

# Dichte Packung durch Sechseckschichten

— eine Packungsanalyse der *Cambridge Structural Database* —

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Nils Braun  
aus Freiburg i.Br.  
– 2004 –

INAUGURAL–DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht–Karls–Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom–Chemiker Nils Braun  
aus Freiburg i.Br.  
– 2004 –

Tag der mündlichen Prüfung: 5. April 2004

# Dichte Packung durch Sechseckschichten

— eine Packungsanalyse der *Cambridge Structural Database* —

Gutachter: Prof. Dr. Gottfried Huttner  
Prof. Dr. Jochen Schirmer

## Kurzzusammenfassung

Die Eigenschaften von Molekulkristallen werden nicht nur durch die Eigenschaften der Moleküle bestimmt, welche die Kristallpackung aufbauen, sondern ebenso durch die Art der Packung im Kristall. Während die Eigenschaften der Moleküle im allgemeinen gut verstanden sind, ist die Art der Packung von Molekülen in einem Kristall wesentlich weniger gut bekannt. In vielen Fällen wird sie auch nicht weiter analysiert. Dies liegt wenigstens zum Teil daran, daß geeignete Werkzeuge für die Analyse molekularer Packungsmuster fehlen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung von Algorithmen und Werkzeugen für die automatische Packungsanalyse großer Datenbestände. Von den verschiedenen Ansätzen, die hierbei verfolgt wurden, hat sich die Klassifizierung von Packungen in Bezug auf das Vorliegen und die Stapelung von dichtest gepackten Schichten besonders bewährt. Eine Korrelation zwischen der Molekülform, angenähert durch das Ellipsoid der zweiten Momente, und dem Packungsmuster läßt sich in vielen Fällen auffinden. Das aufregendste Ergebnis dieser Untersuchung ist die Erkenntnis, daß über 30% der analysierten Packungsmuster (130 000 Strukturen der *Cambridge Structural Database*) durch das Vorliegen dichtest gepackter Ebenen charakterisiert sind.

## Abstract

The properties of molecular crystals depend on the properties of the molecules as well as the kind of packing of these molecules within the crystalline material. While the molecular properties are generally well understood, the kind of packing of molecules within a crystal is far less well understood and is in many cases not even analysed. This is in part due to the fact, that appropriate tools for the analysis of molecular packing are missing. The research described in this thesis focuses on developing algorithms and tools for an automatic analysis of large databases in this respect. From the different approaches taken, classification of packings with respect to the presence and stacking of close packed layers proved most successful. If the shape of the molecules is approximately described by their second moment ellipsoids, correlations between the ellipsoidal shape and the kind of packing are evident. The most exciting finding of this work is that more than 30% of the packings analysed (130 000 structures from the *Cambridge Structural Database*) are characterised by the presence of close packed layers.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, daß ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Dezember 2003 unter Anleitung von Prof. Dr. G. Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

HERRN PROF. DR. GOTTFRIED HUTTNER

danke ich für die großzügige Unterstützung und für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Algorithmen und Modelle</b>                                | <b>6</b>  |
| 2.1. Allgemeines Prinzip der Packungsanalyse . . . . .           | 6         |
| 2.2. Ermittlung des geometrischen Schwerpunktes . . . . .        | 8         |
| 2.3. Analyse der zweiten Momente . . . . .                       | 8         |
| 2.4. Molekulare Gestalt . . . . .                                | 10        |
| 2.5. Molekulares Volumen . . . . .                               | 12        |
| 2.6. Methode der verknüpften Oktaeder . . . . .                  | 14        |
| 2.6.1. Grundlagen . . . . .                                      | 14        |
| 2.6.2. Bewertung von Oktaedern . . . . .                         | 15        |
| 2.6.3. Erweiterung und Optimierung des Algorithmus . . . . .     | 17        |
| 2.6.4. Grenzen der Methode der verknüpften Oktaeder . . . . .    | 19        |
| 2.7. Methode der Sechseckschichten . . . . .                     | 19        |
| 2.7.1. Suche nach Sechsecken . . . . .                           | 20        |
| 2.7.2. Auswahl des packungsbeschreibenden Sechsecks . . . . .    | 23        |
| 2.7.3. Ebenengleichung von Schichten . . . . .                   | 24        |
| 2.7.4. Schichtebenenabstand . . . . .                            | 25        |
| 2.7.5. Schichten aus gleichen Sechsecken . . . . .               | 25        |
| 2.7.6. Mathematische Beschreibung der Verschiebung . . . . .     | 27        |
| 2.7.7. Stapelfolge . . . . .                                     | 30        |
| 2.7.8. Auswahl der packungsbeschreibenden Verschiebung . . . . . | 32        |
| 2.8. Auffinden von Elementarzellen . . . . .                     | 33        |
| 2.8.1. Bestimmung der kubisch-flächenzentrierten Zelle . . . . . | 33        |
| 2.8.2. Bestimmung der kubisch-innenzentrierten Zelle . . . . .   | 34        |
| 2.8.3. Bestimmung neuer Zellachsen . . . . .                     | 35        |
| <b>3. Ideale Packungstypen</b>                                   | <b>37</b> |
| 3.1. Kubisch-dichteste Kugelpackung . . . . .                    | 37        |
| 3.2. Hexagonal-dichteste Kugelpackung . . . . .                  | 40        |
| 3.3. Kubisch-innenzentrierte Kugelpackung . . . . .              | 43        |
| 3.4. Vergleich der idealen Packungstypen . . . . .               | 47        |
| 3.5. Zusammenhang zwischen idealen Packungstypen . . . . .       | 49        |
| 3.5.1. Kubisch-dichtest — innenzentriert-dicht . . . . .         | 49        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4. Packungsanalyse</b>   | <b>51</b>  |
| 4.1. Molekulare Gestalt . . . . .                                       | 51         |
| 4.2. Strukturen mit konstantem oder alternierendem Schichtebenenabstand | 54         |
| 4.3. Auswahl der Verschiebungsrichtung und -länge . . . . .             | 55         |
| 4.4. Drehwinkel der Sechsecke . . . . .                                 | 57         |
| 4.5. Verschiebungsrichtung und -länge . . . . .                         | 58         |
| 4.6. Strukturen mit konstantem Verschiebungsvektor . . . . .            | 60         |
| 4.6.1. Korrelation zur molekularen Gestalt . . . . .                    | 64         |
| 4.6.2. Verschiebungslänge 0.33 bei konstantem Verschiebungsvektor . .   | 66         |
| 4.6.3. Verschiebungslänge 0.5 bei konstantem Verschiebungsvektor . .    | 69         |
| 4.6.4. Fazit . . . . .  | 71         |
| 4.7. Strukturen mit alternierendem Verschiebungsvektor . . . . .        | 73         |
| 4.7.1. Korrelation zur molekularen Gestalt . . . . .                    | 76         |
| 4.7.2. Verschiebungslänge 0.33 bei alternierendem Verschiebungsvektor   | 76         |
| 4.7.3. Fazit . . . . .  | 79         |
| 4.8. Neuer Schichtpackungstyp . . . . .                                 | 80         |
| <b>5. Methoden und Programme</b>  | <b>83</b>  |
| 5.1. Allgemeine Angaben . . . . .                                       | 83         |
| 5.2. Datenbasis . . . . .   | 83         |
| 5.3. Programme . . . . .  | 84         |
| 5.3.1. Crystpack . . . . .  | 85         |
| 5.3.2. Programme zur Auswertung . . . . .                               | 89         |
| <b>6. Zusammenfassung</b>   | <b>94</b>  |
| <b>Anhang</b>   | <b>101</b> |
| <b>A. sample.cmd Beispieldatei</b>                                      | <b>101</b> |
| <b>B. crplog Logdatei</b>   | <b>102</b> |
| <b>C. hexpack Ausgabedatei</b>  | <b>106</b> |
| <b>D. hexpackAnalysis.awk</b>   | <b>111</b> |
| <b>E. Tabelle der van-der-Waals-Radien</b>                              | <b>120</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>123</b> |

# 1. Einleitung

Seit einigen Jahrzehnten werden bekannte Festkörperstrukturdaten in zwei großen Datenbanken abgelegt. Für anorganische Strukturen steht die *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*<sup>1</sup> zur Verfügung. Organische und metallorganische Verbindungen werden in der *Cambridge Structural Database (CSD)*<sup>2</sup> gesammelt. Mittlerweile enthält die *CSD* über 300 000 Strukturen, wobei über 50% der Verbindungen ein Metall enthalten und somit der Metallorganik zuzurechnen sind.<sup>3</sup> Zur Abfrage und Visualisierung der Strukturen stehen umfangreiche Programme zur Verfügung,<sup>4</sup> die in immer größerem Maße genutzt werden.<sup>5</sup>

Für den Chemiker sind von der Vielzahl der verfügbaren Daten meist nur die Koordinaten der Atome eines Moleküls von Interesse. Dabei steht die Untersuchung der Konstitution und der Bindungsverhältnisse im Vordergrund. Diese Daten werden auch intensiv und in ihrer ganzen Breite verwendet.<sup>6</sup> So dienen sie zur Überprüfung von van-der-Waals-Radien<sup>7</sup> und Wasserstoffbrückenbindungen,<sup>8</sup> aber auch chemische Eigenschaften wie die Oxidationszahl von Metallen lassen sich aus den Festkörperstrukturdaten herleiten.<sup>9</sup> Zusätzlich läßt sich auch eine Konformationsanalyse für Moleküle oder Molekülfragmente durchführen, die Rückschlüsse auf das Verhalten in Lösung zuläßt.<sup>10,11,12</sup> Alle diese Informationen tragen zu einem genaueren Bild der Moleküle bei.

Der Aufbau von Kristallen ist dagegen weitgehend unverstanden. Hierbei spielen vor allem die intermolekularen Wechselwirkungen eine große Rolle.<sup>13,14</sup> Unter diesen Wechselwirkungen werden besonders die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zur Synthese von supramolekularen Aggregaten und Kristallen ausgenutzt.<sup>15,16,17</sup> Die Wechselwirkung, die am häufigsten den Kristallaufbau bestimmt, ist die van-der-Waals-Wechselwirkung. Die Vorhersage der Kristallstruktur gestaltet sich damit schwierig und ist bisher nur in seltenen Fällen erfolgreich. So kam Gavezzotti 1994 zu dem Schluß, daß eine Vorhersage nicht, oder nur selten gelingt.<sup>18</sup> Seither hat sich nicht allzu viel auf diesem Gebiet geändert. Wie jüngste Versuche zeigen, ist eine Vorhersage selbst für kleine organische Moleküle sehr schwierig.<sup>19,20,21</sup> Diese Versuche beruhen darauf, die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen über das von Kitaigorodskii<sup>22</sup> erstmals eingeführte Atom-Atom-Potential<sup>23,24,25</sup> zu berechnen und so ein Minimum für die Kristallisations- oder Gitterenergie in verschiedenen vorgegebenen Raumgruppen zu finden.

Die Informationen einer ganzen Datenbank zu nutzen beschreibt der Ansatz von Motherwell, der mit Hilfe der *CSD* eine Kristallstruktur vorherzusagen versucht.<sup>26,27</sup> Hier-

bei werden zu dem zu simulierenden Molekül ähnliche Strukturen aus der Datenbank extrahiert und die Atomabstände über einen Genetischen Algorithmus dem Datensatz aus der *CSD* innerhalb einer vorgegebenen Raumgruppe angepaßt. Da bei den meisten Verfahren zur Berechnung und Vorhersage einer Kristallstruktur eine Annahme für die Raumgruppe erfolgen muß, ist es von Interesse, die Verteilung der Strukturen auf die einzelnen Raumgruppen zu kennen.

A. I. Kitaigorodskii war neben Nowacki<sup>28,29</sup> der Erste,<sup>30</sup> der die zu seinen Zeiten noch vergleichsweise wenigen Festkörperstrukturdaten ohne Computerunterstützung auf die Verteilung bezüglich der Raumgruppen untersuchte.<sup>31</sup> Er stellte fest, daß die meisten Strukturen nur in wenigen Raumgruppen kristallisieren.<sup>32</sup> Von den 230 möglichen Raumgruppen versammeln sich mehr als 80% aller Verbindungen in den sechs Raumgruppen  $P2_1/c$ ,  $P\bar{1}$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $C2/c$ ,  $P2_1$  und  $Pbca$  (siehe Tabelle 1.1).

| Raumgruppe   | Anteil in % |
|--------------|-------------|
| $P2_1/c$     | 35.3        |
| $P\bar{1}$   | 20.7        |
| $P2_12_12_1$ | 8.6         |
| $C2/c$       | 7.4         |
| $P2_1$       | 5.6         |
| $Pbca$       | 3.7         |

Tabelle 1.1.: Anteil der Verbindungen in den sechs häufigsten Raumgruppen an der Gesamtzahl der Verbindungen der *CSD*.<sup>33</sup>

Es war wiederum Kitaigorodskii, der schon früh das Prinzip der dichten Packung in Molekülkristallen organischer Verbindungen postulierte.<sup>34</sup> Dieses Prinzip kann auch auf die meisten metallorganischen Verbindungen angewandt werden, da sie in ihrer äußeren Hülle zumeist aus organischen Liganden bestehen. Er schloß, daß organische Moleküle, angenähert durch Kugeln oder besser Ellipsoide, bevorzugt in wenigen Raumgruppen kristallisieren, da diese eine dichte Packung gewährleisten. Dafür schienen die Raumgruppen  $P2_1/c$  und  $P\bar{1}$  besonders geeignet.

Das *Aufbau*-Prinzip Kitaigorodskiis geht von Molekülketten aus. Diese werden durch Translation, durch eine Schraubenachse, durch eine Gleitspiegelebene oder durch Inversion erzeugt. Diese Ketten lagern sich zu Schichten zusammen, in denen ein Molekül jeweils von sechs Nachbarmolekülen umgeben ist.<sup>35</sup> Die Schichten wiederum lagern sich in Kristallen möglichst dicht zusammen. Einige wenige Raumgruppen sind dafür besonders prädestiniert. Die Koordinationszahl eines Moleküls sollte dabei bevorzugt zwölf sein, wie es in der kubisch-dichtesten und der hexagonal-dichtesten Packung der Fall ist. Berechnungen ergaben hingegen eine leichte Bevorzugung der Koordinationszahl 14, wie sie in der kubisch-innenzentrierten Packung vorliegt.<sup>36,37</sup>

Für Brock und Dunitz beinhaltet eine systematische Analyse der Raumgruppenverteilung die Suche nach einer Korrelation zwischen Raumgruppe und Punktgruppe.<sup>38,39,40</sup> Wilson<sup>41,42</sup> hat damit begonnen, und erst jüngst wurde ein Algorithmus entwickelt,<sup>43</sup> der die Symmetrieelemente einer Kristallstruktur bestimmt. Dieser Algorithmus ist in dem frei von der *CSD* erhältlichen Programm *RPluto* integriert.<sup>44</sup> Alle Strukturen der *CSD* wurden diesem Algorithmus unterworfen und die Ergebnisse in einer Datenbank gesammelt.<sup>45</sup> Dabei wurde festgestellt, daß sich Teile der Molekülsymmetrie im Kristall fortsetzen. Ein Inversionszentrum wird dabei in mehr als 80%, eine Rotationsachse in etwa 50% und eine Spiegelebene in weniger als 30% der Fälle in der Kristallsymmetrie beibehalten.<sup>46</sup> Dies stellt eine Ausweitung der bisherigen Untersuchungen zur Verteilung der Molekülzentren in der Elementarzelle dar.<sup>47</sup>

Der Einfluß der Molekülform auf die Packung wurde von Braga und Grepioni an einzelnen Beispielen untersucht.<sup>48</sup> Eine großflächig angelegte Untersuchung der Datenbanken auf bestimmte Packungsmuster blieb bisher aus. In einer vorhergehenden Arbeit wurden knapp 200 Verbindungen auf eine Korrelation zwischen Molekülform und Packungsmuster untersucht.<sup>49,50</sup> Die Strukturen wurden in Bezug auf ihre Zugehörigkeit zu einer der drei dichten Packungstypen kubisch-dichtest, hexagonal-dichtest und kubisch-innenzentriert über verknüpfte Polyeder<sup>1</sup> klassifiziert. Dabei wurde festgestellt, daß annähernd kugelförmige Moleküle bevorzugt in einer der drei genannten dichten Packungstypen kristallisieren.

Eine Analyse des Packungsmusters ist nach wie vor ohne Visualisierung nicht möglich und kann meist nur von einem „Experten“ vorgenommen werden. Der Grund dafür ist, daß aus den aus einer Festkörperstrukturanalyse gewonnenen Daten nicht direkt auf die Kristallpackung in Form von bekannten Packungsmustern geschlossen werden kann. Für das Verständnis ist es wichtig, zwischen einer direkt aus den Festkörperstrukturdaten gewonnenen Elementarzelle und der für die Packungsbeschreibung üblichen Elementarzelle zu unterscheiden. Die kristallographische Elementarzelle ist dabei immer diejenige mit dem geringsten Volumen bei gleichzeitig maximaler Symmetrie. Die Zuordnung einer Struktur zu einer Raumgruppe ist allerdings nicht immer eindeutig.<sup>51,52</sup> Wie in Abbildung 1.1(a) zu erkennen ist, hat die kubisch-flächenzentrierte Zelle, welche zur Packungsbeschreibung dient, als Untereinheit eine rhomboedrisch primitive Zelle, welche üblicherweise nicht zur Beschreibung herangezogen wird. Die Kugeln stellen hier die Gitterpunkte des Kristallgitters dar. Diese können von Atomen, Ionen oder Molekülschwerpunkten besetzt sein. Die Atome oder Schwerpunkte müssen nicht, wie es Abbildung 1.1(a) impliziert, an den Ecken der Elementarzelle sitzen. Bei NaCl ist dies der Fall, da die Ionen aufgrund ihrer hohen Symmetrie auf den Schnittpunkten mehrerer Symmetrieelemente der Zelle fixiert werden. Allgemein ist dies aber nicht der Fall, da die Lage der Moleküle zueinander in einem Kristall durch die Sym-

---

<sup>1</sup>Süddeutschem Sprachgebrauch folgend werden Polyeder maskulin bezeichnet, d.h. *der* Polyeder, *der* Oktaeder, *der* Kuboktaeder, etc.

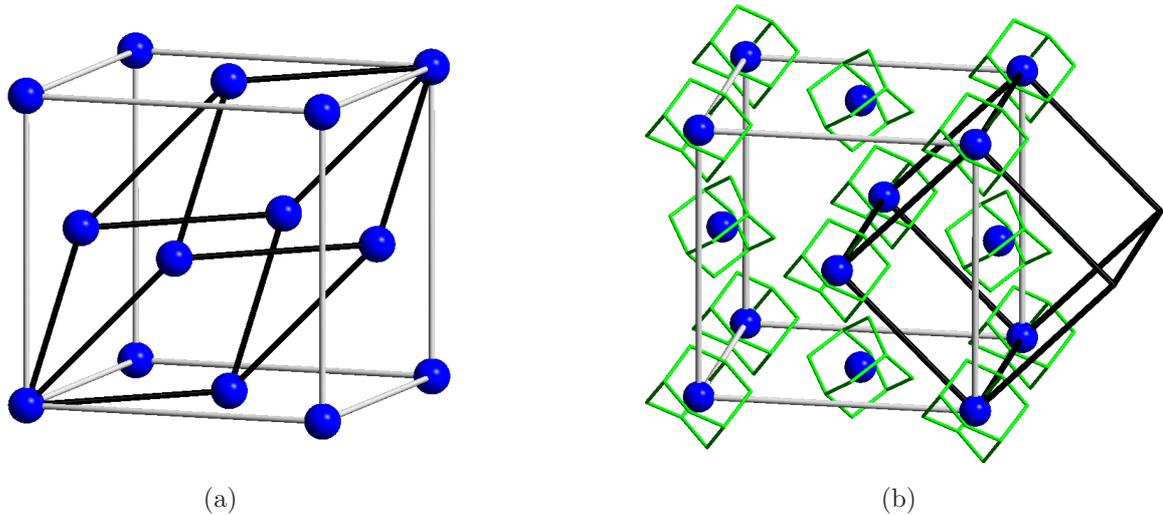


Abbildung 1.1.: Links: Zusammenhang zwischen rhomboedrisch einfach primitiver Zelle und kubisch-flächenzentrierter Zelle. Rechts: Packungsbeschreibende kubisch-flächenzentrierte Zelle von Adamantan. Die kristallographische Zelle ist fett markiert. Gezeigt sind die geometrischen Schwerpunkte und das Molekül ohne Wasserstoffatome.

metrieelemente der Zelle definiert wird. Bei kristallographischer  $C_1$ -Symmetrie in der Raumgruppe  $P1$  sind unendlich viele äquivalente Darstellungen möglich, sofern nur ein symmetrieunabhängiges Molekül vorhanden ist. Bei einer der unendlich vielen Darstellungsmöglichkeiten liegen die Atome oder Molekülschwerpunkte an den Ecken. Es gibt unendlich viele andere Darstellungsformen, bei denen der Ursprung der Zelle beliebig verschoben ist. Daher kann die Packung meist nicht durch einfache Transformation von der kristallographischen in die packungsbeschreibende Zelle aufgefunden werden. Selbst wenn die Molekülschwerpunkte auf den Ecken der kristallographischen Elementarzelle liegen, muß dies nicht die für eine Packungsbeschreibung geeignete sein, wie das Beispiel Adamantan zeigt. Es wurde schon von Kitaigorodskii untersucht.<sup>35</sup> An diesem Beispiel wird die Problematik sehr anschaulich. Die kristallographische Elementarzelle ist eine innenzentrierte Zelle, die jedoch tetragonal verzerrt ist. In Abbildung 1.1(b) wird deutlich, daß diese innenzentrierte Zelle eine Untereinheit der kubisch-flächenzentrierten Zelle ist. Möchte man also die Packung eines Moleküls beschreiben, so muß man eine Analyse der Verknüpfung der Gitterpunkte durchführen. Die wohl geläufigste Art der Beschreibung ist die einer entsprechenden Elementarzelle, wie oben ausgeführt. Eine andere Möglichkeit ist die Beschreibung des Packungsmusters in Form aufeinander gestapelter Schichten oder über verknüpfte Oktaeder oder Tetraeder.

Möchte man nun die vielen tausend vorhandenen Strukturen auf Packungsmuster hin untersuchen, ist ein Algorithmus nötig, der ohne Visualisierung und interaktive Eingriffe Packungsmuster sucht und erkennt. Als ein solches Packungsmuster stellt sich die von Kitaigorodskii postulierte Schicht aus zentrierten Sechsecken dar. Da auch die drei

geläufigsten Kugelpackungen hexagonal-dichtest, kubisch-dichtest und innenzentriert-dicht aus Sechseckschichten aufgebaut werden können, bietet sich eine Relation zu diesen Packungen an. Dazu muß die relative Lage der Sechseckschichten zueinander bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Algorithmus entwickelt worden, der ebene Sechseckschichten findet und die Lage dieser Sechseckschichten zueinander über mathematische Formeln bestimmt. Dazu werden die Moleküle auf ihren geometrischen Schwerpunkt reduziert und das so gebildete Ensemble von Schwerpunkten, die als Gitterpunkte angesehen werden, wird nach zentrierten Sechsecken durchsucht. Die Sechsecke weichen in der Regel vom ideal symmetrischen Muster ab. Die Bewertung der Sechsecke in Bezug auf ihre Nähe bzw. Abweichung von der Idealfigur erfolgt über eine einfache mathematische Formel, der die geometrischen Verhältnisse zu Grunde liegen. Dieser Algorithmus wird in ein Programm eingebettet, das eine Visualisierung der ermittelten Schichten und packungsbeschreibenden Zellen erlaubt. Weitere Rückschlüsse auf die Packung können durch Molekülparameter wie das Volumen oder die Gestalt gewonnen werden. Daher soll es möglich sein, diese zu berechnen und die Moleküle entsprechend darzustellen. Eine einfache Bewertung soll über die Visualisierung einer idealisierten Elementarzelle möglich sein. Ein Algorithmus, der eine Packungsanalyse in diesem Sinn ermöglicht und seine Anwendung auf alle etwa 130 000 Strukturdaten homomolekularer Verbindungen der *CSD* wurden in dieser Arbeit realisiert.

## 2. Algorithmen und Modelle

### 2.1. Allgemeines Prinzip der Packungsanalyse

Der in dieser Arbeit entwickelte Algorithmus wurde ausschließlich auf Molekülkristalle angewandt. Diese bestehen aus abgegrenzten Molekülen, bei denen die intramolekularen Wechselwirkungen stärker als die intermolekularen Wechselwirkungen sind. Als ein Beispiel eines solchen Kristalls kann Adamantan dienen. Die Atome sind durch die Bindungen zu diskreten Molekülen zusammengefaßt. Diese Moleküle werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen in einem Kristall zusammengehalten. Im Gegensatz dazu sind Ionenkristalle stets aus Ionen aufgebaut. Ein typisches Beispiel dafür ist das Kochsalz, der NaCl-Kristall. Im Kristall kann keine diskrete Einheit von NaCl ausgemacht werden. Sowohl die  $Na^+$ - als auch die  $Cl^-$ -Ionen besetzen Gitterplätze.

Die Packungsanalyse erfolgt anhand ebener Sechseckschichten. Betrachtet man einen Ausschnitt aus einem Molekülkristall, ist zunächst nur ein undurchsichtiges Chaos zu sehen (Abbildung 2.1 links). Wie will man hier eine Sechseckschicht ausmachen? Damit das Muster der Packung der Moleküle zu erkennen ist, muß eine Vereinfachung vorgenommen werden. Im folgenden soll kurz dargelegt werden, wie diese Vereinfachung vorgenommen wird, in welcher Weise die Suche nach Sechsecken durchgeführt wird und wie daraus das Packungsmuster zu erkennen ist (Abbildung 2.1).

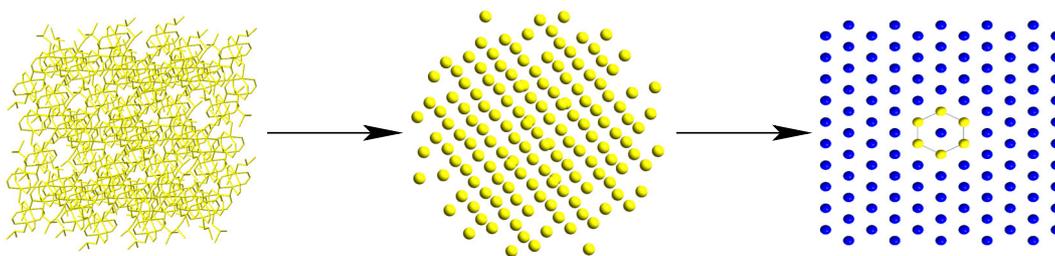


Abbildung 2.1.: Vom undurchsichtigen Chaos zum Packungsmuster.

In Abbildung 2.2 ist in einem Schema der Ablauf einer Packungsanalyse von der Molekülstruktur bis zum Auffinden des Packungsmusters gezeigt. Ausgangspunkt sind die Daten der Festkörperstruktur eines Moleküls mit den Koordinaten der Atome im Kristallkoordinatensystem und die aus den Konnektivitäten abgeleitete Zuordnung der Atome zu einem Molekül (Abbildung 2.2(a)). Von diesem Molekül wird der geometrische Schwerpunkt berechnet. Zu diesem Schwerpunkt werden anhand der durch die

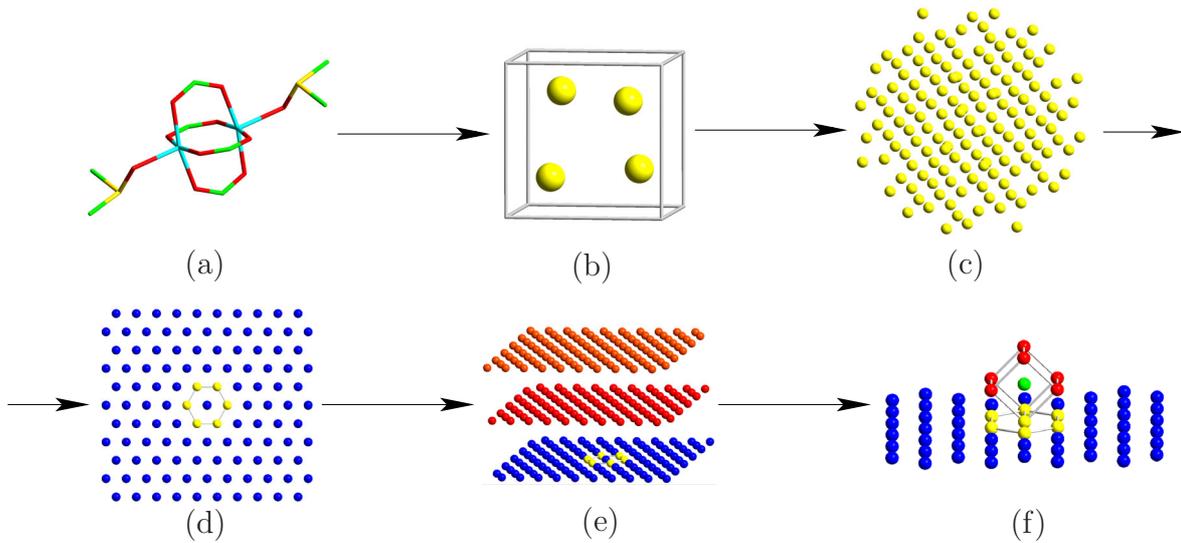


Abbildung 2.2.: Schematischer Weg vom Molekül zum Packungsmuster. Nach der Reduktion eines Moleküls auf seinen geometrischen Schwerpunkt wird über die Symmetrieeoperationen der Raumgruppe ein Punktensemble generiert. Dieses wird nach zentrierten Sechsecken durchsucht, aus denen die Schichten aufgebaut sind.

Raumgruppe festgelegten Symmetrieeoperationen alle äquivalenten Schwerpunktlagen innerhalb einer Elementarzelle bestimmt (Abbildung 2.2(b)). Aus dieser Elementarzelle wird durch Translation um ein ganzzahliges Vielfaches der jeweiligen Einheiten im Kristallkoordinatensystem in alle drei Raumrichtungen ein Punktensemble aufgebaut. Dies stellt einen Ausschnitt aus dem Kristall dar, wobei jeder Punkt einen Molekülschwerpunkt symbolisiert (Abbildung 2.2(c)). Aus diesem Punktensemble wird ein Startpunkt gewählt, von dem aus  $m$  nächste Nachbarn ermittelt werden. Daraus ergibt sich ein kleineres Ensemble von  $m + 1$  Punkten. In diesem Ensemble wird ein entsprechendes zentriertes Sechseck gesucht. Die Packungsanalyse erfolgt ausgehend von diesem Sechseck. Ist ein Sechseck gefunden, wird das Sechseck zu einer Ebene erweitert und ausgegeben (Abbildung 2.2(d)). Die Packung kann als Schichtpackung identifiziert werden (Abbildung 2.2(e)) und im Falle einer annähernd kubisch-dichtesten oder kubisch-innenzentrierten Packung wird die entsprechende idealisierte Elementarzelle ermittelt und visualisiert (Abbildung 2.2(f)).

Die folgenden Abschnitte in diesem Kapitel behandeln die mathematischen Grundlagen für den soeben grob skizzierten Ablauf einer Analyse. Weiterhin werden Vorarbeiten und der detaillierte Ablauf einer Packungsanalyse vorgestellt.

## 2.2. Ermittlung des geometrischen Schwerpunktes

Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, werden die Moleküle auf ihren Schwerpunkt  $\vec{s}$  reduziert. Diese Reduktion stellt natürlich eine starke Vereinfachung dar, die jedoch für die Analyse der Packung unerlässlich ist, weil nur durch diese Vereinfachung überhaupt eine geometrische Analyse im Sinne von dichten Packungen möglich wird. So beschreibt auch Motherwell<sup>47</sup> diese Methode als hilfreich für die Visualisierung von Schichten von Molekülen und deren Tendenzen zur Ausbildung idealer Kugelpackungen. Die Koordinaten  $\vec{p}_i$  aller Atome eines Moleküls, auch der Wasserstoffatome, sofern sie in der Struktur vorhanden sind, werden dafür herangezogen.

$$\vec{s} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \vec{p}_i \quad \text{mit} \quad \vec{p}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad \text{und} \quad n = \text{Anzahl der Atome} \quad (2.1)$$

Die Atomkoordinaten werden fortan für die Packungsanalyse nicht mehr berücksichtigt. Ist bei geometrischen Vorgehensweisen für die Packungsanalyse von Punkten die Rede, so sind dies die Schwerpunkte von Molekülen.

## 2.3. Analyse der zweiten Momente

Die zweiten Momente eines Punktensembles werden in dieser Arbeit für unterschiedliche Zwecke verwendet. So läßt sich damit die Form eines Moleküls beschreiben oder die Planarität eines Punktensembles bestimmen.

Bei der Analyse der zweiten Momente eines Ensembles von Punkten  $i$  mit den Ortsvektoren  $\vec{a}_i$  werden alle Punkte mit dem gleichem Gewicht von eins berücksichtigt. Es wird eine Ebene so durch dieses Punktensemble gelegt, daß die Punkte im quadratischen Mittel den kleinsten Abstand von dieser Ebene haben. Aus der Ebenengleichung

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \lambda \cdot \vec{u} + \mu \cdot \vec{v} \quad \text{mit} \quad \vec{u} \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{und} \quad \lambda, \mu \in \mathbb{R} \quad (2.2)$$

mit dem Aufpunkt  $\vec{r}_0$  und den die Ebene aufspannenden, aufeinander senkrecht stehenden Vektoren  $\vec{u}$  und  $\vec{v}$  erhält man durch Multiplikation mit dem Normaleneinheitsvektor  $\vec{n}$  der Ebene folgenden Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot \vec{r} &= \vec{n} \cdot \vec{r}_0 + \lambda \cdot \vec{n} \cdot \vec{u} + \mu \cdot \vec{n} \cdot \vec{v} \\ \vec{n} \cdot \vec{r} &= \vec{n} \cdot \vec{r}_0 \\ \vec{n} \cdot \vec{r} &= d \quad \text{mit } d \text{ als Abstand der Ebene von } \vec{0} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Der Normaleneinheitsvektor wird durch die Funktion  $\Phi$  normiert, also gilt:

$$\Phi(\vec{n}) = |\vec{n}| = \vec{n} \cdot \vec{n} = 1 \quad (2.4)$$

Mit  $\vec{n} \cdot \vec{a} - d$  als dem Abstand eines beliebigen Punktes  $\vec{a}$  von der Ebene folgt die Summe  $f$  des quadratischen Abstandes aller  $k$  Punkte  $\vec{a}_i$ :

$$f(\vec{n}) = \sum_{i=1}^k (\vec{n} \cdot \vec{a}_i - d)^2 \quad (2.5)$$

Minimiert man diese Funktion  $f$ , so hat man die Ebene gefunden, von der alle Punkte im Mittel den kleinsten Abstand haben. Dazu ist es vorteilhaft, das System in Schwerpunktkoordinaten auszudrücken. Der Schwerpunkt  $\vec{s}$  des Systems aller Punkte  $\vec{a}_i$  ist folgendermaßen definiert:

$$\vec{s} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \vec{a}_i \quad (2.6)$$

Somit läßt sich das System mit den Koordinaten  $\vec{a}_i$  in das Schwerpunktsystem mit den Koordinaten  $\vec{b}_i$  transformieren:

$$\vec{b}_i = \vec{a}_i - \vec{s} \quad (2.7)$$

Die beste Ebene geht durch diesen Schwerpunkt.<sup>53</sup> Da der Abstand für eine Ebene durch den Ursprung null ist, ergibt sich die neue Gleichung für den quadratischen Abstand:

$$f(\vec{n}) = \sum_{i=1}^k (\vec{n} \cdot \vec{b}_i)^2 \quad (2.8)$$

Will man nun die Ebene mit dem Normaleneinheitsvektor  $\vec{n}$  finden, die die kleinste mittlere quadratische Abweichung für alle Punkte hat, so muß man das Minimum für  $f$  bestimmen. Es liegt somit eine Extremwertbestimmung unter Nebenbedingungen vor. Dies läßt sich am bequemsten mit Hilfe Lagrange'scher Multiplikatoren lösen. Voraussetzung dafür ist eine stetig differenzierbare Funktion  $f(r)$  und Nebenbedingungen der Form  $\Phi_i(r) = c_i$  mit  $c_i$  konstant, die hier durch die Gleichungen 2.8 und 2.4 gegeben sind. Damit lassen sich folgende zwei Gleichungen mit den zwei Unbekannten  $\bar{\lambda}$  und  $\vec{n}$  aufstellen:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial f}{\partial \vec{n}} + \bar{\lambda} \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{n}} \quad (2.9)$$

$$\Phi = 1 \quad (2.10)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.8 und 2.4 in Gleichung 2.9 und Umformung erhält man

$$0 \stackrel{!}{=} 2 \sum_{i=1}^k (\vec{n} \cdot \vec{b}_i) \vec{b}_i + 2\bar{\lambda} \vec{n} \quad (2.11)$$

Eine weitere Umformung führt zu:

$$0 = \sum_{i=1}^k (\vec{b}_i \cdot \vec{b}_i^T) \vec{n} + \bar{\lambda} \vec{n} \quad (2.12)$$

Dabei ist  $\vec{b}_i^T$  der transponierte Vektor von  $\vec{b}_i$  und

$$A = \sum_{i=1}^k \vec{b}_i \cdot \vec{b}_i^T = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^k b_{x,i}^2 & \sum_{i=1}^k b_{x,i}b_{y,i} & \sum_{i=1}^k b_{x,i}b_{z,i} \\ \sum_{i=1}^k b_{y,i}b_{x,i} & \sum_{i=1}^k b_{y,i}^2 & \sum_{i=1}^k b_{y,i}b_{z,i} \\ \sum_{i=1}^k b_{z,i}b_{x,i} & \sum_{i=1}^k b_{z,i}b_{y,i} & \sum_{i=1}^k b_{z,i}^2 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Diese Matrix  $A$  erhält man aus der Matrix der Schwerpunktkoordinaten  $S$  durch Multiplikation mit ihrer Transponierten  $S^T$ :

$$S = \begin{bmatrix} b_{x,1} & b_{x,2} & \cdots & \cdots & b_{x,n} \\ b_{y,1} & b_{y,2} & \cdots & \cdots & b_{y,n} \\ b_{z,1} & b_{z,2} & \cdots & \cdots & b_{z,n} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad (2.14)$$

$$SS^T = A \quad (2.15)$$

Es entsteht also aus beliebig vielen Punkten  $n$  durch das Produkt  $SS^T$  aus einer  $(3 \times n)$ - und einer  $(n \times 3)$ -Matrix eine diagonalsymmetrische, quadratische  $(3 \times 3)$ -Matrix. Setzt man weiterhin  $\bar{\lambda} = -\lambda$ , so erhält die Gleichung 2.12 folgende Form:

$$0 = A \vec{n} - \lambda \vec{n} \quad (2.16)$$

Dies wiederum ist eine Eigenwertgleichung. Über die Beziehung  $\det(A - \lambda I) = 0$  können die Eigenwerte  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$ , und damit auch die Eigenvektoren bestimmt werden. Die Eigenwerte lösen also Gleichung 2.9. Für eine  $(3 \times 3)$ -Matrix existieren drei Eigenwerte, die die mittlere quadratische Abweichung der Punkte von den zugehörigen Ausgleichsebenen angeben. Die Ausgleichsebenen werden durch die Eigenvektoren als Ebenennormale und den Ursprung als Aufpunkt definiert. Die zum kleinsten Eigenwert gehörende Ebene nähert die Punkte bestmöglich, die zum größten Eigenwert gehörende am schlechtesten an.

## 2.4. Molekulare Gestalt

Besonders schwer ist die dreidimensionale Gestalt eines Moleküls zu erfassen und in mathematisch einfachen, jedoch nicht zu stark reduzierenden Formeln zu beschreiben. Zum einen können die Eigenwerte des Trägheitsellipsoids, das aus den Atomkoordinaten berechnet wird, als Grundlage dienen. Zum anderen geben das berechnete Volumen und die berechnete Oberfläche einen Eindruck über die räumliche Ausdehnung des Moleküls.

Als gute Basis zur Beschreibung der molekularen Gestalt haben sich die Hauptträgheitsmomente des Trägheitsellipsoids herausgestellt.<sup>49,50</sup> Analysiert man die zweiten Momente aller Atome eines Moleküls (siehe Abschnitt 2.3), erhält man drei Eigenwerte

mit den zugehörigen Eigenvektoren. Dabei spannen die zu den beiden größten Eigenwerten gehörenden Eigenvektoren die beste Ebene innerhalb des Moleküls auf. Senkrecht dazu steht der dritte Eigenvektor. Die Eigenwerte geben die Summe der quadratischen Abweichungen der Punkte von der Ebene an, die durch die Eigenvektoren der beiden verbleibenden Eigenwerte aufgespannt wird. Sie können somit als Maß für die molekulare Gestalt herangezogen werden. Durch die Quadrierung der Abstände nach Gleichung 2.5 geht jedoch die Information über die Lage der Atome bezüglich der Ebene verloren. Es kann nicht mehr unterschieden werden, ob die Abweichungen zu beiden Seiten der Ebene gleich groß sind, oder ob zu einer Seite der Ebene eine größere Abweichung vorliegt. In Abbildung 2.3 sind zwei Beispiele für Moleküle mit ihrem jeweiligen Trägheitsellipsoid dargestellt. Da die Ellipsoide die Gestalt des Moleküls wiedergeben,

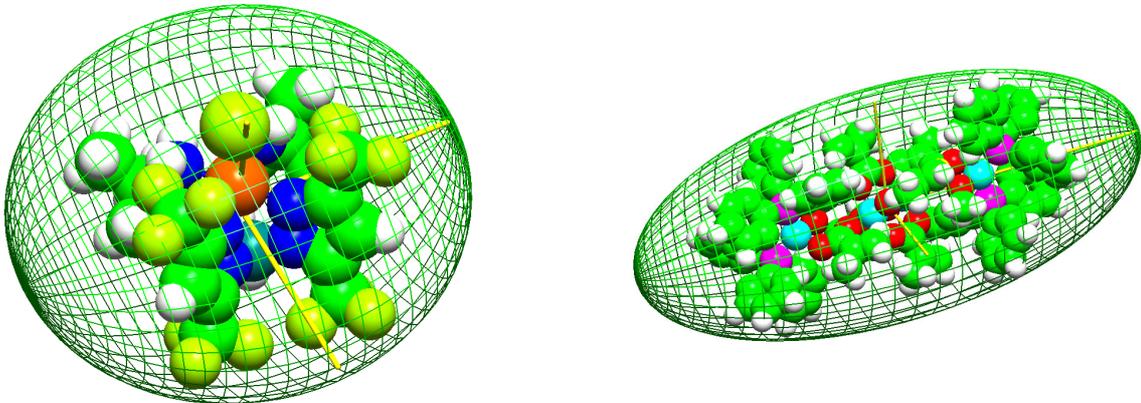


Abbildung 2.3.: Gestaltellipsoid zweier Moleküle. Das Ellipsoid ist so skaliert, daß es die Moleküle gerade umgibt. Die Halbachsen sind gelb eingezeichnet.

werden sie auch als Gestaltellipsoid bezeichnet. Um die Eigenwerte in Relation zur Größe des Moleküls zu setzen, werden die Eigenwerte noch auf die Anzahl der Atome normiert. Diese Zahl wird im folgenden als Eigenwert bezeichnet.

Als besonders gut in einer graphischen Darstellung interpretierbar haben sich die Verhältnisse der Eigenwerte herausgestellt. Da diese Verhältnisse aus den mittleren quadratischen Abständen gebildet werden, wird noch die Quadratwurzel der Quotienten gezogen.

$$s/m = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \quad \text{und} \quad m/l = \sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_3}} \quad \text{mit} \quad \lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 \quad (2.17)$$

Diese Verhältnisse werden im folgenden als  $s/m$  für das Verhältnis von kleinstem zu mittlerem und  $m/l$  für das von mittlerem zu größtem Eigenwert bezeichnet. Der Wertebereich beider Verhältnisse liegt zwischen 0 und 1. Haben die beiden kleineren Eigenwerte den Wert 0, entsprechend einer linearen Anordnung der Moleküle, so wird der

Quotient mathematisch undefiniert. Da aber ein Quotient aus zwei gleichen Werten den Wert 1 ergibt, wird der Quotient in diesem Fall ebenfalls auf 1 gesetzt.

Die Verteilung der molekularen Gestalt in Abhängigkeit von  $s/m$  und  $m/l$  läßt sich gut anhand eines Punkte- oder Häufigkeitsdiagramms erkennen. Aufgetragen werden  $m/l$  als x- und  $s/m$  als y-Koordinate. Um einen Eindruck von der Gestalt der Moleküle an einem Punkt in einem solchen Diagramm zu erhalten, sind in Abbildung 2.4 die bei den entsprechenden Quotienten vorliegenden Ellipsoide dargestellt. In der rechten oberen Ecke bei dem Wertepaar  $\{1, 1\}$  liegt eine Kugel vor. In der rechten unteren Ecke bei  $\{1, 0\}$  liegt eine Oblate und links oben bei  $\{0, 1\}$  eine Prolate vor. Wandert man also an der rechten Seite des Diagramms von oben nach unten, wird bildlich aus der Kugel eine Oblate. Ähnliches gilt an der oberen Kante. Bei einem konstanten Wert von 1 für  $y$  wird bei kleiner werdendem  $x$  aus der Kugel eine Prolate. Ist einer der beiden Werte  $s/m = 1$  oder  $m/l = 1$ , so ist das entsprechende Ellipsoid rotationsymmetrisch.

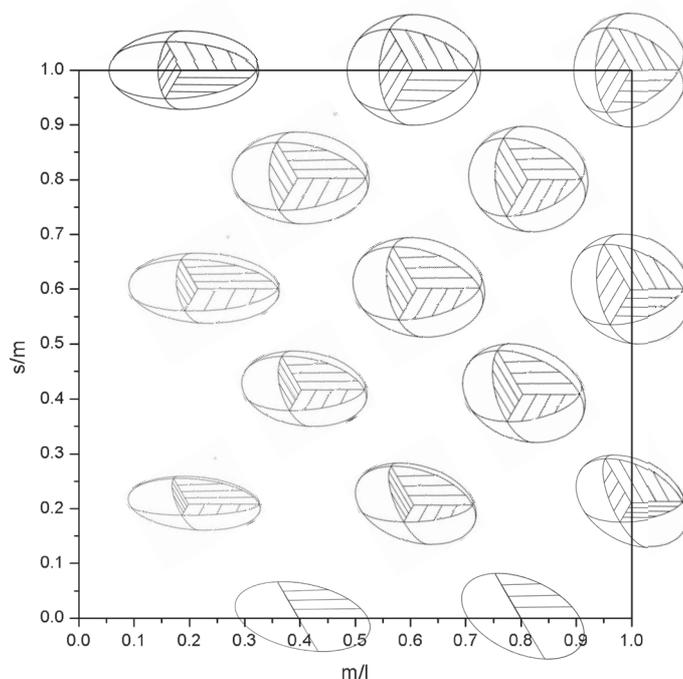


Abbildung 2.4.: Darstellung ausgewählter Verhältnisse von  $s/m$  und  $m/l$  als Ellipsoid.

### 2.5. Molekulares Volumen

Zur Berechnung des Volumens sind zwei unterschiedliche Algorithmen verwendet worden. Zum einen kann das Volumen, das die van-der-Waals-Kugeln<sup>54</sup> eines Moleküls

einnehmen, mit einem Algorithmus nach Gavezzotti bestimmt werden.<sup>55</sup> Zum anderen kann das *solvent excluded volume* unter Zuhilfenahme des kommerziellen Programms *Gaussian03*<sup>56</sup> berechnet werden. Das Volumen, das ein Molekül einnimmt, kann zur Berechnung der Packungsdichte herangezogen werden.

Bei der Methode nach Gavezzotti wird das Molekül so in einen Quader mit dem Volumen  $V_{quad}$  gelegt, daß es die Ränder gerade nicht berührt. Dieser Quader wird systematisch mit Probepunkten im Abstand von  $0.05\text{\AA}$  in allen drei Raumrichtungen durchsetzt. Jeder Probepunkt wird daraufhin geprüft, ob er in eine van-der-Waals-Kugel des Moleküls fällt. Eine Tabellierung der verwendeten Radien ist in Anhang E zu finden. Auf diese Weise erhält man  $K$  Punkte, die innerhalb der van-der-Waals-Sphäre des Moleküls liegen. Das gesuchte Molekülvolumen  $V_{mol}$  ergibt sich dann durch

$$V_{mol} = \frac{K}{N} \cdot V_{quad} \quad (2.18)$$

wobei  $N$  die Gesamtzahl der Probepunkte darstellt. Das auf diese Weise berechnete Volumen berücksichtigt nur das Volumen der van-der-Waals-Sphäre. Eventuelle Hohlräume innerhalb des Moleküls werden nicht zum Volumen des Moleküls zugeschlagen.

Da diese inneren Hohlräume aber auch nicht von benachbarten Molekülen im Kristall zur Erhöhung der Packungsdichte genutzt werden können, müssen sie bei der Berechnung des Packungskoeffizienten mit eingebracht werden. Eine Methode, diese inneren Hohlräume mit zu erfassen, ist die des *solvent excluded volume*.<sup>57</sup> Ein Algorithmus für diese Methode ist in *Gaussian03* implementiert. Bei dem Algorithmus wird ein Lösungsmittelmolekül auf der Oberfläche des Moleküls abgerollt und das Volumen des verbleibenden Körpers berechnet. Alle dem Lösungsmittel nicht zugänglichen Hohlräume tragen also zum Volumen des Moleküls bei. Diese Hohlräume können nicht von Nachbarmolekülen ausgefüllt werden und tragen deshalb zum effektiven Volumen des Moleküls bei. Um polare Wechselwirkungen unberücksichtigt zu lassen, wird als „Solvens“ das Edelgas Krypton gewählt. Dies gewährleistet auch, daß Taschen ab einer gewissen Größe, die als Hohlräume von Nachbarmolekülen ausgefüllt werden können, nicht zum Volumen des Moleküls beitragen und somit den Packungskoeffizienten nicht zu groß erscheinen lassen.

Der Packungskoeffizient<sup>35</sup>  $P_c$  für ein Molekül läßt sich aus dessen Volumen  $V_{mol}$  leicht berechnen.

$$P_c = \frac{Z \cdot V_{mol}}{V_{cell}} \quad (2.19)$$

Dabei gibt  $Z$  die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle und  $V_{cell}$  das Volumen der Elementarzelle an. Aus den beiden Methoden zur Volumenberechnung ergeben sich deutliche Unterschiede für den Packungskoeffizienten. Für die in Abbildung 2.3 gezeigten Moleküle beträgt der Packungskoeffizient, berechnet nach der Methode von

Gavezzotti, für das linke Molekül 67% und für das rechte 64%. Erwartungsgemäß liegen die Packungskoeffizienten höher, wenn zur Berechnung das *solvent excluded volume* herangezogen wird. So ergeben sich Packungskoeffizienten von 78% für das linke und 80% für das rechte Molekül aus Abbildung 2.3.

## 2.6. Methode der verknüpften Oktaeder

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>49,50</sup> wurde ein Algorithmus entwickelt, der eine gegebene Festkörperstruktur über die Methode der verknüpften Oktaeder einer der drei Klassen der kubisch-dichtesten, hexagonal-dichtesten oder kubisch-innenzentrierten Kugelpackung zuordnet. Dazu werden im Festkörper Repräsentationen von Oktaedern aus Molekülschwerpunkten gesucht. Der Verknüpfungsmodus der Oktaeder erlaubt eine Zuordnung zu den drei oben erwähnten Klassen. Dieser Algorithmus diente als Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Er wurde zunächst verfeinert und anschließend durch die Methode der Sechseckschichten (siehe Abschnitt 2.7) ersetzt.

### 2.6.1. Grundlagen

Nach der Reduzierung aller Moleküle einer Festkörperstruktur auf ihre geometrischen Schwerpunkte wird das so erhaltene Ensemble von Punkten auf 18 bis 24 Punkte begrenzt. Dafür werden ausgehend von einem beliebigen Punkt im Zentrum des Ensembles die 17 bis 23 nächsten Nachbarn dieses Punktes ausgewählt. Dieses Punktensemble wird auf die Gegenwart von Oktaedern untersucht. Die Lage der Oktaeder zueinander kann als Unterscheidungskriterium für die Zuordnung zu den oben genannten drei dichten Packungstypen verwendet werden. Zwischen zwei Oktaedern sind drei unterschiedliche Verknüpfungsmodi denkbar, die in Abbildung 2.5 zu sehen sind. Bei einer

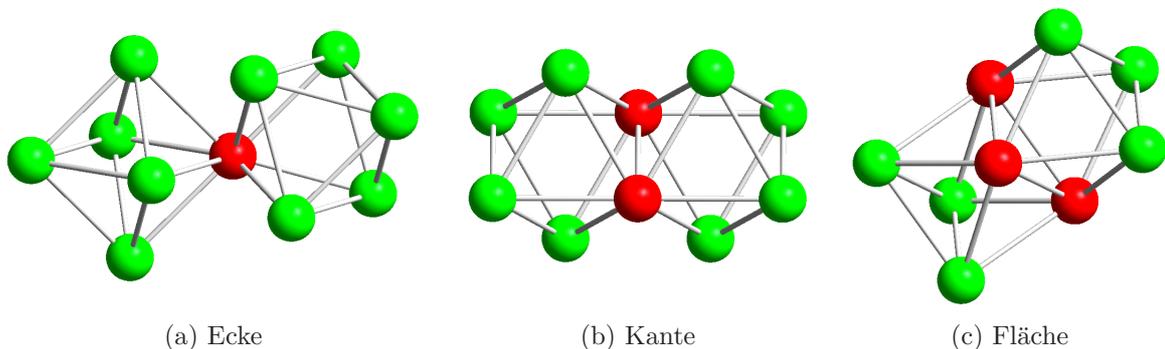


Abbildung 2.5.: Verknüpfung von Oktaedern über eine Ecke, eine Kante oder eine Fläche am Beispiel der hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Die Verknüpfungspunkte sind rot markiert.

Eckenverknüpfung besitzen zwei Oktaeder einen gemeinsamen Punkt; bei einer Kantenverknüpfung gibt es zwei und bei einer Flächenverknüpfung drei gemeinsame Punkte. Die Winkel, die zwischen den geometrischen Schwerpunkten der Oktaeder und dem Verknüpfungspunkt bestimmt werden, sind charakteristisch für den Packungstyp. Eine Übersicht über die verschiedenen Verknüpfungsmodi, deren Winkel und die Zuordnung zu den drei dichten Packungstypen ist in Tabelle 2.1 gegeben. Die Unterschiede

| Packungstyp | Ecke          | Kante | Fläche |
|-------------|---------------|-------|--------|
| fcc         | 180.0°        | 90.0° | -      |
| hcp         | 131.8°        | 90.0° | 70.5°  |
| bcc         | 180.0°;135.0° | 90.0° | 60.0°  |

Tabelle 2.1.: Verknüpfungsmodus und -winkel zwischen Oktaedern für die idealen Packungstypen kubisch-dichtest (fcc), hexagonal-dichtest (hcp) und kubisch-innenzentriert (bcc).

bei den Winkeln beziehungsweise das Fehlen der Flächenverknüpfung bei der kubisch-dichtesten Packung erlauben eine klare Unterscheidung zwischen den drei Klassen.

### 2.6.2. Bewertung von Oktaedern

Für die Suche nach Oktaedern werden alle möglichen Kombinationen von sechs Punkten eines Punktensembles bestehend aus 18 bis maximal 24 Punkten durch ein Neuronales Netzwerk<sup>58,59,60</sup> bewertet. Ein solches Neuronales Netz kann, nach einem Training, bisher unbekanntes Werte für die Eingabeneuronen, dem Eingabevektor, eine Ausgabe zuordnen. Während des Trainings erlernt das Neuronale Netzwerk die Zusammenhänge zwischen Eingabe und Ausgabe und ist anschließend in der Lage, unbekannte Eingabevektoren zu bewerten. Für das Training werden bekannte Kombinationen von Eingabe- und Ausgabevektor dem Neuronalen Netz zur Verfügung gestellt. Somit können durch ein Neuronales Netz bisher unbekannte Objekte bewertet werden. Diese Bewertung ist speziell für kompliziertere Zusammenhänge, die nicht durch eine mathematisch einfache Formel zum Ausdruck gebracht werden können, geeignet, da die Bewertung sehr schnell erfolgt. So können in kürzester Zeit viele Bewertungen vorgenommen werden.

Zur Bewertung eines Oktaeders durch ein Neuronales Netz wird der Oktaeder in einem geeigneten Eingabevektor kodiert. Bestens für die Verarbeitung in einem Neuronalen Netz hat sich ein Eingabevektor aus der histogrammischen Auftragung der Metrischen Matrix der Eckpunkte des Oktaeders herausgestellt.<sup>49</sup> Die Metrische Matrix<sup>61,62</sup> ist eine rotations- und translationsunabhängige Repräsentation eines Ensembles aus  $n$  Punkten. Erhalten werden kann die Metrische Matrix aus der Matrix  $S$  der Schwerpunktkoordinaten  $b_i$  (vergleiche Gleichung 2.14) durch Multiplikation mit ihrer Transponierten

$S^T$ :

$$S = \begin{bmatrix} b_{x,1} & b_{x,2} & \cdots & \cdots & b_{x,n} \\ b_{y,1} & b_{y,2} & \cdots & \cdots & b_{y,n} \\ b_{z,1} & b_{z,2} & \cdots & \cdots & b_{z,n} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Dabei erhält man aus der  $(3 \times n)$ -Matrix  $S$  und der  $(n \times 3)$ -Matrix  $S^T$  eine quadratische  $(n \times n)$ -Matrix:

$$\begin{aligned} S^T S &= \begin{bmatrix} b_{x,1}^2 + b_{y,1}^2 + b_{z,1}^2 & b_{x,1}b_{x,2} + b_{y,1}b_{y,2} + b_{z,1}b_{z,2} & \cdots & b_{x,1}b_{x,n} + b_{y,1}b_{y,n} + b_{z,1}b_{z,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{x,n}b_{x,1} + b_{y,n}b_{y,1} + b_{z,n}b_{z,1} & \cdots & \cdots & b_{x,n}^2 + b_{y,n}^2 + b_{z,n}^2 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} d_1^2 & d_1 d_2 \cos_{12} & \cdots & d_1 d_n \cos_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_n d_1 \cos_{n1} & \cdots & \cdots & d_n^2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Es besteht eine eindeutige Zuordnung zwischen den Koordinaten der Punkte und der Metrischen Matrix. Das heißt, aus den Koordinaten läßt sich eindeutig eine Matrix erstellen und aus dieser Matrix läßt sich wiederum das Punktesemble eindeutig rekonstruieren. Die Operation ist daher vollständig umkehrbar.

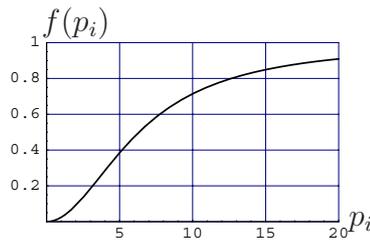


Abbildung 2.6.: Graphische Darstellung der Skalierungsfunktion 2.22.

Da die Matrix abhängig von der Numerierung der Punkte ist, kann sie nicht direkt für eine Eingabe in das Neuronale Netz eingesetzt werden. Die Eingabe muß für jede beliebige Reihenfolge der Oktaederpunkte identisch sein. Die in der Matrix enthaltenen Informationen lassen sich unter Verlust der Reversibilität histographisch zusammenfassen. Dazu extrahiert man den Längenteil, die Quadratwurzel der Diagonalelemente, und den Winkelteil, den Kosinus der Außerdiagonalelemente. Die Normierung der Länge erfolgt durch die maximale Länge, so daß anschließend die maximale Länge 1.0 ist. Der Kosinus liegt naturgemäß zwischen -1.0 und 1.0. Die Längen- und Winkelanteile der Matrix werden mit einer Auflösung von 0.1 histographisch aufgetragen. Die Häufigkeiten, die das Histogramm zeigt, können als Eingabevektor für ein Neuronales Netz verwendet werden. Der gesamte Vorgang ist in Abbildung 2.7 graphisch zusammengefaßt. Die Abbildung der Matrix auf den Eingabevektor mit 32 Komponenten stellt eine Reduktion von drei auf zwei Dimensionen dar. Sie ist damit nicht mehr eindeutig umkehrbar. Die Eingabe für ein Neuronales Netz verlangt einen Eingabevektor mit Eingabewerten der einzelnen Komponenten im Bereich  $[0.0, 1.0]$ . Daher werden alle Häufigkeiten  $p_i$  des Histogramms über die Funktion  $f$  in Gleichung 2.22 skaliert,<sup>49,50</sup> deren Verlauf in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

$$f(p_i) = \frac{p_i^2}{p_i^2 + 40} \quad (2.22)$$

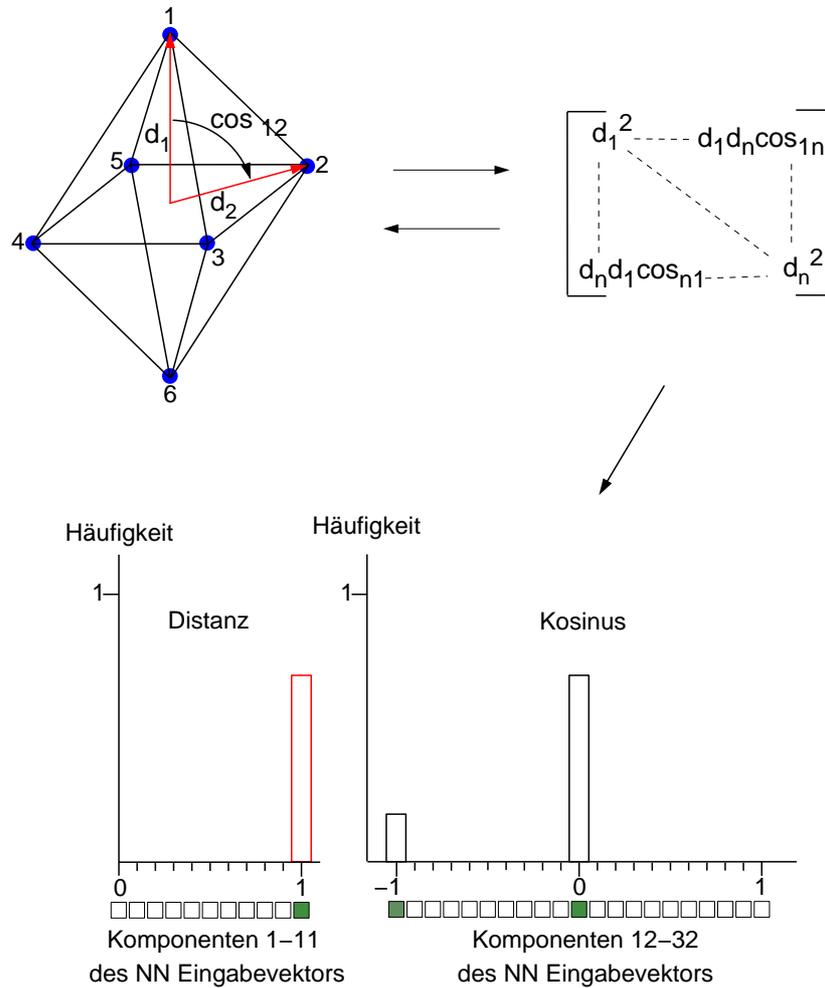


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Kodierung eines Oktaeders mit der Methode der Metrischen Matrix. Die Häufigkeiten, die als Eingabevektor dienen, sind mit der Funktion aus Gleichung 2.22 skaliert.

Der Trainingsdatensatz, bestehend aus 153 bewerteten Eingabestrukturen, und das Training stammen aus einer vorhergehenden Arbeit.<sup>49,50</sup> Das vorhandene trainierte Neuronale Netzwerk wurde mit dem *Stuttgart Neural Network Simulator*<sup>63</sup> erstellt und ohne Änderung übernommen.

### 2.6.3. Erweiterung und Optimierung des Algorithmus

Der oben vorgestellte Algorithmus zur Zuordnung der Packung einer Festkörperstruktur über die Methode der verknüpften Oktaeder zu einer der drei dichten Kugelpackungstypen kubisch-dichtest, hexagonal-dichtest und kubisch-innenzentriert wurde an etwa 200 Strukturen entwickelt und getestet.<sup>49,50</sup> Dieser Datensatz beinhaltet etwa zur Häl-

te Verbindungen des Typs  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ , wobei L ein einzähniger Ligand ist. Jeweils etwa ein Viertel des Datensatzes sind Verbindungen der Raumgruppe  $R_3$  und Verbindungen mit tripodalem Liganden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, große Mengen an Daten zu klassifizieren. Deshalb soll der Algorithmus zur Klassifizierung von Festkörperstrukturen ohne Interaktion Ergebnisse liefern, die nicht mehr visuell überprüft werden müssen. Primär muß das zu entwickelnde Computerprogramm für die Bearbeitung großer Datenmengen schnell und stabil arbeiten. Der Quellcode einer vorhergegangenen Arbeit<sup>49,50</sup> wurde derart verfeinert, daß redundante Rechenschritte weitgehend vermieden werden. Eine Parallelisierung des Algorithmus ermöglicht die Nutzung von schnellen Parallelrechnern. Damit lassen sich in kürzester Zeit sehr große Datenmengen bearbeiten.

Die Bearbeitung vieler einzelner Strukturdateien setzt entweder fehlerfreie Ausgangsdaten oder eine hohe Toleranz des Programmes gegenüber Fehlern in den Ausgangsdaten voraus. Das Computerprogramm wurde während dieser Arbeit dahingehend optimiert, solche Fehler in den Ausgangsdaten zu lokalisieren. Auf diesem Wege konnten über 6000 Strukturdatensätze den Verantwortlichen der *CSD* als fehlerhaft angezeigt werden. Diese fehlerhaften Strukturdatensätze wurden weitgehend in der letzten Aktualisierung der *CSD* vom August 2003 durch korrigierte Datensätze ersetzt.

Für die Suche nach Oktaedern wurde ein Algorithmus entwickelt und eingebunden, der solche Oktaeder identifiziert, bei denen ein Punkt im Inneren oder auf einer Fläche des Oktaeders liegt. Solche Oktaeder sind nicht als verknüpfende Oktaeder für eine der drei idealen Packungstypen anzusehen. Wegen der schnellen Bewertung eines Ensembles aus sechs Punkten durch das Neuronale Netzwerk ist es günstig, zuerst alle Kombinationen zu bewerten und anschließend solche als Oktaeder bewerteten Punktensembles auszusortieren, die nicht für die Packungsbeschreibung geeignet sind.

Zum Zweck der Überprüfung der Verknüpfung von Oktaedern wurde ein Algorithmus implementiert, der Verknüpfungen von Oktaedern über zwei oder drei Punkte nicht berücksichtigt, sofern jeweils zwei Punkte nicht eine Kante, sondern eine Diagonale durch das Innere des Oktaeders darstellen. Weiterhin wurde für die Kanten- und Flächenverknüpfung von Oktaedern der Mittelwert der zwei beziehungsweise drei Winkel vom geometrischen Schwerpunkt des einen Oktaeders über einen Verknüpfungspunkt zum geometrischen Schwerpunkt des anderen Oktaeders gebildet. Dieser Mittelwert weicht bei verzerrten Oktaedern von den Einzelwerten ab. Im vorliegenden Algorithmus<sup>49,50</sup> wurde dies nicht berücksichtigt, sondern ein beliebiger Einzelwert für die Packungsanalyse herangezogen.

Eine Verknüpfung von Oktaedern kann grundsätzlich zwischen Oktaedern mit beliebiger Bewertung durch das Neuronale Netz auftreten. Bei den idealen Packungstypen tritt jedoch lediglich die unterschiedliche Verknüpfung einer Sorte von Oktaedern auf. Dies wurde bisher nicht berücksichtigt. Deshalb werden im ersten Schritt Verknüpfun-

gen von Oktaedern mit gleicher Bewertung durch das Neuronale Netz zur Bestimmung des Packungstyps herangezogen. Sollte mit diesen gleich bewerteten Oktaedern kein Packungstyp identifiziert werden können, werden auch Verknüpfungen von Oktaedern mit unterschiedlicher Bewertung berücksichtigt.

### 2.6.4. Grenzen der Methode der verknüpften Oktaeder

Durch die oben aufgeführten Anpassungen des Algorithmus ist es möglich geworden, die Packungstypen eines Datensatzes von etwa 90 000 Strukturen zu bestimmen. Bei genauerer visueller Betrachtung der Klassen stellt sich jedoch eine ungenügende Trennschärfe zwischen den Klassen heraus. Der Validierungsdatensatz der vorhergehenden Arbeit<sup>49,50</sup> von etwa 200 Strukturen ist zu wenig differenziert, um anhand dieses Datensatzes eine Gesamtaussage über die Methode treffen zu können. Durch eine Variation der Toleranzgrenzen für die Verknüpfungswinkel der Oktaeder und der Toleranzgrenze für das Bewertungskriterium der Oktaeder selbst konnte keine Erhöhung der Trennschärfe erreicht werden.

Bei der Methode der verknüpften Oktaeder werden Verzerrungen in allen drei Raumrichtungen des Kristalls in einem Parameter, dem Bewertungskriterium des Oktaeders, abgebildet. Die im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode der Sechseckschichten führt unterschiedliche Parameter für die drei Dimensionen ein. Diese drücken die relative Lage der Schichten zueinander aus und werden detailliert im Abschnitt 2.7 vorgestellt. Die neu eingeführten Parameter erlauben eine kontinuierliche Bewertung von Festkörperstrukturen. Im Gegensatz zur Oktaedermethode, die nur die Einteilung in drei starre Klassen kennt, erlaubt die Methode der Sechseckschichten auch den Übergang zwischen den Klassen abzubilden. Es erfolgt keine Einteilung in Klassen, sondern die drei idealen dichten Packungstypen treten bei charakteristischen Werten aus dem Kontinuum heraus. Es konnte gezeigt werden, daß die Methode der Klassifizierung durch Oktaeder grundsätzlich funktioniert. Eine Entkopplung der Parameter erlaubt jedoch eine differenziertere Aussage über den Packungstyp.

## 2.7. Methode der Sechseckschichten

Als Voraussetzung für die Einteilung der Gesamtheit aller Strukturen in Klassen muß jede einzelne Klasse mathematisch klar beschrieben sein. Damit eine kontinuierliche Bewertung der Packung erhalten werden kann, bietet es sich an, verschiedene Kriterien zu definieren, die unabhängig voneinander sind und anschließend ein Urteil über die Packung und über die Gesamtheit aller Strukturen erlauben. Um eine Zuordnung zu den dicht gepackten Packungstypen zu ermöglichen (siehe Abschnitte 3.1 bis 3.3) wurde die Suche nach annähernd regelmäßigen, zentrierten Sechsecken als Minimumkriterium

gewählt. Mit Hilfe der gefundenen Sechsecke kann die Packung in Sechseckschichten unterteilt werden. Sind solche Schichten vorhanden, kann eine vertiefende mathematisch-geometrische Analyse aller Molekülschwerpunkte erstellt werden. Als sinnvoll haben sich dafür der Schichtebenenabstand, sowie die Verschiebungsrichtung und -länge der Schichten zueinander erwiesen. Einen Überblick über den Ablauf einer Analyse liefert Abbildung 2.8. Die einzelnen Algorithmen werden im folgenden detailliert beschrieben.

Die Anzahl der für die einzelnen Operationen verwendeten Molekülschwerpunkte ist unterschiedlich. Nach der Anwendung der Symmetrioperationen der entsprechenden Raumgruppe befinden sich  $Z$  Schwerpunkte innerhalb der Elementarzelle. Diese Elementarzelle wird durch Translation in Sphären wie bei einer Zwiebel um die erste Zelle versetzt. Da die Anzahl mit jeder Sphäre um die Ausgangszelle exponentiell anwächst, wird diese Anzahl begrenzt. Bei drei Sphären sind es lediglich  $5^3 = 125$ , bei zehn allerdings schon  $19^3 = 6859$  Elementarzellen.

Die Suche nach den zentrierten Sechsecken erfolgt in einem ausgewählten Teilensemble aller Punkte. Nach Auswahl eines Punktes werden die 17 bis maximal 24 nächsten Nachbarn für den Algorithmus ausgewählt. Die Anzahl kann durch den Benutzer oder das Programm bestimmt werden. Ist keine Auswahl getroffen worden, wählt das Programm die Anzahl so, daß jeweils Punkte mit gleichem Abstand dem Ensemble zugeschlagen werden. Dabei werden mindestens 17 und maximal 24 Punkte ausgewählt. Die Suche nach Ebenen aus zentrierten Sechsecken ist damit unabhängig von den Informationen der Raumgruppe. Vorzugsrichtungen wie etwa die drei Kristallachsen oder eventuell vorliegende Symmetrieachsen müssen nicht bekannt sein. Die Methode ist allgemein gehalten und erlaubt somit auch eine einfache Erweiterung auf eine Suche mit mehreren unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Zur Packungsanalyse wird der Raum derart erweitert, daß annähernd ein Würfel entsteht, dessen Kantenlänge größer als die achtfache mittlere Sechseckkantenlänge ist.

### 2.7.1. Suche nach Sechsecken

Da neben der kubisch-dichtesten und der hexagonal-dichtesten auch die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung (siehe Abschnitte 3.1 bis 3.3) aus Sechseckschichten aufgebaut ist, wurde ein Algorithmus entwickelt, um Strukturen nach Sechseckschichten zu durchsuchen und diese zu bewerten. Die Sechseckschichten werden von regelmäßigen Sechsecken gebildet, die jeweils noch einen zentralen Punkt enthalten, also zentrierte Sechsecke sind. Einen Ausschnitt aus einer solchen Schicht zeigt Abbildung 2.9(a). Eine Bewertung von Sechsecken setzt die Kenntnis der geometrischen Verhältnisse in einem Sechseck voraus.

Allgemein hat ein regelmäßiges konvexes Vieleck mit  $n$  Eckpunkten  $n$  gleiche Seiten  $a_n$  und Innenwinkel  $\gamma_n$  und kann in  $n$  gleichschenklige, kongruente Dreiecke um den

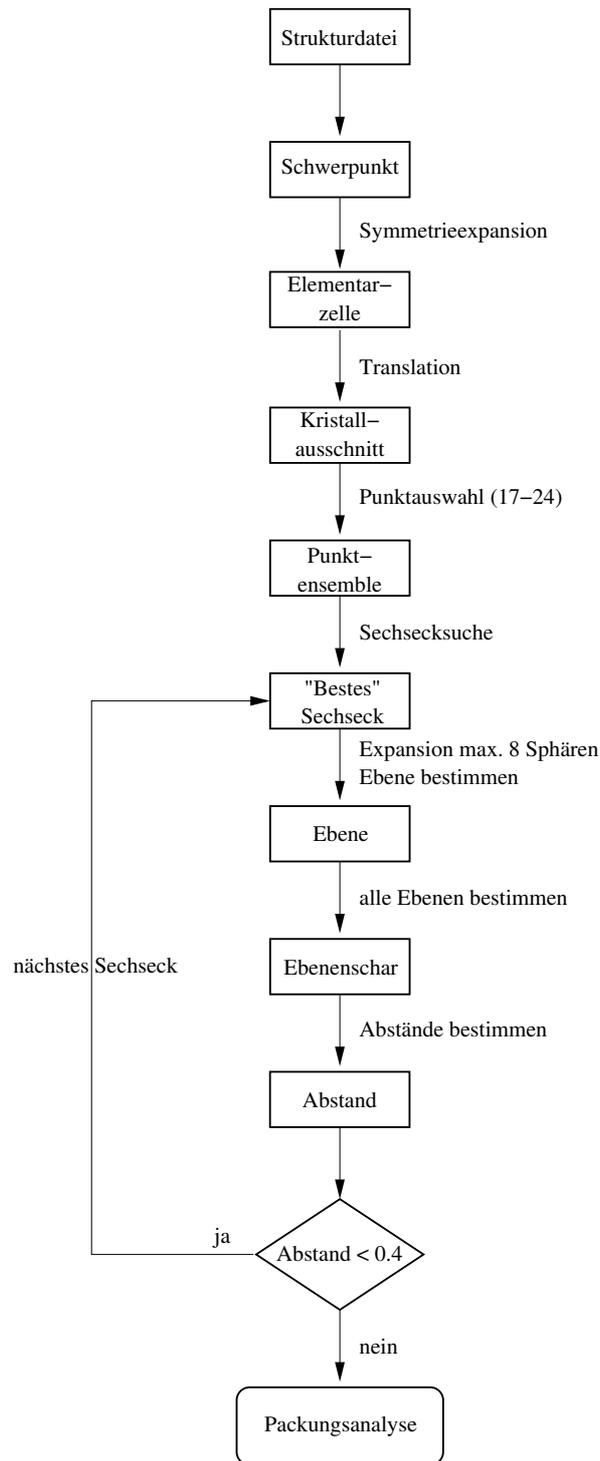


Abbildung 2.8.: Flußdiagramm der Sechsecksuche.

Mittelpunkt  $M$  zerlegt werden, die im Falle des Sechsecks sogar gleichseitig sind.<sup>64</sup> Daraus folgt, daß alle Strecken im regelmäßigen Sechseck gleich lang sind. Auch alle Zentriwinkel  $\varphi_n$  sind gleich groß.

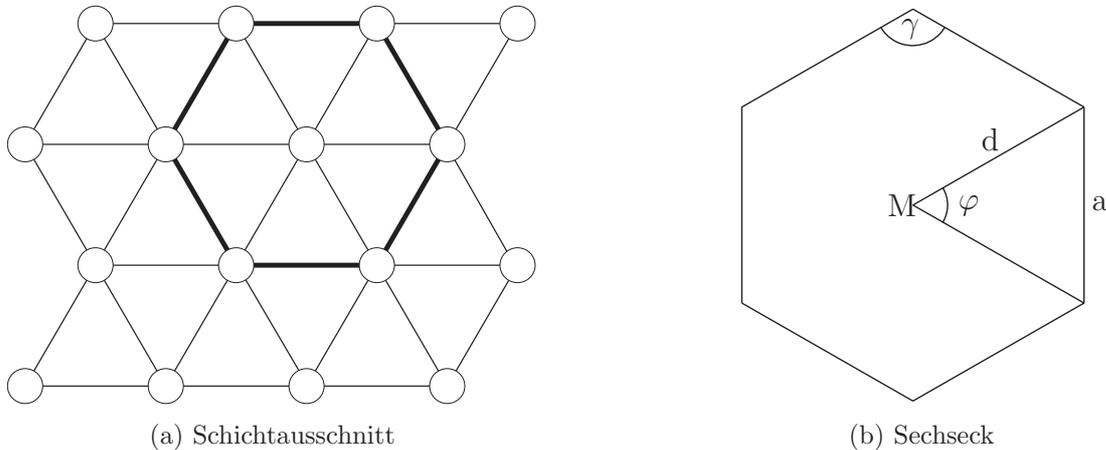


Abbildung 2.9.: Links: Ausschnitt aus einer aus zentrierten Sechsecken aufgebauten Schicht. Rechts: Regelmäßiges, konvexes Sechseck mit Mittelpunkt  $M$ , Zentriwinkel  $\varphi$ , Innenwinkel  $\gamma$ , Sechseckkante  $a$  und Speiche  $d$ .

Der entwickelte Algorithmus setzt voraus, daß die Schichten aus annähernd regelmäßigen, zentrierten, ebenen Sechsecken bestehen. Deshalb wird ein Punktenset nach Sieben-Punkt-Kombinationen durchsucht, die möglichst eben sein sollen. Ein Ensemble mit  $n$  Punkten enthält  $\binom{n}{7}$  mögliche Sieben-Punkt-Kombinationen. Alle diese Kombinationen werden einzeln bewertet, um das beste Sechseck zu finden. Das zu bewertende Ensemble besteht also aus sieben Punkten  $P_1$ – $P_7$ , wobei  $P_1$  dem geometrischen Zentrum des Ensembles am nächsten liegt und  $P_2$  bis  $P_7$  im Uhrzeigersinn um das Zentrum angeordnet sind.

Damit die Planarität des Punktensembles bewertet werden kann, werden die drei Hauptträgheitsmomente (siehe Abschnitt 2.3) berechnet. Das kleinste Hauptträgheitsmoment  $\lambda_1$  ist ein Maß für die Planarität. Bei einem ebenen Körper gilt  $\lambda_1 = 0$ . Da aber sieben Punkte in einer Ebene noch lange kein zentriertes Sechseck bilden, müssen weitere Kriterien herangezogen werden. Ein Maß für die Abweichung des zentralen Punktes vom geometrischen Mittel aller Punkte, ist der kürzeste Abstand  $d_{min}$  eines Punktes vom geometrischen Mittel, normiert durch den nächstlängeren, um verschieden große Sechsecke miteinander vergleichen zu können:

$$d_{min} = \frac{d_1}{d_2} \quad \text{mit} \quad d_n \leq d_{n+1} \quad \forall n \leq 6, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.23)$$

Dabei ist  $d_n$  der Abstand des Punktes  $n$  vom Schwerpunkt der sieben Punkte. Um die Regelmäßigkeit eines Sechsecks bewerten zu können wird für die Zentriwinkel  $\varphi_n$ , die Innenwinkel  $\gamma_n$  und die Länge der Speichen  $d_n$  eine Standardabweichung berechnet:

$$\sigma_x = \frac{1}{\bar{x}} \cdot \sqrt{\sum_{n=1}^6 \frac{(\bar{x} - x_n)^2}{6}} \quad \text{mit} \quad \bar{x} = \frac{1}{6} \cdot \sum_{n=1}^6 x_n \quad (2.24)$$

Die Normierung durch den Mittelwert erlaubt wiederum einen Vergleich zwischen verschieden großen Sechsecken. Mit Gleichung 2.24 lassen sich  $\sigma_d$  mit  $x_n = d_n$ ,  $\sigma_\varphi$  mit  $x_n = \varphi_n$  und  $\sigma_\gamma$  mit  $x_n = \gamma_n$  berechnen. Eine weitere charakteristische Kenngröße für ein Sechseck ist die mittlere Kantenlänge. Diese ist die Summe aus allen zwölf Kantenlängen und Speichen dividiert durch die Anzahl:

$$\bar{k} = \frac{1}{12} \cdot \left( \sum_{n=1}^6 d_n + \sum_{n=1}^6 a_n \right) \quad (2.25)$$

Zur Bewertung eines Sechsecks wird ein Parameter eingeführt, der sich additiv aus den gewichteten Einzelwerten über eine empirisch ermittelte Formel zusammensetzt:

$$w = 4 \cdot \lambda_1 + d_{min} + \sigma_d + \sigma_\varphi + 4 \cdot \sigma_\gamma \quad (2.26)$$

Ein Sieben-Punkt-Ensemble wird als Sechseck für die Packungsanalyse berücksichtigt, wenn alle sechs Kenngrößen die in Tabelle 2.2 zusammengefaßten Grenzen unterschreiten. Eine kubisch-innenzentrierte Packung läßt sich ebenfalls durch Sechseckschichten charakterisieren. Die Sechseckschichten sind hier allerdings nicht  $C_6$ -symmetrisch sondern mit  $C_3$ -Symmetrie ausgestattet. Bei den gewählten Grenzen (Tabelle 2.2) werden solche Sechsecke gerade noch erfaßt.

| Kenngröße | $\lambda_1$ | $d_{min}$ | $\sigma_d$ | $\sigma_\varphi$ | $\sigma_\gamma$ | $w$ |
|-----------|-------------|-----------|------------|------------------|-----------------|-----|
| Grenze    | 0.15        | 0.075     | 0.15       | 0.15             | 0.15            | 1   |

Tabelle 2.2.: Grenzwerte der einzelnen Kenngrößen für ein Sechseck.

### 2.7.2. Auswahl des packungsbeschreibenden Sechsecks

Werden bei der Suche nach Sechsecken für eine Struktur mehrere unterschiedliche Sechsecke gefunden, wird das nach Gleichung 2.26 als bestes bewertete Sechseck als Grundlage für die Analyse gewählt. Außerdem müssen alle sechs Kenngrößen des Sechsecks die in Tabelle 2.2 zusammengefaßten Grenzwerte unterschreiten.

Liegen mehrere Sechsecke vor, die die obigen Bedingungen erfüllen, und ist gleichzeitig der mit der mittleren Sechseckkantenlänge normierte Schichtebenenabstand des besten

Sechsecks kleiner als 0.4, so werden der Schichtebenenabstand und die mittlere Sechseckkantenlänge der maximal fünf besten Sechsecke als Entscheidungskriterium für die Auswahl des packungsbeschreibenden Sechsecks herangezogen. Damit läßt sich verhindern, daß eine Fehleinteilung der kubisch-innenzentrierten Packungen erfolgt (siehe Abschnitt 3.3).

Zur Unterscheidung werden der Ebenenabstand und die mittlere Sechseckkantenlänge der unterschiedlichen Sechsecke miteinander verglichen. Besitzt ein Sechseck sowohl den größten Ebenenabstand als auch die kleinste mittlere Kantenlänge, so wird dieses Sechseck als Grundlage für die Packungsanalyse herangezogen. Sofern dies nicht zutrifft, wird das beste Sechseck ausgewählt. Das ausgewählte Sechseck ist die Grundlage der folgenden Analyse der Packung und wird als packungsbeschreibendes Sechseck bezeichnet.

### 2.7.3. Ebenengleichung von Schichten

Wurde ein Sechseck in dem Punktensemble gefunden, wird jeder Punkt des gesamten Punktensembles einer bestimmten Ebene zugeordnet. Da ein Punktensemble von sieben Punkten, das als Sechseck klassifiziert wurde, manchmal nicht exakt in einer Ebene liegt, und der Normalenvektor dieses Punktensembles manchmal nicht exakt parallel zum Normalenvektor der Schichtebene verläuft, muß der Normalenvektor der Schichtebene gesondert bestimmt werden. Dazu werden die Hauptträgheitsmomente (siehe Abschnitt 2.3) aller Punkte einer Schicht bestimmt. Über das Kreuzprodukt der beiden längsten Trägheitsvektoren wird der Normalenvektor  $\vec{n}$  der Schichtebene bestimmt.

$$\vec{n}_0 \cdot \vec{x} - d = 0 \quad \text{mit} \quad d = \vec{n}_0 \cdot \vec{c} \quad (2.27)$$

Dabei ist  $\vec{c}$  das geometrische Mittel aller Punkte und  $d$  der Abstand der Ebene vom Ursprung. Die so bestimmte Ebene stellt also eine Ausgleichsebene für alle Punkte dar.

Erst wird der Abstand von der Ebene desjenigen Punktes bestimmt, der dem Zentrum des Sechseckes am nächsten, jedoch nicht in der Ebene des Sechseckes liegt. Alle Punkte, deren Abstand von der Ebene weniger als 30% dieses Abstandes beträgt, werden der Ebene zugeordnet. Nach jeweils 10 neu gefundenen Punkten wird die Ausgleichsebene neu bestimmt. Sind alle Punkte der Ebene des Sechsecks gefunden, werden alle anderen Punkte in parallele Ebenen einsortiert.

Um den Abstand zwischen zwei Ebenen zu bestimmen, wird ein beliebiger Punkt der einen Ebene anstatt  $\vec{x}$  in die Gleichung der anderen Ebene eingesetzt. Ist dabei der Abstand zweier benachbarter Ebenen kleiner als 40% der mittleren Kantenlänge des ursprünglichen Sechsecks wird das nächst schlechtere Sechseck zur Bewertung herangezogen. Die kubisch-innenzentrierten Packung kann nicht nur wie üblich als Schichtpackung mit der Stapelfolge A–B–A, sondern auch als Schichtpackung mit der Stapel-

folge A–B–C–A beschrieben werden. Die Schichten sind dann aus regelmäßigen Sechsecken aufgebaut und die Ebenenabstände sind sehr gering (siehe auch Gleichung 3.8). Eine ausführliche Beschreibung ist in Abschnitt 3.3 auf Seite 43 zu finden. Damit auch in diesem Fall die „klassische“ Stapelfolge erkannt werden kann, wird das „zu gut“ bewertete Sechseck zugunsten eines schlechter bewerteten Sechsecks verworfen, sofern das schlechter bewertete Sechseck ebenfalls alle Kriterien (siehe Tabelle 2.2) erfüllt.

### 2.7.4. Schichtebenenabstand

Nachdem die Ebenengleichungen aller Schichten bestimmt wurden, kann der Abstand der Schichten zueinander berechnet werden. Ist der Abstand jeweils zweier benachbarter Schichten konstant für alle bestimmten Schichten, so kann von einer äquidistanten Schichtpackung gesprochen werden. Der Schichtabstand wird als konstant angesehen, wenn alle Schichtabstände nicht mehr als 2% vom ersten Schichtabstand abweichen.

Da viele Verbindungen Schichten mit alternierendem Schichtabstand bilden, werden solche Fälle gesondert behandelt. Dabei werden zwei unterschiedliche Schichtabstände bestimmt und das Packungsmuster daraufhin untersucht, ob alle Schichtabstände nicht mehr als 2% von einem der beiden ermittelten Schichtabstände abweichen. Außerdem darf der Unterschied zwischen den beiden Schichtabständen nicht mehr als 30% des größeren Schichtabstandes betragen. Ist dies der Fall, wird der Packungstyp als einer mit alternierendem Schichtabstand bezeichnet. Solche Schichten bilden sich aus, wenn Moleküle in einer Schicht in der Orientierung U (Up,  $\uparrow$ ) und in der nächsten Schicht in Orientierung D (Down,  $\downarrow$ ) zu liegen kommen. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Man könnte von einer Schichtenfolge U–D–U sprechen. Dies ist allerdings nur auf die Orientierung der Moleküle innerhalb der Schicht bezogen und nicht auf die Stapelfolge.

### 2.7.5. Schichten aus gleichen Sechsecken

Die idealen Packungen bestehen aus Schichten, die wiederum aus immer gleichen Sechsecken aufgebaut sind. Im Fall der kubisch-dichtesten und der hexagonal-dichtesten Packung sind diese Sechsecke regelmäßig, im Fall der kubisch-innenzentrierten Packung sind die Sechsecke gestaucht. Nimmt der Grad der Verzerrung zu, ist es möglich, daß zwar Schichten vorhanden sind, der Kristall also eine Schichtpackung darstellt, und daß diese Schichten auch annähernd ideale Sechsecke enthalten. Es ist aber möglich, daß die Schichten nicht aus einer *Sorte* von Sechsecken aufgebaut sind. Die Schicht besteht dann aus verschiedenen, ebenen Polygonen, die teilweise nur vier oder fünf, teilweise sechs oder mehr Ecken haben können. Es ist auch möglich, eine Schicht aus Sechsecken unterschiedlichen Verzerrungsgrades aufzubauen.

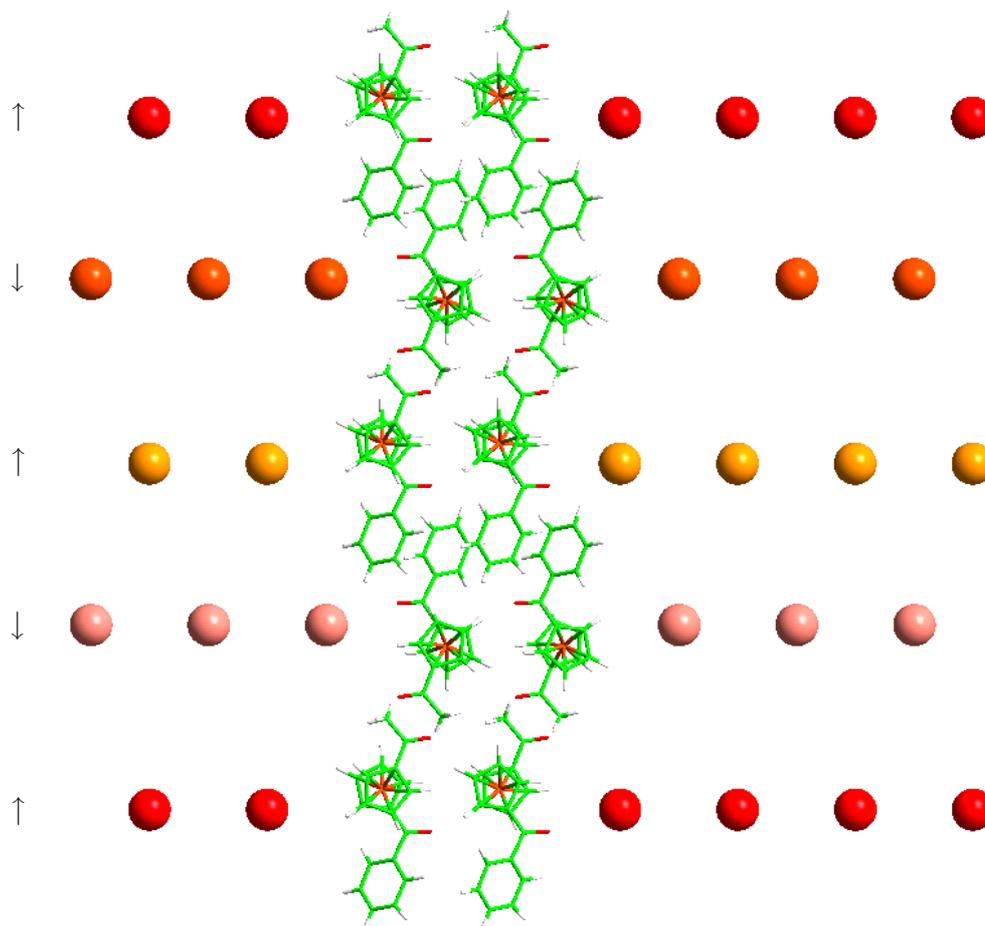


Abbildung 2.10.: 1-Acetyl-1'-benzoylferrocen mit wechselndem Schichtabstand. Die unterschiedliche Orientierung der Moleküle in den Schichten, angedeutet durch die Pfeile, bedingt den unterschiedlichen Schichtabstand. Die Ansicht zeigt fünf Schichten mit dem Blick senkrecht zur Ebenennormalen. Die beiden unterschiedlichen Substituenten des Ferrocen zeigen jeweils immer in die gleiche Richtung. Die großen Benzoylreste der einen Schicht zeigen zu den Benzoylresten der Nachbarschicht. Entsprechend zeigen die Acetylreste jeweils zueinander.

Da solche Schichten nicht im Sinne einer idealisierten dichten Packung verstanden werden können, wurde ein Algorithmus entwickelt, der ausgehend von einem gefundenen Sechseck die nähere Umgebung dieses Sechsecks in einer Schicht nach kongruenten Sechsecken durchsucht. Dazu wird die Schicht, in der das ursprüngliche Sechseck liegt, identifiziert. Die Punkte der Schicht werden dann gesondert als Punktensemble betrachtet. Dabei wird der Kristall in alle Raumrichtungen so weit aufgebaut, daß die Dimension der Schicht wie auch die der darüber und darunter liegenden Schichten, mindestens sieben Mal so groß wie die mittlere Kantenlänge des ursprünglichen Sechsecks (siehe Kapitel 2.7.1) ist. Damit ist gewährleistet, daß der untersuchte Punktraum groß genug ist, um alle Eigenschaften des Kristalls wiederzugeben.

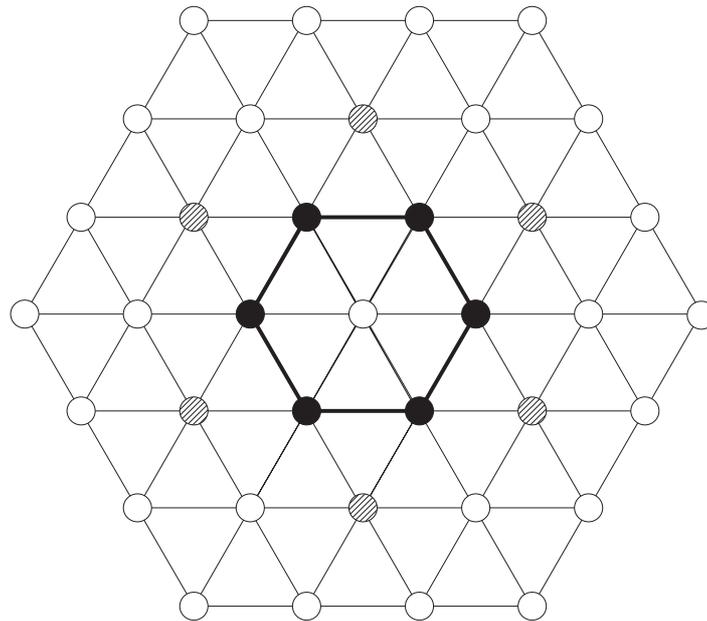


Abbildung 2.11.: Zentrales Sechseck aus gefüllten Kreisen mit ungefülltem Mittelpunkt. Die gefüllten Kreise bilden die Zentren der Sechsecke der ersten Sphäre um das Ursprungssechseck, die schraffierten Kreise die Zentren der angrenzenden Sechsecke der zweiten Sphäre.

In der Schicht wird nun überprüft, ob jeder Eckpunkt des ursprünglichen Sechsecks (gefüllte Kreise in Abbildung 2.11) wiederum Mittelpunkt eines zum Ausgangssechseck kongruenten Sechsecks ist. Diese sechs Sechsecke bilden die erste Sphäre um das Ausgangssechseck. Weiterhin wird überprüft, ob alle an eine Kante angrenzenden Sechsecke, die zweite Sphäre, ebenfalls kongruent zum Ausgangssechseck sind. Die Zentren der zweiten Sphäre sind in Abbildung 2.11 schraffiert dargestellt.

Diese Analyse wird auch in den über und unter dieser Schicht liegenden Schichten, ausgehend von einem Sechseck, das möglichst nahe dem Ausgangssechseck liegt, durchgeführt. Sind alle 39 (13 in jeder Schicht) untersuchten Sechsecke kongruent, wird die Verbindung als „aufgebaut aus Schichten mit gleichen Sechsecken“ klassifiziert.

### 2.7.6. Mathematische Beschreibung der Verschiebung

Eine Voraussetzung für die Analyse der Verschiebung von Sechsecken ist die Kongruenz der untersuchten Sechsecke.

Für die Packungsanalyse werden alle Punkte der „über“ der Ebene des Sechsecks gelegenen Ebene in die Ebene des Sechsecks projiziert. Welche Schicht dabei „über“ und welche „unter“ der Ebene des Sechsecks ist, wird willkürlich festgelegt. Innerhalb des Ausgangssechsecks kommen bei einer Schichtpackung aus Sechsecken maximal vier

Punkte zu liegen. Für eine ideale kubisch-dichteste oder hexagonal-dichteste Packung sind es genau drei (siehe Abbildungen 3.3 und 3.6 auf den Seiten 39 und 42). Jeder dieser Punkte ist wiederum Zentrum eines Sechsecks in der darüber liegenden Schicht. Die drei dem Sechseckzentrum der Ausgangsschicht am nächsten gelegenen Punkte werden ausgewählt. Für genau diese drei Punkte mit ihren zugehörigen Sechsecken wird die Verschiebungsrichtung und -länge bestimmt. Abbildung 2.12 veranschaulicht die Auswahl der Sechseckmittelpunkte aus der oberen Schicht.

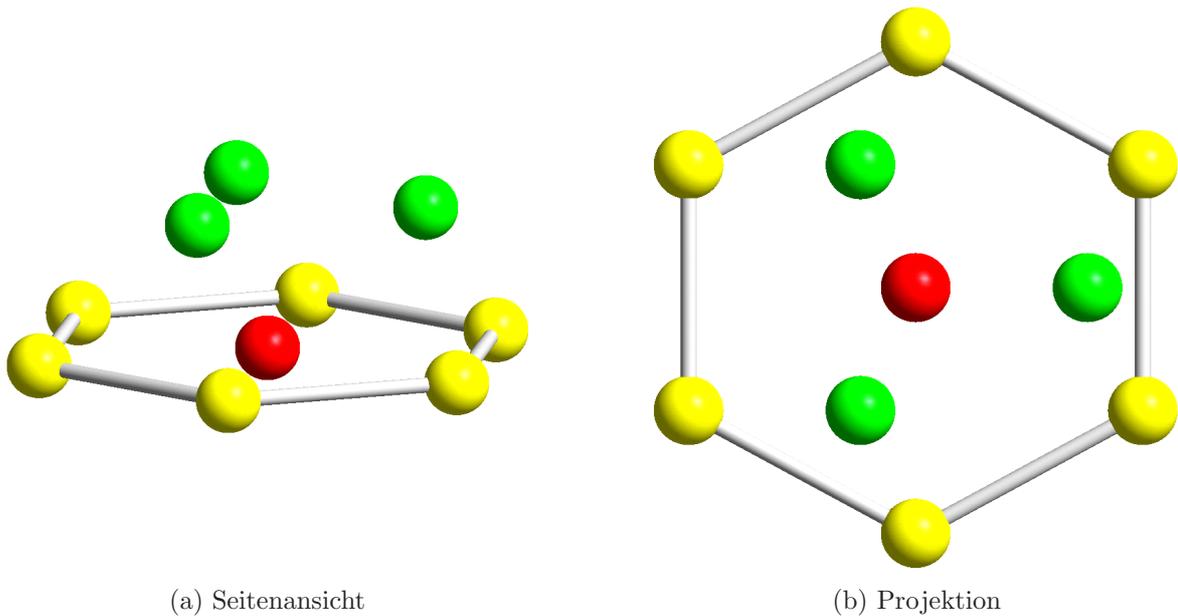


Abbildung 2.12.: Auswahl der drei Punkte, die für die Packungsbeschreibung untersucht werden. Die dem Sechseckzentrum nächstgelegenen drei Punkte in der darüber liegenden Schicht werden ausgewählt (links) und in die Ebene des Sechsecks projiziert (rechts).

### Verschiebungslänge

Die Verschiebungslänge  $r$  ist der Abstand der Schwerpunkte der beiden Sechsecke (siehe Abbildung 2.13). Um die Angaben für verschiedene Strukturen vergleichbar zu machen, müssen sowohl die Richtung als auch die Länge normiert werden. Für die Normierung der Verschiebung sind zwei unterschiedliche Kriterien zur Anwendung gekommen. Zum einen kann die Verschiebungslänge durch die Gesamtverschiebungslänge  $\vec{l}$  bis zum benachbarten Sechseck (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 41) normiert werden. Zum anderen kann die Gesamtverschiebungslänge als Vielfaches der mittleren Kantenlänge ausgedrückt werden (siehe Gleichung 3.5 auf Seite 40). Die Verschiebungslänge wird dementsprechend durch das  $\sqrt{3}$ -fache der mittleren Sechseckkantenlänge normiert. Beide Normierungen finden Anwendung und werden verglichen.

### Verschiebungsrichtung

Auch für die Verschiebungsrichtung  $f$  gelten ähnliche Überlegungen. Sowohl die Schwerpunkte der Sechsecke als auch die Molekülschwerpunkte können als Ausgangs- und Endpunkt des Verschiebungsvektors beziehungsweise als Dreieckspitze dienen. Diese werden als Verschiebungsrichtung bezüglich idealem bzw. realem Zentrum bezeichnet. Damit aus der Verschiebungsrichtung eine normierte, vergleichbare Größe wird, sind einige Vorüberlegungen nötig. Es muß ein Maß für die Verschiebungsrichtung gefunden werden, das auch dann aussagekräftig bleibt, wenn die Sechsecke von der idealen Symmetrie abweichen. Dazu wird der Sektor des Sechsecks identifiziert, in dem der untersuchte Punkt zu liegen kommt. Anschließend werden die Winkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  des

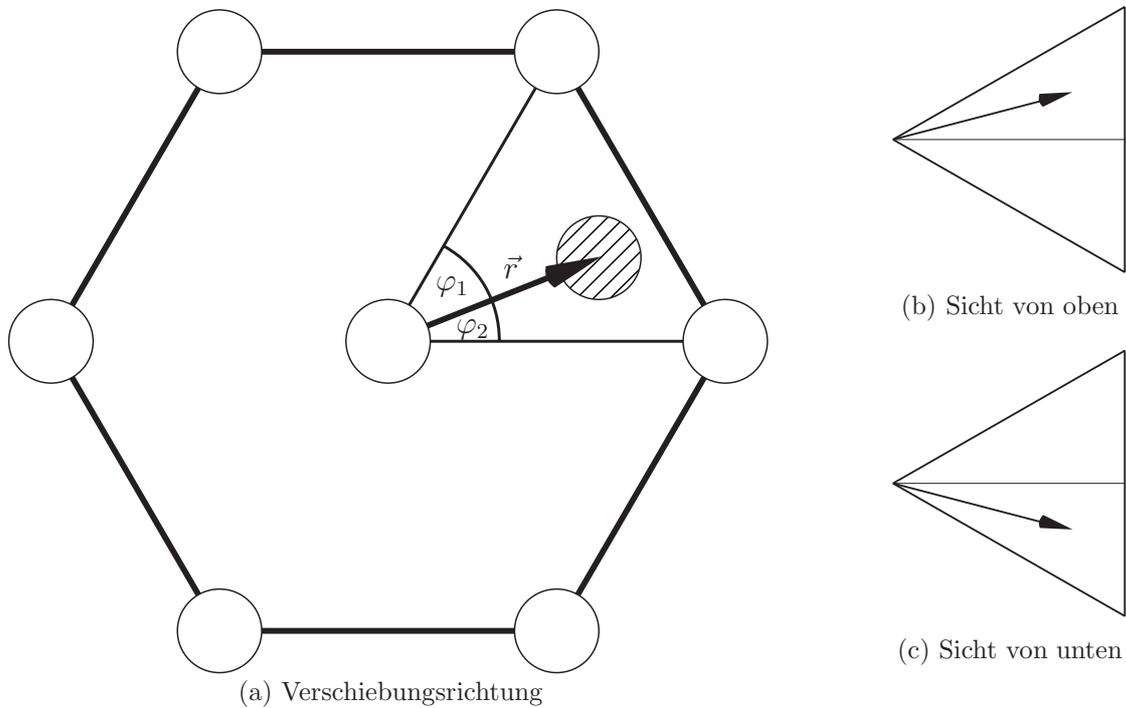


Abbildung 2.13.: Verschiebung eines Sechsecks: das verschobene Sechseck ist nur durch dessen schraffiertes Zentrum angedeutet. Die Lage dieses Zentrums wird relativ zum Ursprungssechseck ausgedrückt. Rechts: Verschiebungsrichtung aus der Sicht aus dem oberen und dem unteren Halbraum.

Verschiebungsvektors  $\vec{r}$  zu den Sektorgrenzen bestimmt (siehe Abbildung 2.13(a)). Die Verschiebungsrichtung  $f$  wird dann mittels folgender Formel berechnet:

$$f = \left| \frac{\frac{\gamma}{2} - \varphi_1}{\frac{\gamma}{2}} \right| = \left| \frac{\frac{\gamma}{2} - \varphi_2}{\frac{\gamma}{2}} \right| \quad \text{mit} \quad \gamma = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (2.28)$$

Dabei macht es keinen Unterschied, welcher der beiden Winkel zur Berechnung herangezogen wird. Dies kann leicht durch Einsetzen bewiesen werden. Der Wertebereich der

Funktion  $f$  ist  $[0, 1]$ , wobei 0 eine Verschiebungsrichtung hin zur Kantenmitte, also die *ideale* Verschiebungsrichtung bei den dichtest gepackten idealen Packungstypen, und 1 eine Verschiebung hin zu einem Eckpunkt wiedergibt. Wegen der willkürlichen Wahl der Ansicht aus dem oberen oder unteren Halbraum kann zwischen einer Abweichung nach links oder nach rechts nicht unterschieden werden (siehe Abbildung 2.13(b) und 2.13(c)).

### 2.7.7. Stapelfolge

Nachdem für die drei oben genannten Punkte mit den entsprechenden Sechsecken die Verschiebungsrichtung und -länge bezüglich der darüber liegenden Schicht bestimmt wurde, wird überprüft, ob diese Verschiebung sich über den gesamten Kristall hinweg in einem bestimmten Muster fortsetzt. Dies kann eine Verschiebung in immer der selben Richtung um immer den selben Betrag sein, oder eine alternierende Verschiebung mit wechselnder Richtung bei einem konstanten Betrag.

#### Konstante Verschiebung

Nach der Bestimmung des Verschiebungsvektors zwischen der Ausgangsebene und der darüber liegenden Ebene wird für jede Ebene über und unter der Ausgangsebene die erwartete Verschiebung bei einem konstanten Verschiebungsvektor berechnet. Alle Ebenen über der Ausgangsebene werden, beginnend mit eins, positiv, alle unter der Ausgangsebene negativ, mit wachsendem Abstand fortlaufend numeriert. Der Verschiebungsvektor wird mit der Ebenennummer skalarmultipliziert und in die dazugehörige Ebene projiziert. Befindet sich an der Vektorspitze mit einer Abweichung von maximal 0.1% der mittleren Sechseckkantenlänge ein Molekülschwerpunkt, so wird die Verschiebung in dieser Ebene als konstant bezeichnet. Ist dies für alle Ebenen der Fall, kann von einer konstanten Verschiebung innerhalb des Kristalls gesprochen werden. In Abbildung 2.14 ist dieser Vorgang für jeweils drei Ebenen über und unter der Ausgangsebene mit dem grünen Sechseck dargestellt.

#### Alternierende Verschiebung

Konnte keine konstante Verschiebung gefunden werden, wird der Kristall auf einen alternierenden Verschiebungsvektor hin überprüft. Dies entspricht einer Stapelfolge der Schichten mit dem Muster A–B–A. Dazu wird ähnlich dem obigen Algorithmus der Verschiebungsvektor in der Schicht über der Ausgangsebene bestimmt. Dieser Vektor wird in jede Schicht projiziert. Befindet sich in jeder zweiten Schicht an der Vektorspitze und in jeder anderen Schicht am Fuß des Vektors mit einer Abweichung von

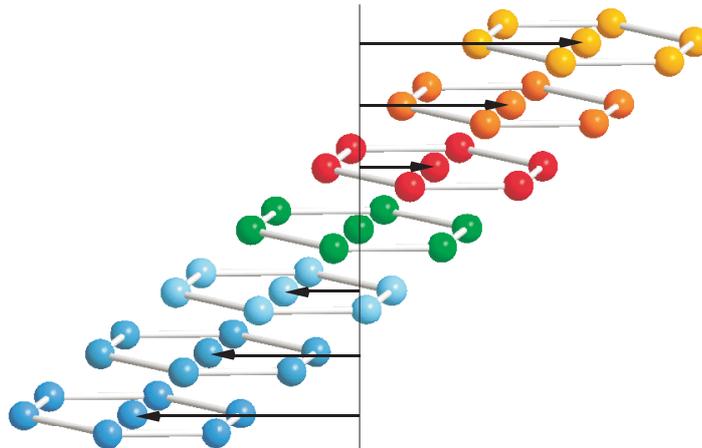


Abbildung 2.14.: Ausgehend von einer Ebene (grün) wird die Verschiebung für alle Ebenen über (rot) und unter (blau) der Ausgangsebene auf eine konstante Verschiebung zwischen den Schichten hin überprüft.

maximal 0.1% der mittleren Sechseckkantenlänge ein Molekülschwerpunkt, dann liegt eine alternierende Verschiebung vor (siehe Abbildung 2.15).

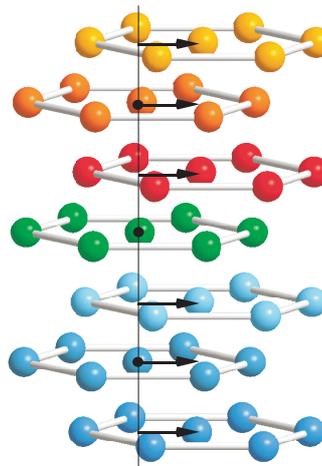


Abbildung 2.15.: Ausgehend von einer Ausgangsebene (grün) wird die Verschiebung für alle Ebenen über (rot) und unter (blau) der Ausgangsebene auf eine alternierende Verschiebung zwischen den Schichten hin überprüft.

### **Konstante Abweichung bei der Verschiebung**

Da auch innerhalb der Schichten die Orientierung der Moleküle eine leichte Abweichung der Molekülschwerpunkte von ihrem idealen Ort in einer idealisierten Packung bewirken

kann, wurde ähnlich dem Algorithmus zur Bestimmung des Schichtebenenabstandes (siehe Abschnitt 2.7.4) auf eine konstante Abweichung hin überprüft. Diese konstante Abweichung darf maximal 3% der mittleren Sechseckkantenlänge betragen. Liegt der Molekülschwerpunkt entweder an der Vektorspitze oder weicht exakt um die konstante Abweichung davon ab, wird die Packung als zu einer der beiden oben genannten Arten zugehörig klassifiziert, jedoch mit konstanter Abweichung.

### Weitere Grenzen

Da eine Grenze von 0.1% der mittleren Sechseckkantenlänge sehr eng gewählt ist, wird der obige Algorithmus nochmals mit einer Toleranzgrenze von 3% der mittleren Sechseckkantenlänge durchlaufen. Sollte die Packung jetzt die Kriterien erfüllen, wird sie entsprechend klassifiziert, jedoch die höhere Toleranzgrenze angeben.

### 2.7.8. Auswahl der packungsbeschreibenden Verschiebung

Eine Voraussetzung für die Beschreibung der Packung als Schichtpackung aus zueinander verschobenen Sechsecken ist die Kongruenz aller Sechsecke in den Schichten. Nach der Auswahl des packungsbeschreibenden Sechsecks wird die darüber liegende Schicht in die Ebene des Sechsecks projiziert. Die drei dem Sechseckzentrum nächstgelegenen Punkte werden als Zentren dreier Sechsecke ausgewählt. Für diese drei Sechsecke wird die Verschiebungsrichtung und -länge, wie in Abschnitt 2.7.6 beschrieben, bestimmt. Anschließend wird, wie in Abschnitt 2.7.7 dargelegt, überprüft, ob die Verschiebung über mehrere Ebenen hinweg sich in gleicher Länge und Richtung fortsetzt oder ob eine alternierende Verschiebung vorliegt. Ist dies nicht der Fall, so kann die Packung nicht periodisch durch diese Verschiebung beschrieben werden. Die Verschiebung ist nicht packungsbeschreibend und wird nicht weiter berücksichtigt. Aus diesen maximal drei Datensätzen müssen die Parameter ausgewählt werden, die die Packung am besten beschreibenden.

Weisen zwei kongruente Sechsecke leichte Unregelmäßigkeiten auf, so läßt sich im zweidimensionalen Raum ein Drehwinkel bestimmen, um den ein Sechseck um seinen Mittelpunkt gedreht werden muß, damit alle Punkte der Sechsecke deckungsgleich zu liegen kommen, sofern die Mittelpunkte deckungsgleich sind. Es gibt aber auch Sechsecke, die nicht durch Rotation und Translation im zweidimensionalen Raum zur Deckung gebracht werden können. Diese kongruenten Sechsecke verhalten sich im zweidimensionalen Raum wie Bild und Spiegelbild und können erst im dreidimensionalen Raum durch Rotation und Translation zur Deckung gebracht werden. Ein Drehwinkel läßt sich hier also nicht bestimmen. Sechsecke, deren Drehwinkel weder  $0^\circ$  noch  $180^\circ$  beträgt, werden bei der Bestimmung der packungsbeschreibenden Verschiebung nicht berücksichtigt. Liegen die Schichten direkt übereinander, liegt also eine Stapelfolge der Form

A–A–A vor, wird keine Verschiebung bestimmt, weil die Schichten nicht gegeneinander verschoben sind. Sechsecke, bei denen entweder der Drehwinkel oder die Verschiebungsrichtung nicht bestimmt werden, werden nicht berücksichtigt.

Zur Auswahl kommen bevorzugt Sechsecke mit einem Drehwinkel von  $0^\circ$ , vor Sechsecken mit einem Drehwinkel von  $180^\circ$ , bei einer erlaubten Abweichung von  $10^\circ$ . Bei beliebigen anderen Drehwinkeln wird keine Vorzugsrichtung bestimmt, da nicht mehr von einer Packung im Sinne der idealen Packungstypen gesprochen werden kann. Liegen mehrere Sechsecke mit gleichem Drehwinkel vor, so wird eine Verschiebungsrichtung kleiner 0.5, also Richtung Kantenmitte, bevorzugt ausgewählt. Sollte auch diese Auswahl noch nicht eindeutig sein, wird das Sechseck mit der kürzesten Verschiebungslänge gewählt. Damit ist ein Sechseck ausgewählt, dessen Lage in bezug auf das Ausgangs-sechseck durch einen packungsbeschreibenden Datensatz angegeben wird. Dazu gehören der Schichtebenenabstand, die Verschiebungsrichtung, die Verschiebungslänge und der Drehwinkel der Sechsecke. Dieser Datensatz wird zur Packungsbeschreibung herangezogen.

### 2.8. Auffinden von Elementarzellen

Ist eine Struktur einem idealen Packungstyp zugeordnet, so kann man eine neue, idealisierte „Elementarzelle“ bestimmen. Für die kubisch-flächenzentrierte und die kubisch-innenzentrierte Packung lassen diese Würfel eine einfache optische Bewertung durch den Betrachter zu. Deshalb wurden zwei Algorithmen entwickelt, die ausgehend von einem Sechseck die entsprechenden idealisierten „Zellen“ in der Packung auffinden. Diese „Zelle“ ist eine Annäherung an die ideale würfelförmige Elementarzelle wie sie in der kubisch-flächenzentrierten oder der kubisch-innenzentrierten Packung vorliegt. Im folgenden ist von Begriffen wie „Zelle“, „Würfel“ oder „Würfelfläche“ die Rede. Diese Begriffe gelten streng nur für die idealen Packungen, werden aber hier zur idealisierten Beschreibung der realen Verhältnisse verwendet.

#### 2.8.1. Bestimmung der kubisch-flächenzentrierten Zelle

Auf der Grundlage eines Sechsecks einer Schicht läßt sich eine idealisierte kubisch-flächenzentrierte Zelle im Kristall finden. Der zentrale Punkt des Sechsecks dient als Ausgangsbasis um eine Würfelfläche zu identifizieren. Diese wird dann parallel zur Flächennormalen verschoben, um den Würfel aufzuspannen.

Ausgehend vom zentralen Punkt 1 (rote Kugel in Abbildung 2.16) des Sechsecks wird der nächstgelegene in der über dem Sechseck liegenden Schicht gelegene Punkt 2 (grün) bestimmt. Als nächstes wird dieser Punkt an Punkt 1 gespiegelt. Der so erhaltene Punkt

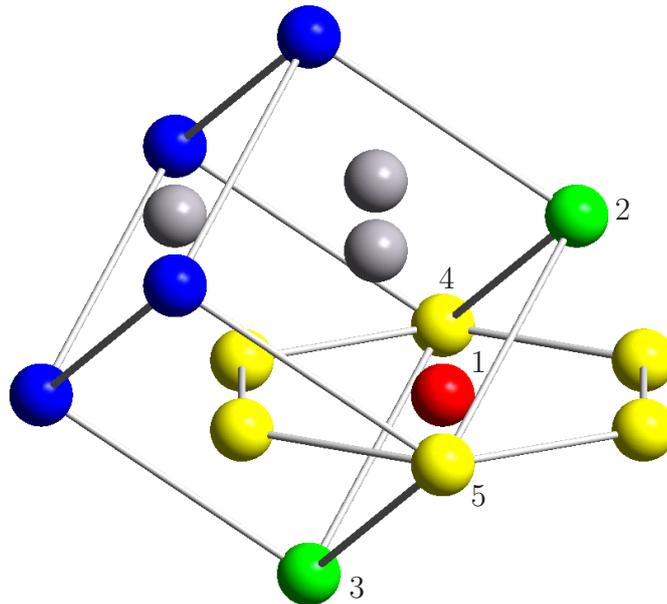


Abbildung 2.16.: Ausgehend von dem Zentrum des Sechsecks 1 (rot) wird erst die eine Würfelflächen-diagonale 2–3 (grün) und anschließend die andere 4–5 (gelb) identifiziert. Durch Parallelverschiebung dieser Fläche erhält man die restlichen vier Punkte des Würfels (blau). Die auf den Flächenmitten liegenden Kugeln sind die drei grauen, zwei gelben und die rote Kugel.

3 (grün) und Punkt 2 sind zwei gegenüberliegende Ecken einer Fläche des Würfels. Die beiden anderen Eckpunkte der Würfelfläche sind die zwei gegenüberliegende Ecken des Ausgangssechsecks, deren Verbindungslinie senkrecht auf der Verbindungslinie zwischen den Punkten 2 und 3 steht. Dabei wird eine Abweichung von  $10^\circ$  toleriert. Somit sind die vier Ecken 2-5 einer Würfelfläche bekannt.

Die so gefundene Würfelfläche wird um die mittlere Kantenlänge des Vierecks in Richtung der Ebenennormalen verschoben. Man erhält so die anderen vier Eckpunkte des Würfels. Der Punktraum wird danach abgesucht, reale „Gitterpunkte“ möglichst nahe an den fiktiven Punkten zu finden (blau). Die Abweichung darf maximal 10% der Würfelkantenlänge betragen. Die so gefundenen acht Punkte bilden die Eckpunkte der neuen idealisierten Elementarzelle.

### 2.8.2. Bestimmung der kubisch-innenzentrierten Zelle

Auch bei der Bestimmung der idealisierten kubisch-innenzentrierten Zelle wird von einem Sechseck ausgegangen. Um den Würfel zu finden, werden vier jeweils parallele Würfelkanten gesucht. Dazu werden die 14 nächsten Nachbarn des Zentrums 1 (rot) des Sechsecks bestimmt. Davon bilden sechs das Sechseck (gelb) und jeweils vier liegen in der Schicht darüber (grün) beziehungsweise darunter (blau). Die vier Punkte in der

darüber liegenden Schicht bilden ein Viereck, von dem jeweils zwei gegenüberliegende Punkte, die Punkte 2–3 und 2'–3' in Abbildung 2.17, als Paar behandelt werden. Ausgehend von einem solchen Paar werden zwei Sechseckkanten gesucht, die parallel zu der Verbindungslinie des Paares liegen. Die Toleranzgrenze liegt hier bei  $12^\circ$ . Wie aus Abbildung 2.17(a) ersichtlich ist, gibt es nur zu einem der Paare genau zwei parallele Sechseckkanten 4–5 und 6–7.

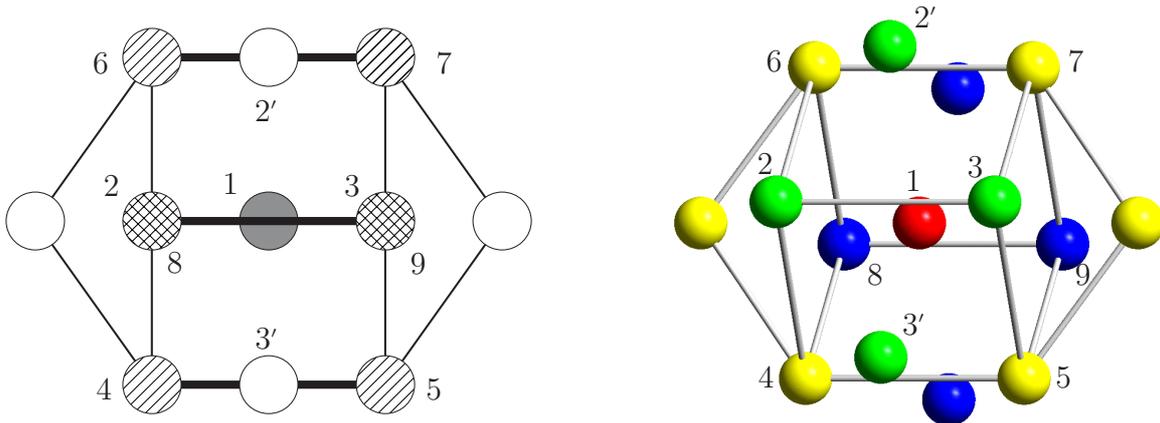


Abbildung 2.17.: Links: Projektion der 14 nächsten Nachbarn der zentralen, grauen Kugel mit den drei parallel liegenden schraffierten Paaren in die Sechseckebene. Rechts: Perspektivische Ansicht der neuen Elementarzelle mit der roten innenzentrierten Kugel und der grünen oberen und der blauen unteren Schicht.

Die vier Eckpunkte dieser Kanten bilden zusammen mit dem ausgewählten Paar sechs der acht Eckpunkte des Würfels. Die verbleibenden zwei Eckpunkte sind unter den vier Punkten der nächsten Nachbarn der unteren Schicht zu suchen. Dabei wird wiederum eine zu den anderen drei Paaren parallel liegende Verbindungslinie eines Paares 8–9 gesucht. Die so gefundenen acht Punkte 2 bis 9 bilden einen Würfel, in dessen Zentrum eine Kugel ist. Dies ist die idealisierte Elementarzelle der kubisch-innenzentrierten Packung.

### 2.8.3. Bestimmung neuer Zellachsen bezüglich der kristallographischen Zelle

Die in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Algorithmen lassen es also zu, eine Zelle in einem Kristall zu finden. Diese Zelle ist jedoch meist keine echte Elementarzelle des Kristalls, da die idealisierten Zellen keine Parallelepipede sind und daher der Raum mit ihnen nicht lückenlos gefüllt werden kann. Eine echte Wiederholungseinheit läßt sich durch eine Koordinatentransformation mit Hilfe der Matrixrechnung bestimmen. Es ist möglich, die Zellachsen der neuen Wiederholungseinheit, die

die gefundene idealisierte Zelle enthält, als Linearkombination der kristallographischen Zellachsen auszudrücken.

Die nötige Matrixoperation ist eine Koordinatentransformation zwischen zwei Koordinatensystemen. Dabei soll die Matrix  $A$  zeilenweise die Zellachsen der kristallographischen Zelle und die Matrix  $B$  die der idealisierten Zelle enthalten. Die Basis, die in Matrix  $B$  ausgedrückt ist, wird also in der Basis der kristallographischen Zelle ausgedrückt.

$$R \cdot A = B \quad \text{mit} \quad A = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad B = \begin{bmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

Daraus folgt die gesuchte Matrix  $R$ :

$$R = B \cdot A^{-1} \quad \text{mit} \quad R = \begin{bmatrix} r_1 & r_2 & r_3 \\ r_4 & r_5 & r_6 \\ r_7 & r_8 & r_9 \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

Sie enthält zeilenweise die Faktoren  $r_i$  der Transformation. Diese Faktoren sollten im allgemeinen ganzzahlig sein. Ist dies nicht der Fall, so muß entsprechend multipliziert werden. Die Determinante dieser Matrix gibt das Verhältnis des Volumens der neuen Zelle, die eine Wiederholungseinheit des Kristalls darstellt, gegenüber der kristallographischen an. Die neuen Zellachsen ergeben sich daraus wie folgt

$$\begin{bmatrix} a'' \\ b'' \\ c'' \end{bmatrix} = R \cdot A \quad (2.31)$$

Die Linearkombinationen der neuen Wiederholungseinheit sind dementsprechend

$$\begin{aligned} a'' &= r_1 a + r_2 b + r_3 c \\ b'' &= r_4 a + r_5 b + r_6 c \\ c'' &= r_7 a + r_8 b + r_9 c \end{aligned}$$

Somit läßt sich eine Zelle konstruieren, die die gefundene idealisierte Zelle enthält und zugleich eine echte Wiederholungseinheit des Kristallgitters darstellt. Sie ist jedoch meist nicht die einfachste, d.h. kristallographische Elementarzelle, da ihr Volumen oft größer als das der kristallographischen Zelle ist.

### 3. Ideale Packungstypen

In diesem Kapitel sollen die drei wichtigsten idealen Packungstypen vorgestellt werden. Dies sind die kubisch-dichteste, die hexagonal-dichteste und die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung. Die ersten beiden sind dichtest gepackt und erfüllen den Raum maximal, wohingegen die letzte eine besonders hohe Koordination<sup>65</sup> um eine Kugel realisiert.

Die unterschiedlichen Packungstypen werden besonders in Hinblick auf ihre Eigenschaft als Schichtpackung beleuchtet. Dabei werden die Unterschiede und Gemeinsamkeiten herausgearbeitet und die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Packungen hergeleitet. Besonders wichtig sind die Eigenschaften der Schichten als Sechseckschichten und die relative Lage dieser Schichten zueinander. Ein Kriterium dafür ist der Abstand der Schichten voneinander. Die Lage wird desweiteren durch die Verschiebung der Schichten zueinander ausgedrückt.

Insbesondere soll gezeigt werden, daß die gesamte Packung aus Sechseckschichten, die einen konstanten Abstand voneinander haben und wiederholt um einen konstanten Betrag gegeneinander verschoben sind, aufgebaut werden kann. Alternativ kann die Packung aus einer Elementarzelle, die sich in alle Raumrichtungen immer wiederholt, aufgebaut werden. Dies gilt für alle betrachteten idealen Packungstypen. Da sich die Kugeln der idealen Packungstypen in der Packung berühren, werden Darstellungen sehr unübersichtlich. Deshalb sind die Kugeln in allen Abbildungen verkleinert angedeutet.

#### 3.1. Kubisch-dichteste Kugelpackung

Die kubisch-dichteste Kugelpackung stellt eine Möglichkeit dar, ideale harte Kugeln möglichst dicht zu packen.<sup>66</sup> Die andere Möglichkeit ist die hexagonal-dichteste Kugelpackung (siehe Abschnitt 3.2). Wie schon die Benennung vermuten läßt, wird der Raum bestmöglich ausgefüllt. Die Raumerfüllung beträgt 74%.<sup>67</sup> Der Beweis für die maximale Raumerfüllung wurde erst jüngst, fast 400 Jahren nach der Aufstellung des Postulats, erbracht.<sup>68</sup> Die Kugeln berühren sich dabei, der Abstand zweier Kugeln beträgt also zwei Kugelradien.

Die kubisch-dichteste Kugelpackung kann auf unterschiedliche Weise beschrieben werden.<sup>69</sup> Von den zwei klassischen Beschreibungen bezieht sich die eine auf die Stapelfolge dichtest gepackter Kugelschichten. Die andere teilt den Raum in immer gleiche Zellen, die Elementarzellen. Dabei ist eine solche Elementarzelle die kubisch-flächenzentrierte

### 3. Ideale Packungstypen

Zelle, auch fcc (*aus dem Englischen face centered cubic*) genannt. Sie ist aus einem Würfel aufgebaut, an dessen Ecken und auf dessen Flächenmitten jeweils eine Kugel liegt (siehe Abbildung 3.1(b)).

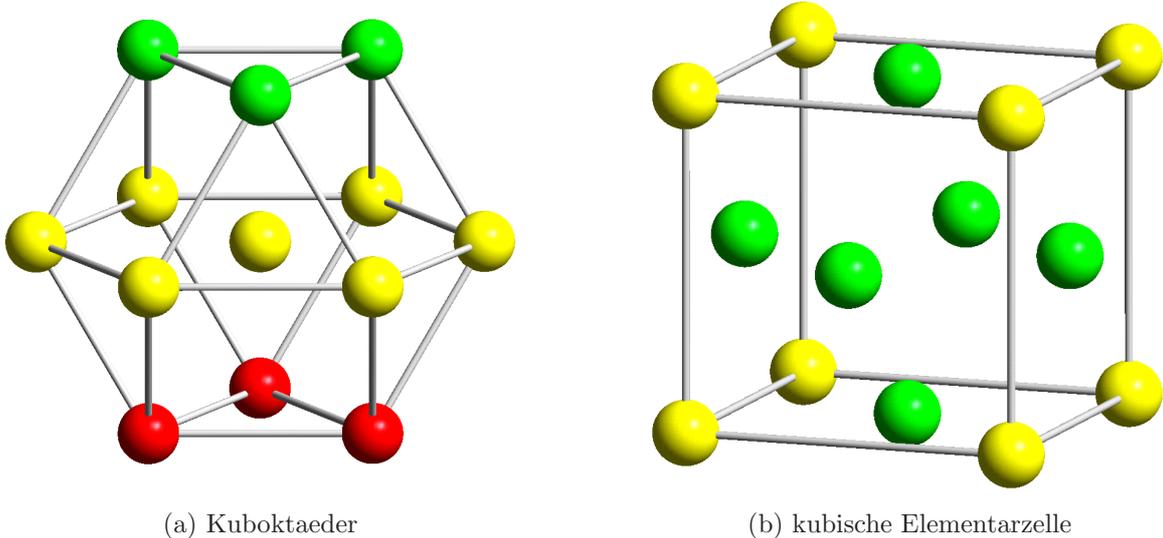


Abbildung 3.1.: Links: Der Kuboktaeder als Ausschnitt aus der kubisch-dichtesten Packung verdeutlicht die Packungsfolge A–B–C. Rechts: Die kubische Elementarzelle der kubisch-dichtesten Packung läßt deutlich die auf den Flächen des Würfels zentrierten Kugeln erkennen.

Der Kuboktaeder in Abbildung 3.1(a) ist der Koordinationspolyeder der nächsten Nachbarn. Er zeigt drei Schichten aus der Abfolge dichtest gepackter Kugelschichten. Jede Schicht ist aus zentrierten regelmäßigen Sechsecken aufgebaut. Dabei berühren sich die Kugeln, eine Sechseckkantenlänge entspricht also zwei Kugelradien. Ein solches Sechseck ist in der mittleren, gelben Schicht zu erkennen. Die Koordinationszahl um die zentrale Kugel beträgt beim Kuboktaeder zwölf (siehe Abbildung 3.6(a)). Die Stapelfolge ist A–B–C (rot–gelb–grün).

Eine alternative Aufstellung für die kubisch-flächenzentrierte Zelle ist die hexagonale Elementarzelle.<sup>70</sup> Sie ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Sie wird von den Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  aufgespannt, wobei  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  in der Ebene der Sechsecke liegen und  $\vec{c}$  senkrecht auf dieser Ebene steht. Die Beträge der Vektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$ ,  $|\vec{a}|$  und  $|\vec{b}|$ , sind gleich groß (siehe auch Abschnitt 2.7.1). Das Verhältnis dieser beiden Längen zu  $|\vec{c}|$  läßt sich wie folgt herleiten: Die Länge der Wiederholungseinheit  $c$  entspricht der Länge der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle, wie aus Abbildung 3.3(a) ersichtlich ist. Die Länge der Würfel-flächendiagonale entspricht der Länge zweier Sechseckkantenlängen (Abbildung 3.3(a)). Somit folgt der Zusammenhang zwischen der Sechseckkantenlänge  $a$  und der Würfelkantenlänge  $g$ :

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{2} g \quad (3.1)$$

### 3. Ideale Packungstypen

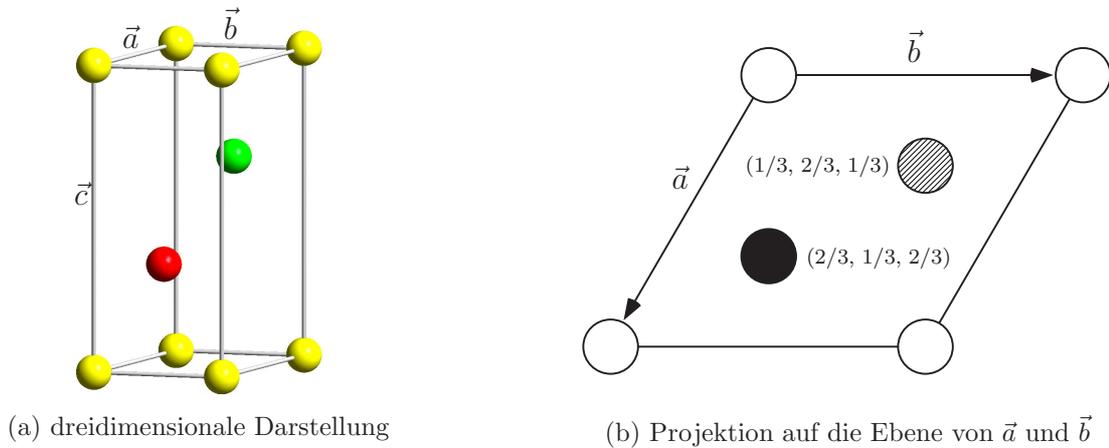


Abbildung 3.2.: Darstellung der hexagonalen Elementarzelle der kubisch-dichtesten Packung. Die Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  spannen die Elementarzelle auf, wobei  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  in der Ebene der Sechsecke liegen und  $\vec{c}$  senkrecht auf dieser Ebene steht. In Klammern sind die Koordinaten der in der Zelle liegenden Kugeln angegeben.

Die Raumdiagonale eines Würfels berechnet sich zu  $\sqrt{3} g$ . Damit folgt aus Gleichung 3.1 die Länge der Raumdiagonalen.

$$c = \sqrt{6} a \approx 2.449 a \quad (3.2)$$

Anders ausgedrückt erhält man ein Verhältnis von Sechseckkantenlänge zu Wiederhol-

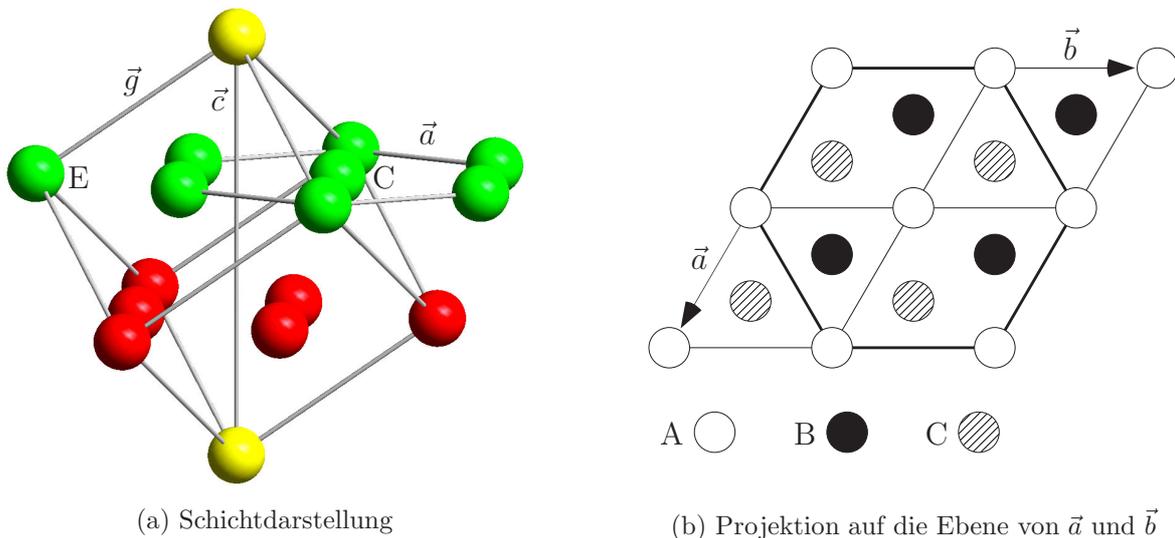


Abbildung 3.3.: Zusammenhang zwischen Sechseck-Schichtpackung und kubisch-flächenzentrierter Elementarzelle in der kubisch-dichtesten Packung. Dabei sind  $a$  und  $b$  die Sechseckkanten,  $g$  die Würfelkante und  $c$  die Wiederholungseinheit der Stapelfolge A–B–C.

einheit von

$$\frac{a}{c} = \frac{1}{\sqrt{6}} \approx 0.408 \quad (3.3)$$

Wichtig ist weiterhin zu wissen, wie der Schichtebenenabstand  $d$  im Verhältnis zur Sechseckkantenlänge  $a$  steht. Der Ebenenabstand ist  $\frac{1}{3}$  der Wiederholungseinheit  $c$ , demnach folgt:

$$d = \frac{c}{3} = \frac{\sqrt{6}}{3} a = \sqrt{\frac{2}{3}} a \approx 0.817 a \quad (3.4)$$

Die Ebenen sind also weniger als zwei Kugelradien voneinander entfernt. Dies ist möglich, weil die obere Ebene die Vertiefungen der unteren Ebene ausfüllt. Die Raumdiagonale des Würfels ist ein möglicher Normalenvektor für eine Sechseckschicht. Da ein Würfel vier verschiedene, voneinander unabhängige Raumdiagonalen besitzt, kann man vier äquivalente Projektionen der Schichtenfolge A–B–C–A realisieren.

Die regelmäßigen Sechsecke, die die Schichten bilden, grenzen direkt aneinander. Die Verschiebung, die nötig ist, um ein Sechseck mit einem seiner benachbarten zur Deckung zu bringen, wird durch den Vektor  $\vec{l}$  ausgedrückt (siehe Abbildung 3.4). Die Länge der Verschiebung  $l = |\vec{l}|$  läßt sich über den Satz des Pythagoras berechnen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{l}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 &= a^2 \\ l^2 &= 3a^2 \\ \implies l &= \sqrt{3} a \end{aligned} \quad (3.5)$$

Diese Länge  $l$  ist die Strecke von einer flächenzentrierten Kugel bis zu einer Ecke des Würfels, die nicht in der selben Würfel­fläche liegt. Für jede flächenzentrierte Kugel gibt es vier solcher Ecken. In Abbildung 3.3 kann diese Länge in der Ebene der grünen Kugeln als Abstand vom Zentrum des Sechsecks  $C$  zum Eckpunkt  $E$  nachvollzogen werden.

Um eine Stapelfolge A–B–C–A zu realisieren, muß zwischen der ersten und der vierten Schicht eine Verschiebung um  $l$  erfolgen. Die Versetzung zwischen zwei benachbarten Schichten beträgt also  $\frac{1}{3}l$ . Dies wird in Abbildung 3.5 durch den Vektor  $\vec{r}$  dargestellt. Projiziert man die gesamte Packung auf eine Sechseckschicht, so kann man Sechsecke finden, die um  $n \cdot \frac{1}{3}l$ ,  $n \cdot \frac{2}{3}l$  und  $n \cdot \frac{3}{3}l$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) zur ursprünglichen Schicht verschoben sind. Einen Ausschnitt aus einer solchen Projektion ist in Abbildung 3.5 rechts zu sehen.

### 3.2. Hexagonal-dichteste Kugelpackung

Auch die hexagonal-dichteste Kugelpackung besteht aus dichtest gepackten Kugelschichten. Die Schichten bestehen, ebenso wie bei der kubisch-dichtesten Packung, aus

### 3. Ideale Packungstypen

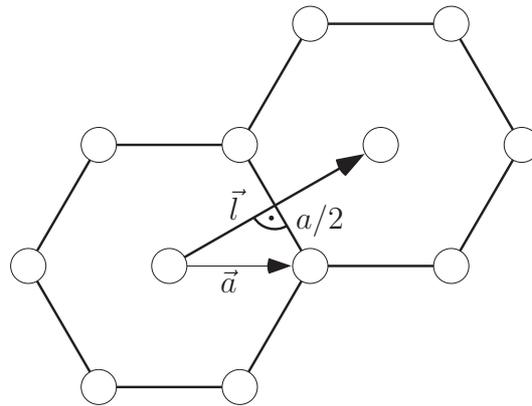


Abbildung 3.4.: Verschiebung eines Sechsecks bis zur Deckung mit seinem benachbarten.

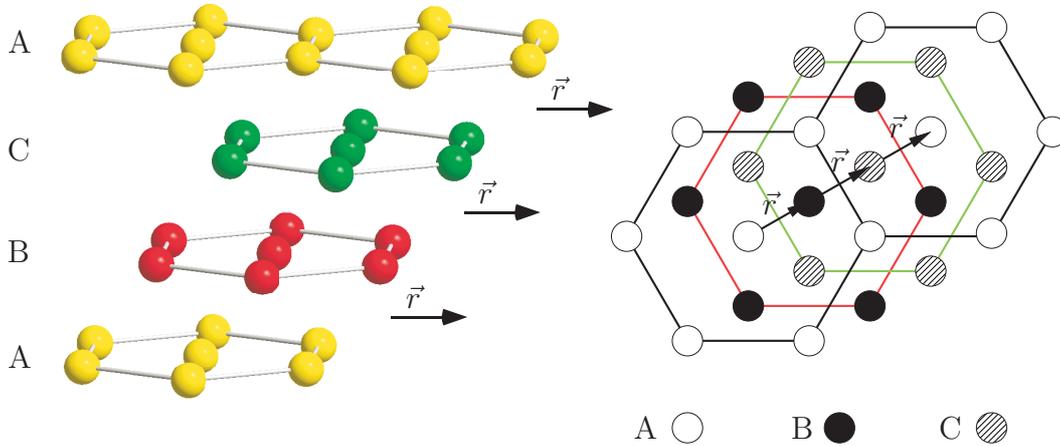


Abbildung 3.5.: Verschiebung der Sechsecke in den einzelnen Ebenen. Der Verschiebungsvektor  $\vec{r}$  ist konstant und hat die Länge  $r = \frac{1}{3} l$ .

zentrierten, regelmäßigen Sechsecken. Der Unterschied ist die Stapelfolge dieser Schichten. Diese folgt dem Muster A–B–A. Die anderen Eigenschaften sind sehr ähnlich der kubisch-dichtesten Packung. So ist die Raumerfüllung ebenfalls 74% und auch die Anzahl der nächsten Nachbarn um eine Kugel beträgt zwölf. Der Koordinationspolyeder ist allerdings ein Antikuboktaeder, wie er in Abbildung 3.6(a) zu sehen ist.

Die Elementarzelle der hexagonal-dichtesten Kugelpackung ist eine hexagonale Zelle. Diese enthält im Gegensatz zur hexagonalen Aufstellung der kubisch-dichtesten Elementarzelle (siehe Abbildung 3.2) nur eine Kugel im inneren der Zelle mit den Koordinaten  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ , wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist. Für die hexagonal-dichteste Packung gibt es, anders als für die kubisch-dichteste und die kubisch-innenzentrierte Packung, nur eine einzige mögliche Projektion, die die Sechseckschichten in der Stapelfolge A–B–A zeigt (Abbildung 3.6).

### 3. Ideale Packungstypen

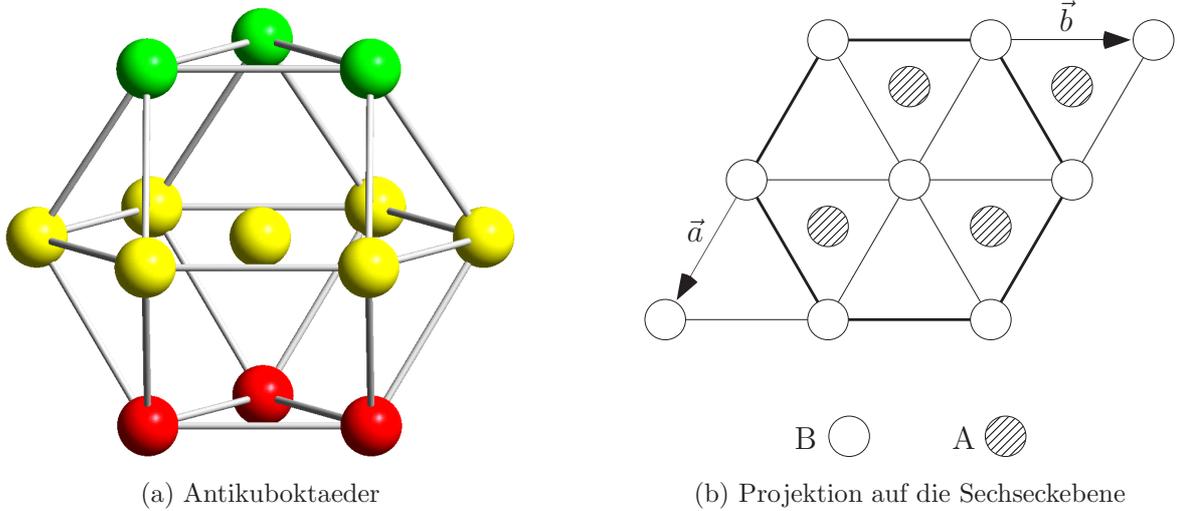


Abbildung 3.6.: Links: Der Antikuboktaeder als Ausschnitt aus der hexagonal-dichtesten Packung verdeutlicht die Packungsfolge A–B–A. Rechts: Ausschnitt aus der Projektion der hexagonal-dichtesten Kugelpackung auf eine Sechseckebene.

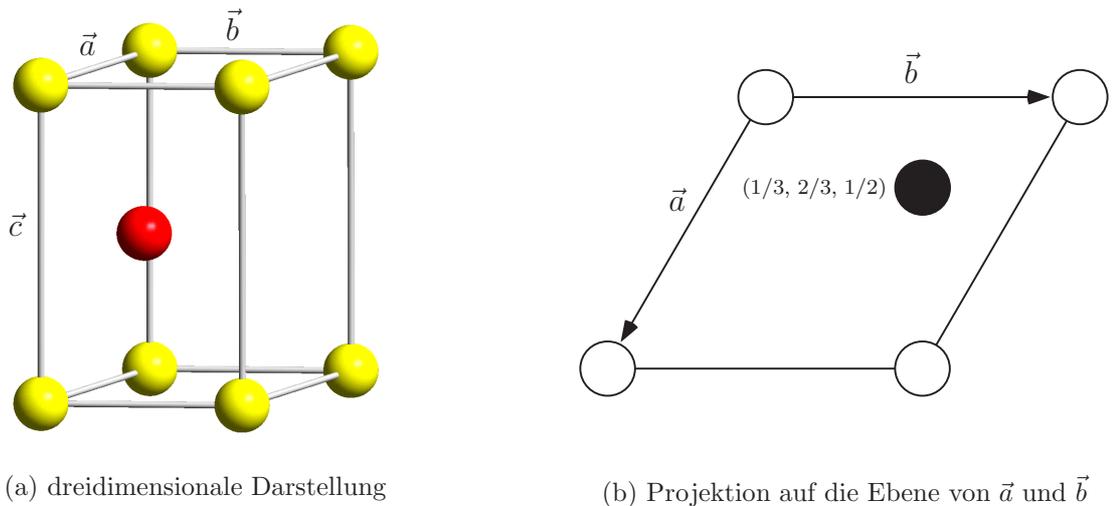


Abbildung 3.7.: Darstellung der hexagonalen Elementarzelle der hexagonal-dichtesten Packung. Die Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  spannen die Elementarzelle auf, wobei  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  in der Ebene der Sechsecke liegen und  $\vec{c}$  senkrecht auf dieser Ebene steht. In Klammern sind die Koordinaten der in der Zelle liegenden Kugeln angegeben.

Aus der Stapelfolge A–B–A ergibt sich ein weiterer Unterschied zur kubisch-dichtesten Packung. Um eine solche Stapelfolge realisieren zu können, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Die Verschiebungslänge  $l$  (siehe Abbildung 3.4) muß schon nach jeder zweiten Schicht erreicht sein. Deshalb wird die Zwischenschicht um  $\frac{1}{2}l$  verschoben. Dann passen die Kugeln allerdings nicht mehr optimal ineinander, eine maximale

Raumerfüllung ist nicht mehr möglich. Eine Alternative ist die Verschiebung um einen Vektor  $\vec{r}$  und anschließend eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung um den Vektor  $-\vec{r}$ . Sollen die Kugelschichten wieder optimal zueinander passen, muß der

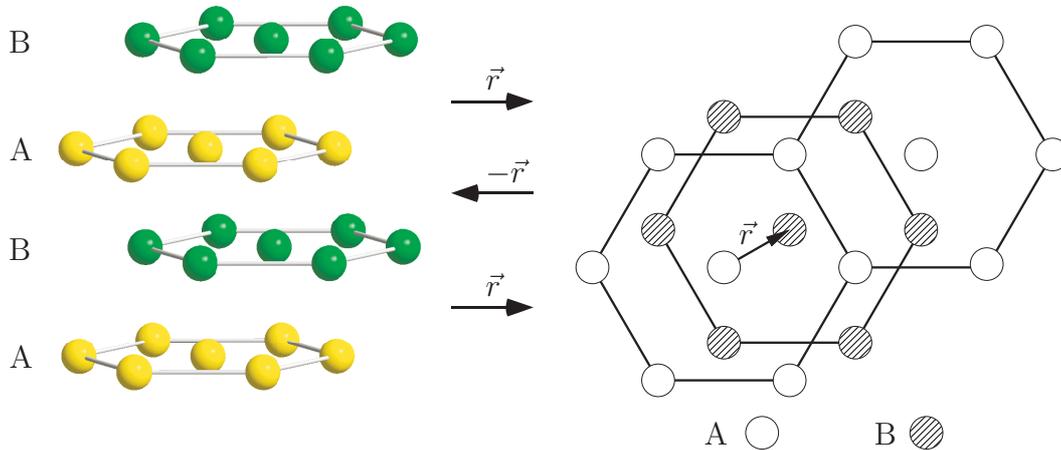


Abbildung 3.8.: Verschiebung der Sechsecke in den einzelnen Ebenen der hexagonal-dichtesten Packung. Die Länge des Verschiebungsvektors  $\vec{r}$  ist konstant und beträgt  $r = \frac{1}{3} l$ . Der Vektor wird nach jeder Schicht mit  $-1$  multipliziert.

Verschiebungsvektor eine Länge von entweder  $\frac{1}{3} l$  oder  $\frac{2}{3} l$  haben. In der hexagonal-dichtesten Packung ist, wie in Abbildung 3.8 ersichtlich wird, eine Verschiebung von  $\frac{1}{3} l$  realisiert.

Da auch die hexagonal-dichteste Kugelpackung wie die kubisch-dichteste Packung eine optimale Raumerfüllung hat, gelten die selben Überlegungen zum Schichtebenenabstand. Bei einer Sechseckkantenlänge von  $a$  beträgt dieser  $d \approx 0.817 a$ .

### 3.3. Kubisch-innenzentrierte Kugelpackung

Die kubisch-innenzentrierte oder auch innenzentriert-dichte Kugelpackung (siehe Abbildung 3.9) unterscheidet sich von den beiden dichtesten Kugelpackungen deutlich. Bei dieser Packung sind um eine zentrale Kugel die acht nächsten Nachbarn in einem Würfel angeordnet, weshalb sie auch als bcc (*aus dem englischen body centered cubic*) bezeichnet wird. Bei einer Würfelkantenlänge von  $a$  sind die nächsten Nachbarn in einer Entfernung von der Hälfte einer Raumdiagonalen, also  $\frac{1}{2}\sqrt{3} a$  zu finden. Die Sphäre der nächsten sechs Nachbarn ist nur 15% weiter entfernt. Es konnte gezeigt werden, daß im Vergleich zur kubisch-dichtesten Packung die Abstände zu den 14 nächsten Nachbarn bei der innenzentrierten Packung am kleinsten sind.<sup>71</sup> Deshalb kann man von einer Koordinationszahl von  $8 + 6$  sprechen, weshalb diese Packung auch als dichte Kugelpackung (*englisch: close packed*) bezeichnet wird (siehe Abbildung 3.10). Dicht soll

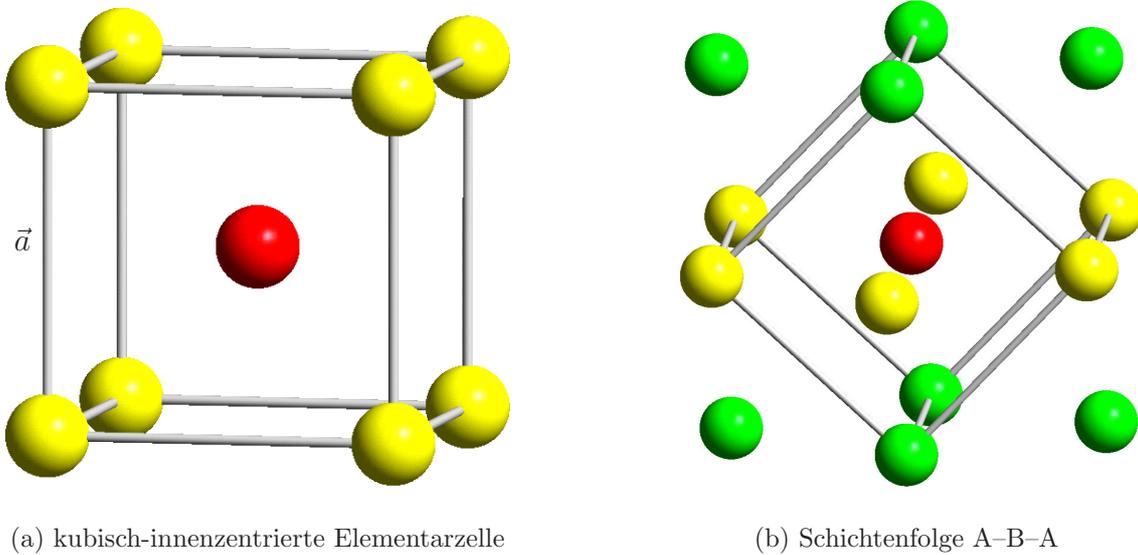


Abbildung 3.9.: Kubisch-innenzentrierte Elementarzelle mit der Kantenlänge  $|\vec{a}|$  als Würfel links und im Koordinationspolyeder mit der Schichtenfolge rechts.

hier die räumliche Nähe, also nah oder eng, ausdrücken. Dagegen sind die dichtesten Kugelpackungen (*englisch: dense packed*) auf die maximale Raumerfüllung bezogen. Die Koordinationszahl wird bei der innenzentrierten Packung mit 14 angegeben. Sie ist also größer als bei den beiden dichtesten Kugelpackungen. Daraus ergibt sich aber auch, daß die Packung eine geringere Raumerfüllung von 68% hat.<sup>67</sup> Die kubische Elementarzelle und der Koordinationspolyeder sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Deutlich ist die Schichtenfolge A–B–A wie bei der hexagonal-dichtesten Packung zu erkennen. Im Gegensatz zur kubisch-flächenzentrierten Zelle findet sich diese Stapelfolge nicht längs der Raumdiagonalen der kubischen Zelle, sondern längs der Flächendiagonalen. Somit gibt es sechs Ansichten dieser Stapelfolge, entsprechend den sechs Flächendiagonalen im Würfel. Die Schichten, die diese Stapelfolge bilden, sind wiederum aus zentrierten Sechsecken aufgebaut. Diese Sechsecke sind jedoch keine regelmäßigen Sechsecke mehr sondern sie sind in einer Richtung gestaucht. In Abbildung 3.11 ist ein solches Sechseck mit den entsprechenden Verzerrungen zu sehen. Die charakteristischen Kenngrößen (siehe Abschnitt 2.7.1) eines Sechsecks in einer innenzentrierten Packung sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Der Schichtebenenabstand  $d$  ist, wie aus Abbildung 3.9(b) ersichtlich ist, die Hälfte der Flächendiagonalen der Elementarzelle. Bei einer Kantenlänge  $a$  der Elementarzelle ergibt sich

$$d = \frac{1}{2}\sqrt{2} a \approx 0.707 a \quad (3.6)$$

Aus den unterschiedlich langen Kanten und Speichen des Sechsecks läßt sich auch eine

### 3. Ideale Packungstypen

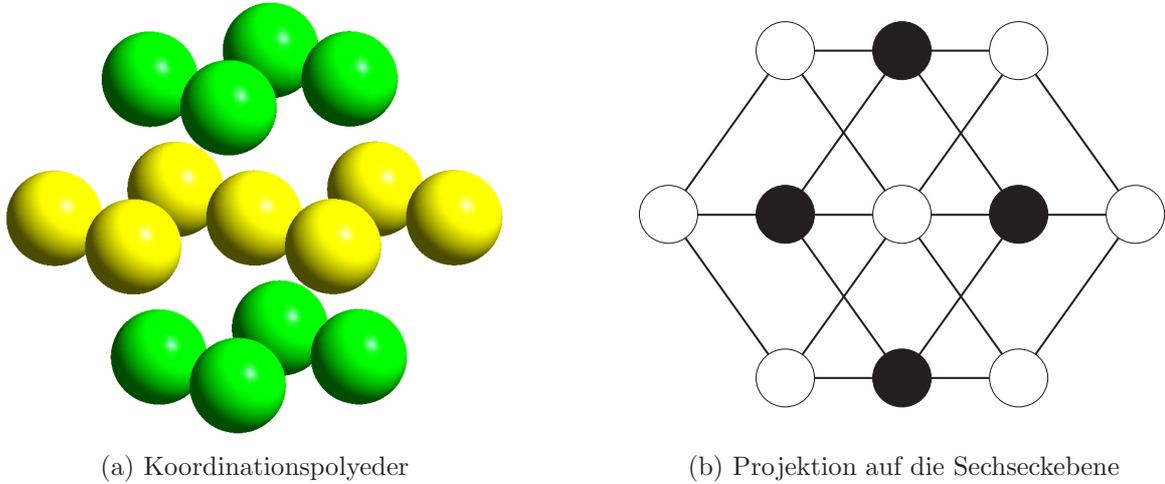


Abbildung 3.10.: Koordinationspolyeder und dessen Projektion auf die Sechseckebene für die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung.

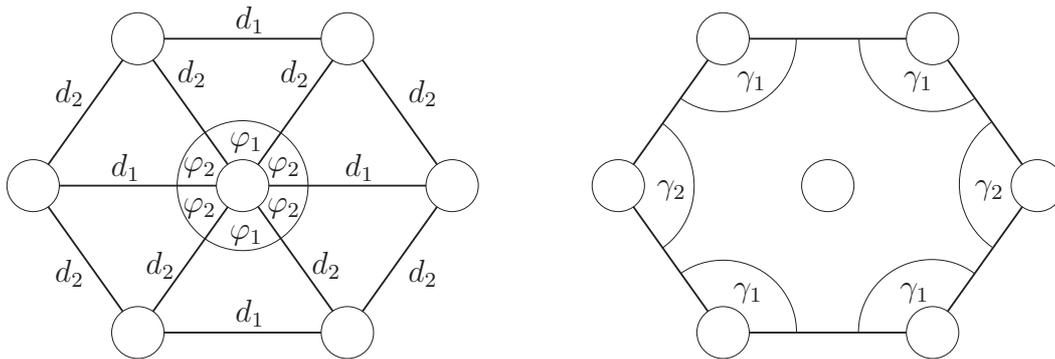
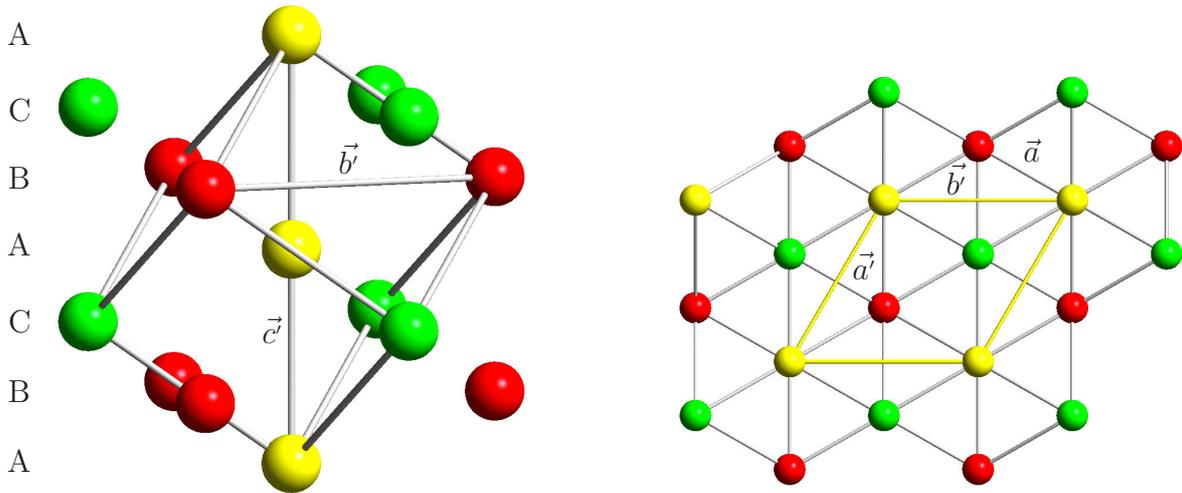


Abbildung 3.11.: Ideales bcc-Sechseck mit den relativen Längen  $d_1 = 1.0$  und  $d_2 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \approx 0.866$ , den Zentriwinkeln  $\varphi_1 = 70.5^\circ$  und  $\varphi_2 = 54.7^\circ$  und den Innenwinkel  $\gamma_1 = 125.3^\circ$  und  $\gamma_2 = 109.5^\circ$ .

| Kenngröße | $\lambda_1$ | $d_{min}$ | $\sigma_d$ | $\sigma_\varphi$ | $\sigma_\gamma$ | $w$   |
|-----------|-------------|-----------|------------|------------------|-----------------|-------|
| Wert      | 0.0         | 0.0       | 0.069      | 0.124            | 0.062           | 0.441 |

Tabelle 3.1.: Charakteristische Kenngrößen für ein ideales Sechseck in einer innenzentrierten Packung.  $\lambda_1$  ist als kleinster Eigenwert ein Maß für die Planarität,  $d_{min}$  gibt den Abstand der zentralen Kugel vom idealen Zentrum an,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_\varphi$  und  $\sigma_\gamma$  sind die Standardabweichungen der Speichenlängen  $d$ , der Zentriwinkel  $\varphi$  und der Innenwinkel  $\gamma$ .  $w$  gibt einen gewichteten Gesamtwert an.

mittlere Sechseckkantenlänge  $\bar{s}$  auf die Kantenlänge der Elementarzelle zurückführen. Diese mittlere Kantenlänge beträgt  $\bar{s} \approx 0.91 a$ . Daraus folgt der Schichtebenenabstand von  $d \approx 0.776 \bar{s}$ . Analog zur kubisch-flächenzentrierten Zelle (siehe Abbildung 3.2) der kubisch-dichtesten Packung kann auch für die kubisch-innenzentrierte Zelle eine hexagonale Aufstellung gewählt werden.<sup>72</sup> Das Längenverhältnis der Zellachsen  $a'/c'$  ergibt



(a) Eine Ansicht senkrecht zur Raumdiagonalen

(b) Projektion auf die Sechseckebene

Abbildung 3.12.: Links: Stapelfolge A–B–C–A–B–C–A auf der Länge einer Raumdiagonalen der kubisch-innenzentrierten Zelle bei hexagonaler Aufstellung mit den Zellachsen  $\vec{b}'$  und  $\vec{c}'$ . Rechts: Aufsicht auf die Stapelfolge. Die beiden Zellachsen  $\vec{a}'$  und  $\vec{b}'$  der hexagonalen Zelle sind gelb markiert. Ebenfalls eingezeichnet ist die Zellachse  $\vec{a}$  der kubischen Aufstellung.

sich hier in ähnlicher Weise wie bei der kubisch-dichtesten Packung. Aus Abbildung 3.12 rechts ist ersichtlich, daß die Zellachse  $\vec{b}'$  der hexagonalen Zelle der Flächendiagonalen der kubisch-innenzentrierten Zelle entspricht. Mit der Kantenlänge  $a$  der kubischen Zelle folgt  $a' = b' = \sqrt{2}a$ . Die Zellachse  $c'$  der hexagonalen Zelle entspricht hier aber nur noch der Hälfte der Raumdiagonalen mit  $c' = \frac{1}{2}\sqrt{3}a$ , wie aus Abbildung links 3.12 ersichtlich wird. Dies liegt an der Stapelfolge A–B–C–A–B–C–A auf der Länge dieser Raumdiagonalen. Jeweils bei A beginnt wieder eine neue hexagonale Zelle. Das Verhältnis der Zellachsen berechnet sich demnach zu

$$\frac{a'}{c'} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1.633. \quad (3.7)$$

Nimmt man ein Sechseck, das in der von  $\vec{a}'$  und  $\vec{b}'$  aufgespannten Ebene dieser hexagonalen Elementarzelle liegt, als Grundlage für eine Schichtpackung, so findet man eine Packung, bei die der Stapelfolge der der kubisch-dichtesten Packung entspricht. Dieses Sechseck ist, im Gegensatz zu dem Sechseck der Stapelfolge A–B–A, ein regelmäßiges Sechseck. Der Unterschied zur hexagonalen Packung ist lediglich der Abstand  $d'$  der Schichten (siehe auch Gleichung 3.4):

$$d' = \frac{c'}{3} = \frac{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}}{3} b' = \sqrt{\frac{1}{24}} b' \approx 0.204 b' \quad (3.8)$$

### 3. Ideale Packungstypen

---

Die Tatsache, daß auch bei der innenzentrierten Packung ein regelmäßiges Sechseck vorliegt, muß bei der Packungsanalyse berücksichtigt werden. Dieses Sechseck hat eine größere mittlere Kantenlänge und der Schichtebenenabstand ist deutlich kleiner als bei den beiden anderen dichtesten Packungen.

In einer Aufstellung der Sechseckschichten entsprechend den Abbildungen 3.9 und 3.10 ist bei der kubisch-innenzentrierten Packung die zur hexagonal-dichtesten Packung alternative Verschiebung zur Realisierung einer Stapelfolge A–B–A gegeben. Die Verschiebungslänge  $l$  (siehe Abbildung 3.4) muß, wie oben bereits erwähnt, nach jeder zweiten Schicht erreicht sein. Deshalb wird die Zwischenschicht um  $\frac{1}{2} l$  verschoben. Die Verschiebungsrichtung ist wie bei den dichtesten Packungstypen hin zur Sechseckkantenmitte. Da das Sechseck nicht regelmäßig ist, können die Kanten unterschieden werden. Die Verschiebung erfolgt hier zur längsten Kante hin (Abbildung 3.13).

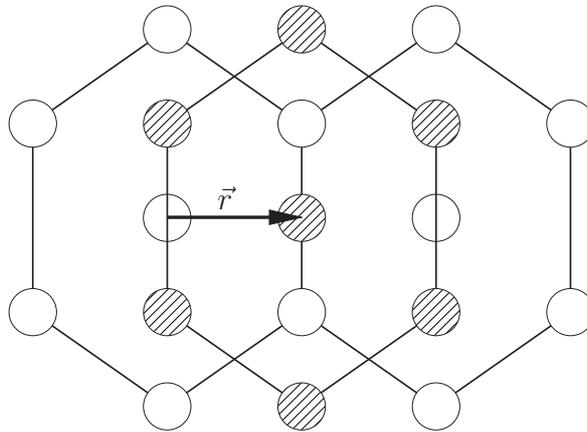


Abbildung 3.13.: Verschiebung der verzerrten Sechsecke in der kubisch-innenzentrierten Packung. Die Länge des Verschiebungsvektors  $\vec{r}$  ist konstant und beträgt  $r = \frac{1}{2} l$ . Die Verschiebung erfolgt zur Kantenmitte der längsten Kante hin.

#### 3.4. Vergleich der idealen Packungstypen

Da für die Untersuchung der Packung von Verbindungen die Ergebnisse in ein Verhältnis zu den soeben vorgestellten drei idealen Packungstypen gesetzt werden, ist es hilfreich, für die jeweiligen Kenngrößen deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu kennen.

Die Bewertung der Sechsecke erfolgt über sechs unterschiedliche Parameter. Bei den dichtesten Packungstypen liegen regelmäßige Sechsecke vor. Daher sind alle Kenngrößen null. Nur bei der kubisch-innenzentrierten Packung weicht das packungsbeschreibende Sechseck in einigen Werten davon ab. Eine Übersicht über alle Kenngrößen, die in

### 3. Ideale Packungstypen

---

Abschnitt 2.7.1 eingeführt wurden, und deren Grenzwerte bei der Suche ist in Tabelle 3.2 gegeben.

| Kenngröße | $\lambda_1$ | $d_{min}$ | $\sigma_d$ | $\sigma_\varphi$ | $\sigma_\gamma$ | $w$   |
|-----------|-------------|-----------|------------|------------------|-----------------|-------|
| fcc       | 0.0         | 0.0       | 0.0        | 0.0              | 0.0             | 0.0   |
| hcp       | 0.0         | 0.0       | 0.0        | 0.0              | 0.0             | 0.0   |
| bcc       | 0.0         | 0.0       | 0.069      | 0.124            | 0.062           | 0.441 |
| Grenze    | 0.15        | 0.075     | 0.15       | 0.15             | 0.15            | 1.0   |

Tabelle 3.2.: Idealwerte für Sechsecke der unterschiedlichen Packungstypen. Alle unterschreiten die Grenzwerte.

Der auf die mittlere Sechseckkantenlänge normierte Schichtebenenabstand unterscheidet sich zwischen den Packungstypen nur geringfügig. In Tabelle 3.3 sind alle Werte nochmals zusammengefaßt.

| Typ | Abstand |
|-----|---------|
| fcc | 0.817   |
| hcp | 0.817   |
| bcc | 0.776   |

Tabelle 3.3.: Auf die mittlere Sechseckkantenlänge normierter Schichtebenenabstand der idealen Packungstypen im Vergleich.

Die ideale Verschiebungsrichtung ist für alle drei Packungstypen gleich null. Dies entspricht einer Verschiebung hin zur Kantenmitte einer Sechseckkante. Unterschiede bestehen in der Länge dieser Verschiebung. Die auf eine Verschiebung bis zum benachbarten Sechseck normierten Werte sind aus Tabelle 3.4 ersichtlich.

| Typ | Länge |
|-----|-------|
| fcc | 0.33  |
| hcp | 0.33  |
| bcc | 0.5   |

Tabelle 3.4.: Normierte Verschiebungslänge aller idealen Packungstypen im Vergleich.

Ein Unterschied zwischen der kubisch-dichtesten und der hexagonal-dichtesten Kugelpackung besteht lediglich in der Stapelfolge der Schichten. Dies wird durch die Richtung des Verschiebungsvektors ausgedrückt. Bei der kubisch-dichtesten Packung mit der Stapelfolge A–B–C ist der Verschiebungsvektor für alle Schichten konstant. Dagegen ist bei der hexagonal-dichtesten Packung mit der Stapelfolge A–B–A der Verschiebungsvektor in seiner Richtung alternierend. Die kubisch-innenzentrierte Packung unterscheidet sich in fast allen Kriterien von den beiden dichtesten Packungstypen.

### 3.5. Zusammenhang zwischen idealen Packungstypen

#### 3.5.1. Kubisch-dichtest — innenzentriert-dicht

Die kubisch-dichteste Packung und die kubisch-innenzentrierte Packung können durch Strecken beziehungsweise Stauchen der drei Kristallachsen ineinander überführt werden. In Abbildung 3.14 ist eine flächenzentrierte Elementarzelle, die eine verzerrte innenzentrierte Zelle beinhaltet, dargestellt. Bei der innenzentrierten Zelle sind jedoch nicht alle Kanten gleich lang. Zwei haben die Länge  $X = \frac{1}{2}\sqrt{2}a$  und die dritte die Länge  $a$ , wenn  $a$  die Kantenlänge der flächenzentrierten Zelle ist. Die innenzentrierte Zelle ist somit tetragonal verzerrt. Um diese innenzentrierte Zelle in eine kubische Zelle zu transformieren, muß eine Streckung der flächenzentrierten Zelle entlang der Kanten  $a$  und  $b$  sowie eine Stauchung entlang der Kante  $c$  erfolgen.

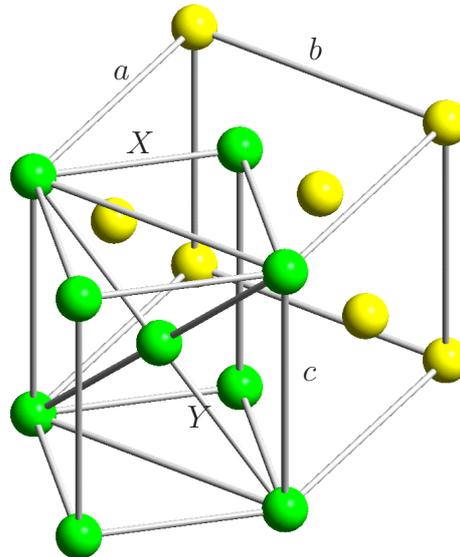


Abbildung 3.14.: Zusammenhang zwischen flächenzentrierter und innenzentrierter Elementarzelle.

Unter der Voraussetzung, daß  $Y$ , die Hälfte der Flächendiagonalen der kubisch-dichtesten Elementarzelle, konstant bleibt, läßt sich die Transformation berechnen. Ist  $c$  eine Kantenlänge der kubisch-flächenzentrierten Zelle, dann gilt:

$$c = \sqrt{2}Y \quad (3.9)$$

Zugleich ist  $Y$  die halbe Raumdiagonale in der kubisch-innenzentrierten Zelle mit der Kantenlänge  $a'$ :

$$Y = \frac{1}{2}\sqrt{3}a' \quad (3.10)$$

### 3. Ideale Packungstypen

---

Durch Einsetzen von Gleichung 3.9 in Gleichung 3.10 erhält man

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\sqrt{3}a' &= \frac{c}{\sqrt{2}} \\ a' &= \sqrt{\frac{2}{3}}c \approx 0.816c\end{aligned}\tag{3.11}$$

Die Stauchung entlang der Achse  $c$  muß also knapp 20% der Achsenlänge betragen.

Außerdem müssen noch die Kanten  $X$  der tetragonal-innenzentrierten Zelle so elongiert werden, daß sie ebenfalls den Wert von  $a'$  erhalten. In der flächenzentrierten Zelle ist  $X$  die Hälfte der Flächendiagonalen

$$X = \frac{1}{2}\sqrt{2}a\tag{3.12}$$

Da  $X$  eine Würfelkante der neuen innenzentrierten Zelle ist, muß  $X$  auf die Länge von  $a'$  elongiert werden. Dies geschieht durch eine gleichmäßige Streckung von  $a$  und  $b$  um den Faktor  $r$ . Man kann also schreiben

$$a' = \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot r \cdot a\tag{3.13}$$

Um  $r$  bestimmen zu können, kann man Gleichung 3.11 in Gleichung 3.13 einsetzen. Da  $a$  und  $c$  als Kanten der flächenzentrierten Zelle jeweils gleich groß sind, können sie gleich gesetzt und somit aus der Gleichung eliminiert werden.

$$\sqrt{\frac{2}{3}}c = \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot r \cdot a\tag{3.14}$$

$$r = \frac{2}{\sqrt{3}} \approx 1.155\tag{3.15}$$

Die Kanten der flächenzentrierten Zelle müssen also um ca. 15% verlängert werden.

## 4. Packungsanalyse

In diesem Kapitel wird die Auswertung der Analyse der  $CSD^2$  dargelegt. In der  $CSD$  sind die Festkörperstrukturen vieler tausend Verbindungen abgelegt. Diese Daten erlauben die Analyse der Packung dieser Moleküle, wie sie in Abschnitt 2.7 ausführlich vorgestellt wurde. Die Auswahl der Daten ist in Abschnitt 5.2 auf Seite 83 behandelt. Das entwickelte Computerprogramm kann diese Daten lesen und auf das Vorliegen von ebenen zentrierten Sechsecken hin analysieren (siehe Abschnitt 2.7.1). Die zentrierten Sechsecke sind die Grundlage für die Analyse der Packung. Anhand des Sechsecks werden ebene Schichten in der Festkörperstruktur gesucht, und die Verschiebung dieser Schichten zueinander bestimmt. Die gesammelten Daten erlauben einen Vergleich verschiedenen Strukturen und geben einen Überblick über etwa die Hälfte aller bisher veröffentlichten molekularen Festkörperstrukturen. Außerdem werden besondere Packungen, die bei der Analyse aufgefallen sind, und Strukturen mit außergewöhnlicher Packung in Beispielen dargestellt. Einen Überblick über die verschiedenen Datensätze mit ihren Bezeichnungen gibt Abbildung 4.1. Diese Abbildung befindet sich am Ende der Arbeit nochmals als ausklappbare Grafik.

Von den 128 978 untersuchten Strukturen des Datensatzes  $R_1$  (siehe Abbildung 4.1) sind in 45 923 Fällen zentrierte Sechsecke gefunden worden, die den in Abschnitt 2.7.1 vorgestellten Kriterien entsprechen. Dies entspricht 35.6% der untersuchten Strukturen. Diese 45 923 Strukturen werden als Datensatz  $R_1H$  bezeichnet und bilden die Grundlage für die Analyse, die in den folgenden Kapiteln näher dargelegt ist. Bei 43 239 Strukturen aus  $R_1H$  sind die Schichten aus kongruenten zentrierten Sechsecken aufgebaut (siehe Abschnitt 2.7.5), entsprechend einem Anteil von 94% von  $R_1H$ . Zu jedem Datensatz wird die Bezeichnung und der prozentuale Anteil am Datensatz  $R_1H$  in Klammern angegeben.

### 4.1. Molekulare Gestalt

Wie in Abschnitt 2.4 dargelegt, kann die Gestalt eines Moleküls vereinfacht durch die Quotienten  $s/m$  und  $m/l$  der drei Hauptträgheitsachsen beschrieben werden. Für alle Strukturen aus  $R_1$  wurden diese Parameter berechnet. Anhand dieser Daten läßt sich in sehr grober Näherung der Einfluß der molekularen Gestalt eines Moleküls auf die Packung überprüfen.

#### 4. Packungsanalyse

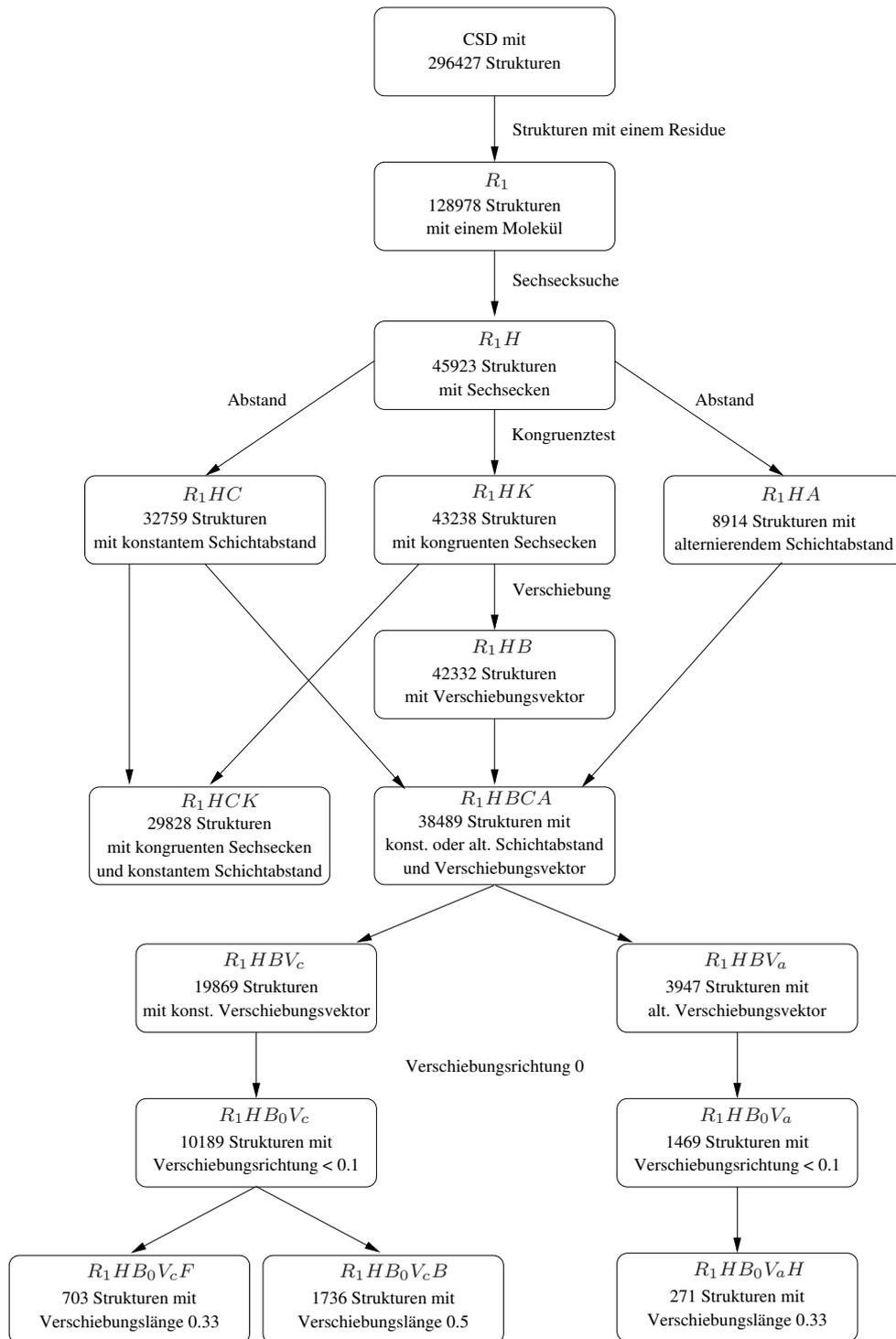
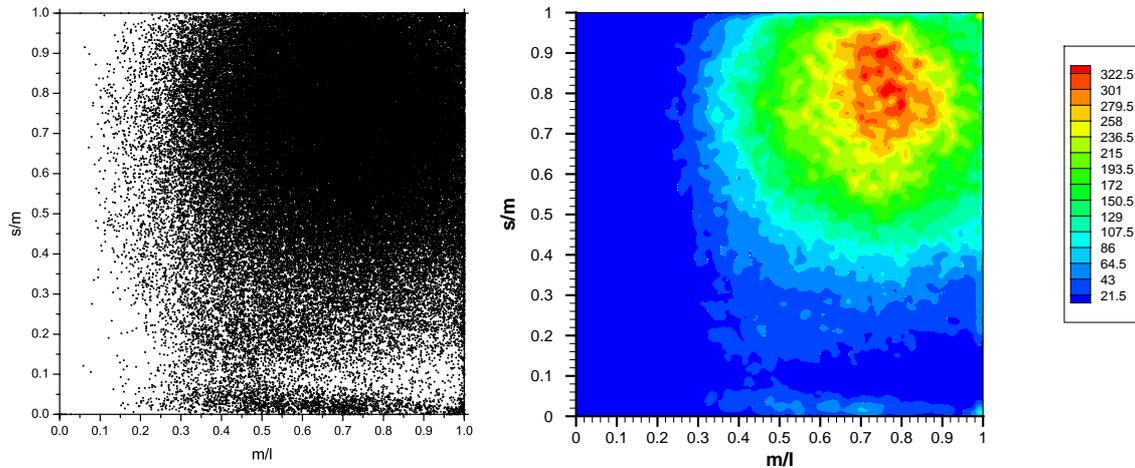


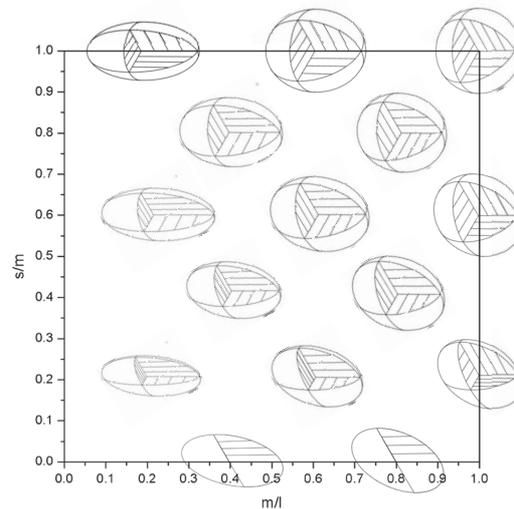
Abbildung 4.1.: Flußdiagramm der Datenauswahl mit Bezeichnung der Datensätze.

## 4. Packungsanalyse



(a) als Punktediagramm

(b) als Häufigkeitsdiagramm



(c) ausgewählte Ellipsoide

Abbildung 4.2.: Verteilung der Parameter der molekularen Gestalt für alle Strukturen des Datensatzes  $R_1$  in der linken Abbildung als Punktwolke. Rechts ist die absolute Häufigkeit in Abhängigkeit der Gestaltparameter aufgetragen. Zur Bedeutung von  $s/m$  und  $m/l$  siehe Abschnitt 2.4. Das Ellipsoid bei ausgewählten Parametern zeigt das untere Bild.

Einen Eindruck über die Verteilung der Parameter aller untersuchten Strukturen liefert Abbildung 4.2. Im Punktediagramm 4.2(a) läßt sich nur die ungefähre Verteilung der Daten erkennen. Wie groß die Häufigkeit wirklich ist, läßt sich besser an dem Diagramm 4.2(b) ablesen. Hier ist mit Hilfe des Programmes *statistic3* (siehe Abschnitt 5.3.2 auf Seite 92) die Häufigkeit aufgetragen. Deutlich ist das Maximum zwischen jeweils 0.7 und 0.9 zu erkennen. Strukturen mit einem Wert von  $m/l$  kleiner 0.3 sind dagegen fast nicht vorhanden.

## 4.2. Strukturen mit konstantem oder alternierendem Schichtebenenabstand

Die Strukturen mit konstantem oder alternierendem Schichtebenenabstand (siehe Abschnitt 2.7.4) werden als Untergruppe von  $R_1H$ , bei denen ein zentriertes Sechseck bestimmt werden konnte, und somit auch eine Suche nach Ebenen im Kristall vorgenommen wurde, behandelt. Von diesen Strukturen haben 32 759 einen konstanten ( $R_1HC$ , 71.3%) und 8 914 einen alternierenden ( $R_1HA$ , 19.4%) Schichtebenenabstand. Die Anzahl der für die Bewertung überprüften Abstände ist histogrammisch in Abbildung 4.3 für alle Strukturen mit einem konstanten Abstand aufgetragen. Für jede Struktur wurden mindestens vier Abstände, im Durchschnitt jedoch deutlich mehr überprüft. Obwohl die Anzahl der Schichten begrenzt ist (siehe Abschnitt 2.7) kann eine Aussage für den gesamten Kristall getroffen werden. Die Strukturen mit konstantem und alternierendem Schichtabstand werden für die weiteren Untersuchungen im allgemeinen gemeinsam betrachtet.

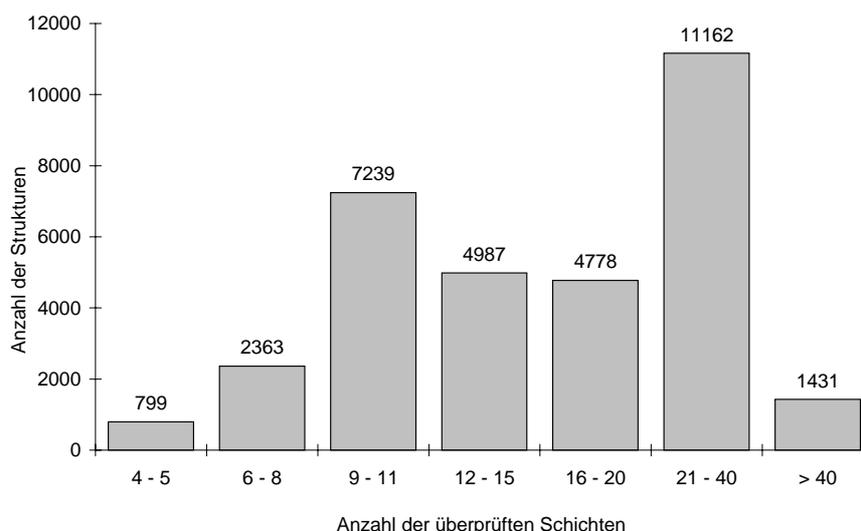


Abbildung 4.3.: Histogrammische Darstellung der Anzahl der überprüften Schichtabstände bei Strukturen mit konstantem Schichtebenenabstand.

Der Abstand der einzelnen Schichten zueinander gibt Auskunft über die Dichte der Packung. Bei den dichtesten Kugelpackungen wird ein auf die Sechseckkantenlänge normierter Wert von 0.82 angenommen. Bei der kubisch-innenzentrierten Packung wird, wie in Abschnitt 3.3 ausgeführt, ein auf die mittlere Sechseckkantenlänge normierter Wert von 0.78 erreicht. In Abbildung 4.4 ist der auf die mittlere Sechseckkantenlänge normierte Schichtebenenabstand histogrammisch für alle 29 829 Packungen ( $R_1HCK$ , 65%) aus Ebenen mit konstantem Abstand und kongruenten zentrierten Sechsecken aufgetragen. Das Maximum bei einem Abstand zwischen 0.8 und 0.82 mit der Schulter

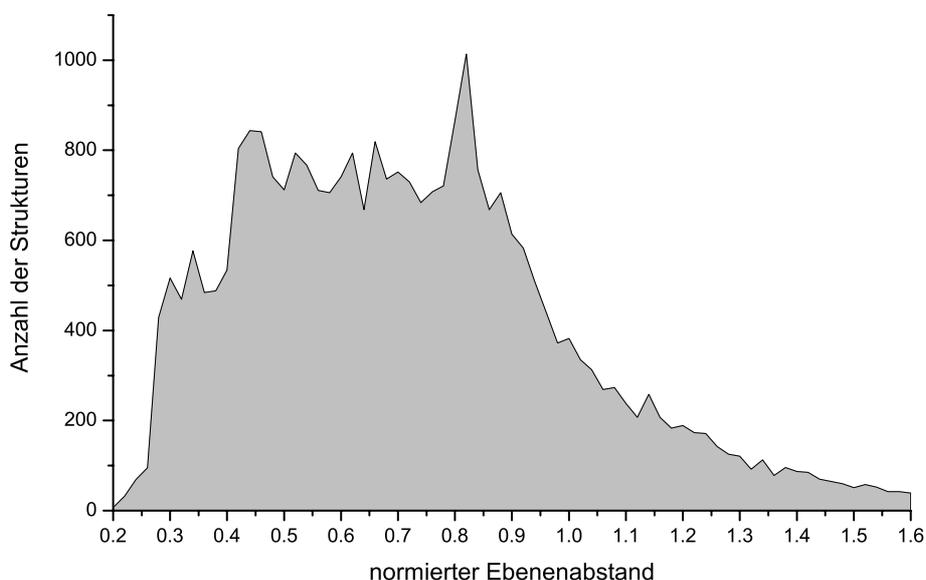


Abbildung 4.4.: Histogrammische Auftragung des mit der mittleren Sechseckkantenlänge normierten Ebenenabstandes aller 29828 Strukturen des Datensatzes  $R_1HCK$ , deren Packung als aufgebaut aus Ebenen mit konstantem Abstand und kongruenten zentrierten Sechsecken betrachtet werden kann.

bei einem Abstand von 0.76 bis 0.8 zeigt die Präferenz der Strukturen, eine idealisierte dichte Kugelpackung einzunehmen. In einem Beispiel in Abschnitt 4.7.2 wird gezeigt, daß der Schichtabstand nicht unbedingt in diesem Bereich liegen muß, um eine dichte Packung zu realisieren.

### 4.3. Auswahl der Verschiebungsrichtung und -länge

Mit Hilfe des Programmes *verschiebungsdichte\_gespiegelt* (siehe Abschnitt 5.3.2) kann die Häufigkeit der Verschiebungsrichtung und -länge für viele Strukturen berechnet werden. Zu beachten ist dabei die Umrechnung der kartesischen Koordinaten der Abbildungen in die den Polarkoordinaten entsprechenden Werte für die Verschiebungsrichtung und -länge. Die Verschiebungsrichtung null ist in den Diagrammen bei  $y = 0$  zu finden. Die Verschiebungsrichtung eins befindet sich entlang der oberen und unteren Kante des dreieckigen Diagramms. Wie in Abschnitt 2.7.6 dargelegt, wurde sowohl die Verschiebungsrichtung wie auch die Verschiebungslänge ausgehend vom geometrischen Schwerpunkt des zentrierten Sechsecks und von einem realen Molekülschwerpunkt im Zentrum des Sechsecks bestimmt. Idealerweise fallen beide Punkte zusammen. Abbildung 4.5 zeigt einen Vergleich dieser beiden Methoden. Da die Abbildungen kaum einen Unterschied erkennen lassen, kann man davon ausgehen, daß beide Methoden zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen. Die Bestimmung der Verschiebung ausgehend von dem

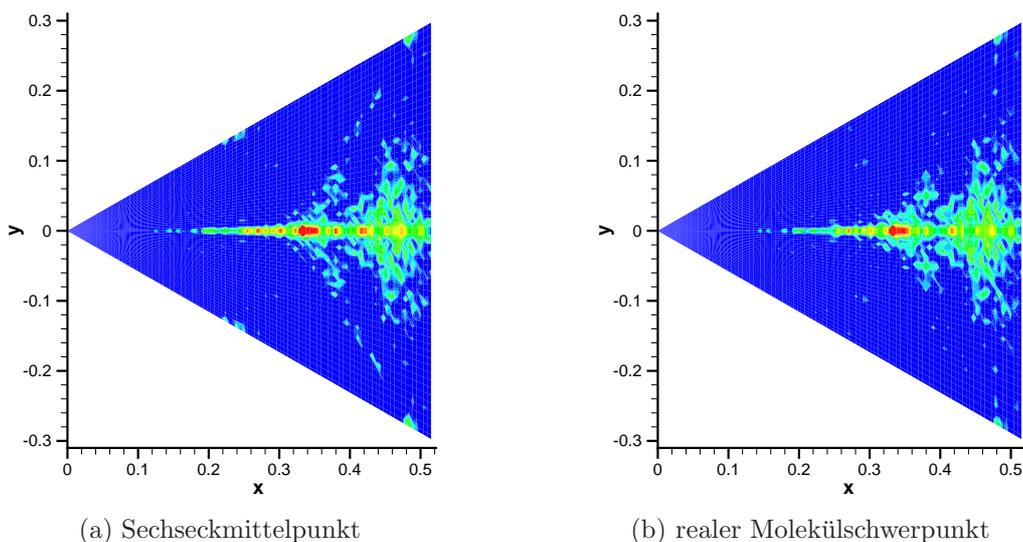


Abbildung 4.5.: Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Verschiebungsrichtung und -länge. Aufgetragen ist die Häufigkeit aller Strukturen mit einer Stapelfolge A–B–A in Abhängigkeit von der Verschiebungsrichtung und -länge. Dabei deutet rot auf eine hohe Dichte, blau auf eine geringe Dichte hin. Die Koordinaten  $x$  und  $y$  können über die Gleichungen 5.3 und 5.3 in die Verschiebungsrichtung  $\varphi$  und die Verschiebungslänge  $r$  umgerechnet werden.

geometrischen Schwerpunkt des zentrierten Sechsecks bietet demnach keine Vorteile. Der Bezug auf den realen Molekülschwerpunkt zeigt sogar eine etwas geringere Streuung. Deshalb und wegen der besseren Wiedergabe der realen Verhältnisse wird für die weitere Darstellung die Methode der realen Schwerpunkte angewandt.

Wesentlich größer ist der Unterschied bei den zwei Verfahren zur Normierung der Verschiebungslänge. Wie in Abschnitt 2.7.6 dargelegt, kann auf die mittlere Sechseckkantenlänge bezogen oder auf die Strecke zwischen zwei benachbarten Sechseckmittelpunkten normiert werden. Bei einer Verschiebungslänge von etwa 0.33 führen beide Normierungen zu einem ähnlichen Ergebnis. Dies ist an dem dunkelroten Punkt jeweils in der Mitte der beiden Grafiken in Abbildung 4.6 zu erkennen. Bei einer Verschiebungslänge von 0.5 am rechten Rand der Graphik ist hingegen ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Bei einer Verschiebungslänge von 0.5 kommt der Molekülschwerpunkt auf der Kante des Sechsecks zu liegen. Durch die Normierung auf die mittlere Sechseckkantenlänge wird diese Tatsache offensichtlich nicht entsprechend wiedergegeben. Deshalb wird zur Auswertung der Daten auf die Normierung bezüglich des benachbarten Sechsecks zurückgegriffen.

Es hat sich damit gezeigt, daß eine Bestimmung der Verschiebungsrichtung und -länge sowie die Normierung der Länge über Hilfspunkte und Durchschnittsgrößen keine Vorteile bringt, sondern sogar bei der Normierung die tatsächlichen Verhältnisse verzerrt wiedergibt.

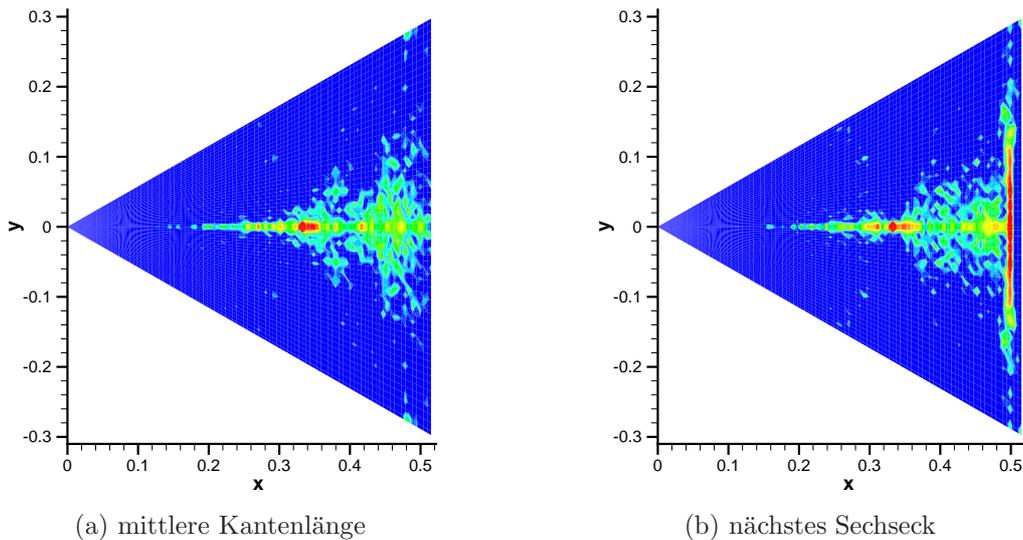


Abbildung 4.6.: Vergleich der beiden Methoden zur Normierung der Verschiebungslänge. Aufgetragen ist die Häufigkeit aller Strukturen mit einem alternierenden Verschiebungsvektor in Abhängigkeit von der Verschiebungsrichtung und -länge. Dabei deutet rot auf eine hohe Dichte, blau auf eine geringe Dichte hin. Deutlich ist der Unterschied zwischen beiden Graphiken am rechten Rand, bei einer Verschiebungslänge von 0.5, zu erkennen.

Aus dem Datensatz  $R_1H$  konnte bei 42 332 Strukturen ( $R_1HB$ ), entsprechend einem Anteil von 92% der Strukturen mit Sechsecken oder 33% aller untersuchten Strukturen, die entsprechende Verschiebungsrichtung und -länge bestimmt werden. Die Strukturen sind demnach aus Schichten kongruenter zentrierter Sechsecke aufgebaut. Ist eine Schicht aus annähernd  $C_6$ -symmetrischen zentrierten Sechsecken aufgebaut, kann die Schicht auch als aus gleichseitigen Dreiecken aufgebaut betrachtet werden. Die Verschiebungsrichtung erlaubt eine Aussage über die relative Position der Schichten zueinander.

#### 4.4. Drehwinkel der Sechsecke

Die hier berücksichtigten Strukturen weisen eine Schichtpackung auf, deren Schichten aus kongruenten zentrierten Sechsecken aufgebaut sind. Weiterhin kann eine Verschiebung der Schichten untereinander festgestellt werden. Der Drehwinkel, um den ein Sechseck gedreht werden muß, bevor es verschoben in der nächsten Schicht zu liegen kommt, ist Teil der Packungsbeschreibung. Aus dem Datensatz  $R_1HB$  wird der Hauptteil mit 42 038 Strukturen, immerhin ein Anteil von 99%, ohne Drehung verschoben. Lediglich bei 293 Strukturen tritt ein Drehwinkel von  $180^\circ$  auf. Eine einzelne Struktur weist einen Drehwinkel von  $90^\circ$  auf. Eine Drehung von Sechsecken, und damit von Schichten, tritt demnach praktisch nicht auf.

#### 4.5. Verschiebungsrichtung und -länge

Alle Strukturen, die aus Schichten kongruenter zentrierter Sechsecke aufgebaut sind und für die sich eine Verschiebungsrichtung und -länge bestimmen läßt, wurden zusammengefaßt. Für diesen Datensatz  $R_1HB$  wurde ein zweidimensionales Konturdiagramm erstellt. Abbildung 4.7 zeigt dieses zweidimensionale Konturdiagramm. Daraus

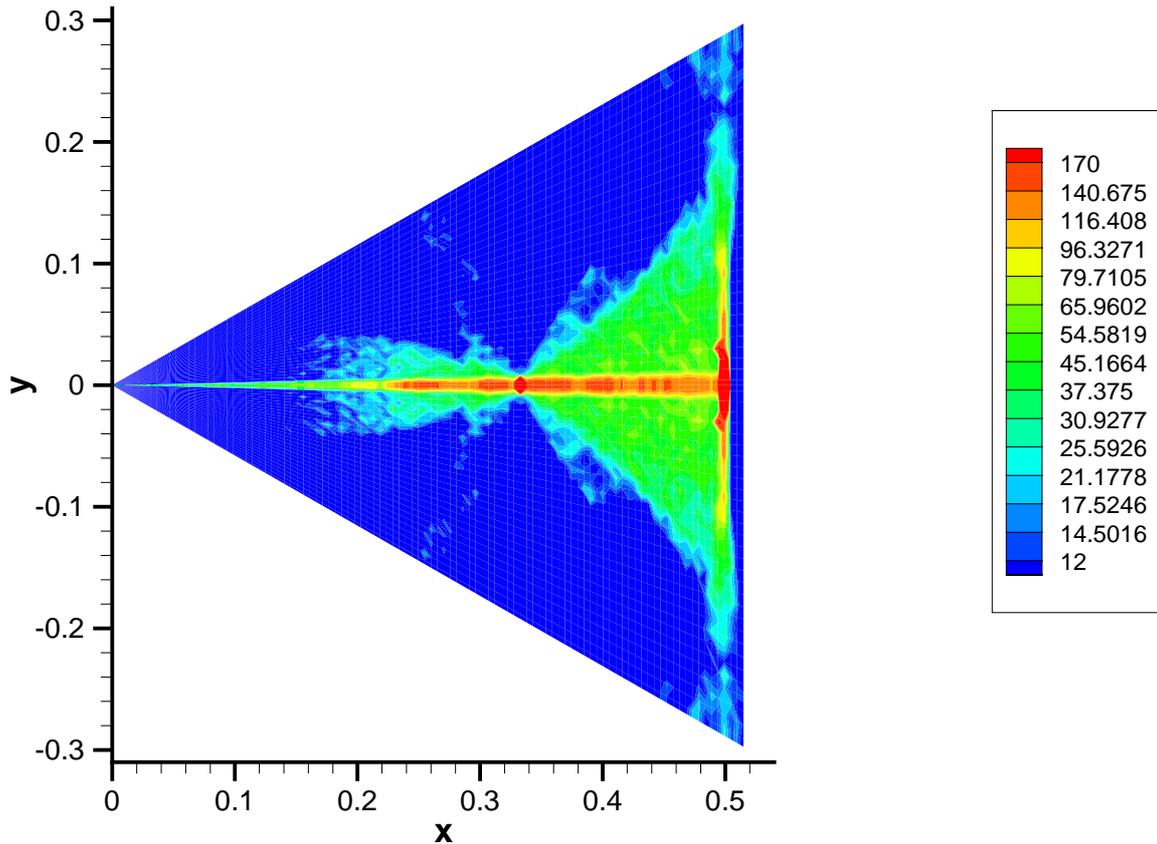


Abbildung 4.7.: Verteilung der Strukturen des Datensatzes  $R_1HB$  in Abhängigkeit von der Verschiebungsrichtung und -länge. Aufgetragen ist die absolute Häufigkeit. Bei  $y = 0$  und  $x = 0.5$  ist die Häufigkeit jeweils besonders hoch. Die Farbskala ist logarithmisch gewählt und mit einer oberen Schranke versehen.

ist die Dichte für eine bestimmte Verschiebungsrichtung und -länge in farblicher Kodierung ersichtlich. Die Skala der farblichen Markierung ist logarithmisch und mit einer oberen Schranke versehen, damit die kleineren lokalen Maxima nicht von den alles überragenden globalen Maxima überdeckt werden. In der dreidimensionalen Ansicht in Abbildung 4.8 zeigt nicht nur die farbliche Kodierung sondern auch die Höhe die Dichte an. In Abbildung 4.8(a) sieht man die örtlich sehr begrenzten, starken Maxima bei einer Verschiebungsrichtung von 0 und einer Verschiebungslänge von 0.33 beziehungsweise

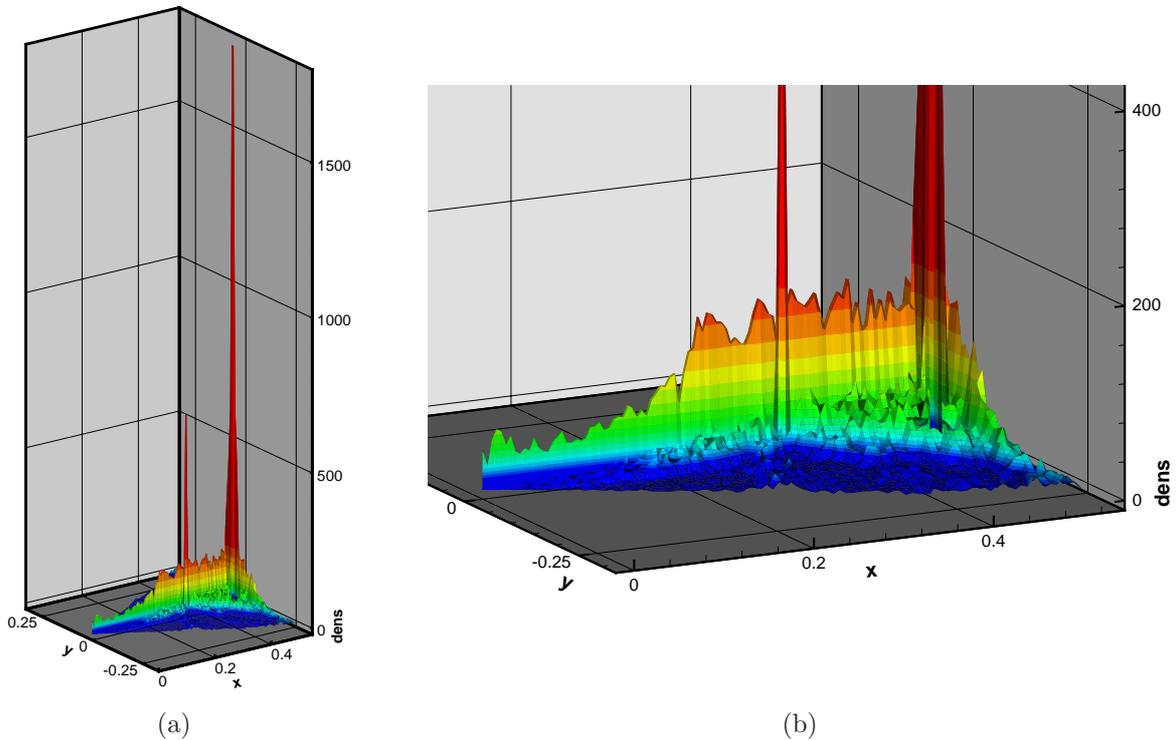


Abbildung 4.8.: Dreidimensionale Darstellung der Häufigkeit der Verschiebungsrichtung und -länge aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB$ . In der linken Darstellung sind die zwei starken Maxima zu erkennen. Die rechte Darstellung ist eine Vergrößerung der linken Ansicht. Die farbliche Kodierung der Häufigkeit ist identisch mit der Kodierung in Abbildung 4.7.

0.5. In der vergrößerten Ansicht in Abbildung 4.8(b) wird deutlich, daß die Mehrzahl der Strukturen eine Verschiebungsrichtung von 0 bevorzugt. Dies läßt sich auch an der zweidimensionalen Darstellung gut an dem gelb-roten Streifen entlang  $y = 0$  erkennen. Desweiteren ist eine hohe Dichte bei einer Verschiebungslänge von 0.5 am rechten Bildrand erkennbar. Insgesamt ist bei 23 414 Strukturen die Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 oder die Verschiebungslänge größer als 0.49. Es sind damit mehr als die Hälfte der Strukturen in zwei kleinen Streifen konzentriert.

Verschiebungen jenseits der Sechseckante, die bei einer Verschiebungsrichtung von 0 bei einer Verschiebungslänge von 0.5 und bei einer Verschiebungsrichtung von 1 bei einer Verschiebungslänge von 0.577 zu finden sind, treten nicht auf. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß der Schwerpunkt dann schon in der Projektion in dem benachbarten Sechseck zu liegen käme und nicht für die Bewertung zur Verfügung steht, verifiziert zum anderen aber auch den Algorithmus und insbesondere die Normierung. Sollten durch die Normierung die realen Verhältnisse nur ungenau wiedergegeben werden, wären auch Verschiebungen deutlich jenseits der Sechseckante zu erwarten.

Die Verschiebungsrichtung 0 ist vorherrschend, aber je größer die Verschiebungslänge ist, desto mehr Abweichung nach links oder rechts ist festzustellen. Auffallend ist dabei zum einen die Häufung auf der Sechseckkante, zum anderen aber auch die Schärfe des Maximums bei einer Verschiebungslänge von 0.33. Dies sind genau die Verhältnisse, die bei einer dichtesten Packung anzutreffen sind. Daraus läßt sich schließen, daß eine dichteste Packung, sofern sie eingenommen werden kann, exakt eingenommen wird.

Besonders interessant sind die entsprechenden Diagramme aller Strukturen mit konstanter Verschiebungsrichtung und -länge beziehungsweise einer Stapelfolge A–B–A. Diese Untermengen werden in den folgenden Abschnitten eingehender untersucht.

### 4.6. Strukturen mit konstantem Verschiebungsvektor

Nach der Bestimmung der Verschiebungsrichtung und -länge wird, wie in Abschnitt 2.7.8 beschrieben, überprüft, ob sich die Verschiebung in den benachbarten Schichten mit einem konstantem Betrag fortsetzt. Die Anzahl der überprüften Verschiebungen ist identisch mit der Anzahl der überprüften Ebenenabstände. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, sind mindestens vier, im Durchschnitt jedoch deutlich mehr Verschiebungen überprüft worden. Deshalb ist auch hier eine Aussage über den gesamten Kristall möglich.

Berücksichtigt werden nur Strukturen, die aus Schichten mit kongruenten zentrierten Sechsecken aufgebaut sind und deren Schichtabstände entweder äquidistant oder alternierend sind. Aus  $R_1H$  bleiben noch 38 489 Strukturen ( $R_1HBCA$ , 83.8%) zur näheren Analyse. Davon ist bei etwa der Hälfte, genau 19 869 Strukturen ( $R_1HBV_c$ , 43.4%), der Verschiebungsvektor für alle überprüften Schichten konstant. Diese Strukturen sind also nach einem strengen Muster gepackt.

Auffällig an diesem Datensatz ist, daß mit 146 Strukturen nicht einmal 1% einen alternierenden Schichtabstand besitzen, also über 99% einen konstanten Schichtabstand haben. Daraus läßt sich schließen, daß eine Konstanz in zwei Dimensionen sich auch in der dritten Dimension fortsetzt.

In den Abbildungen 4.9 und 4.10 ist in der zweidimensionalen und dreidimensionalen Darstellung die Häufigkeit der Verschiebung räumlich aufgelöst. Es ist die Häufigkeit in Abhängigkeit von der Richtung und Länge der Verschiebung der knapp 20 000 Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$  gezeigt. Sowohl in der zweidimensionalen Darstellung als gelb-roter Bereich in Abbildung 4.9 wie auch in der dreidimensionalen Darstellung ist die hohe Häufigkeit bei der Verschiebungsrichtung 0 zu erkennen. Dies ist die Verschiebungsrichtung hin zum Zentrum des benachbarten Sechsecks und die ideale Verschiebungsrichtung für alle drei idealen dichten Packungstypen.

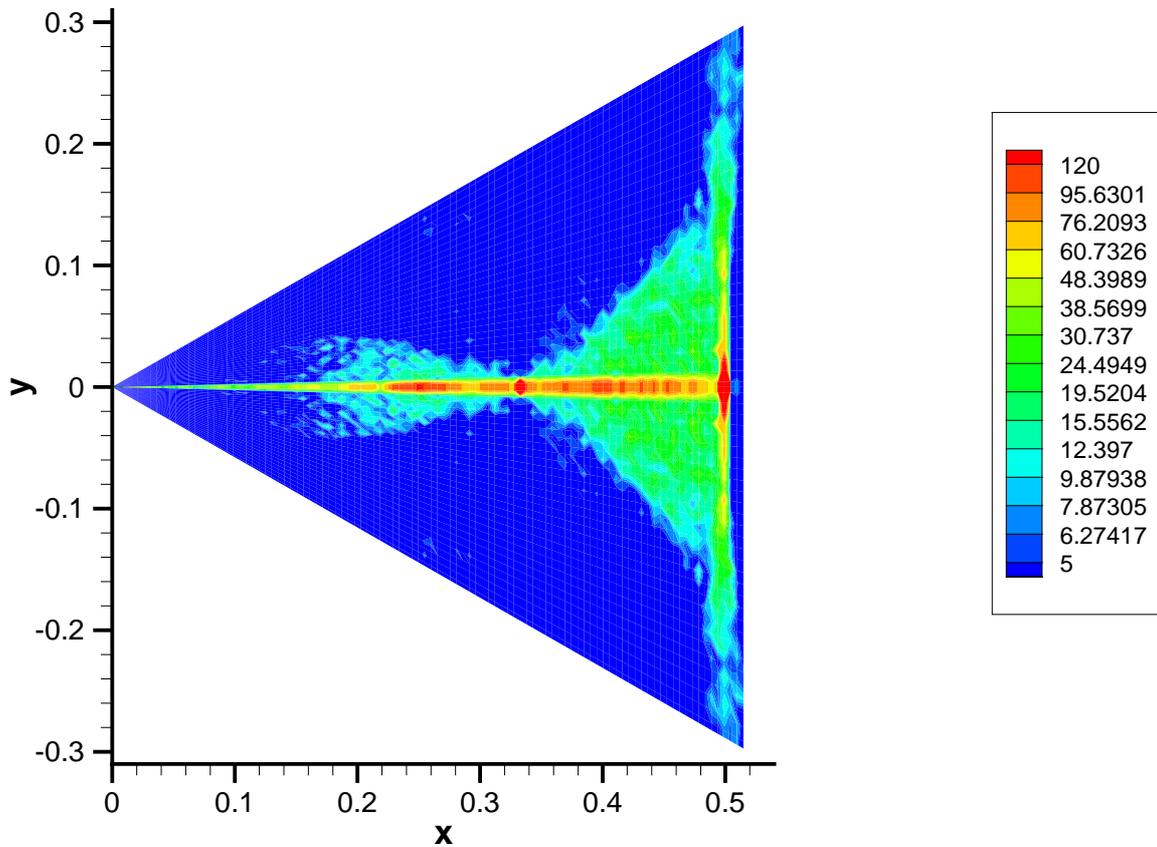


Abbildung 4.9.: Häufigkeit aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$  in Abhängigkeit von der Verschiebungsrichtung und -länge. Die größte Häufigkeit ist bei  $y = 0$  zu finden. Die Farbskala ist logarithmisch gewählt und mit einer oberen Schranke versehen.

Dominiert werden die dreidimensionalen Darstellungen von den beiden sehr großen Maxima bei einer Verschiebungslänge von 0.33 und 0.5, wiederum den idealen Werten der idealen dichten Packungstypen. Auffallend ist auch hier wieder die Schärfe des Maximums bei einer Verschiebungslänge von 0.33. Die Streuung der Verschiebungsrichtung vom idealen Wert 0 ist in diesem Bereich besonders klein.

Die Verteilung der Verschiebungsrichtung ist histogrammisch in Abbildung 4.11 aufgetragen. Da, wie schon oben erwähnt, eine starke Häufung bei der Verschiebungsrichtung 0 auftritt, sollen Strukturen mit einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 als Untermenge gesondert betrachtet werden. Dieser Untermenge gehören 10 189 Strukturen ( $R_1HB_0V_c$ , 22.2%) an, also mehr als die Hälfte aller Strukturen mit konstanter Verschiebung der Schichten. Die Verteilung der Verschiebungslänge läßt sich andeutungsweise in Abbildung 4.10(b) erkennen. Deutlicher sieht man die Verteilung in einer histogrammischen Auftragung dieser etwa 10 000 Strukturen wie sie Abbildung 4.12 zeigt. Der Wert der Verschiebungslänge von 0.5 überragt das gesamte Histogramm

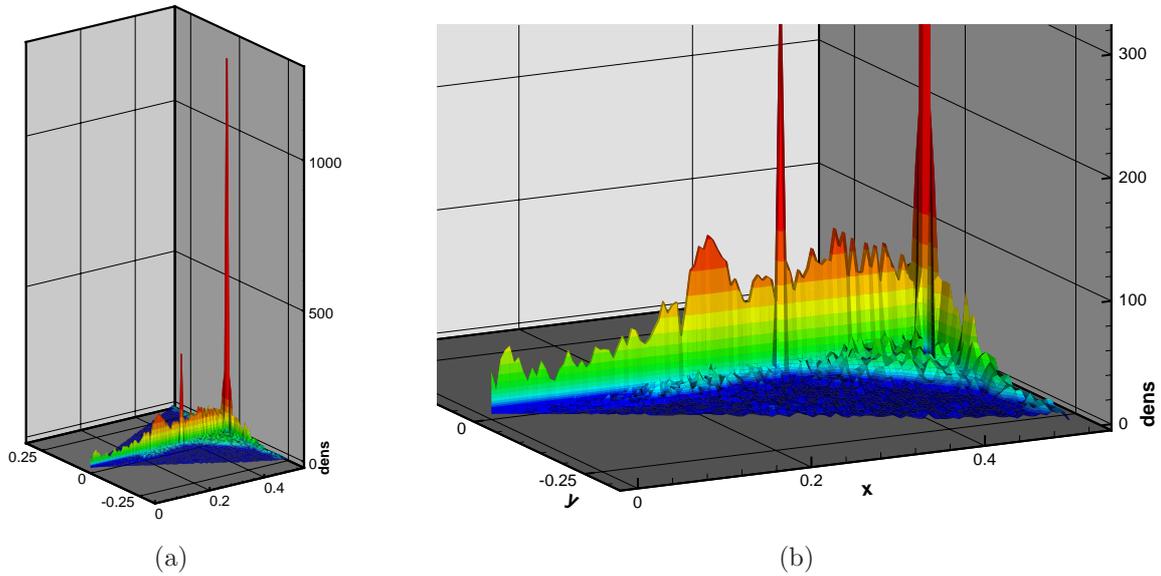


Abbildung 4.10.: Dreidimensionale Darstellung der Häufigkeit der Verschiebungsrichtung und -länge aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$ . In der linken Darstellung sind die zwei starken Maxima zu erkennen. Die rechte Darstellung ist eine Vergrößerung der linken Ansicht. Die farbliche Kodierung der Häufigkeit ist identisch mit der Kodierung in Abbildung 4.9.

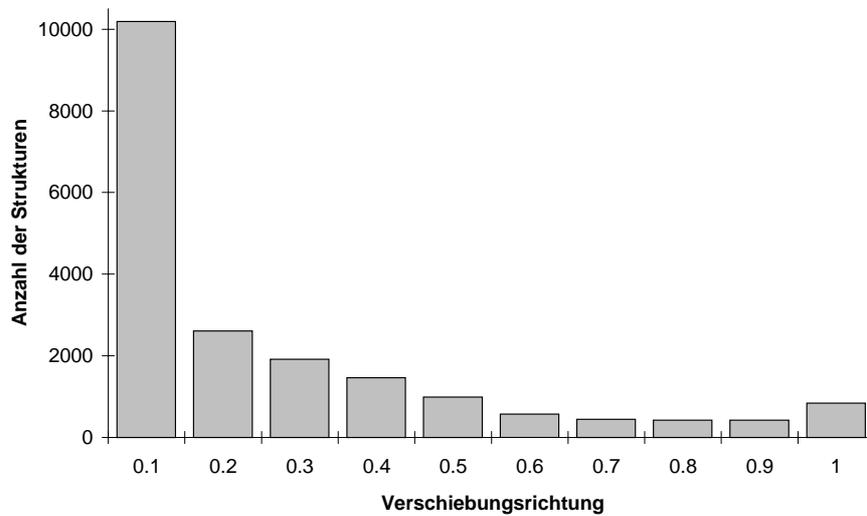


Abbildung 4.11.: Histogrammische Darstellung der Verschiebungsrichtung aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$ . Mehr als die Hälfte der Strukturen haben eine Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1.

mit einem Spitzenwert von 1551. Wegen der Stärke dieses Maximums ist die y-Achse unterbrochen.

In dem Histogramm erkennt man zwei prominente Spitzen. Die eine bei 0.335 mit einer

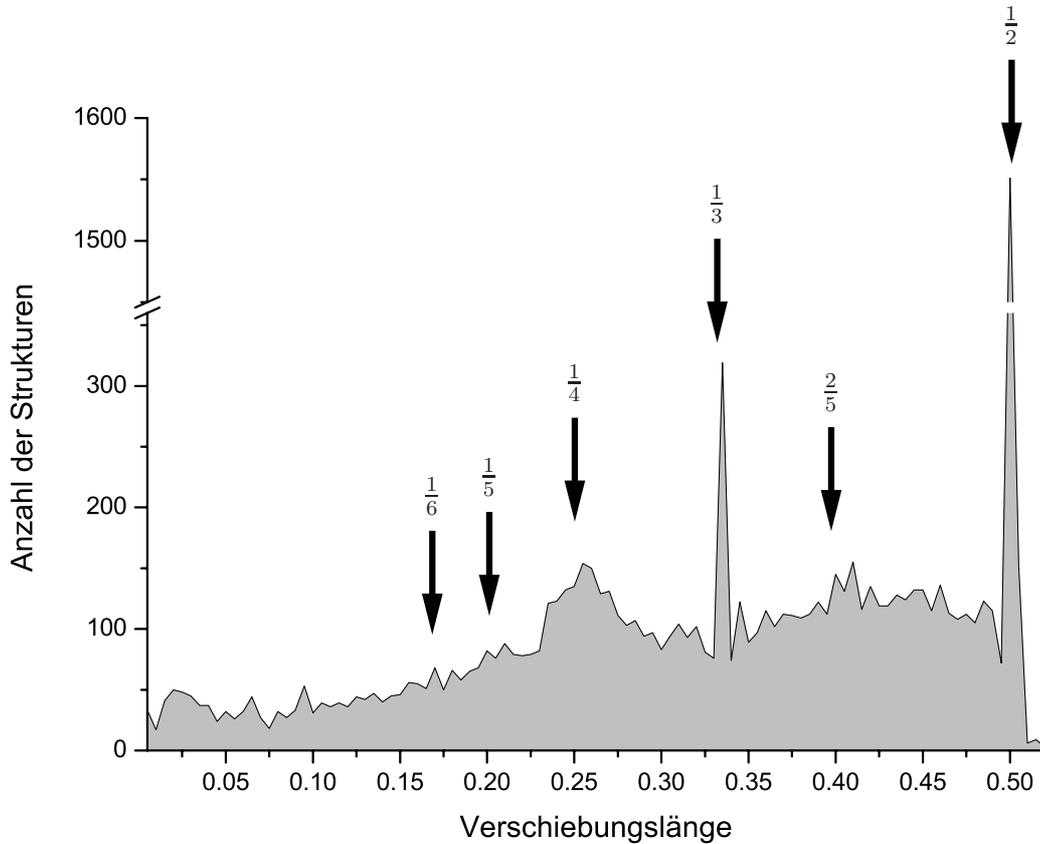


Abbildung 4.12.: Histogrammische Darstellung der Verschiebungslänge aller Strukturen mit konstanter Verschiebung und einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 des Datensatzes  $R_1HB_0V_c$ . Zu beachten ist hier die Unterbrechung der y-Achse. Charakteristische Werte für die Verschiebungslänge sind durch Pfeile markiert. Ansichten vieler Schichten bei Verschiebung um diese Werte sind in Abbildung 4.13 zu sehen.

Höhe von 319 und die andere bei 0.5 mit einer Höhe von 1 551. Dies sind die erwarteten Werte für die kubisch-dichteste beziehungsweise kubisch-innenzentrierte Kugelpackung. Diese beiden Idealwerte werden bevorzugt angenommen. Deshalb werden diese Bereiche gesondert betrachtet.

Desweiteren sind kleinere lokale Maxima zu erkennen. Auch diese treten an charakteristischen Stellen auf. Um diese Stellen identifizieren zu können und ein einfacheres Verständnis zu ermöglichen, wurde ein Programm geschrieben, das die kontinuierliche Verschiebung von 10 Schichten in beliebiger Richtung darstellt. Dieses Programm sowie ein Film, der die Verschiebung in Richtung Kantenmitte zeigt, stehen dem Leser im Internet zur Verfügung.<sup>73</sup> Betrachtet man die Verschiebung in Richtung Kantenmitte, so werden in der Projektion immer wieder Kugeln einer Schicht mit Kugeln anderer Schichten überlagert. Für den Betrachter sind plötzlich weniger Kugeln sichtbar. Diese Minima treten bei bestimmten Quotienten für die Verschiebungslänge der

ersten verschobenen Schicht bezüglich der Verschiebung bis zu einem benachbarten Sechseck auf. Die kubisch-dichteste Kugelpackung ist bei einem Wert von  $\frac{1}{3}$  erreicht, die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung bei  $\frac{1}{2}$  (siehe auch Abschnitt 3). Bei diesen beiden Quotienten sind deutliche lokale Maxima zu erkennen.

Aber auch andere Quotienten treten im Schaubild hervor und sind durch Pfeile markiert. Nicht ganz so scharf in der Abgrenzung, aber doch deutlich sichtbar ist das Maximum bei  $\frac{1}{4}$ . Bei genauerem Betrachten des Histogramms und der zugehörigen Werte sind lokale Maxima bei  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{2}{5}$  sowie  $\frac{1}{6}$  zu finden. Die Verhältnisse für die einzelnen Verschiebungen sind in Abbildung 4.13 in der Projektion dargestellt.

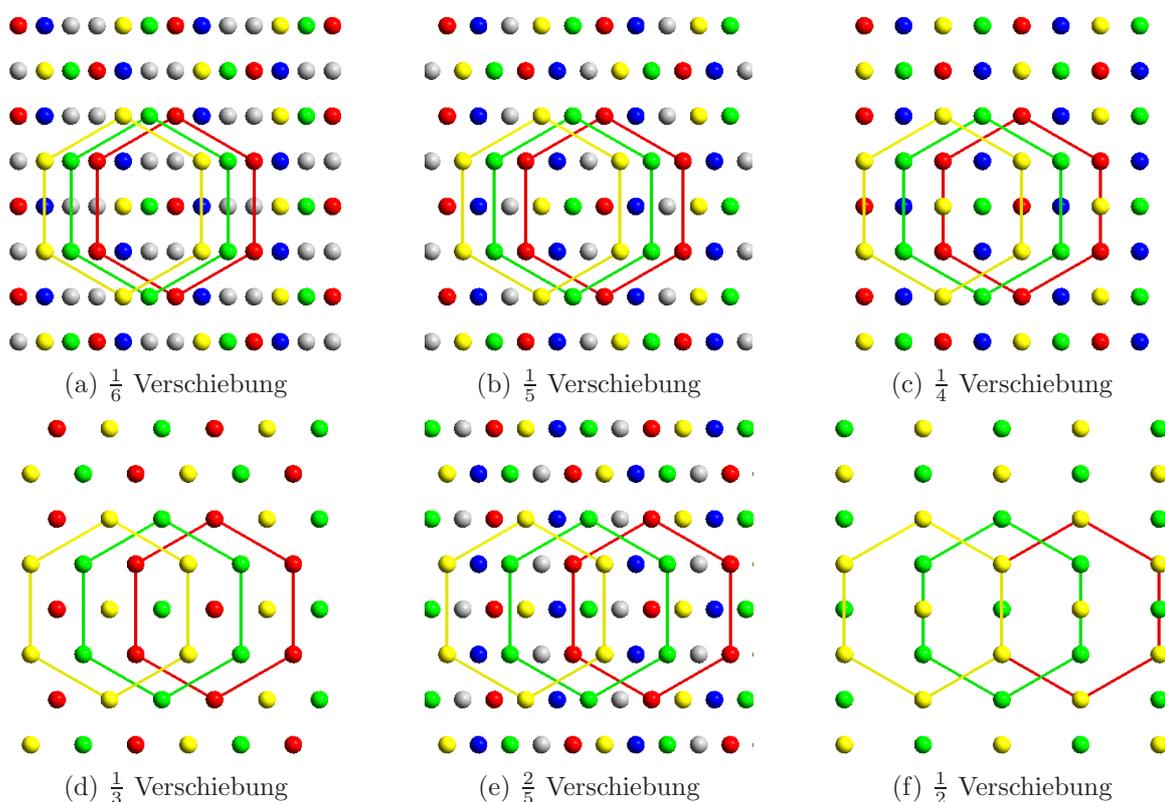


Abbildung 4.13.: Verschiebung vieler Schichten gegeneinander. Die Verschiebung erfolgt in Richtung der Sechseckkantenmitte. Die Ansicht ist senkrecht auf die Schichten gerichtet. Dabei ist die oberste Schicht gelb, die darunter liegenden grün, rot und blau gefärbt. Alle weiteren Schichten sind grau. Die Verschiebungslänge ist die Länge der Verschiebung des grünen Sechsecks bezüglich des gelben, normiert durch die Verschiebung eines Sechsecks bis zum benachbarten.

#### 4.6.1. Korrelation zur molekularen Gestalt

Der Einfluß der molekularen Gestalt auf die Packung läßt sich am einfachsten durch die Auftragung der Quotienten der Hauptträgheitsmomente  $s/m$  und  $m/l$  in Vertei-

lungsdiagrammen zeigen. In der Häufigkeitsverteilung für  $R_1HBV_c$  in Abbildung 4.14

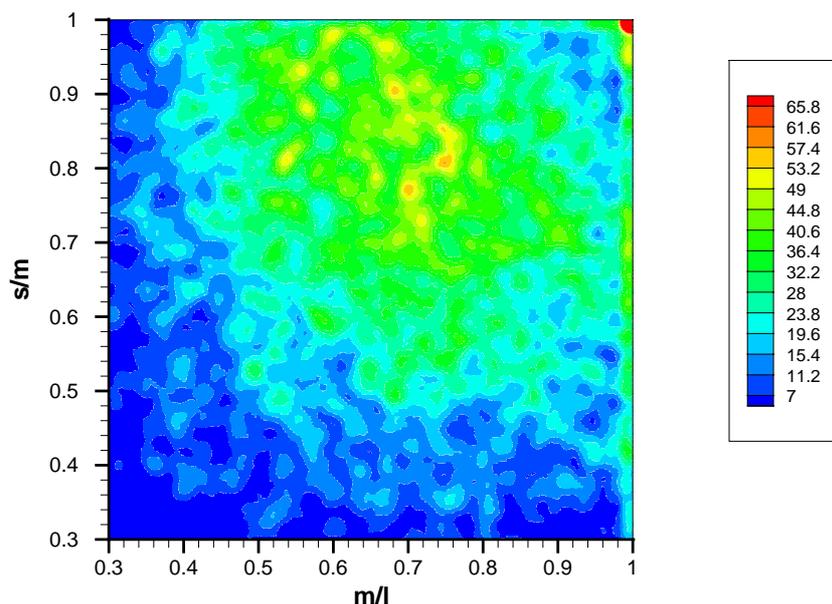


Abbildung 4.14.: Häufigkeitsverteilung aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$  in Abhängigkeit von den Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$ . Aufgetragen ist die absolute Häufigkeit der Strukturen. Deutlich ist das Maximum bei  $\{1,1\}$  zu erkennen.

ist ein Maximum bei  $\{1, 1\}$ , der Kugel, zu erkennen. Die Molekülform der Kugel scheint demnach bevorzugt eine Packung mit konstantem Verschiebungsvektor einzunehmen. Außerdem ist eine große Häufigkeit in dem Bereich zwischen 0.7 und 0.9 für  $s/m$  und zwischen 0.6 und 0.8 für  $m/l$  vorhanden. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da in diesem Bereich auch die Mehrzahl der untersuchten Strukturen vorliegt, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist.

Ein genaueres Bild gibt die relative Häufigkeitsverteilung in Abbildung 4.15. Dabei ist die absolute Häufigkeit durch die gesamte Anzahl aller untersuchten Strukturen  $R_1$  normiert. Die Berechnungen erfolgen über die Gleichung 5.5 aus Abschnitt 5.3.2. In der Darstellung wird deutlich, daß kugelförmige Moleküle mit einer Wahrscheinlichkeit von über 50% eine Packung aus Sechseckschichten mit einem konstanten Verschiebungsvektor und konstantem Schichtebenenabstand bilden. Desweiteren kann man eine Häufung bei  $s/m \simeq 1$  bzw.  $m/l \simeq 1$  erkennen. Hier sind Moleküle angesiedelt, die in mindestens zwei Richtungen gleich große Hauptträgheitsmomente besitzen, bei denen also die Kugelform des Moleküls in einer Richtung gestaucht (rechte Kante) oder elongiert (obere Kante) ist. Ist demnach die molekulare Gestalt — in zumindest zwei Dimensionen — rotationssymmetrisch, so ist die Wahrscheinlichkeit, eine Packung aus Sechseckschichten mit einem konstanten Verschiebungsvektor und konstantem Schichtebenenabstand zu finden, deutlich erhöht.

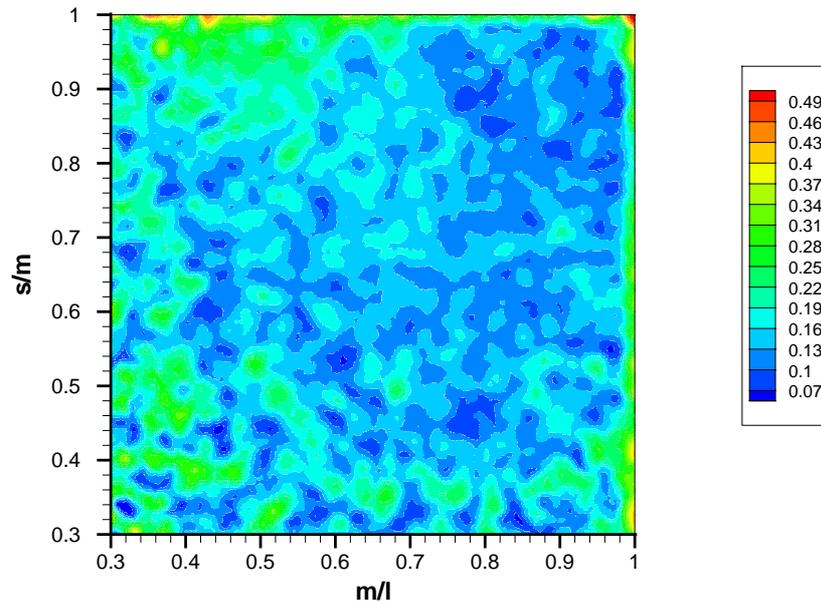


Abbildung 4.15.: Relative Häufigkeit aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$  bezüglich aller Strukturen aus  $R_1$  in Abhängigkeit von den Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$ . Durch die Normierung bezüglich  $R_1$  wird die hohe Dichte bei  $s/m \simeq 1$  bzw.  $m/l \simeq 1$  hervorgehoben.

Betrachtet man nun die Auswahl der Packungen, deren Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 ist in Abbildung 4.16 genauer, kann man erkennen, daß man obige Aussage sogar noch enger fassen kann. Der Anteil der Strukturen mit kugelförmiger Gestalt, die eine Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 haben, ist nach wie vor größer als 50%. Der Anteil der Strukturen in den Randbereichen bei  $s/m \simeq 1$  und  $m/l \simeq 1$ , die die Bedingungen erfüllen, ist nochmals deutlich erhöht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Verbindungen mit kugelförmiger Gestalt in über 50% der Fälle eine Schichtpackung aus zentrierten Sechsecken mit konstantem Verschiebungsvektor, konstantem Ebenenabstand und einer Verschiebungsrichtung hin zum Mittelpunkt des benachbarten Sechsecks bilden. Liegt in zwei Dimensionen noch eine rotationssymmetrische Gestalt vor ( $s/m \simeq 1$  oder  $m/l \simeq 1$ ), ist eine solche Packung mit deutlich erhöhter Wahrscheinlichkeit vorhanden.

#### 4.6.2. Verschiebungslänge 0.33 bei konstantem Verschiebungsvektor

Im Bereich der Verschiebungslänge von 0.33 und einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 bei konstantem Verschiebungsvektor sind die Strukturen zu erwarten, die eine kubisch-dichteste Kugelpackung einnehmen. Nimmt man als Auswahl aus dem Datensatz  $R_1HB_0V_c$  diejenigen Strukturen, die eine Verschiebungslänge zwischen 0.33 und 0.355 aufweisen, erhält man 703 Strukturen. Bis auf den Ebenenabstand sind alle Be-

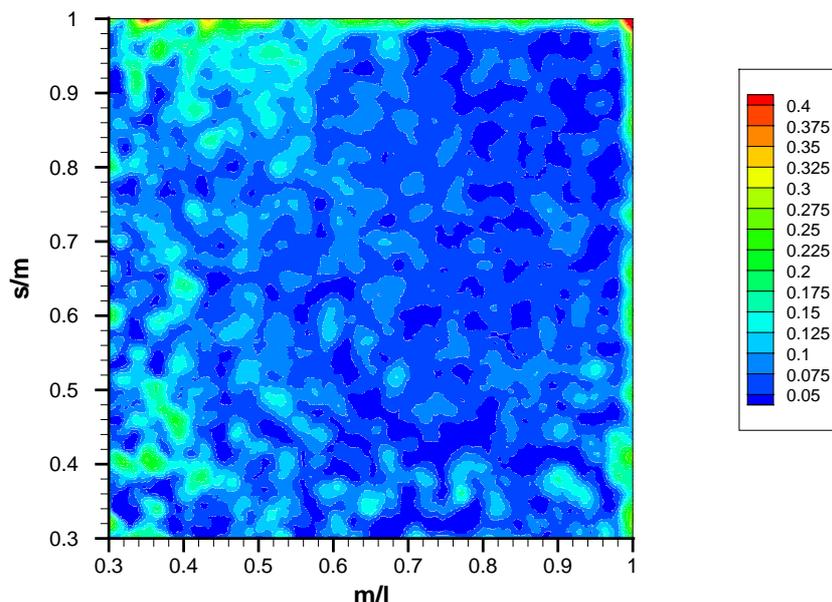
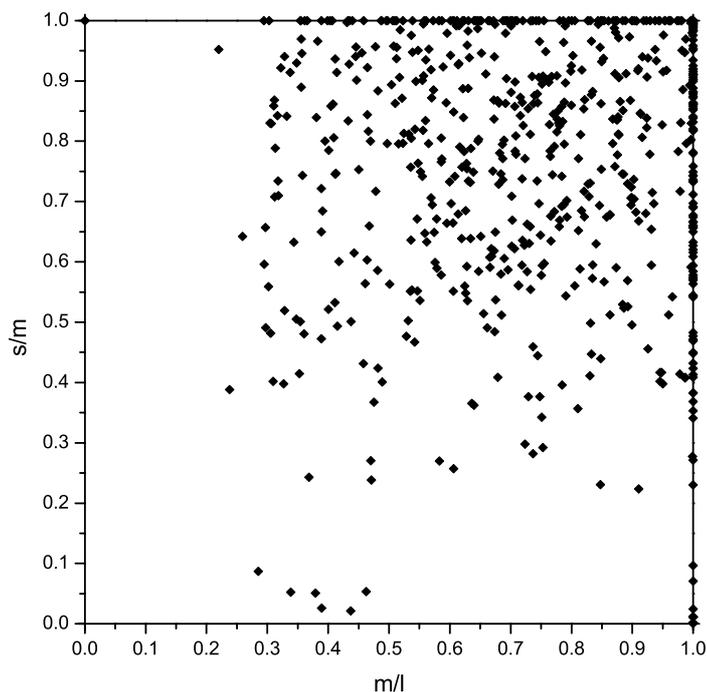


Abbildung 4.16.: Relative Häufigkeit aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_c$  bezüglich aller Strukturen aus  $R_1$  in Abhängigkeit von den Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$ . Die Auswahl der Strukturen mit einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 erhöht nochmals die Dichte bei  $s/m \simeq 1$  und  $m/l \simeq 1$ . Die obere Grenze der Konturebenen (rot) ist gegenüber Abbildung 4.15 zur Verdeutlichung geringfügig herabgesetzt.

dingungen für eine kubisch-dichteste Packung erfüllt. Deshalb sollten die Strukturen alle eine annähernde ideale Packung aufweisen. Immerhin 10% weisen den idealen Ebenenabstand von 0.82 auf und nehmen exakt eine kubisch-dichteste Packung ein.

Nochmals deutlicher wird der Einfluß der Gestalt auf die Packung wenn man die Verteilung der 703 Strukturen in dem Punktediagramm 4.17 betrachtet. Wie schon in den Diagrammen 4.16 und 4.15 ist eine starke Häufung bei  $s/m = 1$  und  $m/l = 1$  zu erkennen.

Als Beispiel für eine ideale kubisch-dichteste Kugelpackung soll ein dreikerniger Kobaltkomplex dienen, der in der *CSD* unter dem Namen RIXPUJ abgelegt ist.<sup>74</sup> Er kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die molekulare Gestalt des Komplexes ist keine ideale, sondern eine leicht gestauchte Kugel. Die zugehörigen Werte sind  $s/m = 0.91$  und  $m/l = 1$ . Damit befindet sich die Verbindung auf der rechten Kante im Diagramm 4.17. Obwohl der Komplex keine Kugelform hat, bilden die Schwerpunkte, wie Abbildung 4.18(a) zeigt, eine Schicht aus idealen zentrierten Sechsecken. Alle Moleküle in der Schicht sind dabei gleich orientiert. Der Koordinationspolyeder ist in Abbildung 4.18(b) in der Projektion auf das Sechseck dargestellt, um die äußerst geringe Verzerrung gegenüber dem idealen Polyeder aufzuzeigen. Die ursprünglich bestimmte Elementarzelle läßt keinen direkten Schluß auf eine kubisch-dichteste Kugelpackung zu. In Abbildung 4.18(c) ist sowohl die ursprüngliche als auch die neue idealisierte kubisch-flächenzen-

Abbildung 4.17.: Punktediagramm aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_cF$ .

trierte Elementarzelle dargestellt. Auch hier kann man erkennen, wie ideal der Komplex in der kubisch-dichtesten Packung kristallisiert. Dies drückt sich aber nicht nur in den Bildern, sondern auch in Zahlen aus. So entspricht der normierte Schichtebenenabstand mit 0.82, die Verschiebungsrichtung mit 0 und die normierte Verschiebungslänge mit 0.33 exakt den idealen Werten. Mit einem Packungskoeffizienten von 0.78 ist die Verbindung sogar noch etwas dichter als ideale Kugeln gepackt.

Das zweite Beispiel soll verdeutlichen, daß nicht unbedingt die Form wie erwartet die Packung bestimmt, und daß ein Molekül die kubisch-dichteste Packung auf zwei unterschiedliche Arten realisieren kann. Diese Verbindung ist das Acetylen. In der *CSD* sind die beiden unterschiedlichen Formen unter den Namen ACETYLO2 und ACETYL11 abgelegt.<sup>75</sup> Acetylen ist als stabförmiges Molekül in der Graphik 4.17 am linken oberen Rand mit Werten von  $s/m = 1$  und  $m/l = 0$  angesiedelt. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen ist die Raumgruppe, in der sie jeweils kristallisieren. Während ACETYLO2 in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  bestimmt wurde, kristallisiert ACETYL11 in der Raumgruppe  $Acam$ . Die Elementarzelle von ACETYLO2 ist eine kubisch-flächenzentrierte Zelle und gibt damit die kubisch-dichteste Packung bereits vor. Es ist also nicht weiter verwunderlich, wenn hier eine solche Packung gefunden wird. Dies ist optisch an dem idealen Kuboktaeder in Abbildung 4.19(b) zu sehen. Auch die Zahlen weisen eindeutig auf die ideale Packung hin. Der normierte Schichtebenenabstand beträgt 0.82, die Verschiebungsrichtung ist 0 und die Verschiebungslänge 0.33. Damit sind alle Idealwerte erfüllt.

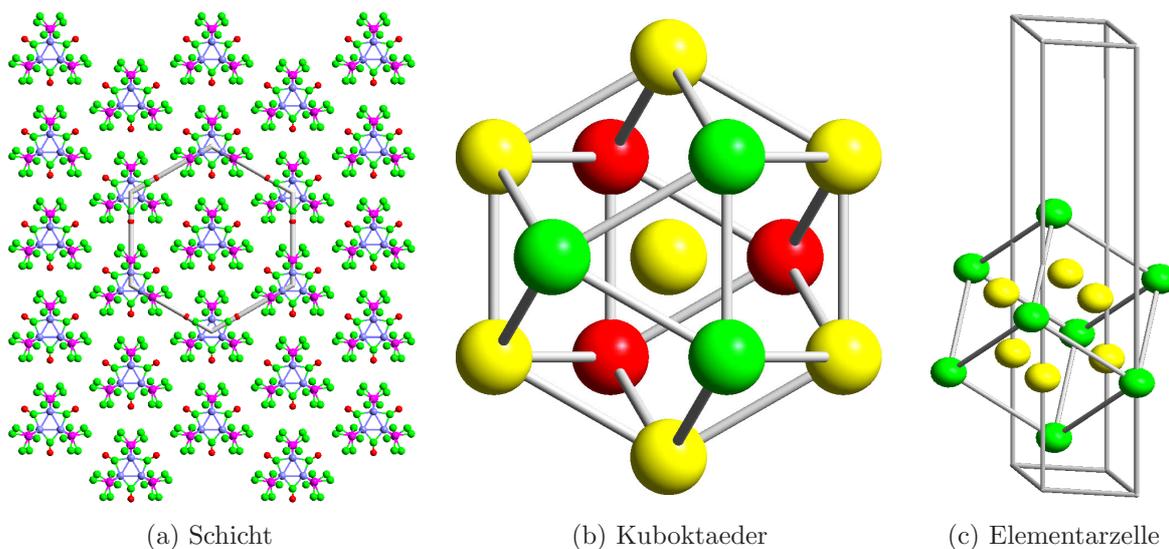


Abbildung 4.18.: Packungseigenschaften der Struktur RIXPUJ. Links eine Aufsicht auf die Ebene des packungsbeschreibenden Sechsecks. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die hohe Symmetrie des Kuboktaeders in der Mitte veranschaulicht die ideale Packung. Die Schicht des Sechsecks ist gelb, die darüber grün und die darunter rot markiert. Die ursprüngliche Elementarzelle ist rechts gezeigt. Sie unterscheidet sich deutlich von der idealisierten kubisch-flächenzentrierten Packung mit den grünen Kugeln an den Ecken und den gelben auf den Flächen.

Anders dagegen der Kristall der Raumgruppe *Acam*. Hier liegt eine orthorhombische Elementarzelle vor. Die unterschiedlichen Länge der Achsen wirkt sich auch auf die Packung als ideale Packung aus. Der Kuboktaeder in Abbildung 4.19(d) ist deutlich verzerrt. Der normierte Schichtebenenabstand beträgt 0.82 und erreicht damit den Idealwert. Leichte Abweichungen zeigen die Verschiebungsrichtung mit 0.06 und die Verschiebungslänge mit 0.37.

Auffälligster Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen ist die unterschiedliche Orientierung der Moleküle im Kristall. Während bei ACETYL11 nur zwei unterschiedliche Orientierungen vorliegen, sind es bei ACETYL02 drei. Beide Strukturen erfüllen die Kriterien der kubisch-dichtesten Packung. Die Raumerfüllung ist bei ACETYL11 lediglich 66%, bei ACETYL02 sogar nur 61%.

#### 4.6.3. Verschiebungslänge 0.5 bei konstantem Verschiebungsvektor

Im Bereich der Verschiebungslänge von 0.5 und einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 bei konstantem Verschiebungsvektor sind die Strukturen zu erwarten, die eine annähernd kubisch-innenzentrierte Kugelpackung einnehmen. Nimmt man als Auswahl aus dem Datensatz  $R_1HB_0V_c$  diejenigen Strukturen, die eine Verschiebungslänge größer als 0.495 aufweisen, erhält man 1736 Strukturen. Diese Strukturen könnten auch der

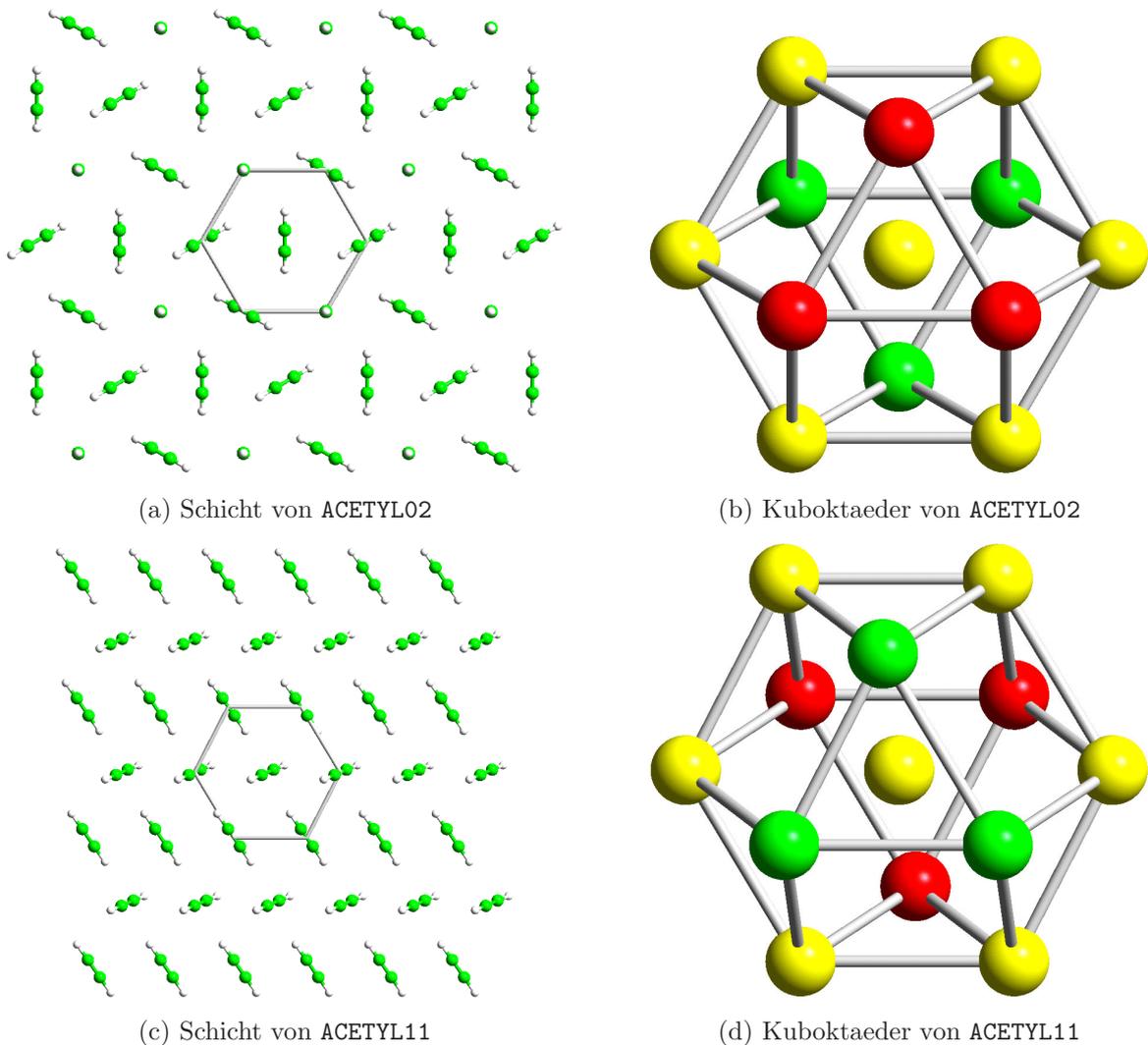


Abbildung 4.19.: Vergleich zweier Packungsformen von Acetylen. Während ACETYL02 eine geringere Raumauffüllung hat ist der Kuboktaeder ideal. ACETYL11 dagegen packt dichter aber in einer leicht verzerrten kubisch-flächenzentrierten Packung.

Kategorie der Strukturen mit alternierendem Verschiebungsvektor zugeordnet werden. Da jedoch der Algorithmus zuerst auf eine Verschiebung mit konstantem Vektor überprüft, werden die Strukturen hier eingeordnet und treten in der Gruppe der Strukturen mit alternierendem Verschiebungsvektor nicht mehr auf.

Wie schon oben verdeutlicht auch hier das Punktediagramm 4.20 den Einfluß der Gestalt auf die Packung. Auch hier ist wiederum, wie schon in den Diagrammen 4.15 und 4.16, eine starke Häufung bei den Werten  $s/m = 1$  und  $m/l = 1$  zu erkennen.

Die gegenüber der kubisch-dichtesten oder der hexagonal-dichtesten Kugelpackung

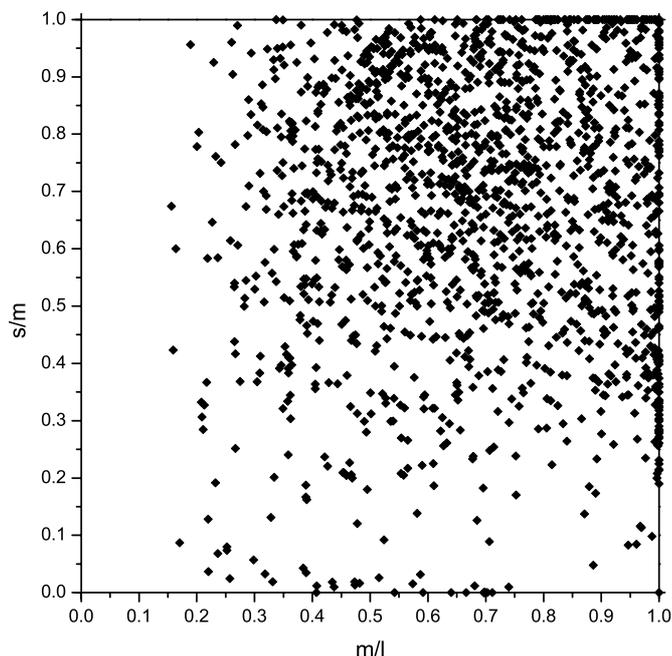


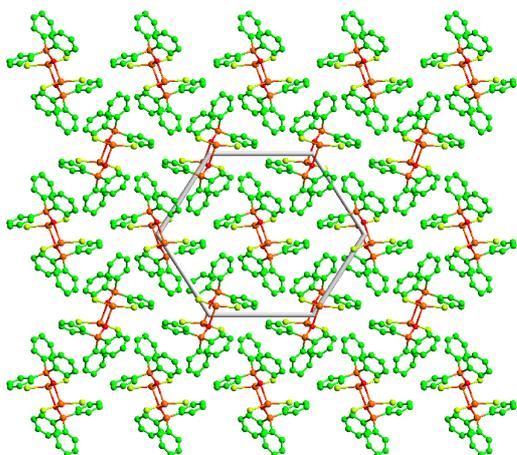
Abbildung 4.20.: Punktediagramm aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_cB$ .

erhöhte Koordinationszahl von 14 scheint für eine Vielzahl von Verbindungen günstiger als eine möglichst dichte Packung zu sein. Dies erklärt die etwas größere Anzahl von 1737 Strukturen in dieser Gruppe gegenüber den 924 Strukturen mit einer annähernd kubisch-dichtesten oder hexagonal-dichtesten Kugelpackung.

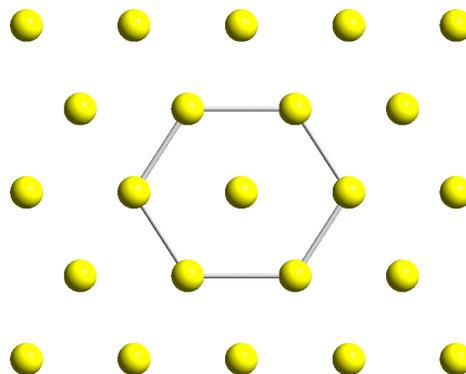
Als Beispiel für eine annähernd kubisch-innenzentrierte Kugelpackung soll das Tetra-chlorobis( $\mu$ -triphenylarsanoxid)diquecksilber, das in der *CSD* unter dem Namen HGCPAO abgelegt ist, dienen.<sup>76</sup> Das Dimer kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* und hat Werte von  $s/m = 0.94$  und  $m/l = 0.57$ . Es veranschaulicht besonders schön die Vorteile des Algorithmus, da ausgehend von einer flächenzentrierten Elementarzelle die fast ideale kubisch-innenzentrierte Packung gefunden wird. Beide Elementarzellen sind in Abbildung 4.21(d) zu sehen. Die Moleküle liegen in den Schichten in zwei unterschiedlichen Orientierungen vor. Das Sechseck ist, wie für ein Sechseck einer kubisch-innenzentrierten Packung zu erwarten, leicht gestreckt. Die Projektion des Koordinationspolyeders der 14 nächsten Nachbarn des Sechseckmittelpunktes zeigt die ideale Lage zweier Schwerpunkte auf den Sechseckkanten.

#### 4.6.4. Fazit

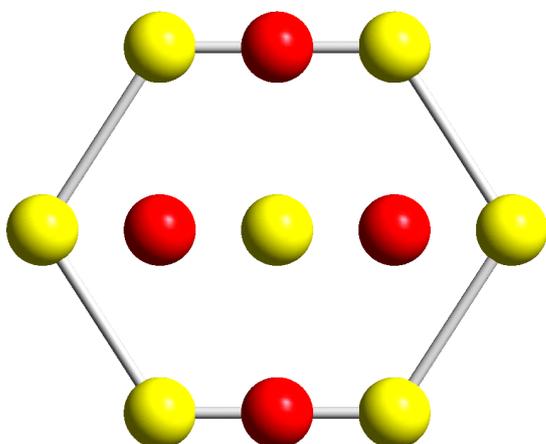
Die knapp 20 000 Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_c$  aller Strukturen mit konstantem Verschiebungsvektor entsprechen 15.4% aller untersuchten Strukturen. Mehr als die



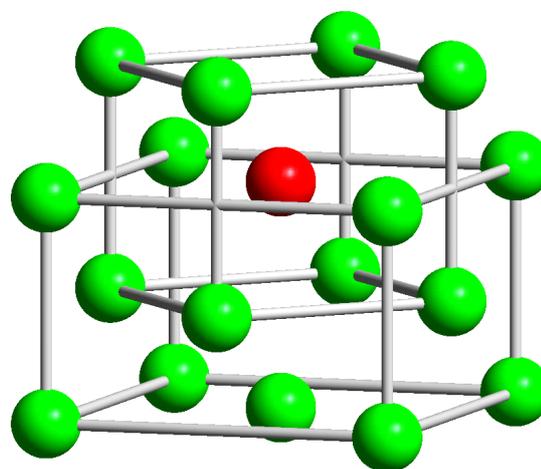
(a) Schicht von Molekülen von HGCPAO



(b) Schicht von Schwerpunkten von HGCPAO



(c) Koordinationspolyeder von HGCPAO



(d) Elementarzelle von HGCPAO

Abbildung 4.21.: Packung der Struktur HGCPAO. Oben ist die Aufsicht auf eine Schicht mit einem zentrierten Sechseck in der Molekül- und der Schwerpunktdarstellung gezeigt. Das Sechseck ist leicht verzerrt. Links unten ist der Koordinationspolyeder in der Projektion auf das Sechseck gezeigt. Die ideale Anordnung ist deutlich zu sehen. Unten rechts ist die ursprüngliche, tetragonal verzerrte, kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle neben der idealisierten, neuen, kubisch-innenzentrierten Zelle. Die innenzentrierte Kugel ist rot markiert.

Hälfte davon zeichnen sich durch eine Verschiebungsrichtung von annähernd 0 aus. Dabei treten besonders häufig für die Verschiebungslänge die Werte der kubisch-dichtesten und der kubisch-innenzentrierten idealen Packung hervor. Eine Korrelation zwischen Molekülform und Packungstyp zeigt eine Bevorzugung annähernd kugelförmiger Moleküle bei den idealen Packungstypen.

### 4.7. Strukturen mit alternierendem Verschiebungsvektor

Neben der Überprüfung auf eine Stapelfolge mit konstanter Verschiebung der Schichten wird der Kristall auf eine Stapelfolge mit alternierendem Verschiebungsvektor hin überprüft. Diese Stapelfolge findet sich in der hexagonal-dichtesten Packung wieder. Die kubisch-innenzentrierte Packung, die ebenfalls der Stapelfolge A–B–A gehorcht und somit einen alternierenden Verschiebungsvektor besitzt, wird den Strukturen mit konstanter Verschiebung zugeordnet.

Die Vorüberlegungen und Voraussetzungen sind identisch mit denen im vorangegangenen Abschnitt 4.6. Die Anzahl der für diese Überprüfung vorliegenden Schichten ist wiederum identisch mit der Anzahl der überprüften Ebenenabstände und läßt eine Aussage über den Kristall zu. Berücksichtigt werden wiederum nur Strukturen, die aus Schichten mit kongruenten zentrierten Sechsecken aufgebaut sind und deren Schichtabstände entweder äquidistant oder alternierend sind.

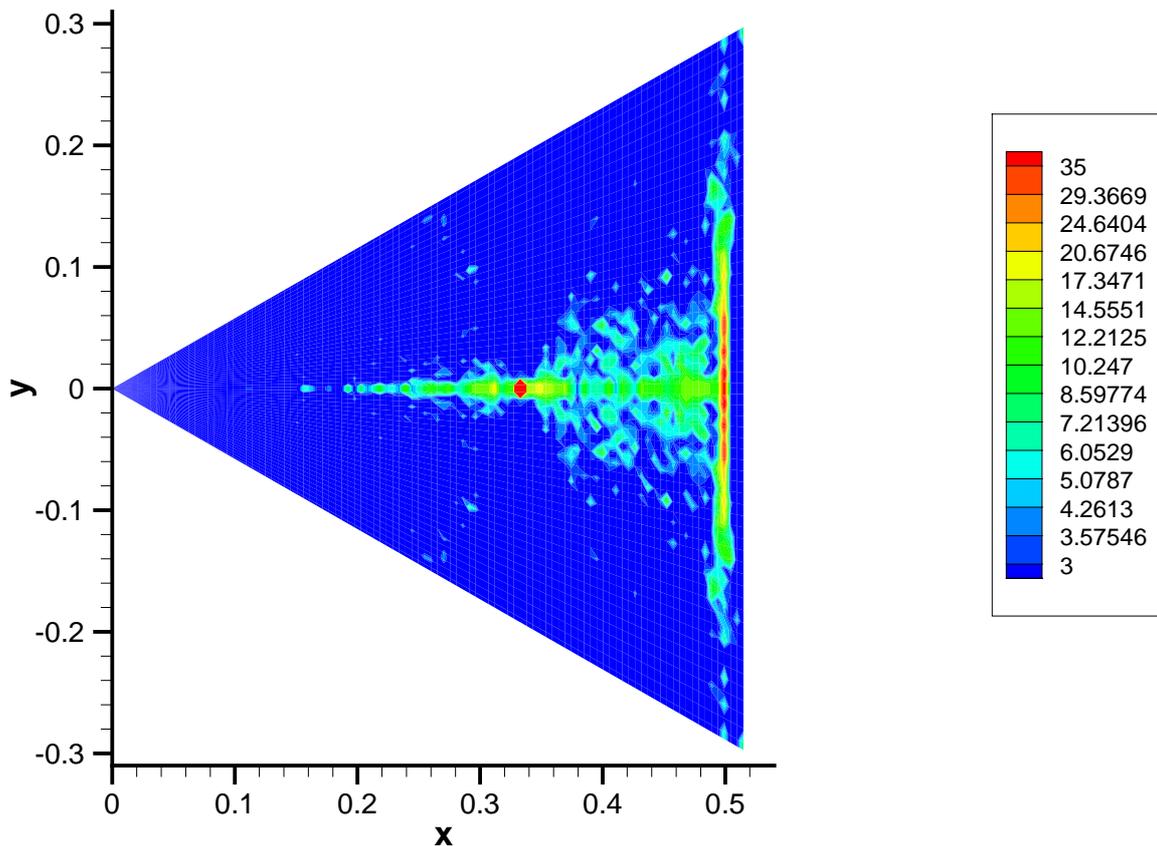


Abbildung 4.22.: Verteilung der Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$  in Abhängigkeit von der Verschiebungsrichtung und -länge. Aufgetragen ist die absolute Häufigkeit der Strukturen. Die Farbskala ist logarithmisch gewählt und mit einer oberen Schranke versehen.

Aus dem Datensatz  $R_1HBV_a$  sind 3947 Strukturen ( $R_1HBV_a$ , 8.6%) nach einem Stapelmuster A–B–A gepackt. Wie schon bei den Strukturen mit konstantem Verschiebungsvektor sind mit lediglich 74 Strukturen sehr wenige mit einem alternierenden Schichtabstand gefunden worden. Somit besitzen über 98% der Strukturen von  $R_1HBV_a$  einen konstanten Schichtebenenabstand.

Die räumlich aufgelöste Verschiebung der fast 4000 Strukturen ist in den Abbildungen 4.22 und 4.23 gezeigt. Das Diagramm wird nur noch von einem Maximum bei

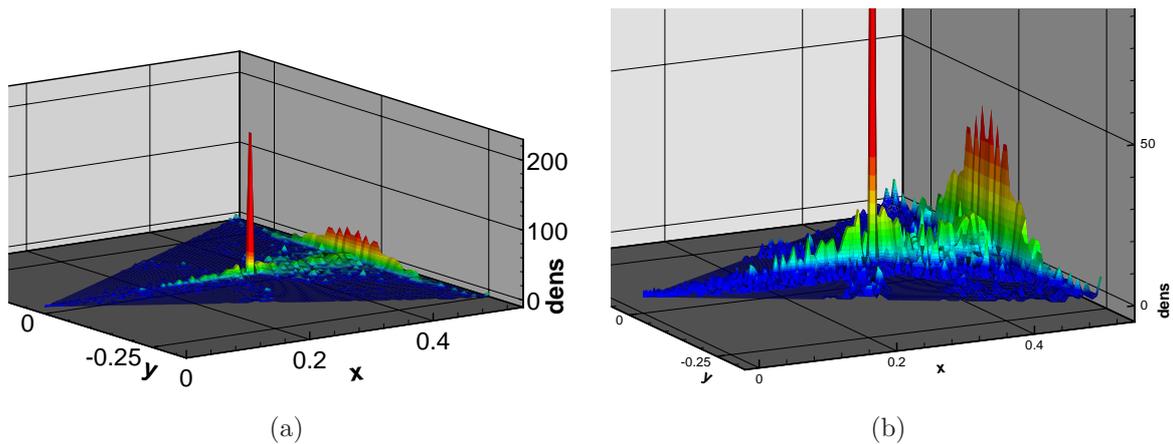


Abbildung 4.23.: Dreidimensionale Darstellung der Häufigkeit der Verschiebungsrichtung und -länge der Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$ . In der linken Darstellung ist das starke Maximum zu erkennen. Die rechte Darstellung ist eine Vergrößerung der linken Ansicht. Die farbliche Kodierung der Häufigkeit ist identisch mit der Kodierung in Abbildung 4.22.

einer Verschiebungslänge von 0.33 dominiert. Das Maximum ist deutlich abgegrenzt von der Umgebung und die Streuung ist in diesem Bereich wesentlich reduziert. Insgesamt ist auch hier eine Häufung an Strukturen mit einer Verschiebungsrichtung von 0 auszumachen. Dies zeigt auch das Histogramm in Abbildung 4.24. Der Untermenge der Strukturen, die eine Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 aufweisen, gehören 1469 Strukturen ( $R_1HB_0V_a$ , 3.2%) an. Diese werden im folgenden etwas genauer betrachtet.

Im Unterschied zu Abbildung 4.12, die Strukturen mit konstantem Verschiebungsvektor zeigt, fällt in Abbildung 4.25 das deutlich kleinere Maximum bei einer Verschiebungslänge von 0.5 auf. Da, wie schon erwähnt, die Verschiebungslänge von 0.5 sowohl als konstant wie auch als A–B–A verschoben angesehen werden kann, fehlen hier die Strukturen, die einen konstanten Verschiebungsvektor besitzen. Das Maximum bei einer Verschiebungslänge von 0.33 überragt mit seiner Höhe von 209 das ganze Diagramm. Die lokalen Maxima der Quotienten für die Verschiebungslänge bezüglich der Verschiebung bis zu einem benachbarten Sechseck, wie sie schon in Abschnitt 4.6 betrachtet wurden, sind auch hier wieder bei Werten von  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{4}$  zu sehen.

#### 4. Packungsanalyse

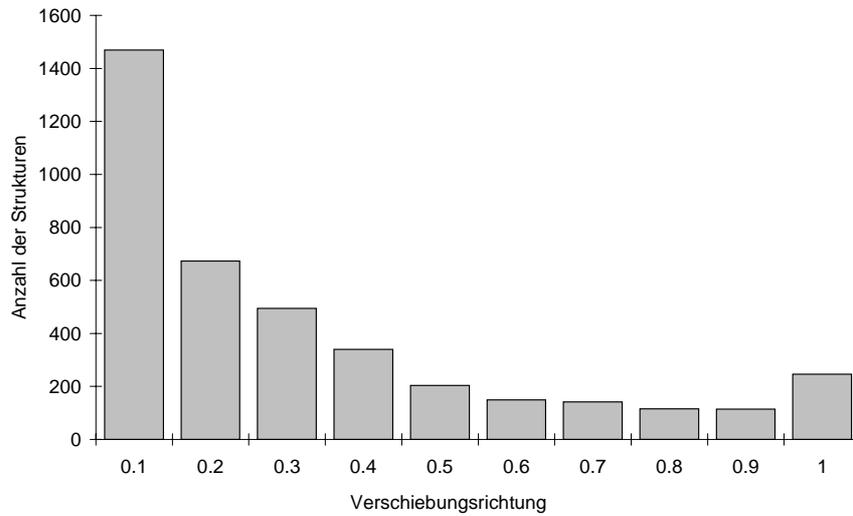


Abbildung 4.24.: Histogrammische Darstellung der Verschiebungsrichtung aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$ .

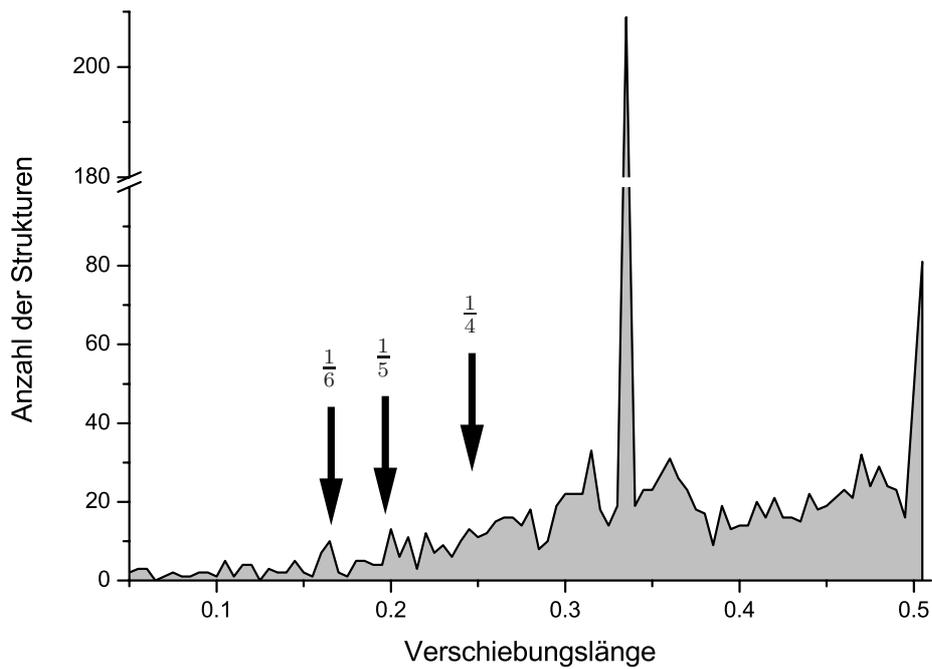


Abbildung 4.25.: Histogrammische Darstellung der Verschiebungslänge aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_a$  mit A-B-A Stapelmuster und einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1.

#### 4.7.1. Korrelation zur molekularen Gestalt

Die molekulare Gestalt hat auch hier einen deutlichen Einfluß auf die Packung. Die Verteilung aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$  ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Wesentlich deutlicher wird die Verteilung in der Darstellung 4.27 der relativen Häufig-

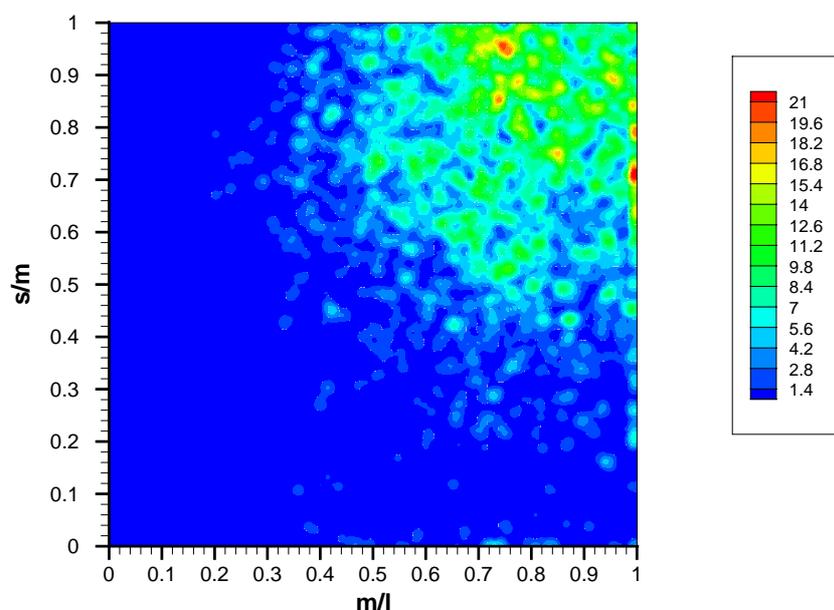


Abbildung 4.26.: Verteilung der Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$ . Aufgetragen ist die absolute Häufigkeit der Strukturen in Abhängigkeit von ihren Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$ .

keitsverteilung. Die Häufung bei  $s/m = 1$  und  $m/l = 1$  tritt klar hervor, auch wenn die ideale Kugel bei  $\{1, 1\}$  nicht so stark favorisiert ist wie bei den Strukturen mit konstantem Verschiebungsvektor.

In der Abbildung 4.28 aller Strukturen mit einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 wird nochmals deutlicher, daß hier Strukturen, bei denen einer der Quotienten eins ist, bevorzugt anzutreffen sind.

Zusammenfassend läßt sich auch hier festhalten, daß Verbindungen mit annähernd rotationssymmetrischem Bau ( $s/m \simeq 1$  oder  $m/l \simeq 1$ ) bevorzugt eine Packung aus Schichten, aufgebaut aus zentrierten Sechsecken, bilden. Das Packungsmuster folgt dann entweder einer alternierenden oder einer konstanten Verschiebung der Schichten.

#### 4.7.2. Verschiebungslänge 0.33 bei alternierendem Verschiebungsvektor

Im Bereich der Verschiebungslänge von 0.33 und einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1, bei alternierendem Verschiebungsvektor, sind die Strukturen zu erwarten, die eine

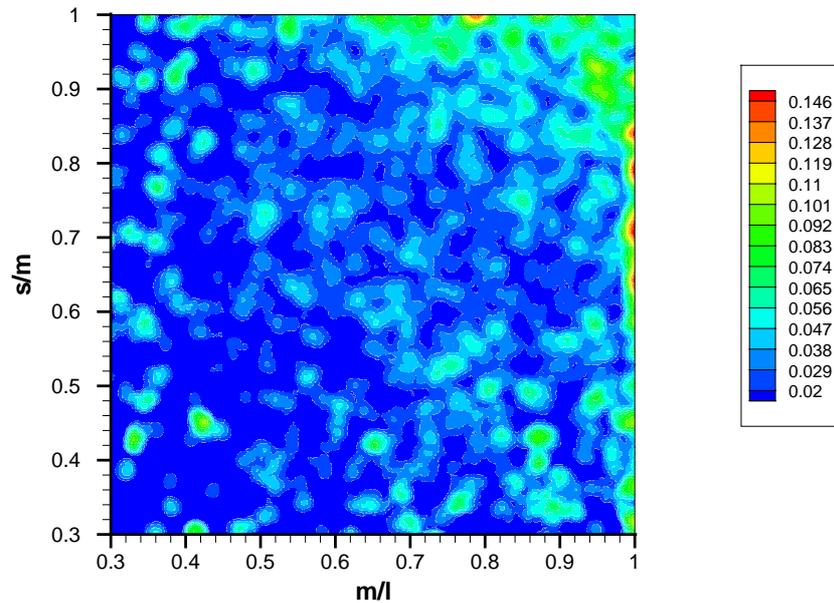


Abbildung 4.27.: Relative Häufigkeit aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$  bezüglich aller Strukturen aus  $R_1$  in Abhängigkeit von den Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$ . Durch die Normierung bezüglich  $R_1$  wird die hohe Dichte bei  $s/m \simeq 1$  bzw.  $m/l \simeq 1$  hervorgehoben.

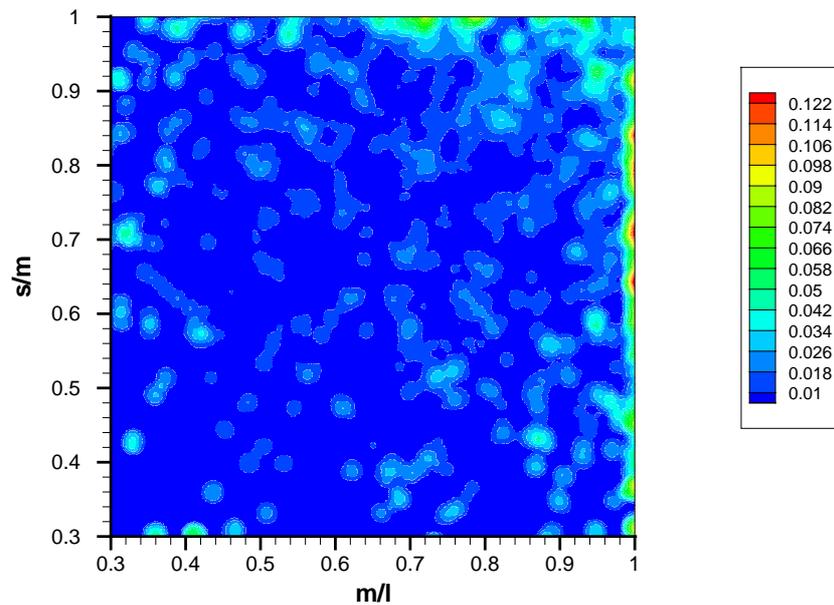


Abbildung 4.28.: Relative Häufigkeit aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_a$  bezüglich aller Strukturen aus  $R_1$  in Abhängigkeit von den Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$ . Die Auswahl der Strukturen mit einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 erhöht nochmals die Dichte bei  $s/m \simeq 1$  und  $m/l \simeq 1$ . Die obere Grenze der Konturebenen (rot) ist gegenüber Abbildung 4.27 zur Verdeutlichung geringfügig herabgesetzt.

hexagonal-dichteste Kugelpackung einnehmen. Nimmt man als Auswahl aus dem Datensatz  $R_1HB_0V_a$  diejenigen Strukturen, die eine Verschiebungslänge zwischen 0.325 und 0.345 aufweisen, erhält man 271 Strukturen. Damit sind, bis auf den Ebenenabstand, alle charakteristischen Werte für eine hexagonal-dichteste Packung erreicht. Deshalb sollten diese Strukturen eine annähernd ideale hexagonal-dichteste Packung aufweisen.

Nochmals deutlicher wird der Einfluß der Gestalt auf die Packung wenn man die Verteilung der 271 Strukturen in dem Punktediagramm 4.29 betrachtet. Wie schon in den Diagrammen 4.28 und 4.27 ist eine starke Häufung bei  $s/m \simeq 1$  bzw.  $m/l \simeq 1$  zu erkennen.

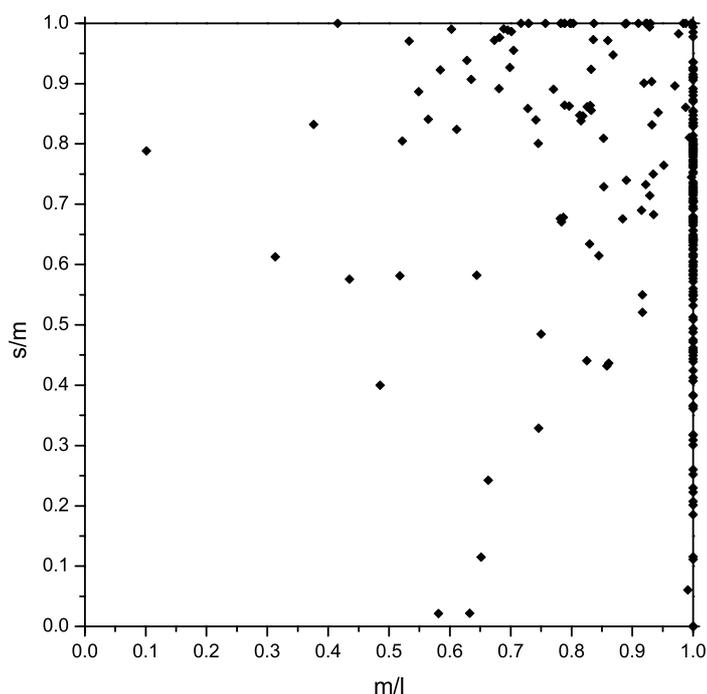


Abbildung 4.29.: Punktediagramm aller Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_aH$ .

Ein etwas ungewöhnliches Beispiel soll an dieser Stelle verdeutlichen, daß nicht nur Moleküle mit runder Gestalt dichtest packen können, sondern auch flache Aromaten wie das Carbazol. Die Verbindung ist in der *CSD* unter dem Namen *CRBZOL03* abgelegt.<sup>77</sup> Bedingt durch die ungewöhnliche Form mit  $s/m = 0.02$  und  $m/l = 0.58$  ist der normierte Schichtebenenabstand mit 1.9 außergewöhnlich groß. Die Packung erreicht trotzdem eine Dichte von 74% (siehe Gleichung 2.19).

Innerhalb einer Sechseckschicht sind die Moleküle, wie in Abbildung 4.30 gezeigt, abwechselnd angeordnet. Die Moleküle der nächsten Schicht passen sich in die Lücken

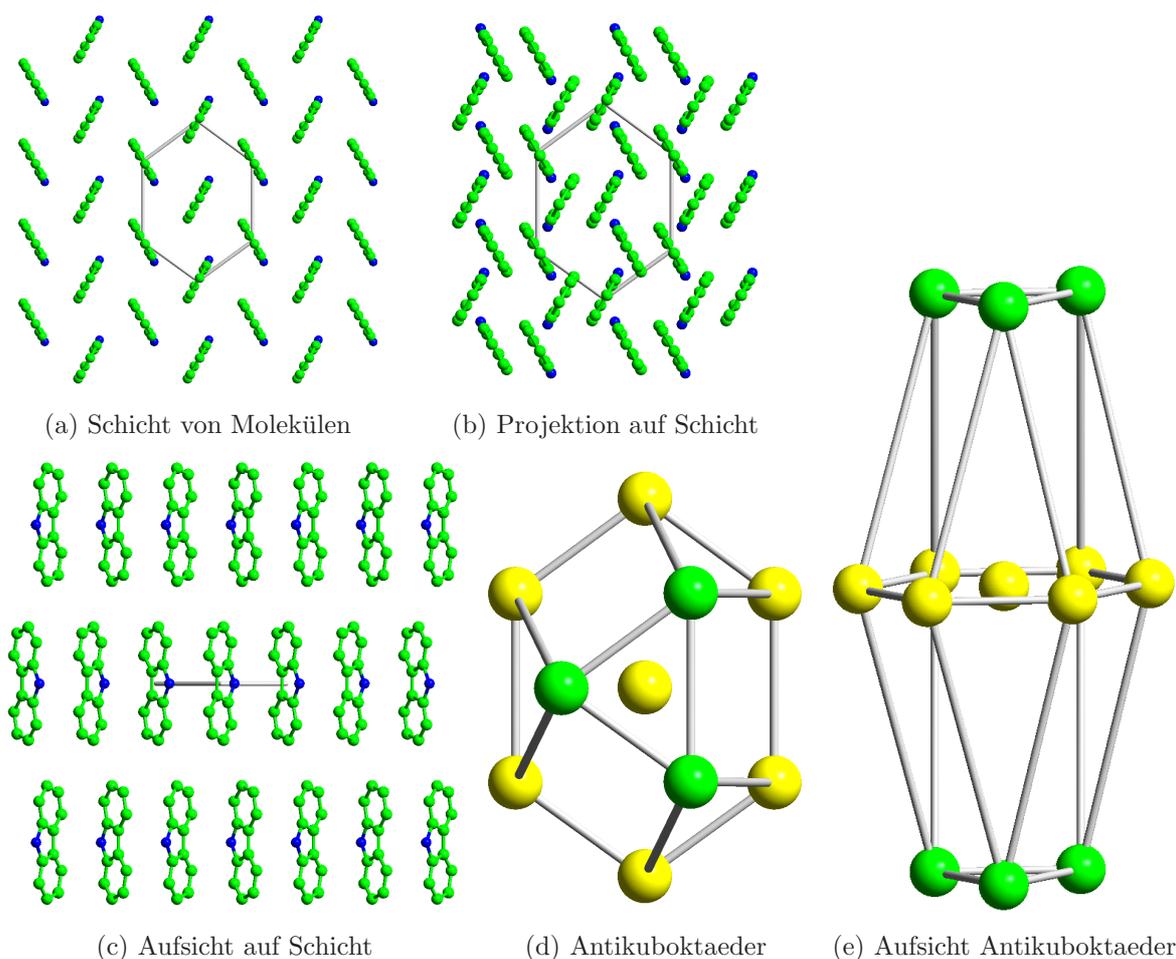


Abbildung 4.30.: Packungsmuster von CRBZOL03. Oben ist die Projektion einer (links) und mehrerer Schichten (rechts) auf die Sechseckebene dargestellt. In der Aufsicht unten links ist die Korrelation zwischen Stapelfolge A–B–A und Orientierung der Moleküle in der Schicht zu erkennen. Die Projektion des Antikuboktaeders auf die Sechseckebene zeigt keine Verzerrung. Erst die Aufsicht zeigt den verzerrten Antikuboktaeder.

ein. Die Stapelfolge A–B–A setzt sich auch in der Orientierung der Moleküle fort. Da die längste Hauptträgheitsachse senkrecht auf der Sechseckebene steht, wird der Schichtebenenabstand sehr groß. Dies ist gut in der Ansicht des Antikuboktaeders zu erkennen.

### 4.7.3. Fazit

Der Datensatz  $R_1HBV_a$  aller Strukturen mit alternierendem Verschiebungsvektor besitzt knapp 4000 Strukturen, entsprechend einem Anteil von 3.1% aller untersuchten Strukturen. Aus diesem Datensatz tritt erwartungsgemäß die hexagonal-dichteste

Kugelpackung als Häufigkeitsmaximum heraus. Der Einfluß der Molekülform auf die Packung entspricht dem zuvor schon bei dem Datensatz  $R_1HBV_c$  festgestellten Zusammenhang. Annähernd kugelförmige oder rotationssymmetrische Moleküle packen bevorzugt in idealen Packungstypen.

#### 4.8. Neuer Schichtpackungstyp

Bei genauer Betrachtung der Strukturen, für die eine Analyse der ersten Sphäre (siehe Abschnitt 2.7.5) nicht durchgeführt werden konnte, kristallisierte sich ein neuer Packungstyp heraus. Bei 177 Strukturen war eine Überprüfung der ersten Sphäre um das ursprüngliche Sechseck oder die Suche nach einem zentrierten Sechseck in den benachbarten Schichten nicht erfolgreich. Diese Strukturen sind folglich nicht aus Schichten aus kongruenten zentrierten Sechsecken aufgebaut. Davon haben 132 Strukturen einen sehr kleinen Ebenenabstand (siehe Abschnitt 2.7.3). Dies sind Strukturen, bei denen eine Ebenenbestimmung nicht möglich ist, da nur kleine Ausschnitte planar sind, jedoch keine großflächigen Ebenen vorliegen. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Man kann von gestuften, treppenartigen Ebenen oder besser Bändern sprechen, allerdings nicht von einer Schichtpackung.



Abbildung 4.31.: Beispiel für eine Packung, bei der die Schichten einen sehr kleinen Abstand aufweisen. Die Ansicht ist senkrecht zur Sechsecknormalen und in Richtung der Bänder gewählt. Die gestuften Bänder besitzen in der einen Richtung eine Ausdehnung von jeweils vier Molekülen.

Auffällig ist, daß von den verbleibenden 45 Strukturen, bei denen kein zentriertes Sechseck in der darüber oder darunter liegenden Schicht gefunden werden konnte, 20 in der Raumgruppe  $I4_1/a$  kristallisieren. Alle Strukturen dieser Raumgruppe zeigen ein gleiches Packungsmuster. Die Struktur LURRAR, die in der Raumgruppe  $I4$  kristallisiert, zeigt dieses Muster in leicht verzerrter Form und ist deshalb dieser Gruppe zuzuordnen. Alle anderen Strukturen passen nicht in das Muster und werden deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Der Aufbau der Packung soll hier exemplarisch an der Struktur ZOFTOD gezeigt werden (siehe Abbildung 4.32(a)).<sup>78</sup> Der vollständige Name lautet Bis(dimethylsulfoxid)tetrakis( $\mu$ -formato)dikupfer(II). Das Packungsmuster aller 21 Strukturen kann als abwechselnde Schichtpackung einer Sechseck- und einer Viereckschicht betrachtet werden. Die Sechseckschichten liegen dabei direkt übereinander, die Viereckschichten erst in jeder zweiten Viereckschicht. Die Stapelfolge kann also als ABACABAC bezeichnet werden,

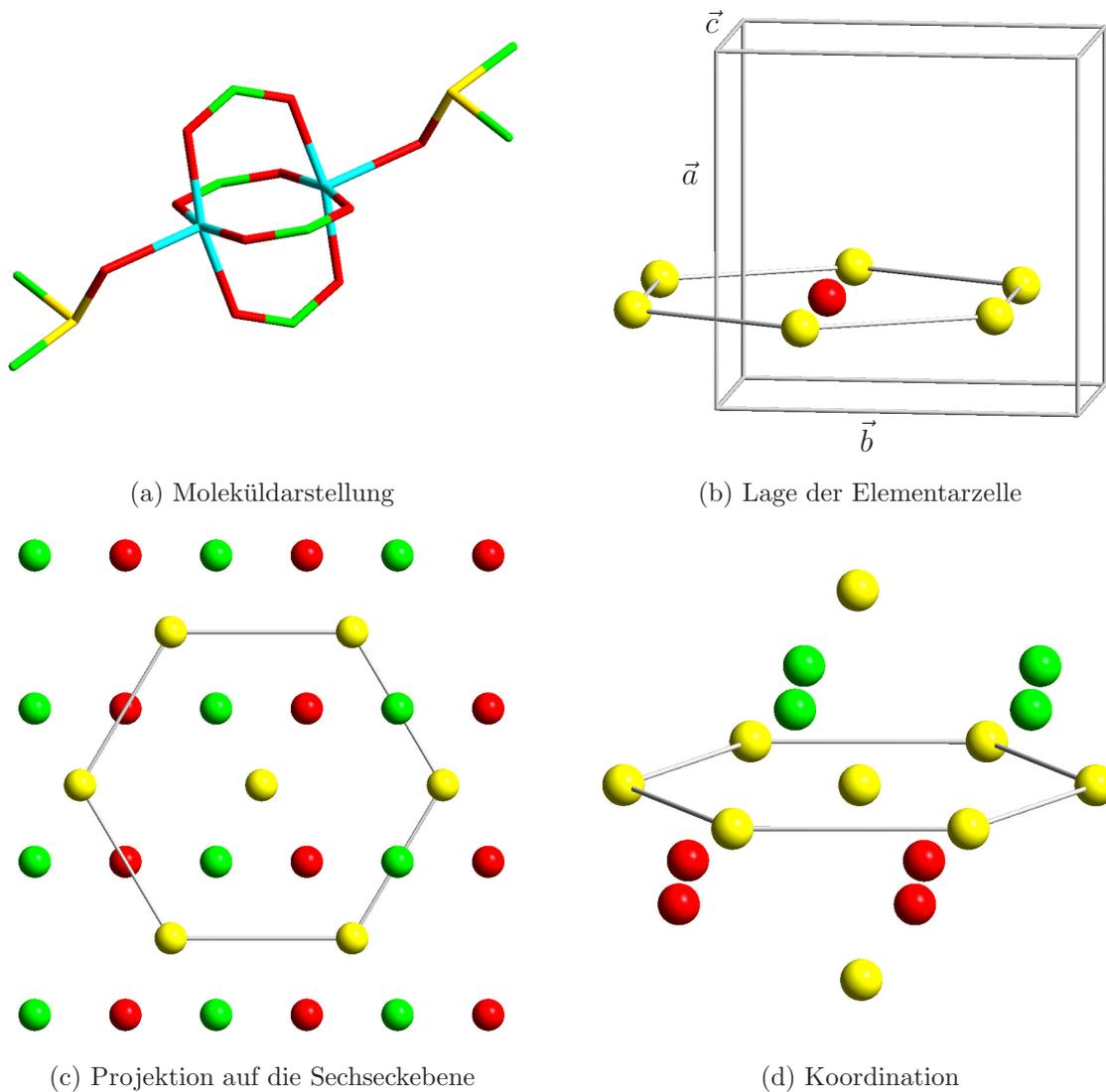


Abbildung 4.32.: Verschiedene Darstellungen der Struktur ZOFTOD. Dabei bilden die gelb markierten Kugeln die Sechseckschicht und die roten bzw. grünen Kugeln die darunter bzw. darüber liegende Viereckschicht. Die Sechsecknormale ist parallel zur Achse  $\vec{a}$  der Elementarzelle.

wobei A jeweils die Sechseckschichten und B bzw. C die Viereckschichten symbolisieren. Veranschaulicht ist dies in der Aufsicht in Abbildung 4.32(c).

Die Koordination um ein Molekül in einer Sechseckschicht ist in Abbildung 4.32(d) dargestellt. Die nächsten Nachbarn sind in der Schicht darüber bzw. darunter jeweils zwei Moleküle des Vierecks. Setzt man den Abstand zum nächsten Molekül in der übernächsten Schicht (gelbe Kugeln) gleich eins, so beträgt der Abstand der nächsten

Nachbarn 0.766. Auch die jeweils beiden anderen Kugeln des Vierecks sind mit einem normierten Abstand von 1.131 noch näher als die das Sechseck bildenden Kugeln mit 1.166 im Mittel.

Auch die Lage der Elementarzelle bezüglich der Sechseckschicht weist eine Gemeinsamkeit bei allen 21 Strukturen auf. Raumgruppenbedingt sind jeweils zwei Achsen gleich lang. Bei allen Verbindungen ist eine dieser Achsen parallel zur Ebenennormalen. Exemplarisch ist dies für die Verbindung ZOFTOD in Abbildung 4.32(b) gezeigt.

## 5. Methoden und Programme

### 5.1. Allgemeine Angaben

Anfangs wurden die Berechnungen auf einer *Origin 2000* von *Silicon Graphics, Inc. (SGI)* am Rechenzentrum der Universität Freiburg i.Br. ausgeführt. Dieser Parallelrechner war mit 46 *MIPS R10000* Prozessoren mit einer Taktfrequenz von 250 MHz und insgesamt 12.5 GB Hauptspeicher ausgestattet. Der Rechner lief unter dem Betriebssystem *IRIX, Release 6.5.7*. Das System lief unter dem gleichen Betriebssystem wie die Entwicklungsumgebung in Heidelberg. Diese bestand aus einem *array* von je zwei *Octane*- und zwei *O2*-Workstations von *SGI*, ebenfalls unter dem Betriebssystem *IRIX, Release 6.5*. Eine *Octane* mit einem *MIPS R10000* Prozessor und 1.4 GB Hauptspeicher diente als lokale Arbeitsplattform und für die graphische Ausgabe.

Später wurden die Berechnungen auf den Supercomputern des John-von-Neumann-Instituts für Computing in Jülich vorgenommen. Dort standen eine *CRAY T3E 600* und eine *CRAY T3E 1200* mit jeweils 512 Prozessoren und 128 MB bzw. 512 MB Hauptspeicher pro Prozessor zur Verfügung. Das installierte Betriebssystem war *UNICOS/mk*.

### 5.2. Datenbasis

Alle untersuchten Verbindungen sind in der *Cambridge Structural Database (CSD)*<sup>2</sup> abgelegt. Mit dem Programm *quest* kann die Datenbank selektiv durchsucht werden. Die Daten wurden aus der *CSD*-Version 5.24 vom November 2002 abgerufen. Zusätzlich wurden die Aktualisierungen vom Februar, April und Juli 2003 mit eingebunden. Die Datenbank war also auf dem Stand von Juli 2003. Zu diesem Zeitpunkt waren 296 427 Einträge in der Datenbank vorhanden.

Zur Suche wurden einige Einstellungen in *quest* vorgenommen. Es sollte jeweils nur ein Molekül in einer Verbindung vorhanden sein. Dies erreicht man mit dem Schalter *NRESIDUES.EQ.1*. Damit werden ionische Verbindungen, die aus mindestens zwei Molekülen oder einem Molekül und einem Atom bestehen, sowie Kristalle, bei denen Solvensmoleküle einkristallisiert sind, ausgeschlossen. Weiterhin soll maximal eine unabhängige Verbindung (*residue*) in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle sein. Die Anzahl der unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit wird durch

den Wert von  $z'$  angegeben. Der entsprechende Eintrag lautet deshalb `ZPRIME.LE.1`, also  $z' \leq 1$ . Verbindungen chiraler Moleküle, deren Enantiomere nicht durch Symmetrioperationen im Kristall erzeugt werden, sind somit ausgeschlossen. Beide Einträge finden sich im `SEARCH` Menu unter `NUMERIC`. Außerdem wurden im `QUEST` Sub-menu noch die Schalter `INSIST-ON-COORDS`, `INSIST-NO-POLYMERS` und `INSIST-RFACTOR ≤ 10%` gewählt, um nur Verbindungen mit dreidimensionalen Koordinaten, keine Polymerverbindungen, und nur Verbindungen, die bei der Messung einen R-Wert von weniger als 10% aufwiesen, zu erhalten.

Diese Suchkriterien ergaben 131 994 Treffer in der Datenbank. Das Programm *quest* kann die Strukturen im *FDAT*-Dateiformat ausgeben. Das Dateiformat beinhaltet Raumgruppeninformationen, Symmetrioperationen, Atomkoordinaten und eine Verknüpfungstabelle. All dies ist ausführlich bei der *CSD* dokumentiert. Die Raumgruppeninformationen sind für jede Struktur sowohl als Raumgruppennummer als auch als Symbol (Text) abgelegt. Außerdem sind die reduzierten Symmetrioperationen in Matrixform gespeichert. Diese Informationen werden auf ihre Konsistenz überprüft. Dabei wurden aus den Symmetrioperationen mittels der Bibliothek *sginfo*<sup>79</sup> die Raumgruppennummer, das Raumgruppensymbol und das Hallsymbol bestimmt. Konnten die Symmetrioperationen nicht einer Raumgruppe zugeordnet werden oder stimmen die gespeicherte und die bestimmte Raumgruppennummer nicht überein, ist die Struktur fehlerhaft. Außerdem wird die *z-Zahl*, also die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle, aus der Datei ausgelesen und mit der berechneten verglichen. Stimmen beide Werte nicht überein, deutet dies auf einen Fehler in den Daten der Struktur hin.

Von den gefundenen Strukturen wurden 2498 Strukturen mit fehlerhaften Datensätzen ausgesondert. In den Datensätzen fehlten beispielsweise die Verknüpfungsdaten. Teilweise waren sie fehlerhaft als Struktur mit nur einem unabhängigen Molekül ausgewiesen. Für die Struktur `ZZZWNG01` fehlen die Atomkoordinaten, bei zwei weiteren lagen Fehler im Datenformat vor, weshalb eine Bearbeitung unmöglich war. Bei 209 Strukturen konnte die Raumgruppe nicht eindeutig bestimmt werden und bei 306 Strukturen stimmten die ausgelesenen und berechneten *z-Zahlen* nicht überein. Diese insgesamt 3016 Strukturen wurden als fehlerbehaftet den Verantwortlichen der *CSD* weitergeleitet.

Es verbleiben nach Entfernen aller fehlerhaften Strukturen noch 128 978 Verbindungen in dem Datensatz, entsprechend einem Anteil von 43.5% an der gesamten Datenbank. Dieser Datensatz wird mit  $R_1$  bezeichnet und ist die Grundlage für alle Berechnungen.

### 5.3. Programme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diverse Programme und Skripten entwickelt, von denen die wichtigsten im folgenden erläutert werden sollen.

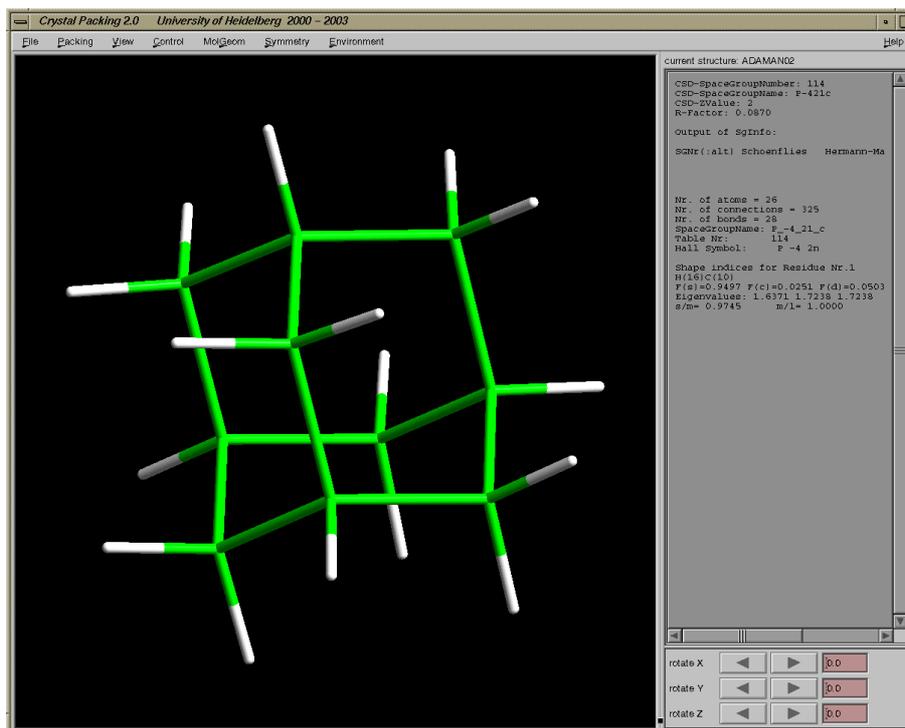
### 5.3.1. Crystpack

Das im Rahmen einer vorhergehenden Arbeit<sup>49</sup> entwickelte Programm *crystpack* wurde in weiten Teilen neu geschrieben und in wenigen Bereichen leicht modifiziert übernommen. Alle in Kapitel 2 beschriebenen Algorithmen sind in das Programm eingearbeitet. Sowohl die Gestaltung der graphischen Benutzerumgebung mit Motif 2.1<sup>80,81</sup> als auch die graphische Ausgabe dreidimensionaler Objekte mit OpenGL 1.2<sup>82,83</sup> wurden komplett neu in der Programmiersprache C<sup>84,85</sup> programmiert. Dabei wurde besonderer Wert auf die intuitive Benutzerführung und die leichte Erweiterbarkeit des Quellcodes gelegt. Desweiteren wurde Wert auf ein sehr robustes Programm gelegt und dieses für die schnelle Bearbeitung vieler tausend Strukturen auf verschiedenen Rechnerarchitekturen mit der Programmbibliothek *Message Passing Interface*<sup>86</sup> parallelisiert. Das Programm ist als Quellcode mit etwa 32 000 Zeilen an der Universität Heidelberg in der Gruppe von Prof. Huttner hinterlegt.<sup>87</sup> Es kann in verschiedenen Unix-Umgebungen und unter Linux eingesetzt werden. In Abbildung 5.1 ist die Oberfläche des Programmes mit einem eingelesenen Molekül gezeigt. Das Programm wird durch ein Menü mit Eingabefenstern gesteuert. Außerdem kann im graphischen Ausgabefenster links mit der Maus interaktiv gearbeitet werden. So kann man die Ansicht drehen, verschieben, vergrößern, verkleinern oder auch Atome oder Molekülschwerpunkte einzeln oder durch einen Auswahlrahmen selektieren. Der rechte Teil des Programmfensters dient der Ausgabe von Textinformationen. Darunter befindet sich eine Reihe von Schaltern, mit denen das Molekül um jede der drei Raumachsen um beliebige Winkel gedreht werden kann. Im folgenden werden die unterschiedlichen Menüpunkte im einzelnen kurz besprochen.

### Datenformate

Unter dem Menüpunkt *File* können Daten eingelesen und abgespeichert werden. Als Eingabe kann das Programm Daten der Formate *CSD-FDAT*<sup>88</sup> und *RES*, welche durch das Programm *Shelx*<sup>89</sup> erzeugt werden, verarbeiten. Es kann auch eine ganze Liste von Strukturdateien beim Programmaufruf übergeben werden und über den Menüpunkt *Open next* die nächste Struktur in der Liste eingelesen werden. Das Format *FDAT* ist ein Datenformat, in dem Daten aus dem Abfrageprogramm *quest* abgelegt werden können. Dies ist das bevorzugte Eingabeformat für *crystpack*. Bilder können als PostScript oder im Format *TIFF* exportiert werden.

Während des Programmlaufes können mehrere Ausgabedateien entstehen. Allgemeine Ausgaben werden in einer Datei *<Strukturname>.crplog* gespeichert. Wurde die Funktion *find hexagon packing* gewählt, kann eine Datei *<Strukturname>.hexpack* ausgegeben werden. Diese Datei enthält eine Zusammenfassung der Packungseigenschaften der Struktur. Ein Beispiel für jede dieser Dateien ist in Anhang B beziehungsweise C gegeben.

Abbildung 5.1.: Ansicht des Programmes *crystpack2* mit geladenem Molekül.

### Funktionen zur Packungsanalyse

Zur Analyse der Packung muß zunächst der Teil der Struktur ausgewählt werden, der für die Ermittlung des geometrischen Schwerpunkts relevant sein soll. Dies geschieht durch einfaches anklicken der Atome mit der linken Maustaste. Alternativ kann bei gehaltener Steuerungstaste und linker Maustaste ein Rahmen gezogen werden. Alle Atome innerhalb dieses Rahmens sind selektiert und werden gelb markiert. Durch Auswahl der Option *Center of Geometry* wird der geometrische Schwerpunkt anhand aller selektierter Atome berechnet. Sind keine Atome selektiert, werden alle Atome der Verbindung zur Berechnung herangezogen. Mit der Funktion *Calculate Hexagon* kann eine beliebige Auswahl von sieben Punkten als zentriertes Sechseck bewertet werden. Mit *Find best Hexagon* werden nach Angabe der Anzahl der nächsten Nachbarn die fünf besten Sechsecke (siehe Abschnitt 2.7.1) gesucht. Diese lassen sich über *Show Hexagons* visualisieren.

Nach Auswahl eines Sechsecks wird durch Auswählen von *Find Hexagon Packing* die Analyse der Packung gestartet. Sollte dabei eine der drei dichten Packungstypen identifiziert worden sein, kann man über den Menüpunkt *Calculate Packing Layers* den Koordinationspolyeder des im Zentrum des Sechsecks befindlichen Moleküls bestimmen. Dazu wird bei der kubisch-dichtesten und der hexagonal-dichtesten Packung der

Ebenenabstand in ein Verhältnis zu den Abständen im Kub- oder Antikuboktaeder gesetzt. Ebenfalls erst nach Klassifizierung der Struktur als kubisch-dichtest oder kubisch-innenzentriert kann eine idealisierte Elementarzelle über *Calculate New Cell* berechnet werden (siehe Abschnitt 2.8). Durch *Calculate Layers* wird die Ebene des Sechsecks bestimmt und der Kristall in Ebenen parallel zu dieser unterteilt.

### Ansicht

Der Menüpunkt *View* faßt die verschiedenen Möglichkeiten der Ansicht zusammen. Mit *Show Calculated Cell* kann die zuvor bestimmte idealisierte Elementarzelle eingeblendet werden. Die Funktion *Show Layers* gibt die Ebene des ausgewählten Sechsecks sowie die beiden benachbarten Ebenen farblich unterschiedlich markiert wieder. Einen Ausschnitt daraus, den Koordinationspolyeder des Sechseckmittelpunktes, aktiviert man mit dem Schalter *Show Cuboctahedron*. Mittels der Funktion *Hexagon Layers* kann man beliebig viele der zur Ebene des Sechsecks parallelen Ebenen, jeweils farblich unterschiedlich hervorgehoben, darstellen lassen. Sehr ähnlich ist die Funktion *Cutting Planes*. Nach Auswahl dreier Punkte, die eine Ebene definieren, kann man parallel zu dieser Ebene wie mit einem Messer durch den Kristall schneiden. Alle Punkte oberhalb der oberen und unterhalb der unteren Schnittebene werden ausgeblendet. Der obere wie der untere Schnitt lassen sich unabhängig voneinander über Schieberegler festlegen.

Um leichter bestimmte Blickwinkel einstellen zu können, besitzt das Programm die Möglichkeit, verschiedene Projektionen auszuwählen. Die Funktion *Project Minimum Visible Points* versucht eine Projektion zu finden, in der möglichst viele Molekülschwerpunkte deckungsgleich liegen. Durch die Funktion *Project Plane* wird die Sicht senkrecht auf die Sechseck- respektive Schnittebene eingestellt. Nach Auswahl zweier beliebiger Punkte erlaubt *Project Axis* den Blick durch den Kristall entlang einer Achse durch diese zwei Punkte. Vor der Berechnung des Molekülschwerpunktes kann man das Molekül mit *Project Molecule* entlang einer der drei Hauptträgheitsachsen (siehe Abschnitt 2.3) betrachten. Dies entspricht einer Projektion auf die zwei jeweils anderen Trägheitsachsen.

### Einstellungen

Bei Auswahl von *Render Style* wird ein Dialog geöffnet, der alle Einstellungen bezüglich der Darstellung der Moleküle oder Schwerpunkte enthält. Die Atome des Moleküls können als van-der-Waals-Kugeln (*vdW*), die Bindungen als Striche (*Sticks*) oder als Röhren (*Tubes*) dargestellt werden. Sowohl das Trägheitsellipsoid (*Ellipsoid*) wie auch dessen Achsen (*Axes*) kann man zusätzlich anzeigen lassen. Die Molekülschwerpunkte können als Kugel oder Ellipsoid dargestellt werden. Diese Kugeln oder Ellipsoide, ebenso wie die van-der-Waals-Kugeln (*Sphere Style*) können als Punktwolke (*Points*),

Drahtmodell (*Wires*) oder Vollkugel (*Solid*) in drei Auflösungen (*Resolution*) gezeichnet werden. Über Schieberegler kann man die Größe der Kugeln und Röhren individuell einstellen. Ist der Schieber für die Größe der Kugeln bei 0.5, so werden die van-der-Waals-Kugeln entsprechend ihrer vorgegebenen Größe dargestellt.

Die Farbe eines Atoms oder Molekülschwerpunktes kann durch *Color* geändert werden. Sofern in einer Strukturdatei die Wasserstoffatome enthalten sind, können diese leicht über den Schalter *Hydrogen On/Off* angezeigt beziehungsweise entfernt werden. Die gleiche Funktion für beliebige Atome oder Atomgruppen, zum Beispiel C\* für alle Kohlenstoffatome, bietet die Funktion *Display Atom*. Eine Auswahl kann stets auch mit der Maus getroffen werden. Die Anzahl der angezeigten Molekülschwerpunkte kann durch *Display Centers* bestimmt werden. *List Atoms/Centers* gibt eine Liste der Koordinaten aller Atome oder Molekülschwerpunkte aus. Der Schalter *Label Atoms/Centers* beschriftet die Atome oder Molekülschwerpunkte mit ihrem Namen. Um einen besseren Eindruck über die Lage der Moleküle im Kristall zu erhalten, ist es möglich, die Molekülschwerpunkte wieder durch die orientierten Moleküle zu ersetzen. Durch Auswahl mit der linken Maustaste bei gleichzeitig gedrückter *Alt*-Taste kann für jeden einzelnen Molekülschwerpunkt die Ansicht zwischen einer Darstellung als Molekül und einem Ellipsoid gewechselt werden. Sollen alle Molekülschwerpunkte als Molekül dargestellt werden, kann dies mit dem Schalter *Redisplay Molecules* erreicht werden. Bei Auswahl von Molekülschwerpunkten bei gleichzeitig gedrückter *Umschalt*-Taste wird der Schwerpunkt von der Darstellung ganz ausgeschlossen. Zur leichteren Orientierung der momentanen Lage des Kristalls können die Zellachsen (*Show Cell Axes*) links unten eingeblendet werden. Das Trägheitsellipsoid wird bei normaler Einstellung so dargestellt, daß die Länge der Halbachsen der Wurzel der in Abschnitt 2.4 erläuterten Eigenwerte entspricht. Über den Schalter *Scale Ellipsoid* wird das Ellipsoid soweit vergrößert, daß alle Atome innerhalb des Ellipsoids liegen.

### Strukturdaten

Das Programm bietet eine Reihe von Optionen, um Informationen über die aktuelle Struktur zu erhalten, beziehungsweise Strukturdaten zu berechnen und zu verändern. Unter *MolGeom* sind alle geometrischen Parameter zusammengefaßt. Dies beinhaltet das Molekülvolumen, die Gestaltparameter und beliebige Koordinaten, Abstände, Winkel oder Torsionen im Molekül oder von Molekülschwerpunkten. Die Auswahl der Atome oder Moleküle erfolgt über die Tastatur oder auch mit der Maus. Daneben lassen sich zu einem Atom die in einem frei wählbaren Abstand befindlichen Atome benachbarter Moleküle in einer Liste ausgeben und visualisieren. Dies erleichtert das Auffinden intermolekularer Wechselwirkungen wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen. Der Menüpunkt *Symmetry* enthält alle Möglichkeiten, die sich auf die Symmetrie und die Elementarzelle beziehen. So kann man sich die Elementarzelle anzeigen lassen,

verschieben und bei Strukturen mit einer z-Zahl größer als eins diese auch füllen lassen. Außerdem kann man die Parameter der Elementarzelle und die Raumgruppeninformationen ausgeben und die aktuelle Struktur entsprechend ihrer Raumgruppensymmetrie expandieren lassen.

### Umgebungsänderung

Der Menüpunkt *Environment* enthält Einstellmöglichkeiten für die Hintergrundfarbe, die Quelle und Farbe des Lichts und die Wahl zwischen perspektivischer und senkrechter Projektion. Da bei der senkrechten Projektion alle Längen und Winkel bei jeder beliebigen Ansicht erhalten bleiben ist dies die Voreinstellung.

### Batch Modus

Um ohne Benutzereingriff viele tausend Strukturen bearbeiten zu können, kann *crystpack* im sogenannten Batch Modus gestartet werden. Dazu muß mit der Option **-c** eine Kommandodatei angegeben werden. Mit der Option **-f** kann zusätzlich eine Dateiliste der zu bearbeitenden Dateien übergeben werden. Dabei muß die Datei pro Zeile einen Eintrag für eine Strukturdatei inklusive Pfad enthalten. Wird das Programm auf einem Parallelrechner gestartet, werden die in der Dateiliste übergebenen Daten auf die einzelnen Knoten verteilt. Ein Programmaufruf könnte also wie folgt aussehen:

```
crystpack -c sample.cmd ADAMAN02.dat
```

oder

```
crystpack -c sample.cmd -f strukturen.list
```

Ein Beispiel für eine Kommandodatei ist im Anhang A zu finden. Zeilen, die mit **#** beginnen, werden als Kommentarzeilen nicht bearbeitet.

### 5.3.2. Programme zur Auswertung

#### hexpackAnalysis

Das Script *hexpackAnalysis.awk* (siehe Anhang D) ist eine Kommandodatei für das Shellprogramm *awk*.<sup>90</sup> Diese Datei kann auf jede *hexpack*-Datei angewandt werden. Somit wird die Vielzahl der Ausgabedateien ausgewertet. Nach der Auswertung sind verschiedene Eigenschaften in Listen zusammengefaßt. So stehen in einer Datei beispielsweise alle Strukturnamen, deren Strukturen aus kongruenten Sechsecken aufgebaut sind.

**verschiebungsdichte\_gespiegelt**

Zur Auswertung der Verschiebungsrichtung und -länge wurde ein Programm entwickelt, das ausgehend von der Verschiebungsrichtung und -länge beliebig vieler Verbindungen eine Datei zur Eingabe für das Graphikprogramm *tecplot*<sup>91</sup> generiert. Die durch einen Vektor angegebene Verschiebung wird in zwei Komponenten zerlegt. Der Betrag des Verschiebungsvektors gibt die Länge der Verschiebung an. Die Verschiebungsrichtung, ausgedrückt durch den Winkel  $\varphi_1$  oder  $\varphi_2$  in Abbildung 5.2(a), wird für ein Sechseck unabhängig vom Zentriwinkel und damit unabhängig von der Verzerrung des Sechsecks im Bereich  $[0, 1]$  angegeben (siehe Gleichung 2.28). Bei der Bestimmung der Verschiebungsrichtung wird berücksichtigt, daß eine Unterscheidung zwischen einem Punkt in der oberen und der unteren Sechsecksegmenthälfte nicht vorgenommen werden kann. Ein Punkt kann, je nach Sicht aus dem oberen oder unteren Halbraum, in der oberen oder unteren Segmenthälfte zu liegen kommen (siehe Abschnitt 2.7.6). Die Verschiebungsrichtung wird also aus Symmetriegründen nur für einen Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $30^\circ$  bestimmt. Die Daten der anderen Segmenthälfte werden durch Spiegelung an der Segmenthöhe  $h$  erzeugt.

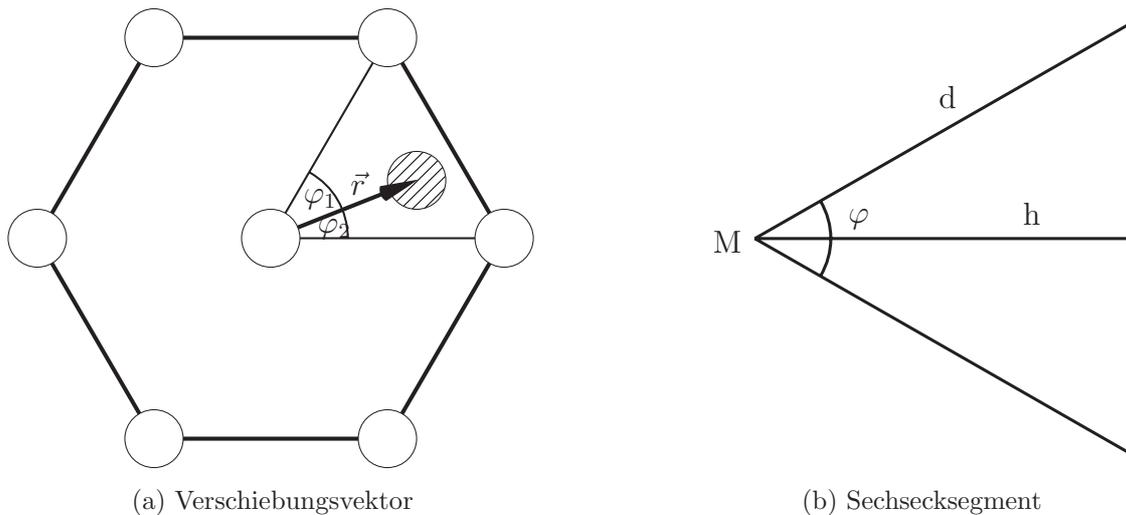


Abbildung 5.2.: Links: Bestimmung der Verschiebungslänge über den Betrag des Vektors  $\vec{r}$  und der Verschiebungsrichtung über den Winkel  $\varphi_1$  oder  $\varphi_2$ . Rechts: Segment eines regelmäßigen Sechsecks mit dem Zentrum  $M$ , der Höhe  $h$ , der Speiche  $d$  und dem Öffnungswinkel  $\varphi$ .

Das Programm *verschiebungsdichte\_gespiegelt* berechnet für ein Dreieck mit einem Öffnungswinkel  $\varphi$  von  $60^\circ$  und einer frei wählbaren Höhe  $h$  mit einer ebenfalls einstellbaren Auflösung die Anzahl der Datenpunkte pro Untersegment. Die Länge der Speiche  $d$  wird der Länge von  $h$  angepaßt. Das Dreieck ist ein Segment eines regelmäßigen Sechsecks (siehe Abbildung 5.2(b)). Die Verschiebungsrichtung im Bereich  $[0, 1]$  wird dabei auf

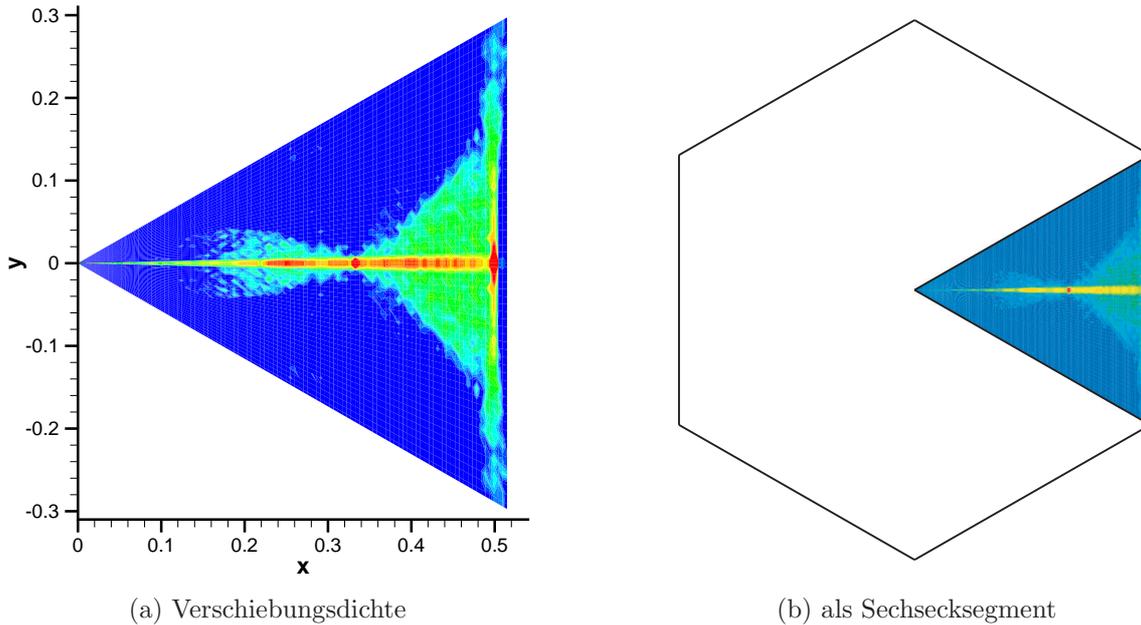


Abbildung 5.3.: Links: Verschiebungshäufigkeit als Dichtegraphik aus *tecplot*, wobei blau eine geringe und rot eine hohe Häufigkeit wiedergibt. Rechts: Sechsecks mit der Verschiebungsdichte eines Segmentes.

den Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $30^\circ$  umgerechnet:

$$\varphi = 30^\circ \cdot f \quad (5.1)$$

Für diese Arbeit wurde eine Höhe von  $h = 0.52$ , eine Winkelauflösung von  $1^\circ$  und eine Auflösung für den Radius von  $1/100$  des Maximalradius verwendet. Dieser Maximalradius ist winkelabhängig und berechnet sich zu  $r_{max} = \frac{h}{\cos(\varphi)}$ . Damit ergeben sich für das gesamte Segment 6000 Datenpunkte. Das Sechsecksegment wird also in 6000 Untersegmente unterteilt und die Häufigkeit der zu dem Untersegment gehörenden Verschiebungsrichtung und -länge bestimmt. Die Koordinatentransformation zwischen den Koordinaten für die Verschiebung  $r$  und  $\varphi$  und den kartesischen Koordinaten erfolgt analog zu den Polarkoordinaten:

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \sin(\varphi) \\ y &= r \cdot \cos(\varphi) \end{aligned}$$

Die so erzeugten Daten können in *tecplot* eingelesen und als Dichtegraphik dargestellt werden. Ein Beispiel einer solchen Graphik zeigt Abbildung 5.3.

Eine Rücktransformation der kartesischen Koordinaten in eine Verschiebungsrichtung und -länge kann ebenfalls analog zu der Polarkoordinatentransformation vorgenommen

werden:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (5.2)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad \forall x > 0 \quad (5.3)$$

### statistic3

Das C-Programm *statistic3* bereitet entsprechende Daten derart auf, daß ein Zusammenhang zwischen der Form eines Moleküls und der Packung hergestellt werden kann. Die Form des Moleküls wird dabei grob durch ein Ellipsoid angenähert. Das Ellipsoid kann durch die beiden Parameter  $s/m$  und  $m/l$  beschrieben werden (siehe Abschnitt 2.4). Eine entsprechende Packungseigenschaft, wie zum Beispiel *die Struktur packt in Schichten aus zentrierten Sechsecken*, wird mit dem Programm *crystpack* bestimmt.

Für alle Verbindungen aus dem Datensatz  $R_1$  werden die beiden Gestaltparameter  $s/m$  und  $m/l$  und die Packungseigenschaft bestimmt. Diese Daten werden in einer Datei in vier Spalten abgelegt. Die erste Spalte enthält den Namen der Verbindung. In der zweiten und dritten Spalte stehen die Werte für die Gestaltparameter  $s/m$  und  $m/l$ . In der vierten Spalte ist binär das Vorliegen der Packungseigenschaft  $t$  gespeichert. Steht hier eine 1, liegt die entsprechende Packung bei dieser Verbindung vor; steht hier eine 0, liegt die entsprechende Packung nicht vor. Die zwei folgenden Zeilen zeigen ein Beispiel einer solchen Datei. Dabei liegt bei der Verbindung ABAYOR die Packungseigenschaft vor, bei der Verbindung ABAXES jedoch nicht.

```
ABAXES 0.7337  0.5022  0
```

```
ABAYOR 0.8910  0.4535  1
```

Das Programm *statistic3* wertet eine solche Datei aus und berechnet für ein frei einstellbares Gitter an jedem Gitterpunkt die relative und die absolute Häufigkeit. Jede Verbindung trägt einen Punkt  $i$  mit den Koordinaten  $x = m/l$  und  $y = s/m$  bei. Für jeden Gitterpunkt wird über eine Funktion das Gewicht  $f$  für diesen Gitterpunkt von jedem Eintrag  $i$  der Datei berechnet. Dabei ist  $d$  der Abstand des Punktes vom Gitterpunkt.

$$f(d) = \begin{cases} 1 - \left(\frac{1}{r} d\right)^2 & : d < r \\ 0 & : d \geq r \end{cases} \quad (5.4)$$

Die Gewichtungsfunktion ist eine quadratische Funktion. Je weiter ein Punkt von dem Gitterpunkt entfernt ist, desto geringer ist sein Gewicht. Ist der Abstand größer als  $r$ , fällt der Punkt nicht mehr ins Gewicht. Eine graphische Darstellung der Funktion zeigt Abbildung 5.4(a).

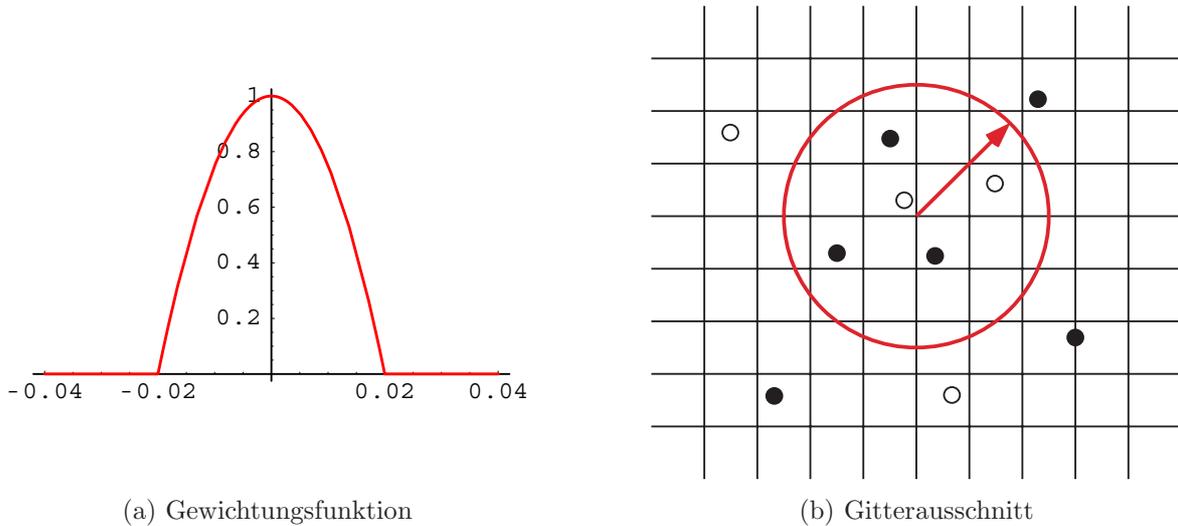


Abbildung 5.4.: Links: Graphische Darstellung der Gewichtungsfunktion  $f(d)$  mit  $r = 0.02$ . Rechts: Exemplarischer Ausschnitt aus dem Gitter zur Bestimmung der Häufigkeit. Die gefüllten Kreise symbolisieren Verbindungen mit einer Packungseigenschaft, die leeren Kreise solche ohne Packungseigenschaft. Alle Punkte außerhalb des roten Kreises tragen nicht zur Häufigkeit am untersuchten Gitterplatz bei. Alle Punkte innerhalb tragen um so mehr zur Häufigkeit bei, je näher sie am Gitterplatz liegen.

Ist für alle Punkte  $i$  die Gewichtung bestimmt, kann über die folgende Gleichung eine relative Häufigkeit  $p_{rel}$  für den Gitterpunkt berechnet werden.

$$p_{rel} = \frac{\sum_i (f_i \cdot t_i)}{\sum_i f_i} \quad (5.5)$$

Außerdem berechnet das Programm nach obigem Schema noch die absolute Häufigkeit  $p_{abs}$  für jeden Gitterpunkt:

$$p_{abs} = \sum_i (f_i \cdot t_i) \quad (5.6)$$

Alle Daten werden in eine Datei geschrieben, die von dem Programm *tecplot*<sup>91</sup> gelesen werden kann.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Abbildungen sind mit einer Auflösung von 1000 mal 1000 Gitterpunkten und einem Radius von  $r = 0.02$  erstellt worden.

## 6. Zusammenfassung

Der Zusammenhang zwischen der Struktur eines Moleküls und dessen Packung im Kristall ist in der Vergangenheit unverstanden. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals ein Algorithmus entwickelt, der eine kontinuierliche Bewertung der Packung eines gegebenen Kristalls anhand von ebenen Sechseckschichten ermöglicht. Diese Bewertung kann in ein Verhältnis zu den bekannten Packungstypen kubisch-dichtest, hexagonal-dichtest und kubisch-innenzentriert gesetzt werden. Damit besteht die Möglichkeit, eine Korrelation zwischen der Form eines Moleküls und dessen Packung herzustellen. Weiterhin wurde erstmals eine Packungsanalyse aller homomolekularen Verbindungen der größten Datenbank für organische und metallorganische Strukturdaten, der *Cambridge Structural Database (CSD)*, mit dem neu entwickelten Algorithmus durchgeführt. Die Analyse stellt eine Korrelation zwischen der durch Trägheitsellipsoide symbolisierten molekularen Form und Packungsart her, und setzt die gefundenen Daten in ein Verhältnis zu den oben genannten idealen Packungstypen.

In den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts hat A. I. Kitaigorodskii postuliert, daß Verbindungen im Festkörper dicht packen, wenn sie aus parallelen Schichten aufgebaut sind. In diesen Schichten sollen die Moleküle, wie in Abbildung 6.1(a) angedeutet, jeweils von sechs Nachbarn umgeben sein. Dieses *Aufbau*-Prinzip dient als Grundlage für den im ersten Teil dieser Arbeit entwickelten Algorithmus.

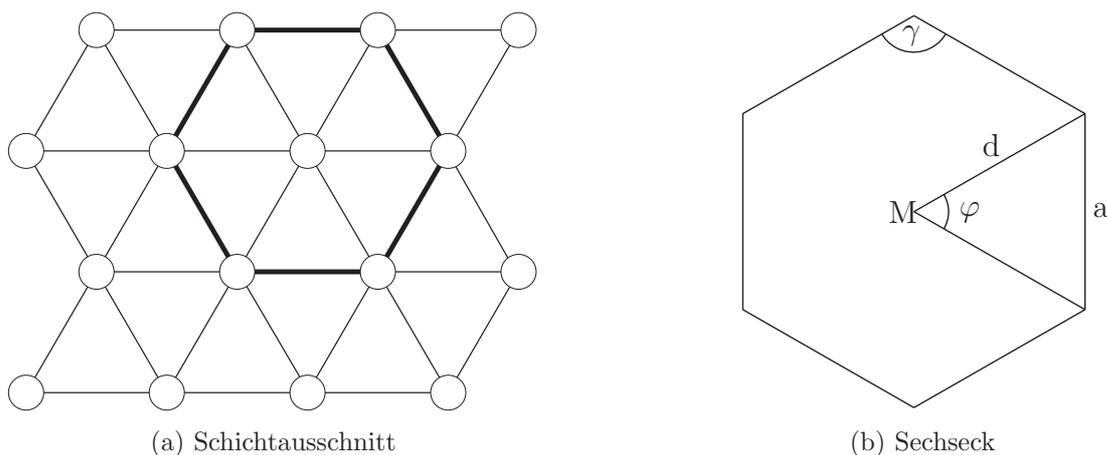


Abbildung 6.1.: Links: Ausschnitt aus einer aus zentrierten Sechsecken aufgebauten Schicht. Rechts: regelmäßiges, konvexes Sechseck mit Mittelpunkt  $M$ , Zentriwinkel  $\varphi$ , Innenwinkel  $\gamma$ , Sechseckkante  $a$  und Speiche  $d$ .

Mit Hilfe dieses Algorithmus kann ein beliebig angeordnetes Punktenset aus sieben Punkten bewertet werden. Die Planarität des Ensembles wird durch die Länge des kleinsten Hauptträgheitsmomentes der Punkte bemessen. Für die Bewertung der Sechseckform des Ensembles werden ausgewählte Strecken und Winkel herangezogen (siehe Abbildung 6.1(b)). Dies sind die Speichen  $d$ , die Kanten  $a$ , die Zentriwinkel  $\varphi$  und die Innenwinkel  $\gamma$  des Sechsecks. Zusätzlich wird noch die Abweichung des zentralen Punktes vom geometrischen Schwerpunkt des Ensembles berechnet. Diese fünf Größen werden zu einer Gesamtbewertung des Punktensembles zusammengefaßt. Somit kann ein Ensemble von sieben Punkten bezüglich eines regelmäßigen zentrierten Sechsecks kontinuierlich bewertet werden.

Da für die Beurteilung der Packung nicht nur die Schicht selbst bewertet werden muß, sondern auch die Lage der Schichten zueinander entscheidend für die Beschreibung der Packung ist, wurde ein Algorithmus entwickelt, der die Verschiebung der Schichten zueinander erfaßt. Die Lage einer beliebigen Schicht wird dabei relativ zu den benachbarten Schichten bestimmt. Da die Schichten aus zentrierten Sechsecken aufgebaut sind,

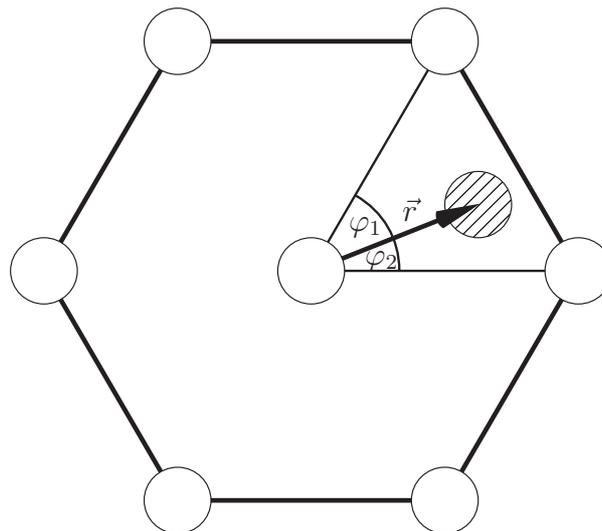


Abbildung 6.2.: Bestimmung der relativen Lage zweier Schichten zueinander. Als Bezug wird ein Sechseck einer Schicht gewählt. Die Lage des schraffierten Punktes wird durch die Verschiebungslänge  $|\vec{r}|$  und den Winkel  $\varphi_1$  oder  $\varphi_2$  ausgedrückt.

wird die Lage im Verhältnis zu einem Sechseck ausgedrückt. Das garantiert die Unabhängigkeit der Bewertung von der absoluten Position im Kristall. Die zu bewertende Schicht wird in die benachbarte Schicht projiziert. Innerhalb eines Sechsecks kommen dabei drei Punkte zu liegen. Jeder dieser drei Punkte ist wiederum Mittelpunkt eines Sechsecks, da alle Schichten aus zentrierten Sechsecken aufgebaut sind. Für jeden dieser drei Punkte wird die Lage relativ zum Zentrum und Segment des Sechsecks berechnet. Der Abstand zum Zentrum ist die Verschiebungslänge  $r$  (siehe Abbildung 6.2). Der

Winkel zwischen Probenpunkt, Zentrum und nächstgelegenen Eckpunkt des Sechsecks wird als Verschiebungsrichtung  $f$  bezeichnet. Durch eine spezielle Normierung wird ein Vergleich unterschiedlich verzerrter Sechsecke und damit unterschiedlicher Packungen ermöglicht. Zuletzt wird überprüft, ob die Schichten in einem bestimmten Muster gepackt sind. Dabei wird eine alternierende, wie bei der Stapelfolge A–B–A, oder eine konstante Verschiebung der Schichten zueinander, sowie der Schichtebenenabstand berücksichtigt.

Dieser Bewertungsalgorithmus wurde im zweiten Teil der Arbeit auf 128 978 Strukturen aus der *CSD* angewandt. Die Auswahl beinhaltet alle Verbindungen, für die dreidimensionale Daten vorliegen und die aus lediglich einem ungeladenen Molekül (*residue*) bestehen. Damit wird ein Anteil von 43.5% der Datenbank abgedeckt, die zum Zeitpunkt der Analyse knapp 300 000 Strukturen enthielt. Damit der Algorithmus angewendet werden kann, wurden die Moleküle zunächst auf ihren Schwerpunkt reduziert. Mit Hilfe der Symmetrieelemente der Raumgruppe werden alle äquivalenten Schwerpunktlagen innerhalb der Elementarzelle bestimmt (siehe Abbildung 6.3(b)). Durch Translation der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen wird ein größeres Punktensemble generiert. Dabei symbolisiert jeder Punkt ein Molekül (siehe Abbildung 6.3(c)). Da der Rechenaufwand mit jedem weiteren Punkt exponentiell ansteigt, wurde

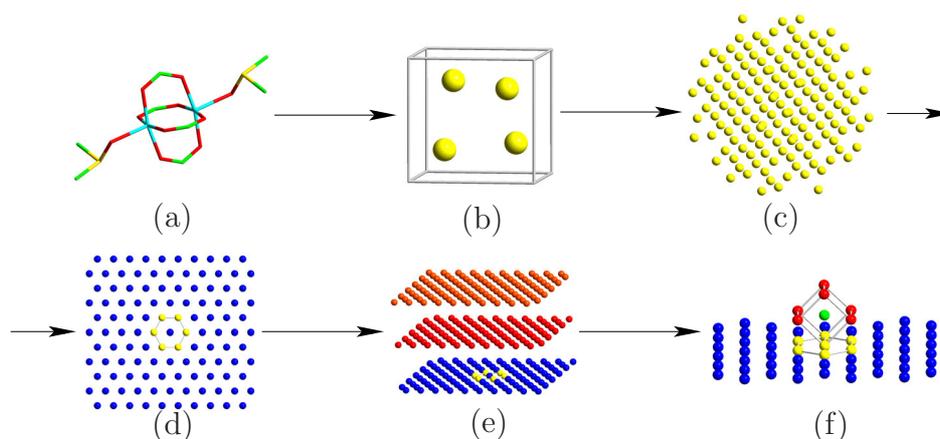


Abbildung 6.3.: Schematischer Weg vom Molekül zum Packungsmuster.

eine Auswahl aus dem Punktensemble getroffen. Dazu werden  $m$  nächste Nachbarn um einen zuvor ausgewählten Startpunkt ermittelt. Für diese Arbeit wurden zwischen 17 und 24 nächste Nachbarn ausgewählt. Für dieses Punktensemble aus  $m + 1$  Punkten wurden alle Sieben-Punkt-Kombinationen auf ihre Ähnlichkeit mit einem zentrierten Sechseck bewertet.

Bei 45 923 Strukturen, entsprechend einem Anteil von 35.6% der untersuchten Verbindungen, konnten zentrierte Sechsecke als Muster gefunden werden. Davon sind 43 239 Strukturen (33.5%) aus Schichten kongruenter Sechsecke aufgebaut. Die Orientierung

der Sechsecke in den Schichten ist dabei in über 99% der Fälle für alle Schichten gleich. Bei 38 489 Strukturen (29.8%) konnte die relative Lage der Schichten zueinander bestimmt werden. In diesen Schichten liegt ein konstanter oder alternierender Schichtebenenabstand vor. Für alle Strukturen mit konstantem Schichtebenenabstand tritt ein Maximum bei einem normierten Abstand von 0.81, dem idealen Abstand der kubisch-dichtesten und der hexagonal-dichtesten Kugelpackung, auf. Mit 23 414 Verbindungen weisen über 50% der Strukturen mit Sechseckmuster eine Verschiebungsrichtung der Schichten zueinander auf, wie sie in den idealen Packungstypen der kubisch-dichtesten, der hexagonal-dichtesten und der kubisch-innenzentrierten Packung auftreten. Diese Verschiebungsrichtung entspricht einer Verschiebung eines Sechseckszentrums auf eine Kantenmitte hin und erhält in der Normierung den Wert null. Eine Verschiebung eines Zentrums auf eine Ecke hin entspricht einer normierten Verschiebungsrichtung von eins.

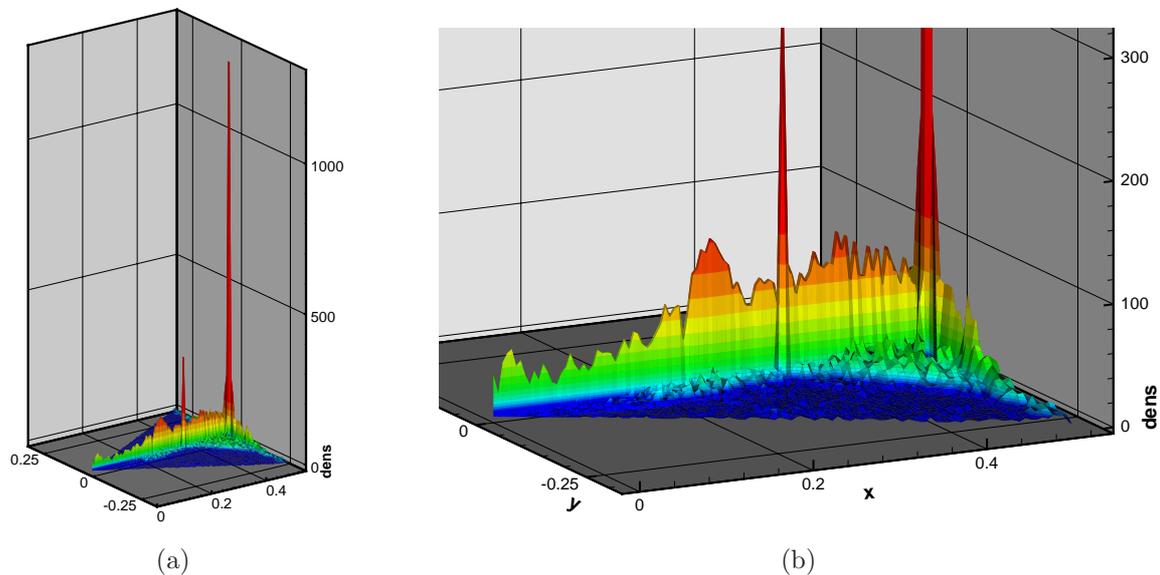


Abbildung 6.4.: Dreidimensionale Darstellung der Dichte der Verschiebungsrichtung und -länge aller Strukturen mit konstanter Verschiebung. In der linken Darstellung sind die zwei starken Maxima zu erkennen. Die rechte Darstellung ist eine Vergrößerung der linken Ansicht.

Für Strukturen, deren Verschiebung der Schichten über den gesamten Kristall konstant ist, wurden zwei scharfe Maxima festgestellt, wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist. Diese Maxima treten exakt bei den Werten für eine kubisch-dichteste Kugelpackung (kleineres Maximum bei  $\frac{1}{3}$ ) und für eine kubisch-innenzentrierte Packung (großes Maximum bei  $\frac{1}{2}$ ) auf. Die weiteren kleinen lokalen Maxima korrelieren mit den Verschiebungslängen von  $\frac{2}{5}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{6}$ , die kleinere Minima bei der Verschiebung vieler Schichten gegeneinander darstellen.

Eine Korrelation zwischen Packung und molekularer Gestalt kann mittels des Gestaltellipsoids hergestellt werden. Das Gestaltellipsoid hat als Achsen die Hauptträgheitsachsen des Moleküls. Die Hauptträgheitsmomente werden als Quotienten  $s/m$  und  $m/l$  an der x- und y-Achse eines Dichtediagramms aufgetragen. Ist einer der beiden Quotienten eins, so hat das Molekül in einer Projektion eine kreisförmige Gestalt und entspricht in seiner Form entweder einer Oblate oder einer Prolate. Sind beide Quotienten eins entspricht die Form einer Kugel. Wie Abbildung 6.5 verdeutlicht, liegt eine Bevorzugung von Verbindungen mit entweder  $s/m \simeq 1$  oder  $m/l \simeq 1$  für eine Packung aus gleich verschobenen Schichten aus zentrierten Sechsecken vor.

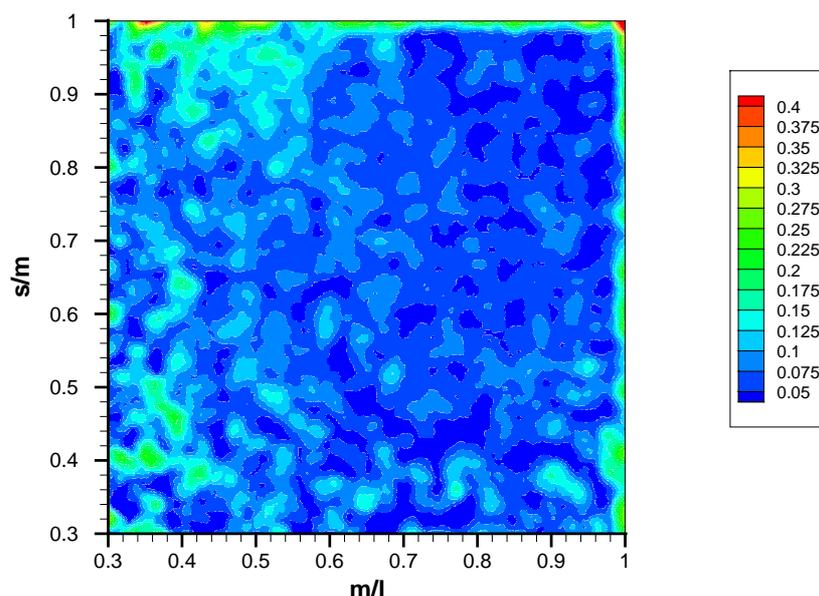


Abbildung 6.5.: Relative Häufigkeit der Strukturen des Datensatzes  $R_1HB_0V_c$  mit 10189 Strukturen in Abhängigkeit von den Gestaltparametern  $s/m$  und  $m/l$  bezüglich aller untersuchten Strukturen. Die Auswahl der Verbindungen mit einer Verschiebungsrichtung kleiner als 0.1 zeigt eine erhöhte Dichte bei  $s/m \simeq 1$  und  $m/l \simeq 1$ .

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung aller Verbindungen mit alternierendem Verschiebungsvektor in Abbildung 6.6. Ein alternierender Verschiebungsvektor entspricht einer Stapelfolge der Schichten von A–B–A. Hier tritt das Maximum wiederum bei  $\frac{1}{3}$  auf. Dies entspricht einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Für die molekulare Gestalt gilt auch hier die obige Aussage. Daraus ergibt sich, daß Strukturen mit entweder  $s/m = 1$  oder  $m/l = 1$  bevorzugt in einer der drei bekannten, dichten Kugelpackungstypen kubisch-dichtest, hexagonal-dichtest oder kubisch-innenzentriert kristallisieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein Algorithmus entwickelt und angewandt werden, der es ermöglicht, eine gegebene Festkörperstruktur nach Reduktion der Moleküle auf ihren Schwerpunkt auf ebene Sechseckschichten hin zu untersuchen. Die so

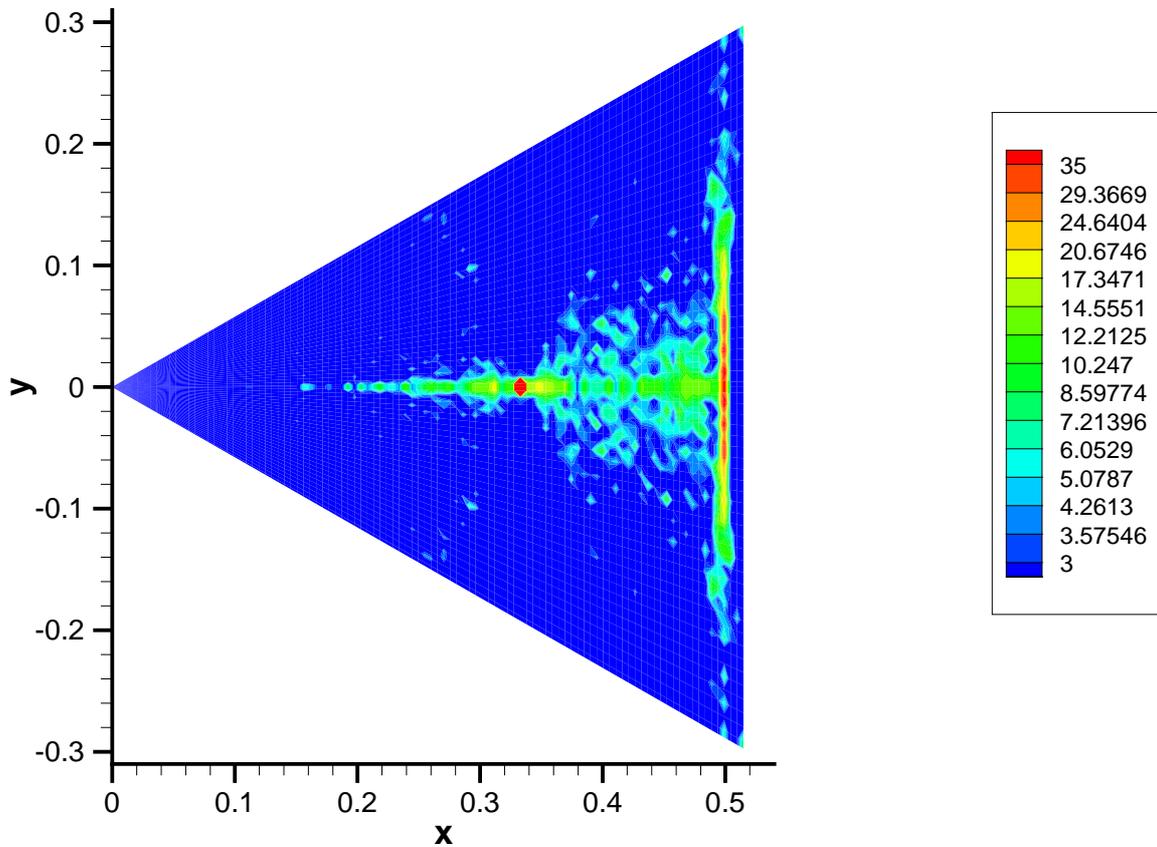


Abbildung 6.6.: Verteilung der Strukturen des Datensatzes  $R_1HBV_a$  mit 3947 Strukturen in Abhängigkeit von der Verschiebungsrichtung und -länge. Die Farbskala ist logarithmisch mit einer oberen Schranke gewählt, wodurch die Größe des Maximums bei  $\{0.33,0\}$  etwas abgeschwächt dargestellt wird.

gefundenen Schichtpackungen werden in ein Verhältnis zu bekannten Packungstypen gesetzt. Der Algorithmus wurde in ein Programm mit etwa 32 000 Zeilen Quellcode eingebettet. Dieses Programm wurde an mehreren tausend Strukturen und auf diversen Rechnerarchitekturen getestet. Es kann zur Verarbeitung größerer Datenmengen, die durch die Parallelisierung auch in relativ kurzer Zeit auf großen Parallelrechnern bewältigt werden können, im sogenannten „Batchbetrieb“ aufgerufen werden. Die graphische Benutzeroberfläche erlaubt die Visualisierung der Packung und eröffnet somit auch dem Nicht-Experten einen einfachen Zugang zur Packungsanalyse.<sup>87</sup> Erstmals konnten mit Hilfe dieses Programmes große Teile einer Datenbank auf Packungsmuster und eine Korrelation zwischen Packung und molekularer Gestalt hin untersucht werden. Dabei konnte die erwartete Bevorzugung dichter Packungstypen bestätigt werden.

# Anhang

## A. sample.cmd Beispieldatei

```
# activate crystpack.log (singlelog) as logfile in the
# current directory, or one log file per input file,
# turn csd bonding on and do not calc shape (noshape), if no
# packing was found.
# log/singlelog csdbonds/nocsdbonds noshape hepta/nohepta hexpack
switch log csdbonds nohepta hexpack
# determine center of geometry of residue no
geom center 1
# calc molecular shape
calc mshape
# calculate nearest neighbor distance, if no val is given,
# gap between 17 and 24 is the default value
nearest neighbors
# find the best hexagon in above defined # of neighbors
find best hexagon
# search for packing patterns based on the
# optionally given hexagon, default 0
find hexagon packing
# calculate angles between 6 best planes and longest eigenvector
calc pev_angle
# write data to log file
output space group
output zval
output gaussian
# turn off hydrogens for shape calculation
hyd off
# calc molecular shape
calc mshape
# turn on hydrogens for volume calculation
#hyd on
# calc molecular volume
#calc mvol
# calc density from gaussian out file
volume gaussian
```

## B. crplog Logdatei

Started processing ../Data/ADAMAN02.dat at Tue Sep 30 10:50:45 2003

CSD-SpaceGroupNumber: 114  
CSD-SpaceGroupName: P-421c  
CSD-ZValue: 2  
R-Factor: 0.0870

Output of SgInfo:

|            |                  |                 |         |
|------------|------------------|-----------------|---------|
| SGNr(:alt) | Schoenflies      | Hermann-Mauguin | Hall    |
| 114        | D2d <sup>4</sup> | P-421c          | P -4 2n |

Point Group -42m  
Laue Group 4/mmm  
Tetragonal  
Unique Axis z

Order 8  
Order P 8  
#List 8

x, y, z  
y, -x, -z  
-x, -y, z  
-y, x, -z  
x+1/2, -y+1/2, -z+1/2  
-x+1/2, y+1/2, -z+1/2  
-y+1/2, -x+1/2, z+1/2  
y+1/2, x+1/2, z+1/2

Nr. of atoms = 26  
Nr. of connections = 325  
Nr. of bonds = 28  
SpaceGroupName: P\_-4\_21\_c  
Table Nr: 114

Hall Symbol: P -4 2n

No of spheres in X: 4 Y: 4 Z: 3

Shape indices for Residue Nr.1

H(16)C(10)

F(s)=0.9497 F(c)=0.0251 F(d)=0.0503

Eigenvalues: 1.6371 1.7238 1.7238

s/m= 0.9745 m/l= 1.0000

Calculating no of nearest neighbors.

Using 24 as value for no. of nearest neighbors.

Distance to neighbors:

2 : 6.4175  
3 : 6.4175  
4 : 6.4175  
5 : 6.4175  
6 : 6.4175  
7 : 6.4175  
8 : 6.4175  
9 : 6.4175  
10 : 6.6000  
11 : 6.6000  
12 : 6.6000  
13 : 6.6000  
14 : 8.8100  
15 : 8.8100  
16 : 9.3338  
17 : 9.3338  
18 : 9.3338  
19 : 9.3338  
20 : 11.0080  
21 : 11.0080  
22 : 11.0080  
23 : 11.0080  
24 : 11.0080  
25 : 11.0080  
26 : 11.0080  
27 : 11.0080  
28 : 11.3271  
29 : 11.3271

30 : 11.3271

Find best plane:  
Searching 25 points.

Output of findHexagonPacking with hexagon no 1

Layer distances:

Hexagon layer consists of 126 centers.

Upper Layers: 6 layers found.

- 1: 117 centers at 5.2822A ( 5.2822A from hex)
- 2: 99 centers at 5.2822A ( 10.5643A from hex)
- 3: 81 centers at 5.2822A ( 15.8465A from hex)
- 4: 63 centers at 5.2822A ( 21.1286A from hex)
- 5: 45 centers at 5.2822A ( 26.4108A from hex)
- 6: 27 centers at 5.2822A ( 31.6929A from hex)

Lower Layers: 7 layers found.

- 1: 126 centers at 5.2822A ( 5.2822A from hex)
- 2: 117 centers at 5.2822A ( 10.5643A from hex)
- 3: 99 centers at 5.2822A ( 15.8465A from hex)
- 4: 81 centers at 5.2822A ( 21.1286A from hex)
- 5: 63 centers at 5.2822A ( 26.4108A from hex)
- 6: 45 centers at 5.2822A ( 31.6929A from hex)
- 7: 27 centers at 5.2822A ( 36.9751A from hex)

Layers are equidistant. 13 distances checked

Distance is 5.2822

Normalised Distance is 0.8154

Layer dimensions in units of meanEdgeLength

Upper layer dimensions: 8.6597 10.1952

Same layer dimensions: 8.8703 11.2393

Lower layer dimensions: 8.8703 11.2393

Hexagon packing: Packing mode is FCC.

Lower layer distance is 5.2822.

Upper layer distance is 5.2822.

Ideal layer distance is 5.2895.

Winkel zu Ebene 0 ist 111.0681

Winkel zu Ebene 1 ist 111.0681

Winkel zu Ebene 2 ist 106.3227  
By 16.3227 deg displaced FCC packing found.  
Only best hexagon calculated, as layer distance > 0.4

Plane distances and meanEdgeLength sorted by plane distance.

| HexaNo | distance | meanEdge |
|--------|----------|----------|
|--------|----------|----------|

|   |        |        |
|---|--------|--------|
| 1 | 0.8154 | 6.4783 |
|---|--------|--------|

Best hexagon has meandEdgeLength of 6.4783 and plane distance of 0.8154

Hexagon 1 has shortest meanEdgeLength of 6.4783

and plane distance of 0.8154

Hexagon 1 has longest plane distance of 0.8154

Hexagon 1 has both shortest meanEdgeLength 6.4783

and longest plane distance 0.8154

[Molec, Plane]: Angle

[1,1]: 52.842298

[2,1]: 52.842298

ZVAL = 2

Shape indices for Residue Nr.1

H(16)C(10)

F(s)=0.9497 F(c)=0.0251 F(d)=0.0503

Eigenvalues: 1.6371 1.7238 1.7238

s/m= 0.9745 m/l= 1.0000

Volume of molecule (Gaussian) = 143.566

Volume of unit cell = 383.764

Pack coefficient = 0.7482 with zval of 2

Finished processing ../Data/ADAMAN02.dat at Tue Sep 30 10:52:08 2003

Processing time: 83 s

## C. hexpack Ausgabedatei

```
#
# File generated by programm crystpack version 2.0
# at Tue Sep 30 10:52:08 2003 on host felix
#
# Input file: ../Data/ADAMAN02.dat
#
# This is file ADAMAN02_1.hexpack
#
# Values for molecule
s/m = 0.9745
m/l = 1.0000
# Values for best heptagon
shortestEVvalue:      0.0000
minCenterDist:       0.0000
standardDistanceDev:  0.0133
standardCenterAngleDev: 0.0223
standardOuterAngleDev: 0.0111
meanEdgeLength:      6.4783
medLongEVratio:      0.9273
#
overAll normalised value: 0.1033
overAll not normalised value: 0.0801
#
Hepta is built of centers: 0, 5, 10, 2, 4, 11, 7
Center coordinates:
  0.0000    0.0000    0.0000
  3.3000   -3.3000   -4.4050
 -0.0000   -6.6000    0.0000
 -3.3000   -3.3000    4.4050
 -3.3000    3.3000    4.4050
  0.0000    6.6000    0.0000
  3.3000    3.3000   -4.4050
#
#
#Output of function findHexagonPacking
```

```
#
lower square coordinates:
  3.3000    -3.3000    4.4050
  3.3000     3.3000    4.4050
  6.6000     0.0000    0.0000
  0.0000     0.0000    8.8100
upper square coordinates:
 -3.3000     3.3000   -4.4050
 -3.3000    -3.3000   -4.4050
 -6.6000     0.0000    0.0000
 -0.0000    -0.0000   -8.8100
#
maxCenterDist:          0.9351
upperTriangleCenterDist:  0.2878
lowerTriangleCenterDist:  0.2878
upperSquareCenterDist:    1.5469
lowerSquareCenterDist:    1.5469
#
Packing mode is FCC
Lower layer distance is  5.2822.
Upper layer distance is  5.2822.
Ideal layer distance is  5.2895.
Winkel zu Ebene 0 ist 111.0681
Winkel zu Ebene 1 ist 111.0681
Winkel zu Ebene 2 ist 106.3227
By 16.3227 deg displaced FCC packing found.

Direction: 1

Nr of equally displaced layers in direction 1: 12
Nr of layers checked: 13
Displacement direction real center [0,1]:  0.1494
Displacement direction ideal center [0,1]:  0.1494
Displacement:  0.3248
Relative mean displacement:  0.2511
Relative real displacement:  0.3218

Distances of ideally displaced center to real center.
Given in units of one full ideal displacement (sqrt(3)*meanEdgeLength)
Distance to ideal displacement in 2 upper layer:  0.0000
Distance to ideal displacement in 3 upper layer:  0.0000
Distance to ideal displacement in 4 upper layer:  0.0000
```

*C. hexpack Ausgabedatei*

---

Distance to ideal displacement in 5 upper layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 1 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 2 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 3 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 4 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 5 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 6 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 7 lower layer: 0.6672  
Rotation of upper Hexagon: 0.0000  
Rotation of upper Hexagon mod(60): 0.0000  
Angle to crystal coord a in direction 1: 75.2575  
Angle to crystal coord b in direction 1: 25.1149  
Angle to crystal coord c in direction 1: 109.8578

Direction: 2

Nr of equally displaced layers in direction 2: 12  
Nr of layers checked: 12  
Layers are equidisplaced in direction 2  
Displacement direction real center [0,1]: 0.1494  
Displacement direction ideal center [0,1]: 0.1494  
Displacement: 0.3248  
Relative mean displacement: 0.2511  
Relative real displacement: 0.3218

Distances of ideally displaced center to real center.  
Given in units of one full ideal displacement ( $\sqrt{3}$ \*meanEdgeLength)  
Distance to ideal displacement in 2 upper layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 3 upper layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 4 upper layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 5 upper layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 1 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 2 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 3 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 4 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 5 lower layer: 0.0000  
Distance to ideal displacement in 6 lower layer: 0.0000  
Rotation of upper Hexagon: 0.0000  
Rotation of upper Hexagon mod(60): 0.0000  
Angle to crystal coord a in direction 2: 75.2575  
Angle to crystal coord b in direction 2: 154.8851  
Angle to crystal coord c in direction 2: 109.8578

Direction: 3

Nr of equally displaced layers in direction 3: 8

Nr of layers checked: 8

Layers are equidisplaced in direction 3

Displacement direction real center [0,1]: 0.0000

Displacement direction ideal center [0,1]: 0.0000

Displacement: 0.3527

Relative mean displacement: 0.2742

Relative real displacement: 0.3595

Distances of ideally displaced center to real center.

Given in units of one full ideal displacement ( $\sqrt{3}$ \*meanEdgeLength)

Distance to ideal displacement in 2 upper layer: 0.0000

Distance to ideal displacement in 3 upper layer: 0.0000

Distance to ideal displacement in 1 lower layer: 0.0000

Distance to ideal displacement in 2 lower layer: 0.0000

Distance to ideal displacement in 3 lower layer: 0.0000

Distance to ideal displacement in 4 lower layer: 0.0000

Rotation of upper Hexagon: 0.0000

Rotation of upper Hexagon mod(60): 0.0000

Angle to crystal coord a in direction 3: 126.8387

Angle to crystal coord b in direction 3: 90.0000

Angle to crystal coord c in direction 3: 36.8387

Angle plane normale to crystal coord b: 90.0000

MBest direction found at 3, angle 0.0000:

ideal direction: 0.0000, real dir: 0.0000

Length: 0.3527, rel.Length: 0.2742, rel.RealLength: 0.3595

Angle to crystal coord b in direction 3: 90.0000

Layers are equidistant.

13 distances checked.

Distance is 5.2822

Normalised Distance is 0.8154

Layers consist of equal hexagons.

Cell vector a has distance of 5.2822

Cell vector a+b has distance of 5.2822

*C. hexpack Ausgabedatei*

---

|                   |                 |         |
|-------------------|-----------------|---------|
| Cell vector b     | has distance of | 0.0000  |
| Cell vector c     | has distance of | 5.2822  |
| Cell vector b+c   | has distance of | 5.2822  |
| Cell vector a+b+c | has distance of | 10.5643 |
| Cell vector a+c   | has distance of | 10.5643 |

MaxDist is                    10.5643

## D. hexpackAnalysis.awk

```
BEGIN { fcc = 0
        bcc = 0
        hcp = 0
        maxLayersChecked = 0
        maxABLayersChecked = 0
        actDirIndex = 0
        bestDirIndex = 0
        severalEqualdisp = 0
        severalABdisp = 0
        equaldisplaced = 0
        equidistant = 0
        equalHexagon = 0
        distanceRead = 0
        datafile = FILENAME
        sub(/\.*\/,"",datafile)
        stackSequenceAAA = 0
        crystalAngleGiven = 0
        crystalAngle = -1.
        normaleAngleGiven = 0
        normaleAngle = -1.
    }

/meanEdgeLength:/ {
    printf("%-8s\t%10.4f\n", datafile, $2)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/meanEdgeLength.awklist"
}

/overAll not normalised value:/ {
    printf("%-8s\t%10.4f\n", datafile, $5)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/overAllNotNorm.awklist"
}

/Lower layer distance is/ {
    sub(/\./,"",$5)
    sub(/\./,"",$5)
    sub(/,/,"\".", $5)
    lowerdist = $5
}

/Upper layer distance is/ {
    sub(/\./,"",$5)
    sub(/\./,"",$5)
    sub(/,/,"\".", $5)
}
```

```
    upperdist = $5
}

/Ideal layer distance is/ {
    sub(/\.\/,"",$5)
    sub(/\.\/,"",$5)
    sub(/,/, "\.", $5)
    idealdist = $5
}

/Packing mode is BCC/ {
    bcc = 1
}

/deg uneven displaced BCC packing found/ {
    printf("%-8s\t%8.4f\n", datafile, $2)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/unevenbcc.awklist"
}

/deg displaced BCC packing found/ {
    printf("%-8s\t%8.4f\n", datafile, $2)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/evenbcc.awklist"
}

/Crossed BCC packing found/ {
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/crossedbcc.awklist"
}

/Ideal BCC packing found/ {
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/idealbcc.awklist"
}

/Packing mode is FCC/ {
    fcc = 1
}

/deg displaced FCC packing found/ {
    printf("%-8s\t%8.4f\n", datafile, $2)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/evenfcc.awklist"
}

/Ideal FCC packing found/ {
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/idealfcc.awklist"
}

/Packing mode is HCP/ {
    hcp = 1
}

/deg uneven displaced HCP packing found/ {
```

```
printf("%-8s\t%8.4f\n", datafile, $2)
>> "/usr/people/nils/Auswertung/unevenhcp.awklist"
}

/deg displaced HCP packing found/ {
printf("%-8s\t%8.4f\n", datafile, $2)
>> "/usr/people/nils/Auswertung/evenhcp.awklist"
}

/Ideal HCP packing found/ {
printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/idealhcp.awklist"
}

/Packing needs further inspection/ {
printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/further.awklist"
}

/deg displaced hexagonal BCC packing found/ {
printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/hexagonalbcc.awklist"
}

/deg displaced hexagonal packing found/ {
printf("%s\n", datafile)
>> "/usr/people/nils/Auswertung/displacedhexagonal.awklist"
}

/Undisplaced hexagonal packing found/ {
printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/hexagonal.awklist"
}

/Nr of equally displaced layers/ {
actDirIndex = $8
sub(/:/,"",actDirIndex)
layers[actDirIndex] = $9
severalEqualdisp = 1
if ( layers[actDirIndex] > maxLayersFound ) {
maxLayersFound = layers[actDirIndex]
maxCheckedIndex = actDirIndex
}
}

/Nr of layers in AB pattern/ {
actDirIndex = $9
sub(/:/,"",actDirIndex)
ABLayers[actDirIndex] = $10
severalABdisp = 1
if ( ABLayers[actDirIndex] > maxABLayersFound ) {
maxABLayersFound = ABLayers[actDirIndex]
}
```

```
    maxCheckedIndex = actDirIndex
  }
}

/Nr of layers checked/ {
  layersChecked[actDirIndex] = $5
}

/Displacement direction real/ {
  if ( (severalEqualdisp == 1) || (severalABdisp == 1) ){
    realDirection[actDirIndex] = $6
  }
}

/Displacement direction ideal/ {
  if ( (severalEqualdisp == 1) || (severalABdisp == 1) ){
    idealDirection[actDirIndex] = $6
  }
}

/Displacement:/ {
  if ( (severalEqualdisp == 1) || (severalABdisp == 1) ) {
    displacement[actDirIndex] = $2
  }
}

/Relative mean displacement:/ {
  if ( (severalEqualdisp == 1) || (severalABdisp == 1) ) {
    relDisplacement[actDirIndex] = $4
  }
}

/Relative real displacement:/ {
  if ( (severalEqualdisp == 1) || (severalABdisp == 1) ) {
    relRealDisplacement[actDirIndex] = $4
  }
}

/Rotation of upper Hexagon:/ {
  rotation[actDirIndex] = $5
}

/Rotation of upper Hexagon mod/ {
  normRotation[actDirIndex] = $6
}

/Best direction found at/{
  bestDirIndex = $5
  sub(/,/,"",bestDirIndex)
  bestHexaRotAngle = $7
```

```

sub(/:/,"",bestHexaRotAngle)
bestDirection = $10
sub(/:/,"",bestDirection)
bestRealDirection = $13
sub(/:/,"",bestRealDirection)
getline
bestDisplacement = $2
sub(/:/,"", bestDisplacement)
bestRelDisplacement = $4
sub(/:/,"", bestRelDisplacement)
bestRelRealDisplacement = $6
getline
if ( $0 ~ "Angle to crystal coord" ) {
    crystalAngleGiven = 1
    crystalAngle = $9
}else if ( $0 ~ "Angle plane normale to crystal coord" ) {
    normaleAngleGiven = 1
    normaleAngle = $8
    }else{
        getline
        if ( $0 ~ "Angle plane normale to crystal coord" ) {
            normaleAngleGiven = 1
            normaleAngle = $8
        }
    }
}

/Displaced hepta mirrored/{
    printf("%s\n", datafile)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/displacedMirrored.awklist"
}

/Displaced hexagon rotated/{
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/rotatedHexagon.awklist"
}

/Stack sequence is AAA/ {
    stackSequenceAAA = 1
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/AAA.awklist"
}

/Layers are equidistant/ {
    equidistant = 1
}

/Layers are not equidistant/ {
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/notEquidistant.awklist"
}

/distances checked/ {

```

```
distanceLayersChecked = $1
}

/Distance is/ {
  if ((equidistant == 1) && (distanceRead == 0)) {
    distance = $3
    distanceRead = 1
  }
}

/Normalised Distance is/ {
  if (equidistant == 1) {
    normDist = $4
  }
  printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile, distance, $4)
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/distance.awklist"
}

/MaxDist is/ {
  if (equidistant == 1) {
    maxDist = $3
    normEinheit = maxDist / distance
  }
}

/Layers consist of equal hexagons/ {
  equalHexagon = 1
}

/Layers do not consist of equal hexagons/ {
  printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/notEqualHexagon.awklist"
}

/Could not check hexagons in first sphere/ {
  printf("%s\n", datafile)
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/firstSphereNotChecked.awklist"
}

/Could not check hexagons in second sphere/ {
  printf("%s\n", datafile)
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/secondSphereNotChecked.awklist"
}

/WARNING: very close layers found/ {
  printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/veryCloseLayers.awklist"
}

/WARNING: Upper layer/ {
  printf("%-8s\t%2d\n", datafile, $5)
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/upperLayerWarning.awklist"
```

```
    }

/WARNING: Lower layer/ {
    printf("%-8s\t%2d\n", datafile, $5)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/lowerLayerWarning.awklist"
}

/WARNING: Constant displacement of displacement detected./ {
    printf("%s\n", datafile)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/constantDisplacement.awklist"
}

/WARNING: Large displacement used./ {
    printf("%s\n", datafile)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/largeDisplacementUsed.awklist"
}

/WARNING: Calculated Z value/ {
    printf("%-8s\tcalc:\t%2d\tread\t%2d\n", datafile, $5, $10)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/ZValueMismatch.awklist"
}

/WARNING: Different hall symbols determined./ {
    printf("%s\n", datafile)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/differentHallSymbols.awklist"
}

/WARNING: Determined and read SGNumber mismatch./ {
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/SGMismatch.awklist"
}

/emory/ {
    printf("%s\n", datafile) >> "/usr/people/nils/Auswertung/MemoryError.awklist"
}

/Layers may be stepped/ {
    printf("%s.crplog\n", datafile)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/steppedLayers.awklist"
}

END {
    if( fcc == 1 ){
        printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile, lowerdist, upperdist,
            idealdist) >> "/usr/people/nils/Auswertung/fcc.awklist"
    }
    if( bcc == 1 ){
        printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile, lowerdist, upperdist,
            idealdist) >> "/usr/people/nils/Auswertung/bcc.awklist"
    }
    if( hcp == 1 ){
```

```

printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile, lowerdist, upperdist,
idealdist) >> "/usr/people/nils/Auswertung/hcp.awklist"
}
if ((maxLayersFound == layersChecked[maxCheckedIndex])
    && (maxLayersFound > 0)) {
    equaldisplaced = 1
}
if ((maxABLayersFound == layersChecked[maxCheckedIndex])
    && (maxABLayersFound > 0)) {
    ABdisplaced = 1
}

if ( bestDirIndex > 0 ) {
    if ( stackSequenceAAA == 0 ) {
        if ( ( crystalAngleGiven == 1 ) || ( normaleAngleGiven == 1 ) ) {
            printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",
                datafile, bestHexaRotAngle, bestDirection, bestRealDirection,
                bestDisplacement, bestRelDisplacement, bestRelRealDisplacement,
                crystalAngle, normaleAngle)
            >> "/usr/people/nils/Auswertung/bestDirectionAngle.awklist"
        }
        printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",
            datafile, bestHexaRotAngle, bestDirection, bestRealDirection,
            bestDisplacement, bestRelDisplacement, bestRelRealDisplacement)
            >> "/usr/people/nils/Auswertung/bestDirection.awklist"
    }
}

if (severalEqualdisp == 1) {
    printf("%-8s\t%2d\t%2d\t%2d\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",
        datafile, maxLayersFound, layersChecked[maxCheckedIndex], bestDirIndex,
        realDirection[bestDirIndex], bestDirection, bestDisplacement,
        bestRelDisplacement, bestRelRealDisplacement)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/severalEqualdisp.awklist"
}

if (severalABdisp == 1) {
    printf("%-8s\t%2d\t%2d\t%2d\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",
        datafile, maxABLayersFound, layersChecked[maxCheckedIndex],
        bestDirIndex, realDirection[bestDirIndex], bestDirection,
        bestDisplacement, bestRelDisplacement, bestRelRealDisplacement)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/severalABdisp.awklist"
}

if (equaldisplaced == 1) {
    printf("%-8s\t%2d\t%2d\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",
        datafile, maxLayersFound, bestDirIndex, realDirection[bestDirIndex],
        bestDirection, bestDisplacement, bestRelDisplacement,
        bestRelRealDisplacement)
    >> "/usr/people/nils/Auswertung/equaldisplaced.awklist"
}

if (ABdisplaced == 1) {
    printf("%-8s\t%2d\t%2d\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",

```

```
    datafile, maxABLayersFound, bestDirIndex, realDirection[bestDirIndex],
    bestDirection, bestDisplacement, bestRelDisplacement,
    bestRelRealDisplacement)
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/ABdisplaced.awklist"
}
if ((equaldisplaced == 1) && (equidistant == 1)
    && (equalHexagon == 1)) {
  printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile,
    realDirection[bestDirIndex], idealDirection[bestDirIndex],
    displacement[bestDirIndex], normDist, normRotation[bestDirIndex])
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/equaldisplaced_equidistant_equalHexagon.awklist"
}
if ((ABdisplaced == 1) && (equidistant == 1)
    && (equalHexagon == 1)) {
  printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n",
    datafile, realDirection[bestDirIndex], idealDirection[bestDirIndex],
    displacement[bestDirIndex], relDisplacement[bestDirIndex],
    relRealDisplacement[bestDirIndex], normDist, normRotation[bestDirIndex])
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/ABdisplaced_equidistant_equalHexagon.awklist"
}
}
if (equidistant == 1) {
  printf("%-8s\t%2d\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile,
    distanceLayersChecked, normDist, distance, maxDist, normEinheit)
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/equidistant.awklist"
}
if (equalHexagon == 1) {
  printf("%-8s\t%8.4f\t%8.4f\n", datafile, rotation[1],
    normRotation[1])
  >> "/usr/people/nils/Auswertung/equalHexagon.awklist"
}
}
```

## E. Tabelle der van-der-Waals-Radien

```

#
# Atom definitions for programm crystpack
#
# Atom = atom name in periodic table order
# Rad = radius for connectivity list +0.25
# VDW = vdw_radius for volume calculation
# RGB = color values red green blue as int values between 0 and 255
#
# atom type definitions with VDW radii from MacroModel 5.0
#
# if named Bondi the values are from
# A. Bondi J.Phys.Chem. 1964,68,441
#
# unavailable radii have value 1.0
#
#Atom Rad vdw R G B color Macromodel comment
H 0.5 1.17 255 255 255 # H = white
HE 1.5 1.40 255 95 0 # He = green Bondi
LI 1.52 1.82 255 95 0 # Li = green Bondi
BE 1.11 1.93 255 95 0 # Be = green Chem 3D
B 0.82 1.75 0 128 128 # B = greenblue
C 0.77 1.75 0 255 0 # C = green
N 0.7 1.55 0 0 255 # N = blue Bondi
O 0.66 1.50 255 0 0 # O = red Bondi
F 0.64 1.47 170 255 0 # F = lightgreen
NE 1.5 1.54 255 95 0 # Ne = green Bondi
NA 1.86 2.27 255 95 0 # Na = green Bondi(1.92 MacroModel)
MG 1.6 1.73 255 95 0 # Mg = green Bondi
AL 1.25 2.05 255 95 0 # Al = green Chem 3D
SI 1.17 2.10 255 95 0 # Si = green
P 1.1 1.80 255 0 255 # P = pink
S 1.03 1.80 255 215 0 # S = gold
CL 0.99 1.75 170 255 0 # Cl = lightgreen
AR 1.5 1.88 255 95 0 # Ar = green Bondi
K 2.27 2.75 255 95 0 # K = green Bondi(2.12 MacroModel)
CA 1.97 1.73 255 95 0 # Ca = green
SC 1.61 1.956 255 95 0 # Sc = green
TI 1.45 1.956 128 128 255 # Ti = blue
V 1.31 1.956 128 128 255 # V = blue
CR 1.24 1.90 255 128 0 # Cr = orange (1.90 Macro Model)
MN 1.37 1.90 128 128 255 # Mn = blue
FE 1.24 1.844 255 77 0 # Fe = redbrown
CO 1.25 1.732 128 128 255 # Co = blue

```

E. Tabelle der van-der-Waals-Radien

|    |      |       |     |     |     |                   |                         |
|----|------|-------|-----|-----|-----|-------------------|-------------------------|
| NI | 1.28 | 1.788 | 128 | 128 | 255 | # Ni = blue       |                         |
| CU | 1.33 | 1.676 | 0   | 255 | 255 | # Cu = cyan       |                         |
| ZN | 1.26 | 1.676 | 255 | 95  | 0   | # Zn = green      |                         |
| GA | 1.22 | 2.3   | 255 | 95  | 0   | # Ga = green      | Chem 3D                 |
| GE | 1.21 | 1.98  | 255 | 95  | 0   | # Ge = green      | Chem 3D                 |
| AS | 1.17 | 1.85  | 255 | 95  | 0   | # As = green      | Bondi                   |
| SE | 1.14 | 1.90  | 255 | 95  | 0   | # Se = green      | Bondi                   |
| BR | 1.50 | 1.85  | 170 | 255 | 0   | # Br = lightgreen |                         |
| KR | 2.48 | 2.02  | 255 | 95  | 0   | # Kr = green      | Bondi                   |
| RB | 2.15 | 2.26  | 255 | 95  | 0   | # Rb = green      |                         |
| SR | 1.78 | 2.36  | 255 | 95  | 0   | # Sr = green      | Batsanov,TheoChem 468   |
| Y  | 1.59 | 2.012 | 255 | 95  | 0   | # Y = green       |                         |
| ZR | 1.43 | 1.90  | 255 | 95  | 0   | # Zr = green      |                         |
| NB | 1.46 | 1.844 | 130 | 130 | 130 | # Nb = gray       |                         |
| MO | 1.35 | 2.24  | 128 | 128 | 255 | # Mo = blue       | Chem 3D                 |
| TC | 1.33 | 1.844 | 255 | 95  | 0   | # Tc = green      |                         |
| RU | 1.35 | 1.844 | 255 | 95  | 0   | # Ru = green      |                         |
| RH | 1.38 | 1.844 | 255 | 95  | 0   | # Rh = green      |                         |
| PD | 1.44 | 1.788 | 255 | 95  | 0   | # Pd = green      |                         |
| AG | 1.49 | 1.90  | 130 | 130 | 130 | # Ag = gray       |                         |
| CD | 1.44 | 1.788 | 255 | 95  | 0   | # Cd = green      |                         |
| IN | 1.40 | 1.93  | 255 | 95  | 0   | # In = green      | Bondi                   |
| SN | 1.41 | 2.17  | 255 | 95  | 0   | # Sn = green      | Bondi                   |
| SB | 1.37 | 2.13  | 255 | 95  | 0   | # Sb = green      | Batsanov,TheoChem 468   |
| TE | 1.33 | 2.06  | 255 | 95  | 0   | # Te = green      | Bondi                   |
| I  | 1.5  | 1.98  | 170 | 255 | 0   | # I = lightgreen  |                         |
| XE | 2.65 | 2.16  | 255 | 95  | 0   | # Xe = green      | Bondi                   |
| CS | 2.17 | 2.51  | 255 | 127 | 127 | # Cs = green      |                         |
| BA | 1.87 | 2.08  | 255 | 95  | 0   | # Ba = green      |                         |
| LA | 1.83 | 3.342 | 255 | 95  | 0   | # La = green      |                         |
| CE | 1.82 | 1.2   | 255 | 95  | 0   | # Ce = green      | Webelements.com Ce(III) |
| PR | 1.81 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Pr = green      | Webelements.com Pr(III) |
| ND | 1.81 | 1.2   | 255 | 95  | 0   | # Nd = green      | Webelements.com Nd(III) |
| PM | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Pm = green      | Webelements.com Pm(III) |
| SM | 2.0  | 1.2   | 255 | 95  | 0   | # Sm = green      | Webelements.com Sm(III) |
| EU | 1.79 | 1.2   | 255 | 95  | 0   | # Eu = green      | Webelements.com Eu(III) |
| GD | 1.76 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Gd = green      | Webelements.com Gd(III) |
| TB | 1.75 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Tb = green      | Webelements.com Tb(III) |
| DY | 1.74 | 1.2   | 255 | 95  | 0   | # Dy = green      | Webelements.com Dy(III) |
| HO | 1.73 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Ho = green      | Webelements.com Ho(III) |
| ER | 1.72 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Er = green      | Webelements.com Er(III) |
| TM | 1.94 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Tm = green      | Webelements.com Tm(III) |
| YB | 1.72 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Yb = green      | Webelements.com Yb(III) |
| LU | 1.56 | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Lu = green      | Webelements.com Lu(III) |
| HF | 1.43 | 2.559 | 255 | 95  | 0   | # Hf = green      |                         |
| TA | 1.37 | 2.381 | 255 | 95  | 0   | # Ta = green      |                         |
| W  | 1.37 | 2.314 | 255 | 95  | 0   | # W = green       |                         |
| RE | 1.34 | 2.28  | 255 | 95  | 0   | # Re = green      |                         |
| OS | 1.36 | 2.403 | 255 | 95  | 0   | # Os = green      |                         |
| IR | 1.37 | 2.414 | 255 | 95  | 0   | # Ir = green      |                         |

*E. Tabelle der van-der-Waals-Radien*

---

|    |      |       |     |     |     |                                 |                         |
|----|------|-------|-----|-----|-----|---------------------------------|-------------------------|
| PT | 1.44 | 1.956 | 255 | 95  | 0   | # Pt = green                    |                         |
| AU | 1.5  | 1.90  | 255 | 95  | 0   | # Au = green                    |                         |
| HG | 1.64 | 1.95  | 255 | 95  | 0   | # Hg = green                    | Batsanov,TheoChem 468   |
| TL | 1.6  | 1.96  | 255 | 95  | 0   | # Tl = green                    | Bondi                   |
| PB | 1.6  | 2.02  | 255 | 95  | 0   | # Pb = green                    | Bondi                   |
| BI | 1.6  | 2.3   | 255 | 95  | 0   | # Bi = green                    | Chem 3D                 |
| PO | 1.8  | 2.27  | 255 | 95  | 0   | # Po = green                    | Chem 3D                 |
| AT | 2.8  | 2.25  | 170 | 255 | 0   | # At = lightgreen               | Chem 3D                 |
| RN | 2.2  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Rn = green                    |                         |
| FR | 1.9  | 2.0   | 255 | 95  | 0   | # Fr = green                    | Webelements.com Fr(I)   |
| RA | 1.85 | 1.6   | 255 | 95  | 0   | # Ra = green                    | Webelements.com Ra(II)  |
| AC | 1.8  | 1.3   | 255 | 95  | 0   | # Ac = green                    | Webelements.com Ac(III) |
| TH | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Th = green                    | Webelements.com Th(IV)  |
| PA | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Pa = green                    | Webelements.com Pa(III) |
| U  | 1.8  | 1.86  | 255 | 95  | 0   | # U = green                     | Bondi                   |
| NP | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Np = green                    | Webelements.com Np(IV)  |
| PU | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Pu = green                    | Webelements.com Pu(IV)  |
| AM | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Am = green                    | Webelements.com Am(III) |
| CM | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Cm = green                    | Webelements.com Cm(III) |
| BK | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Bk = green                    | Webelements.com Bk(III) |
| CF | 1.8  | 1.1   | 255 | 95  | 0   | # Cf = green                    | Webelements.com Cf(III) |
| ES | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Es = green                    |                         |
| FM | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Fm = green                    |                         |
| MD | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Md = green                    |                         |
| NO | 1.8  | 1.2   | 255 | 95  | 0   | # No = green                    | Webelements.com No(II)  |
| LW | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Lw = green                    |                         |
| KU | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Ku = green                    |                         |
| D  | 0.5  | 1.17  | 255 | 255 | 255 | # D = white                     | see H                   |
| X  | 1.1  | 1.8   | 170 | 255 | 0   | # Hal= lightgreen               | mean Cl/Br              |
| #Z | 1.8  | 1.0   | 255 | 95  | 0   | # Any (disordered) atom = green |                         |

## Literaturverzeichnis

- [1] Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, *ICSD*, 76012 Karlsruhe.
- [2] F. H. Allen, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, *B58*(3, No. 1), 380–388.
- [3] A. G. Orpen, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, *B58*(3, No. 1), 398–406.
- [4] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, *B58*(3, No. 1), 389–397.
- [5] J. Redman, P. Willett, F. H. Allen, R. Taylor, *J. Appl. Crystallogr.*, **2001**, *34*(3), 375–380.
- [6] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, *B58*(3, No. 1), 407–422.
- [7] R. S. Rowland, R. Taylor, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*(18), 7384–91.
- [8] T. Steiner, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2002**, *41*(1), 48–76.
- [9] G. P. Shields, P. R. Raithby, F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2000**, *B56*(3), 455–465.
- [10] V. Schulz, A. Frick, G. Huttner, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**, (12), 3111–3128.
- [11] A. Frick, V. Schulz, G. Huttner, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**, (12), 3129–3147.
- [12] F. H. Allen, S. E. Harris, R. Taylor, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **1996**, *10*(3), 247–254.
- [13] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, **1998**, *98*(4), 1375–1405.
- [14] J. D. Dunitz, *NATO Science Series, Series E: Applied Sciences*, **1999**, *360*, 175–184.

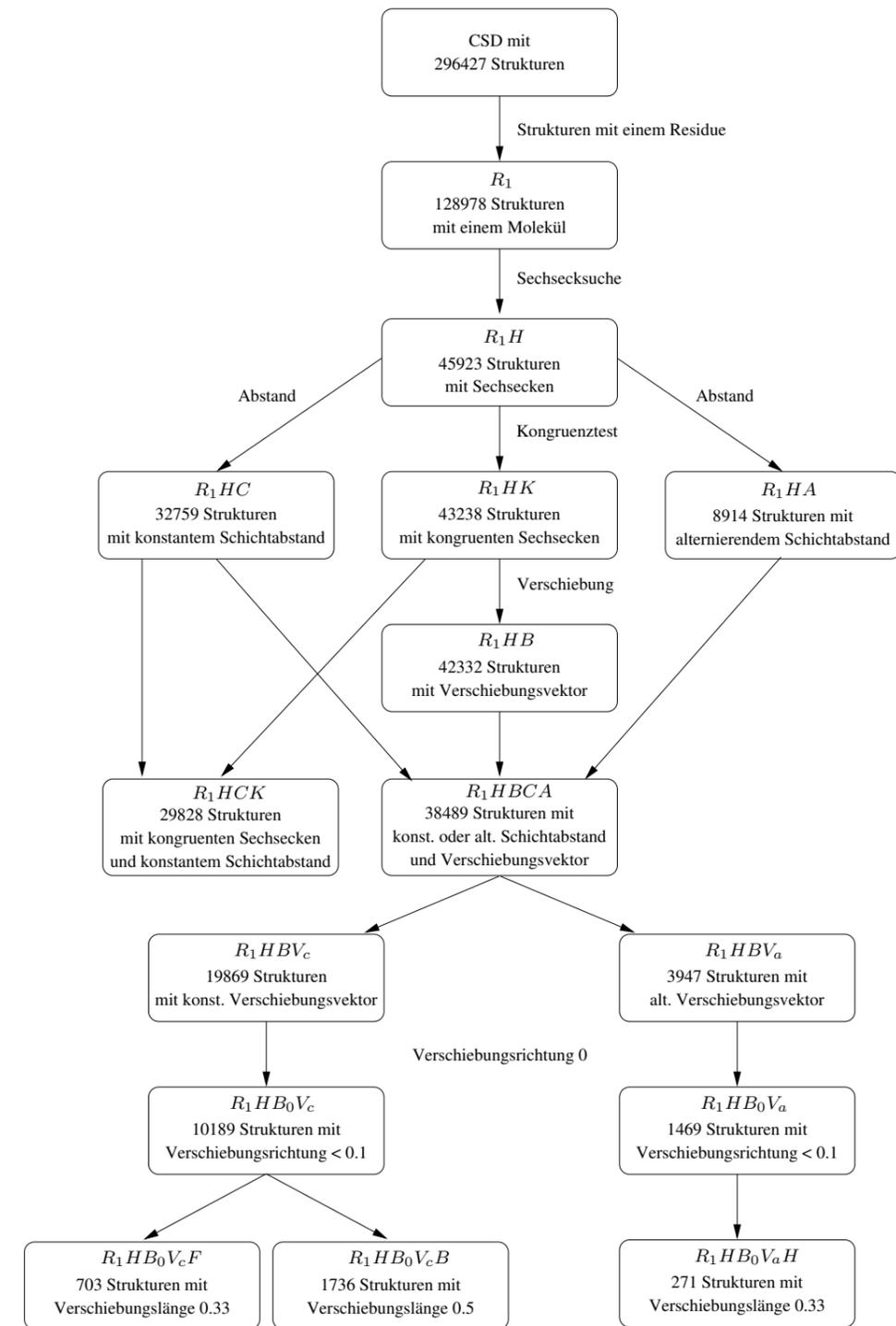
- [15] G. R. Desiraju, *Dalton*, **2000**, (21), 3745–3751.
- [16] C. Bilton, F. H. Allen, G. P. Shields, J. A. K. Howard, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2000**, B56(5), 849–856.
- [17] W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2000**, B56(5), 857–871.
- [18] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27(10), 309–14.
- [19] A. Gavezzotti, *Nova Acta Leopold.*, **1999**, 79, 33–46.
- [20] J. P. M. Lommerse, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, W. T. M. Mooij, S. L. Price, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. Van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2000**, B56(4), 697–714.
- [21] W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Dzyabchenko, P. Erk, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, J. P. M. Lommerse, W. T. M. Mooij, S. L. Price, H. Scheraga, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, B58(4), 647–661.
- [22] I. Hargittai, A. Kalman, Editors, *A. I. Kitaigorodskii Memorial Issue on Molecular Crystal Chemistry, Part 2. [In: Acta Chim. Hung., 1993; 130(3-4)]*, **1993**.
- [23] A. I. Kitaigorodskii, *Advan. Struct. Res. Diffr. Methods*, **1970**, 3, 173–247.
- [24] J. Pertsin, A. I. Kitaigorodskii, *The Atom-Atom-Potential Method. Applications to Organic Molecular Solids*, Band 43 von *Springer Series in Chemical Physics*, Springer, Berlin, **1987**.
- [25] D. E. Williams, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1972**, 28(Pt. 6), 629–35.
- [26] W. D. S. Motherwell, *Nova Acta Leopold.*, **1999**, 79, 89–98.
- [27] W. D. S. Motherwell, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2001**, 356, 559–567.
- [28] W. Nowacki, *Helvetica Chimica Acta*, **1942**, 25, 863–78.
- [29] W. Nowacki, *Helvetica Chimica Acta*, **1943**, 26, 459–62.
- [30] L. N. Kuleshova, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Rev.*, **1999**, 68(1), 1–18.
- [31] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, **1961**.

- [32] A. J. C. Wilson, *Acta Chimica Hungarica*, **1993**, 130(2), 183–96.
- [33] C. O’Dowd, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 657(1-2), 20–39.
- [34] A. I. Kitaigorodskii, *J. of Physics/Academy of Sciences of the USSR*, **1945**, 351–352.
- [35] A. I. Kitaigorodskii, *Molekülkristalle*, Akademie, Berlin, **1979**.
- [36] E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, *Theochem*, **1999**, 489(2-3), 225–236.
- [37] E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, *Acta Cryst.*, **1999**, B56.
- [38] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Chem. Mater.*, **1994**, 6(8), 1118–27.
- [39] C. P. Brock, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **1996**, 101(3), 321–325.
- [40] C. P. Brock, *NATO Sci. Ser., Ser. E*, **1999**, 360(Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies, 1999), 251–262.
- [41] A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1993**, A49(6), 795–806.
- [42] A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, **1995**, A51(1), 94.
- [43] J. C. Cole, J. W. Yao, G. P. Shields, W. D. S. Motherwell, F. H. Allen, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2001**, B57(1), 88–94.
- [44] W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1999**, B55(6), 1044–1056.
- [45] J. W. Yao, J. C. Cole, E. Pidcock, F. H. Allen, J. A. K. Howard, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, B58(4), 640–646.
- [46] E. Pidcock, W. D. S. Motherwell, J. C. Cole, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2003**, B59(5), 634–640.
- [47] W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1997**, B53(4), 726–736.
- [48] D. Braga, F. Grepioni, *Organometallics*, **1991**, 10(8), 2563–9.
- [49] S. Reichling, *Ordnung im Raum — Molekülstruktur und Kristallpackung*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.

- [50] S. Reichling, G. Huttner, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, (5), 857–877.
- [51] W. H. Baur, D. Kassner, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1992**, B48(4), 356–69.
- [52] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1997**, B53(2), 317–322.
- [53] J. S. Rollett, *Computing Methods in Crystallography*, **1965**.
- [54] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68(3), 441–51.
- [55] A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105(16), 5220–5.
- [56] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [57] V. Gogonea, E. Osawa, *J. Comput. Chem.*, **1995**, 16(7), 817–42.
- [58] K. P. Kratzer, *Neuronale Netze — Grundlagen und Anwendungen*, Hanser München, zweite Auflage, **1993**.
- [59] H. Ritter, T. Martinez, K. Schulten, *Neuronale Netzwerke — Eine Einführung in die Neuroinformatik selbst-organisierender Netzwerke*, Addison-Wesley, Bonn, **1994**.
- [60] A. Zell, *Simulation neuronaler Netze*, Addison-Wesley, Bonn, **1994**.
- [61] J. M. Blaney, J. S. Dixon, *Distance geometry in molecular modeling*, Band 5, Seiten 299–335.
- [62] G. M. Crippen, T. F. Havel, *Acta Crystallographica, Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, **1978**, A34(2), 282–4.

- [63] A. Zell, *SNNS User Manual, Version 4.1*, **1995**, URL <http://www-ra.informatik.uni-tuebingen.de/SNNS/>.
- [64] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5., überarbeitete und erweiterte Auflage, **2001**.
- [65] R. Hoppe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1970**, *9*(1), 25–34.
- [66] R. Car, *Nature (London)*, **1997**, *385*(6612), 115–116.
- [67] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [68] N. J. A. Sloane, *Nature (London)*, **1998**, *395*(6701), 435–436.
- [69] D. A. Johnson, *Polyhedron*, **1996**, *15*(20), 3527–3532.
- [70] T. Hahn (Herausgeber), *Space-Group Symmetry*, Band A von *International Tables for Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, London, 3. Auflage, **1992**.
- [71] F. C. Frank, *Philosophical Magazine Letters*, **1992**, *66*(2), 81–84.
- [72] G. Harsch, R. Schmidt, *Kristallgeometrie — Packungen und Symmetrie in Stereodarstellungen*, Diesterweg, Frankfurt, **1981**.
- [73] N. Braun, *Schichtfilm*, siehe beigelegte CD, **2003**.
- [74] H.-F. Klein, M. Mager, A. Schmidt, M. Hueber, W. Haase, U. Floerke, H.-J. Haupt, R. Boca, *Inorganic Chemistry*, **1997**, *36*(20), 4303–4306.
- [75] R. K. McMullan, A. Kvick, P. Popelier, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **1992**, *B48*(5), 726–31.
- [76] C.-I. Bränden, *Arkiv för Kemi*, **1964**, *22*(37), 485–493.
- [77] P. T. Clarke, J. M. Spink, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1969**, *25*(Pt. 1), 162.
- [78] F. Sapina, M. Burgos, E. Escriva, J.-V. Folgado, D. Beltran, P. Gomez-Romero, *Inorganica Chimica Acta*, **1994**, *216*(1-2), 185–90.
- [79] R. W. Grosse-Kunstleve, *sginfo – Space Group Info Library in C*, **1996**, URL <http://www.kristall.ethz.ch/LFK/software/sginfo/>.
- [80] H.-J. Brede, N. Josuttis, S. Lemberg, A. Lörke, *Programmieren mit OSF/Motif Version 2*, Addison-Wesley, zweite Auflage, **1995**.
- [81] A. Fountain, P. Ferguson, *Motif Reference Manual for Motif 2.1*, Band six b, O’Reilly, zweite Auflage, **2000**.

- [82] M. J. Kilgard, *OpenGL — Programming for the X Window System*, Addison-Wesley Developers Press, **1996**.
- [83] M. Woo, J. Neider, T. Davis, D. Shreiner, *OpenGL — Programming Guide*, Addison-Wesley, dritte Auflage, **1999**.
- [84] B. W. Kernighan, D. M. Ritchie, *Programmieren in C*, Prentice-Hall Int., zweite Auflage, **1990**.
- [85] S. Oualline, *Practical C Programming*, O'Reilly, zweite Auflage, **1993**.
- [86] W. Gropp, E. Lusk, *Message Passing Interface*, Argonne National Laboratory, **1996**, URL <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/>.
- [87] N. Braun, *Crystpack 2.0*, siehe beigelegte CD, **2003**.
- [88] *FDAT-file Röntgenstrukturdatenformat der Cambridge Structural Database*, URL [http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/csd\\_doc/volume3/z318.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/csd_doc/volume3/z318.html).
- [89] G. M. Sheldrick, *SHELX93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [90] D. Dougherty, A. Robbins, *sed & awk*, O'Reilly, zweite Auflage, **1997**.
- [91] Amtec, Inc., *tecplot 9.2-1-2*, **2003**, URL [www.tecplot.com](http://www.tecplot.com).



Flußdiagramm der Datenauswahl mit Bezeichnung der Datensätze entsprechend Abbildung 4.1.