [107] ^B	–	[115] ^A	–	–	–	–	–
Ho	[117] ^A , [107] ^B	–	[115] ^A	–	–	–	–	–
Er	[117] ^A , [107] ^B	[104]	[118] ^A	–	–	[114]	–	–
Tm	[117] ^A , [107] ^B	–	–	–	–	–	–	–
Yb	[117, 119] ^A , [107] ^B	–	–	–	–	[120]	–	–
Lu	[117] ^A , [107] ^B	–	–	–	–	–	–	–

⁴²⁾ Bei den Oxid-Silicaten ist ein weiterer Typ mit der Summenformel Ln_{4,67}O[SeO₄]₃ (Ln = La, Ce, Sm, Gd) bekannt [107].

⁴³⁾ Die Indizes an den Zitaten zeigen an, in welchem Strukturtyp die Verbindung jeweils kristallisiert. Die Nomenklatur ist dabei leider nicht einheitlich: der A-Ln₂O[SiO₄]-Typ entspricht dem B-Ln₂Ch[SiO₄]-Typ (Ch = Se, Te). Er₂S[SiO₄] kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp.

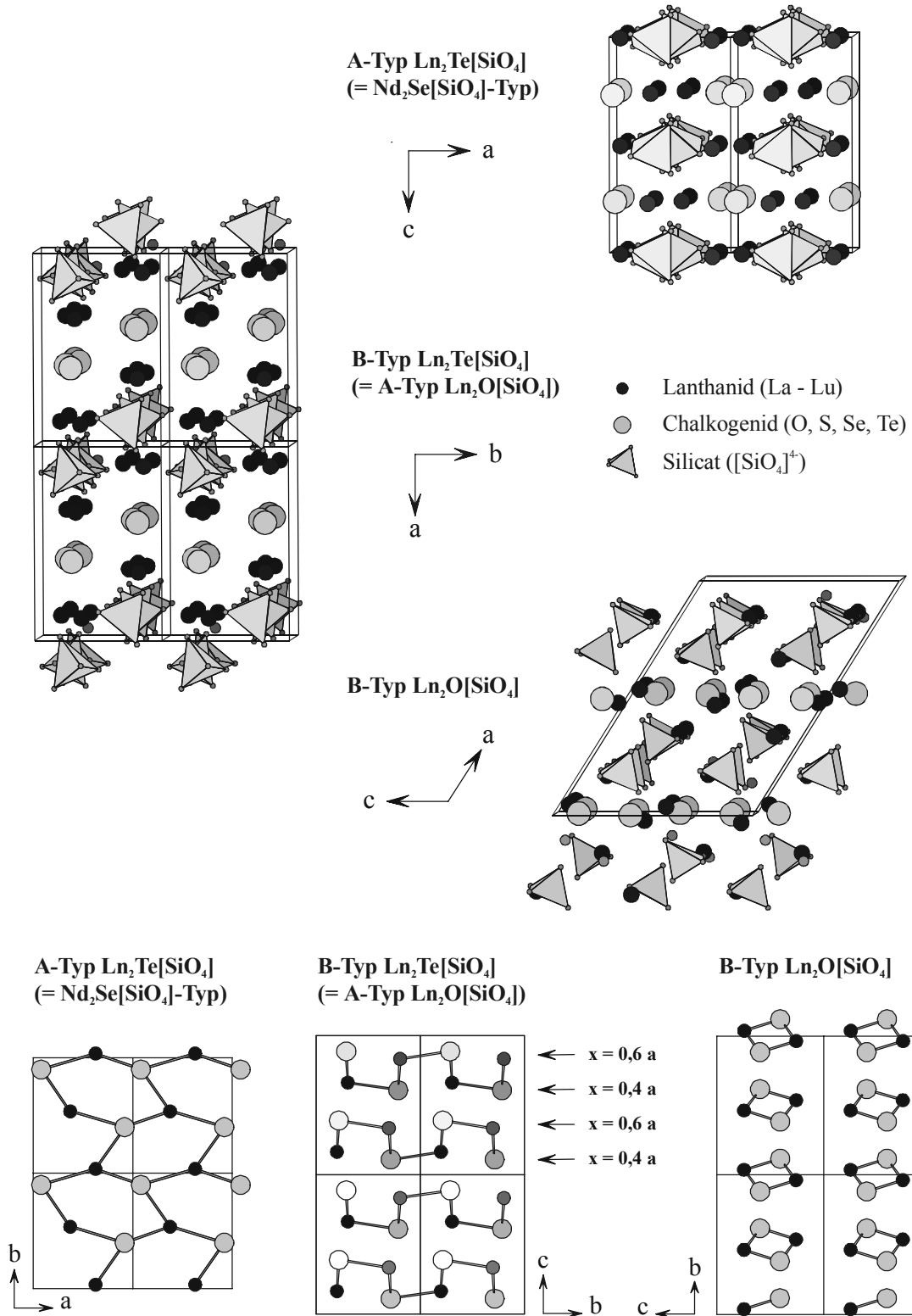


Abb. 9-1: Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen der Lanthanid-Chalkogenid-silicate $\text{Ln}_2\text{Ch}[\text{SiO}_4]$ ($\text{Ch} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Ln} = \text{La}$ bis Lu). Die untere Reihe zeigt Projektionen auf die entsprechenden Ln-Ch -Schichten.

9.2 Darstellung

Einkristalle von **Pr₂Se[SiO₄]** entstanden bei dem Versuch, Titan in Pr₃₀Ti₂₄I₈O₂₅Se₅₈ teilweise durch Vanadium zu ersetzen (vgl. Kapitel 1). Dazu wurde ein Gemenge von PrSe, Ti₂Se₃, VSe_{2-x}, Pr₆O₁₁ (502 mg, 423 mg, 225 mg, 345 mg, entsprechend einem Verhältnis von Pr : Ti : V = 30 : 17,6 : 9,4) und 70 mg Iod in eine 18 mm lange Quarzglasampulle eingewogen. Die Ampulle wurde evakuiert, zugeschmolzen und dann zunächst 48 Stunden auf 900 °C und anschließend 24 Stunden auf 1300 °C erhitzt. An der Ampullenwand bildeten sich transparente, hellgrüne, quaderförmige Einkristalle, die von Luft und Wasser nicht angegriffen werden. Die Zusammensetzung einiger Kristalle wurde durch Mikrosondenanalyse ermittelt. Die Analyse ergab folgendes Resultat: Pr : Se : Si = 2,0 : 0,98 : 0,96. Andere Elemente konnten nicht nachgewiesen werden.

Sm₂Te[SiO₄] wurde bei Versuchen zur Darstellung von Samariumpolytelluriden durch Nebenreaktion mit der Gefäßwand erhalten. Hierzu wurde ein Gemenge aus Sm₂Te₃, Tellur und Iod in einer evakuierten Quarzglasampulle in einem senkrecht stehenden Röhrenofen sechs Tage einer Temperatur von 900 °C ausgesetzt. Auf dem erhaltenen Schmelzkuchen befanden sich sehr kleine, schwarze, hydrolyseunempfindliche Kristalle von Sm₂Te[SiO₄].

Die Zusammensetzung einiger Kristalle wurde durch Mikrosondenanalyse ermittelt und die Analyse lieferte folgendes Resultat: Sm : Te : Si = 2,0 : 1,02 : 1,03. Andere Elemente konnten nicht nachgewiesen werden.

9.3 Röntgenographische Untersuchungen

9.3.1 Strukturlösung und Verfeinerung

An gut ausgebildeten Einkristallen wurden mittels IPDS Intensitätsmessungen durchgeführt. Die Strukturen konnten in der Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57) gelöst und verfeinert werden, die Auslöschungsbedingungen wurden durch kein Reflexe verletzt. Vor der abschließenden Strukturverfeinerung wurden mit Hilfe des Programms X-SHAPE [24] jeweils numerische Absorptionskorrekturen durchgeführt.

Einzelheiten zu Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 9-2 angegeben. Lageparameter, äquivalente und anisotrope Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 9-3 bis 9-5 zusammengestellt.

Tabelle 9-2 Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$.

Summenformel	$\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$	$\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	
Gitterparameter	$a = 621,8(1)$ pm $b = 721,2(2)$ pm $c = 1107,0(2)$ pm	$a = 623,8(1)$ pm $b = 713,1(1)$ pm $c = 1112,2(1)$ pm
Volumen der Elementarzelle	$496,44(17) \cdot 10^6$ pm ³	$494,76(9) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4	
röntgenographische Dichte	6,059 g/cm ³	6,986 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	26,871 mm ⁻¹	29,429 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	0,2 · 0,2 · 0,1 mm ³	0,04 · 0,04 · 0,15 mm ³
Kristallfarbe	hellgrün	schwarz ⁴⁴⁾
Messtemperatur	300(2) K	300(2) K
Wellenlänge	Mo- <i>K</i> α ($\lambda = 71,073$ pm)	
Winkelbereich der Datensammlung	3,28° bis 28,14°	3,27° bis 28,20°
<i>hkl</i> -Bereich	$-8 \leq h \leq 8$; $-9 \leq k \leq 9$ $-14 \leq l \leq 14$	$-8 \leq h \leq 8$; $-9 \leq k \leq 9$ $-14 \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	7988	5195
Zahl der unabhängigen Reflexe	642	631
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	568	550
Absorptionskorrektur	numerisch [24]	
Interner <i>R</i> -Wert	0,1130	0,0507
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [38] und SHELXL-97 [32]	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F^2 , kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	42	
<i>GooF</i> ⁴⁵⁾	1,130	1,007
<i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ⁴⁵⁾	$R_1 = 0,0251$ $wR_2 = 0,0560$	$R_1 = 0,0200$ $wR_2 = 0,0427$
<i>R</i> -Werte (alle Daten) ⁴⁵⁾	$R_1 = 0,0287$ $wR_2 = 0,0569$	$R_1 = 0,0233$ $wR_2 = 0,0432$
Restelektronendichten min. / max.	$-2,154 \cdot 10^{-6}$ e·pm ⁻³ $1,462 \cdot 10^{-6}$ e·pm ⁻³	$-1,625 \cdot 10^{-6}$ e·pm ⁻³ $1,027 \cdot 10^{-6}$ e·pm ⁻³

⁴⁴⁾ Aufgrund der geringen Zahl und Größe der Kristalle war ihre Farbe schwer auszumachen. In [113] wird diese Verbindung als dunkelrot beschrieben.

⁴⁵⁾ Definition der Gütefaktoren R_1 , wR_2 und *GooF* nach [32].

Tabelle 9-3 Wyckoff-Symbole, Lageparameter, äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2] für Pr₂Se[SiO₄] und Sm₂Te[SiO₄].

	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
Pr ₂ Se[SiO ₄]	Pr(1)	4d	0,6263(1)	0,0356(1)	1/4	66(2)
	Pr(2)	4c	0,8932(1)	-1/4	1/2	87(2)
	Se	4d	0,0821(1)	-0,1041(1)	1/4	105(2)
	Si	4c	0,6118(3)	1/4	1/2	48(4)
	O(1)	8e	0,5495(6)	-0,2339(4)	0,3831(3)	87(7)
	O(2)	8e	0,7692(6)	0,0764(5)	0,4670(3)	75(7)
Sm ₂ TeSiO ₄ :	Sm(1)	4d	0,6120(1)	0,0362(1)	1/4	112(1)
	Sm(2)	4c	0,8891(1)	-1/4	1/2	129(1)
	Te	4d	0,0965(1)	-0,0826(1)	1/4	136(2)
	Si	4c	0,6132(3)	1/4	1/2	96(4)
	O(1)	8e	0,5506(6)	-0,2327(5)	0,3836(4)	126(7)
	O(2)	8e	0,7693(5)	0,0747(5)	0,4652(3)	127(7)

Tabelle 9-4 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm^2] ⁴⁶⁾ für Pr₂Se[SiO₄] und Sm₂Te[SiO₄].

	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr ₂ Se[SiO ₄]	Pr(1)	97(2)	36(2)	64(2)	0	0	9(1)
	Pr(2)	46(2)	65(2)	150(3)	44(2)	0	0
	Se	100(4)	106(4)	108(4)	0	0	32(3)
	Si	40(9)	23(9)	81(11)	9(7)	0	0
	O(1)	102(17)	70(14)	90(18)	-11(13)	-2(15)	-8(11)
	O(2)	85(17)	53(15)	86(15)	-4(14)	8(14)	34(12)
Sm ₂ Te[SiO ₄]	Sm(1)	121(2)	110(2)	106(2)	0	0	4(1)
	Sm(2)	97(2)	135(2)	154(3)	28(1)	0	0
	Te	121(2)	152(2)	133(3)	0	0	16(2)
	Si	90(8)	96(8)	101(11)	-5(6)	0	0
	O(1)	137(16)	137(15)	100(20)	1(13)	1(14)	-2(12)
	O(2)	150(16)	130(14)	100(20)	-20(14)	1(14)	1(12)

⁴⁶⁾ definiert als Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{23} k l b^* c^* + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$$

Tabelle 9-5 *Interatomare Abstände [pm] in den Koordinationspolyedern um die Lanthanidatome für $Pr_2Se[SiO_4]$ und $Sm_2Te[SiO_4]$.*

$Pr_2Se[SiO_4]$				$Sm_2Te[SiO_4]$			
Pr(1)	– O(1)	2x	247,7(3)	Sm(1)	– O(1)	2x	244,0(4)
	– O(1)'	2x	248,5(3)		– O(1)'	2x	245,6(4)
	– O(2)	2x	258,1(3)		– O(2)	2x	260,2(4)
	– Se	1x	300,8(1)		– Te	1x	313,9(1)
	– Se'	1x	316,8(1)		– Te'	1x	327,0(1)
	– Se''	1x	353,1(1)		– Te''	1x	332,6(1)
Pr(2)	– O(1)	2x	250,1(4)	Sm(2)	– O(1)	2x	248,0(4)
	– O(2)	2x	247,1(3)		– O(2)	2x	246,3(3)
	– O(2)'	2x	250,3(3)		– O(2)'	2x	250,1(3)
	– Se	2x	318,5(1)		– Te	2x	329,1(1)

9.3.2 Strukturbeschreibung

Die hier vorgestellten Verbindungen $Pr_2Se[SiO_4]$ und $Sm_2Te[SiO_4]$ kristallisieren im $Nd_2Se[SiO_4]$ -Strukturtyp, der schon in der Einleitung zu diesem Kapitel grob beschrieben wurde. Im Folgenden werden deshalb nur einige Details der Verbindungen näher erläutert.

Für die zwei auf kristallographisch verschiedenen Positionen liegenden Lanthanidatome ergeben sich zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder (Abbildung 9-2).

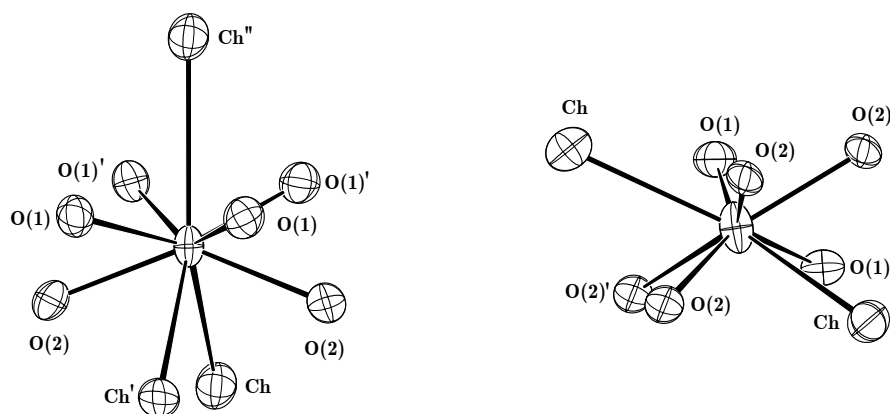


Abb. 9-2 *Koordinationspolyeder um Ln(1) (links) und Ln(2) (rechts) in $Ln_2Ch[SiO_4]$ ($Ln = Pr, Sm$; $Ch = Se, Te$); Ellipsoide für 99 % Wahrscheinlichkeit.*

Während die Ln(2)-Ionen in jeweils gleicher Weise von sechs Sauerstoff- und zwei Selen- bzw. Telluratomen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben sind, unterscheiden sich die Umgebungen der Ln(1)-Ionen etwas voneinander: Betrachtet man die Bindungslängen (Tabelle 9-5) und vergleicht sie mit den Summen der Ionenradien nach [2], so ergibt sich für das Selenid nur eine (8+1)-fache Koordination für Ln(1), für das Tellurid dagegen eine 9-fache. In Tabelle 9-5 werden die entsprechenden Abstände kursiv, in Abbildung 9-3 unterbrochen wiedergegeben. Die höhere Koordination beim Tellurid resultiert aus dem Heranrücken eines weiteren Te-Atoms an Sm(1) in der SmTe-Schicht. Dies wird in Abbildung 9-3 demonstriert. Das Polyeder um Ln(1) läßt sich als dreifach überkapptes trigonales Antiprisma beschreiben.

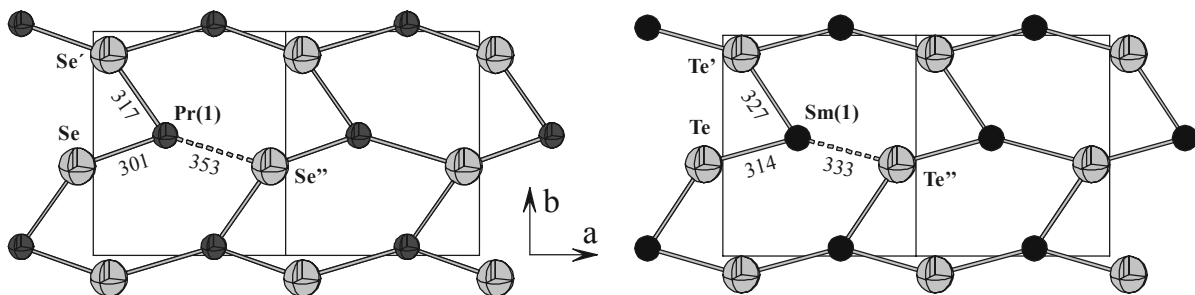


Abb. 9-3 Ln-Ch-Schichten in den Kristallstrukturen von $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ (links) und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ (rechts) (siehe auch Abbildung 9-1). Die Atomabstände sind jeweils in [pm] angegeben.

Zusammenfassung

1. Durch Festkörperreaktionen von Lanthanid- und Titanchalkogeniden unter Zusatz von Iod wurden die neuen Verbindungen $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$, $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ und $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; x \approx 1,5$) dargestellt. Zusätzlich bildeten sich bei Nebenreaktionen mit dem Quarzglas der Ampullenwand die Verbindungen $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$. Die Strukturen der Verbindungen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt und ihre Zusammensetzungen jeweils durch Mikrosondenanalysen überprüft.
2. $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 982,7(2)$ pm, $b = 391,8(1)$ pm, $c = 1349,9(2)$ pm und $\beta = 111,37(2)^\circ$. Strukturbestimmend sind unendliche Stränge ecken- und kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder ($X = \text{O}, \text{Se}$). Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten, das im gesamten Temperaturbereich mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells interpretiert werden konnte. Es beruht danach ausschließlich auf dem Paramagnetismus der Nd^{3+} -Ionen. Durch Bandstrukturrechnungen wurden die Bindungsverhältnisse aufgeklärt; danach bestehen vor allem zwischen Titanatomen einer kristallographischen Lage bindende Titan-Titan-Wechselwirkungen bestehen. Die Rechnungen wurden nach der Extended-Hückel-Methode und nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt und ergaben vergleichbare Ergebnisse.
3. $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 2815,8(5)$ pm, $b = 387,90(6)$ pm, $c = 1119,8(2)$ pm und $\beta = 90,57(2)^\circ$. Die Kristallstruktur enthält unendliche Ketten kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder. Die nichtstöchiometrische Summenformel ergibt sich aus der Unterbesetzung einer der drei kristallographisch verschiedenen Praseodym-Lagen. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse wurden wiederum Bandstrukturrechnungen sowohl nach der Extended-Hückel-Methode als auch nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Übereinstimmendes

Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß zwischen den Titanatomen trotz der großen Abstände von 387,9 pm bindende Wechselwirkungen bestehen. Im Gegensatz zu der LMTO-Rechnung ergab sich aus der Extended-Hückel-Rechnung zusätzlich eine Begründung für die oben erwähnte Unterbesetzung: Dadurch wird eine Besetzung antibindender Zustände im Bereich der Fermi-Energie vermieden.

4. Die Verbindungen $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($x \approx 1,5$; Ln = La, Ce, Pr) kristallisieren in einer dem NaCl-Typ verwandten Weise in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, die Gitterkonstanten betragen 2339,2(2), 2327,1(2) und 2319,9(2) pm. Die Struktur der Verbindungen enthält $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ -Clustereinheiten. Unter Berücksichtigung einer Unterbesetzung der kristallographischen Titan-Lagen des Clusters um 1/4 ergibt sich, daß der zum M_6X_8 -Typ zählende Cluster 14 Clusterelektronen enthält und damit der elektronenärmste Cluster dieses Typs ist.

Die elektronische Struktur wurde durch eine MO-Rechnung an dem hypothetischen isolierten Cluster $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ nach der Extended-Hückel-Methode sowie durch eine LMTO-Rechnung an der gesamten Struktur bestimmt. Die Ergebnisse beider Rechnungen ergeben stark lokalisierte Bindungen zwischen den Titanatomen des Clusters. Aus der LMTO-Rechnung konnten zusätzlich Annahmen über die Ursache der Unterbesetzung abgeleitet werden.

Die magnetischen Untersuchungen zeigten für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ paramagnetisches Verhalten, das im Falle des $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells im Temperaturbereich oberhalb von 25 K interpretiert werden konnte. Unterhalb dieser Temperatur wurden temperaturabhängige kooperative magnetische Wechselwirkungen beobachtet. Das magnetische Verhalten von $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ zeigte nur im Bereich zwischen 15 und 100 K Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen nach dem Angular-Overlap-Modell, Abweichungen im Tieftemperaturbereich wurden auf Sättigungseffekte zurückgeführt. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte oberhalb von 100 K sind größer als die berechneten. Dieser Befund, wie auch die hohen konstanten Werte der Suszeptibilität, die im Falle von $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ oberhalb von 50K gemessen wurden, lassen sich möglicherweise auf temperaturunabhängigen van Vleck-Paramagnetismus zurückführen.

5. Die Verbindungen $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ kristallisieren im $\text{Nd}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ -Strukturtyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcm$. Die Gitterkonstanten a , b und c betragen im Falle von $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$: 621,8(1), 721,2(2) und 1107,0(2) pm sowie 623,8(1), 713,1(1) und 1112,2(1) pm bei $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$.

Anhang A

Röntgenographische Tieftemperaturmessung von $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$

Tabelle A-1 *Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($x \approx 1,5$), gemessen bei -100 °C.*

Summenformel	$\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,5}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Gitterparameter	$a = 2318,52(15)\text{pm}$
Volumen der Elementarzelle	$12463,3(14) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte	$6,020 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$31,859 \text{mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,2 \text{mm}^3$
Kristallfarbe	schwarz
Temperatur	$173(5) \text{K}$
Wellenlänge	$\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 71,073 \text{pm}$)
Winkelbereich der Datensammlung	$2,48^\circ$ bis $28,22^\circ$
hkl -Bereich	$-30 \leq h \leq 30; -30 \leq k \leq 30; -30 \leq l \leq 30$
Zahl der gemessenen Reflexe	30581
Zahl der unabhängigen Reflexe	829
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	700
Absorptionskorrektur	numerisch [24]
Interner R-Wert	0,0748
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [38] und SHELXL-97 [32]
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F^2 , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	51
$GooF$ (vgl. Fußnote 20, S. 70)	1,040
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] (vgl. Fußnote 20, S. 70)	$R_1 = 0,0235; wR_2 = 0,0554$
R-Werte (alle Daten) (vgl. Fußnote 20, S. 70)	$R_1 = 0,0312; wR_2 = 0,0575$
Restelektronendichten min. / max.	$-2,671 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3} / 1,746 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$

Tabelle A-2 Wyckoff-Symbole, Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\ddot{a}q}$ [pm^2] für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($x \approx 1,5$), gemessen bei -100 °C.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\ddot{a}q}$	Besetzung
Pr(1)	96k	0,0850(1)	0,0850(1)	0,2344(1)	49(1)	1
Pr(2)	24e	0	0	0,3530(1)	45(2)	1
Ti(1)	48i	0	0,1514(1)	0,3487(1)	46(3)	1
Ti(2)	24d	0	1/4	1/4	57(4)	1
Ti(3)	24e	0	0	0,0865(2)	580(30)	0,74(2)
I	32f	0,1746(1)	0,1746(1)	0,1746(1)	70(2)	1
Se(1)	96k	0,1970(1)	0,1970(1)	0,4167(1)	41(2)	1
Se(2)	48h	0	0,1715(1)	0,1715(1)	44(2)	1
Se(3)	32f	0,4173(1)	0,4173(1)	0,4173(1)	48(2)	1
Se(4)	32f	0,0795(1)	0,0795(1)	0,0795(1)	200(3)	1
Se(5)	24e	0,1893(1)	0	0	67(3)	1
O(1)	96j	0	0,0872(2)	0,2968(2)	30(9)	1
O(2)	4a	0	0	0	100(50)	1

Tabelle A-3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm^2] (Definition s. S. 40 Fußnote 9) für $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($x \approx 1,5$), gemessen bei -100 °C.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	37(1)	37(1)	73(2)	4(1)	4(1)	5(1)
Pr2	37(2)	37(2)	61(3)	0	0	0
Ti1	66(8)	36(5)	36(5)	-16(6)	0	0
Ti2	59(11)	56(7)	56(7)	-15(9)	0	0
Ti3	850(40)	850(40)	50(20)	0	0	0
I2	70(2)	70(2)	70(2)	24(2)	24(2)	24(2)
Se1	42(2)	42(2)	38(3)	1(2)	1(2)	4(2)
Se2	51(4)	40(3)	40(3)	3(3)	0	0
Se3	48(2)	48(2)	48(2)	13(2)	13(2)	13(2)
Se4	200(3)	200(3)	200(3)	89(4)	89(4)	89(4)
Se5	113(7)	44(4)	44(4)	0	0	0
O1	30(20)	20(20)	40(20)	-3(17)	0	0
O2	100(50)	100(50)	100(50)	0	0	0

Anhang B

Parametersätze für die Extended-Hückel-Rechnungen

Tabelle B-1 *Hückel-Parameter für die Bandstrukturechnungen mit dem Programm YAeHMOP.*

Atom	Orbital	H_{ii} [eV]	ζ_1	c_1	ζ_2	c_2	Lit.
La	6s	-7,67	2,14				[121]
	6p	-5,01	2,08				
	5d	-8,21	3,78	0,7765	1,381	0,4586	
Pr	6s	-4,89	1,377				[122]
	6p	-3,32	1,377				
	5d	-6,35	2,779	0,6317	1,404	0,5084	
Sm	6s	-4,86	1,4				[123]
	6p	-4,86	1,4				
	5d	-6,06	2,747	0,7184	1,267	0,4447	
	4f	-11,28	6,907	0,7354	2,639	0,4597	
Ti	4s	-8,97	1,075				[124]
	4p	-5,44	1,075 ⁴⁷⁾				
	3d	-10,81	4,55	0,4206	1,40	0,7839	
Se	4s	-20,5	2,44				[125]
	4p	-14,4	2,07				
O	2s	-32,3	2,275				[55]
	2p	-14,8	2,275				

⁴⁷⁾ Der Wert wurde gegenüber dem Originalwert (0,675) verändert, vgl. Programmpaket YAeHMOP [65].

Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. -100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [2] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **1976**, *A32*, 751
- [3] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Uni. Press, London, **1932**.
- [4] W. Klemm, *Magnetochemie*, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, **1936**.
- [5] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1983**, *23(2)*, 66.
- [6] C. Deudon, A. Meerschaut, L. Cario, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 164.
- [7] J. A. Cody, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 406.
- [8] L. J. Tranchitella, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2265.
- [9] J. A. Cody, C. Deudon, L. Cario, A. Meerschaut, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 1181.
- [10] L. Cario, C. Deudon, A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 46.
- [11] M. Goga, R. Seshadri, V. Ksenofontov, P. Gülich, and W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 979.
- [12] C. Boyer-Candalen, C. Deudon, A. Meerschaut, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 554.
- [13] O. Tougait, J. A. Ibers, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2653.
- [14] O. Tougait, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 289.
- [15] V. Meignen, C. Deudon, A. Lafond, C. Boyer-Candalen, A. Meerschaut, *Solid State Sciences* **2001**, *3*, 189.
- [16] A. Meerschaut, A. Lafond, V. Meignen, C. Deudon, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 182.
- [17] A. P. Mackenzie, *Physica C* **1991**, *178 (4-6)*, 365.
- [18] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press **1975**.
- [19] J.-L. Pouchou, F. Pichoir, *Rech. Aérop.* **1984**, *3*, 13.
- [20] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [21] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1987**.
- [22] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: eine Einführung*, 5. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1994**.

- [23] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, VEB Verlag Technik Berlin, **1971**.
- [24] Fa. STOE & CIE GmbH, *Programm X-Shape Version 1.02*, Darmstadt **1997**; Fa. STOE & CIE GmbH, *Programm X-Red Version 1.08a*, Darmstadt **1996**.
- [25] R. C. Weast (Editor-in-Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida **1987**.
- [26] L. A. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [27] D. Harker, *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 381.
- [28] D. Sayre, *Acta Cryst.* **1952**, 5, 60.
- [29] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [30] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik-Verlag, Weinheim, **1979**, S.98.
- [31] P. Becker, *Acta Cryst.* **1977**, A30, 243.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, a program for the Refinement of Crystal structures*, Göttingen, **1997**.
- [33] P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, 43, 49.
- [34] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 83, 154.
- [35] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.* **1988**, C 44, 775.
- [36] International Union of Crystallography, *Acta Cryst.* **1982**, B 38, 699.
- [37] Fa. STOE & CIE GmbH, *Programm STOE WinXPOW, Version 1.04*, Darmstadt (**1998**).
- [38] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, a program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [39] V. Petříšek, M. Dušek, *The crystallographic computing system JANA2000*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic **2000**.
- [40] J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf 2k Version 1.6b: Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, **1998**.
- [41] K. Brandenburg, *Programm Diamond Version 2.1c*, Crystal Impact GbR, Bonn (**1999**).
- [42] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Hrsg.: F. A. Cotton, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1966**.
- [43] W. Urland, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 205.
- [44] P. Gütllich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 109.
- [45] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart · Leipzig **1999**.
- [46] S. E. Barnes, *Adv. Phys.* **1981**, 30, 801.
- [47] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York **2000**.
- [48] H. Bethe, *Ann. Phys.* **1929**, 3, 133.

- [49] H. Yamatera, *Naturwiss.* **1957**, *44*, 375.
- [50] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1958**, *31*, 95.
- [51] D. S. McClure in S. Kirschner (Editor), *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, McMillan, New York, **1961**.
- [52] C. E. Schäffer, *Structure and Bonding* **1968**, *5*, 68.
- [53] C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 401.
- [54] W. Urland, *Ein neuer Beitrag zur Magnetochemie der Lanthanide*, Habilitationsschrift, Universität Gießen, **1980**.
- [55] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [56] M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *100*, 6093.
- [57] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**.
- [58] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner, Stuttgart **1994**.
- [59] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Lecture Notes in Chemistry, Bd. 48, Springer, Berlin **1988**.
- [60] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory · An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer, Berlin **1990**.
- [61] J. K. Andzelm, J. W. Labanowski, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, Berlin **1991**.
- [62] H. Eschrig, *The Fundamentals of DFT*, Teubner, Stuttgart, Leipzig **1996**.
- [63] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841.
- [64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [65] G. A. Landrum, W. V. Glassey, *bind (ver 3.0)*, **1999**; bind is distributed as part of the YAeHMOP extended Hückel molecular orbital package and is freely available on the WWW at: <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>.
- [66] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, and O.K. Andersen, *Tight binding LMTO-ASA Program Version 4.7*, Stuttgart **1995**; O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **1975**, *B12*, 3060; O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571.
- [67] H. L. Skriver, *The LMTO Method – Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*. Springer, Heidelberg, New York, Tokyo **1984**.
- [68] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B.* **1998**, *58* 3865.
- [69] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- [70] S. T. Hatscher, *Untersuchungen im System Lanthanid, Titan, Sauerstoff, Selen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, **2000**.
- [71] a) E. P. Meagher, G. A. Lager, *Canadian Mineralogist* **1979**, *17*, 77 (Brookit); b) R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson, *American Mineralogist* **1995**, *80*, 448 (Rutil); J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3639 (Anatas).

- [72] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 83, 116.
- [73] J. C. Eisenstein, *Chem. Phys.* **1963**, 39, 2134.
- [74] W. Urland, *Chem. Phys.* **1979**, 38, 407.
- [75] A. Furrer, E. Warming, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1974**, 7, 3365. Zur Umrechnung der Kristallfeldparameter $A_4 \langle r^4 \rangle$ und $A_6 \langle r^6 \rangle$ in AO-Parameter siehe: W. Urland, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1042 und *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 83(1), 16.
- [76] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
- [77] O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, *Electronic Band Structure and its Applications*, (M. Yussouf, Ed.), Springer, Berlin **1986**.
- [78] O. Jepsen and O.K. Andersen, *Solid State Commun.* **1972**, 9, 1763.
- [79] C. J. Bradley, A. P. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solid*, Clarendon Press, Oxford **1972**.
- [80] O. K. Andersen, O. Jepsen, and M. Snob, *Linearized Band-Structure Method in Electronic Band Structure and its Applications*, Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin **1987**.
- [81] V. N. Antonov, B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 14561.
- [82] W. M. Temmerman, Z. Szotek, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 1184.
- [83] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, 9, 767.
- [84] O. Jepsen and O.K. Andersen, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1995**, 97, 35.
- [85] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163.
- [86] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 27, 93.
- [87] Z. Lyn, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, 15(19), 3277.
- [88] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4571.
- [89] D. J. Hinz, G. Meyer, T. Dedecke, W. Urland, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 97.
- [90] D. J. Hinz, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1994, 125.
- [91] J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krussel, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5829.
- [92] R. Tillinski, C. Näther, B. Winkler, W. Bensch, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, 627, 2576.
- [93] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2583.
- [94] S. -X. Liu, D. -P. Huang, C. -C. Huang, H. -D. Xu, J. -L. Huang, *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 273.
- [95] F. A. Cotton, P. A. Kibala, R. B. W. Sandor, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 25, 631.
- [96] F. A. Cotton, X. -J. Feng, P. A. Kibala, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2148.
- [97] D. Fenske, A. Grissinger, M. Loos, J. Magull, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 598/599, 121.

- [98] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York · San Francisco · London **1978**.
- [99] J. S. Margolis, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1367.
- [100] K. C. Turberfield, L. Passell, *J. Appl. Phys.* **1971**, 42(4), 1746; zur Umrechnung der Kristallfeldparameter $A_4 \langle r^4 \rangle$ und $A_6 \langle r^6 \rangle$ in AOM-Parameter siehe [75].
- [101] W. Urland, persönliche Mitteilung (Werte aus magnetischen Untersuchungen an PrI_3).
- [102] M. Grupe, W. Urland, *Naturwissenschaften* **1989**, 76, 327.
- [103] F. A. Weber, T. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1998**, Suppl. 15, 62.
- [104] I. Hartenbach, P. Lauxmann, T. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2001**, Suppl. 18, 151.
- [105] H. Müller-Bunz, *Modifizierung von Silicaten und Boraten dreiwertiger Lanthanide durch Oxid- und Fluoridionen*, Dissertation, Universität Stuttgart **2000**.
- [106] F. A. Weber, *Präparative Studien in den Mehrstoffsystemen Selten-Erd-Metall -Selen bzw. -Tellur und Sauerstoff*, Dissertation, Universität Stuttgart **1999**.
- [107] J. Felsche, *Struct. Bonding* **1973**, 13, 99.
- [108] T. B. Brennan, J. Ibers, *Acta Cryst. C*, **1991**, 47, 1062.
- [109] C. Deudon, A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1993**, 104, 282.
- [110] F. A. Weber, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 2071.
- [111] C. Sieke, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 196.
- [112] M. Grupe, W. Urland, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 465.
- [113] Y. Yang, J. Ibers, *J. Solid State Chem.* **2000**, 155, 433.
- [114] M. Grupe, F. Lissner, T. Schleid, W. Urland, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 616, 53.
- [115] H. Person, W. Urland, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 280.
- [116] a) T. Siegrist, W. Petter, F. Hulliger, *Acta Cryst. B*, **1982**, 38, 2872; b) C. Sieke, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 131.
- [117] H. Müller-Bunz, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 613.
- [118] K. Stöwe, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 733.
- [119] U. Kolitsch, V. Ijevskii, H. J. Seifert, I. Wiedmann, F. Aldinger, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6135.
- [120] K.-J. Range, M. Andratschke, A. Gietl, *Z. Krist.* **1996**, 211, 816.
- [121] C. Zheng, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1074.
- [122] P. Pyykkö, L. L. Lohr, Jr., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1950.
- [123] J. V. Oritz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2095.
- [124] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [125] R. Hoffmann, S. Shaik, J.C. Scott, M.-H. Whangbo, M.J. Foshee, *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 263.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, Juni 2002

Die experimentellen Arbeiten dieser Dissertation wurden im Zeitraum von Februar 1998 bis Februar 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstraße 9, 30167 Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Umland durchgeführt.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die bei der Erstellung dieser Arbeit auf verschiedenste Art und Weise beteiligt waren.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Werner Umland für die interessante und abwechslungsreiche Aufgabenstellung, für den gewährten Freiraum und dafür, daß er jederzeit bei Problemen zur Verfügung stand, danken.

Weiterhin möchte ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das nette Arbeitsklima und die Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Bei Herrn Dr. R. Wartchow möchte ich mich für die Durchführung der Einkristallmessungen sowie seine große Hilfsbereitschaft bei der Lösung kristallographischer Probleme bedanken.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.