

Modulationen in Kristallstrukturen

Lev Akselrud, Ulrich Schwarz und Yuri Grin

In den letzten Jahren haben detaillierte Untersuchungen von Kristallstrukturen gezeigt, dass die Anordnung der Atome sowohl in anorganischen als auch in organischen Verbindungen in einigen Fällen nicht vollständig mit einer klassischen dreidimensionalen Symmetrie beschrieben werden kann. Ähnliche Abweichungen von der Periodizität werden oft bei intermetallischen Verbindungen beobachtet. Beobachtet werden statische Verschiebungen der Atome aus den mittleren Positionen, die den Lagen in dreidimensionalen Raumgruppen entsprechen, so dass diese Strukturen im üblichen Sinne teilweise ungeordnet sind. Obwohl in einigen Fällen die gemittelte Kristallstruktur relativ gut mit dieser idealisierten Symmetrie beschrieben wird, gibt es Beispiele, bei denen eine konventionelle Raumgruppe nicht mehr geeignet ist. In diesen Fällen können die Auslenkungen um die mittleren Lagen oft mit Hilfe von trigonometrischen Funktionen (Modulations-Funktionen) beschrieben werden. Um Unordnung und Verschiebungen gemeinsam zu beschreiben, werden Parameterräume mit einer Anzahl von Dimensionen größer als drei verwendet ($3 + n$ Dimensionen, $n = 1, 2$ oder 3). Diese Modelle enthalten zusätzliche Modulationsvektoren, so dass die Beschreibung von Kristallstrukturen im Super-Raum es ermöglicht, die Translationssymmetrie zu erhalten. Dadurch werden sowohl das Beugungsbild als auch einige physikalische Eigenschaften der Kristalle im Wesentlichen richtig erfasst. Ein Programm zur Strukturanalyse in höherdimensionalen Räumen (WinCSD) wurde am Institut eingeführt und zur Beschreibung von Röntgenpulverdiagrammen angewandt (s. u.). Vier Gruppen von Kristallstrukturen können mit derartigen Modellen beschrieben werden:

1. Nicht-kommensurabel modulierte Kristallstrukturen: Hier kann das gemittelte Motiv mit der Symmetrie einer dreidimensionalen Raumgruppe beschrieben werden. Die Atomverschiebungen und Besetzungsfaktoren werden hingegen durch eine Funktion des Modulationsvektors $\mathbf{Q}_{d,i}$ mit irrationalen Werten der Vektorkomponenten definiert. Zu dieser Gruppe gehören Kristallstrukturen der Hochdruckmodifikationen der schweren Pnikogene (siehe "Sb-II").

2. Kommensurabel modulierte Kristallstrukturen: Hier besitzt der Modulationsvektor nur rationale Komponenten und die Kristallstruktur kann als Überstruktur mit der Symmetrie einer dreidimensionalen Raumgruppe beschrieben werden.

3. Nicht-kommensurable Komposit-Kristallstrukturen: Die Kristallstruktur ist durch zwei oder mehr Teilstrukturen charakterisiert, die eine oder zwei gemeinsame Translationsrichtungen mit gleichen Identitätsperioden (Gitterparametern) haben. Die Verhältnisse der Translationsvektoren der nicht-gemeinsamen Achsen sind irrational.

4. Kommensurable Komposit-Kristallstrukturen: Die Teilstrukturen haben rationale Verhältnisse der Translationsvektoren. Die Beschreibung als Überstruktur mit Symmetrie einer dreidimensionalen Raumgruppe ist möglich.

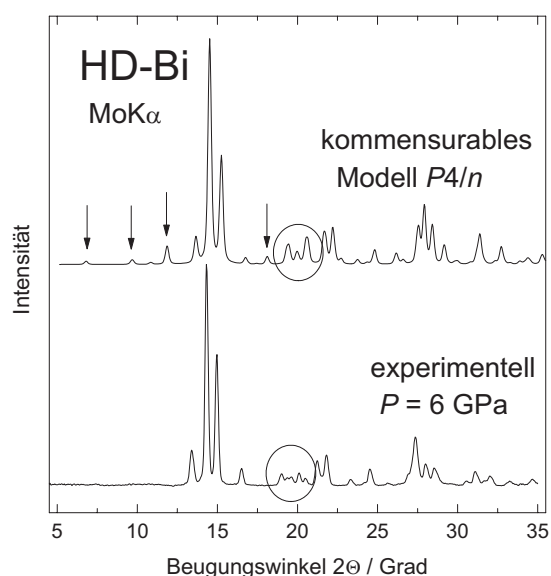


Abb. 1: Röntgenbeugungsdiagramme von Bismutpulver bei einem Druck von 6 GPa (unten) und Intensitäten berechnet auf der Basis eines kommensurablen Strukturmodells (oben). Einige offensichtliche Unterschiede sind markiert.

Fig. 1: X-ray diffraction diagram of bismuth powder at a pressure of 6 GPa (bottom) and intensities calculated on the basis of a commensurate structure model (top). Some apparent differences are marked.

Modulations in Crystal Structures

Lev Akselrud, Ulrich Schwarz and Yuri Grin

In the past few years, detailed investigations of crystal structures indicated that the atomic arrangement of some compounds, both inorganic and organic, cannot be described completely using classical three-dimensional symmetry. Similar deviations from periodicity are observed in a couple of intermetallic compounds. For these substances static displacements of atoms from average positions are observed. These positions correspond to those in three-dimensional space groups such that the arrangements are partially disordered in the usual sense. Although the average crystal structure is well described by this idealized symmetry in some cases there are examples in which a conventional space group is no longer suitable (Fig. 1). If so, the static displacements from the average position can be frequently described by trigonometric functions

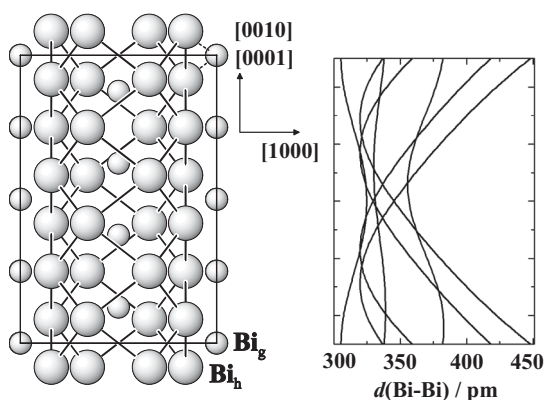


Fig. 2: Left: Incommensurate composite crystal structure of Bi-II shown in a projection along the b axis. Two tetragonal body centered sub-lattices form a superstructure with common a axes but different identity period in direction of the c axes.

Right: Interatomic distances of Bi-II as a function of a common z coordinate.

Abb. 1: Links: Inkommensurable Kompositstruktur von Bi-II in einer Projektion entlang der b-Achse. Zwei tetragonal innen-zentrierte Untergitter bilden eine Überstruktur mit gemeinsamer a-Achse, aber unterschiedlichen Identitätsperioden in Richtung der c-Achsen.

Rechts: Interatomare Abstände von Bi-II als Funktion einer gemeinsamen z-Koordinate.

(modulation functions). In order to characterize disorder and displacements concertedly, parameter spaces with a number of dimensions larger than three are employed ($3 + n$ dimensions, $n = 1, 2$ or 3). These models comprise additional modulation vectors so that the description of crystal structures in super space facilitates the conservation of translation symmetry.

Thus, the diffraction pattern as well as some physical properties of the crystal are basically comprehended correctly. A program for structure analysis in higher-dimensional space (WinCSD) was introduced at the institute and applied to describe X-ray powder diffraction diagrams. Four groups of crystal structures can be treated by these kinds of models:

1. Incommensurate Modulated Crystal Structures: Here, the average arrangement can be depicted using the symmetry of a three-dimensional space group whereas displacement of atoms and occupation factors are defined by a function of the modulation vector $\mathbf{Q}_{d,i}$ with irrational values of the vector components. The crystal structures of high-pressure modifications of heavy pnictogens pertain to this group (Fig. 2; see also “Sb-II”).

2. Commensurate Modulated Crystal Structures: In these cases the modulation vector holds only rational components. Such a crystal structure can be described in terms of a superstructure with a symmetry of a three-dimensional space group.

3. Incommensurate Composite Crystal Structures: This kind of crystal structure is characterized by two or more partial structures which comprise one or two common translation directions with combined identity periods (lattice parameters). The ratios of translation vectors of non-common axes are irrational.

4. Commensurate Composite Crystal Structures: The partial structures have rational ratios of the translation vectors. The characterization as a superstructure with a symmetry of a three-dimensional space group is possible.