

9. Hochdruckkristallographie

Ulrich Schwarz *

**Max-Planck-Institut
für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Str. 40
01187 Dresden**

E-Mail: schwarz@cpfs.mpg.de

und z.T.

Peter G. Jones

**TU Braunschweig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Hagenring 30
38106 Braunschweig**

Allgemeine Literatur

R.M. Hazen & R.T. Downs (Eds.), *High-temperature and high-pressure crystal chemistry*, Rev. Min. Geochem. **41** (Min. Soc. Am., 2000); A. Katrusiak & P. McMillan (Eds.), *High-pressure crystallography*, NATO Science Series II, **140** (2003); U. Schwarz (Ed.), *Z. Krist.* **219**, Heft 6 (Sonderheft, 2004; S. 305 – 390).

Einführung

Druck ist neben chemischer Zusammensetzung und Temperatur eine der Zustandsvariablen, die geeignet ist, die Kristallstruktur von Festkörpern zu beeinflussen. Verbindungen, in denen unterschiedliche Typen der chemischen Bindung auftreten, weisen in der Regel eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Kompressibilität auf. Zusätzlich können strukturelle Phasenumwandlungen induziert werden. Im folgenden Kapitel wird davon ausgegangen, dass Kristalle oder kristalline Pulver einem nicht gerichteten (hydrostatischen) Druck ausgesetzt werden. Die übliche Druckeinheit ist das Gigapascal GPa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$, also $1 \text{ GPa} \approx 10^4 \text{ atm}$). Daneben war die Einheit kbar ($10 \text{ kbar} = 1 \text{ GPa}$) gebräuchlich.

Die Bezeichnungen der meisten Geräte und Bauteile stammen aus dem amerikanischen Englisch, und für etliche Geräteteile gibt es keine einheitlichen deutschen Übersetzungen, so dass oft die englischen Bezeichnungen verwendet werden.

Die Diamantfenster-Druckzelle

Zur Erzeugung hoher hydrostatischer Drücke werden heute üblicherweise Diamantfenster-Druckzellen eingesetzt, die in der Literatur meist mit der ursprünglichen Bezeichnung DAC (*diamond anvil cell*) abgekürzt werden. Der Diamant als Stempelmaterial verbindet die Vorzüge großer mechanischer Härte mit Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung wie sichtbares Licht oder Röntgenstrahlen.

Das Prinzip der heutigen Standardhochdruckzelle in Kristallographie und Spektroskopie wird in Abb. 1 gezeigt. Die verwendeten Diamanten haben eine Größe von etwa 1-2 mm (Masse ca. 0.1 g; 1 Karat $\approx 0.2 \text{ g}$). Die Spitzen der geschliffenen Edelsteine werden entfernt, so dass Flächen von typischerweise 0.1 bis 0.6 mm entstehen.

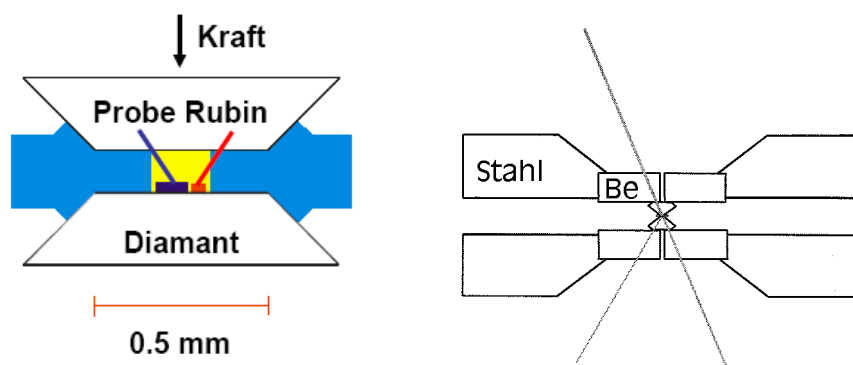


Abb. 1. Eine typische Hochdruckzelle. Links: innerer Teil mit Diamanten. Rechts: kompletter Aufbau mit Druckübertragungstellern.

Zwischen den Diamanten befindet sich ein metallischer Dichtring, der durch Vorpressen von etwa 0.2 mm auf eine Materialstärke von typischerweise 50 μm reduziert wird. Ins Zentrum des Abdrucks wird ein Loch gebohrt, das die einkristallinen oder pulverförmigen Proben aufnimmt. Das restliche Volumen wird mit einem

Druckübertragungsmedium gefüllt. Eine mit den parallel orientierten Flächen der Diamanten ausgeübte Kraft verformt die metallische Dichtung plastisch, und der durch die Reduzierung des Probenraums entstehende Druck wird über das Medium auf die Probe übertragen. Die *Dichtungen* (engl. *gaskets*) müssen aus einem Material sein, das sich unter Druck reversibel verformen kann und dabei dicht bleibt, z.B. Stahl oder Wolfram. Alternative Materialien, die weniger Röntgenstrahlung absorbieren, sind Beryllium oder amorphes Bor.

Die Kraft zur Erzeugung des Drucks wird durch Schrauben oder Gasmembranen erzeugt. Die Kraft wird durch Druckplatten (Berylliumteller oder Hartmetallplatten mit geeigneten Aussparungen) auf die Diamanten übertragen. Beryllium absorbiert Röntgenstrahlung nur sehr schwach, ist aber mechanisch wenig belastbar und giftig. Typische Berylliumbauteile halten Drücke bis etwa 70 GPa aus;¹ höhere Drücke erfordern Materialien wie Wolframcarbid (extrem hart, aber stark absorbierend) oder Borcarbid.

In der Probenkammer wird ein meist flüssiges Druckübertragungsmittel verwendet, damit die Probe unter hydrostatischen (allseitig gleichwirkenden) Druck gesetzt wird. Die übliche Mischung Ethanol/Methanol im Verhältnis 1:4 erstarrt bei etwa 10 GPa zu einem Glas. Im Bereich sehr hoher Drücke werden alle Flüssigkeiten fest und die Proben werden gerichteten Druckkomponenten ausgesetzt. Dies führt zu einer Verfälschung der Messergebnisse, Einkristalle können zerstört werden, und Beugungsdiagramme von Pulvern weisen stark verbreiterte Beugungslinien auf. Abhilfe bietet die Verwendung von Gasen als Druckmedien, die zwar bei hohem Druck ebenfalls in den festen Zustand übergehen, aber nur geringe Scherkräfte aufbauen und somit eine geeignete Alternative darstellen. Sie werden meist durch Anwendung hohen Drucks oder tiefer Temperaturen verflüssigt, bevor sie in die Probenkammer eingefüllt werden. Mit Wasserstoff kann bis zu 177 GPa gearbeitet werden. Eine Bedingung für die Wahl eines geeigneten Druckübertragungsmediums ist, dass es auch bei hohem Druck nicht mit der Probe reagiert oder diese löst.

Einkristalle werden auf dem Diamant mit einer *Spur* Silikonfett, Nagellack oder Ähnlichem aufgeklebt, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass das Druckübertragungsmedium den Kristall in der Position fixiert. Kristalle aus polykristallinem Material können durch wiederholtes Erwärmen (Lösen oder Schmelzen) und Abkühlen direkt in der Druckkammer gezüchtet werden, da Diamant ein guter Wärmeleiter ist.

¹ Erst in den letzten Jahren ist es möglich geworden, wesentlich härtere Be-Proben darzustellen. Wegen seiner Giftigkeit benötigt man in vielen Ländern eine spezielle Erlaubnis, es zu bearbeiten, was hohe Kosten verursacht.

Geometrische Einschränkungen

Die kleinen Druckflächen der Diamanten (Culet-Flächen) müssen exakt aufeinander treffen und absolut parallel ausgerichtet sein; bereits kleine Fehljustierungen können zu einer Zerstörung führen. Aufgrund des hohen Brechungsindex von Diamant ist das optische Zentrieren von Einkristallen nicht trivial. Zusätzlich erlaubt der Aufbau der Druckzelle (Abb. 2) nur Einblick entlang bestimmter Richtungen. Daher wird in der Regel ein vorläufiger Datensatz aufgenommen und aus diesem die genauen Kristalllage und die notwendigen Translationen zur Optimierung der Zentrierung berechnet.

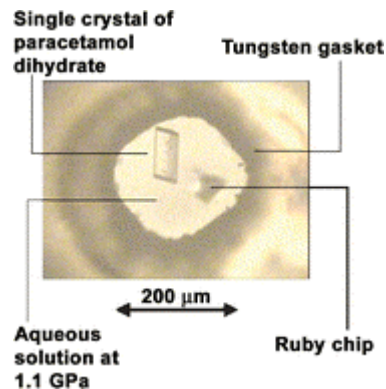


Abb. 2. Blick in den Probenraum einer Hochdruckzelle.

Die Röntgenstrahlen haben nur durch Teile, die aus leichtem Material mit niedriger Ordnungszahl Z bestehen, z.B. Diamant, Beryllium, Zugang zum Kristall. Auch der Ausgang zum Flächenzähler ist geometrisch eingeschränkt. Sind die Maße des Geräts exakt bekannt, so können abgeschattete Bereiche berechnet und Mess- und Datenreduktionsprogramme modifiziert werden, um Reflexe in diesen Bereich nicht messen oder einzubeziehen. Absorptionskorrekturen müssen auch die Wege durch Diamant und Beryllium berücksichtigen.

Bei Kristallen mit relativ hoher Symmetrie ist es möglich, komplette Datensätze aufzunehmen. Bei niedriger Symmetrie muß der Kristall ggf. nach einer Messung ummontiert werden (umständlich bis fatal). Um brauchbare Daten möglichst schnell aufzunehmen, werden große Kristalle bevorzugt; allerdings darf der Kristall nicht größer als etwa die Hälfte des Druckkammerdurchmessers sein, denn unter Druck schrumpft der Probenraum erheblich.

Druckmessung

Die Messung des Drucks in der Hochdruckzelle erfolgt meist mit Kalibrierkristallen, die zusammen mit der Probe in die Zelle geladen werden. Methode (i): Die laserinduzierte Fluoreszenz eines Rubinkristalls ist in ihrer Wellenlänge stark druckabhängig. Selbst bei sehr kleinen Kristallen (μm) ist das Signal intensiv. Methode (ii): Der Kalibrierkristall ist eine Substanz, deren Gitterkonstante auf bekannte Weise mit Druck variiert: z.B. NaCl (bis 29GPa, Phasenumwandlung in die CsCl-Struktur; löst sich in EtOH/MeOH bei hohem Druck) oder Quarz. Bei extrem hohem Druck können Metalle verwendet werden, die aber oft eine schlechte Kristallqualität aufweisen. Reflexe der Kalibriersubstanz müssen bei der Datenreduktion entfernt werden.

Andere Messmethoden

Hochdruckgeräte werden auch (ggf. leicht modifiziert) zur Messung von kristallinen Pulvern und zur Neutronenbeugung verwendet werden. Die Entwicklung der Synchrotronstrahlung hat wichtige neue Impulse gegeben (R.J. Hemley et al., *J. Synchr. Rad.* **12**, 135 (2005)).

Empirische Regeln zur Druckpolymorphie

Hochdruckmodifikationen haben gegenüber der Ausgangsphase höhere Koordinationszahlen (Druck-Koordinationsregel, Buerger).

In homologen Reihen (z.B. Elemente einer Gruppe) lassen sich die bei Normaldruck stabilen Kristallstrukturen der schwereren Homologe durch hohe Drücke realisieren (Druck-Homologenregel, Wentorf).

Mit steigender Koordinationszahl werden die Abstände zwischen nächsten Nachbarn länger (Druck-Abstands-Paradoxon).

Ergebnisse I: Hauptgruppenelemente

Druck ist eine der Zustandsvariable, deren Anwendung auch auf Festkörper zu Volumenverminderungen führt. Die Kompressibilität chemischer Elemente ist stark unterschiedlich, und strukturelle Phasenumwandlungen verursachen zusätzlich sprunghafte Volumenabnahmen (Abb. 3).

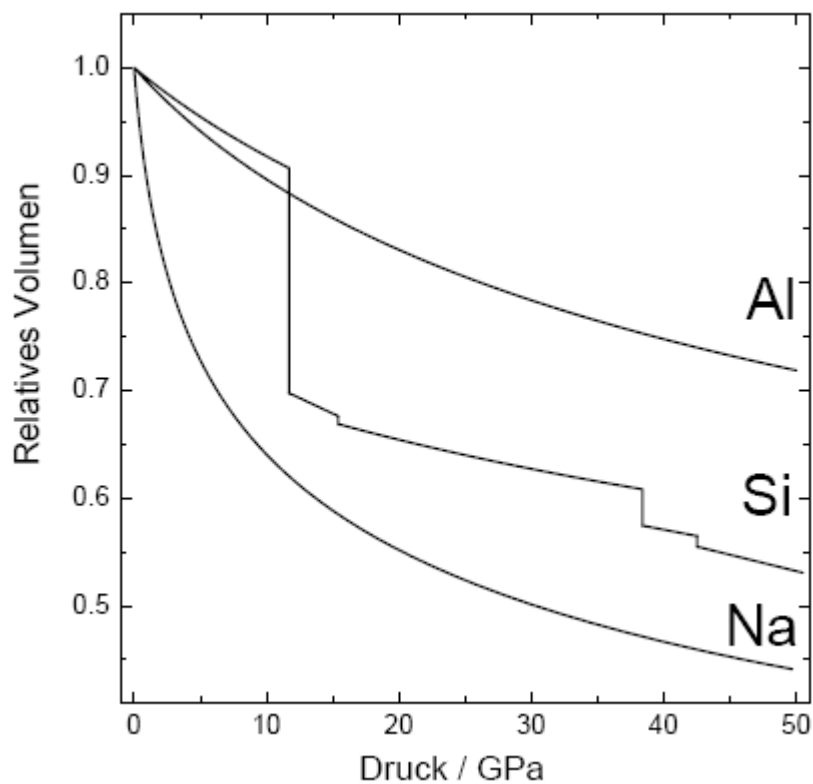


Abb. 3. pV-Zustandsgleichung ausgewählter Hauptgruppenelemente.

Für die meisten Elemente werden bei Anwendung hoher Drücke Phasenumwandlungen beobachtet. Eine Reihe von bekannten Hochdruckstrukturen der Hauptgruppenelemente ist kürzlich zusammenfassend dargestellt worden (Schwarz, *op. cit.*, 2004). In Einklang mit den empirischen Regeln zeigen die Hochdruckmodifikationen des Siliciums eine Zunahme der Koordinationszahl mit dem Druck (Abb. 4).

Hochdruck-Phasenumwandlungen von Silizium

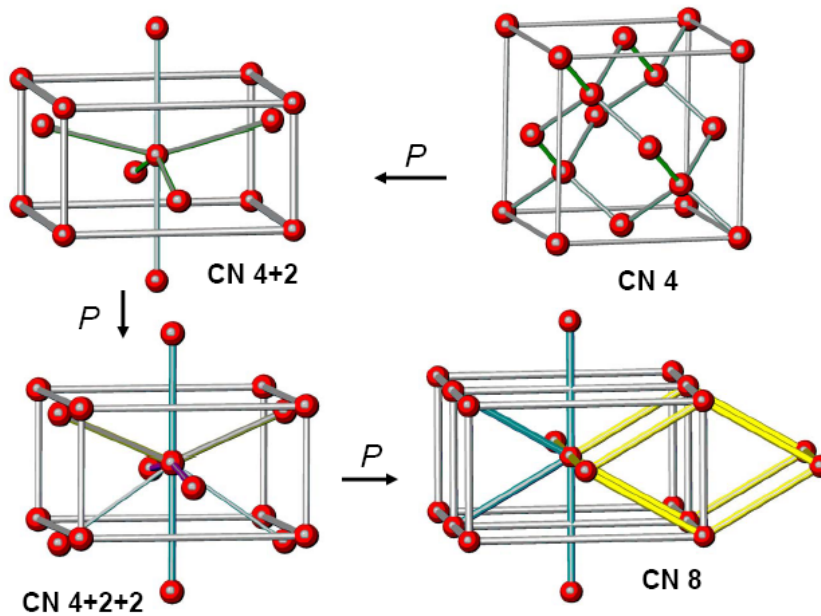


Abb. 4. Modifikationen von Silizium: CN 4: Diamantstruktur; CN 4+2: β -Sn Typ; CN4+2+2: sogenannte *Imma* Phase; CN8: hexagonal primitive Anordnung.

Iod bildet bei 49 GPa nach einigen Zwischenformen eine tetragonale Form (Abb. 5) mit gleichen I-I-Abständen in der Schicht, und schließlich bei 64 GPa eine kubische Struktur mit metallischen Eigenschaften.

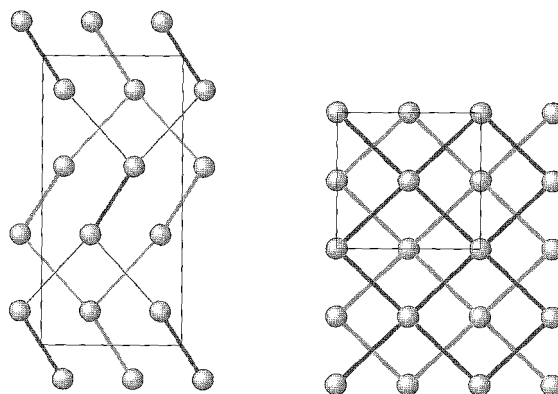


Abb. 5. Strukturen von Iod-I und Iod-IV.

Der Elementhalbleiter Arsen wandelt von der rhomboedrischen Form (verzerrt kubisch primitiv, CN 3+3) bei 25 GPa in eine kubisch primitive Modifikation um, die metallische Eigenschaften hat. Im Stabilitätsbereich der Niederdruckphase nähert sich das c/a Verhältnis dem Wert an, der mit einer kubischen Metrik kompatibel ist. Bei der Phasenumwandlung erfolgt eine sprunghafte Änderung.

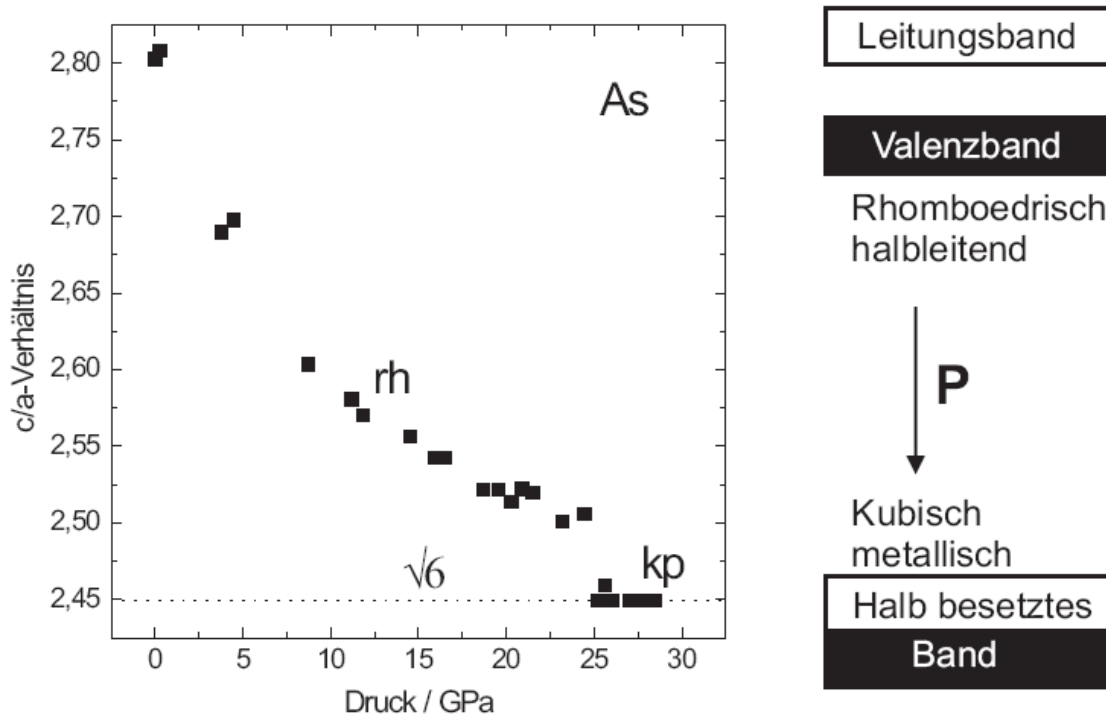


Abb. 6. Phasenumwandlung von Arsen.

Bei Alkali- und Erdalkalimetallen treten Ausnahmen von der Druck-Koordinationsregel auf, die durch Änderungen der Elektronenkonfiguration hervorgerufen werden. So kristallisiert das Lithium bei Normaldruck kubisch-raumzentriert (CN8), ab 7.5 GPa kubisch flächenzentriert (CN12) und oberhalb von 40 GPa rhomboedrisch (CN 6+6). Bei weiterer Druckerhöhung wird eine neue kubische Kristallstruktur ausgebildet, in der jedes Lithiumatom von 11 Nachbarn umgeben ist. Werden nur die kürzesten interatomaren Abstände berücksichtigt, so besteht die Atomanordnung aus zwei sich durchdringenden Netzen dreifach verknüpfter Li-Atome (Abb. 7). Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass mit zunehmendem Druck ein signifikanter Anteil von p -artigen Zuständen besetzt wird (s - p -Übergang).

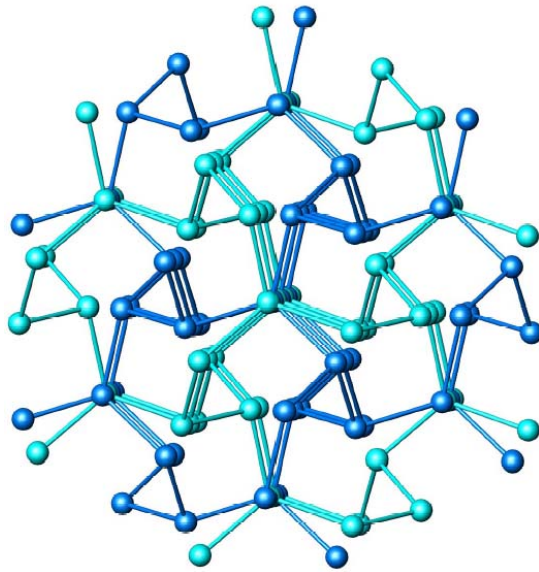


Abb. 7. Kristallstruktur der Hochdruckmodifikation Lithium-IV.

Bei schweren Alkalimetallen wie Cäsium zeigen quantenmechanische Berechnungen, dass Elektronen aus s -Zuständen in d -Orbitale übergehen und gerichtete Bindungen ausbilden (s - d -Übergang). Strukturchemisch macht sich dies in niedrigen Koordinationszahlen bemerkbar. Cäsium hat unter Normalbedingungen eine kubisch innenzentrierte Kristallstruktur (Cs-I). Bei 2.2 GPa transformiert die Anordnung der Atome in die kubisch flächenzentrierte Modifikation Cs-II. Bei 4.2 GPa bildet sich das komplizierte Muster von Cs-III mit zehn (!) gewellten Schichten in der Elementarzelle, Raumgruppe $C222_1$ und Koordinationszahlen zwischen 8 und 11. Cs-IV (Cs besetzt die Thoriumpositionen von ThSi_2) bildet sich bei 4.3 GPa (Abb. 4; RG $I4_1/amd$, CN 8). Bei 11-12 GPa entsteht Cs-V, eine weitere niedersymmetrische Kristallstruktur aus gekippten Oktaedern (Abb. 8; RG $Cmca$, CN 10 & 11). Die chemische Bindung innerhalb dieser oktaedrischen Cluster ist eine Mehrzentrenbindung. Oberhalb von 70 GPa wird wieder eine dichtest gepackte Struktur gebildet ($P6_3/mmc$).

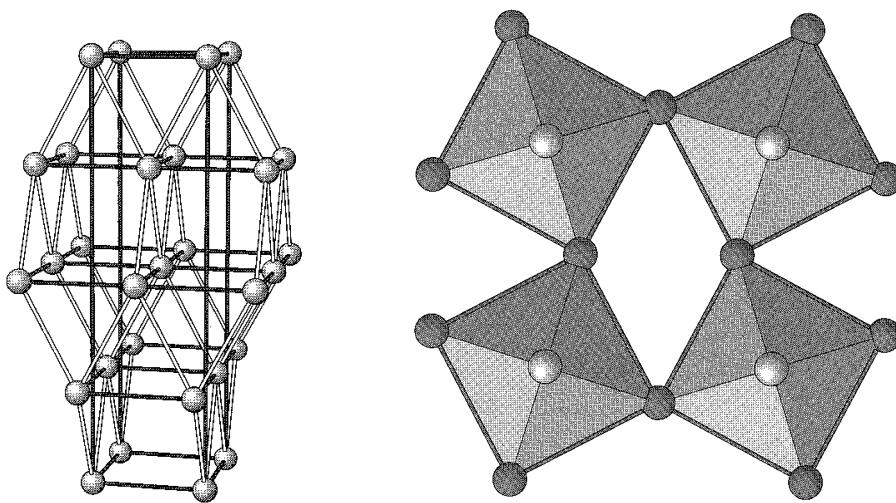


Abb. 8. Kristallstrukturen von Cs-IV und Cs-V.

Ähnliche $s-d$ -Übergänge werden bei den Erdalkalimetallen beobachtet. Die Erniedrigung der Koordinationszahl verursacht hier die Ausbildung auch inkommensurabler Kristallstrukturen, z.B. beim Sr-V (Abb. 9); Wirts- und Gastgerüst haben gleiche **a**- und **b**-Achsen, aber unterschiedliche **c**-Achsen. Ähnliche Arrangements werden auch bei Hochdruckmodifikationen von Barium, Arsen, Antimon, Bismuth und Scandium beobachtet.

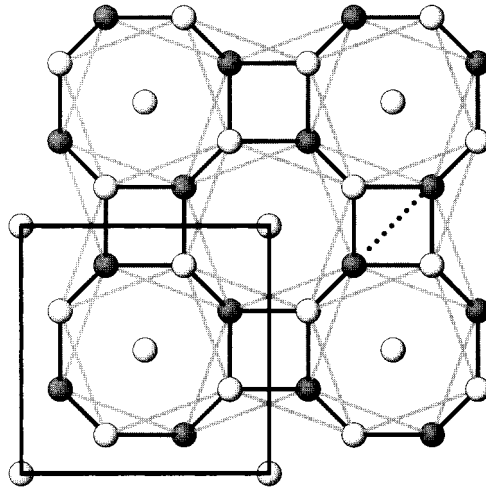


Abb. 9. Inkommensurable Struktur von Sr-V.

Ergebnisse II: Ionische Verbindungen

Binäre Verbindungen aus Elementen, die symmetrisch zu einer Hauptgruppe stehen gemäß $N+k$ und $N-k$ ($k = 1, 2, 3$) werden als Grimm-Sommerfeld Verbindungen bezeichnet. Sie kristallisieren oft in Varianten der Atomanordnung eines Elementes der Hauptgruppe N . Beispielsweise realisieren InAs oder CdTe die Zinkblendestruktur (CN 4), die als binäre Variante von Diamant aufgefasst werden kann. Bei hohen Drücken werden Strukturmuster mit erhöhten Koordinationszahlen gebildet, u.a. auch der Steinsalztyp (Abb. 10).

HD-Phasen von CdTe Grimm-Sommerfeld Verbindung

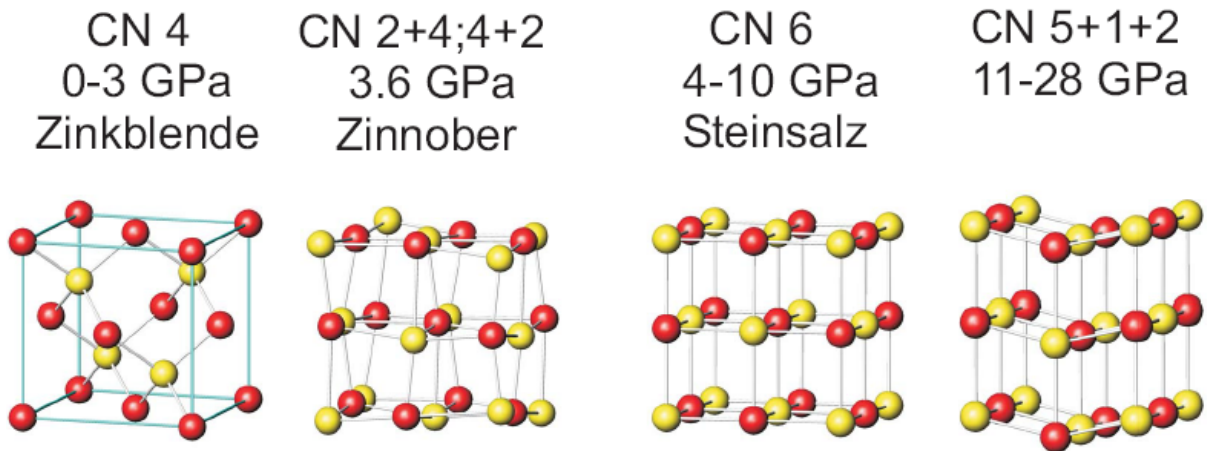


Abb. 10. Strukturen von CdTe.

Auch andere binäre Salze ändern ihre Kristallstruktur bei hohem Druck: Typisch sind Übergänge von der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur in die Steinsalzanordnung (teilweise mit dem Zwischenschritt über den Zinnoberotyp); von der NaCl zur CsCl-Struktur (viele Erdalkalichalkogenide, z.B. CaO bei 60 GPa); oder von Flussspat in die PbCl_2 -Struktur, z.B. CaF_2 bei 9 GPa.

Die Verbindung CsAuCl_3 ist eine gemischvalent Verbindung gemäß $\text{Cs}_2(\text{AuCl}_4)(\text{AuCl}_2)$ und kristallisiert in einer verzerrten Perowskivariante. Bei Normaldruck haben die planaren AuCl_4^- - bzw. die linearen AuCl_2^- -Anionen zusätzlich zwei bzw. vier lange $\text{Au}^{\text{III}}\text{-Cl}$ -Kontakte, die zu einer stark verzerrt oktaedrischen Umgebung führen (Abb. 11). Bei etwa 10 GPa sind die Kontakte zu normalen Bindungslängen geschrumpft, so daß oktaedrische Au(II) -Zentren in einer Perowskitstruktur vorliegen.

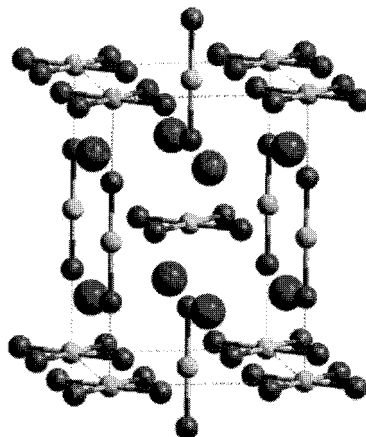


Abb. 11. Struktur von $\text{Cs}_2(\text{AuCl}_4)(\text{AuCl}_2)$ unter Normaldruck.

Ergebnisse III: Einfache Moleküle

Bei hohem Druck kondensieren viele Gase auch bei Zimmertemperatur zu Festkörpern.² Als Beispiel nehmen wir das Ammoniak. Durch Abkühlen bekommt man Kristalle, aber die Kristallstruktur ist ungeordnet. Bei hohem Druck (3.5 GPa) bildet sich die geordnete Phase Ammoniak-IV, das mittels Neutronenbeugung untersucht wurde. Das H-Brücken-Muster ist kompliziert (Abb. 12) und schließt Dreizentersysteme ein.

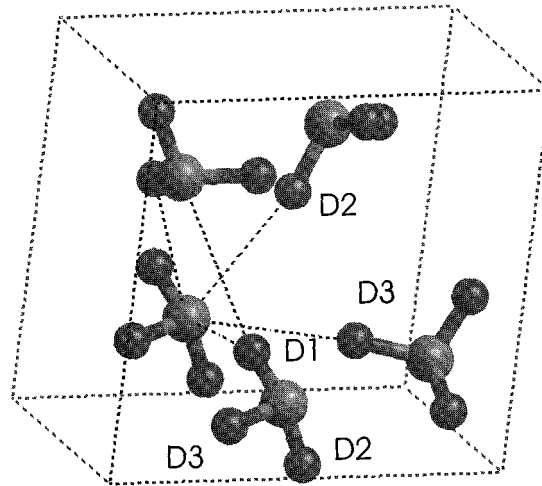


Abb. 12. Struktur von (deuteriertem) Ammoniak-IV.

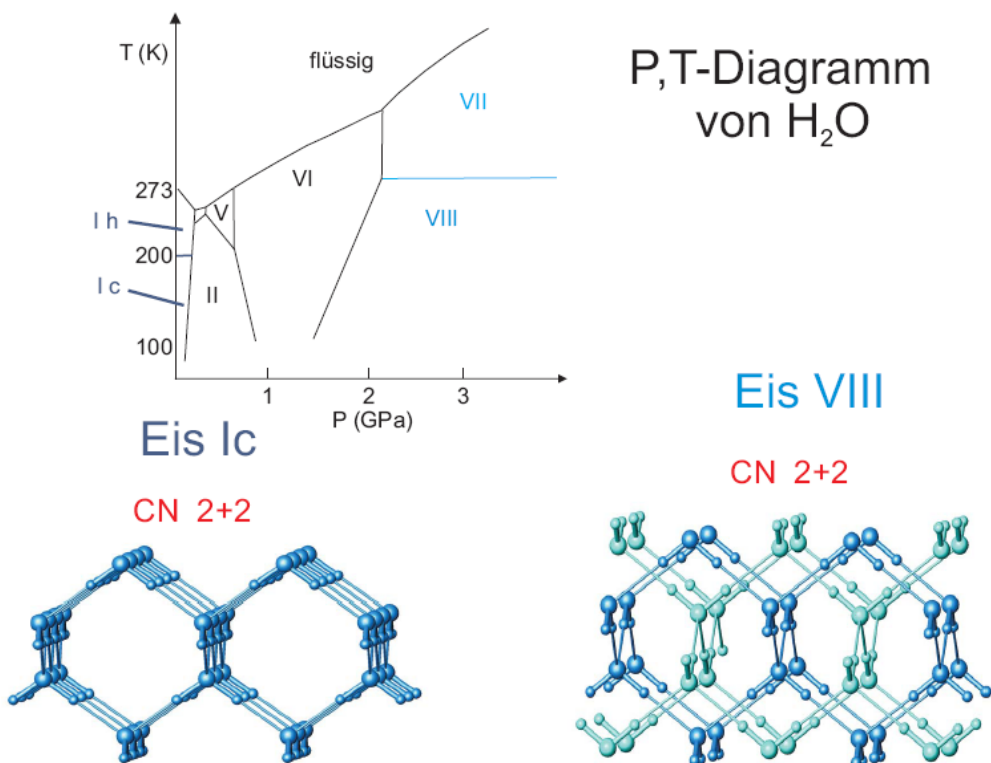


Abb. 13. Struktur einiger Eismodifikationen (s. Text – nächste Seite – und Abb. 14).

² Wichtig auch für die Astrophysik!

Auch Wasser kristallisiert bei erhöhten Drücken bereits bei Zimmertemperatur. Die Netzwerke der Festkörper werden durch Wasserstoffbrücken aufgebaut und haben große Hohlräume und daher niedrige Dichte (beispielsweise Eis Ic). Bei hohen Drücken werden dichtere Strukturen gebildet, so im Eis VIII (Abb. 13 und 14). Hier durchdringen sich Netzwerke, von denen jedes einzelne dem von Eis Ic entspricht. Bei Erhöhung des Druck auf etwa 60 GPa nehmen die Wasserstoffatome Positionen ein, die symmetrisch zwischen den Sauerstoffpositionen angeordnet sind.

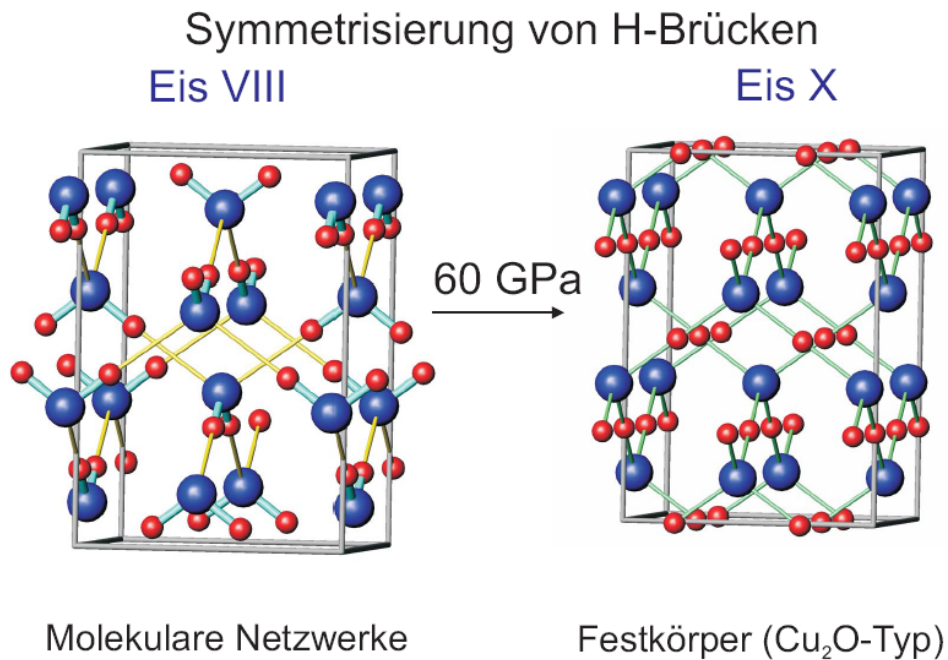


Abb. 14. Struktur weiterer Eismodifikationen (vgl. Abb. 13).

Gashydrate weisen bekannte Clathratstrukturen (mit wohldefinierten Idealzusammensetzungen) auf. Für die Umwelt sind die Methanhydrate wichtig (sogenanntes Methaneis). Das normale Clathrat hat die Zusammensetzung Wasser:Methan = 17:3. Bei 0.9 GPa entsteht das Methanhydrat-II, ein ebenfalls bekannter Strukturtyp (Zusammensetzung 7:2) mit großen und kleinen Hohlräumen. Ab 1.9 GPa bildet sich Methanhydrat-III (Abb. 15), das kein Clathrat mehr ist, sondern eine Struktur mit endlosen Kanälen, in denen die Methanmoleküle angeordnet sind. Dabei werden extrem kurze C··O-Abstände von 320 pm beobachtet (vgl. 380 pm in der Normalform).

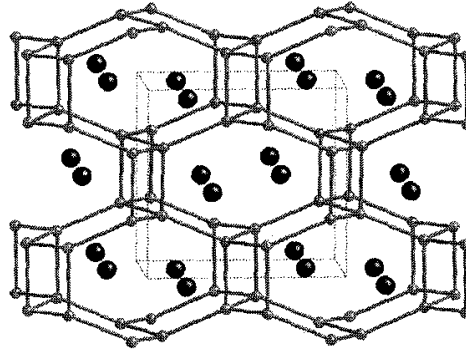


Abb. 15. Struktur von Methanhydrat-III.

Ergebnisse IV: Andere Molekülverbindungen

Polymorphie ist die Eigenschaft einer Verbindung, in mehr als einer Kristallform zu existieren. Versuche, neue Polymorphe einer Verbindung zu entdecken, basieren i.A. auf Kristallisationsversuchen aus verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen. (Dabei entstehen oft neue Solvate, die oft als „Pseudopolymorphe“ bezeichnet werden). Eine alternative Methode, neue Polymorphe herzustellen, wäre die Hochdruckkristallisation. Die Methode funktioniert gut bei Verbindungen, die bei Normalbedingungen Flüssigkeiten sind, denn sie erstarren unter Druck. Größere „Kleinmoleküle“ sind unter Normalbedingungen Feststoffe, so daß eine erfolgreiche Phasenumwandlung unter Einkristallbildung unwahrscheinlich ist.

Eine Ausnahme bilden seltene Fälle, bei denen die Strukturänderungen *isosymmetrisch* stattfinden (unter Beibehaltung der Raumgruppe). Ein solches Beispiel ist das *L*-Serin (S. Parsons et al., *Acta Cryst.* **B61**, 58 (2005)). Bei zunehmendem Druck wird die Zelle kleiner; damit geht eine wesentliche Verkürzung einiger C-H \cdots O-Wechselwirkungen (in einem Fall H \cdots O von 275 auf 244 pm) einher. Bei 5.4 GPa bildet sich das Serin-II, wobei der Einkristall und die Raumgruppe erhalten bleiben; das Volumen der Zelle nimmt stark ab, mit Dichte 1.865 g/cm³ und Volumen/Nicht-H-Atom 13 Å³. Ein Blick auf die Packungsdiagramme (Abb. 16) zeigt, daß die Moleküle ihre Plätze behalten, sich einige Gruppe jedoch drehen, so daß ein neues H-Brücken-Muster entsteht (OH \cdots OH-Ketten werden durch OH \cdots Carboxylat-Wechselwirkungen ersetzt). Die Struktur zeigt auch die Nachteile der Hochdruckmessungen, weil es nur 140 unabhängige Reflexe gab (andere waren von der Hochdruckzelle abgeschattet). Das erschwert die Strukturlösung (man ist auf Direktraummethoden angewiesen) sowie die Verfeinerung (es sind sehr viele Restraints notwendig). Ähnliche Probleme gab es auch bei den weiteren Strukturen in diesem Kapitel.

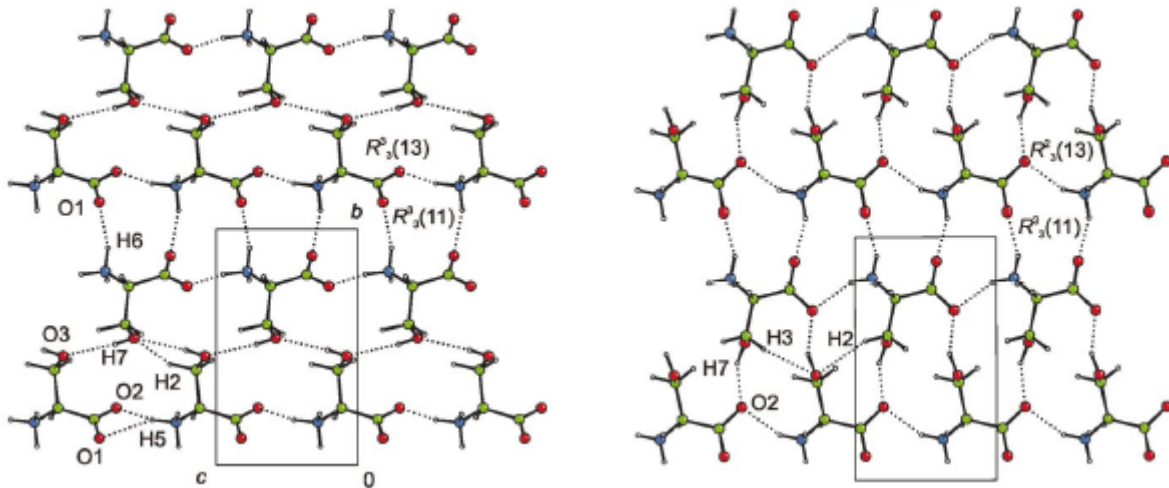


Abb. 16. Struktur von *L*-Serin. Links: unter Normalbedingungen; rechts: Serin-II bei 5.4 GPa

Eine alternative Möglichkeit, Hochdruckmodifikationen zu bekommen, ist die Kristallisation bei hohem Druck. Eine gesättigte Lösung wird in die Hochdruckzelle eingefüllt und unter Druck gesetzt. Das führt in der Regel zu einem polykristallinen Niederschlag. Die Zelle wird erwärmt, damit fast alle Kristallite sich lösen, dann wieder gekühlt, so daß sich größere Kristalle bilden. Nach einigen Zyklen hat man einen Einkristall. Mit dieser Methode gelang es, neue Solvate des Paracetamols zu bekommen, nämlich ein Methanolsolvat (Abb. 17) und ein Dihydrat (C.R. Pulham et al., *CrystEngComm* **6**, 504 (2004); vgl. Abb. 2).

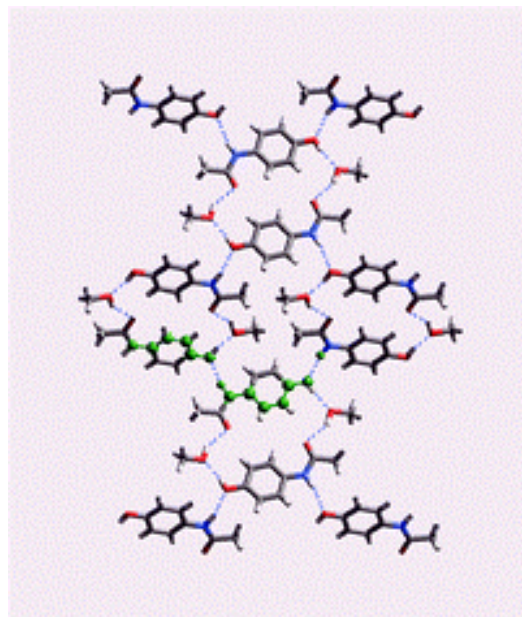


Abb. 17. Struktur des Methanolsolvats von Paracetamol bei 0.6 GPa.