

KfK 2574
Januar 1978

**Über die strukturellen
Phasenübergänge von
perowskitähnlichen
Schichtenstrukturen vom
Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$**

G. Heger
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

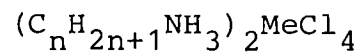
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KFK 2574

Über die strukturellen Phasenübergänge von
perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ



von

Gernot Heger*

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

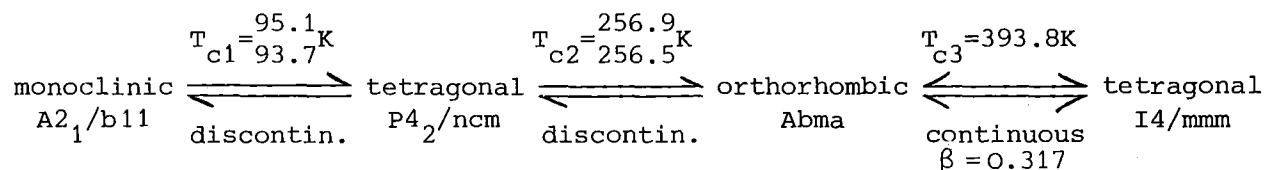
*Mitglied im Sonderforschungsbereich 127:
Kristallstruktur und chemische Bindung im
Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg

On the Structural Phase Transitions of the Perovskite-Type Layer Structures $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$

Abstract

The perovskite-type layer compounds $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ show a variety of different structural modifications. They differ from one another by the order and dynamical behaviour of the $CH_3-CH_2-...-CH_2-NH_3$ chain molecules and the $\{MeCl_6\}$ octahedra layers. These two structural members are coupled together by N-H...Cl hydrogen bonds. According to group theoretical relations the modifications of $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ were ordered in the scheme of a "family tree".

Taking $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ as an example, various experimental investigations incorporated neutron diffraction are reported. They lead to the following sequence of phase transitions:

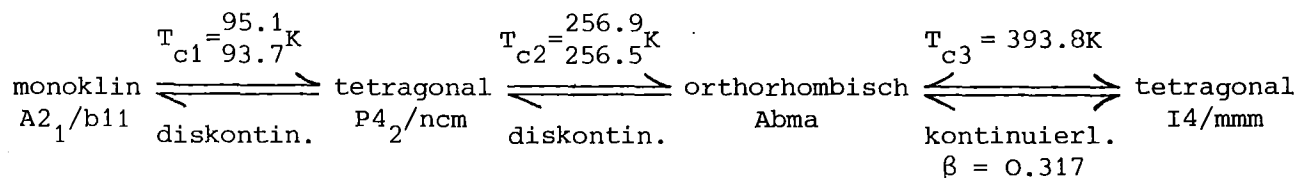


For the phase transitions of $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ a model is developed based on the orientations of the CH_3NH_3 dumb-bell molecules and their interactions with the $\{MnCl_6\}$ layers.

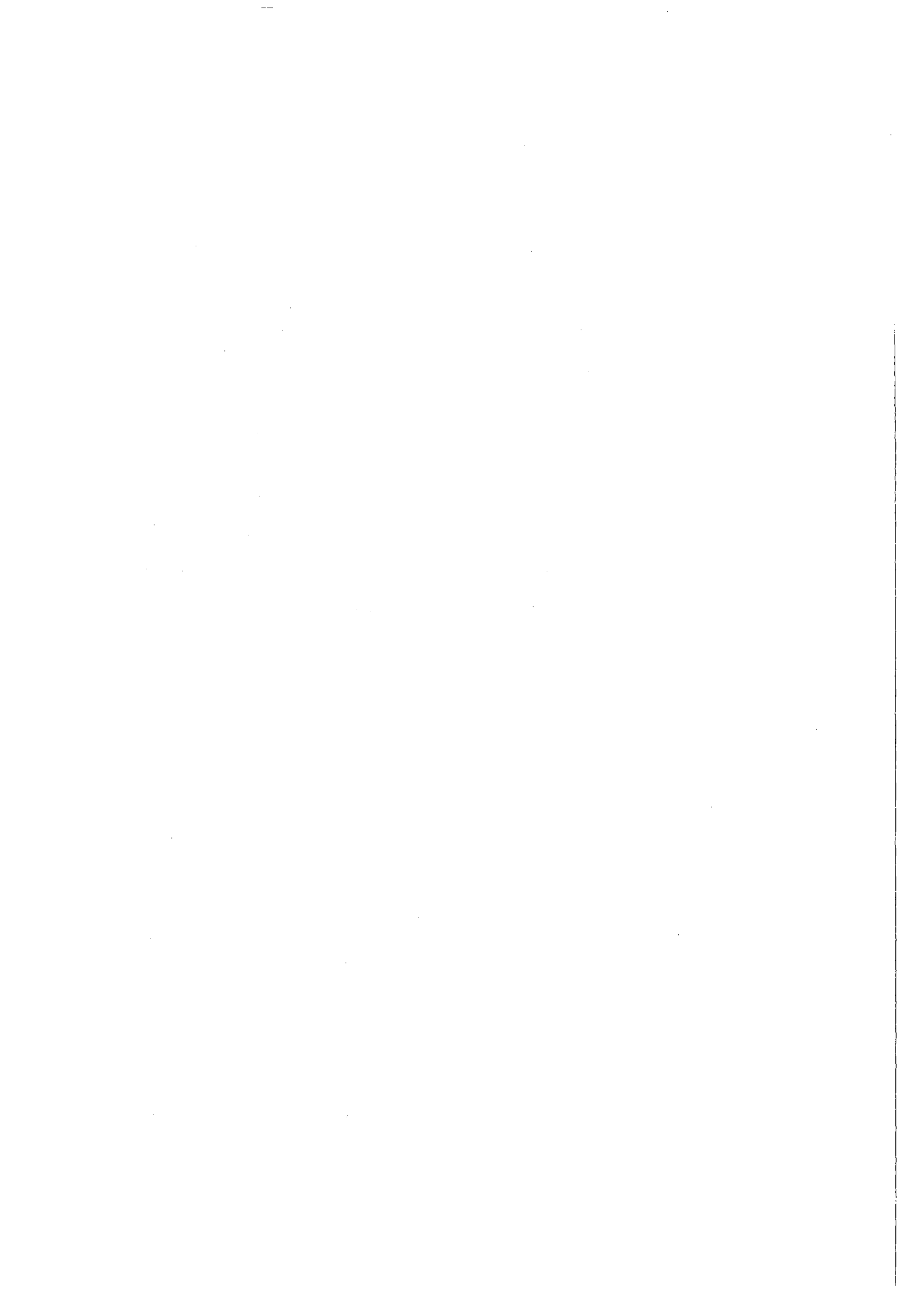
Zusammenfassung

Die perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ zeigen eine Vielzahl von strukturellen Modifikationen, die sich durch die Dynamik und das Ordnungsverhalten der $CH_3-CH_2-...-CH_2-NH_3$ Kettenmoleküle und der $\{MeCl_6\}$ -Oktaederschichten unterscheiden. Diese beiden Baugruppen sind durch N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen aneinander gekoppelt. Für die Modifikationen von $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ wurde aufgrund von gruppentheoretischen Zusammenhängen ein Ordnungsschema in Form eines "Familienstammbaums" entwickelt.

Für das Beispiel $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ wird über die verschiedenen experimentellen Untersuchungen einschließlich Neutronenbeugung berichtet. Damit ergibt sich die folgende Aufstellung von Phasenübergängen:



Zur Beschreibung der Phasenfolge von $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ wurde ein Modell entwickelt, das die Orientierungen der CH_3NH_3 -Hantelmoleküle und ihre Wechselwirkungen mit den $\{MnCl_6\}$ -Schichten berücksichtigt.



Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Die Wasserstoff-Brückenbindung	3
2. Übersicht über die strukturellen Modifikationen und Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$	5
2.1. Vergleich der strukturellen Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$	5
2.2. Beispiel: $(CH_3 NH_3)_2 MnCl_4 \equiv MAMC$	9
2.2.1. Der kontinuierliche Phasenübergang von MAMC bei $T_{c3} = 393.8 \text{ K}$	12
2.2.2. Die diskontinuierlichen Phasenübergänge von MAMC bei T_{c1} und T_{c2}	15
2.2.3. Das magnetische Verhalten von MAMC	16
3. Zur Untersuchung von wasserstoffhaltigen Einkristallen mit Hilfe von Neutronenbeugung (Beispiel: Messungen an MAMC bei verschiedenen Temperaturen)	18
3.1. Das Vierkreisdiffraktometer für Neutronenbeugung P32 im Forschungsreaktor FR2/Kernforschungszentrum Karlsruhe	18
3.2. Einrichtungen zur Variation der Proben temperatur	22
3.3. Der MAMC-Probenkristall	25
3.4. Zu den Neutronenstreudaten von MAMC: Problem der inkohärenten H-Streuung	27
3.5. Bestimmung des linearen Schwächungskoeffizienten μ	31
3.6. Messung der Reflexintensitäten zur Strukturbestimmung von MAMC in den einzelnen Modifikationen	33
3.6.1. Tetragonale Phase bei hohen Temperaturen (HTT-Phase)	33
3.6.2. Orthorhombische Phase bei Raumtemperatur (RTO-Phase)	34

3.6.3.	Tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen (LTT-Phase)	35
4.	Strukturbestimmungen von MAMC	36
4.1.	Tetragonale Phase bei hohen Temperaturen (HTT-Phase)	41
4.2.	Orthorhombische Phase (RTO-Phase)	43
4.3.	Tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen (LTT-Phase)	46
4.4.	Monokline Phase (LTM-Phase)	49
5.	Analyse der strukturellen Phasenübergänge von MAMC	51
5.1.	Der "Familienstammbaum" der perowskitähnli- chen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$	51
5.2.	Diskussion der strukturellen Phasenübergänge von MAMC	54
5.2.1.	Der kontinuierliche Phasenübergang HTT-RTO	58
5.2.2.	Die diskontinuierlichen Phasenübergänge RTO-LTT und LTT-LTM	61
5.3.	Vergleich der strukturellen Phasenübergänge von MAMC und EAMC	64
6.	Zusammenfassung	67
7.	Literaturverzeichnis	69

1. Einleitung

Die Verbindungen vom Typ R_2MeX_4 (mit R = einwertiges Kation bzw. organischer Rest, Me = zweiwertiges 3d Übergangsmetallion und X = Halogenion) sind als zweidimensionale magnetische Modellsysteme und wegen ihrer strukturellen Phasenübergänge von großem physikalischem Interesse.

Diese Verbindungen kristallisieren in Strukturen vom K_2NiF_4 -Typ /1/ und werden als perowskitähnliche Schichtenstrukturen bezeichnet. Um den engen Zusammenhang mit dem kubischen Perowskit zu verdeutlichen, sind in Abb. 1 die Elementarzellen von $KMnF_3$ /2/ und K_2MnF_4 /3/ einander gegenübergestellt. Die

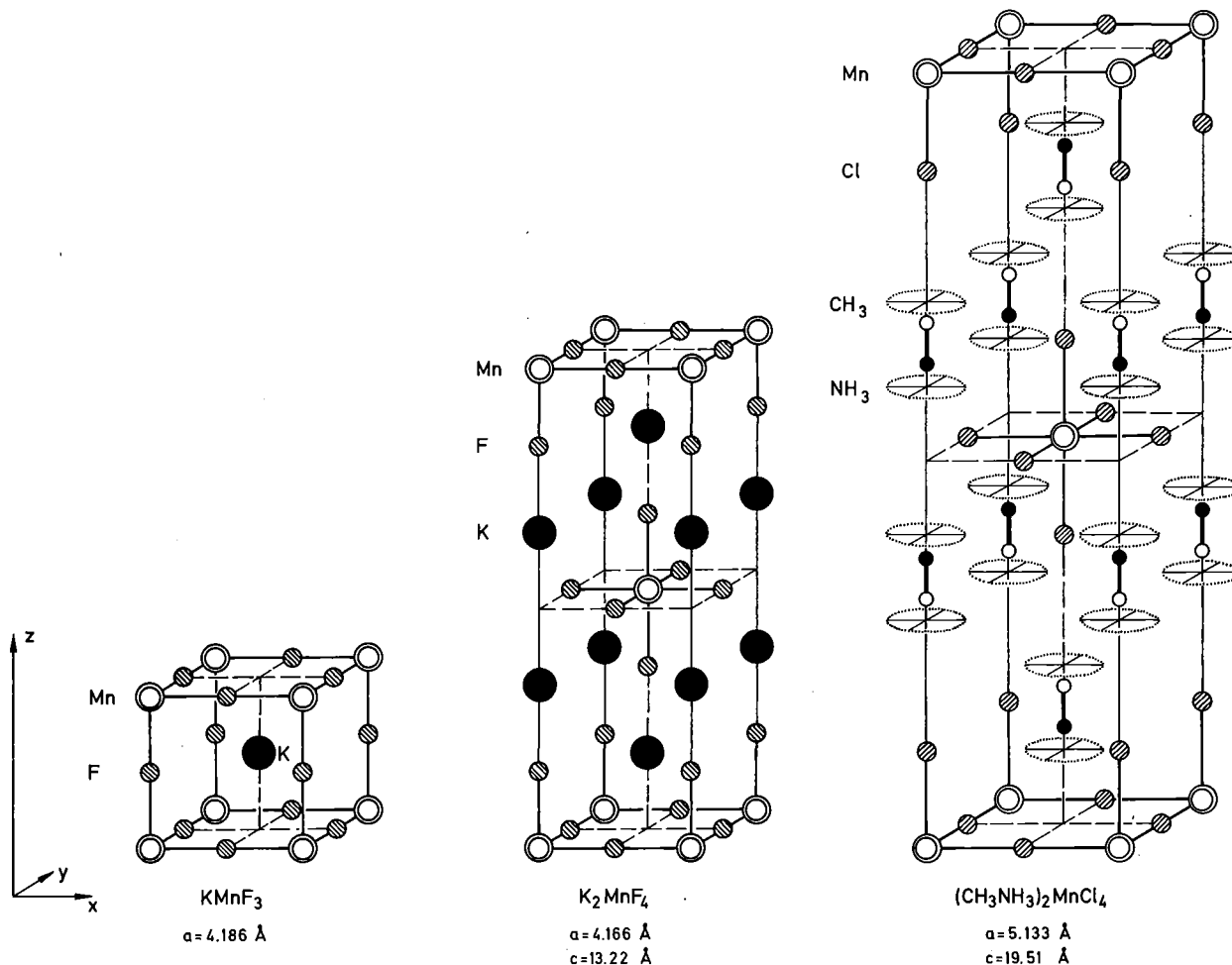


Abb. 1 Vergleich der Elementarzellen des kubischen Perowskits (Beispiel: $KMnF_3$) und der tetragonalen K_2NiF_4 -Struktur (Beispiele: K_2MnF_4 und $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$)

Perowskit-Struktur (Beispiel: KMnF_3) ist gekennzeichnet durch ein Gerüst von dreidimensional eckenverknüpften Anionen-Oktaedern. Dazu kommen Me-Kationen in den Oktaederzentren und 12-fach koordinierte Kationen in den Zellenmitten. Einzelne Schichten, die aus eckenverknüpften MeX_6 -Oktaedern mit den einfach positiven R-Kationen gebildet werden, bezeichnet man als perowskitähnliche Schichten. Setzt man sie sandwich-artig aufeinander, so daß jeweils benachbarte Schichten um die halbe Flächendiagonale der quadratischen Einheit gegeneinander verschoben sind, so ergibt sich die tetragonale K_2NiF_4 -Struktur (Beispiel in Abb. 1: K_2MnF_4). Für KMnF_3 und K_2MnF_4 konnte gezeigt werden, daß die Bindungsverhältnisse in den Schichten für vergleichbare Vertreter des Perowskits und der K_2NiF_4 -Struktur wie erwartet - gleich sind / 4 /. Andererseits werden die Abstände zwischen benachbarten Oktaederschichten wesentlich größer (z.B. für KMnF_3 : 4.186 Å und für K_2MnF_4 : 6.61 Å). Diese Aufweitung der Abstände zwischen den Oktaederschichten läßt sich durch den Einbau von organischen Gruppen anstelle der einfach positiv geladenen Kationen außerordentlich verstärken. So steigt der Zwischenschichtabstand für $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ auf 9.755 Å an / 5 / (siehe Abb. 1).

Das magnetische Verhalten der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen ist geprägt durch die spezielle Anordnung der paramagnetischen Übergangsmetallionen in ebenen quadratischen Netzen, die voneinander weit separiert sind. Wegen der dominanten magnetischen Wechselwirkungen in den ausgezeichneten Ebenen werden die R_2MeX_4 -Verbindungen als Modellsysteme zum Studium von zweidimensionalen Magneten untersucht / 6 /. Mit wachsendem Abstand zwischen den Oktaederschichten nimmt die ohnehin sehr kleine magnetische "Zwischenschichtwechselwirkung" noch ab. Der Einbau von Molekülgruppen soll also zu möglichst ungestörten zweidimensionalen magnetischen Systemen führen.

Während die R_2MeX_4 -Verbindungen ohne organische Gruppen im festen Zustand weitgehend stabil sind, findet man für die perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$

($n = 1, 2, 3, \dots$) mit eingebauten Alkylamino-Kettenmolekülen eine Vielzahl von strukturellen Phasenübergängen*. Diese Phasenumwandlungen sind auf ein stufenweises Ordnungsverhalten der Alkylaminmetallchloride zurückzuführen. Dabei kommt der speziellen Dynamik der $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dots\text{-CH}_2\text{-NH}_3$ Moleküle und ihrer schwachen Kopplung an die $\{\text{MeCl}_6\}$ -Oktaederschichten eine besondere Bedeutung zu.

In der vorliegenden Arbeit wird über die bisher bekannten Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ berichtet. Die einzelnen Modifikationen und Phasenumwandlungen werden in Form eines Familienstammbaums nach gruppentheoretischen Gesichtspunkten geordnet. Ausgehend von den Ergebnissen der Neutronenbeugungsuntersuchungen wird ein Modell zur Erklärung der Phasenübergänge von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ entwickelt.

1.1. Die Wasserstoff-Brückenbindung

Bei einer Wasserstoff-Brückenbindung vermittelt der Wasserstoff die Bindung zwischen zwei (stark elektronegativen) Atomen A und B. Die H-Brückenbindung ist weitgehend ionisch. Meist bewirkt ein stärkerer kovalenter Anteil, daß das H-Atom näher bei einem seiner beiden Liganden liegt. Bei der Darstellung $\text{A-H}\dots\text{B}$ wird dies durch den Bindungsstrich zwischen A und H deutlich gemacht. H-Brückenbindungen sind nicht sehr stark. Ihre Bindungsenergien liegen zwischen 2 und 10 kcal/Mol /9/. Veränderungen der H-Brückenbindungen in Festkörpern können deswegen bei normalen

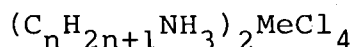
* → 1964 berichtete Willett erstmals über die Herstellung und die Kristallstruktur einiger Cu-Verbindungen /7/.

→ 1973 fanden wir bei magnetischen Untersuchungen von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ den ersten strukturellen Phasenübergang für die Alkylaminmetallchloride /8/.

Temperaturen (Zimmertemperaturbereich) zu strukturellen Phasenübergängen führen.

In den perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ werden die beiden Baugruppen, die Alkylamino-Moleküle und die $\{MeCl_6\}$ -Oktaederschichten, durch N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den NH_3 -Gruppen (N-Atome) und den Cl^- -Ionen aneinander gekoppelt.

2. Übersicht über die strukturellen Modifikationen und Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen



Die perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$ mit $n = 1, 2, \dots, 10$ und $Me = Mn, Fe, Cu$ und Cd zeigen eine große Vielfalt von strukturellen Modifikationen, gekennzeichnet durch ein zunehmendes Ordnungsverhalten mit sinkender Temperatur. Dabei ist eine wachsende Kopplung der Alkylamino-Gruppen an die $\{MnCl_6\}$ -Oktaederschichten über N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen zu beobachten. Die Beweglichkeit der organischen Moleküle nimmt ab und die innermolekularen Bindungen $CH_3-CH_2-\dots-CH_2-NH_3$ verhärteten sich. Für die Verbindungen mit paramagnetischen Ionen ($Me = Mn, Fe$ und Cu) setzt bei tiefen Temperaturen eine - im wesentlichen zweidimensionale - magnetische Ordnung ein. Eine Übersicht über die strukturellen und magnetischen Phasen ist in Tabelle I zusammengestellt. Zusätzlich zu den hier aufgeführten Daten liegen erste Untersuchungsergebnisse für $(C_5 H_{11} NH_3)_2 MnCl_4$ und $(C_{10} H_{21} NH_3)_2 MnCl_4$ vor. Mit DTA-Messungen wurden die folgenden Temperaturen von strukturellen Phasenübergängen bestimmt:

für $n = 5 \rightarrow$ 202 K und 206 K /30/ bzw. 208 K /16/

für $n = 10 \rightarrow$ 310 K /30/ und 309 K /16/.

Weiterhin wurden an den Cu-Verbindungen mit $4 \leq n \leq 10$ magnetische Messungen durchgeführt /14/.

2.1. Vergleich der strukturellen Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$

Ein Vergleich der strukturellen Modifikationen und Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen aus Tabelle I zeigt, daß der zunehmende Ordnungsgrad mit sinkender Temperatur bei Verbindungen mit unterschiedlichem "n" über verschiedene Stufen erfolgt. Umgekehrt findet man für Verbindungen mit gleichen $(C_n H_{2n+1} NH_3)^+$ Kettenmolekülen und unterschiedlichen

Tabelle I: Übersicht über die strukturellen Modifikationen der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$

$(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$		Phasenübergangstemperatur [K]	Raumgruppe (mit Anzahl Z der Formeleinheiten)	Gitterkonstanten [Å]				Referenzen	
Me	n			Abkürzung	beim Abkühlen	beim Aufheizen	a		b
Mn	1	MAMC	393.8 (kontinuierlich) 256.5 / 256.9 93.7 / 95.1 45.3 M ⁺	I4/mmm ; Z = 2	5.133	5.133	19.51	404	Heger et al. (1975) /5/
				Abma ; Z = 4	7.276	7.215	19.41	293	Knorr et al. (1974) /15/
				P4 ₂ /ncm ; Z = 4	7.23	7.23	19.32	188	Heger et al. (1976) /19/
				A2 ₁ /b11 ; Z = 4 mit α = 92.17°	7.133	7.253	19.35	90	Knorr et al. (1974) /15/
				F _A 2'/m' ; Z = 4 a _M = a b _M = b c _M = c					Heger et al. (1973) /8/ Lehner et al. (1977) /27/
Mn	2	EAMC	424 225 42.5 M ⁺	I4/mmm ; Z = 2	5.20	5.20	22.24	435	Heger (1977) /29/
				Abma ; Z = 4	7.353	7.258	22.087	295	Depmeier et al. (1977) /25/
				Pbca ; Z = 4	7.325	7.151	22.08	127	
				magnetische Struktur ähnliche wie bei MAMC					
Mn	3	PAMC	446 396 344 165 110	I4/mmm ; Z = 2	5.20	5.20	27.89	?	
				Abma ? ; Z = 4	7.40	7.34	27.45	400	Depmeier et al. (1977) /25/
				Abma ? ; Z = 4	7.42	7.30	26.97	365	/13/
				Abma ; Z = 4	7.462 7.458	7.247 7.169	25.80 25.61	293 182	Peterson & Willett (1977) Depmeier et al. (1977) /25/
				Pbca ; Z = 12	7.45	21.41	25.54	130	Depmeier et al. (1977) /25/
Fe	1	MAMC	328 (kontinuierlich) 231.2 / 231.7 94.46 M ⁺	I4/mmm ; Z = 2	5.1	5.1	19.2	?	Mostafa & Willett (1971) /12/
				Abma ; Z = 4					Knorr et al. (1974) /15/
				P4 ₂ /ncm? ; Z = 4					Keller et al. (1976) /21/
Cu	0	DACuC	Phasenübergänge nicht bekannt	Abma ; Z = 4	7.20	7.20	15.46	ZT ⁺⁺	Willett (1964) /7/
Cu	1	MACuC	348.7 334 120 8.91 M ⁺	I4/mmm ? ; Z = 2					Heygster & Kleemann (1977) /26/
				Pbca ; Z = 4	7.535	7.30	18.55	ZT ⁺⁺	Bocanegra et al. (1975) /16/ Willett (1964) /7/ Colpa (1972) /14/ Stoelings & Wyder (1976) /23/ Colpa (1972) /14/
Cu	2	EACuC	362.0 350 10.25 M ⁺	I4/mmm ? ; Z = 2					Heygster & Kleemann (1977) /26/
				Pbca ; Z = 4	7.47	7.35	21.18	ZT ⁺⁺	Bocanegra et al. (1975) /16/ Steadman & Willett (1970) /10/ Colpa (1972) /14/
Cu	3	PACuC	strukturelle Phasenübergänge nicht bekannt 7.65 M ⁺	Pbca ; Z = 4	7.65	7.33	24.66	ZT ⁺⁺	Barendregt & Schenk (1970) /1/ Colpa (1972) /14/
Cd	1	MACdC	484 278.7 / 279.5 163.7 / 164.4	I4/mmm ; Z = 2	5.302	5.302	19.34	493	Chapuis et al. (1976) /18/
				Abma ; Z = 4	7.483	7.384	19.22	294	Chapuis et al. (1975) /17/ Levstik et al. (1976) /20/
				P4 ₂ /ncm ; Z = 4	7.430	7.430	19.20	234	Chapuis et al. (1975) /17/ Levstik et al. (1976) /20/
				A2 ₁ /b11 ; Z = 4 mit α = 91.05°	7.313	7.467	19.37	147	Chapuis et al. (1976) /18/
Cd	2	EACdC	216.2 114.2	Abma ; Z = 4	7.565	7.464	21.879	295	
				Pbca ; Z = 4	7.478	7.354	22.11	178	Chapuis et al. (1977) /28/
Cd	3	PACdC	183 155	Abma ; Z = 4	7.609	7.367	25.18	220	Chapuis (1976) /24/ Levstik et al. (1976) /20/
				Pbca ; Z = 4	7.573	7.319	25.41	165	Chapuis (1976) /24/ Levstik et al. (1976) /20/
				P2 ₁ /b ; Z = 2 mit α = 106.01°	7.587	7.297	13.27	142	Chapuis (1976) /24/

* Die Temperaturen von den magnetischen Phasenübergängen sind mit M gekennzeichnet.

** Für Messungen bei Zimmertemperatur ohne spezielle Angaben wurde die Abkürzung ZT verwendet.

Metallionen weitgehend die gleiche Phasenfolge. Die Cu-Verbindungen fallen wegen der zusätzlichen Verzerrung der $(\text{Cu}^{2+}\text{Cl}_6)^{4-}$ -Oktaeder aufgrund des Jahn-Teller-Effektes bei diesem Vergleich heraus.

Allgemein kann man davon ausgehen, daß die Höchsttemperaturmodifikation in jedem Fall die gleiche Symmetrie hat. Diese Phase ist gekennzeichnet durch eine Fehlordnung der Oktaederschichten und der Molekülgruppen, die eine sehr große Beweglichkeit aufweisen. Auch für die Cu-Verbindungen sollte diese hochsymmetrische Unordnungsphase (Raumgruppe: $I4/mmm$ (Nr. 139) /31/) möglich sein, dann nämlich, wenn die statische Verzerrung der $(\text{Cu}^{2+}\text{Cl}_6)^{4-}$ -Oktaeder im Fall des volldynamischen Jahn-Teller-Effektes aufgehoben ist. Diese Höchsttemperaturmodifikation mit flüssig-kristallinem Charakter wird allerdings unter Normalbedingungen nicht von allen $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ -Verbindungen unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur erreicht /25/.

Der Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang von der Höchsttemperaturphase zu der ersten geordneten Modifikation ist besonders interessant, da er für die Kopplung der Molekülgruppen an die Oktaederschichten in den perowskitähnlichen Schichtenstrukturen charakteristisch ist. Zudem verläuft er für $n = 1$ (Me = Mn, Fe, Cd) kontinuierlich. Mit zunehmender Länge der Kettenmoleküle steigt die Übergangstemperatur an, gleichzeitig verstärkt sich der diskontinuierliche Beitrag /16/.

Ein interessanter Bezug besteht zwischen den $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ -Verbindungen und den Zellmembranen in der Biochemie. Es gibt deutliche Analogien im Aufbau der Phospho-Lipid-Doppelschichten, die als Grundelemente der Einheitsmembranen angesehen werden /32/. In Abb. 2 wird eine solche Phospho-Lipid-Doppelschicht mit einem $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ -Schichtenpaket verglichen. Kennzeichnend sind in beiden Fällen die Anordnung der Kohlenwasserstoffketten, die sich gegenüberstehen, ohne sich zu durchdringen. Auch bei den Membranen können diese Kettenmoleküle verschiedene Ordnungszustände annehmen. So wird z.B. bei höheren Temperaturen

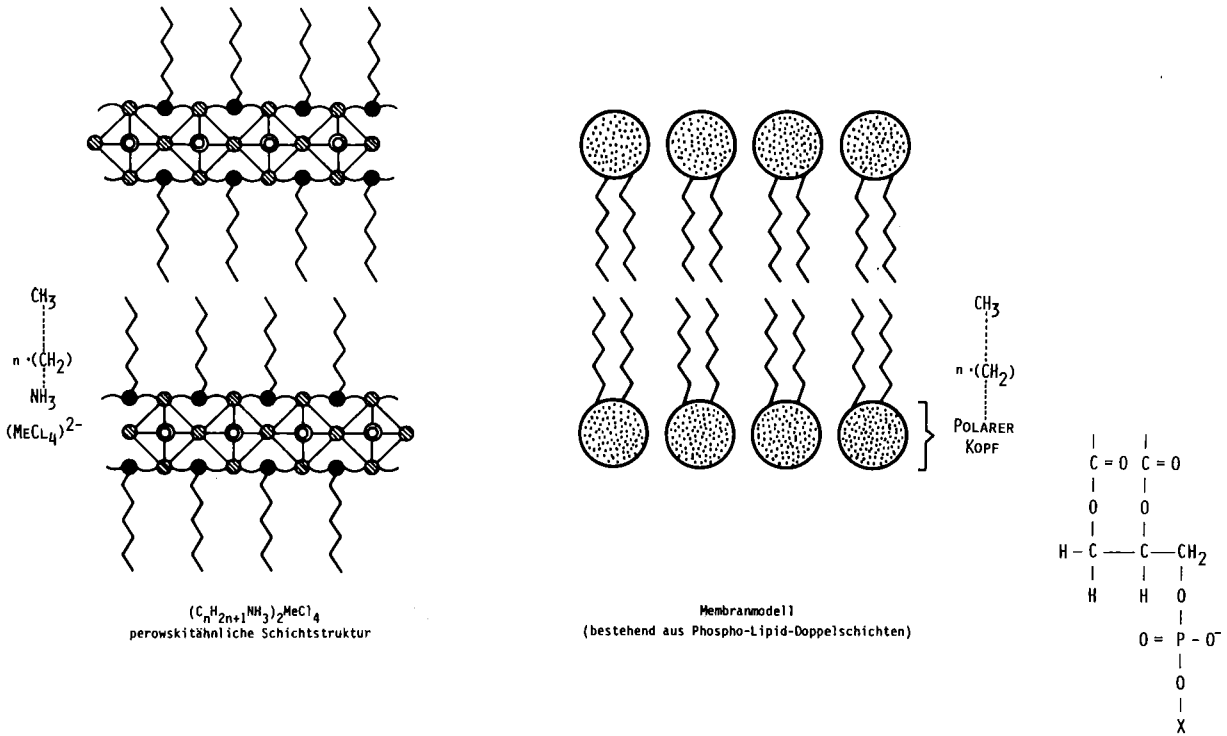


Abb. 2 Schematischer Vergleich von einem $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$ -Schichtenpaket mit einer Phospho-Lipid-Doppelschicht

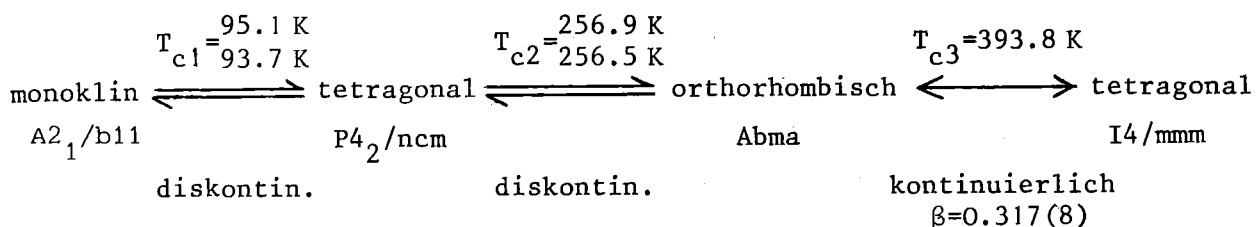
eine ungeordnete flüssig-kristalline Phase gefunden. Für verschiedene Kettenlängen der Kohlenwasserstoff-Moleküle gibt es charakteristische Übergangstemperaturen zu geordneten Phasen. Dabei gilt offenbar, daß diese Phasenübergangstemperaturen auch mit der Zunahme der Kettenglieder ansteigen /32/. In Tabelle II sind die Temperaturen des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs für einige Mn-Verbindungen $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MnCl_4$ und Phospho-Lipide eingetragen.

Tabelle II: Temperaturen des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs für $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MnCl_4$ (siehe Tabelle I) und Phospho-Lipide mit n Kohlenwasserstoff-Gruppen /32/.

n	$T_c \{ (C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MnCl_4 \}$	n	$T_c \{ \text{Phospho-Lipide} \}$
1	394 K (kontinuierlich)	14	296 K
2	424 K (diskontinuierlich)	16	314 K
3	450 K (diskontinuierlich)	18	332 K
		22	349 K

2.2. Beispiel: $(CH_3 NH_3)_2 MnCl_4 \equiv MAMC$

Am Beispiel von Methylaminmanganchlorid ($(CH_3 NH_3)_2 MnCl_4$), abgekürzt als MAMC, soll hier über Untersuchungen zur Bestimmung der Phasenfolge berichtet werden. Diese Mn-Verbindung mit $n = 1$ wurde besonders gründlich untersucht mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung /15/, DTA /30/, optischer Doppelbrechung /15/, NQR /64/, NMR /33/, FIR- /34/ und Raman-Spektroskopie /35/, unelastischer Neutronenstreuung /36/, sowie durch Messung der magnetischen Suszeptibilität /37/. Durch Röntgenmessungen an Einkristallen /15/ wurden von Knorr z. B. die temperaturabhängigen Änderungen der Gitterkonstanten ermittelt (Abb. 3). Damit ergibt sich für MAMC im einzelnen die folgende Reihe von strukturellen Modifikationen (siehe auch Tabelle I):



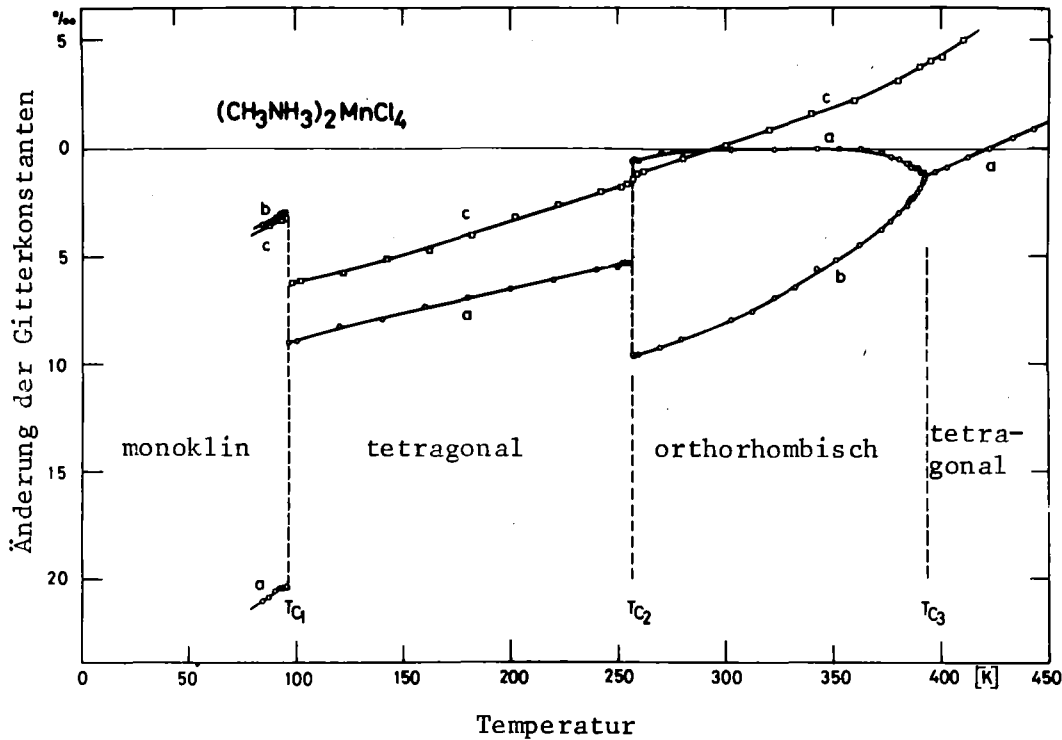


Abb. 3 Temperaturabhängige Änderungen der Gitterkonstanten von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ /15/

In der orthorhombischen und in der monoklinen Phase sind die MAMC Kristalle stark verzwillingt /15/.

Zwei Befunde sind besonders auffällig:

- (1) die ungewöhnliche Folge der Phasen mit einer tetragonalen Modifikation unterhalb des Temperaturbereiches der orthorhombischen Phase,
- (2) der offenbar kontinuierliche Charakter des Phasenübergangs bei T_{c3} .

Diese Ergebnisse wurden durch Messungen der optischen Doppelbrechung /15/ von Jahn bestätigt. Aus Abb. 4 wird die optische Einachsigkeit der tetragonalen Hoch- und Tieftemperaturphase deutlich. Die sehr genauen temperaturabhängigen Untersuchungen zeigen bis zu $(1 - T/T_{c3}) \approx 3 \cdot 10^{-4}$ keine Anzeichen für einen diskontinuierlichen Beitrag zum Phasenübergang bei $T_{c3} = 393.8 \text{ K}$.

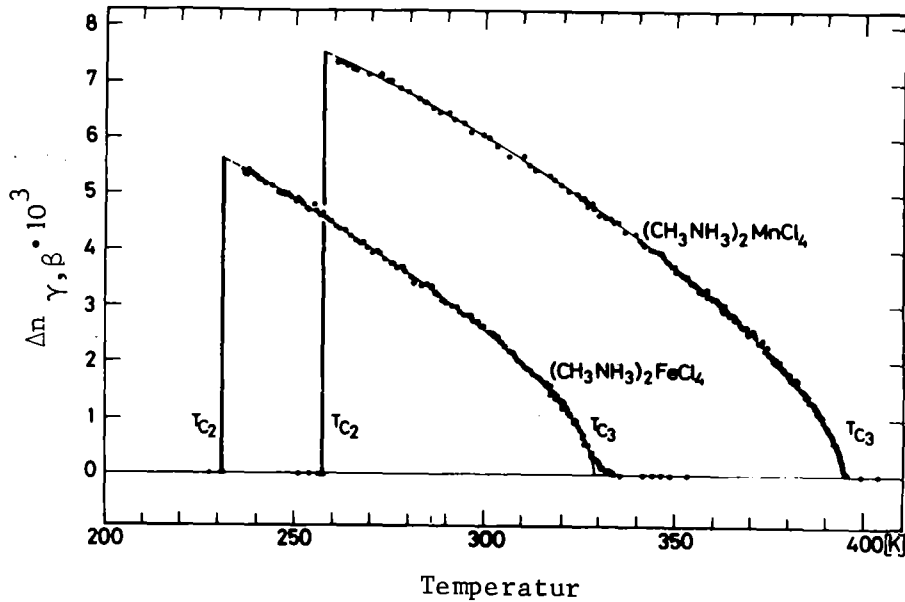


Abb. 4 Optische Doppelbrechung $\Delta n_{\gamma, \beta}$ von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ als Funktion der Temperatur /15/

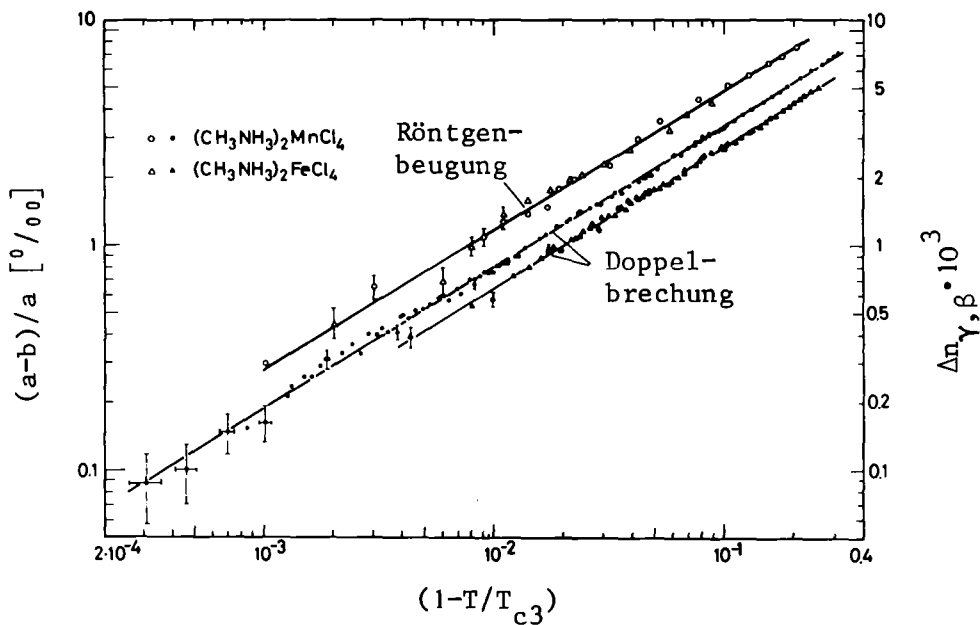


Abb. 5 Vergleich der temperaturabhängigen Änderungen der Differenz der Gitterkonstanten $(\underline{a} - \underline{b})/\underline{a}$ und der optischen Doppelbrechung $\Delta n_{\gamma, \beta}$ von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ und $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ in einem doppeltlogarithmischen Maßstab /15/

2.2.1. Der kontinuierliche Phasenübergang von MAMC bei
 $T_{C3} = 393.8 \text{ K}$

Die sogenannten kritischen Erscheinungen bei einem kontinuierlichen Phasenübergang* lassen sich durch "kritische" Exponenten erfassen, die den Verlauf von bestimmten kennzeichnenden Größen in der nahen Umgebung der Phasenumwandlung angeben. Eine solche kennzeichnende Größe ist der Ordnungsparameter, der den Ordnungszustand des Systems für $T < T_C$ (T_C = Temperatur des Phasenübergangs) angibt. Er verschwindet für $T = T_C$. (Bei magnetischen Systemen ist z.B. die Magnetisierung der Ordnungsparameter). Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters (OP) in der Umgebung der Übergangstemperatur T_C genügt einem Potenzansatz

$$OP \sim (1 - T/T_C)^\beta \quad (1)$$

mit einem kritischen Exponenten, der üblicherweise mit β bezeichnet wird /39/.

Bei der Untersuchung des kontinuierlichen Phasenübergangs von MAMC bei $T_{C3} = 393.8 \text{ K}$ ist die optische Doppelbrechung $\Delta n_{\gamma, \beta} = n_\gamma - n_\beta$ mit $n_\beta \parallel \underline{a}$ und $n_\gamma \parallel \underline{b}$ in den Schichtenebenen ein Maß für das Quadrat des Ordnungsparameters in der orthorhombischen Zimmertemperaturmodifikation:

$$\Delta n_{\gamma, \beta} \sim (OP)^2. \quad (2)$$

*Als kontinuierliche Phasenumwandlungen werden in der vorliegenden Arbeit Übergänge bezeichnet, bei denen sich der Zustand eines Körpers auf eine kontinuierliche Art ändert. Dabei ändert sich natürlich die Symmetrie im Übergangspunkt sprunghaft. Während sich aber im Punkt eines diskontinuierlichen Phasenübergangs ein Körper im Gleichgewicht in zwei verschiedenen Zuständen befindet, stimmen im Punkt eines kontinuierlichen Übergangs die Zustände der beiden Phasen überein. (Anstelle von diskontinuierlichen bzw. kontinuierlichen Phasenumwandlungen verwendet Landau /38/ die Bezeichnungen Phasenübergänge erster bzw. zweiter Art.)

In dem doppeltlogarithmischen Maßstab von Abb. 5 ergibt sich für $\Delta n_{\gamma, \beta}$ mit guter Genauigkeit eine Gerade im Temperaturbereich $3 \cdot 10^{-4} \leq (1 - T/T_{c3}) \leq 2 \cdot 10^{-1}$. Zusätzlich ist hier aus den Röntgenmessungen die normierte Differenz der Gitterkonstanten $(\underline{a}-\underline{b})/\underline{a}$ eingezeichnet. Alle Meßwerte im Temperaturbereich $10^{-3} \leq (1 - T/T_{c3}) \leq 2 \cdot 10^{-1}$ liegen wiederum auf einer Geraden mit gleicher Steigung. Die optische Doppelbrechung $\Delta n_{\gamma, \beta}$ und die Differenz der Gitterkonstanten $(\underline{a}-\underline{b})/\underline{a}$ lassen sich also beide bis auf einen Vorfaktor mit dem gleichen Potenzgesetz beschreiben:

$$\Delta n_{\gamma, \beta} \sim (\underline{a}-\underline{b})/\underline{a} \sim (1-T/T_{c3})^{2\beta}. \quad (3)$$

Die Intensität eines Überstrukturreflexes für $T < T_{c3}$ in der orthorhombischen Phase von MAMC ist ebenfalls proportional dem Quadrat des Ordnungsparameters

$$I_{\text{Überstrukturreflex}} \sim (\text{OP})^2 \quad (4)$$

und kann zusätzlich zur Bestimmung von β herangezogen werden. In der oberen Hälfte von Abb. 6 ist die Peakintensität des orthorhombischen (302)-Reflexes aus Neutronenbeugungsmessungen an einem Einkristall als Funktion der Temperatur aufgetragen. In der doppeltlogarithmischen Darstellung im unteren Teil von Abb. 6 sieht man, daß sich auch die Intensität des Überstrukturreflexes für $10^{-3} \leq (1-T/T_{c3}) \leq 10^{-1}$ mit einer Geraden gut beschreiben läßt:

$$I(302) \sim (1 - T/T_{c3})^{2\beta}. \quad (5)$$

Eine genaue Auswertung der verschiedenen Messungen liefert mit hervorragender Übereinstimmung die folgenden Werte für den kritischen Exponenten β :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n_{\gamma, \beta} \rightarrow 0.316(4) \\ (\underline{a}-\underline{b})/\underline{a} \rightarrow 0.31(1) \\ I(302) \rightarrow 0.325(10) \end{array} \right\} \beta_{T_{c3}}(\text{MAMC}) = 0.317(5)/15/.$$

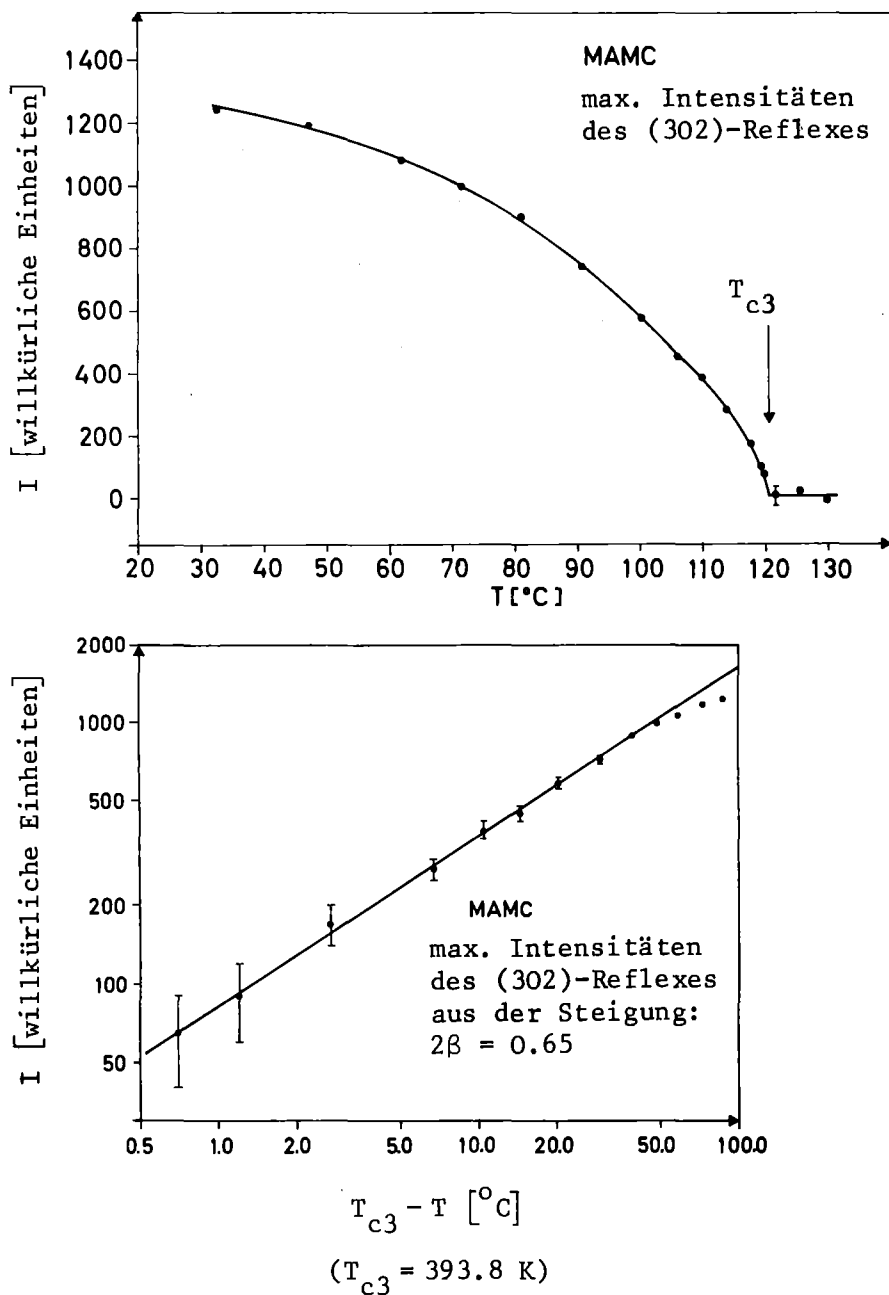


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit der Peakintensität des (302)-Überstrukturreflexes von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (Neutronenbeugung) /40/

Für den analogen Phasenübergang der Fe-Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4 \equiv \text{MAFC}$ bei $T_{c3} = 328 \text{ K}$ wurde $\beta_{T_{c3}}(\text{MAFC}) = 0.315$ (7) gefunden /15/.

2.2.2. Die diskontinuierlichen Phasenübergänge von MAMC bei T_{C1} und T_{C2}

Die beiden diskontinuierlichen (sprunghaften) Phasenübergänge von MAMC bei T_{C1} und T_{C2} zeigen Hysterese-Effekte (siehe Tabelle I): Beim Abkühlen liegen die Phasenübergangstemperaturen bei 93.7 K (T_{C1}) und 256.5 K (T_{C2}), beim Aufheizen bei 95.1 K (T_{C1}) und 256.9 K (T_{C2}).

Bei dem Phasenübergang zwischen der tetragonalen Tieftemperaturphase und der orthorhombischen Modifikation bei T_{C2} ist keine prägnante Änderung der c -Gitterkonstante zu beobachten (siehe Abb. 3). In Abb. 3 wurden die Änderungen der konventionellen Elementarzelle von MAMC bei T_{C3} nicht berücksichtigt. Mit einer Transformation der innen-zentrierten tetragonalen Hochtemperaturzelle (siehe auch Tabelle I) in eine allseits flächenzentrierte Pseudozelle wurde im gesamten Temperaturbereich einheitlich die größere Zelle der Tieftemperaturmodifikation betrachtet. Berechnet man nun aus den Gitterkonstanten das Volumen dieser teilweise unkonventionellen Einheitszelle von MAMC für den Temperaturbereich $100 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$, der auch die Phasenübergänge bei T_{C2} und T_{C3} einschließt, so erhält man einen glatten Verlauf (Abb. 7)

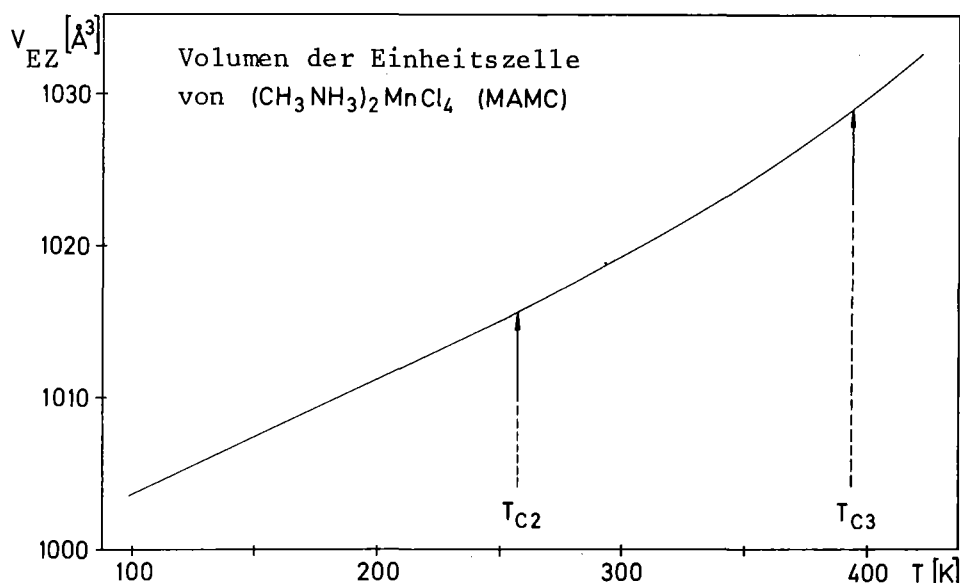


Abb. 7 Volumen einer einheitlichen Elementarzelle von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ als Funktion der Temperatur /19/

ohne Hinweise auf die Phasenumwandlungen. Besonders bemerkenswert ist die Stetigkeit der Kurve bei T_{c2} .

Der Phasenübergang bei T_{c1} zeichnet sich durch eine erhebliche Änderung der Gittermetrik aus. Obwohl sich die a -Gitterkonstante sprunghaft um mehr als 1% ändert (Abb. 3) und sich die Schichtenfolge in c -Richtung gleichzeitig um mehr als 2° gegenüber der Normalenrichtung verschiebt (Tabelle I), brechen die MAMC-Kristalle bei T_{c1} nicht auseinander. Zur Charakterisierung einer solchen Phasenumwandlung wird auch der Begriff quasielastisch verwendet.

2.2.3. Das magnetische Verhalten von MAMC

Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität kann man das magnetische Verhalten einer Probensubstanz bestimmen. Mit Hilfe der Faraday-Wägemethode /41/ wurden für MAMC Suszeptibilitätsmessungen bei Feldstärken zwischen 3.5 und 13.1 KOe im Temperaturbereich von 4.2 bis 300 K durchgeführt / 8 /. In Abb. 8 sind die Molsuszeptibilitäten als Funktion der Temperatur dargestellt. Aus den gemessenen Pulver- und Einkristalldaten $\chi_p(T)$ und $\chi_{\perp}(T)$ wurde $\chi_{\parallel}(T)$ ($\chi_{\parallel} = 3\chi_p - 2\chi_{\perp}$) berechnet. Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von MAMC ist typisch für einen quasi-zweidimensionalen Antiferromagneten mit kleiner Anisotropie /42/. Die leichte Richtung (χ_{\perp}) steht senkrecht auf den (001)-Kristallplättchen. Der Wendepunkt von $\chi_{\parallel}(T)$ wird zur Bestimmung der Temperatur des magnetischen Phasenüberganges T_N (Néel-Temperatur) benutzt /43/: $T_N(\text{MAMC}) = (45 \pm 3) \text{ K}$ /37/. Über neueste magnetische Untersuchungen von $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$, die mit Hilfe von elastischer und unelastischer Neutronenstreuung an Einkristallen durchgeführt worden sind, wird in Ref. /27/ berichtet.

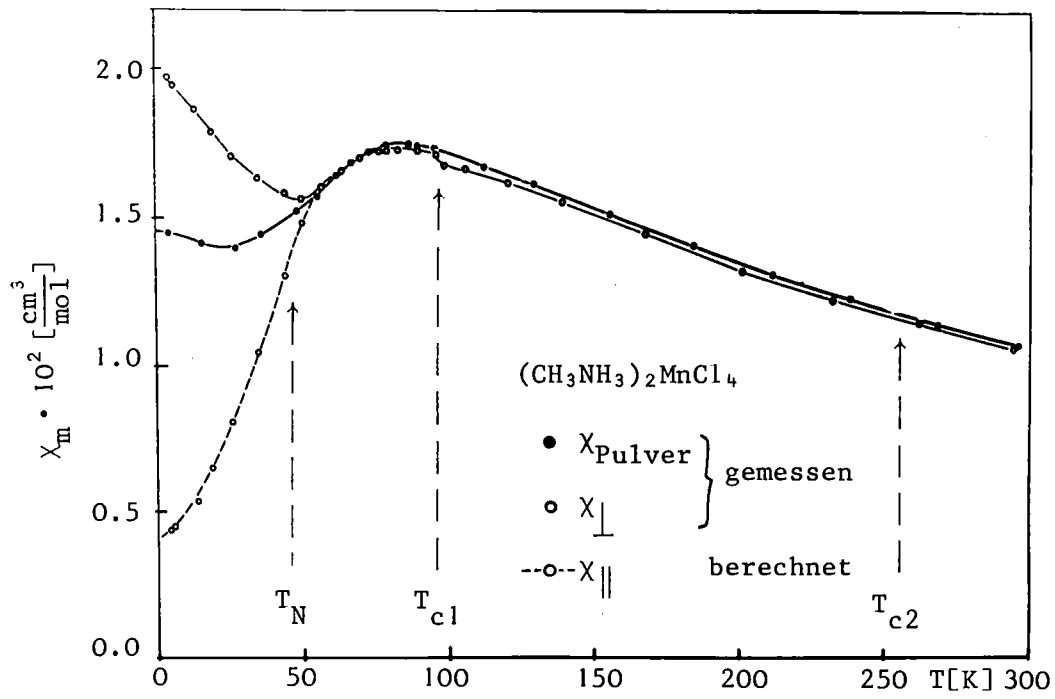


Abb. 8 Molsuszeptibilität von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ als Funktion der Temperatur /37/

3. Zur Untersuchung von wasserstoffhaltigen Einkristallen mit Hilfe der Neutronenbeugung
(Beispiel: Messungen an MAMC bei verschiedenen Temperaturen)

- 3.1. Das Vierkreisdiffraktometer für Neutronenbeugung P32 im Forschungsreaktor FR2/Kernforschungszentrum Karlsruhe

Das Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 hat eine fest vorgegebene Monochromatorkonfiguration. Mit einem Cu(311) Monochromator (Halbwertsbreite der Mosaikverteilung $\Delta M_M = 0.09^\circ$) und einem Abstrahlwinkel $2\theta_M \approx 57^\circ$ ergibt sich die experimentell bestimmte Wellenlänge $\lambda_n = 1.0327(8) \text{ \AA}$. Aus Intensitätsgründen wird die volle Divergenz des Primärstrahls ohne zusätzliche Kollimation ausgenutzt. Die Halbwertsbreite der horizontalen Winkeldivergenz im Primärstrahl beträgt $A = 1.04^\circ / 44^*$. Mit diesen Daten lassen sich die Halbwertsbreiten der Neutronenbeugungsreflexe der nullten Schichtlinie bei mitgeführtem Zählrohr nach Dachs /45/ berechnen:

*Diese Angaben für das Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 beziehen sich auf den Stand vor dem Juli 1977. Nach einem Umbau der Strahlführung (Juli-August 1977) wird jetzt am P32/FR2 ein vertikal gekrümmter Cu(311) Monochromator verwendet. Durch eine verbesserte Ausleuchtung des Monochromator-Kristalls und eine Vergrößerung seiner Mosaikstruktur ($\Delta M_M = 0.22^\circ$), zusammen mit der vertikalen Fokussierung des monochromatisierten Strahls, konnte der Neutronenfluß am Ort der Probe um einen Faktor 3.5 erhöht werden.

$$\Delta H = \left[A^2 \left(1 - \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\theta_M} \right)^2 + \Delta M_M^2 \cdot \left(2 - \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\theta_M} \right)^2 + \Delta M_P^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

- ΔH : Halbwertsbreite der Reflexe
 $A = \frac{x}{l}$: Halbwertsbreite der horizontalen Winkeldivergenz
 x : Breite des Primärkollimators
 l : Länge des Primärkollimators
 θ : Braggwinkel am Probenkristall
 θ_M : Braggwinkel am Monochromator-Kristall
 ΔM_M : Halbwertsbreite der Mosaikverteilung des Monochromator-Kristalls
 ΔM_P : Halbwertsbreite der Mosaikverteilung des Probenkristalls.

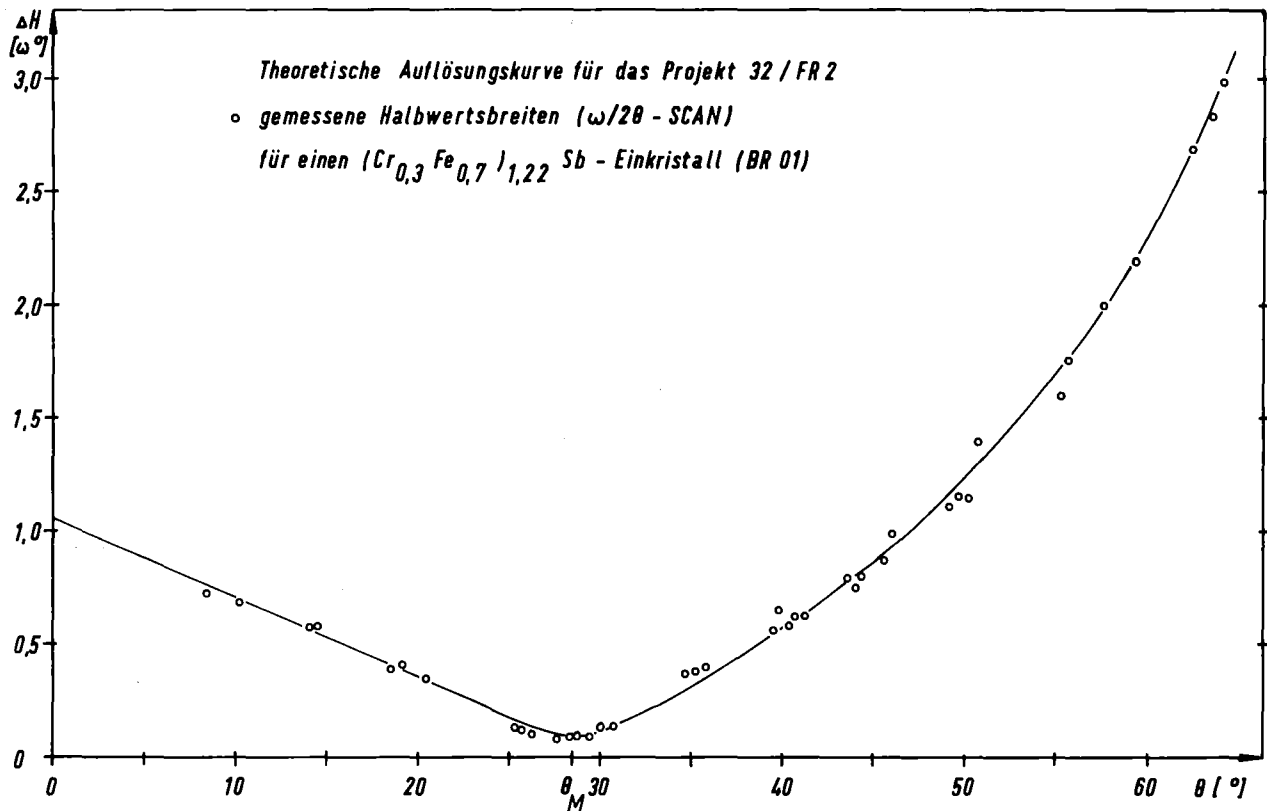


Abb. 9 Theoretische Auflösungskurve des Vierkreisdiffraktometers P32/FR2 für Neutronenbeugung und Meßwerte von einem quasi Idealkristall $(\text{Cr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})_{1.22}\text{Sb}$.

Bei vernachlässigbarer Mosaikverteilung des Probenkristalls gilt:

$$\Delta H_o = \left[A^2 \left(1 - \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\theta_M} \right)^2 + \Delta M_M^2 \left(2 - \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\theta_M} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (7)$$

Mit einem quasi Idealkristall (verwendet wurde ein $(\text{Cr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})_{1.22}\text{Sb}$ - Einkristall mit $\Delta M_P < 0.002^\circ$) läßt sich die berechnete Auflösungskurve $\Delta H_o(\theta)$ experimentell überprüfen. In Abb. 9 ist die theoretische Auflösungskurve für das P32/FR2 zusammen mit den Meßwerten für den Testkristall aufgezeichnet. Es wird eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt.

Für einen Probenkristall mit beliebiger Halbwertsbreite der Mosaikverteilung ΔM_P ergibt sich aus den Gleichungen (6) und (7):

$$\Delta M_P = \left[\Delta H^2 - \Delta H_o^2 \right]_{\theta \text{ fest}}^{\frac{1}{2}} . \quad (8)$$

Dementsprechend kann man bei Kenntnis der Auflösungskurve aus der Halbwertsbreite von Bragg-Reflexen die Mosaikverteilung eines Probenkristalls bestimmen.

Die Messung von integralen Reflexintensitäten (ω - oder $\omega/2\theta$ -SCAN), wird durch eine Treppenfunktion angenähert. Wegen der stark vom Beugungswinkel abhängigen Halbwertsbreiten der Reflexe (siehe Abb. 9) ist es sinnvoll, die Winkelintervalle zwischen den einzelnen Stützstellen so zu wählen, daß jeder Reflex unabhängig vom Beugungswinkel annähernd mit der gleichen Zahl von Stützstellen pro Halbwertsbreite gemessen wird. Mit dieser Technik (konstante Zahl der Meßpunkte n ; variable Winkelintervalle $\Delta\omega_{hkl}$) wird erreicht, daß jedes Reflexprofil mit vergleichbarer Genauigkeit aufgenommen wird.

Nach der Reflexmessung erfolgt eine Untergrundmessung, wobei ω_{hkl} durch $(\omega_{hkl} \pm n \cdot \Delta\omega_{hkl})$ ersetzt wird. Entsprechend dem Schema in Abb. 10 werden dabei symmetrisch zum Reflex bei klei-

neren bzw. größeren ω -Werten jeweils die Intensitäten in einem Winkelbereich von $n/2 \cdot \Delta\omega_{hkl}$ gemessen. Bei Verwendung von $\omega/2\theta$ -SCANS werden bei der Untergrundmessung natürlich nur die ω -Werte verändert, der 2θ -Winkelbereich bleibt gleich. In Abb. 11 ist als Beispiel für eine solche Messung ein Ausschnitt aus einem Meßprotokoll vom P32/FR2 zu sehen. Um bei den Einzelmessungen konstante Intensitätsverhältnisse zu garantieren, wird die Meßzeit über gleiche Zählraten eines Monitorzählers im Primärstrahl gesteuert.

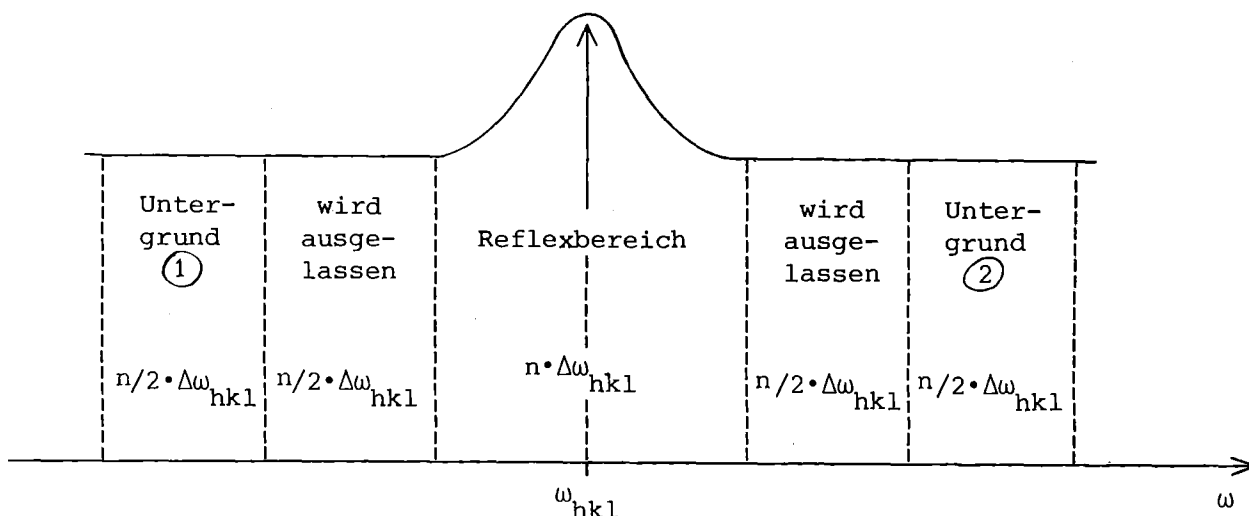


Abb. 10 Schema zur Erläuterung der Reflex- und Untergrundmessungen an Einkristallen

H	K	L	n	$\Delta 2\theta$	$\Delta\omega$	2θ Anfang	ω Anfang	X	ϕ	$n \cdot \Delta\omega$
00	02	12	20	12	06	-04543	-02272	33775	20414	-00120

Reflex	Untergrund	Reflex - Untergrund			
00117	00112	0000005	1	00	
00132	00124	0000013	1	1	0
00146	00115	0000043	1	2	0
00164	00132	0000075	1	3	0
00204	00126	0000153	1	4	0
00215	00156	0000212	1	5	0
00298	00145	0000365	1	6	0
00382	00145	0000602	1	7	0
00680	00142	00001100	1	8	0
00827	00125	00001842	1	9	0
00812	00135	00002519	1	0	0
00801	00122	00003198	1	1	0
00578	00121	00003655	1	2	0
00284	00146	00003793	1	3	0
00227	00144	00003876	1	4	0
00155	00128	00003003	1	5	0
00165	00118	00003950	1	6	0
00153	00122	00003974	1	7	0
00137	00141	00003970	1	8	0
00147	00131	00003186	1	9	0
0006520	0000658	00003980	1		

Σ Reflex Σ Untergrund Σ (Reflex - Untergrund) = integrale untergrundkorrigierte Reflexintensität

Abb. 11 Beispiel für die Messung von integralen, Untergrundkorrigierten Reflexintensitäten aus einem Meßprotokoll vom P32/FR2

3.2. Einrichtungen zur Variation der Proben temperatur

Zur Untersuchung der strukturellen Phasenübergänge von MAMC war es notwendig, die Proben temperatur im Bereich von 50 bis 450 K zu variieren. Entsprechende Kühl- bzw. Heizvorrichtungen wurden in die stabile, große Vollkreis-Eulerwiege (Innendurchmesser: 560 mm) des P32/FR2 eingebaut. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß die Möglichkeiten eines Vierkreisdiffraktometers bei Zimmertemperatur weitgehend erhalten bleiben:

- (1) Der Probenkristall kann bei den verschiedenen Temperaturen fast alle Orientierungen einnehmen (minimale Beschränkung in den ϕ , χ und ω -Winkelbereichen).
- (2) Die Kühlung bzw. Heizung ist unabhängig von diesen Orientierungen gewährleistet.
- (3) Ein problemloser Langzeiteinsatz der Komponenten zur Temperaturvariation über Wochen ist möglich.

Für den Tieftemperaturbereich wurde ein Displex Split-Cycle Refrigerator (Modell CS-1003)* erstmals eingesetzt. Dieses geschlossene Kühlsystem arbeitet ausschließlich mit He-Gas und benötigt keine flüssigen Kühlmittel. Der zentrale Kühlzylinder wurde direkt als Probenhalter auf den ϕ -Kreis-Drehteller in der Eulerwiege aufgesetzt. Bei der Messung dreht er sich um seine Achse entsprechend den verschiedenen ϕ -Winkelwerten, die angefahren werden. Der separate Ventilblock belastet den ϕ -Kreis nicht. Er wurde an der Abschirmung befestigt und führt keine Eigendrehung aus. Die Belastung des ϕ -Kreises beträgt mit dem zusätzlich eingebauten Justierdrehteller etwa 2 kg. Einen Eindruck von dem gesamten Aufbau vermitteln die Übersichtsaufnahmen in Abb. 12.

*Herstellerfirma: Air-Products & Chemicals
Deutsche Vertretung: H. Erben GmbH, Düsseldorf

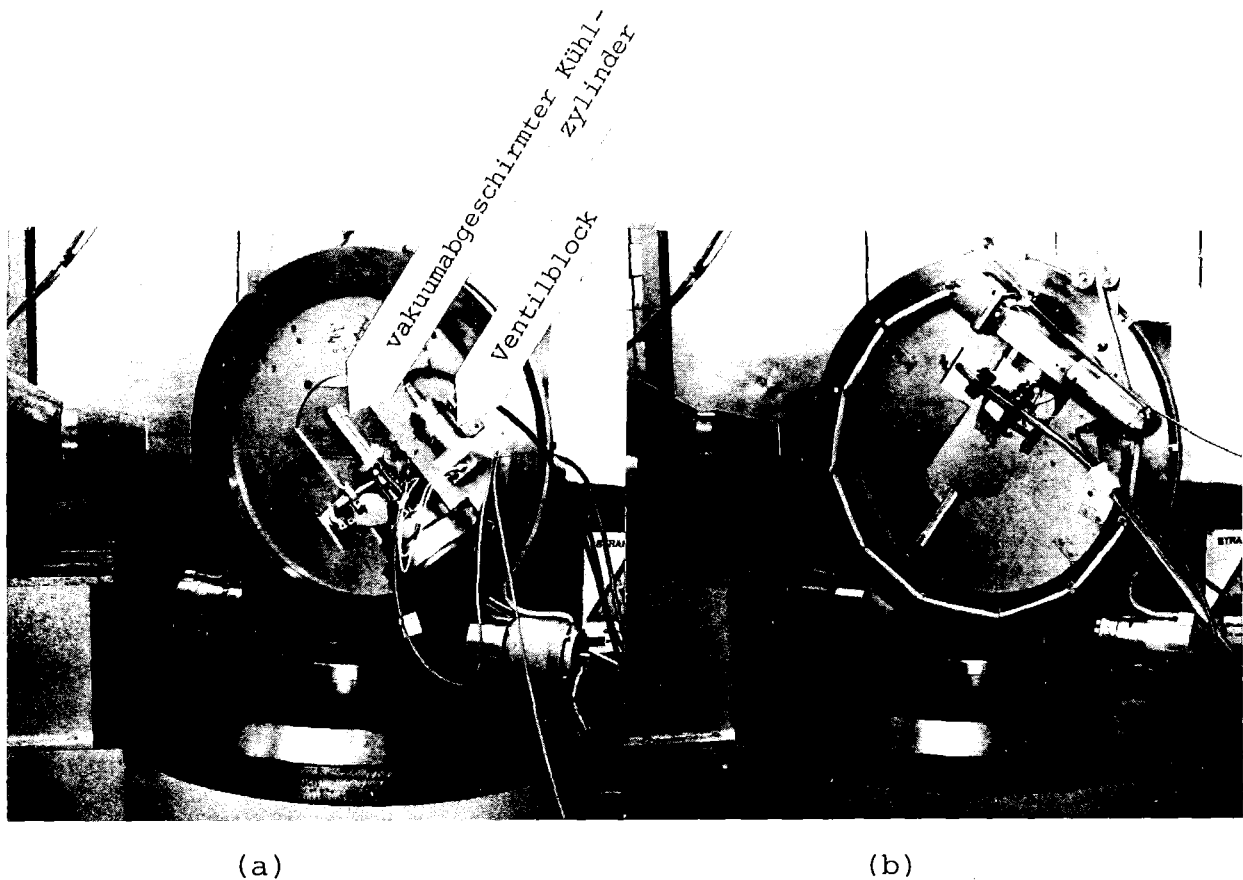


Abb. 12 Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 mit eingebautem Kühlsystem

(a) Ansicht des betriebsbereiten Aufbaus

(Diffraktometerwinkel: ω_a ; χ_a ; ϕ_a)

(b) Ansicht mit geöffnetem Probenraum

(Diffraktometerwinkel: $\omega_b \approx \omega_a + 180^\circ$; $\chi_b \approx \chi_a + 90^\circ$; $\phi_b \approx \phi_a$)

Für den Kühlzylinder wurde eine spezielle Halterung mit Vakuumabschirmung gebaut (Abb. 13). An die gekühlte Kupferscheibe am Ende des Zylinders werden die Probenkristalle über einen guten Wärmekontakt angekoppelt. Der untersuchte MAMC-Kristall befand sich z.B. in einem dünnwandigen Aluminium-Röhrchen, das mit einer bifilaren Heizwicklung und einem Chromel/Alumel-Thermoelement versehen war (Abb. 14). Mit dieser Anordnung konnte die Proben temperatur über Wochen konstant gehalten werden, mit einer maximalen Abweichung von $\pm 0.1^\circ$. Mit dem Displex Split-Cycle Refrigerator wurde eine minimale Temperatur von 31 ± 1 K bei einem Abschirmvakuum von besser als 10^{-4} Torr erreicht.

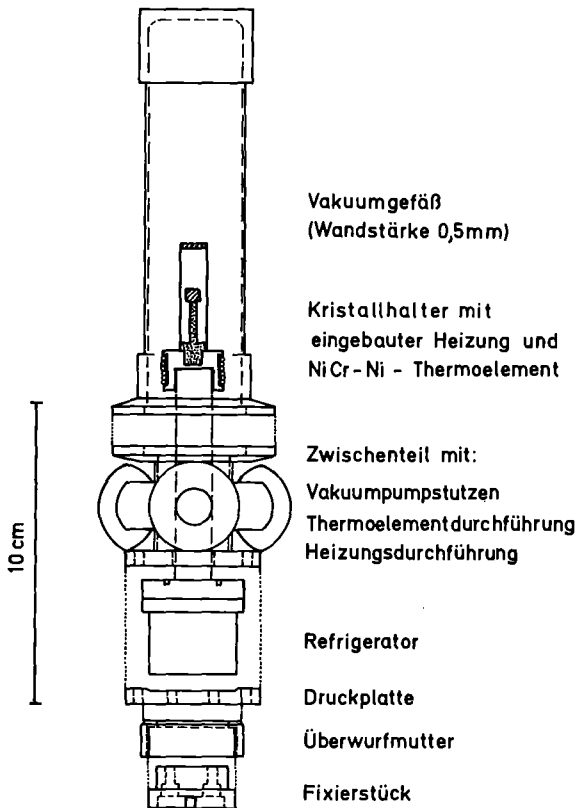


Abb. 13 Kühlzylinder des
Displex Split-Cycle
Refrigerators mit
Halteung und
Vakuumabschirmung

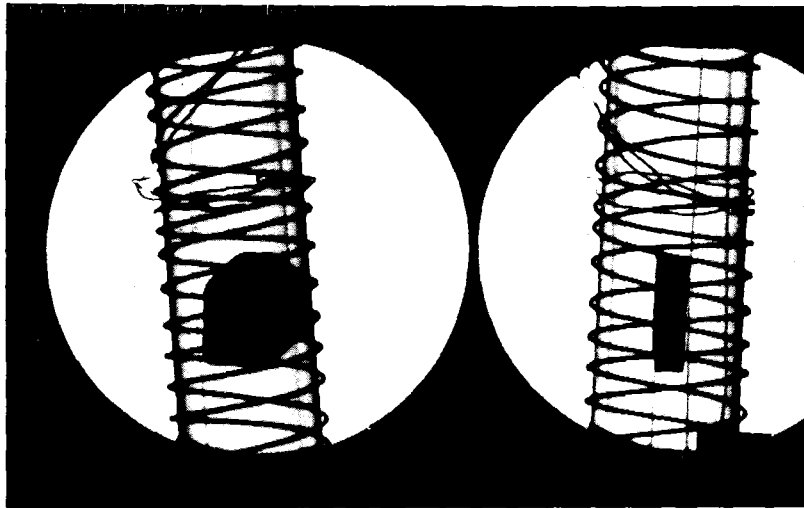


Abb. 14 Röntgen-Durchstrahl-Aufnahmen einer dünnwandigen Al-
Heizkammer (Durchmesser: 6 mm) mit einem $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4^-$
Kristall (zwischen den beiden Aufnahmen wurde die An-
ordnung um etwa 90° gedreht) / 5 /

Für die Hochtemperaturmessungen wurde die kleine Heizkammer (Abb. 14) direkt auf einen üblichen Goniometerkopf auf der ϕ -Achse aufgesetzt.

3.3. Der MAMC-Probenkristall

Für die Messung der Reflexintensitäten zur Strukturbestimmung von MAMC in den einzelnen Phasen bei verschiedenen Temperaturen wurde ein Einkristall-Plättchen* mit einem Volumen von 25.4 mm^3 verwendet. Aus Abb. 15 ist die Kristallform mit den genauen Abmessungen zusammen mit den Indizierungen der Begrenzungsflächen zu ersehen. Dieser Kristall befand sich bei den Messungen in dem beschriebenen Aluminium-Röhrchen (siehe Abb. 14). Da MAMC hygroskopisch ist, muß dieser Probenbehälter luftdicht abgeschlossen sein, um eine Zersetzung des Probenkristalls zu vermeiden.

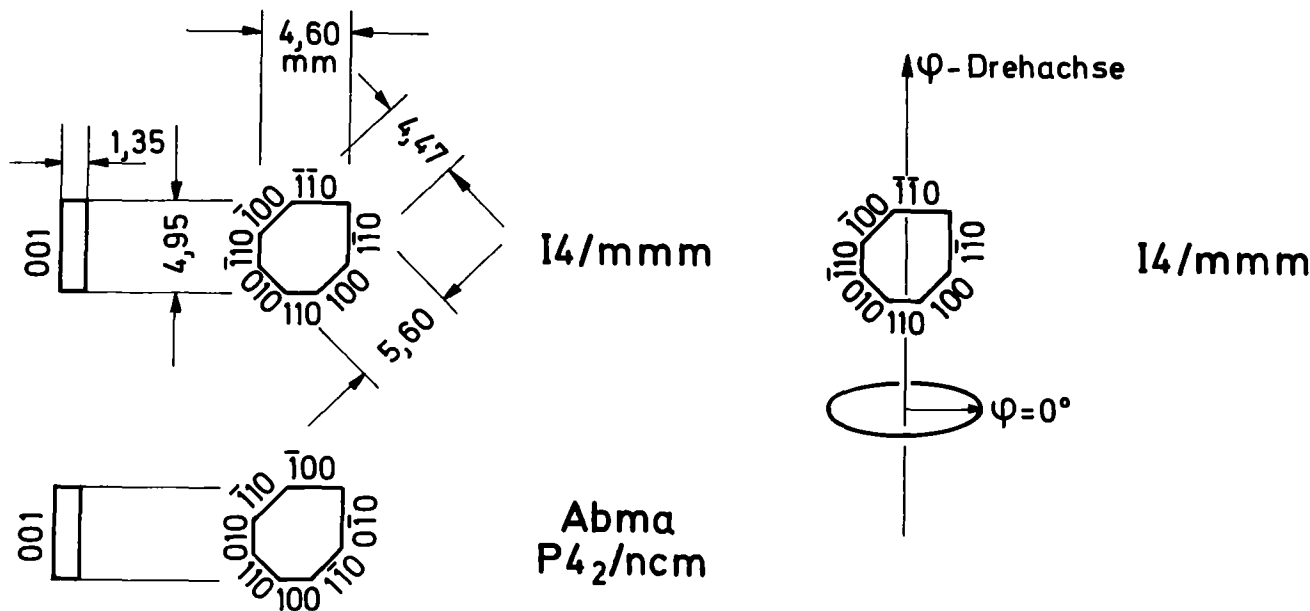


Abb. 15 Abmessungen und Orientierungen des $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4^-$ Probenkristalls

*Über die Züchtung von MAMC-Einkristallen wird in Ref./ 8/ berichtet.

Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe in der tetragonalen Phase bei hohen Temperaturen wurde nach Gleichung (8) die Mosaikstruktur des MAMC-Probenkristalls bestimmt. Entsprechend dem ausgeprägten Schichtenwachstum von MAMC erhält man für die Halbwertsbreite der Mosaikverteilung deutlich unterschiedliche Werte für Richtungen parallel und senkrecht zu der (001) Plättchen-Ebene: $\Delta M_p(hk0) \approx 0.10^\circ$ und $\Delta M_p(001) \approx 0.15^\circ$. Diese Werte weisen auf die gute Qualität des verwendeten MAMC-Kristalls hin. Gleichzeitig war damit sichergestellt, daß die Zählrohrapertur des P32/FR2 für die Messung von integralen Reflexintensitäten dieses Kristalls in dem gesamten Beugungswinkelbereich ($2\theta_{\max.} \leq 140^\circ$) ausreichte. Das bedeutet, daß keine Verfälschung der relativen Intensitätswerte durch winkelabhängige Abschneidefehler zu erwarten waren.

Zusätzlich ist die Untersuchung der Mosaikstruktur eines Probenkristalls für die Beurteilung von möglichen Extinktionseffekten von Bedeutung^{*}. Für die spezielle Auslegung des P32/FR2 hat sich gezeigt, daß bei einer Halbwertsbreite der Mosaikverteilung eines Kristalls von $\Delta M_p \leq 0.1^\circ$ eine Extinktionskorrektur der Reflexintensitäten sinnvoll ist; bei Werten von $\Delta M_p \leq 0.05^\circ$ ist eine entsprechende Korrektur absolut erforderlich. Für den MAMC-Kristall sind somit keine wesentlichen Extinktionseffekte zu erwarten.

^{*}Anmerkung: Da Extinktionseffekte vom Realbau der Kristalle abhängen, ist es nicht gerechtfertigt, entsprechende Intensitätskorrekturen der Neutronendaten ohne Untersuchung der Mosaikstruktur - quasi auf Verdacht hin - vorzunehmen.

3.4. Zu den Neutronenstreudaten von MAMC:
 Problem der inkohärenten H-Streuung

In Tabelle III sind die Neutronenstreudaten für H, C, N, Cl und Mn zusammengestellt. Die angegebenen Werte stammen aus neuesten Veröffentlichungen von Koester /46/ und Dorner & Comès /47/. Es handelt sich hierbei ausschließlich um experimentell bestimmte Daten, da sich die vom Kernpotential abhängige Neutronenstreuung bisher nicht theoretisch erfassen läßt. Typisch für die Neutronenstreuung ist, daß alle Streulängen in der gleichen Größenordnung (zwischen 10^{-15} und 10^{-14} m) liegen. Damit ist es möglich, insbesondere das Verhalten von Wasserstoff neben schweren Atomen mit vergleichbarer Genauigkeit zu studieren. Als einen weiteren Unterschied zur Röntgenstreuung gibt es sowohl positive als auch negative Streulängen. Bei einer Durchsicht der kohärenten Neutronenstreulängen in Tabelle III fällt zusätzlich auf, daß H und Mn, wie auch N und Cl, nahezu gleiche Werte haben.

Tabelle III : Zusammenstellung der Neutronenstreudaten für MAMC. (Mit kohärenter bzw. inkohärenter Streuung wird der interferenzfähige Anteil bzw. die Unordnungsstreuung bezeichnet.)

Element / Isotop	natürliche Isotopenverteilung [%]	kohärente Streulänge $b [10^{-15} \text{ m}]$	kohärenter Streuquerschnitt $\sigma_{\text{koh.}} = 4\pi b^2 [\text{barns}]^+$	inkohärenter Streuquerschnitt $\sigma_{\text{inkoh.}} [\text{barns}]^+$	Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{Abs.}} [\text{barns}]^+$
H	(99.985 ^1H + 0.015 ^2H)	-3.7409	1.76	79.7	0.33
D \equiv ^2H		6.674	5.60	2.0	0.00046
C	(98.89 ^{12}C + 1.11 ^{13}C)	6.6484	5.55	0.0	0.0033
N	(99.63 ^{14}N + 0.37 ^{15}N)	9.36	11.01	0.4	1.88
Cl	(75.53 ^{35}Cl + 24.47 ^{37}Cl)	9.5792	11.53	3.5	33.6
Mn	100 ^{55}Mn	-3.73	1.75	0.32	13.2

⁺ 1 barn = 10^{-28} m^2

Neben der kohärenten Streuung, die z.B. für die Bragg-Reflexe verantwortlich ist, kommt der inkohärenten Neutronenstreuung bei wasserstoffhaltigen Proben eine besondere Bedeutung zu. Für die vom Beugungswinkel unabhängige inkohärente Untergrundstreuung gibt es zwei wesentliche Beiträge:

- (1) Spininkohärenz
- (2) Isotopeninkohärenz.

Natürlicher Wasserstoff ist das klassische Beispiel für das Auftreten von Spininkohärenz. ^1H besitzt einen Kernspin von $1/2$ und sein Streuquerschnitt ist von der relativen Orientierung des Kernspins abhängig. Bei einer statistischen Ausrichtung der H-Kernspins in der Probe ergibt sich ein extrem großer inkohärenter Streuquerschnitt $\sigma_{\text{inkoh.}}(\text{H}) = 79.7$ barns. Die minimale Beimischung des schweren Isotops Deuterium ($\text{D} \equiv ^2\text{H}$) spielt hier keine Rolle.

Da die Kernpotentiale von unterschiedlichen Isotopen eines Elementes sich stark unterscheiden können, findet man auch große Unterschiede in den entsprechenden Streulängen b . (Als ein besonders auffälliges Beispiel sei hier auf die Werte von $\text{H} \approx ^1\text{H}$ und $\text{D} \equiv ^2\text{H}$ in der Tabelle III hingewiesen). Bei einer statistischen Verteilung verschiedener Isotope eines Elements in der Probe ergeben sich dementsprechend inkohärente Streubeiträge, die von der Größe der Streulängenunterschiede und der Anteile der Mischungspartner abhängen.

Natürliches Cl setzt sich aus 75.53% ^{35}Cl und 24.47% ^{37}Cl zusammen. Die unterschiedlichen kohärenten Streulängen betragen: $b(^{35}\text{Cl}) = 11.8 \cdot 10^{-15}$ m und $b(^{37}\text{Cl}) = 2.6 \cdot 10^{-15}$ m. Dementsprechend erwartet man eine deutliche inkohärente Streuung aufgrund der Isotopeninkohärenz. Daneben haben beide Isotope, ^{35}Cl und ^{37}Cl , einen Kernspin von $3/2$. Entsprechend den verschiedenen statistisch verteilten Einstellmöglichkeiten $\pm 3/2$ und $\pm 1/2$ werden auch Beiträge der Spininkohärenz zu dem gemessenen inkohärenten Streuquerschnitt $\sigma_{\text{inkoh.}}(\text{Cl}) = 3.5$ barns beitragen. Das fast isotopenrein vorliegende ^{12}C hat keinen Kernspin, und zeigt also auch keine inkohärente Streuung.

Die inkohärente Streuung kann auch als Streuabsorption aufgefaßt werden. Daneben gibt es die "echte" Absorption. Für MAMC sind dabei die Absorptionsquerschnitte für Cl und Mn zu beachten. Generell kann man aber bei der Neutronenstreuung Absorptionseffekte im Unterschied zur Röntgenstreuung bis auf wenige Ausnahmen vernachlässigen. Als Beispiel sollen hier die Absorptionsquerschnitte für Cl und Mn verglichen werden:

	$\sigma_{\text{Abs.}}(n)$	$\sigma_{\text{Abs.}}(X)$
Cl	33.6 barns	6210 barns
Mn	13.2 barns	26000 barns

Sowohl die inkohärente Streuung als auch die Absorption führen zu einer Schwächung des einfallenden und reflektierten Neutronenstrahls. Im Fall von wasserstoffreichen Proben, wie undeutertem MAMC, dominiert die inkohärente H-Streuung als Schwächungsfaktor. Gleichzeitig ergibt sich eine starke Erhöhung des Untergrundes. Besonders deutlich läßt sich dies mit Neutronenpulverdiagrammen von wasserstoffreichen Proben belegen (siehe Abb. 16): Solche Messungen sind für strukturelle Aussagen nahezu unbrauchbar. Oft kann eine Deuterierung der Probensubstanz (der natürliche Wasserstoff wird durch das schwere Isotop Deuterium ersetzt) hier Abhilfe schaffen, da die Spininkohärenz von D ($\sigma_{\text{inkoh.}}(D) = 2.0$ barns) klein ist.

Die inkohärente H-Streuung ist proportional der Menge des Wasserstoffs in einer Probe. Übliche Probenvolumina für Neutronenbeugungsmessungen sind ca. 10 cm^3 (Pulver) bzw. 10 mm^3 (Einkristall). Dementsprechend kann man auch mit undeuterten Einkristallen gute Ergebnisse erzielen, wenn man die inkohärente Streuabsorption berücksichtigt. Dazu ist es erforderlich, den linearen Schwächungskoeffizienten μ experimentell möglichst genau zu bestimmen. (Eine Berechnung von μ aufgrund von Streu- und Absorptionsquerschnitten und Füllfaktoren ist nicht sinnvoll).

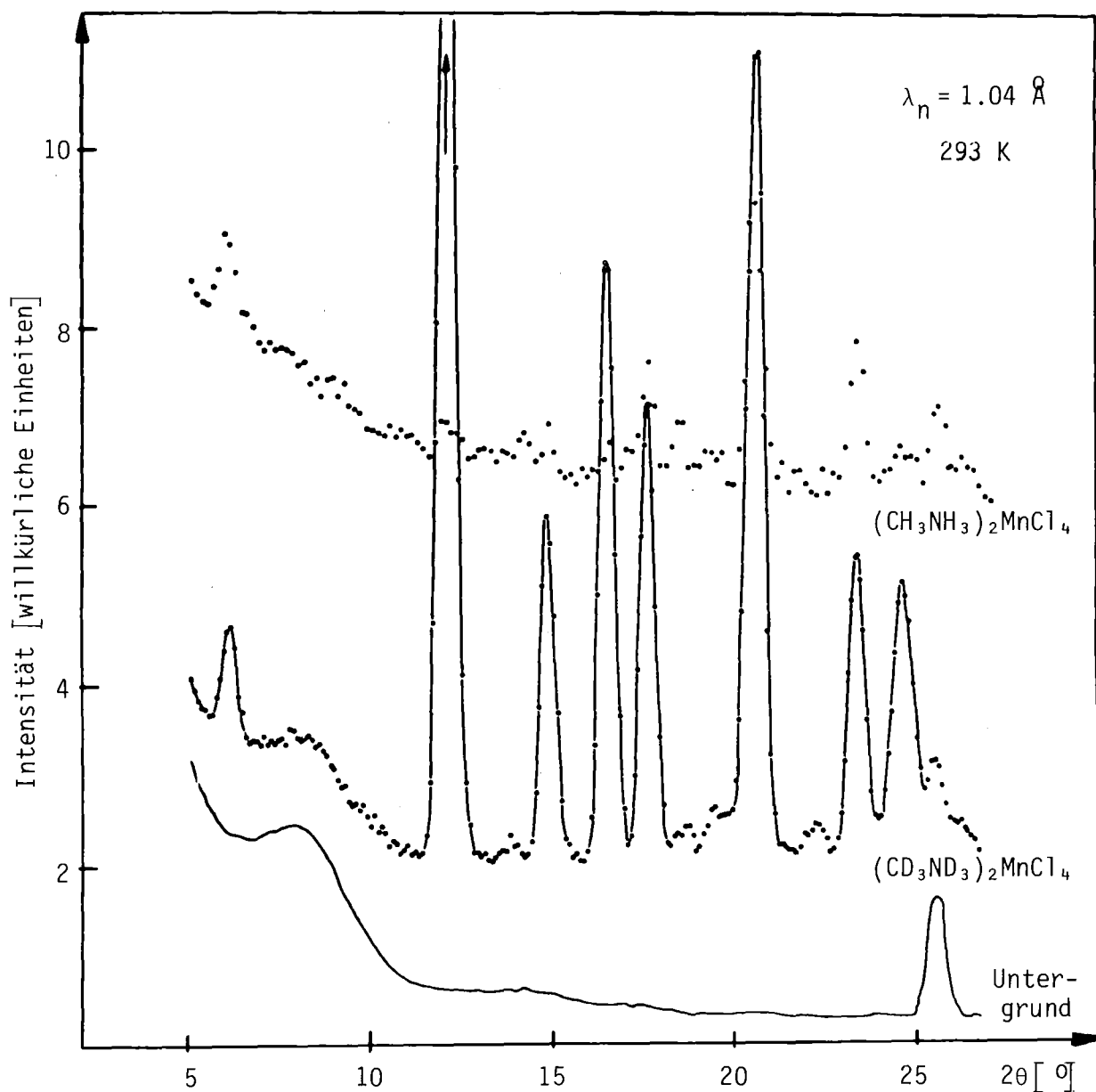


Abb. 16 Vergleich der Pulverdiagramme von Neutronenbeugungsmessungen an $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ und $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ / 8/

3.5. Bestimmung des linearen Schwächungskoeffizienten μ

Entsprechend dem Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad (9)$$

hat ein Neutronenstrahl mit der Primärintensität I_0 nach Durchstrahlung eines Absorbers mit der Dicke d und dem linearen Absorptionskoeffizienten μ eine Intensität I . Bei Berücksichtigung von inkohärenter Streuung wird μ als effektiver linearer Absorptionskoeffizient (oder linearer Schwächungskoeffizient) bezeichnet.

Das Prinzip der experimentellen Bestimmung des linearen Schwächungskoeffizienten

$$\mu = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (10)$$

ist aus Abb. 17(a) zu ersehen. Es wird einfach die Strahlintensität mit und ohne Absorber hinter einer Lochblende gemessen. Die so ermittelten Meßergebnisse sind jedoch verfälscht, da der Untergrund nicht berücksichtigt wird. Insbesondere gibt es im

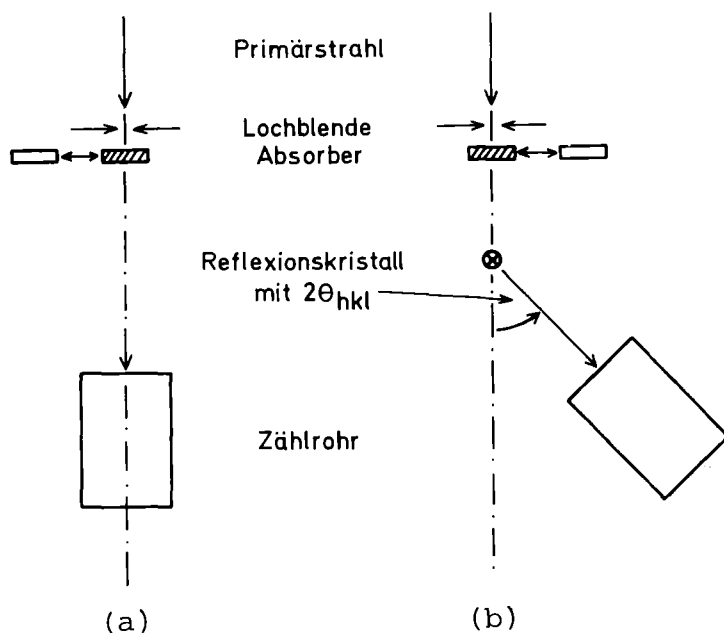


Abb. 17 Skizze zur Bestimmung des linearen Schwächungskoeffizienten μ
(a) Messung im direkten Strahl
(b) Messung im reflektierten Strahl

monochromatisierten Primärstrahl energiereiche, sogenannte epithermische, Neutronen ($E_n \geq 1$ eV) mit einem Anteil von etwa 10%. Das Absorptions- und Streuverhalten dieser Neutronen ist grundsätzlich anders als bei thermischen Neutronen.

Die Meßmethode kann nun so modifiziert werden, daß man nicht mehr in Richtung des Primärstrahls mißt. Dabei ist gleichzeitig eine saubere Bestimmung des Untergrundes möglich (siehe Abb. 17(b))*.

Im Primärstrahl befindet sich hinter dem Absorber ein Reflektionskristall. Die Messung ist folgendermaßen durchzuführen:

- (1) Der Reflektionskristall befindet sich in Reflektionsstellung. Die Intensität des Reflexmaximums wird mit (I_m) und ohne (I_o) Absorber gemessen.
- (2) Der Reflektionskristall wird um $\Delta\omega$ verdreht ($\omega = \omega_{hkl} + \Delta\omega$), so daß die Reflektionsbedingung nicht mehr erfüllt ist. Es wird wieder die Intensität mit (U_m) und ohne (U_o) Absorber gemessen.

Die untergrundkorrigierten Werte für das Absorptionsgesetz (9) zur Bestimmung von μ ergeben sich somit zu:

$$I_o = I_o - U_o \quad \text{und} \quad I = I_m - U_m.$$

Da MAMC in plättchenförmigen Kristallen vorliegt, ist die genaue Bestimmung von d unproblematisch. (Der Absorber muß über die gesamte Fläche der Blendenöffnung eine einheitliche Dicke aufweisen!). Für MAMC wurde ein linearer Schwächungskoeffizient $\mu(\text{MAMC}) = 2.46 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt / 5/.

*Anmerkung: Eine sehr ähnliche Meßmethode, bei der sich lediglich der Absorber direkt vor der Eintrittsblende des Zählrohrs befindet, ist nicht zu empfehlen, da bei inkohärenter Streuabsorption die winkelunabhängige Streuung in den Raumwinkel der Blendenöffnung stört.

3.6. Messung der Reflexintensitäten zur Strukturbestimmung von MAMC in den einzelnen Modifikationen

3.6.1. Tetragonale Phase bei hohen Temperaturen (HTT-Phase)

Die Messungen von MAMC in der HTT-Phase wurden bei 404 ± 1 K durchgeführt. Aus einer genauen Bestimmung der 2θ -Winkel von 10 ausgesuchten (hk0) und (00l)-Reflexen wurden die Gitterkonstanten ermittelt: $\underline{a} = \underline{b} = 5.133(4) \text{ \AA}$ und $\underline{c} = 19.51(1) \text{ \AA}$. Eine Überprüfung der systematisch ausgelöschten Reflexe bestätigte die Auslöschungsregeln für die erwartete Raumgruppe I4/mmm (Nr.139): Alle Reflexe mit ungerader Summe $h + k + l$ sind ausgelöscht /31/.

Für die Strukturbestimmung von MAMC in der HTT-Phase wurden die Intensitäten von 598 Reflexen in dem Quadranten der {hkl} im reziproken Raum mit $h \geq 0$ und $l \geq 0$ für $\sin\theta/\lambda \leq 0.62$ gemessen. Weil die Reflexintensitäten mit wachsenden $\sin\theta/\lambda$ - Werten stark abnehmen, ist es nicht sinnvoll, den Meßbereich auf größere Beugungswinkel auszudehnen. Diese Intensitätsabnahme deutet auf große Debye-Waller-Faktoren hin.

Der MAMC-Probenkristall war in der Eulerwiege speziell orientiert mit seiner [hh0]-Richtung parallel zu der ϕ -Drehachse (siehe Abb. 15). Als Test für die Absorptionskorrektur wurde die Intensität des (220)- bzw. ($\bar{2}\bar{2}0$)-Reflexes für verschiedene Orientierungen des Kristallplättchens parallel ($\phi = 0^\circ$ und 180°) und senkrecht ($\phi = 90^\circ$ und 270°) zur Beugungsebene gemessen (siehe Tabelle IV).

Tabelle IV: Intensitäten des (220)/(2̄2̄0)-Reflexes zur Überprüfung der Absorptionskorrektur

χ [°]	ϕ [°]	I(220) (normiert, o.Abs.korr.)	I(220) (normiert, m.Abs.korr.)	I(2̄2̄0) (normiert, o.Abs.korr.)	ϕ [°]	χ [°]
90	0	21400	76419	21300	180	270
90	90	46000	87126	47100	270	270
90	180	23700	84277	24100	0	270
90	270	51500	95092	51000	90	270

3.6.2. Orthorhombische Phase bei Raumtemperatur (RTO-Phase)

Die Messungen von MAMC in der RTO-Phase wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, d.h. im klimatisierten Bereich des Reaktors FR2 bei 293 ± 1 K. Da die MAMC-Kristalle in dieser Modifikation durchgehend verzwillingt sind, wurde auf eine Neubestimmung der Gitterkonstanten verzichtet und die röntgenographisch ermittelten Werte /15/ verwendet: $\underline{a} = 7.276(3) \text{ \AA}$, $\underline{b} = 7.215(3) \text{ \AA}$ und $\underline{c} = 19.41(1) \text{ \AA}$. Die spezielle Orientierung des MAMC-Probenkristalls, bezogen auf die veränderte Indizierung der Grenzflächen in der RTO-Modifikation, ist aus Abb. 15 zu ersehen. Die [h00]-Richtung ist parallel zu der ϕ -Drehachse. Wegen der kleinen Längenunterschiede zwischen den \underline{a} und \underline{b} -Gitterkonstanten war eine starke Überlagerung der (hkl)/(khl)-Reflexe von den beiden Zwillingskomponenten zu beobachten. Nur Reflexe (hkl), deren Zwillingspartner (khl) aus Symmetriegründen ausgelöscht sind, sogenannte "einfache" Reflexe, zeigten ein Reflexprofil, das der Auflösungskurve und der Kristallqualität entsprach. Durch die Untersuchung der Reflexprofile konnten die Auslöschungsregeln für die Raumgruppe Abma (Cmca (Nr.64) in der Aufstellung der International Tables /31/) bestätigt werden:

$$\left. \begin{array}{l} \text{hkl} \\ \text{hk0} \\ \text{Ok1} \end{array} \right\} \text{ nur für } \left. \begin{array}{l} : k + 1 \neq 2n + 1 \\ : h \neq 2n + 1 \\ : k \neq 2n + 1 \end{array} \right\} \text{ vorhanden.}$$

Bei 293 ± 1 K wurden die Intensitäten von insgesamt 1082 Reflexen in dem Oktanten der $\{hkl\}$ im reziproken Raum mit $h, k, l \leq 0$ für $\sin\theta/\lambda \leq 0.62$ gemessen. Darunter waren 316 "einfache" Reflexe.

3.6.3. Tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen (LTT-Phase)

Die Messungen von MAMC in der LTT-Phase wurden bei 188 ± 1 K durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu $a=b=7.23(1)$ Å und $c = 19.32(2)$ Å. Eine Untersuchung der systematisch ausgelöschten Reflexe ergab die Auslöschungsregeln $h + k = 2n + 1$ für die $(hk0)$ - und $l = 2n + 1$ für die $(0kl)$ -Reflexe als eindeutigen Hinweis auf die Raumgruppe $P4_2/nm$ (Nr.138) /31/.

Für die Strukturbestimmung von MAMC in der LTT-Modifikation wurden die Intensitäten von 340 symmetrisch unabhängigen Reflexen für $\sin\theta/\lambda \leq 0.62$ gemessen. Die Orientierung des Probenkristalls bei der Messung entsprach den Angaben für die RTO-Phase:

$[h00] \parallel \phi$ -Drehachse.

4. Strukturbestimmungen von MAMC

Bei den Rechnungen zur Bestimmung der Struktur von MAMC in den einzelnen Phasen wurden zunächst die gemessenen Intensitätsdaten bezüglich der effektiven Absorption (insbesondere inkohärente Streuabsorption, siehe 3.4.) korrigiert. Dabei wurde ein Programm von Prewitt /48/ verwendet, bei dem beliebige Kristallformen durch Gleichungen der Begrenzungsflächen in einem Cartesischen Koordinatensystem beschrieben werden. Für den MAMC-Probenkristall sind die Angaben über die Begrenzungsflächen für die verschiedenen Modifikationen aus Abb. 15 ersichtlich. Für die Korrekturrechnungen wurde der experimentell bestimmte lineare Schwächungskoeffizient $\mu(\text{MAMC}) = 2.46 \text{ cm}^{-1}$ verwendet (siehe 3.5.). Unterschieden sich - z.B. für den Extremfall des (220)/($\bar{2}\bar{2}0$)-Reflexes in der HTT-Phase - die Meßdaten um einen Faktor bis zu 2.5, so lagen die korrigierten Werte innerhalb eines Bereiches von 20 % (siehe Tabelle IV).

Aus den absorptionskorrigierten Intensitäten wurde entsprechend den ermittelten Raumgruppen für die einzelnen Modifikationen jeweils ein gemittelter Satz von symmetrieunabhängigen Reflexdaten bestimmt. Die Angaben über die Anzahl der bei den Strukturverfeinerungen verwendeten Reflexintensitäten und Variablen zusammen mit den erreichten Gütefaktoren R_F^* sind in Tabelle V aufgeführt.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß für die Strukturberechnungen von MAMC in der RTO-Phase nur die "einfachen" Reflexe verwendet wurden, da die verzwilligungsbedingte starke Überlagerung der anderen Reflexe eine individuelle Bestimmung ihrer Intensitäten unmöglich machte.

Über die Strukturverfeinerungen von MAMC und ihre Ergebnisse wurde bereits in zwei ausführlichen Arbeiten berichtet /5,19/. Die ermittelten Atomparameter für die einzelnen Modifikationen sind

* $R_F = \Sigma ||F_O| - |F_C|| / \Sigma |F_O|$, wobei F_O und F_C für die beobachteten bzw. berechneten Strukturparameter stehen.

Tabelle V: Kristallographische Daten der Strukturverfeinerungen von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$

Phase	HTT (404 K)	RTO (293 K)	LTT (188 K)
Raumgruppe	I4/mmm	Abma	P4 ₂ /ncm
<u>a</u> -Achse [Å]	5.133(4)	7.276(3)	7.23(1)
<u>b</u> -Achse [Å]	5.133(4)	7.215(3)	7.23(1)
<u>c</u> -Achse [Å]	19.51(1)	19.41(1)	19.32(2)
sinθ/λ-Bereich [Å ⁻¹]	≤0.62	≤0.62	≤0.62
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexintensitäten	180	158	340
Anzahl der davon als beobachtet eingestuften Intensitäten (I _o > 3σ(I _o))	133	97	183
Anzahl aller Variablen	31	30	59
R _F = $\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0.08	0.13	0.075

in Tabelle VI zusammengestellt. Um die Verschiebungen der Atome beim Übergang zwischen den verschiedenen Phasen zu verdeutlichen, wurden in Tabelle VII die Lageparameter, bezogen auf die große Elementarzelle der RTO- bzw. LTT-Struktur einander gegenübergestellt. Da sich sowohl die c-Gitterkonstante, wie auch das Volumen der Elementarzelle, kontinuierlich mit der Temperatur in dem entsprechenden Bereich zwischen 100 und 450 K ändert (siehe 2.2.2.), wurde die Aufspaltung der a- und b-Gitterkonstanten in der RTO-Phase hierbei nicht berücksichtigt. Trotz dieser Vereinfachung sieht man, daß die Atomschwerpunkte in den einzelnen Modifikationen nur wenig verändert sind.

Ihre Verschiebungen liegen in der Größenordnung der mittleren Schwingungsamplituden der Atome. Für die LTT-Phase ist dies z.B. aus Tabelle 2 aus /19/ zu ersehen.

TABELLE VI

Atomparameter der tetragonalen Hochtemperaturstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (MAMC)⁺

Atom mit Punktlage nach Wyckoff	Punkt-symmetrie	x	y	z	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Besetzungswahrscheinlichkeit	
Mn	2a	4/mmm	0	0	0	2.4(3)						1	
Cl(1)	32o	1	0.029(3)	0.500(3)	0.0118(3)	2.0(2)						1/8	
Cl(2)	16m	m	0.040(3)	0.040(3)	0.1272(3)	3.1(2)						1/4	
C	4e	4mm	0	0	0.3123(5)							1	
N	32o	1	0.046(9)	0.018(9)	0.3849(4)	3.2(3)	0.10(1)	0.10(1)	0.0013(2)	0	0	0	1/8
H(1)	16m	m	0.144(6)	0.144(6)	0.296(2)	15.0(1.0)						1/4	
H(2)	32o	1	0.178(8)	0.057(11)	0.293(2)	11.0(1.0)						1/4	
H(3)	32o	1	0.193(7)	0.127(7)	0.391(2)	3.7(3)						1/8	
H(4)	32o	1	0.129(6)	0.044(8)	0.411(1)	7.5(8)						1/4	

Atomparameter der orthorhombischen Zimmertemperaturstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (MAMC)⁺

Atom mit Punktlage nach Wyckoff	Punkt-symmetrie	x	y	z	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Mn	4a	2/m	0	0	0	2.4(2)						
Cl(1)	8e	2	0.25	0.25	-0.0125(8)	3.4(2)						
Cl(2)	8f	m	0.038(3)	0	0.1285(6)	2.7(3)						
C	8f	m	0.059(5)	0	0.314(1)							
N	8f	m	-0.024(4)	0	0.389(2)	5.4(9)	0.028(4)	0.047(9)	0.0042(8)	0	0.003(2)	0
H(1)	8f	m	0.171(8)	0	0.307(3)	10.0(1.6)						
H(2)	16g	1	-0.011(4)	0.075(27)	0.273(10)	10.0(1.6)						
H(3)	8f	m	-0.161(5)	0	0.388(2)	5.9(8)						
H(4)	16g	1	0.007(2)	0.085(25)	0.418(7)	6.0(8)						

Atomparameter der tetragonalen Tieftemperaturstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (MAMC)⁺

Atom mit Punktlage nach Wyckoff	Punkt-symmetrie	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Mn	4d	2/m	0	0	0	0.021(9)	0.021(9)	0.000(1)	-0.002(9)	0.000(3)	0.000(3)
Cl(1)	4a	222	0.75	0.25	0	0.007(4)	0.007(4)	0.0022(3)	0.002(3)	0	0
Cl(2)	4e	mm	0.25	0.25	-0.0174(5)	0.008(4)	0.008(4)	0.0012(4)	-0.003(2)	0	0
Cl(3)	8i	m	0.031(2)	0.031(2)	0.1283(4)	0.009(2)	0.009(2)	0.0010(2)	0.000(2)	-0.0001(7)	-0.0001(7)
C	8i	m	0.029(3)	0.029(3)	0.3120(8)	0.015(5)	0.015(5)	0.0017(6)	-0.005(4)	0.001(2)	0.001(2)
N	8i	m	-0.015(3)	-0.015(3)	0.3855(5)	0.008(4)	0.008(4)	0.0012(4)	-0.004(3)	0.000(1)	0.000(1)
H(1)	16j	1	0.163(6)	-0.009(9)	0.304(1)	0.064(14)	0.091(19)	0.004(1)	0.043(17)	0.012(3)	0.005(4)
H(2)	8i	m	-0.047(14)	-0.047(14)	0.279(2)	0.057(23)	0.057(23)	0.003(2)	-0.009(16)	-0.005(6)	-0.005(6)
H(3)	16j	1	0.016(6)	-0.141(5)	0.392(1)	0.044(9)	0.043(9)	0.0024(7)	0.024(9)	0.002(2)	0.006(3)
H(4)	8i	m	0.056(11)	0.056(11)	0.419(2)	0.030(13)	0.030(13)	0.004(1)	-0.005(9)	-0.002(5)	-0.002(5)

⁺ Die Temperaturfaktoren haben die Form $\exp(-T)$ mit $T = B \sin^2\theta/\lambda^2$ für isotrope Atome und $T = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl$ für anisotrope Atome.

Tabelle VII: Vergleich der Lageparameter von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (MAMC) in den einzelnen Phasen bezogen auf die größere Elementarzelle der RTO-bzw. LTT-Struktur

Atom	Raumgruppe	x	y	z
Mn	F4/mmm	0	0	0
	Abma	0	0	0
	P4 ₂ /ncm	0	0	0
Cl(1)	F4/mmm	0.265(2)	0.236(2)	-0.0118(3)
	Abma	0.25	0.25	-0.0125(8)
	P4 ₂ /ncm	{ 0.25 0.75	{ 0.25 0.25	{ -0.0174(5) 0
Cl(2)	F4/mmm	0.040(3)	0	0.1277(3)
	Abma	0.038(3)	0	0.1285(6)
	P4 ₂ /ncm	0.031(2)	0.031(2)	0.1283(4)
C	F4/mmm	0	0	0.3123(5)
	Abma	0.059(5)	0	0.314(1)
	P4 ₂ /ncm	0.029(3)	0.029(3)	0.3120(8)
N	F4/mmm	-0.032(6)	-0.014(6)	0.3849(4)
	Abma	-0.024(4)	0	0.389(2)
	P4 ₂ /ncm	-0.015(3)	-0.015(3)	0.3855(5)
H(1)	F4/mmm	0.144(6)	0	0.296(2)
	Abma	0.171(8)	0	0.307(3)
	P4 ₂ /ncm	0.163(6)	-0.009(9)	0.304(1)
H(2)	F4/mmm	-0.061(7)	-0.117(7)	0.293(2)
	Abma	-0.011(4)	-0.075(27)	0.273(10)
	P4 ₂ /ncm	-0.047(14)	-0.047(14)	0.279(2)
H(3)	F4/mmm	-0.160(5)	0.033(5)	0.391(2)
	Abma	-0.161(5)	0	0.388(2)
	P4 ₂ /ncm	-0.141(5)	0.016(6)	0.392(1)
H(4)	F4/mmm	0.042(5)	0.087(5)	0.411(1)
	Abma	0.007(2)	0.085(25)	0.418(7)
	P4 ₂ /ncm	0.056(11)	0.056(11)	0.419(2)

In Tabelle VIII sind die wichtigsten Bindungslängen aus den verschiedenen Modifikationen von MAMC einander gegenübergestellt. Sie werden zusätzlich verglichen mit entsprechenden Daten von $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{MnCl}_4$ /49/, abgekürzt als PDAMC. Nur für diese Zimmertemperaturstruktur von PDAMC liegen bisher vergleichbare Ergebnisse aus Neutronenbeugungsuntersuchungen vor.

Tabelle VIII: Vergleich der Bindungslängen von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (MAMC)

	HTT (404 K)	RTO (293 K)	LTT (188 K)	PDAMC (295 K)
Mn-Cl	2.56(1)	2.57(2)	2.556(3)/2.578(3)	2.584(3)
↑			↑ ↑	
in der Ebene			Cl(1) Cl(2)	
Mn-Cl	2.50(2)	2.51(4)	2.499(3)	2.491(3)
↑			↑	
außerhalb der Ebene			Cl(3)	
C-N	1.44(6)	1.58(6)	1.487(7)	1.47(1)
$\overline{\text{C-H(1,2)}}$	1.06(7)	0.96(18)	1.014(10)	1.03(3)
$\overline{\text{N-H(3,4)}}$	0.95(9)	0.93(14)	0.960(10)	0.99(4)
H(3)-Cl	$\overline{2.47}$	(1x)2.21(7)	(2x)2.431(30)	(2x)2.35
↑				
außerhalb der Ebene				
H(4)-Cl	$\overline{2.59}$	(2x)2.52(9)	(1x)2.333(20)	(1x)2.51
↑				
in der Ebene				
H-Cl(gemitt.)	2.53	2.42	2.398	2.41

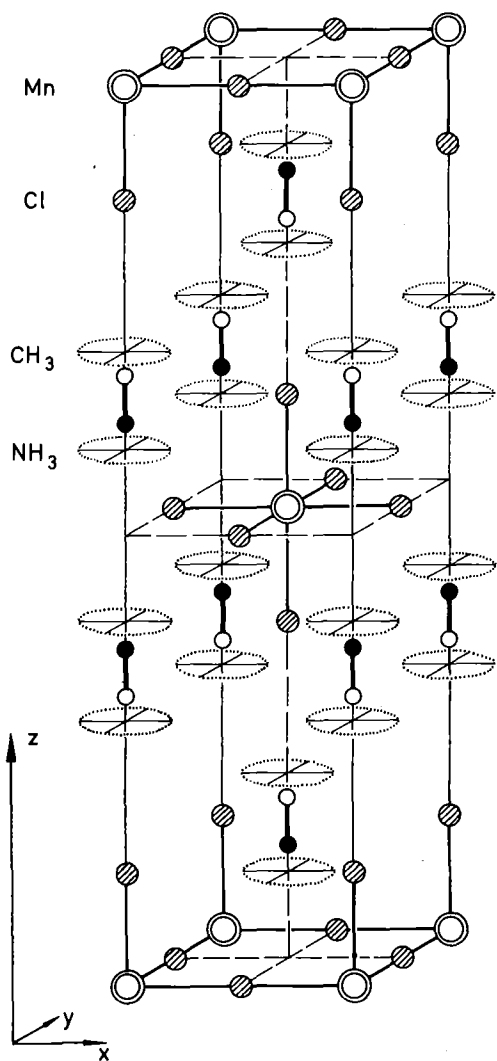
Neben diesen Ergebnissen für MAMC gibt es ausführliche Röntgenbeugungsuntersuchungen der als isotyp anzusehenden Cd-Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4 \equiv \text{MACdC}$ /17,18/. Bei einer Diskussion der Kristallstrukturen von MAMC in den einzelnen Modifikationen soll jeweils auch auf die Angaben für MACdC eingegangen werden.

4.1. Tetragonale Phase bei hohen Temperaturen (HTT-Phase)

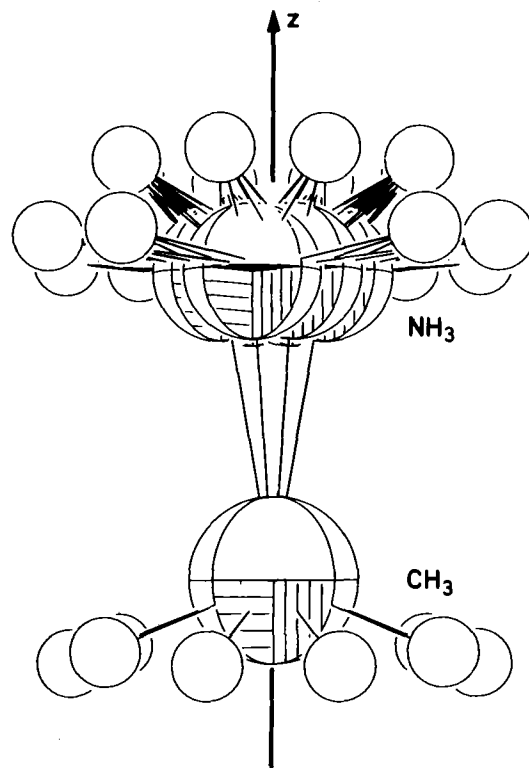
In der HTT-Phase hat MAMC eine Struktur vom K_2NiF_4 -Typ / 1 / (Raumgruppe: $I4/mmm$ (Nr.139) /31/). Eine entsprechende gemittelte Elementarzelle ist in Abb. 18(a) schematisch dargestellt. Dieses Bild muß bei genauerer Analyse für beide Baugruppen, die MnCl_6 -Oktaeder und die CH_3NH_3 -Hantelmoleküle, modifiziert werden. Für MnCl_6 findet man vier gleichwertige Orientierungsmöglichkeiten, die sich durch Verkipfung um die $[110]$ bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung ineinander überführen lassen (Abb. 18(b)). CH_3NH_3 hat acht gleichwertige Orientierungen, die durch eine Drehung um die $[001]$ -Richtung ineinander überführt werden können (Abb. 18(c)). Auf diese Weise ist die 3-zählige Molekülsymmetrie von CH_3NH_3 mit der 4-zähligen Drehachse verträglich. Dabei ist bemerkenswert, daß die CH_3 -Gruppe auf der Achse sitzt, während die NH_3 -Gruppe auf einem axialen Konus liegt, der aus den verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten der C-N Bindungen gebildet wird.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen für MACdC /18/ zeigt, daß bei den Röntgenmessungen in der ungeordneten HTT-Phase die Strukturdetails durch die Verschmierung der Elektronenverteilungen stark verwischt sind. So konnte z.B. eine Verkipfung der CdCl_6 -Oktaeder nicht genau nachgewiesen werden, obwohl die entsprechenden Temperatur-Faktoren der mittleren Cl-Lagen außergewöhnlich groß sind und auf eine mögliche Splittung hinweisen. Für die CH_3NH_3 -Moleküle ist eine genaue Aussage noch schwieriger, da es gilt, $6 + 3$ bzw. $7 + 3$ Elektronen, statistisch verteilt auf mehreren Plätzen, zu lokalisieren.* So ist es nicht verwunderlich, daß

* siehe Fußnote Seite 43

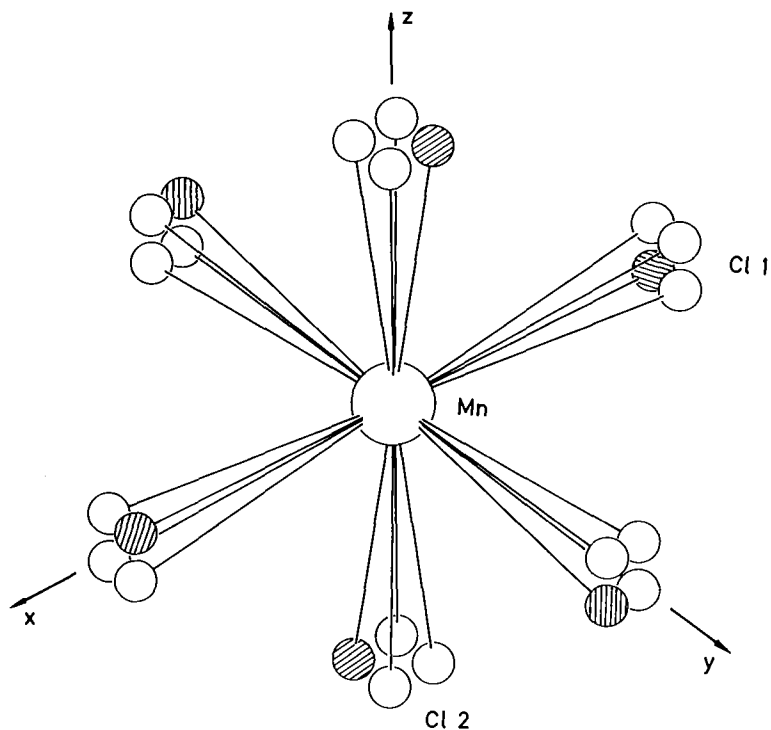


(a)



(c)

Abb. 18 Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ in der HTT-Phase
 (a) schematische Darstellung einer gemittelten Elementarzelle
 (b) die vier Orientierungsmöglichkeiten der MnCl_6 -Oktaeder
 (c) die acht Orientierungsmöglichkeiten der CH_3NH_3 -Moleküle



(b)

nur vier Orientierungsmöglichkeiten für CH_3NH_3 angegeben werden, die den paarweise gemittelten Daten der Neutronenbeugungsanalyse entsprechen. Zusätzlich wird bei den Ergebnissen der Röntgenbeugung an MACdC eine, wenn auch kleine, Auslenkung der C-Atome (und damit der CH_3 -Gruppen) von der 4-zähligen Achse angegeben. Von unseren Neutronenbeugungsuntersuchungen her scheint uns diese Aussage nicht gesichert zu sein.*

4.2. Orthorhombische Phase (RTO-Phase)

Der Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang bei T_{c3} ($T_{c3}(\text{MAMC}) = 393.8 \text{ K}$) von der HTT-Modifikation in die RTO-Phase ist mit einer Verdoppelung der Elementarzelle verbunden: $\underline{a}_{\text{RTO}} = \underline{a}_{\text{HTT}} + \underline{b}_{\text{HTT}}$, $\underline{b}_{\text{RTO}} = -\underline{a}_{\text{HTT}} + \underline{b}_{\text{HTT}}$, $\underline{c}_{\text{RTO}} = \underline{c}_{\text{HTT}}$.

Damit die \underline{c} -Achse beibehalten werden kann, wurde für die RTO-Phase die Raumgruppe Abma gewählt. Die konventionelle Aufstellung dieses Raumgruppentyps in den International Tables ist Cmca (Nr.64) /31/. In der geordneten RTO-Struktur von MAMC (siehe Abb.19) sind die MnCl_6 -Oktaeder um die \underline{b} -Achse verkippt, benachbarte Oktaeder haben gegensinnige Verkippfungswinkel. Somit sind streng abwechselnd 2 der 4 in der HTT-Phase gleichwahrscheinlichen MnCl_6 -Orientierungsmöglichkeiten in der RTO-Struktur reali-

* Bemerkung: Bei einem Vergleich von Röntgen- und Neutronenbeugung muß berücksichtigt werden, daß bei der Kernstreuung der Neutronen die außerordentlich lokalisierten Dichteverteilungen der Kernpotentiale untersucht werden, während man bei der Röntgenstreuung die ausgedehnteren Elektronendichten analysiert. Dementsprechend kann man mit Hilfe von Neutronenbeugung leichter zwischen einem dynamischen oder statistischen Modell unterscheiden. Dies gilt natürlich besonders für H-haltige Strukturbereiche.

siert.* Die MnCl -Schichten zeigen eine Welligkeit entsprechend dem Bild von Wellblech mit den Rillen diagonal zu den Mn-Cl-Mn Bindungen. Die CH_3NH_3 -Hantelmoleküle sind ebenfalls um die b -Achse verkippt. Die Orientierungen können als gemittelter Fall von jeweils 2 der 8 statistischen Möglichkeiten in der HTT-Phase angesehen werden /5/.* Allerdings wird zusätzlich zu dem reinen

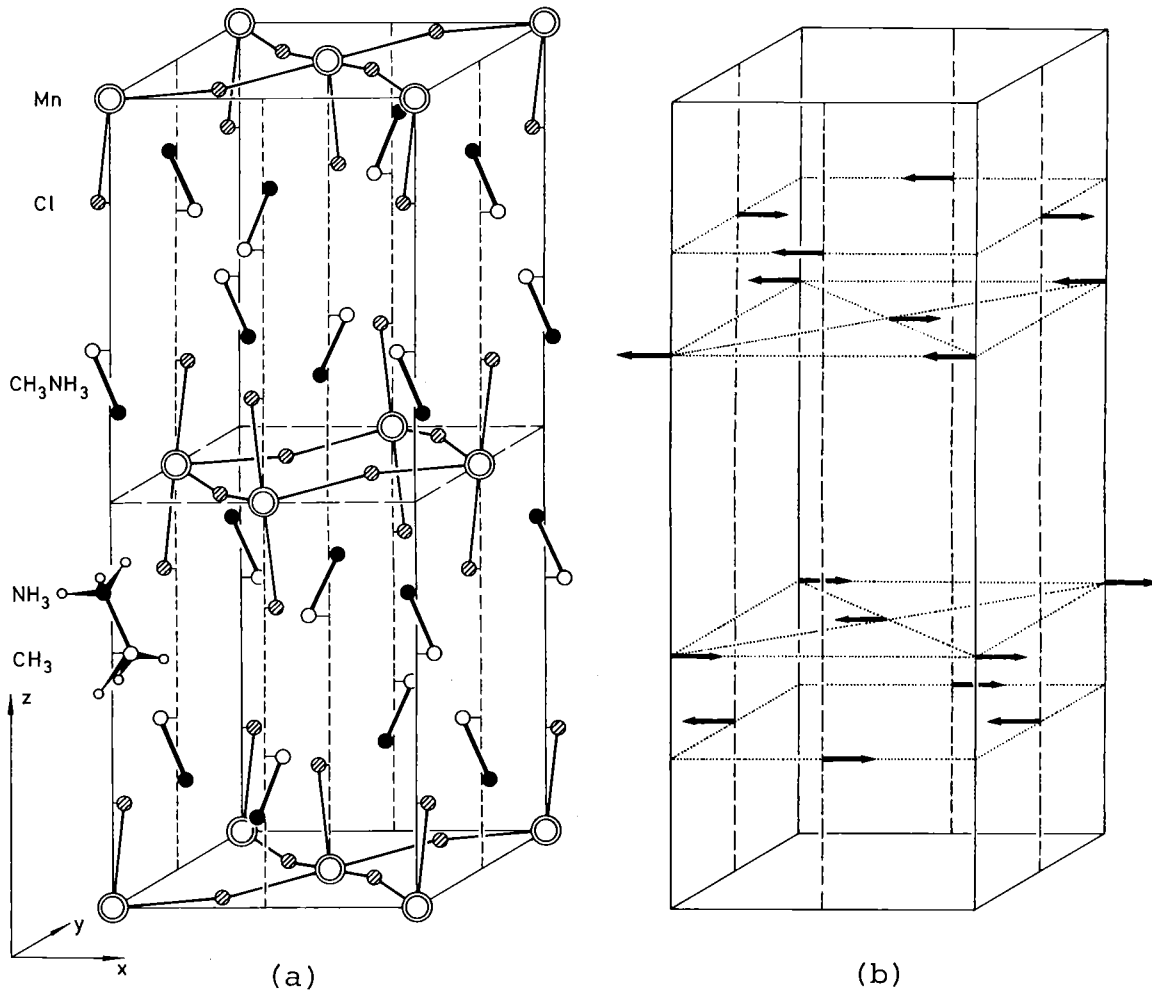


Abb. 19 Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ in der RTO-Phase
 (a) bei der abgebildeten Elementarzelle wurden fast alle der H-Atome weggelassen
 (b) antiferrodistortives Ordnungsschema der CH_3NH_3 -Moleküle (repräsentiert durch die Verschiebungen der CH_3 -Gruppen)

* Wegen der (a,b) -Verzwilligung der Kristalle sind in der RTO-Phase real alle 4 Orientierungsmöglichkeiten der MnCl_6 -Oktaeder aus der HTT-Modifikation vorhanden. Analoges gilt für die Orientierungen der CH_3NH_3 -Moleküle.

Ordnungsverhalten in der RTO-Modifikation festgestellt, daß die CH_3 -Gruppen auch von der c -Achse weggerückt sind. Dieses "displacement" ist für Überlegungen bezüglich des Auftretens einer sogenannten "soft mode" - einer kritischen weichen Gitterschwingung - am Phasenübergang bei T_{c3} wichtig /50,51,52,53/.

Das Ordnungsschema der RTO-Struktur (siehe Abb. 19) ist durch ein bestimmtes Muster der N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Oktaederschichten und den CH_3NH_3 -Molekülen gekennzeichnet. Dieses Muster ist in Abb.20 dargestellt. Es setzt sich aus zwei H-Bindungen mit Oktaeder-verknüpfenden Cl^- -Ionen in den MnCl-Schichten und einer H-Bindung mit einem außenstehenden Cl^- zusammen. Entsprechend den beteiligten planaren und externen Cl^- -Ionen wird dafür die Bezeichnung H(2p,1e)Cl-Kopplungsschema gewählt. Der von Chapuis vorgeschlagene Begriff einer "orthorhombischen" H-Brücken-Konfiguration /18/ erscheint nicht mehr zweckmäßig (siehe Seite 64). Die Kopplungsstärke der einzelnen H-Bindungen in Abb. 20 ist sehr unterschiedlich: Die nahezu lineare N-H(3)...Cl(2)-Brücke mit einem sehr kurzen H(3)...Cl(2)-Abstand von 2.21 Å ist als starke Wasserstoff-Bindung anzusehen. Die zwei anderen N-H(4)...Cl(1)-Brücken mit einem H(4)...Cl(1)-Abstand von 2.52 Å sind dagegen deutlich schwächer ausgeprägt.

Ein Vergleich mit den Röntgenergebnissen für MACdC zeigt in der RTO-Phase keine qualitativen Unterschiede /17/.

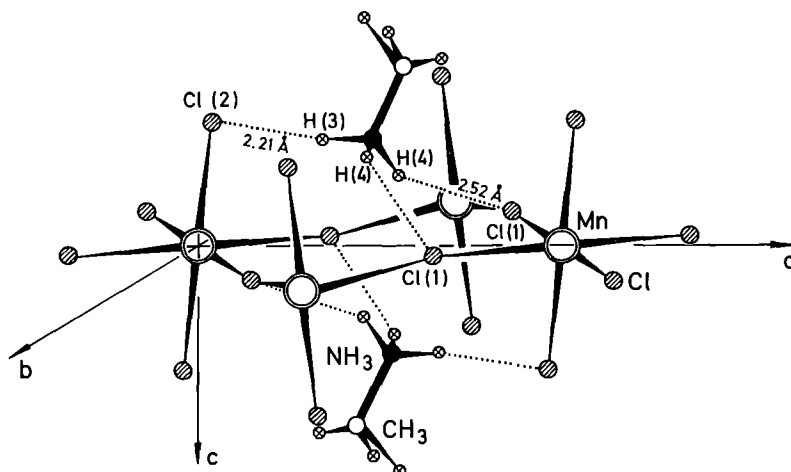


Abb. 20 Teil der RTO-Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ zur Veranschaulichung des H(2p,1e)Cl-Brückenbindungsschemas /19/

4.3. Tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen (LTT-Phase)

Die geordnete LTT-Struktur hat die Raumgruppe $P4_2/nm$ (Nr.138, mit dem Ursprung im Symmetriezentrum $(2/m) /31/$) und eine gleichgroße Elementarzelle wie die RTO-Modifikation: $a_{LTT} = a_{RTO}$, $b_{LTT} = b_{RTO}$, $c_{LTT} = c_{RTO}$ (siehe Abb.21). Die $MnCl_6$ -Oktaeder sind hier um die $[110]$ bzw. $[\bar{1}10]$ -Achsen verkippt. Eine einheitliche Wellblechstruktur, wie in der RTO-Phase, ist nicht mehr vorhanden. In der LTT-Struktur sind die CH_3NH_3 -Hantelmoleküle ebenfalls um die $[110]$ bzw. $[1\bar{1}0]$ -Richtungen verkippt. Die einzelnen

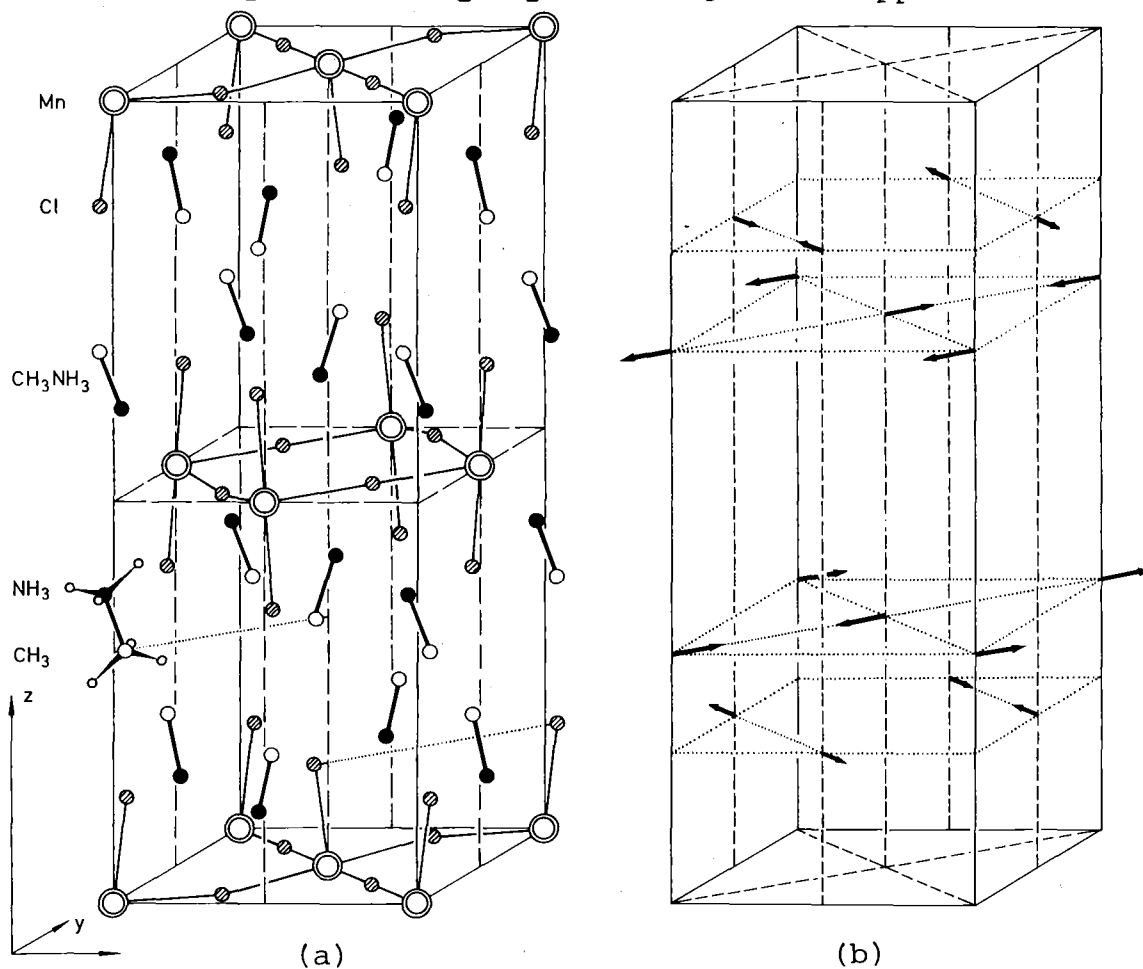


Abb. 21 Kristallstruktur von $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ in der LTT-Phase
 (a) bei der abgebildeten Elementarzelle wurden fast alle H-Atome weggelassen
 (b) antiferrodistortives Ordnungsschema der CH_3NH_3 -Moleküle (representiert durch die Verschiebungen der CH_3 -Gruppen)

Orientierungen der MnCl_6 -Oktaeder und der CH_3NH_3 -Moleküle kann man durch Überlagerung aus den Verkippungszuständen der HTT-Phase erhalten. In der LTT-Phase sind die Kristalle unverzwilngt, ein Auftreten von Antiphasendomänen ist anzunehmen.

Das Ordnungsschema der LTT-Struktur (siehe Abb. 21) ist wieder durch ein typisches Muster der N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen gekennzeichnet. Diese H(1p,2e)Cl-Kopplung (zur Nomenklatur siehe Seite 45) ist in Abb. 22 dargestellt. Sie zeichnet sich durch zwei Bindungen mit außenstehenden Cl^- (N-H(3)...Cl(3)) und einer Bindung mit einem Cl^- -Ion (N-H(4)...Cl(2)) in den MnCl-Schichten aus. Alle drei H-Brücken sind in ihrer Kopplungsstärke vergleichbar. Die N-H-Cl Winkel zwischen 152.2° und 169.3° und die H...Cl-Abstände zwischen 2.431 \AA und 2.333 \AA weisen auf starke H-Brückenbindungen hin. Für diese H(1p,2e)Cl-Konfiguration wurde von Chapuis die Kennzeichnung "monoklin" /18/ vorgeschlagen, die ebenfalls nicht mehr zweckmäßig erscheint (siehe Seite 64).

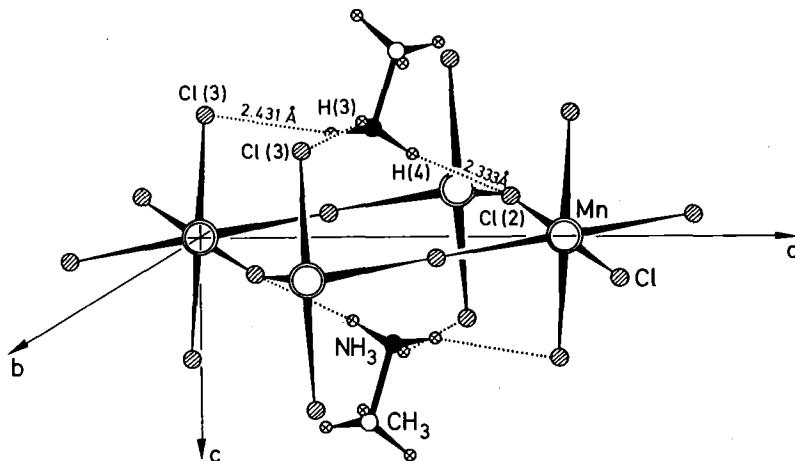


Abb. 22 Teil der LTT-Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ zur Veranschaulichung des H(1p,2e)Cl-Brückenbindungsschemas /19/

Vergleicht man die Neutronendaten von MAMC mit den Röntgenergebnissen für MACdC, so ergeben sich in der LTT-Phase Unterschiede bezüglich der Lokalisierung der H-Atome. Aufgrund der Röntgenuntersuchungen soll auch in der LTT-Struktur das H(2p,1e)Cl-Kopplungsschema gültig sein. Das effektive Bild kommt dann durch eine Überlagerung von jeweils zwei möglichen NH_3 -Orientierungen zustande /17/. Diese Vorstellung, die geprägt ist von

dem Wunsch, die ungewöhnliche Folge der Phasenübergänge mit sinkender Temperatur bei den Methylamino-Verbindungen (tetragonal \rightarrow orthorhombisch \rightarrow tetragonal \rightarrow monoklin) zu erklären, ist zumindest aus Röntgenuntersuchungen nicht zu erhärten, da die genaue Bestimmung der H-Positionen - insbesondere bei Fehlordnungen (siehe auch Fußnote auf Seite 43) - problematisch ist. Unsere Neutronenbeugungsergebnisse sollten hier deutlichere Hinweise liefern. In Abb. 23 sind in einem ORTEP-Plot /54/ einige MnCl_6 -Oktaeder und benachbarte CH_3NH_3 -Moleküle dargestellt. Die Ellipsoide der Temperaturfaktoren der einzelnen Atome, insbesondere der Wasserstoffe, zeigen keine Besonderheiten. Demnach ist davon auszugehen, daß die LTT-Struktur die beschriebene $\text{H}(1p,2e)\text{Cl}$ -Brücken-Konfiguration aufweist.

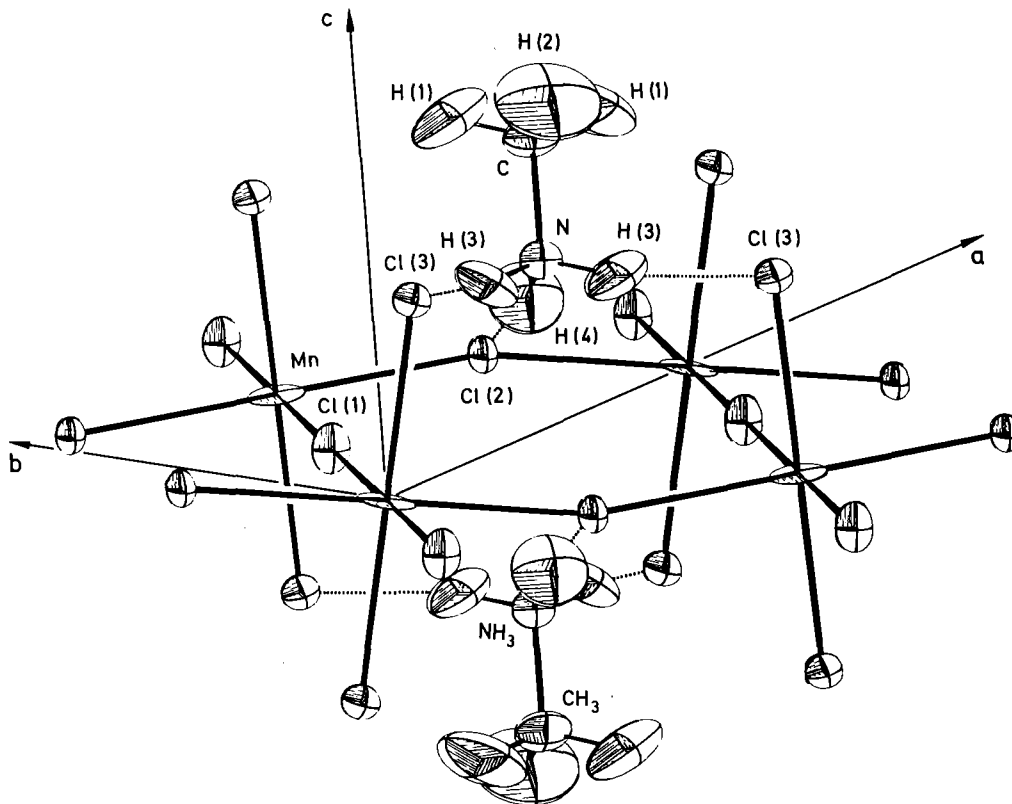


Abb. 23 ORTEP-Plot des Ausschnittes aus der LTT-Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ aus Abb. 22

Mit Deuteronen-NMR-Messungen wurde gezeigt, daß sich die Orientierung des EFG-Tensors (Tensor der Gradienten des elektrischen Feldes) bei dem Phasenübergang RTO-LTT von MAMC sprunghaft um 45° ändert /33/. Außerdem zeigt die Dielektrizitätskonstante ϵ von MACdC bei diesem Phasenübergang eine starke Anomalie parallel zu den (001)-Ebenen, während für $\epsilon \perp (001)$ kein Effekt beobachtet werden konnte /20/. Diese beiden Untersuchungen weisen ebenfalls auf eine sprunghafte Änderung der Orientierung der CH_3NH_3 -Moleküle bei T_{C2} hin (man vergleiche die Ordnungsschemata der RTO- und der LTT-Strukturen in den Abb. 19 und 21), die mit einem Wechsel von der $\text{H}(2p,1e)\text{Cl}$ - zu der $\text{H}(1p,2e)\text{Cl}$ - Brücken - Konfiguration zu erklären wäre.

4.4. Monokline Phase (LTM-Phase)

Bei dem drastischen Phasenübergang (T_{C1}) von der LTT-Modifikation in die LTM-Phase tritt eine starke Verzwillingung der Kristalle auf. Es gibt zwei unterschiedliche Orientierungen der Kristallite. Sie resultieren aus den beiden Möglichkeiten, den monoklinen Winkel α bezogen auf $\underline{a}_{\text{LTT}}$ und $\underline{b}_{\text{LTT}}$ bzw. $-\underline{a}_{\text{LTT}}$ und $\underline{b}_{\text{LTT}}$ anzulegen. Für die LTM-Struktur liegen bisher nur die Röntgenergebnisse von Chapuis für die Cd-Verbindung MACdC vor (siehe Tabelle I) /18/. Die zugehörigen Messungen wurden an einem unverzwilligten kleinen Kristall durchgeführt.

Demnach hat die geordnete LTM-Struktur die unkonventionelle Raumgruppe $A2_1/b11$ mit $Z = 4$, wenn die Größe der Elementarzelle aus der LTT-Modifikation in etwa beibehalten wird. Diese Raumgruppe leitet sich durch eine A-Flächenzentrierung aus der monoklinen Raumgruppe $P2_1/b11$ (Nr. 14) /31/ ab. Die primitive Zelle der Raumgruppe $P2_1/b11$ kann durch die folgende Basistransformation erreicht werden, die mit einer Halbierung des Zellvolumens verbunden ist ($Z = 2$): $\underline{a}_P = \underline{a}_A$, $\underline{b}_P = \underline{b}_A$, $\underline{c}_P = -\frac{1}{2} \underline{b}_A + \frac{1}{2} \underline{c}_A$.

Das $\text{H}(1p,2e)\text{Cl}$ -Kopplungsschema der N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen, das wir in der LTT-Phase gefunden haben, bleibt in der

LTM-Modifikation erhalten (siehe Abb. 24). Es ist davon auszugehen, daß eine Konfiguration dreier vergleichbar starker N-H...Cl Brücken den Zustand kleinster Beweglichkeit für die NH₃-Gruppen darstellt. Das bemerkenswert neue Strukturmoment der LTM-Struktur ist die Verzerrung des bei höheren Temperaturen quadratischen Musters der Chlor-Oktaeder. Wegen dieser Scherung ist auch die Stapelfolge der Oktaederschichten übereinander nicht mehr stabil. Es ergibt sich eine Verschiebung in Richtung der *b*-Achse entsprechend einem monoklinen Winkel $\alpha = 91.05^\circ$ (MACdC) bzw. 92.17° (MAMC) (siehe Tabelle I).

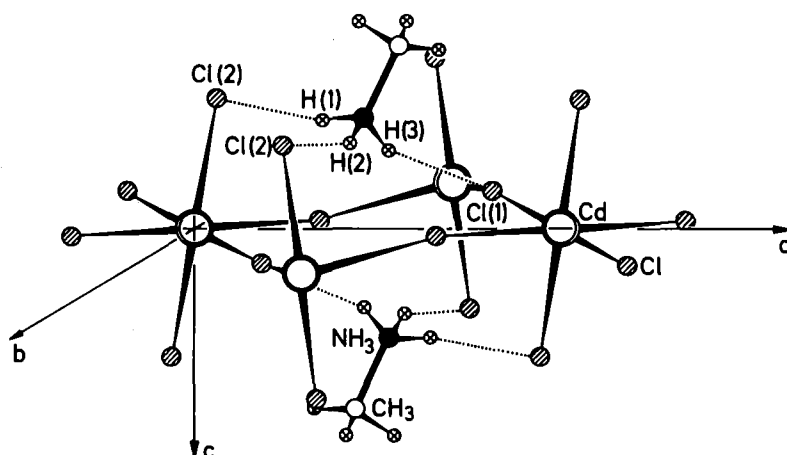


Abb. 24 Teil der LTM-Struktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ zum Vergleich mit der Abb. 22 (gezeichnet nach den Angaben in /18/)

5. Analyse der strukturellen Phasenübergänge von MAMC

5.1. Der "Familienstammbaum" der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$

Für nahe verwandte Kristallstrukturen wurde von Megaw der Begriff "Strukturfamilie" /55/ geprägt. Aus der Kenntnis der Raumgruppentypen und der Elementarzellen - mit den Punktsymmetrien der Atome in der asymmetrischen Einheit - für die einzelnen familienangehörigen Strukturen läßt sich ein übersichtliches Ordnungsschema entsprechend den Ober- → Untergruppen-Beziehungen aufstellen. Ein solches Ordnungsschema wurde von Bärnighausen als "Familienstammbaum" /56/ eingeführt. Mit Hilfe der Neubüser-Wondratschekschen Tabellen /57/ kann man diese Schemata, die das Symmetrieprinzip für kristalline Festkörper wiedergeben, relativ einfach aufstellen.

In Abb. 25 ist ein solcher Familienstammbaum für die perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$ dargestellt. Die Struktur höchster Symmetrie innerhalb einer Strukturfamilie wird auch als Aristotyp /55/ bezeichnet. Für die betrachteten perowskitähnlichen Schichtenstrukturen stellt die K_2NiF_4 -Struktur /1/ mit dem Raumgruppentyp I4/mmm (Nr. 139) /31/ den Aristotyp dar. Diese Struktur höchstmöglicher Symmetrie wird für die perowskitähnlichen Schichtenstrukturen mit organischen $(C_n H_{2n+1} NH_3)$ -Molekülen bei hohen Temperaturen erwartet. Für MAMC und MACdC liegen die entsprechenden Bestimmungen der HTT-Struktur vor /5,18/.

In einem Familienstammbaum sind die Übergänge zwischen den Raumgruppentypen durch Verbindungspfeile, die in Richtung der Symmetriereduktion weisen, angedeutet. Man unterscheidet dabei zwischen "translationengleichen" (nach Hermann "zellengleichen" /58/) und "klassengleichen (Spezialfall "äquivalenten") Reduktionen. Entsprechend dem Typ der maximalen Untergruppe sind die Pfeile mit den Buchstaben t, k oder e (nicht ä) gekennzeichnet. Die beigefügten Zahlen geben den Index der Symme-

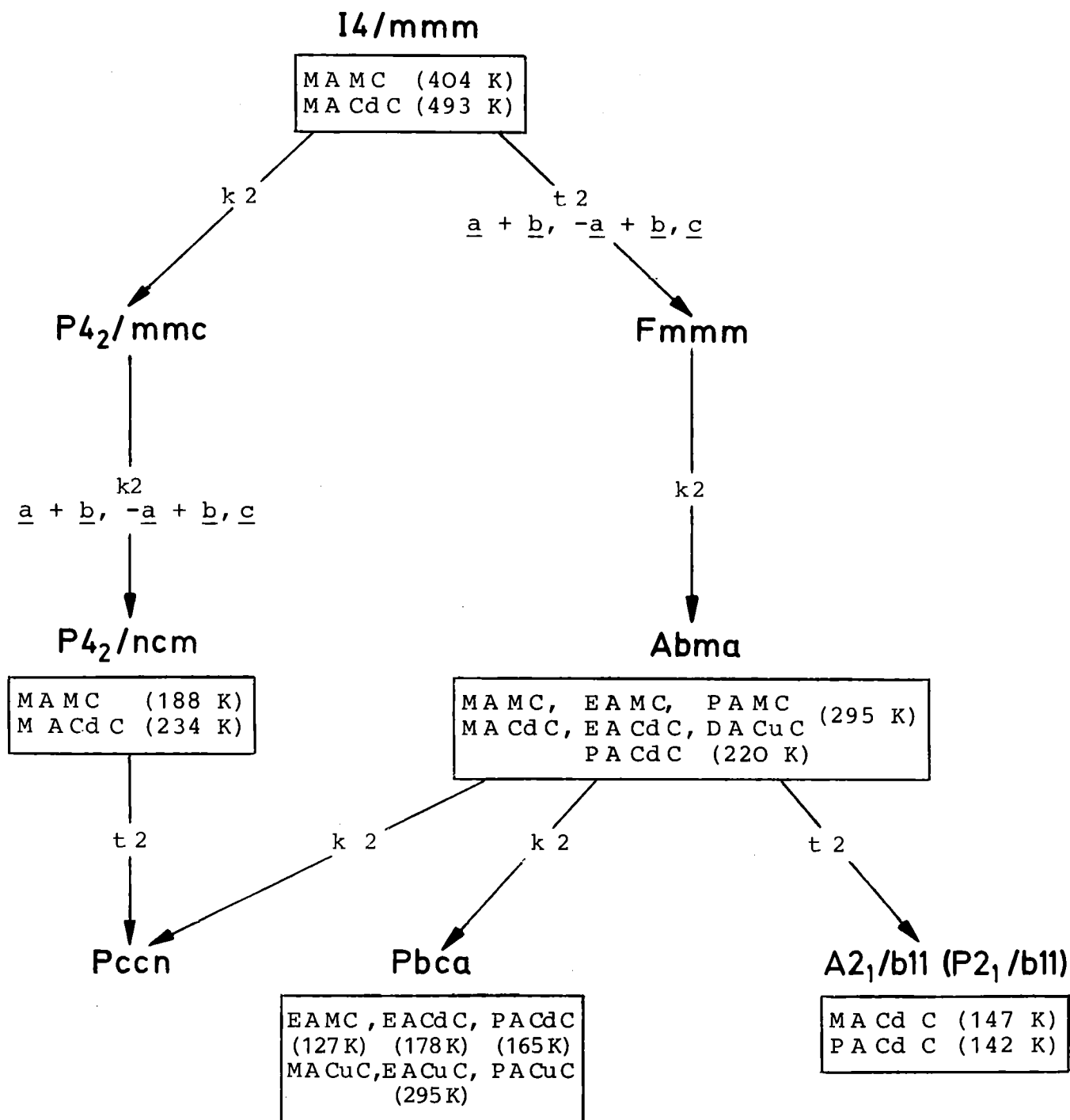


Abb. 25 : Familienstammbaum der perowskitähnlichen Schichtstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 Me^{II} Cl_4$. Die Abkürzungen und Literaturhinweise sind aus folgender Aufstellung zu entnehmen:

Me ^{II}	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
Mn		MAMC	EAMC /25/	PAMC /25/
Cd		MACdC /20/	EACdC/28/	PACdC /24/
Cu	DACuC / 7/	MACuC / 7/	EACuC/10/	PACuC /11/

trierereduktion an. Falls sich bei einem Übergang die Größe oder Aufstellung der Elementarzelle ändert, wird auch die entsprechende Basistransformation angegeben. Wegen der leichteren Überschaubarkeit ist es aber zweckmäßig, möglichst wenig Zelltransformationen vorzunehmen und lieber unkonventionelle Aufstellungen zu wählen. So wird in Abb. 25 für den Raumgruppentyp der RTO-Struktur von MAMC bzw. MACdC usw. das unkonventionelle Hermann-Mauguin-Symbol $Abma$ anstelle von $Cmca$ (Nr. 64 in den International Tables /31/) verwendet, um die ausgezeichnete Richtung der c -Achse senkrecht zu den $MnCl_6$ -Oktaederschichten beizubehalten.

Neben der übersichtlichen Einordnung der einzelnen Kristallstrukturen in einem solchen Ordnungsschema bietet die Betrachtung der gruppentheoretischen Zusammenhänge - wiedergegeben in der Stammbaumaufstellung - wichtige Aussagen bezüglich struktureller Phasenübergänge:

(1) Zur Charakterisierung der Phasenübergänge:

Nach Landau /38/ kann ein kontinuierlicher Phasenübergang nur dann auftreten, wenn die beiden Grenzphasen in einer direkten Obergruppen-Untergruppen-Beziehung mit dem Index 2 zueinanderstehen (dies ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten einer kontinuierlichen Phasenumwandlung!). Umgekehrt kann jeder Übergang ohne diese gruppentheoretische Beziehung nur diskontinuierlich verlaufen.

(2) Zur Klärung der Domänenstruktur von kristallinen Phasen:

Bei Phasenumwandlungen mit einer direkten Obergruppen-Untergruppen-Beziehung beobachtet man in der Phase mit reduzierter Symmetrie das Auftreten von Viellingsdomänen (bei translationengleichen Übergängen) oder Antiphasendomänen (bei klassengleichen Übergängen). Gemäß dem Symmetrieprinzip wird hier die höhere Symmetrie der Obergruppe durch Domänenbildung indirekt konserviert, d.h. die Gesetzmäßigkeiten für die Orientierungen der Domänen entsprechen genau den Symmetriereduktionen /59/.

- (3) Zur Klärung der Mechanismen bei der Phasenumwandlung:
Eine vergleichende Untersuchung der Punktsymmetrie der Atome in verschiedenen Modifikationen liefert Hinweise auf die mikroskopischen Vorgänge am Phasenübergang selbst.

Eine ausführliche gruppentheoretische Behandlung der Symmetrie der Gitterschwingungen in perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$ wurde von Geick und Strobel vorgelegt /52/. Gemäß Punkt (3) wird dabei besonders auf Gitterschwingungen eingegangen, die bei den Phasenumwandlungen möglicherweise weich werden, sogenannte "soft modes".

5.2. Diskussion der strukturellen Phasenübergänge von MAMC

Wenn man die strukturellen Phasenübergänge von so komplexen Verbindungen, wie den perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$, verstehen will, muß man sich zuerst über die verschiedenen Mechanismen, die dazu beitragen können, Klarheit verschaffen. Dabei sind im wesentlichen vier Faktoren zu berücksichtigen:

- (1) Die Dynamik der $(C_n H_{2n+1} NH_3)$ -Moleküle und der $\{MeCl_6\}$ -Oktaederschichten
- (2) Wechselwirkungen der $(C_n H_{2n+1} NH_3)$ -Moleküle untereinander
- (3) Die H-Brückenbindungen N-H...Cl zwischen den endständigen NH_3 -Gruppen und den Oktaederschichten
- (4) Mögliche Fehlordnungen in längeren $(CH_3-CH_2-\dots-CH_2-NH_3)$ -Molekülketten (etwa für $n \geq 4$ /60/).

Für die Methylverbindungen ($n = 1$) reduzieren sich diese Beiträge auf die Punkte (1), (2) und (3), wobei sich auch die Dynamik der (CH_3NH_3) -Moleküle noch relativ einfach beschreiben läßt, wenn man das Bild einer starren Hantel zugrunde legt. Dann sind für die CH_3NH_3 -Hantel zusätzlich zu den Schwingungen, die ein sphärisches Kation (z.B. K^+ in K_2NiF_4) ausführen wür-

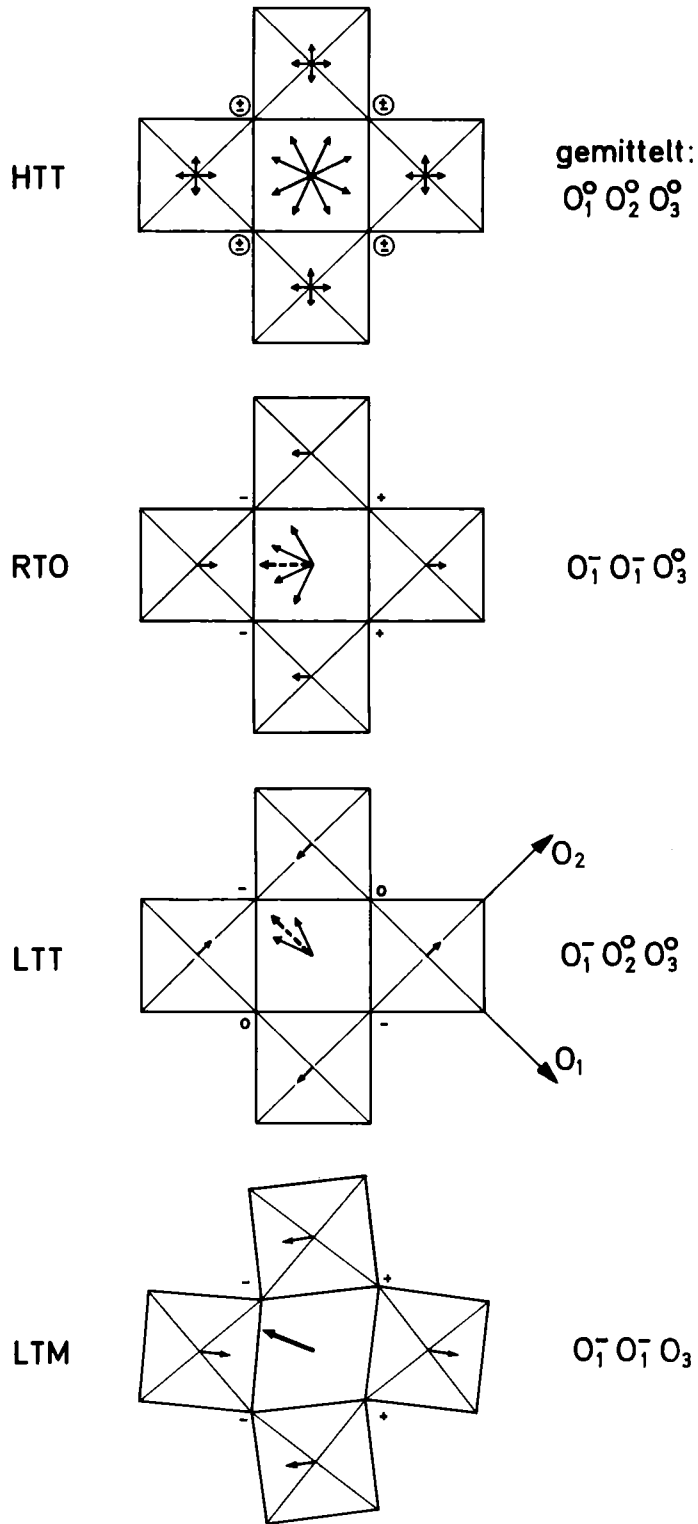
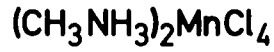


Abb. 26 Schematische Darstellung der Orientierungen der CH_3NH_3 -Moleküle und der Verkippungszustände der MnCl_6 -Oktaeder für die einzelnen Modifikationen von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$

de, noch Torsionen, Librationen und Rotationen möglich.

Im vorliegenden Kapitel soll nun ein Modell für die verschiedenen Phasenübergänge von MAMC entwickelt werden, welches das Zusammenwirken der speziellen Dynamik der CH_3NH_3 -Moleküle und der MnCl_6 -Oktaeder unter Berücksichtigung der H-Brückenbindungen beschreibt. Dieses Modell soll anhand der bekannten experimentellen Befunde (auch für die Cd-Verbindung MACdC) getestet werden.

In Abb. 26 wird versucht, die in diesem Modell niedergelegten Ideen zu veranschaulichen. Dabei sind die Orientierungen der CH_3NH_3 -Hantel (durch C→N Pfeile, projiziert auf die (001)-Ebenen) und der benachbarten MnCl_6 -Gruppen für die einzelnen Modifikationen schematisch dargestellt. Für die Verkippungen der MnCl_6 -Oktaeder wurden Bezeichnungen verwendet, die analog zu denen sind, die Glazer für Perowskit-Strukturen eingeführt hat /61/. Diese Bezeichnungsweise wurde für Systeme von dreidimensional eckenverknüpften Oktaedern entwickelt und von Depmeier für die Verkippungszustände der zweidimensionalen perowskitähnlichen Schichten angewandt /25/. Dabei bedeutet $O_1^+O_2^-O_3^0$ eine Verkippung um die Oktaederachsen O_1, O_2 und O_3 (siehe Abb. 27). Die hochgestellten +, - oder 0 geben an, ob hintereinanderliegende Oktaeder entlang der zugehörigen "Tilt"-Achse in Phase (+), in Antiphase (-) oder überhaupt nicht (0) verkippt sind. Diese Angabe über die Phasenbeziehung von benachbarten Oktaedern ist natürlich senkrecht zu einer Schichtanordnung in Richtung der O_3 -Achse nicht definiert. Wird also um die O_3 -Achse verkippt, entfällt der Index. Wenn Verkippungen um unterschiedliche Richtungen die gleiche Amplitude haben, wird dieselbe Achsenbezeichnung verwendet, z.B. $O_1^+O_1^-O_3^0$.

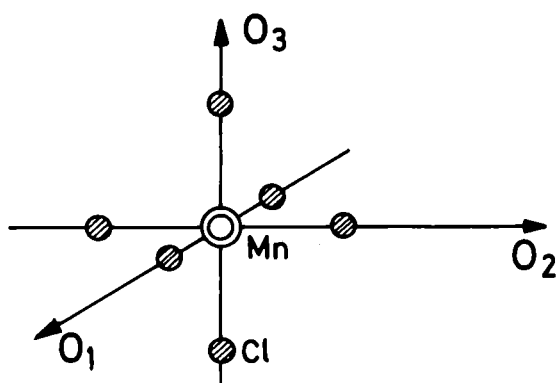


Abb. 27 MnCl_6 -Oktaeder mit den Oktaederachsen O_1, O_2 und O_3

Abb. 28 Zusammenstellung aller Orientierungsmöglichkeiten der CH_3NH_2 -Moleküle (projiziert auf die (001)-Ebene) in den einzelnen Modifikationen von $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{MnCl}_4$

Raumgruppen und (mittlere) Besetzungswahrscheinlichkeiten der Orientierungsmöglichkeit (1)	C→N Orientierungsmöglichkeiten (Projektion in die Schichtebene)				Kristallographische Achsen in der Schichtebene	Zwillingsdomänen
	(1)	(2)	(3)	(4)		
$I4/mmm$ ($Z = 2$) $ \vec{w}_1 = \vec{w}_2 = \vec{w}_3 = \vec{w}_4 =$ $ \vec{w}_5 = \vec{w}_6 = \vec{w}_7 = \vec{w}_8 = 1/8$						keine in HTT
$Abma$ ($Z = 4$) $ \vec{w}_6 = \vec{w}_7 \geq \vec{w}_5 = \vec{w}_8 \geq$ $ \vec{w}_4 = \vec{w}_1 \geq \vec{w}_3 = \vec{w}_2 $ z.B. $ \vec{w}_{5-8} = 1/4$ und $ \vec{w}_{1-4} = 0$ /62/						Domäne RTO (1)
						Domäne RTO (2)
$P4_2/nm$ ($Z = 4$) $ \vec{w}_7 = \vec{w}_8 \geq \vec{w}_6 = \vec{w}_1 \geq$ $ \vec{w}_5 = \vec{w}_2 \geq \vec{w}_4 = \vec{w}_3 $ z.B. $ \vec{w}_7 = \vec{w}_8 = 1/2$ und $ \vec{w}_{1-6} = 0$ /62/						keine in LTT
$A2_1/b11$ ($Z = 4$) (primitive Elementarzelle: $P2_1/b11$; $Z = 2$) $ \vec{w}_7 \geq \vec{w}_6 = \vec{w}_8 \geq \vec{w}_5 =$ $ \vec{w}_1 \geq \vec{w}_4 = \vec{w}_2 \geq \vec{w}_3 $ z.B. $ \vec{w}_7 \approx 1$ und $ \vec{w}_{1-6} \approx \vec{w}_8 \approx 0$ /62/.						Domäne LTM (1)
						Domäne LTM (2)

In Abb. 28 sind alle möglichen Orientierungen der CH_3NH_2 -Moleküle (projiziert auf die (001)-Ebene) in allen auftretenden Zwillingsdomänen zusammengestellt, um die schrittweise Ordnung von MAMC in den einzelnen Modifikationen zu verdeutlichen. Quantifiziert wird dieses Ordnungsverhalten nach Blinc /62,63/ durch die Angabe von Wahrscheinlichkeiten $|\vec{w}_i|$ für das Auftreten einer ganz bestimmten CH_3NH_2 -Orientierung i , wobei $|\vec{w}_i|/|\vec{w}_1|$

die Richtung der Projektion der CH_3NH_3 -Orientierung auf die (001)-Ebene angibt. Für die Summe der Wahrscheinlichkeiten muß gelten: $\sum_i |\vec{w}_i| = 1$. In der Struktur des Aristotyps - also in der HTT-Modifikation von MAMC - sollten alle Orientierungsmöglichkeiten i ($i = 1, \dots, 8$) vorhanden sein. Als Ordnungsparameter (OP) kann der Betrag der Vektorsumme

$$\text{OP} = \left| \sum_{i=1}^8 \vec{w}_i \right|$$

angegeben werden.

5.2.1. Der kontinuierliche Phasenübergang HTT-RTO

Die Struktur der HTT-Phase von MAMC ist gekennzeichnet durch eine Fehlordnung sowohl der CH_3NH_3 -Moleküle wie auch der MnCl_6^- -Oktaeder (siehe 4.1). Die gleichwertigen 8 Orientierungsmöglichkeiten der CH_3NH_3 -Hanteln und 4 Verkippungszustände der MnCl_6^- -Oktaeder sind in Abb. 26 dargestellt. (Im Mittel sind die MnCl_6^- nicht verkippt: $\text{O}_1^{\text{O}}\text{O}_2^{\text{O}}\text{O}_3^{\text{O}}$). In einem statischen Modell läßt sich die resultierende Struktur der HTT-Modifikation durch eine Verteilung von gleichwahrscheinlichen Orientierungen bzw. Verkippungen in einer - verglichen mit dem Volumen einer Elementarzelle - sehr großen Probe erklären. Betrachtet man dagegen eine beliebige Elementarzelle über eine sehr lange Zeit, so kann sich durch Übergänge zwischen den einzelnen Orientierungen bzw. Verkippungen ebenfalls die mittlere HTT-Struktur ergeben. Diese dynamische Vorstellung gilt für jede einzelne Zelle. Im Beugungsbild wird über sämtliche Inhalte aller Elementarzellen und über endliche Zeiten gemittelt, d.h. alle räumlich-zeitlichen Möglichkeiten werden sozusagen in eine Zelle projiziert und entsprechend ihrer relativen Häufigkeiten gewichtet. Dementsprechend sind die statische und dynamische Vorstellung für die HTT-Struktur von MAMC bei Beugungsuntersuchungen zuerst nicht zu unterscheiden. Allerdings weisen die großen Temperaturfaktoren - insbesondere der H-Atome - auf die Dynamik vor allem der CH_3NH_3 -Hanteln hin. Aus NMR-Untersuchungen der Protonen weiß man, daß diese Moleküle in

der HTT-Phase von MAMC behinderte Rotationen um die \underline{c} -Achse ausführen /33/. Es trifft also die dynamische Vorstellung zu; der statische Fall ist als Momentbild darin enthalten.

In der gemittelten Struktur vom Raumgruppentyp I4/mmm ist jede CH_3NH_3 - und auch jede MnCl_6 -Konfiguration untereinander gleichwertig. Deshalb sehen die vier in Abb. 28 gekennzeichneten C \rightarrow N Orientierungsmöglichkeiten in der HTT-Modifikation alle gleich aus. Es gilt $|\vec{w}_1| = |\vec{w}_2| = \dots = |\vec{w}_8| = |\vec{w}_i| = \frac{1}{8}$ und $\vec{w}_1 = -\vec{w}_5$, $\vec{w}_2 = -\vec{w}_6$, $\vec{w}_3 = -\vec{w}_7$ und $\vec{w}_4 = -\vec{w}_8$. Damit verschwindet der Ordnungsparameter: OP = 0.

Bei einer Annäherung an den Phasenübergang HTT-RTO bei T_{c3} , d.h. bei Absenken der Proben temperatur, nehmen die Behinderungen der CH_3NH_3 -Rotationen auf einem Konus um die \underline{c} -Achse aufgrund gegenseitiger Beeinflussung zu. Diese Korrelationen führen zur Ausbildung von Nahordnungsbereichen. Die Größe dieser Bereiche (ein Maß ist die sogenannte Korrelationslänge), die im Beugungsbild diffus-elastische Streubeiträge liefern, nimmt mit sinkender Temperatur zu. Entsprechende Messungen an MAMC liegen vor /65/. Wegen der zunehmenden Wechselwirkung mit den MnCl_6 -Schichten werden auch gleichzeitig die Verkippungsschwingungen der Oktaeder beeinflusst.

Der kontinuierliche Phasenübergang von MAMC bei $T_{c3} = 393.8 \text{ K}$ zwischen der HTT- und der RTO-Phase zeigt die geforderte direkte Obergruppen-Untergruppen-Beziehung (siehe Abb. 25): I4/mmm \rightarrow t2 \rightarrow Fmmm \rightarrow k2 \rightarrow Abma. Dabei ändert sich der Zustand des Kristalls kontinuierlich, wie man z.B. aus der Aufspaltung der \underline{a} , \underline{b} -Gitterkonstanten in Abb. 3 sieht. Für die Symmetrie ist aber mit dem Phasenübergang eine sprunghafte Änderung verbunden. Bezogen auf die größere Elementarzelle fallen in der RTO-Modifikation die Diagonalspiegelebenen - und damit die 4-zähligen Drehachsen - weg. Dieser Symmetriereduktion allein würde ein translationengleicher Übergang I4/mmm \rightarrow t2 \rightarrow Fmmm vom Index 2 entsprechen. Dabei wird die Symmetrie in Form einer (\underline{a} , \underline{b})-Verzwilligung konserviert. Bei der vorliegenden Phasenumwand-

lung ist zusätzlich noch der klassengleiche Übergang $F_{mm} - k_2 \rightarrow$ Abma vom Index 2 beteiligt.

Die einsetzende Ordnung der CH_3NH_3 -Moleküle in der RTO-Phase ist verbunden mit der $\text{H}(2p, 1e)\text{Cl}$ - Brücken - Konfiguration (siehe Abb. 20) und dem Verkippungsschema $\text{O}_1^- \text{O}_1^- \text{O}_3^0$ der MnCl_6 -Oktaeder (Abb. 26). In der geordneten Struktur vom Raumgruppentyp Abma gibt es zwei gegensinnig gleiche CH_3NH_3 -Orientierungen und zwei Zwillingsdomänen. Die entsprechenden vier verschiedenen C \rightarrow N Orientierungsmöglichkeiten sind in Abb. 28 eingezeichnet. Für die RTO-Modifikation kann man folgende Wahrscheinlichkeiten $|\vec{W}_i|$ angeben:

$$|\vec{W}_6| = |\vec{W}_7| \geq |\vec{W}_5| = |\vec{W}_8| \geq |\vec{W}_4| = |\vec{W}_1| \geq |\vec{W}_3| = |\vec{W}_2|.$$

Entsprechend den Bedingungen für einen kontinuierlichen Phasenübergang ist der Zustand bei T_{c3} als Spezialfall mit

$$|\vec{W}_6| = |\vec{W}_7| = |\vec{W}_5| = |\vec{W}_8| = |\vec{W}_4| = |\vec{W}_1| = |\vec{W}_3| = |\vec{W}_2|$$

enthalten. Der Ordnungsparameter

$$\text{OP} = \left| \sum_{i=1}^8 \vec{W}_i \right|$$

wächst mit zunehmender Ordnung (sinkender Temperatur) an. Als maximaler Wert ist für $|\vec{W}_6| = |\vec{W}_7| \approx 1/2$ und $|\vec{W}_{1-5}| \approx |\vec{W}_8| \approx 0$ ein $\text{OP} = 0.92$ möglich. Aus Protonen- ^{14}N Doppelresonanzuntersuchungen geben Seliger et al. /62/ die folgenden Wahrscheinlichkeiten

$$\begin{aligned} |\vec{W}_5| &= |\vec{W}_6| = |\vec{W}_7| = |\vec{W}_8| = \frac{1}{4} \\ \text{und} \quad |\vec{W}_1| &= |\vec{W}_2| = |\vec{W}_3| = |\vec{W}_4| = 0 \end{aligned}$$

für MACdC bei 320 K an. Aus diesen Werten berechnet sich ein Ordnungsparameter $\text{OP}(\text{MACdC}, 320 \text{ K}) = 0.65$.

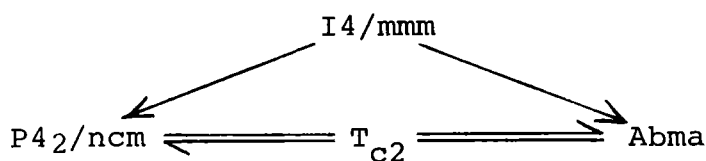
Das zunehmende Ordnungsverhalten in der RTO-Phase kann direkt durch die Größe des resultierenden Winkels zwischen den C \rightarrow N Richtungen und der c -Achse bestimmt werden. Aus Deuteronen-NMR Messungen an $(\text{CH}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$ /33/ wurde für die HTT-Phase, wie erwartet, im gemittelten Bild ein Winkel von 0° gefunden. In der RTO-Modifikation wächst dieser Winkel mit sinkender Temperatur an /33/:

bei 385 K \rightarrow 7.1°
 bei 346 K \rightarrow 12.6°
 und bei 300 K \rightarrow 14.2°.

Dieses Ordnungsverhalten unterhalb von T_{c3} ist mit einer starken Abnahme der CH_3NH_3 -Rotationsanregungen um die ausgezeichnete \underline{c} -Achse verknüpft. Damit verbunden ist das gefundene Abrücken (displacement) der CH_3 -Gruppen von dieser Achse. Die Tunnelbewegungen der NH_3 -Rotationen um die Molekülachse (Torsionsschwingungen) ändern sich nur wenig mit sinkender Temperatur in der RTO-Phase /63/.

5.2.2. Die diskontinuierlichen Phasenübergänge RTO-LTT und LTT-LTM

Die diskontinuierliche Phasenumwandlung von MAMC bei $T_{c2}=256.7$ K (mit Hysterese-Effekt) zwischen der RTO- und der LTT-Phase zeigt keine direkte Obergruppen-Untergruppen-Beziehung. Es handelt sich dabei um einen Übergang zwischen Raumgruppentypen, die eine gemeinsame Obergruppe haben (siehe Abb. 25):



Dabei ändert sich der Zustand des Kristalls sprunghaft. Dies kann man z.B. aus der Aufspaltung der \underline{a} , \underline{b} -Gitterkonstanten in Abb. 3 ersehen. In der LTT-Modifikation gibt es keine Zwillingsdomänen. Die direkte Obergruppen-Untergruppen-Beziehung zwischen der HTT- und der LTT-Phase geht über zwei klassengleiche Übergänge vom Index 2 (siehe Abb. 25): $\text{I4/mmm} \xrightarrow{k2} \text{P4}_2/\text{mmc} \xrightarrow{k2} \text{P4}_2/\text{ncm}$ und führt wieder zu der größeren Elementarzelle der RTO-Struktur. Man sieht sofort, daß die Symmetriereduktionen für die RTO- und für die LTT-Phase vom gleichen

Index (2+2) sind. Mit dem Phasenübergang zwischen der orthorhombischen und der tetragonalen Modifikation bei T_{c2} ist also keine Erhöhung der Symmetrie verbunden !

Die Ordnung der CH_3NH_3 -Moleküle in der LTT-Phase ist verbunden mit der $\text{H}(1p, 2e) \text{Cl}$ - Brücken-Konfiguration (siehe Abb. 22) und dem Verkippungsschema $\text{O}_1^- \text{O}_2^0 \text{O}_3^0$ der MnCl_6 -Oktaeder (Abb. 26). Im Raumgruppentyp $\text{P4}_2/\text{ncm}$ gibt es vier paarweise gegensinnige CH_3NH_3 -Orientierungen, die in Abb. 28 eingezeichnet sind. Für die LTT-Modifikation kann man folgende Wahrscheinlichkeiten $|\vec{w}_i|$ angeben:

$$|\vec{w}_7| = |\vec{w}_8| \geq |\vec{w}_6| = |\vec{w}_1| \geq |\vec{w}_5| = |\vec{w}_2| \geq |\vec{w}_4| = |\vec{w}_3|.$$

Entsprechend der direkten Obergruppen-Untergruppen-Beziehung ist der Zustand der HTT-Phase als Spezialfall mit

$$|\vec{w}_7| = |\vec{w}_8| = |\vec{w}_6| = |\vec{w}_1| = |\vec{w}_5| = |\vec{w}_2| = |\vec{w}_4| = |\vec{w}_3|$$

in dieser Aufstellung enthalten. Nach Seliger et al. /62/ kann man folgende Wahrscheinlichkeiten $|\vec{w}_7| = |\vec{w}_8| = \frac{1}{2}$ und $|\vec{w}_{1-6}| = 0$ für MnCdC bei 260 K annehmen. Damit berechnet sich ein Ordnungsparameter $\text{OP}(\text{MnCdC}, 260 \text{ K}) = 0.92$.

Wie für die RTO-Modifikation ist dies auch der maximal mögliche OP-Wert für die LTT-Phase.

Im Vergleich zum $\text{H}(2p, 1e) \text{Cl}$ - Bindungsschema - mit einer dominanten $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ Brücke - bedeutet das $\text{H}(1p, 2e) \text{Cl}$ - Schema - mit drei nahezu gleichwertigen $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ Brücken - eine verstärkte Ankopplung der organischen Moleküle an die $\{\text{MnCl}_6\}$ -Oktaederschichten. Demzufolge nimmt die Besetzung der höheren Anregungszustände von CH_3NH_3 -Rotationen um die ausgezeichnete c -Achse in der LTT-Phase weiter ab, und das beobachtete Anwachsen des Ordnungsparameters wird verständlich. Die Tunnelbewegungen der NH_3 -Rotationen um die Molekülachse werden aber davon nicht betroffen /63/.

Die diskontinuierliche Phasenumwandlung von MAMC bei $T_{c1} = 94.4 \text{ K}$ (mit Hysterese-Effekt) zwischen der LTT- und der LTM-Phase zeigt wiederum keine direkte Obergruppen-Unter-

gruppen-Beziehung. Der monokline Raumgruppentyp $A2_1/b11$ - oder in der primitiven Aufstellung $P2_1/b11$ geht aber durch translationengleichen Symmetrieabbau vom Index 2 aus $Abma$, dem Raumgruppentyp der RTO-Phase, hervor.

Die drastischen Änderungen, die mit dem Phasenübergang bei T_{c1} verbunden sind (siehe z.B. die Gitterkonstanten in Abb. 3), werden durch die Scherung der $\{MnCl_6\}$ -Oktaedernetze bewirkt, die bei höheren Temperaturen im Mittel als quadratisch anzusehen sind. Die Auswirkungen dieses strukturellen Phasenübergangs bei T_{c1} auf die Gitterdynamik sind besonders bemerkenswert. Mit Hilfe von FIR-Messungen wurden die grundsätzlich unterschiedlichen Gitterfrequenzspektren von MAMC in der LTT- und in der LTM-Phase untersucht /66/. Dementsprechend sind wesentliche Änderungen der Potentialverteilung anzunehmen.

Das $H(1p, 2e) Cl$ - Brücken-Kopplungsschema zwischen den CH_3NH_3 -Molekülen und den $\{MnCl_6\}$ -Oktaederschichten aus der LTT-Modifikation bleibt auch bei tieferen Temperaturen erhalten. Für $T < T_{c1}$ sind die höheren Energiezustände der CH_3NH_3 -Rotationen um die ausgezeichnete c -Achse nicht mehr angeregt /63/, was auf die veränderten Potentialverhältnisse zurückzuführen ist. Die Besetzung der Anregungsniveaus für die NH_3 -Torsionsschwingungen nimmt mit sinkender Temperatur in der LTM-Phase schnell ab /63/.

Die Ordnung der CH_3NH_3 -Moleküle zusammen mit dem Verkippschema $O_1^-O_1^-O_3$ der $MnCl_6$ -Oktaeder ist in Abb. 26 dargestellt. In der LTM-Modifikation gibt es für jede der beiden Zwillingsdomänen zwei $C \rightarrow N$ Orientierungsmöglichkeiten (siehe Abb. 28). Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeiten $|\vec{W}_1|$:

$$|\vec{W}_7| \geq |\vec{W}_6| = |\vec{W}_8| \geq |\vec{W}_5| = |\vec{W}_1| \geq |\vec{W}_4| = |\vec{W}_2| \geq |\vec{W}_3|.$$

Wegen der Obergruppen-Untergruppen-Beziehung zu der ungeordneten HTT-Struktur muß auch für die $|\vec{W}_1|$ in der LTM-Phase die Anschlußbedingung $|\vec{W}_1| = |\vec{W}_2| = \dots = |\vec{W}_8|$ enthalten sein. Daraus folgt für eingefrorene CH_3NH_3 -Moleküle /62/ z.B. $|\vec{W}_7| \approx 1$ und $|\vec{W}_{1-6}| \approx |\vec{W}_8| \approx 0$. Damit ergibt sich als maximal möglicher Wert

für den Ordnungsparameter: OP (LTM-Phase) = 1.

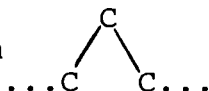
5.3. Vergleich der strukturellen Phasenübergänge von MAMC und EAMC

Im 2. Kapitel wurden anhand der Tabelle I die strukturellen Phasenübergänge der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MeCl_4$ verglichen. Dabei wurde gezeigt, daß die Phasenfolge bei Verbindungen mit unterschiedlichem "n" verschieden ist. So ist bisher eine tetragonale Modifikation bei tiefen Temperaturen nur für $n = 1$ gefunden worden. Andererseits scheint der Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang bei hohen Temperaturen für $n = 1, 2$ und $Me = Mn, Cd$ immer gleich zu verlaufen (siehe auch Abb. 25): $I4/mmm \rightarrow t2 \rightarrow Fmmm \rightarrow k2 \rightarrow Abma$. Bei einer genaueren Analyse der Strukturdaten, die für die Zimmertemperaturmodifikation von EAMC /67/ und EACdC /28/ vorliegen, fällt auf, daß sich die orthorhombischen Strukturen vom Raumgruppentyp Abma bezüglich des H-Brückenbindungsschemas unterscheiden. Während für $n = 1$ die $H(2p, 1e)Cl$ - Konfiguration gegeben ist, findet man für $n = 2$ eine fehlgeordnete Struktur mit dem $H(1p, 2e)Cl$ - Bindungsschema*. Für $n = 2, 3$ führt ein klas-sengleicher Symmetrieabbau vom Index 2 von der orthorhombischen Modifikation bei Zimmertemperatur zu einer zweiten orthorhombischen Phase bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 25): $Abma \rightarrow k2 \rightarrow Pbca$. Für PACdC ist darüberhinaus noch ein weitere Übergang bekannt, der zu einer monoklinen Phase mit dem Raumgruppentyp $P2_1/b$ führt /24/. Die Raumgruppen der

*Bemerkung: Hierbei sieht man, daß die $H(2p, 1e)Cl$ -Konfiguration - von Chapuis als "orthorhombisches" Schema /18/ bezeichnet - keineswegs typisch für die orthorhombische Modifikation der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Raumgruppentyp Abma ist. Deshalb wurde für die H-Bindungen in der vorliegenden Arbeit eine neue, ausschließlich an den beteiligten Cl^- -Ionen orientierte, Nomenklatur gewählt (siehe Seite 45).

beiden Grenzphasen haben dabei als gemeinsame minimale Obergruppe Abma, den Raumgruppentyp der Zimmertemperaturmodifikation von PACdC (siehe Abb. 25).

Im Vergleich zu den CH_3NH_3 -Hanteln haben die $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$ -Moleküle für $n \geq 2$ zusätzliche interne Schwingungsfreiheitsgrade.

Es kann sich dabei um  Knickschwingungen und/oder um Torsionen handeln, die im Niederfrequenzbereich liegen und die Beweglichkeit der Moleküleinheit als Ganzes beeinträchtigen. Gleichzeitig nehmen die Wechselwirkungen zwischen den strukturierten Kettenmolekülen für $n \geq 2$ zu. Wegen der reduzierten Beweglichkeit der organischen Baugruppen in den $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$ -Verbindungen verschiebt sich die Temperatur des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs, die ja angibt, bei welcher Anregungsenergie eine geordnete Kopplung zwischen den $\{\text{MnCl}_6\}$ -Oktaederschichten und den $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)$ -Molekülen aufbricht, für $n = 2, 3$ zu höheren Werten (siehe Tabelle II). Der Charakter der Phasenumwandlung wird dabei zunehmend diskontinuierlich. Dieser Zusammenhang konnte durch vergleichende FIR-Messungen an MAMC, EAMC und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ von Lehner et al. /68/ aufgezeigt werden.

Wie im 4. Kapitel ausgeführt, kommt dem $\text{H}(2p,1e)\text{Cl}$ -Bindungsschema in der RTO-Phase von MAMC ein Zustand großer Beweglichkeit der angekoppelten Moleküleinheiten zu. Für $n \geq 2$ ist das stärker bindende $\text{H}(1p,2e)\text{Cl}$ -Schema der LTT-Phase von MAMC schon bei Zimmertemperatur realisiert (die behinderten Rotationen (Tunnelbewegungen) der endständigen NH_3 -Gruppen sind hiervon nicht betroffen /63/).

Für EAMC ist mit dem Phasenübergang $\text{Abma} \rightarrow \text{Pbca}$ eine Scherung der $\{\text{MnCl}_6\}$ -Oktaederschichten verbunden. Bezüglich des Verkippungsschemas - nach Glazer /61/ - führt dieser Übergang von $\text{O}_1^-\text{O}_1^-\text{O}_3^0$ (analog dem Zustand in der RTO-Modifikation von MAMC) zu $\text{O}_1^-\text{O}_1^-\text{O}_3^0$ /69/. Gleichzeitig wird ein Einfrieren der Rotationen der $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3$ Moleküleinheiten beobachtet /63/.

Man kann nun mit Hilfe der vergleichenden gruppentheoretischen Betrachtungen für $n = 1, 2, 3$ zusammen mit den Angaben über die Punktsymmetrien und die Beweglichkeit der $C_n H_{2n+1} NH_3$ -Moleküleinheiten für die einzelnen Modifikationen versuchen zu klären, warum nur bei den Methylverbindungen eine geordnete tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen vorkommt:

Diese LTT-Modifikation wird in eine Phasenfolge mit den Raumgruppentypen $I4/mmm \rightarrow Abma \rightarrow A2_1/b11$ offensichtlich eingeschoben, um die stabilere $H(1p, 2e)Cl$ -Brücken-Konfiguration zu erreichen, ohne daß die Rotationsanregungen der CH_3NH_3 -Moleküleinheiten wesentlich beeinträchtigt werden. Ausgehend von der HTT-Struktur des Aristotyps $I4/mmm$ gibt es für die Methylverbindungen zwei nahezu gleichwertige Möglichkeiten, eine geordnete Kopplung der CH_3NH_3 -Moleküle an die $\{MeCl_6\}$ -Schichten zu erreichen, bei denen eine möglichst große Beweglichkeit der Moleküleinheiten als Ganzes gegeben ist: $I4/mmm \rightarrow Abma$ oder $I4/mmm \rightarrow P4_2/ncm$. Die gefundene Phasenfolge $I4/mmm \rightarrow Abma \rightarrow P4_2/ncm \rightarrow A2_1/b11$ kommt durch eine graduelle Verminderung der Gitterdynamik zustande. Für $n \geq 2$ gibt es wegen der verringerten Beweglichkeit der $C_n H_{2n+1} NH_3$ -Moleküle diese zwei konkurrierende Möglichkeiten des Symmetrieabbaus nicht. Die orthorhombische Modifikation vom Raumgruppentyp $Abma$ ist fehlgeordnet und zeigt bereits das $H(1p, 2e)Cl$ -Bindungsschema.

6. Zusammenfassung

Die perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ zeigen bei verschiedenen Temperaturen eine Reihe von strukturellen Modifikationen, die sich durch die Dynamik und das Ordnungsverhalten der beiden Baugruppen - der $CH_3-CH_2-\dots-CH_2-NH_3$ Kettenmoleküle und der $\{MeCl_6\}$ -Oktaederschichten - unterscheiden. Die vergleichsweise schwache Ankopplung der $(C_nH_{2n+1}NH_3)$ -Moleküle an die $\{MeCl_6\}$ -Schichten erfolgt über N-H...Cl Wasserstoff-Brückenbindungen. Man kann dabei zwischen zwei H-Bindungsschemata unterscheiden: H(2p,1e)Cl und H(1p,2e)Cl, je nachdem welche Cl^- -Ionen der $\{MeCl_6\}$ -Oktaederschichten beteiligt sind. Die H(2p,1e)Cl-Konfiguration ist gekennzeichnet durch zwei N-H...Cl Brücken zu Oktaeder-verknüpfenden Cl^- in den MnCl-Ebenen (planaren Cl^-) und einer N-H...Cl Brücke zu einem außenstehenden Cl^- -Ion (externes Cl^-). Die H(1p,2e)Cl-Konfiguration besteht aus einer H-Brücke zu einem planaren Cl^- und zwei H-Brücken zu externen Cl^- -Ionen.

Für die Festkörperphasen der $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ -Verbindungen wurde aufgrund von gruppentheoretischen Zusammenhängen ein Ordnungsschema in Form eines "Familienstammbaums" entwickelt. Diese Aufstellung erweist sich als nützlich bei der Behandlung der strukturellen Phasenübergänge.

Für das Beispiel $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ wurde besonders ausführlich auf die experimentellen Untersuchungen der einzelnen Modifikationen und der Phasenumwandlungen - insbesondere mit Hilfe von Neutronenbeugung - eingegangen. Zur Beschreibung der ungewöhnlichen Phasenfolge (mit sinkender Temperatur) : $I4/mmm \rightarrow Abma \rightarrow P4_2/nm \rightarrow A2_1/b11$ wurde ein Modell entwickelt, das die Orientierungen der CH_3NH_3 -Hantelmoleküle und ihre Wechselwirkungen mit den $\{MnCl_6\}$ -Schichten berücksichtigt. Die Ordnung der CH_3NH_3 -Gruppen wird dabei durch einen Ordnungsparameter angegeben.

In einem dynamischen Bild für die Phasenfolge von $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ kann man die verschiedenen CH_3NH_3 -Orientierungen als Anregungs-

zustände beschreiben. Dabei stellt die C→N Orientierung mit der H(1p,2e)Cl-Konfiguration in der monoklinen Phase bei tiefen Temperaturen (Raumgruppentyp: $A2_1/b11$) den Grundzustand des Systems dar. Bei dem rekonstruktiven Phasenübergang bei $T_{C1}=94.4$ K verändert sich sprunghaft die Potentialverteilung der Oktaederschichten. Die benachbarten CH_3NH_3 -Gruppen reagieren mit veränderten Einstellungen. Die resultierenden C→N Orientierungen, zusammen mit dem erhalten gebliebenen H(1p,2e)Cl-Bindungsschema, können in der tetragonalen Phase bei tiefen Temperaturen (Raumgruppentyp: $P4_2/nm$) als ein erster Anregungszustand aufgefaßt werden. Der rekonstruktive Phasenübergang bei $T_{C2}=256.7$ K ist mit einem sprunghaften Wechsel zum H(2p,1e)Cl-Bindungsschema verbunden. Die C→N Orientierungen in der orthorhombischen Modifikation (Raumgruppentyp: $Abma$) bedeuten einen zweiten Anregungszustand. Oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs bei $T_{C3}=393.8$ K stellt die fehlgeordnete tetragonale Modifikation bei hohen Temperaturen (Raumgruppentyp: $I4/mmm$) den höchstmöglichen Anregungszustand von $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ im festen Zustand dar.

Der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang zwischen einer geordneten Phase und der ungeordneten Modifikation mit flüssig-kristallinem Charakter bei hohen Temperaturen ist typisch für die gesamte Familie der perowskitähnlichen Schichtenstrukturen $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$. Analoge Phasenumwandlungen gibt es auch bei Membranstrukturen.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ D. BALZ, Naturwissenschaften 40, 241 (1953).
- /2/ J.C. COUSSEINS, Compt. rend. 263 C, 585 - 590 (1966).
- /3/ K. BITTERMANN und G. HEGER, J. Crystal Growth 21,
82 - 84 (1974).
- /4/ K. STROBEL und R. GEICK, J. Phys. C: Solid State Phys. 9,
4223 - 4236 (1976).
- /5/ G. HEGER, D. MULLEN und K. KNORR, phys. stat. sol. (a)
31, 455 - 462 (1975).
- /6/ L.J. DE JONGH und A.R. MIEDEMA, Adv. Phys. 23, 1 - 260
(1974).
- /7/ R.D. WILLETT, J. Chem. Phys. 41, 2243 - 2244 (1964).
- /8/ G. HEGER, E. HENRICH und B. KANELLAKOPULOS, Solid State
Commun. 12, 1157 - 1165 (1973).
- /9/ L. PAULING, "Die Natur der chemischen Bindung", (Verlag
Chemie, Weinheim, 1962).
- /10/ J.P. STEADMAN und R.D. WILLETT, Inorg. Chim. Acta 4,
367 - 371 (1970).
- /11/ F. BARENDREGT und H. SCHENK, Physica 49, 465 - 468
(1970).
- /12/ M.F. MOSTAFA und R.D. WILLETT, Phys. Rev. B 4, 2213 - 2215
(1971).
- /13/ E.R. PETERSON und R.D. WILLETT, J. Chem. Phys. 56,
1879 - 1882 (1972).
- /14/ J.H.P. COLPA, Physica 57, 347 - 380 (1972).
- /15/ K. KNORR, I.R. JAHN und G. HEGER, Solid State Commun. 15,
231 - 238 (1974).
- /16/ E.H. BOCANEGRA, M.J. TELLO, M.A. ARRIANDIAGA und
H. AREND, Solid State Commun. 17, 1221 - 1222 (1975).
- /17/ G. CHAPUIS, H. AREND und R. KIND, phys. stat. sol. (a),
31, 449 - 454 (1975).

- /18/ G. CHAPUIS, R. KIND und H. AREND, phys. stat. sol. (a), 36, 285 - 295 (1976).
- /19/ G. HEGER, D. MULLEN und K. KNORR, phys. stat. sol. (a), 35, 627 - 637 (1976).
- /20/ A. LEVSTIK, C. FILIPIC, R. BLINC, H. AREND und R. KIND, Solid State Commun. 20, 127 - 130 (1976).
- /21/ H. KELLER, W. KÜNDIG und H. AREND, Beitrag zu den "Informal Meeting on Halide Perovskite Layer Structures" (Zürich, 1976).
- /22/ J. NÖSSELT, G. HEGER und R. MOSER, in Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Ges. für Kernforschung Karlsruhe KFK 2357, 81 - 84 (1976).
- /23/ J.H.M. STOELINGA und P. WYDER, J. Chem. Phys. 64, 4612 - 4615 (1976).
- /24/ G. CHAPUIS, Beitrag zu dem "Informal Meeting on Halide Perovskite Layer Structures" (Zürich, 1976).
- /25/ W. DEPMEIER, J. FELSCHE und G. WILDERMUTH, J. Solid State Chem. 21, 57 - 65 (1977).
- /26/ G. HEYGSTER und W. KLEEMANN, Physica 89B, 165 - 176 (1977).
- /27/ N. LEHNER, V. WAGNER, G. HEGER und R. GEICK, in Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Ges. f. Kernforschung Karlsruhe KFK 2538, 59 - 63 (1977).
- /28/ G. CHAPUIS, phys. stat. sol. (a) (erscheint demnächst).
- /29/ G. HEGER, unveröffentlichte Ergebnisse (1977).
- /30/ H. AREND, R. HOFMANN und F. WALDNER, Solid State Commun. 13, 1629 - 1632 (1973).
- /31/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I (Kynoch Press, Birmingham, 1969).
- /32/ A.L. LEHNINGER, "Biochemie" (Verlag Chemie, Weinheim, 1975).
- /33/ D. BRINKMANN, U. WALTHER und H. AREND, Solid State Commun. 18, 1307 - 1309 (1976).

- /34/ N. LEHNER, K. STROBEL, R. GEICK und G. HEGER, J. Phys. C 8, 4096 - 4106 (1975).
- /35/ M. COUZI, A. DAOUD und R. PERRET, phys. stat. sol. (a) 41, 271 - 282 (1977).
- /36/ N. LEHNER, Dissertation (Universität Würzburg, demnächst).
N. LEHNER und G. HEGER, in Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Ges. f. Kernforschung Karlsruhe KFK 2357, 55 - 56 (1976).
- /37/ G. HEGER, Proc. Int. Conf. Magnetism 1, 312 - 319 (Moscow, 1973).
- /38/ L.D. LANDAU und E.M. LIFSCHITZ, "Lehrbuch der theoretischen Physik", Bd. V: "Statistische Physik", 4. Auflage (Akademie Verlag, Berlin, 1975).
- /39/ H.E. STANLEY, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- /40/ G. HEGER, I.R. JAHN und K. KNORR, in Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Ges. f. Kernforschung Karlsruhe KFK 2054, 59 - 62 (1974).
- /41/ L.N. MULAY, "Magnetic Susceptibility" (Interscience Publishers: J. Wiley and Sons, New York/London/Sydney, 1963).
- /42/ G. HEGER, Dissertation (Universität Tübingen, 1971).
- /43/ M.F. SYKES und M.E. FISHER, Physica 28, 919 - 938 (1962).
- /44/ G. EGERT und H. DACHS, "Justierung eines Neutronen-Monochromators" (1971), unveröffentlicht.
- /45/ H. DACHS, Z. Krist. 115, 80 - 92 (1961).
- /46/ L. KOESTER, Springer Tracts in Mod. Phys. 80, 36 - 39 (1977).
- /47/ B. DORNER und R. COMES, "Phonons and Structural Phase Transformations", Seiten 136 - 141, in "Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering", Editors: S.W. Lovesey & T. Springer (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1977).

- /48/ C.T. PREWITT, Z. Krist. 122, 24 - 59 (1965).
- /49/ R.D. WILLETT und E.F. RIEDEL, J. Chem. Phys. 8, 112 - 122 (1975).
- /50/ J. PETZELT, J. Phys. Chem. Solids, 36, 1005 - 1014 (1975).
- /51/ J.F. SCOTT, Proc. 12th Europ. Congr. Molecular Spectroscopy, p. 203 (Straßburg, 1975).
- /52/ R. GEICK und K. STROBEL, J. Phys. C: Solid State Phys. (erscheint demnächst).
- /53/ R. KIND, Veröffentlichung demnächst.
- /54/ C.K. JOHNSON, "ORTEP", Oak Ridge Nat. Lab. Report ORNL-3794 (1965).
- /55/ H.D. MEGAW, "Crystal Structures: A Working Approach" (W.B. Saunders, Philadelphia/London/Toronto, 1973).
- /56/ H. BÄRNIGHAUSEN, X. Int. Congr. Crystallography (Amsterdam, 1975). Acta Cryst. A 31, part S 3, p. S3 (1975).
- /57/ J. NEUBÜSER und H. WONDRATSCHEK, Kristall und Technik 1, 529 - 543 (1966).
Ergänzende Tabellen (unveröffentlicht): a) "Maximal subgroups of the space groups", 2nd typing, April 1969.
b) "Minimal supergroups of the space groups", July 1970.
- /58/ C. HERMANN, "Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen", Bd. I (Gebr. Borntraeger, Berlin, 1935).
- /59/ H. WONDRATSCHEK und W. JEITSCHKO, Acta Cryst. A 32, 664 - 669 (1976).
- /60/ W. DEPMEIER, private Mitteilung (1977).
- /61/ A.M. GLAZER, Acta Cryst. B 28, 3384 - 3392 (1972).
- /62/ J. SELIGER, R. BLINC, R. KIND und H. AREND, Z. Phys. B 25, 189 - 195 (1976).
- /63/ R. BLINC, B. LOZAR, V. RUTAR, J. SLAK, H. AREND und R. KIND, J. Chem. Phys. 66, 278 - 294 (1977).

- /64/ R. KIND und J. ROOS, Phys. Rev. B 13, 45 - 54 (1976).
- /65/ N. LEHNER, V. WAGNER, G. HEGER und R. GEICK, unver-
öffentlichte Ergebnisse (1977).
- /66/ K. VOGTMANN, Diplomarbeit (Universität Würzburg, 1977).
- /67/ W. DEPMEIER, Acta Cryst. B 32, 303 - 305 (1976).
- /68/ N. LEHNER, G. HEGER und R. GEICK, Proc. Int. Conf.
Lattice Dynamics (Paris, 1977).
- /69/ W. DEPMEIER, Acta Cryst. B 33, 3713 - 3718 (1977).

Danksagung

Für Anregungen und fruchtbare Diskussionen danke ich den Herren Dr.G.Chapuis (Universität Lausanne), Dr.W.Depmeier (Universität Konstanz), Prof.Dr.R.Geick (Universität Würzburg), Dr.E.Henrich (Kernforschungszentrum Karlsruhe), Dr.I.R.Jahn und Dr.K.Knorr (Universität Tübingen), Dr.D.Mullen (Universität Marburg) und Prof.Dr.H.Wondratschek (Universität Karlsruhe).

Für ihr förderndes Interesse danke ich den Herren Prof.Dr.H.Dachs (Hahn-Meitner-Institut Berlin), Prof.Dr.W.Gläser (TU München) und Prof.Dr.E.Hellner (Universität Marburg).

Ein Teil der $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ -Kristalle wurde von Frau E.Neumann hergestellt. Frau M.Mackert danke ich für die Zeichnungen der Abbildungen.

Der Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe - insbesondere dem Institut für Angewandte Kernphysik und der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik - danke ich für die Arbeitsmöglichkeiten im Forschungsreaktor FR2.