ETH zürich

ETH Library

COLTURE: Ein Programm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen sowie Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und ternären Alkali- und Erdalkalimetallgalliden

Doctoral Thesis

Author(s):
Hofmann, Patrick

Publication date:
1997

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-001859893

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Dissertation ETH Nr. 12210

COLTURE

Ein Programm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen sowie Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und ternären Alkali– und Erdalkalimetallgalliden

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Patrick Hofmann
Dipl. Chem. ETH,
geboren am 26. Februar 1966
Bürger von Rüeggisberg, BE

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. M. Dobler, Korreferent

Zürich 1997

Zusammenfassung

Teil I

Colture — Ein Programm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen

Teil 1 der vorliegenden Arbeit beschreibt die Entwicklung des Visualisierungsprogrammes COLTURE. Es handelt sich um ein Computerprogramm zur interaktiven Visualisierung, zur Modifikation und zum Vergleich dreidimensionaler Strukturen, das speziell für die Ansprüche des Festkörperchemikers konzipiert wurde und das einige wichtige Fähigkeiten besitzt, die in bisher keinem anderen Programm enthalten sind. Trotzdem wurde die Bedienung sehr einfach gehalten.

Der Programmentwicklung ging eine grundlegende Analyse der bestehenden Software, der gewünschten neuen Funktionalitäten, von Datenstrukturen und Benutzeroberfläche sowie der Basishardware voraus.

Die Wahl von Silicon Graphics Maschinen hat sich als ausserordentlich glücklich erwiesen, da diese Hardwarelinie offenbar immer stärkere Bedeutung in der Hochleistungsvisualisierung gewinnt (im neuen Visualisierungszentrum der ETH — VISDOME — wird seit kurzem die z. Z. leistungsfähigste Hardware dieses Herstellers benutzt).

Zu den grundlegenden Richtlinien und Ideen, die bei der Implementierung des Programmes berücksichtigt wurden, gehört nicht nur die Wahl der Entwicklungstools, sondern auch der Aufbau der notwendigen Datenstrukturen, der objektorientierte Ansatz und die sinnvolle Aufteilung des Programmtextes in Module. Die Datenstrukturen sind hierarchisch gegliedert, ebenso wie der Chemiker seine Strukturen versteht: Ausgehend von kleineren Einheiten (Atome, Bindungen)

werden zunehmende komplexere Verknüpfungsmuster gebildet, die im Sinne von Komplexen, Molekülen oder Clustern interpretiert werden können, die wiederum die noch komplexere Gesamtstruktur bilden. Dabei sind genau im Sinne des strukturchemischen Verständisprozesses logische Verknüpfungen bzw. deren Auflösung möglich, um die für die jeweilige Fragestellung wichtigen Baumuster herausarbeiten und unabhängig von anderen Strukturteilen behandeln zu können. Auf die hierzu notwendigen Programmodule wird im einzelnen eingegangen, ebenso darauf, wie die Kommunikation zwischen den Modulen aufgebaut wird, wie die Interaktion mit dem Anwender vor sich geht und auf welche Weise die Schnittstelle zur Aufzeichnung von Animationen gelöst wurde. Auch die für die Darstellung verwendeten Grafikbibliotheken weden eingeführt. Einen tieferen Einblick in den hohen Leistungsstandard von COLTURE gibt die ausführliche Anleitung, die der Dissertation beiliegt. Das ursprüngliche Ziel, ein state-ot-the-art Visualisierungsprogramm zu erstellen, ist offenbar bereits gelungen. Sehr praktische Gründe für diese Bewertung sind 1. die grosse Akzeptanz, die COLTURE nicht nur an der ETH, sondern auch bei externen Forschungsgruppen geniesst. Darüber hinaus ist 2. der Modellbau fast völlig zum Erliegen gekommen, weil die guten Funktionalitäten des Programmes weit über das ursprüngliche Ziel, den Modellbau zu ersetzen, hinausgehen.

Als Beispiele hierzu werden Abbildungen aufgeführt, die mit der Hilfe von COLTURE für Publikationen erstellt wurden. Es handelt sich dabei ausschliesslich um Bildern von anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Nesper, die viele verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von COLTURE illustrieren. Am Ende dieses Teils folgt eine Übersicht über die erreichten Ziele und ein Ausblick über die Pläne für die Weiterentwicklung des Programmes. Abschliessend folgt eine Liste mit Publikationen, bei denen COLTURE-Grafiken verwendet wurden. Natürlich wurden alle auch farbigen Grafiken, beziehungsweise alle Strukturbilder im zweiten Teil, mit COLTURE erstellt. Auch dadurch sollte sich ein recht guter Überblick über die diversen Darstellungsmodi des Programmes ergeben.

Teil II

Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und ternären Alkali– und Erdalkalimetallgalliden und –Indiden

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese und der Charakterisierung von binären, pseudobinären und ternären Alkali- und/oder Erdalkalimetall-galliden und -indiden. Zum einen war über ternäre Gallide und Indide $M_xM'_yX$ (M=Li–Cs, M'=Ca–Ba, X=Ga, In) bisher wenig bekannt, doch wusste man aus Untersuchungen an entsprechenden Alumininiden, dass völlig neue Verbindungen und Strukturen durch unterschiedliche strukturdirigierende Komponenten M bzw. M' erhalten werden können.

Nach einem einführenden Kapitel, das Grundlagen der Synthesen und der Analysemethoden beschreibt, folgt eine Übersicht über die bekannten binären Erdalkalimetallgallide, die auf einer intensiven Literaturdurchsicht basiert.

Dabei werden Strukturen und elektronische Verhältnisse im Sinne lokaler Bindungskonzepte betrachtet. In den meisten Fällen zeigt sich dabei, dass die Verbindungen durchaus solchen lokalen Ansätzen genügen. Wichtig ist dabei, dass allfällige Mehrzentrenzustände erkannt und klassifiziert werden. Des weiteren muss man wissen, dass Sextettkonfigurationen durchaus häufig in solchen Verbindungen gefunden werden. Insgesamt konnten die erst kürzlich an ausgewählten Siliciden, Alumininiden und Galliden quantenmechanisch gewonnenen Erkenntnisse erfolgreich angewandt werden. Dabei fallen auch einige ungewöhnliche Verbindungen wie $Ba_{10}Ga$ auf, für die übersehene Heteroatome, beispielsweise Sauerstoff, postuliert werden.

In weiteren Kapiteln werden die Synthesen von ternären Verbindungen der Alkalimetalle mit Erdalkalimetallen und Gallium sowie deren Resultate vorgestellt. Für jedes Alkalimetall wurden Ansätze mit den röntgenografisch unterscheidbaren Erdalkalimetallen sowie Gallium durchgeführt. Jedes Kapitel beginnt mit einer Übersicht der bekannten Alkalimetallgallide, danach sind die Synthesen und

die Resultate ausführlich abgehandelt. Bei den Synthesen wurde üblicherweise eine grosse Anzahl von Tests im ganzen Bereich des Gibbs'schen Phasendreiecks ausgeführt. Neue Verbindungen sind in diesen Teilen jeweils erwähnt, die ausführlichen Daten der Strukturbestimmungen sind aber erst in einem späteren Kapitel zu finden. Die Beschreibung der Synthesen geht vor allem auf die generell auftretenden Probleme ein, die hauptsächlich auf die verwendeten Alkalimetalle, sowie die sehr grosse Reaktivität der Produkte zurückzuführen sind. Es war kaum möglich, neue Phasen rein zu erhalten. Aus diesem Grund konnten auch sehr wenige stoffspezifische physikalische Eigenschaften gemessen werden. Insgesamt wurden die ternären Systeme M'/Li/Ga (M'=Mg, Ca, Sr, Ba), M'/Na/Ga (M'=Ca, Sr, Ba), M'/K/Ga (M'=Mg, Sr, Ba), M'/Rb/Ga (M'=Mg, Ca, Ba) und M'/Cs/Ga (M'=Mg, Sr) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass nur in den Li-Systemen ternäre Phasen erhalten werden; in den anderen tritt eine deutliche Dominanz der binären Erdalkalimetallgallide gegenüber binären und ternären Alkalimetallverbindungen auf.

Danach wurden Versuche unternommen, binäre und pseudobinäre Phasen mit Alkalimetallen und Gallium oder Indium herzustellen. Dabei lag das Synthesezeil jeweils im Bereich der 2:3-Zusammensetzungen, die seit den ersten Untersuchungen in den sechziger Jahren immer wieder postuliert, aber nie kristallin gefunden wurden, obwohl DT-Analysen ihre Existenz bereits vermuten liessen. Trotz der schon erwähnten Schwierigkeiten bei Synthese und Analyse konnten mehrere der historischen Ergebnisse zum Teil bestätigt bzw. endgültig verworfen werden. Einerseits wurde verifiziert, dass Rb_2Ga_3 nicht existiert, andererseits wurden sehr viele Indizien auf die Existenz von Cs_2Ga_3 gefunden. Leider war es in keinem Fall möglich, Einkristalle zu finden. Die Pulveraufnahmen der Kalium-Indium-Proben lieferten immer wieder Hinweise auf das Auftreten von K_2In_3, auch hier konnten aber nie Einkristalle isoliert werden.

Vor allem über Kristallstrukturanalysen wurden alle neu gefundenen Phasen strukturell charakterisiert.

Die Verbindung $Li_{11}Ca_{15}Ga_{32.3}$ kristallisiert in einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe *Cmcm* mit den Achslängen 9.2656, 16.033 und 39.017Å. Eine auf Präzessionsaufnahmen festgestellte und in der Folge auch diffraktometrisch vermessene 12-fache Überstruktur der orthorhombischen Zelle konnte trotz grosser Anstrengungen bisher nicht aufgelöst werden. Immerhin konnte ein sinnvolles Strukturmodell auf der Basis der gefundenen unterbesetzten Galliumlagen hergeleitet werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Überstrukturzelle der Verbindung zu den grössten bisher bei intermetallischen Phasen gefundenen gehört.

Eine weitere Lithium enthaltende Phase ist $Li_3Ba_3Ga_{4.1}$. Diese Verbindung tritt in der Raumgruppe $P6_3mc$ mit den Abmessungen a=9.857 und c=6.795Å auf. Sie enthält flächenverknüpfte Bariumoktaeder und Tetraedersterne aus Gallium und Lithium. Eine anscheinend unterbesetzte Galliumlage konnte durch einen Zwillingsansatz verstanden werden. Die Verfeinerung eines Sauerstoffatoms in den "leeren" Ba_6-Oktaedern der ansonsten gut bestimmten Struktur gibt eine Besetzung von einem Sauerstoff in jeden siebten Oktaeder. Damit bleibt unklar, ob es sich um eine der interessanten Hetereoatom-stabilisierten Verbindungen handelt oder nicht.

Die binäre Phase K_2Ga_3 ist isotyp zu den bereits bekannten analogen Rubidium- und Cäsiumindiden ($I4/mmm$, a=6.151, c=14.816Å). Obwohl bei der Strukturbestimmung immer mehrere grosse Restelektronendichten auftauchen, konnte die Struktur dank einem Domänenmodell gelöst werden. Diese Verbindung wurde seit den sechziger Jahren mehrmals postuliert und wieder verworfen. Sie wurde nun endgültig strukturell charakterisiert. Das Domänenmodell gibt Hinweise auf eine Sauerstoffkontamination an den Domänengrenzflächen, was gut mit der extremen Oxidationsempfindlichkeit der Phase in Einklang zu bringen ist.

Schliesslich konnte eine neue pseudobinäre Phase mit der Summenformel K_2InGa_2 charakterisiert werden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/ncm$, wegen des Gallium-Indium-Austauschs vergrösserte sich die Zelle (a=9.004, c=15.502Å). Der geordnete Ersatz von Gallium durch Indiumatome führt zu sichtbaren Span-

nungen in der Struktur, die sich u. a. durch eine grosse Aufweitung der ab Ebene zeigen.

In einigen Ansätzen mit Kalium und Indium konnten aus Synthesen in Stahlampullen bei hohen Temperaturen schöne Kristalle (Raumgruppe *Pnma*, a=15.942, b=32.539 und c=18.812Å) isoliert werden, die nur in Spuren auftraten. Röntgenografische Untersuchungen bestätigten eine neue Phase, in der jedoch sehr kurze Indium–Indium–Abstände aufzutreten schienen. Elementaranalysen an wenigen Einkristallen zeigten dann, das bei der Synthese Nickel aus dem Tiegelmaterial mit den Edukten reagiert hatte. Schliesslich konnte die Summenformel zu $K_{10}In_{10}Ni$ bestimmt werden. Erst nach der kompletten Charakterisierung der Verbindung wurde bekannt, dass diese Phase kurze Zeit vorher von einer anderen Arbeitsgruppe schon publiziert worden war.

Insgesamt zeigen die Resultate aus dem zweiten Teil der Arbeit, dass sich offenbar, abgesehen von Lithium, das ja kein typisches Alkalimetall ist, keine ternären Phasen bilden. Es wurde mit K_2Ga_3 auch eine neue binäre Randphase gefunden. Der Erfolg bei den ternären Lithiumverbindungen hat offenbar verschiedene Gründe, von denen aber der gemeinsame Aufbau von Li/Ga–Netzwerken als wichtig erkannt wurde. In diesem Bereich und bei den pseudobinären Ga/In–Verbindungen liegt sicher noch Raum für weitere lohnenswerte Experimente.

Abstract

Part I

Colture — A program for the interactive visualisation of solid state structures

Part 1 of this thesis describes the development of the visualisation program COLTURE. It is a computer program for the interactive visualisation, manipulation, modification and comparison of three dimensional models of solid state structures, which has been designed especially for the requirements of the solid state chemist, and includes several features that can not be performed by any other program. Nevertheless it is very easy and sophisticated to use.

Prior to the development of the program a detailed analysis was undertaken, of existing software, desired functionalities, of data structures and user interface issues as well as of the hardware possibilities. The choice of Silicon Graphics computers has turned out to be very fortunate because just these have gained more and more importance in high performance visualisation (the novel visualisation center of ETH — VISDOME — utilizes the hitherto fastest machine of this manufacturer in this field).

The basic guidelines and ideas which had to be considered during the development of the program concern not only the development tools but also the generation of reusable and extensible data structures and an object-oriented model, and a reasonable partitioning of the program text. The data is structured in a hierarchical way just like the chemist does it with his structures: Starting form small units (atoms, bonds) more and more complex linkages can be set up which can be interpreted as complexes, molecules or clusters. These finally form the even

more complicated general structure. Some very practical experiences show that the original aim of generating a state-of-the-art visualisation program is already reached: 1. the acceptance of the program and the generated pictures is very high, not only inside ETH, but also by external groups. 2. model building has completely vanished, because the excellent featureset of COLTURE surpasses the primary aim to replace the building of models by far.

Representativ pictures from publications which have been worked out using COLTURE are displayed. These, and the figures in the second part of this thesis, show a wide range of the possibilities of the program. In addition some publications are listed which are known to include pictures generated with the aid of COLTURE. Eventually some possible future extensions are discussed.

Part II

Synthesis, structure and properties of binary and ternary alkali– and alkalineearth metal gallides and indides

The second part starts with a short introduction explaining the basics of the used synthetic and analytical methods, followed by a review of known binary alkaline earth metal gallides.

Not very much is known about ternary gallides and indides $M_xM'_yX$ (M=Li Cs, M′=Ca-Ba, X=Ga, In). Investigations of corresponding aluminides systems however have shown that essentially new compounds and structures may be found by using the structure directing influence of the M and M′ components. For the binary gallides structures and local chemical bonding concepts are correlated revealing that such compounds can be understood in relative simple terms. It is important to note that multicenter bonding has to be considered and that sextett

configurations and free electron pairs are frequent features in such intermetallics. Some compounds which cannot be understood in such terms like $Ba_{10}Ga$ are doubtful in that sense that they may contain extra heteroatoms like oxygen. The geometric investigations reveals a lot of suitable octahedral holes.

In the experimental part the synthesis in the ternary systems M′/Li/Ga (M′=Mg, Ca, Sr, Ba), M′/Na/Ga (M′=Ca, Sr, Ba), M′/K/Ga (M′=Mg, Sr, Ba), M′/Rb/Ga (M′=Mg, Ca, Ba) und M′/Cs/Ga (M′=Mg, Sr) are presented. Most of the samples are extremely reactive and sensitive to traces of air and moisture. That is one reason why only very few pure phases have been synthesized. Except for lithium in most of the alkali metal systems no ternary phases have been found, which is traced back to the predominant stability of the binary alkaline earth metal gallid compounds.

In addition, experiments to investigate new binary and pseudobinary phases with partial gallium exchange by indium have been carried out. Emphasis has been laid on the 2:3 stoichiometry of alkali metal and gallium or indium, because quite recently several new discoveries in this field have been reported. While Rb_2Ga_3 definitely is not existent, fine powders of K_2In_3 and Cs_2Ga_3 have been synthesized. K_2Ga_3 was investigated by single crystal X-Ray diffraction (a=6.151, c=14.816Å, $I4/mmm$). Some spurious traces of electron density have unfolded to a second structure image which is shifted with respect to the main structure. A domain model describes this observation. At the domain boundaries oxygen impurities may trigger the dislocations.

Two novel ternary lithium gallides have been synthesized and characterized:

$Li_{11}Ca_{15}Ga_{32.3}$ crystallizes with the orthorhombic space group $Cmcm$ with unit cell dimensions of a=9.2656, b=16.033 and c=39.017Å. Precession photographs of crystals of this phase show weak superstructure reflections, which were measured on an IPDS diffractometer. These lead to a twelve times larger superstructure and thus to one of the largest unit cells hitherto known for intermetallic phases. In spite of extensive efforts, the 6*2 times superstructure could not be solved

during the present work, however, a possible model was derived and is explained in detail.

A second new lithium containing phase is $Li_3Ba_3Ga_{4.1}$. This compound crystallizes in the space group $P6_3mc$ with a=9.857 and c=6.795Å. Main building blocks are face sharing Barium octahedra and tetrahedral stars made up of Gallium and Lithium.

The last new compound is the pseudobinary phase K_2InGa_2 ($P4_2/ncm$, a=9.004, c=15.502Å). The prolongation of the a and b axis with respect to known 2:3-phases can be accounted for by a distortion model.

In experiments carried out with indium and potassium in order to get K_2In_3, neat crystals were found, which were thoroughly characterized and found to be the intermetallic phase $K_{10}In_{10}Ni$. The educts had obviously reacted with nickel, a component of the ampoule. Unfortunately it turned out that this phase had been found quite recently by another research group.

In conclusion, it has been found, that there are no ternary gallides ot the heavier alkalimetals in the investigated systems. The success with ternary lithium gallids may be due to the fact that there are common frameworks formed by lithium and gallium. Some future potential is seen in this field, and for the pseudobinary gallide-indides.