

Zur Struktur AEP16c3 - II (W.Massa 6.11.2016)

Unter dem Gesichtspunkt, ob nicht doch ein As_8 -Anion in Kronenform beteiligt ist, wurde die Aufstellung des Fehlordnungsmodells für das Anion neu aufgerollt. Berücksichtigt wurden, wie im Bericht I vom 9.9.16, die As-Positionen 1-6, die alle Reste elektronendichten über ca. $3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ erfassen:

Ein NbAs_8 -Anion in Krone-Form (Sessel-Sessel) lässt sich geometrisch natürlich ganz gut in die Kugelschale mit insgesamt 26 fehlgeordneten As-Lagen legen. Tatsächlich konnte man durchaus überlegen, ob man das ganze nicht auch **nur** mit As_8 -Kronen erklären kann. Statt einem As_{11} -Windrad könnte man eine durch die 3-zählige Achse über 3 Lagen fehlgeordnete Krone mit As1,2,3 und 4 annehmen (Abb. 1).

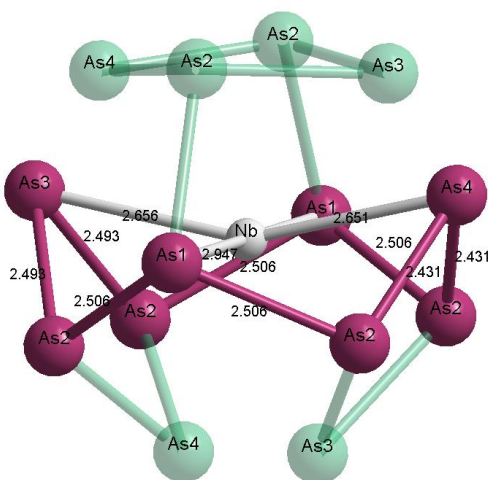


Abb. 1.

Dagegen spricht jedoch klar, dass der Abstand Nb-As1 mit 2.947 \AA gegenüber sonst ca. 2.65 \AA nur mit einem dreibindigen As1 zu erklären ist. Das heißt, der Beitrag des NbAs_{11} -Windrads ist unzweifelhaft. Es kann in zwei Orientierungen vorliegen, mit As3 als "Spitze" oder mit As4. (Abb. 2)

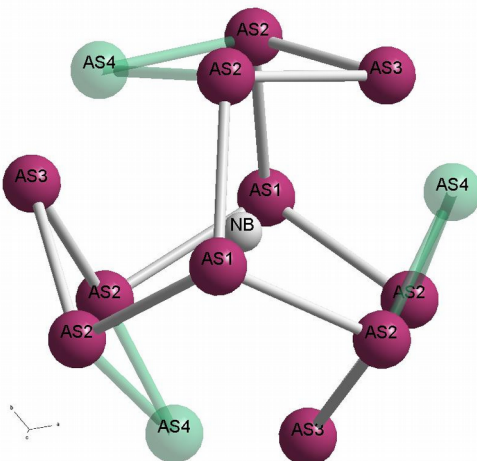


Abb. 2. Zwei mögliche Orientierungen eines As_{11}^{2-} - Anions, Komponenten A und B

Die Besetzung beider Orientierungen zusammen kann durch Verfeinerung der As1-Besetzung bestimmt werden, da es nicht zu einem As₈-Ring gehören kann. Wegen möglicher Störung durch Korrelationen mit der benachbarten As5-Lage (s.u.) wurde diese iterativ durch abwechselnde Freigabe und Festhalten von Besetzungs- und Auslenkungsparametern zu $\text{SOF}(\text{As1}) = 0.648$ verfeinert.

Die damit noch nicht erfassten weiteren Anionen-Varianten müssen As5 und As6 und eventuell Beiträge von As2, 3 und 4 enthalten. Da die Abstände Nb-As5,6 bei 2.6 - 2.7 Å liegen, sollten As5 und As6 zweibindig sein. Während die verfeinerten Besetzungen von As3, 4 und 5 wegen genügend großer Abstände zum Nachbarn verlässlich sind (durch Testverfeinerung mit willkürlich verändertem SOF bestätigt), sind sie für das nur 0.3 Å auseinanderliegende Paar As2/As6 nur schlecht definiert. Die Summe von 0.865 sollte aber verlässlich sein. Durch Vergleich der experimentell bestimmten Besetzungen mit den für verschiedene Fehlordnungsmodelle berechneten, war zu hoffen, dass eine Entscheidung über das "richtige" Modell möglich sein sollte. Dazu wurde eine EXCEL-Tabelle aufgestellt (Anlage "Besetzungen.ods"), in der für variable Anteile der 4 Komponenten die resultierenden theoretischen Besetzungen auf den 6 As-Lagen zu berechnen sind (Tabelle 1).

Die Komponenten A und B stellen das NbAs₁₁²⁻-Anion mit As3 bzw. As4 als Spitzen dar (Abb. 2), Komponente C ist das NbAs₈²⁻-Anion in der klassischen Kronenform (Abb. 3), Komponente D das im ersten Bericht benutzte NbAs₈²⁻-Anion mit "Wanne-Sessel" (WS) Konformation (Abb. 4).

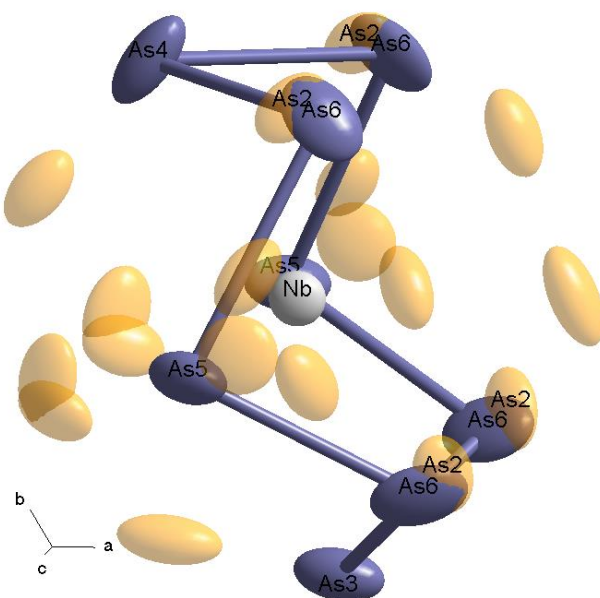


Abb. 3. Mögliche Komponente C, As₈²⁻-Anion in Kronenform. Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Gelb: restliche As-Lagen.

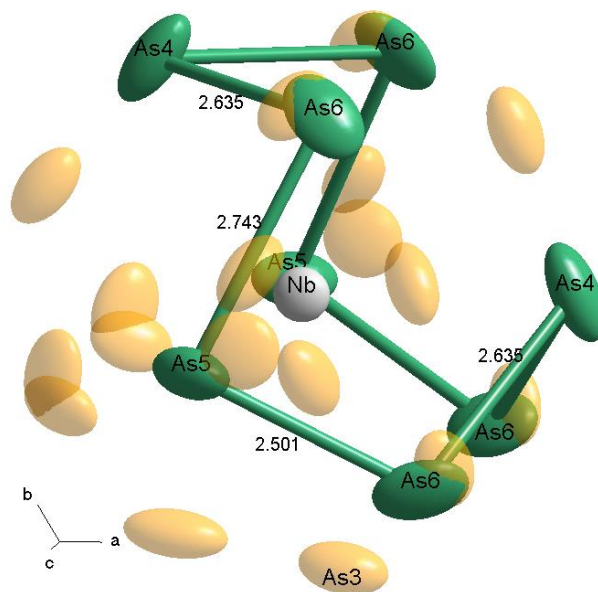


Abb. 4. Mögliche Komponente D, As_8^{2-} -Anion in Wanne-Sessel-Form. Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 1a. Besetzungen für Modell mit As_8 -Krone

Besetzungen im Anionen-Fehlordnungsmodell von Struktur AEP16C3
 $[\text{K}(\text{crypt})]_2 [\text{NbAs}_{11}]_x [\text{NbAs}_8]_{1-x}$

| Komponente | Anion | Besetzung |
|------------|-----------|-----------|
| A | As11 L | 0,42950 |
| B | As11 R | 0,21850 |
| C | As8 Krone | 0,35200 |
| D | As8 W-S | 0,00000 |
| Summe | | 1,00000 |

| As-Lagen | As1 | As2 | As3 | As4 | As5 | As6 | Summe As2+6 |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| Komp. A | 0,14317 | 0,42950 | 0,21475 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,42950 |
| Komp. B | 0,07283 | 0,21850 | 0,00000 | 0,10925 | 0,00000 | 0,00000 | 0,21850 |
| Komp. C | 0,00000 | 0,23467 | 0,05867 | 0,05867 | 0,11733 | 0,00000 | 0,23467 |
| Komp. D | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |

| Berechnete Besetzungen | 0,21600 | 0,88267 | 0,27342 | 0,16792 | 0,11733 | 0,00000 | 0,88267 |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|

| Beobachtete Besetzungen | 0,21600 | 0,46260 | 0,27340 | 0,18900 | 0,09390 | 0,40560 | 0,86820 |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|

Tabelle 1b. Besetzungen für Modell mit As₈-Wanne-Sessel

Besetzungen im Anionen-Fehlordnungmodell von Struktur AEP16C3
[K(crypt)]₂ [NbAs₁₁]_x [NbAs₈]_{1-x}

| Komponente | Anion | Besetzung |
|------------|-----------------------|-----------|
| A | As ₁₁ L | 0,54680 |
| B | As ₁₁ R | 0,10120 |
| C | As ₈ Krone | 0,00000 |
| D | As ₈ W-S | 0,35200 |
| Summe | | 1,00000 |

| As-Lagen | As1 | As2 | As3 | As4 | As5 | As6 | Summe As ₂ +6 |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------------------|
| Komp. A | 0,18227 | 0,54680 | 0,27340 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,54680 |
| Komp. B | 0,03373 | 0,10120 | 0,00000 | 0,05060 | 0,00000 | 0,00000 | 0,10120 |
| Komp. C | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |
| Komp. D | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,11733 | 0,11733 | 0,23467 | 0,23467 |

| | | | | | | | |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Berechnete Besetzungen | 0,21600 | 0,64800 | 0,27340 | 0,16793 | 0,11733 | 0,23467 | 0,88267 |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|

| | | | | | | | |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Beobachtete Besetzungen | 0,21600 | 0,46260 | 0,27340 | 0,18900 | 0,09390 | 0,40560 | 0,86820 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|

Tatsächlich kann man die Unterschiede in der Besetzung von As₃ und As₄ (nur As₄ in der Wanne-Sessel-Form, As₃ und As₄ in der Kronenform) durch unterschiedliche Besetzung der beiden As₁₁-Varianten kompensieren. Deshalb errechnen sich für beide äquivalenten Modelle dieselben R-Werte: $wR_2 = 13.90\%$, $R_1 = 5.25\%$. Der Unterschied liegt nur darin, wo man die Bindungen zieht. Hier muss also tatsächlich die Theorie entscheiden. In beiden Modellen weichen die Bindungslängen und Winkel teilweise deutlich von den üblichen Werten ab, da die verfeinerten Lagen durch die hohe Fehlordnung und z.T. große Nähe der Splitlagen verfälscht werden. In Wirklichkeit werden auch As₃ und As₄ leicht unterschiedliche Positionen einnehmen, je nachdem ob sie zu einem NbAs₁₁²⁻- oder einem NbAs₈²⁻- Anion gehören. Darauf weisen die Ellipsoide hin. Aber dies noch verfeinern zu wollen, ist sicher zuviel verlangt. Zudem ist die alternative Zuordnung von As₂ oder As₆ für eine bestimmte Komponente nicht immer klar zu treffen. Jedenfalls sollte die verfeinerte Geometrie nicht unbesehen für Energie-Rechnungen verwendet werden.