1 Einleitung

Unter der Anzahl von Kristallstrukturen, die zur [illegible] zu rechnen sind, sind zwei Vorgänge [illegible] verschiedene Konzepte entwickelt worden. Eine [illegible] Konzept [illegible] der Beschreibung [illegible] Kristallstrukturen [illegible] Nachbarplatz [illegible] Setzen der Kugelpackungen [illegible] partielle Besetzung [illegible] Dieses [illegible] Konzept wurde von Hauptman [illegible] entwickelt. Dabei werden Kristallstrukturen nach Symmetrieaspekten klassifiziert. Ausgehend von einem hochsymmetrischen Strukturtyp, dem Grundtyp, lassen sich durch Verringerung der Symmetrie verschiedene Kristallstrukturen einer Struktur ableiten. Wesentlich ist dabei die Betrachtung der angeordneten Raumgruppen, denn jede Verringerung der Symmetrie bedeutet Übergang zu einer Untergruppe. Verzerrungen und/oder Abweichungen des Bauelements Strukturtyps [illegible] werden. Die Symmetriebeziehungen werden mit Hilfe [illegible] organisierten Kristallographen-Datenbank dargestellt. [illegible] die Raumgruppen des Grundtyps sind von der [illegible] Raumgruppen abgeleitet. Mit diesem Konzept lassen sich [illegible] die Kristallstrukturen [illegible] Verwandtschaften [illegible] Gemeinsamkeiten [illegible] Strukturtypen herausarbeiten, [illegible] Verwandtschaften.

In dieser Arbeit wird [illegible] Konzept [illegible] Strukturbeziehungen [illegible] die Symmetrie [illegible] der Strukturtypen [illegible], andererseits wird versucht, mögliche Kristallstrukturtypen vorherzusagen.

Die Kristallstruktur einer Verbindung vorherzusagen, stellt ein [illegible] Problem der Chemie dar. Im Prinzip müssen die Schrödingergleichungen [illegible] gelöst werden, was aufgrund der Vielzahl der beteiligten Kerne und Elektronen nicht [illegible] durchführbar [illegible] wird. Von diesem Hintergrund [illegible] eine [illegible] Ansatz, um die Vorhersage von Kristallstrukturen [illegible] zu können. Eine Übersicht [illegible] verschiedener Methoden [illegible] [illegible].

Allgemeine Methoden lassen sich mit Hilfe der Theorie [illegible] Berechnungen und Vorhersagen. Ein [illegible] Beispiel ist [illegible] der [illegible], das vom Frenkel [illegible] berechnet wurde und an [illegible] Strukturen verwendet wird.

Die Grundlage für die Vorhersage von Kristallstrukturtypen bildet ein Strukturmodell, welches [illegible] Aspekte [illegible] Kristallstrukturen [illegible] [illegible]. Daraus lässt sich folgern, dass [illegible] Strukturtypen [illegible]

Verbindung bevorzugt sein sollten. Es ist daher sinnvoll zu ermitteln, wieviele mögliche Strukturtypen es für eine vorgegebene Zusammensetzung gibt. Zu diesem Zweck werden mit Hilfe des Tabellenwerks von Müller [6] oder dem Programm [illegible] [7] Bärnighausen-Stammbäume erstellt, die folgenden Randbedingungen entsprechen:

1. Ein Teil der Atome [illegible] eine dichteste Kugelpackung [illegible].
2. Die übrigen Atome sollen Tetraeder- und/oder Oktaederlücken dieser Kugelpackung besetzen.
3. Es werden nur bestimmte Zellvergrößerungen betrachtet.

An der Spitze eines Stammbaums steht als Aristotyp die Raumgruppe der betrachteten Kugelpackung. Beim Symmetrieabbau und dem Übergang zu den untergeordneten Hettotypen ist zu verfolgen, wie sich die Punktlagen der Oktaeder- und Tetraederlücken sowie der Kugelpackungspositionen verhalten. Spalten Punktlagen auf, so entstehen neue Strukturtypen. Spaltet keine der betrachteten Punktlagen auf, wird die Raumgruppe nicht in den Stammbaum aufgenommen, es sei denn, sie ist zur Erläuterung einer weiteren Untergruppe zwingend erforderlich. Die Symmetrie des Stammbaums wird so weit erniedrigt, bis alle Punktlagen unabhängig voneinander sind oder die gewählten Randbedingungen nicht mehr erfüllt sind.

In einem Bärnighausen-Stammbaum werden Symmetriebeziehungen durch Pfeile dargestellt. Die Pfeile sind mit Buchstaben und einer Zahl versehen. Die Buchstaben bezeichnen die Art des Symmetrieabbaus: t steht für translationengleich, k für klassengleich und i für isomorph. Die nachfolgende Zahl gibt den Index der Symmetriereduktion an, [illegible] die Anzahl der Symmetrieelemente [illegible]. Falls erforderlich sind Zelltransformationen als Vektorsumme der Basisvektoren der Obergruppe angegeben. Ursprungsverschiebungen sind ebenfalls bzgl. des Koordinatensystems der Obergruppe angegeben.

Mit solchen Symmetrie-Stammbäumen können [illegible] Phase auftretende Strukturmodelle kompakt beschrieben werden [8]. Auch bestimmte Aspekte der Phasenumwandlungen lassen sich so beschreiben [9].

Mit Hilfe der kristallographischen Gruppentheorie kann nun berechnet werden, wieviele unabhängige Strukturtypen bei einer vorgegebenen Zusammensetzung im Stammbaum existieren. Das Verfahren [illegible] [10] [illegible] mit dem Programmsystem [illegible] [11], bestehend aus den Unterprogrammen [illegible] und [illegible], [illegible] Matrix M [illegible] im Prinzip eine mathematische Formulierung des Bärnighausen-Stammbaums ist. Grundlage des Rechenverfahrens ist das

Der von vom Mute [12, 13] vorgelegte Erweiterung des Satzes von Polya [14] ist McKay an [15] für die Anwendung dieser Theorie auf konkrete physikalische Probleme angepasst.

Die Elemente der Matrix M berechnen sich nach der Formel

$$m_{ij} = \frac{1}{|G_i|} \frac{|G_j|}{|G_i|} \frac{|G_i|}{|G|} \sum_{g \in G_i \cap G_j} \chi(g) \qquad (1)$$

G = Automorphismengruppe des Stammvorrates

$G_1, \ldots, G_k$ = Untergruppen von G, $G_1 = G$, $G_k = \{E\}$

G_i = Untergruppe der Gruppe G

G_j = Untergruppe der Gruppe G

$|G_i|$ = Anzahl der konjugierten von G_i in G

$|G_i \cap G_j|$ = Anzahl der konjugierten von G_i in G die auch Untergruppen von G_j sind

$\chi(g)$ = Symmetriecharakteristik von $g \in G$

$\chi(g)$ = charakteristische Funktion, $\chi(g) = 1$, wenn $g \in G_i$, $\chi(g) = 0$, wenn $g \notin G_i$

Der mathematische Hintergrund der Theorie soll hier nicht weiter erläutert werden. Entscheidend für das Verständnis ist, dass mit der Theorie nicht nur einzelne Gruppen, sondern auch Untergruppen-Beziehungen, sowohl innerhalb wie auch zwischen den Kompositionen von G und G_i von G. Die Elemente der Kompositionen G_i werden dann entsprechen wieder unterschiedlichen Strukturtypen. Die Untergruppe schließlich ist eine Obergruppe, wenn alle zwei Strukturtypen einer Untergruppe bzgl. G äquivalent sind. Die Anzahl der verschiedenen Strukturtypen ist mit dem Programm PolyA [16] berechnet und ergibt sich nach

$$z = M \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \qquad (2)$$

Die Zahlen z_i = $z_1, \ldots, z_k$ haben einen ganzzahligen Wertebereich und sind stets ≥ 1. Die Rechengruppe G_i kann entsprechend der Zusammensetzung z_i in Unterklassen U_i gemäß der Rechengruppe G_i Anzahl n_i = z_i Möglichkeiten der Strukturtypen konstruiert werden.

Das Programm berechnet somit eine mögliche Zusammensetzung $A, B, C, D, R, S, X, Y, Z$ = n_i Anzahl möglicher Strukturtypen für jede Rechengruppe des Stammvorrates. A, B und C bezeichnen Oktaederlücken, D, R und S Tetraederlücken, X, Y und Z Kuboctaederlücken. Dabei ist zu beachten, dass die Parameter besetzt sind oder nicht. Die Eingabe der Anzahl der Strukturtypen $A, B, \ldots, Z$ und Zahl der Wiederholungen nicht mit der vorgegebenen Zusammensetzung verwechselt werden, der Strukturtyp schon in einer Operation realisierbar ist. Das Programm berechnet nur eine Rechengruppe und

[illegible] Ziel der Arbeit ist, auf diese Art Verwandtschaften zwischen verschiedenen Verbindungen aufzuzeigen und neue, noch nicht gefundene Strukturtypen zu finden und mögliche Modellverbindungen für diese anzugeben. Dabei werden zunächst bekannte Verbindungen in die Strukturtypen eingeordnet. Es wird versucht, bestimmte Strukturtypen wie die Basis von Vergleichsverbindungen, wie den Kreuzt von Pauling [7], entscheiden, ob ein Strukturtyp [illegible] existieren oder nicht.

Dafür wurde versucht, mit einer [illegible] Strukturtypen finden, die von der bekannten Verbindung [illegible] sind. Interessant [illegible] nach Vorbeet zu [illegible] ob er [illegible], [illegible] nicht existieren.

Ähnliche Untersuchungen wurden schon von Mizuyen [18], Sens [19], El-Sebb [20] und Gossah [20] durchgeführt. Zwei [illegible] Arbeiten, die sich mit der Nomenklatur der [illegible] Strukturtypen besonders eines Formelsystems beschäftigen [21].

Zum ersten mal wurden in dieser Arbeit [illegible] und [illegible] Untergruppen der Raumgruppen [illegible] Kristallsysteme Berücksichtigung. Nach der [illegible] Kugelpackung wurde in dieser Arbeit verzichtet.

Jedem Strukturtyp ist eine Tabelle mit den Koordinaten auf der entsprechenden Raumgruppe angeschlossen. Raumgruppen wurden dabei mit dem vollständigen Hermann-Mauguin-Symbol und der Raumgruppennummer gemäß von International Tables of Crystallography [22] angegeben. Für die Bezeichnungen wurden die Raumgruppen von Cubic Antiprisms [illegible] Hexaprisms [illegible] benutzt. Hochgestellte Zahlen bezeichnen die Raumgruppenwahl nach der internationalen Tables. Zusätzlich ist noch Lage der angegebenen, aus den Basisvektoren der Hemitypen aus den Basisvektoren des Antitypus errechnen. Unterstreichungen sind unter Bezug auf die Elementarzelle des Antitypus angegeben. Die Koordinaten wurden auf Null oder auf Hundertstel angegeben, wenn sie durch die Symmetrie bestimmt sind, sonst wurden auf drei Stellen gerundet. Verschiedene Differenzen in [illegible] wurden auf [illegible] Zehntel [illegible].

Jeder Abbildung sind die Polyeder [illegible] gleichen Farbe [illegible] Zentralatome dargestellt.

2 Strukturverwandtschaften bei Elpasolithen

2.1 Einleitung

Es soll die hier erstmalig erfolgte Formel A_2BMX_6 und besonders die Übersetzung des Perovskit-Typs beschreiben. Die Formel des Perovskit ABX_3 ist dabei verdoppelt, weil die andere chemische Formel [1] [2] [3] verwendet wird. Verwendete Elementsymbole: A = Alkali- und Erdalkalimetall, M = Übergangsmetall, X = Halogenid, Cyanid und Nitrit bekannt. Während die A-Positionen in der Regel nur mit einem Element besetzt werden, kann je nach Kombination unterschiedlicher Metalle des Periodensystems die B- und B'-Position unterschiedlich besetzt werden.

Vom Elpasolith-Typ, dessen Namensgeber K_2NaAlF_6 ist, sind zahlreiche Isotypen und -varianten bekannt, wie z.B. Fehlstellen, Verzerrungen oder Veränderungen der Koordinationszahlen.

Um Strukturverwandtschaften zu verdeutlichen, wird hier das von Hartwig entwickelte Konzept der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen verwendet. Dabei werden die kristallographischen Raumgruppen, deren Atomtypen und der Symmetrieabbau in die Untergruppen und Untertypen durch Lauf- und Wurzelbahnen dargestellt. Mit diesem Konzept lassen sich alle Veränderungen, Verzerrungen und Substitutionsvarianten des hier behandelten Elpasolith-Typs erklären.

Zur Beschreibung der Verschiebungsmöglichkeiten der Atome wird die von Glazer [24] entwickelte Notation verwendet, die mit kleineren Korrekturen nach Howard [25] erfolgt. Eine ähnliche, jedoch weniger bekannte Notation wurde von Aleksandrov [26] entwickelt. Woodward [27] hat die Raumgruppen bestimmt, die sich bei Verdoppelung der Gitterkonstanten des Elpasolith-Typs ergeben. Howard und Woodward [28] haben ein Programm entwickelt, um Kristallstrukturen von Perovskiten unter Berücksichtigung der Glazer-Verschiebungen zu berechnen.

Weitere Verzerrungsarten können mit Schoen-Symbolen [29] beschrieben werden. Auswahlregeln und weitere nichtsymmetrische Raumgruppen überschreiten nicht immer quantitativ verwendbare, wenngleich Anwendungen von der schnellen oder strategischen Symmetrie gemacht sind.