

Die natürliche Anpassung von chemischen Strukturen an gekrümmte Flächen

Von Hans Georg von Schnering* und Reinhard Nesper

Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch die Symmetrie in natürlicher Weise geleitet, teilen periodische Potentialflächen den Raum in festen, kristallinen Stoffen. Die Anordnung von Atomen, Clustern und Molekülen folgt ganz offensichtlich dem (im allgemeinen) gekrümmten Verlauf dieser Raumteiler. In den Strukturen wählen deshalb die Atome nur einen sehr beschränkten Teil der unendlichen Menge möglicher Positionen aus. Die periodischen Flächen separieren in den kollektiven Strukturen Bereiche unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Atomen, Clustern und Molekülen. Sie können in gewisser Weise als innere Oberflächen betrachtet werden, deren Kenntnis neue Einblicke in die Organisation kristalliner Stoffe gibt. Viele Hinweise sprechen dafür, daß die schwach gebundenen Elektronen in den höchsten besetzten Orbitalen bevorzugt im Bereich der Raumteiler konzentriert sind. Auch dynamische Vorgänge (Phasentransformationen, Ionenleitung) lassen sich mit dem Verlauf der periodischen Potentialflächen korrelieren. Die Flächen sind überdies eine hervorragende didaktische Hilfe zur Erschließung der komplizierten dreidimensionalen Zusammenhänge in kollektiven Strukturen, weil deren wesentliche Züge auf (wenn auch gekrümmte) zweidimensionale Gebilde projiziert werden. Die Anwendung periodischer Potentialflächen auf so unterschiedliche Stoffe wie Quarz, Messing und α -Amylose zeigen deren allgemeine Bedeutung. Schon einfache qualitative Betrachtungen offenbaren die vielfältigen Beziehungen zu den Erscheinungsformen der belebten und unbelebten Natur bis hin zu Mathematik, Kunst und Architektur. Es scheint, als ob in ganz universellem Sinn die Anpassung von Strukturen an eine kollektive Ordnung durch Krümmung ihre natürliche Lösung findet.

1. Wie organisieren sich Strukturen?

Seit langem zählt das Erkennen, Verallgemeinern und Nutzen von Beziehungen zwischen Strukturen von Stoffen und deren Eigenschaften zu den großen Aufgaben der Chemie. Mit einfachen Konzepten (8-Elektronen-Regel, Zintl-Klemm-Regel, Radienverhältnisse etc.) und komplexen Methoden (z.B. Kraftfeld-, MO- und Bandstruktur-

Rechnungen) sind vielfältige, weitreichende Aussagen möglich, die an einer großen Anzahl genau bestimmter Strukturen im Detail geprüft und gegebenenfalls verbessert werden können. Man spürt aber, daß trotz der Aufdeckung vieler Einzelheiten entscheidende größere Zusammenhänge noch nicht erkannt wurden oder noch nicht klar formuliert werden können, wobei die Beschreibung ähnlicher Dinge mit häufig sehr unterschiedlichen Begriffen ein großes Hindernis ist.

Wir sind vor etwa drei Jahren bei der Vorbereitung eines Seminars über periodische Minimalflächen PMS (Periodic

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Minimal Surfaces) auf die Idee gekommen, zu untersuchen, ob es in elektrostatischen Ladungsverteilungen gegebener Kristallsymmetrie so etwas wie zusammenhängende Potentialflächen gibt, und wie diese gegebenenfalls aussehen. Inzwischen haben sich so viele neue Einblicke gerade in die großen Zusammenhänge zur Organisation kristalliner Stoffe ergeben^[1-5], daß eine ausführliche Darstellung angebracht scheint. Vor allem zeichnet sich eine enge Beziehung zwischen dem Verlauf der Potentialflächen und der räumlichen Verteilung von Elektronen in Kristallen ab^[6]. Die enge Zusammenarbeit mit S. Andersson in Lund und S. T. Hyde in Canberra hat uns viele fruchtbare Impulse gegeben^[7-12]. Zur Zeit ist zwar noch nicht ganz sicher, ob das durch unsere Brille^[9] Gesehene auch wirklich auf Dauer tragfähig sein wird, aber selbst wenn nur das Schöne in den Strukturen fester Stoffe bleiben sollte, es hätte sich allemal gelohnt.

Chemische Strukturen von Molekülen und in Kristallen faszinieren sowohl durch ihre lokale Symmetrie als auch durch die Symmetrie der sich im Kristallraum ausbreitenden periodischen Translationsmuster. Die Symmetrie ist es auch, welche im ganz umfassenden Sinne chemische Strukturen mit Objekten der unbelebten und belebten Natur, der Architektur und der Kunst kraft der obwaltenden mathematischen Beziehungen vereint. Diese Erkenntnis ist nicht neu, und man trifft in allen Bereichen immer wieder auf das Phänomen der *optimalen Form*, offensichtlich überall dominant und Herausforderung zum interdisziplinären Brückenschlag. Aus der vielfältigen Literatur seien zur Lektüre empfohlen: die Monographien von Pearce^[13], Duarte^[14], Frei Otto et al.^[15], Stevens^[16] sowie Hildebrandt und Tromba^[17].

Häufig paßt zwar die Symmetrie einzelner Objekte nicht zur Symmetrie eines Arrangements solcher Objekte, aber durch den Aufbau gekrümmter Strukturen ist dann eine Anpassung möglich: So wie sich etwa Sechsecke und Fünfecke nahezu zwanglos zur Hülle eines Fußballs fügen, kann auch ein chemisches Molekül entsprechender Struktur aufgebaut werden. In beiden Fällen bleibt die lokale Symmetrie der Bausteine erhalten, ohne daß sie sich in der des Arrangements wiederfindet. Man kann zeigen, daß auch in chemischen Strukturen ganz allgemein bei der Anpassung von Teilen an das Ganze der Krümmung eine bedeutende Rolle zukommt!

Atome mit vier Bindungen werden als Zentren lokaler tetraedrischer Symmetrie betrachtet. Solche Objekte lassen sich nicht ohne Verlust dieser lokalen Symmetrie etwa zu einem dreigliedrigen Ring zusammenfügen (Ringspannung). Üblicherweise paßt man bei der theoretischen Behandlung die lokale Symmetrie der Bindungsfunktionen dann der Totalsymmetrie an. Erhält man aber die lokale Symmetrie, so kann das Arrangement des Dreirings nur durch Krümmung der Bindungen erzeugt werden. Die Krümmung von Bindungen, lediglich an den Zentren lokaler Symmetrie folgend, hat eine wichtige Konsequenz: Die üblichen Bindungswinkel haben nur noch topologische Bedeutung; die „wahren“ Werte erhält man allein durch eine Messung auf nicht-euklidischen Flächen, aufgespannt durch die gebogenen Bindungen. Diese Vorstel-

lung kann auch auf bestimmte kollektive Kristallstrukturen übertragen werden und trägt zum Verständnis eigentümlicher experimenteller Beobachtungen bei.

Im kristallinen Zustand wird die Topologie chemischer Strukturen ganz wesentlich durch die Symmetrie der periodischen Translationen mitbestimmt. Während diese in Molekulkristallen die Packung der Baueinheiten organisiert, werden in den eigentlich kollektiven Strukturen – solche lassen nämlich gerade nicht mehr molekulare Baueinheiten zwanglos abgrenzen – auch primäre Verknüpfungen zwischen den Atomen zum kollektiven Arrangement durch die Translation erzeugt. Auch in diesen Anordnungen stimmt die Punktsymmetrie lokaler Aggregationen im allgemeinen nicht mit der Kristallsymmetrie überein. In den Strukturen scheint sich dann die Anpassung der lokalen Aggregationen an die Forderungen der Kristallsymmetrie durch Anschmiegen an periodisch gekrümmte Flächen zu vollziehen. Seien die Bausteine Atome, Moleküle, Cluster oder auch Brombeeren (Abb. 1a) (auch Menschen?), ihre Aggregationen sind weitgehend ähnlich geregelt durch den Kompromiß zwischen Formbeständigkeit des Individuums und der Gesetzeskraft des Kollektivs. Die Selbstähnlichkeit z. B. von Brombeere (Packung von „Brombeerchen“) und Brombeerhaufen (Packung von Brombeeren) wird in der Mathematik *Fraktal* genannt^[18,19]. Sie tritt in der Natur in vielfältiger Weise auf und findet sich auch in der Kombination von gekrümmtem Einzelbaustein und seinem Kollektiv.

Es ist das Verdienst von S. Andersson, die generelle Bedeutung periodischer Minimalflächen als gekrümmte Rauteiler erkannt zu haben^[7-9]. Solche Flächen sind Gebilde von außerordentlicher Harmonie und Faszination, der sich kaum jemand entziehen kann. Hinweise auf Zusammenhänge z. B. zwischen PMS und der Grobstruktur von Silicatmembranen hatte auch schon Mackay gegeben^[20]. In letzter Zeit sind eine Reihe von Publikationen erschienen, die auch auf eine generelle Anwendung von PMS auf Kristallstrukturen zielen^[21-31].

Wir konnten nun zeigen, daß periodische Äquipotentialflächen PEPS (*Periodic Equi-Potential Surfaces*) und unter diesen insbesondere die Nullpotentialflächen POPS (*Periodic zero Potential Surfaces*) geeigneter Coulomb-Felder solchen Minimalflächen sehr ähnlich sind. Sie sind jedoch von umfassender Bedeutung, da sie die PMS einschließen, und darüber hinaus Raumteilungen ermöglichen, für die entsprechende PMS nicht existieren können. Mit PEPS und POPS ergeben sich auch direkte Zusammenhänge mit physikalischen Eigenschaften. Wir können darüber hinaus zeigen, daß das Konzept der periodischen Potentialflächen (PEPS) eine ganz generelle Beziehung zwischen der Kristallographie und PMS herstellt, die auch für Mathematiker Bedeutung erlangt hat. PEPS werden nämlich über symmetrie-adaptierte Verteilungen von Punkten bzw. geladenen Punkten ermittelt. Solche Verteilungen sind unter dem Begriff Punktkonfigurationen (PK)^[32,33] bekannt; es handelt sich dabei um die grundlegenden Anordnungsmuster in den Symmetriegruppen. Einige dieser PKs bilden nach Fischer und Koch sogenannte Kugellagerungen, d. h. Graphen sich berührender Kugeln^[34-36]. POPS sind in natürlicher Weise mit solchen Kugellagerungen verknüpft. Sie spannen die Rauteiler zwischen sich nicht schneidenden interpenetrierenden Kugellagerungen auf. So wie z. B.

[*] Siehe Abbildung 16 in H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.

in Abbildung 2c, wo sich die verbrückenden Nb—Cl—Nb-Bindungen (gelb) der einen Teilstruktur (violette Seite) nie mit denen der anderen (blaue Seite) schneiden. Besonders wichtig ist dies für Zerlegungen des Raumes in ungleiche Teile, weil die mathematischen Voraussetzungen zur Ableitung von PMS hier noch weitgehend fehlen. Ähnliches gilt für Kugellagerungen mit verschiedenen großen Kugeln.

Wir glauben mit PEPS und POPS der Faszination, die von der Idee raumteilender periodischer Minimalflächen und deren Krümmungseigenschaften ausgeht, auch eine reale Komponente zur Seite zu stellen. Die erstaunliche Konsequenz, mit der die Natur ganz offensichtlich chemische Strukturen mit der Topologie periodischer Äquipotentialflächen und der durch diese als Raumteiler erzeugten gekrümmten Labyrinth verbindet, wird an zahlreichen Beispielen demonstriert.

2. Erzeugung und Darstellung von Äquipotentialflächen PEPS

Äquipotentialflächen PEPS und unter diesen auch die Nullpotentialflächen POPS sind mit einem Coulomb-Ansatz besonders einfach zugänglich. Hierzu werden in einer definierten dreidimensionalen (3D) Verteilung von Punktladungen $q_1=(m+)$ und $q_2=(n-)$ die elektrostatischen Potentiale $P(xyz) = \sum_i q_i \cdot r_i^{-1}$ für eine große Anzahl von

Stützpunkten (xyz) berechnet (q_i =vorgegebene Punktladungen; r_i =Abstand zwischen q_i und (xyz)) und anschließend die Konturen gleichen Potentials ermittelt und dargestellt. Die Verteilung der generierenden Punktladungen q_i wird entsprechend typischer Punktkonfigurationen ausgewählt, wie sie für die Symmetrie der zu untersuchenden Raumgruppe charakteristisch ist^[33]. Im einfachsten Fall werden zwei symmetrieäquivalente Punktkonfigurationen mit den Ladungen (+) und (−) belegt. Solche Anordnungen sind besonders wichtig, weil die Ladungsverteilungen *kommutativ* sind, d. h. bei einer Vertauschung von (+) und (−) ändert sich der Verlauf von POPS nicht. Die gewählten Punktkonfigurationen sind durch einen Translationsvektor $-\vec{s}$ miteinander verknüpft, dessen Vorzeichen den Wechsel der Ladungen berücksichtigt. Für die CsCl-Struktur gilt z. B. $-\vec{s}=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ [Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, (+) auf Position 1a (000), (−) auf Position 1b ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)].

Für die rechnerische Auswertung wurde das Programmsystem OBERFLEX^[37] entwickelt, welches eine ganze Reihe verschiedener Funktionen miteinander verbindet. Das Programm MADKUG^[38] berechnet zunächst die Gitterpotentiale nach der Ewald-Methode^[39], deren Konvergenzverhalten über die wählbare Rechengenauigkeit GN gesteuert wird. Die Genauigkeit wird nach Testrechnungen ausgewählt ($4 \leq GN \leq 7$ gültige Stellen); sie bestimmt die Rechenzeit ganz wesentlich. Entscheidend für die Berechnung des gesamten Potentialraums $P(xyz)$ ist die Einführung einer Sonde S_0 mit der Ladung $q_s=0$ ^[38], geeignet also zur Berechnung von Leerstellenpotentialen gerade auf denjenigen Positionen (xyz) , die *nicht* von einer der generierenden Punktladungen q_i besetzt sind. Die Sonde S_0 durchläuft den 3D-Raum in wählbaren Schritten^[37], deren Abstand ein Kompromiß zwischen Genauigkeit und Rechenzeit ist. Üblicherweise reichen 20–40 Schritte entlang

der drei Gitterkonstanten aus, und diese eher grobe Einteilung führt bereits zu ca. 8000 Potentialrechnungen für eine asymmetrische Einheit.

Die anschließende Interpolation liefert mit dem Programm LINES^[37] oder POLYGON^[37] ausreichend geglättete PEPS- oder POPS-Flächenstücke in der asymmetrischen Einheit, die gegebenenfalls über die Symmetrie-Elemente der zugehörigen Raumgruppe innerhalb eines wählbaren Parallelepipeds oder einer Kugel beliebiger Größe expandiert werden können (Programm EXPAND^[37]). Die Darstellung erfolgt in Form offener Netze bzw. geschlossener Polygone, welche graphische und topologische Auswertungen ermöglicht, z. B. die Berechnung des Flächeninhalts. Die vollständige Darstellung der Flächen wird explizit gespeichert und kann modular verwendet werden. Dadurch ist die modulare Zusammenfügung von Flächen mit entsprechend skalierten und gespeicherten Strukturen oder konvexen Polyedern möglich (STRUKTUR^[37], KVEX-POL^[37]). Zwei neue Graphikprogramme erlauben schließlich die Darstellung und interaktive Veränderung der genannten Bildkombinationen auf einer zweidimensionalen Graphikstation (AED767^[4], FNETZ^[37]) oder auf einer dreidimensionalen RASTER-Graphikstation (RASTER TECHNOLOGIES, MODEL ONE/380^[4], RAPTURE^[37]).

Die graphischen Darstellungen lassen sich schließlich über ein vorab zu definierendes Drehbuch zu bewegten Filmsequenzen zusammenfügen. Die automatische Aufzeichnung der Einzelbilder steuert das Programm FNETZ^[37] für SUPER-8- und 16-mm-Filme sowie für Videokamera (U-MATIC). Schließlich können auch Darstellungen (ohne Hinterschnitte) von geschlossenen Flächen und Strukturen derart aufbereitet werden, daß sie von einer numerisch gesteuerten Fräsmaschine zur automatischen Herstellung von Modellformen verwendet werden können (FNETZ^[4], FRAES^[37]).

3. Topologie von Nullpotentialflächen POPS

Im folgenden wollen wir die Eigenschaften von POPS im Zusammenhang mit den erzeugenden Punktkonfigurationen (PK) der Symmetriegruppen aufzeigen und auch auf die Beziehungen zwischen POPS und periodischen Minimalflächen PMS eingehen. Man muß zunächst zwei grundsätzlich verschiedene POPS-Typen unterscheiden: die aus *kommutativen* PKs und die aus *nicht-kommutativen* PKs.

3.1. POPS aus kommutativen Punktkonfigurationen

Für solche POPS sind unabhängig von der aktuellen Symmetrie einige Randbedingungen erfüllt: a) Die Symmetrie von Ladungsverteilung und Potentialraum gehorcht einer sogenannten *Schwarz-Weiß-Symmetriegruppe*. – b) Positiver und negativer Partialraum sind topologisch vertauschbar, haben also auch gleiche Volumina. – c) Die zugehörige POPS teilt folglich den Raum in gerade diese

[*] CIS Graphik & Bildverarbeitung, D-4060 Viersen.

[**] Unter Verwendung des Graphikpakets DI-3000, Precision Visuals, D-8000 München.

streng äquivalenten Hälften, ist demnach *invariant* gegen eine Vertauschung der generierenden Ladungen und enthält genau jene Symmetrieelemente, welche die Vertauschung der kompletten Partialräume bewerkstelligen. – d) Diese POPS gehören deshalb zu einer Obergruppe (Normalisator) der generierenden Symmetriegruppe (Raumgruppe), im Grenzfall zur Cheshire-Gruppe. Nehmen wir z. B. als erzeugende Struktur $\text{Cs}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ mit der Symmetrie $Pm\bar{3}m$, dann hat die POPS ($\text{Cs}^\oplus\text{Cl}^\ominus$) die höhere Symmetrie $Im\bar{3}m$; wählt man $\text{Na}^\oplus\text{Ti}^\ominus$ mit der Symmetrie $Fd\bar{3}m$, so hat die POPS ($\text{Na}^\oplus\text{Ti}^\ominus$) wiederum die höhere Symmetrie $Pn\bar{3}m$ ($a' = a/2$). – e) Unter allen Äquipotentialflächen PEPS einer gegebenen Ladungsverteilung hat die POPS die kleinste maximale Krümmung und auch die kleinste mittlere Krümmung *an jedem Punkt* der Fläche. – f) Die integrale Krümmung über die asymmetrische Einheit ist $\bar{H} = 0$, und zwar wegen der Vertauschbarkeit der Partialräume.

Gerade diese Eigenschaften machen die POPS den mathematischen periodischen Minimalflächen PMS gleicher Symmetrie so ähnlich, in bestimmten Fällen wahrscheinlich auch exakt gleich (was jeweils nachgewiesen werden muß). Für die PMS gilt nämlich, daß die mittlere Krümmung, d. h. die Summe der beiden Hauptkrümmungen *an jedem Punkt* der Fläche verschwindet: $H = (\kappa_1 + \kappa_2) = 0$. Damit ist trivialerweise auch $\bar{H} = 0$, wie bei den POPS, für die aber keinerlei exakte Bedingungen zur mittleren lokalen Krümmung angebar ist; hier müssen lediglich positive und negative Krümmungen gleichen Betrages an irgendwelchen, im allgemeinen verschiedenen Stellen der POPS auftreten. Dennoch stimmen PMS und POPS in speziellen Punkten (xyz) bzw. auf bestimmten Geraden exakt überein, und zwar wegen der unter c) und d) genannten Relationen, die für PMS und POPS gleichermaßen gelten. So bilden z. B. zweizählige Achsen auf PMS und POPS Geraden, die zur mathematischen Herleitung der PMS als Randbedingungen benötigt werden. Inversionszentren sind auf beiden Flächen stets zugleich Flachpunkte, jedoch keine Sattelpunkte.

3.2. POPS aus nicht-kommutativen Punktkonfigurationen

Werden POPS aus nicht-kommutativen PKs erzeugt, dann entfallen alle unter 3.1a–f) genannten a-priori-Bedingungen. Für die POPS dieses Typs (Typ 2) gilt lediglich: Sie gehören zur Symmetriegruppe der generierenden Ladungsverteilung; sie separieren die beiden *unterschiedlichen* Partialräume derart, daß die Volumenintegrale über die Potentiale beider Partialräume entgegengesetzt gleich sind $\left(\int_0^{V(-)} P(-) dV = - \int_0^{V(+)} P(+) dV \right)$. Die Volumendifferenz zwischen beiden Partialräumen ist um so größer, je mehr sich die mittleren Potentiale beider Teile unterscheiden. Für $V(+) < V(-)$ sollte im allgemeinen eine Schar von PEPS im (größeren) positiven Partialraum existieren, welche kleinere mittlere und integrale Krümmungen aufweisen als die POPS. Unter den PEPS muß es wiederum eine PEPS_{\min} geben, für welche die integrale Krümmung verschwindet ($\bar{H} = 0$). Auch deren Raumteilungseigenschaften sind näherer Untersuchungen wert, die wir bisher aber noch nicht systematisch durchführen konnten, weil sich das Aufsuchen solcher PEPS als recht schwierig erwies.

Da PEPS vom Typ 2 grundsätzlich keine Symmetrieelemente enthalten, können auch keine mathematischen Randbedingungen zur Herleitung äquivalenter PMS angegeben werden – ein wesentlicher Unterschied zu den Flächen vom Typ 1. Dennoch kennt man heute schon einige PMS dieses Typs, die den Raum in nicht-äquivalente Teile zerlegen, wie z. B. die Flächen *I-WP* und *OC-TO*^[40]. Sie wurden in der Regel empirisch mit stochastischen Methoden gefunden. Aber selbst diese Flächen sind – wenn auch nicht parameterfreien – Randbedingungen unterworfen, sofern sie von Symmetrieelementen geschnitten werden. So schneiden z. B. alle Drehachsen und Spiegelebenen die POPS und PMS vom Typ 2 senkrecht zur Fläche. Jede zweizählige Achse senkrecht zur Fläche erzeugt mindestens einen Sattelpunkt an der Schnittstelle, alle Drehachsen höherer Ordnung einen Flachpunkt. Allerdings sind diese Punkte nicht in Richtung der Drehachse festgelegt (vgl. die Beweglichkeit einer Seifenblase entlang eines durchstoßenden Halmes). Schnittlinien von POPS (PMS) mit Spiegelebenen bilden ebene Kurven, denn alle ihre Normalenvektoren liegen in einer Ebene, der Spiegelebene.

3.3. Grundsätzliches zur Topologie

Eine sehr wichtige topologische Information erhält man aus den POPS und den PMS über die Existenz, die Form und die Orientierung von Tunnelverbindungen zwischen den Hohlräumen *gleichen* Potentials (vgl. z. B. Abb. 1c, CsCl). Sie zeigen, in welchen Richtungen sich Strukturelemente gleicher Art „sehen können“, in welchen Richtungen also gegebenenfalls Wechselwirkungen zwischen solchen Einheiten auftreten können. Wir glauben auch, daß diese Tunnel symmetriestimmte Polarisationsrichtungen definieren, die (falls durch die Symmetrie erlaubt) stets vorhanden sind, jedoch in Abhängigkeit von der Art der beteiligten Atome oder Aggregate mehr oder weniger stark wirksam werden. Besonders starke Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Einheiten entsprechen kovalenten Bindungen mit kurzen Abständen zwischen benachbarten Atomen. Solche Strukturen gehören häufig zu Raumgruppen, deren Symmetrie POPS mit ausgeprägten Tunnelsystemen erzeugt (z. B. D^* mit NaTi oder Diamant (Abb. 1b); Q^* mit Quarz oder α -Amylose (Abb. 1j)).

Im Gegensatz dazu gibt es nur ganz wenige POPS *ohne* jegliche Tunnelverbindungen, bei denen „positive“ und „negative“ Bereiche optimal abgeschirmt werden. Typische Beispiele sind die F^* -Fläche der $\text{Na}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ -Ladungsverteilung oder die W^* -Fläche (Tabelle 1; Abb. 1g, h), die zum Verständnis des Substitutionsverhaltens bestimmter Clathratstrukturen beiträgt (vgl. Abschnitt 5.7). Auch mit hexagonaler Symmetrie wurde eine POPS mit dieser seltenen Eigenschaft gefunden (vgl. auch E^* , Tabelle 1, Abb. 1k).

Schließlich gibt es unter den POPS vom Typ 2 eine Klasse von Flächen, die weder Tunnel noch abschirmende Ebenen enthält, sondern Blasen ($F\text{-}P_2$, $I\text{-}W$). Für diese ist die Gaußsche Krümmung stets positiv, ein grundsätzlicher Unterschied zu den zusammenhängenden Flächen. Dennoch existiert auch in diesen Fällen zwischen den Blasen eine PEPS mit verschwindender integraler Krümmung.

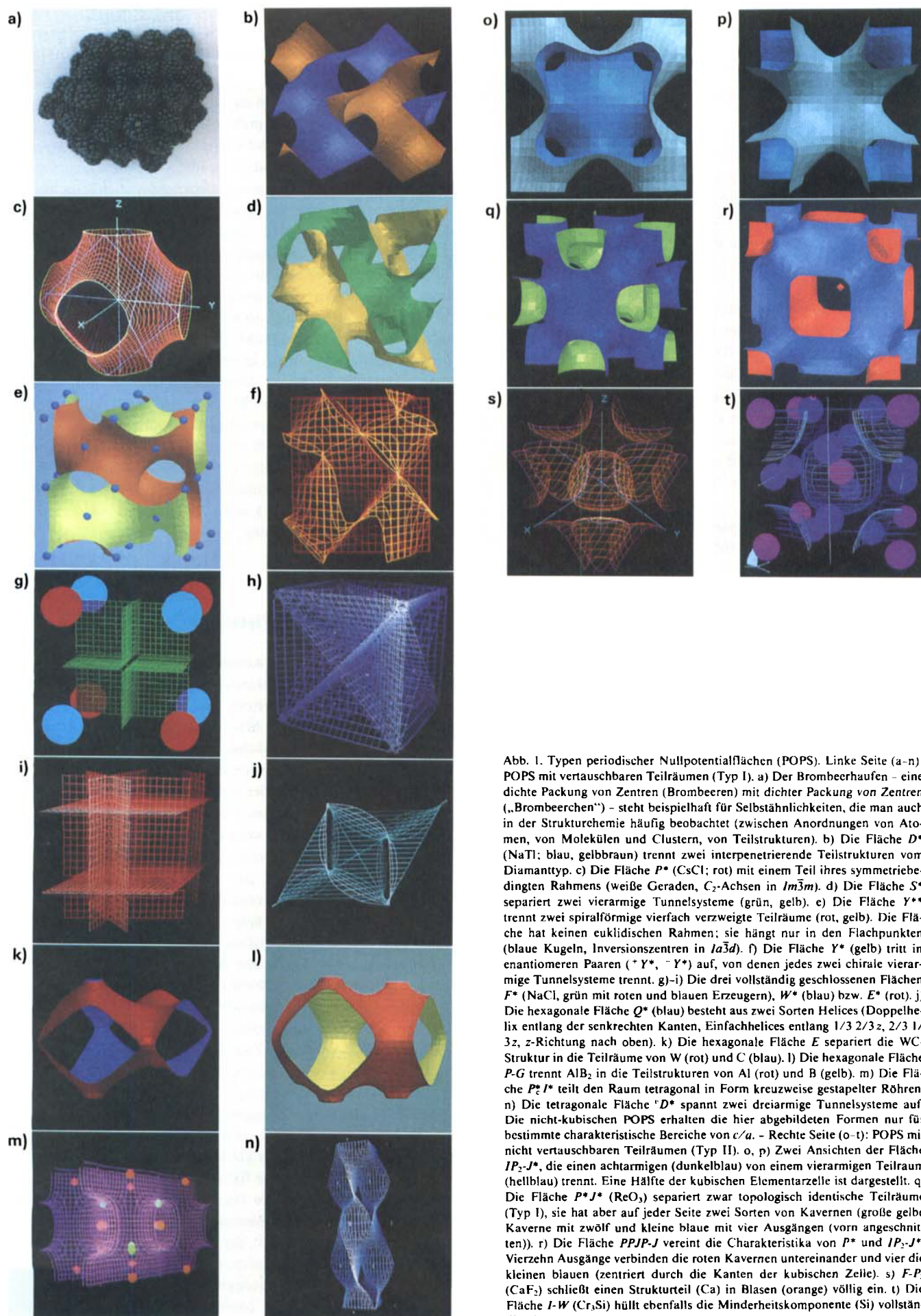


Abb. 1. Typen periodischer Nullpotentialflächen (POPS). Linke Seite (a–n): POPS mit vertauschbaren Teilräumen (Typ I). a) Der Brombeerhaufen – eine dichte Packung von Zentren (Brombeeren) mit dichter Packung von Zentren („Brombeerchen“) – steht beispielhaft für Selbstähnlichkeiten, die man auch in der Strukturchemie häufig beobachtet (zwischen Anordnungen von Atomen, von Molekülen und Clustern, von Teilstrukturen). b) Die Fläche D^* (NaTi; blau, gelbbraun) trennt zwei interpenetrierende Teilstrukturen vom Diamanttyp. c) Die Fläche P^* (CsCl; rot) mit einem Teil ihres symmetriebedingten Rahmens (weiße Geraden, C_2 -Achsen in $Im\bar{3}m$). d) Die Fläche S^* separiert zwei vierarmige Tunnelsysteme (grün, gelb). e) Die Fläche Y^{**} trennt zwei spiralförmige vierfach verzweigte Teilräume (rot, gelb). Die Fläche hat keinen euklidischen Rahmen; sie hängt nur in den Flachpunkten (blaue Kugeln, Inversionszentren in $Ia\bar{3}d$). f) Die Fläche Y^* (gelb) tritt in enantiomeren Paaren ($+Y^*$, $-Y^*$) auf, von denen jedes zwei chirale vierarmige Tunnelsysteme trennt. g)–i) Die drei vollständig geschlossenen Flächen F^* (NaCl, grün mit roten und blauen Erzeugern), W^* (blau) bzw. E^* (rot). j) Die hexagonale Fläche Q^* (blau) besteht aus zwei Sorten Helices (Doppelhelix entlang der senkrechten Kanten, Einfachhelices entlang $1/3\ 2/3\ z$, $2/3\ 1/3\ z$, z -Richtung nach oben). k) Die hexagonale Fläche E separiert die WC-Struktur in die Teilräume von W (rot) und C (blau). l) Die hexagonale Fläche P - G trennt AlB_2 in die Teilstrukturen von Al (rot) und B (gelb). m) Die Fläche P^* I^* teilt den Raum tetragonal in Form kreuzweise gestapelter Röhren. n) Die tetragonale Fläche D^* spannt zwei dreiarmige Tunnelsysteme auf. Die nicht-kubischen POPS erhalten die hier abgebildeten Formen nur für bestimmte charakteristische Bereiche von c/a . – Rechte Seite (o–t): POPS mit nicht vertauschbaren Teilräumen (Typ II). o, p) Zwei Ansichten der Fläche IP_2 - J^* , die einen achtarmigen (dunkelblau) von einem vierarmigen Teilraum (hellblau) trennt. Eine Hälfte der kubischen Elementarzelle ist dargestellt. q) Die Fläche P^* J^* (ReO_3) separiert zwar topologisch identische Teilräume (Typ I), sie hat aber auf jeder Seite zwei Sorten von Kavernen (große gelbe Kaverne mit zwölf und kleine blaue mit vier Ausgängen (vorn angeschnitten)). r) Die Fläche $PPJP$ - J vereint die Charakteristika von P^* und IP_2 - J^* . Vierzehn Ausgänge verbinden die roten Kavernen untereinander und vier die kleinen blauen (zentriert durch die Kanten der kubischen Zelle). s) F - P_2 (CaF_2) schließt einen Strukturteil (Ca) in Blasen (orange) völlig ein. t) Die Fläche I - W (Cr_3Si) hüllt ebenfalls die Minderheitskomponente (Si) vollständig ein.

POPS mit Blasenstruktur entsprechen gespannten PMS, etwa eine regelmäßige Struktur isolierter Seifenblasen.

3.4. Wieviele POPS kann man erzeugen?

Die Antwort auf diese wichtige Frage ist zunächst ernüchternd: Es gibt unendlich viele! Wählt man z. B. eine Ladungsverteilung nach Art der NaTl-Struktur und erzeugt die D^* -Fläche in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit den Parametern: $(1+)$ auf 000, $(1+)$ auf $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $(1-)$ auf $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und $(1-)$ auf $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, so kann man durch die Reduzierung der Ladungen auf $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ (+) und $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ (–) *kontinuierlich* zur F^* -Fläche von NaCl kommen. Anfang (D^*) und Ende (F^*) dieser Transformation unterscheiden sich drastisch! Jedoch tritt im Verlauf dieser kontinuierlichen Transformation *kein topologisch neuer* Typ auf (vgl. Abschnitt 7). Dies muß näher erläutert werden: Die Topologie unterscheidet Körper nach ihrem *Genus*, d. h. der Anzahl von Schläuchen (Tunnel, Kanäle), die von ihnen ausgehen. Jede Kugel hat demnach das Genus 0, Kugeln mit einem Henkel haben das Genus 1 ($=2/2$) usw. Jede periodisch unendliche Fläche, die den Raum in irgendeiner Form teilt, hat entsprechend das Genus n , das ist die Anzahl der von einer Elementarzelle zu benachbarten Zellen führenden Kanäle (z. B. „CsCl“, $n=6/2=3$, Abb. 1c). Die oben erwähnte D^* -Fläche besteht aus einem vierarmigen Tunnelsystem, das z. B. die Diamantstruktur einhüllt, und welches gemäß der zur D^* -Fläche gehörenden Cheshire-Gruppe $Pn\bar{3}m$ ($a'=a/2$) zum Genus 4 gehört (für die ganze NaTl-Zelle als Erzeuger ist das Genus $=32=4\times 2^3$; $a=2a'$). Die $\text{Na}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ -Verteilung liefert dagegen die POPS F^* ohne irgendeinen Tunnel: Genus $=0$. Bei der oben genannten Transformation behalten aber alle Zwischenstufen das für die D^* -Fläche typische Genus $=4$, d. h. die unendliche Menge der POPS dieser Transformation gehören zu *nur zwei* topologisch unterschiedlichen Typen.

Es ist völlig klar, daß allein die Diskussion topologischer *Typen* bei der Untersuchung von Strukturen und Eigenschaften von allgemeinem Interesse sein kann. Nur diese bilden eine kleine überschaubare Gruppe prinzipiell verschiedener Formen: Eine sehr ermunternde Erkenntnis!

3.5. Unterschiede zwischen POPS und PMS

Man kann zeigen, daß für bestimmte Symmetriegruppen keine PMS erzeugt werden können, z. B. für die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Wählt man etwa in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ eine der Zinkblende-Struktur entsprechende Ladungsverteilung $\langle F^{(+)} | \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} | F^{(-)} \rangle$, so erhält man ohne Schwierigkeiten die POPS D (Tabelle 1) der Symmetrie $Fd\bar{3}m$. Sie hat das gleiche Genus $=4$ wie die Fläche D^* ($=\text{PMS „D“}$ von Schwarz) und auch das gleiche System von C_2 -Achsen, welche als Geraden auf der Fläche liegen. Würde man also dieses System von Geraden in eine Seifenlösung tauchen, so erhielte man deshalb *nur eine* stabile PMS, nämlich gerade die der POPS D^* entsprechende PMS „D“. Im vorgegebenen Rahmen ist allein diejenige Fläche auch PMS, die weitere C_2 -Achsen senkrecht zur Fläche produziert, denn nur dadurch kann an allen Stellen die Krümmungsbedingung $H=0$ erreicht werden (PMS-Symmetrie ist deshalb

$Pn\bar{3}m$ mit $a'=a/2$). Der genannte $Fd\bar{3}m$ -Rahmen aus C_2 -Achsen kann demnach eine zur POPS D äquivalente PMS nicht produzieren. Die POPS D hat dagegen nur die schwächere Bedingung $\bar{H}=0$ zu erfüllen, und deshalb können im gegebenen Rahmen äquivalente Flächenstücke (wie z. B. Segel) abwechselnd mehr oder weniger stark aufgebläht werden, ohne daß der Charakter der Tunnelstruktur verloren geht. Das hat damit zu tun, daß zur Erzeugung der POPS nicht alle äquivalenten Positionen durch Ladungen besetzt sein müssen (und auch nicht sind) und die POPS darauf topologisch reagieren kann, was der PMS gleicher Rahmenbedingungen nicht möglich ist. Die Familie der POPS ist also größer als die der PMS. Analysiert man im einzelnen die topologischen Änderungen beim Übergang von D^* nach D , so hat man unmittelbar den Eindruck, als wäre die D -Fläche ($Fd\bar{3}m$, ZnS) durch periodische Druckschwankungen in den Labyrinthen moduliert.

Ein weiterer wichtiger Unterschied betrifft die sogenannte Orientierbarkeit der Flächen. Aufgrund ihrer Konstruktion, nämlich der Trennung von positivem und negativem Raum, sind die POPS stets orientierbar, d. h. niemals kann eine Situation von der Art des Möbius-Bandes auftreten, auf dem man kontinuierlich von der positiven zur negativen Seite gelangen könnte. PMS mit dieser Eigenschaft sind dagegen bekannt.

4. Die periodischen Nullpotentialflächen POPS

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der gegenwärtigen Kenntnisse. Die graphischen Darstellungen sind auf mehrere Abbildungen verteilt und jeweils durch kurze Symbole gekennzeichnet. Man muß sich stets vor Augen halten, daß die POPS zunächst nur die Symmetrie der zugehörigen Raumgruppe widerspiegeln und damit auch die Raunteilereigenschaften der zugehörigen Punktkonfigurationen PK charakterisieren. Sie werden aus nur wenigen speziellen Punktlagen xyz erzeugt, die bis auf wenige Ausnahmen nichts mit einer realen Struktur zu tun haben. Sie haben primär auch nichts mit solchen Strukturen zu tun, die man mit den generierenden Ladungsverteilungen in Zusammenhang bringen kann. Bezeichnungen wie z. B. CsCl-Fläche usw. sind lediglich als sinnfällige Kurzformen verwendet worden. Die große Ähnlichkeit von POPS und PMS zeigt weiterhin nochmals, daß der elektrostatische Ansatz lediglich ein gut handhabbares Verfahren liefert, um den Verlauf der raunteilenden Flächen ($P(xyz)=0$) zu ermitteln. Es kann keinen Zweifel geben, daß man zu prinzipiell gleichen Formen gelangen wird, wenn es etwa mathematisch anzugeben gelänge, wo ein „blauer“ Partialraum in einen „roten“ übergeht! Entsprechendes gilt auch für andere Potentialansätze. Pumpst man z. B. Luftballons auf, die entsprechend einer kubisch raumzentrierten Struktur auf konstante Abstände fixiert sind, so nimmt die trennende Haut schließlich die Form der sogenannten P -Fläche ($=\text{POPS } P^*$) an. Zur Benennung der POPS (Tabelle 1) haben wir Symbole gewählt, die sich an die schon bekannten PMS anlehnen oder andere einfache Beziehungen herstellen (Q^* für die Symmetriegruppe von Quarz). Weiterhin wird ein ausführliches Symbol verwendet, welches den Zusammenhang zur Generierung der Flächen herstellt.

Tabelle 1. Periodische Nullpotentialflächen POPS, deren Zusammenhang mit den erzeugenden Punktkonfigurationen (PKs) sowie mit einigen bekannten periodischen Minimalflächen PMS. Die Ladungen auf den PKs sind hochgestellt, die Wyckoff-Positionen der Raumgruppe sind tiefgestellt angegeben. c, h und t stehen für kubische, hexagonale und tetragonale Bravais-Gitter (\wedge = logisches „und“).

POPS	POPS-Symmetrie	Erzeugende Raumgruppe für POPS	Erzeugende PK	vollständiges POPS-Symbol	Synonym	PMS
P^*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P_{(1a)}^{(1+)} \wedge P_{(1b)}^{(1-)}$	$cI(P \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} P)$	CsCl	Schwarzsche P -Fläche
D^*	$Pn\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$D_{(8a)}^{(1+)} \wedge D_{(8b)}^{(1-)}$	$cP(D \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} D)$	NaTl	Schwarzsche D -Fläche
P^*J^*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P_{(1a)}^{(3+)}J_{(3c)}^{(1+)} \wedge P_{(1b)}^{(3-)}J_{(3d)}^{(1-)}$	$cI(PJ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} PJ)$	2ReO ₃	Neoviusche Fläche
IP_2J^*	$Im\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$I_{(2a)}^{(2+)}P_{(2c)}^{(1+)} \wedge J_{(2b)}^{(2-)}P_{(2d)}^{(1-)}$	$cI(IP_2 000 J^*)$	—	Schoens Fläche I -WP
Y^{**}	$Ia\bar{3}d$	$I4_132$	$Y_{(8a)}^{(1+)} \wedge Y_{(8b)}^{(1-)}$	$cI(Y^* \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} Y^*)$	—	Schoens Gyroide
F^*	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$F_{(4a)}^{(1+)} \wedge F_{(4b)}^{(1-)}$	$cP(F \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} F)$	NaCl	
$F\cdot P_2$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$F_{(4a)}^{(1+)} \wedge P_{(2c)}^{(1-)}$	$cF(F 000 P_2)$	CaF ₂	
S^*	$Ia\bar{3}d$	$I\bar{4}3d$	$S_{(12a)}^{(1+)} \wedge S_{(12b)}^{(1-)}$	$cI(S \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} S)$	2B'-Ga	Fischer & Kochs S
$I\cdot W$	$Pm\bar{3}n$	$Pm\bar{3}n$	$I_{(2a)}^{(1+)} \wedge W_{(6c)}^{(1-)}$	$cP(I 000 W)$	Cr ₃ Si	
D	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$F_{(4a)}^{(1+)} \wedge F_{(4b)}^{(1-)}$	$cF(F \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} F)$	ZnS	
$+Y^*$	$I4_132$	$P4_132$	$+Y_{(4a)}^{(1+)} \wedge +Y_{(4b)}^{(1-)}$	$cI(+Y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} +Y)$	—	Fischer & Kochs Y
$-Y^*$	$I4_132$	$P4_132$	$-Y_{(4a)}^{(1+)} \wedge -Y_{(4b)}^{(1-)}$	$cI(-Y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} -Y)$	—	Fischer & Kochs Y
W^*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$W_{(6c)}^{(1+)} \wedge W_{(6d)}^{(1-)}$	$cI(W \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} W)$	—	
$PPJP\cdot J$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P_{(1a)}^{(2+)}P_{(1b)}^{(2+)}J_{(3c)}^{(1+)}P_{(8d)}^{(1+)}x=\frac{1}{8} \wedge J_{(3d)}^{(2-)}$	$cP(P^*JP8(1/8) 000 J)$	—	Schoens Fläche $OC\cdot TO$
$F^*Y^*[x]$	$I2_13$	$P2_13$	$FY_{(4a)}^{(1+)}[x] \wedge FY_{(4b)}^{(1-)}[x+\frac{1}{2}]$	$cI(FY \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} FY)$	—	$x=0$: F^* , $x=1/8$: Y^*
$P^*Y^{**}[x]$	$I\bar{4}3d$	$I2_13$	$P_2Y_{(8a)}^{(1+)}[x] \wedge P_2Y_{(8b)}^{(1-)}[x+\frac{1}{4}]$	$cI(P_2Y^* \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} P_2Y^*)$	—	$\begin{cases} x=0: \text{Schwarzsche } P\text{-Fläche,} \\ x=1/8: \text{Schoens Gyroide} \end{cases}$
$+Q^*$	$P6_322$	$P6_322$	$-Q_{(3c)}^{(1+)} \wedge -Q_{(3d)}^{(1-)}$	$hP(-Q 00\frac{1}{2} -Q)$	Quarz	
$-Q^*$	$P6_322$	$P6_322$	$+Q_{(3c)}^{(1-)} \wedge +Q_{(3d)}^{(1+)}$	$hP(+Q 00\frac{1}{2} +Q)$	Quarz	
E	$P6_3/mmc$	$P\bar{6}m2$	$P_{(1a)}^{(1+)} \wedge P_{(1d)}^{(1-)}$	$hP(P \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3} P)$	WC	
E^*	$P6_3/mcm$	$P\bar{6}2c$	$E_{(2c)}^{(1+)} \wedge E_{(2d)}^{(1-)}$	$hP(E 00\frac{1}{2} E)$	2WC	
$P\cdot G$	$P6/mmm$	$P6/mmm$	$P_{(1a)}^{(2+)} \wedge G_{(2d)}^{(1-)}$	$hP(P 000 G)$	AlB ₂	Schoens Fläche $H'\cdot T$ ($c/a=1$)
R^*	$I\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R_{(3a)}^{(1+)} \wedge R_{(3b)}^{(1-)}$	$hR(R 00\frac{1}{2} R)$	—	
$^*D^*$	$C4_2/amd$	$I4_1/amd$	$^*D_{(2a)}^{(1+)} \wedge ^*D_{(4b)}^{(1-)}$	$tC(^*D 00\frac{1}{2} ^*D)$	NbAs	Schoens Fläche D_1 ($c/a=2$)
P^*I^*	$C4_2/mmc$	PA_2/mmc	$P_{(2a)}^{(1+)}I_{(2c)}^{(1+)} \wedge P_{(2b)}^{(1-)}I_{(2d)}^{(1-)}$	$tC(P\cdot I \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 P\cdot I)$	—	Schoens Fläche CLP ($c/a=1/\sqrt{2}$)
$F_c[x]$	$I4_1/acd$	$I4_122$	$^*D2xx_{(8d)}^{(1+)}[x] \wedge ^*D2x\bar{x}_{(8c)}^{(1-)}[x+\frac{1}{2}]$	$tI(^*D2xx \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 ^*D2x\bar{x})$	—	$\begin{cases} \{x=0, c/a=\sqrt{2}\}: D^*, (x=1/8, c/a=1): \\ Y^{**}, (x=1/4, c/a=2): F^* \end{cases}$
$^*D[x]$	$I4_1/amd$	$I4_122$	$^*D2xx_{(8d)}^{(1+)}[x] \wedge ^*D2x\bar{x}_{(8c)}^{(1-)}[x]$	$tI(^*D2xx 000 ^*D2x\bar{x})$	—	

Beispiel D^* : Erzeugende Symmetriegruppe ist $Fd\bar{3}m$ mit den äquivalenten Positionen (8a) und (8b), welche beide die Punktkonfiguration D haben (vgl. [33]). Besetzt wird $D_{(8a)}$ mit (1+) und $D_{(8b)}$ mit (1-). Die resultierende POPS-Symmetrie ist $Pn\bar{3}m$ und entsprechend ist das Symbol $cP(D|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|D)$, weil die POPS eine kubische P -Translation aufweist und zwei D -Konfigurationen voneinander trennt, die gegeneinander um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ verschoben sind. Der letztgenannte Sachverhalt wird durch das Symbol D^* beschrieben und damit zugleich die Analogie zur Schwarzschen Minimalfläche D hergestellt (übrigens eine falsche Symmetriangabe).

Heute sind alle kubischen Raumgruppen systematisch auf die Existenz von PMS und POPS vom Typ 1 untersucht, für die alle erzeugenden PKs paarweise gleiche Punktsymmetrie aufweisen, auch wenn mehrere PKs zu einem Teilraum gehören. Dagegen gibt es über Flächen vom Typ 2 selbst für die kubischen Systeme nur minimale Informationen. Wie bereits erwähnt, fehlen insbesondere für die PMS systematische Ansätze über die mathematischen Randbedingungen. Es spricht aber einiges dafür, daß man mit Hilfe geeigneter POPS weiter kommt.

Verläßt man die kubischen Systeme, so gewinnt man durch die variablen Achsenverhältnisse zusätzliche freie Parameter in den niederen Kristallklassen. Durch solche Anisotropie-Effekte können z.B. in bestimmten Richtungen Tunnel miteinander verschmelzen, und in anderen

Richtungen vollständig abreißen. Zugehörige Kristallstrukturen weisen dann in der Regel auch den Charakter von Schichtstrukturen auf (vgl. Abschnitt 7). Insgesamt sind aber unsere Kenntnisse über POPS und PMS für diese 194 Symmetriegruppen sehr gering.

Wie wirkt sich die Aufspaltung einer mit einer Ladung besetzten hochsymmetrischen Position auf die Topologie der POPS aus? Diese Frage ist für Strukturchemie und Kristallographie gleichermaßen wichtig. Der Vorgang entspricht z.B. dem Ersatz eines Atoms durch einen Cluster bzw. ein Molekül. Man denke etwa an den Übergang $CsCl \rightarrow CaB_6$. Die invarianten symmetriebedingten Rahmenbedingungen (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) bleiben jedenfalls unabhängig von der Wahl der Multipole erhalten, und einige ausgewählte Beispiele lassen zumindest vermuten^[41], daß sich die Topologie zwar lokal ändern kann, aber dennoch ihre wesentlichen Züge, d.h. den Typ, behält. – Schließlich sei auf den wichtigen Zusammenhang zwischen POPS und PMS einerseits sowie den Wirkungsbe-reichsteilungen mit dem Konzept der konvexen Polyeder andererseits hingewiesen^[31, 42–49]. Häufig stellen die mit der Polyedermethode ermittelten Facettenflächen recht gute Näherungen von POPS und PMS dar (Abb. 2p) und es gibt mit dieser Methode sogar ableitbare Teilungen des 3D-Raumes in vier sich durchdringende Labyrinth (vier Farben), für die bisher äquivalente PMS oder POPS nicht angebbbar sind.

5. POPS und Strukturen

Was haben Nullpotentialflächen POPS (oder auch periodische Minimalflächen PMS) mit chemischen Strukturen zu tun? Wir wollen in diesem Abschnitt zeigen, wie die allein durch die Symmetrie geformten Flächen in geradezu natürlicher Weise chemische Strukturen in Kristallen aufteilen und wie dabei diese „Fraktionierung“ offenkundig den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Partialstrukturen Rechnung trägt. Die Abbildungen 1–6 zeigen die wichtigsten bisher bekannten POPS neben einer willkürlichen Auswahl von Strukturen ganz unterschiedlichen Charakters, die allein durch einen Skalenfaktor in die zugehörige POPS eingepaßt sind.

5.1. Die Fläche P^*

Die Fläche P^* (Abb. 1c) ist neben denen vom Typ IP_2-J^* und P^*J^* (Tabelle 1) ein Repräsentant der Symmetriegruppe $Im\bar{3}m$, und sie ist zugleich passend für die Topologie von Strukturen in den Untergruppen $I\bar{4}3m$, $I432$, $Im\bar{3}$, $I23$, $Pm\bar{3}m$, $P\bar{4}3m$, $P\bar{4}3n$, $P432$, $Pm\bar{3}$, $P23$ etc. In Abbildung 2a ist ein Teil der Struktur des Zeoliths Sodalith dargestellt ($Na_4Al_3Si_{12}O_{26}Cl$; $P\bar{4}3n$). Na und Cl bilden eine Partialstruktur vom Typ der intermetallischen Phase PtHg₄. Das gesamte Aluminosilicatgerüst liegt in sehr guter Näherung auf der P^* -Fläche, während sich die wenigen Na^+ -Ionen in den Zentren der Kavernen und die Cl^- -Ionen oberhalb von zwölfgliedrigen Ringen des Silicatgerüsts befinden. Die Bindung der O-Atome ist nun derart, daß die „freien“ Elektronenpaare beiderseits der Fläche und zu gleichen Teilen zu den Kationen ausgerichtet sind. Sie bilden also praktisch entlang der P^* -Fläche eine Doppelschicht, die vornehmlich an den polaren Wechselwirkungen mit den Kationen beteiligt ist, während die eher kovalente Partialstruktur die Fläche nachbildet. Die Sodalith-Struktur kann man analog auch mit Hilfe der Fläche IP_2-J^* beschreiben (Gruppe-Untergruppe-Beziehung: $Im\bar{3}m-I\bar{4}3m-P\bar{4}3m$). Da Al und Si gleichwertige Funktionen erfüllen, kann man sie symmetrisch zusammenfassen zu $Pm\bar{3}m$. Das Aluminosilicat-Gerüst ist in der Tat koinzident mit den Schnittlinien der Flächen P^* und IP_2-J^* . Letztere hat gerade im Bereich der zwölfgliedrigen Ringe Tunnelöffnungen und ist dort verschlossen, wo die Öffnungen von P^* liegen (oberhalb der achtgliedrigen Ringe). Beide Flächen sind topologisch in der Fläche $PPJP-J$ (Abb. 1r) kombiniert, deren Symmetriegruppe allerdings nur noch $Pm\bar{3}m$ ist. Auch für diese liegt das (Al,Si)O₂-Gerüst auf der Fläche und alle Tunneldurchgänge sind offen. Offenbar beschreiben alle drei zum genannten Symmetriezweig gehörenden POPS (PMS) in gleicher Weise die räumliche Separierung der unterschiedlichen chemischen Wechselwirkungen.

In der Struktur von CaB₆ ($Pm\bar{3}m$, Abb. 2b) bilden Ca²⁺ und zu einem dreidimensionalen Netz verknüpfte B₆-Oktaeder zwei kubisch-primitive Partialstrukturen, die durch P^* voneinander getrennt werden. P^* ist hier offenbar eine innere Oberfläche, welche gewissermaßen die ionischen Wechselwirkungen zwischen Ca²⁺ und den Elektronen des Borgerüsts zentriert. Wegen der größeren Ausdehnung des B₆-Netzes im Volumen markiert die gekrümmte Fläche gleichzeitig den Bereich, in welchem sich die am schwäch-

sten gebundenen Elektronen der gesamten Struktur – die zwischen den Ca- und den B-Atomen – befinden^[6]. Die wichtige Perowskit-Struktur (CaTiO₃, $Pm\bar{3}m$) läßt sich analog mit Hilfe von P^* beschreiben.

Etwas undurchsichtig erscheint auf den ersten Blick der Sachverhalt für die komplizierte Struktur von α -Mn ($I\bar{4}3m$). Eine topologische Aufspaltung ist für das Element Mn schwierig, obgleich man weiß, daß die vier kristallographisch unterscheidbaren Mn-Positionen Atome unterschiedlichen magnetischen Moments enthalten. Es sind aber ca. 60 binäre und ternäre Phasen mit dieser Struktur bekannt. Für einige von diesen liegen genaue strukturelle Angaben vor. Offenbar separiert die Natur auch hier die vier kristallographischen Positionen mit einer POPS in solche, die nahe der POPS liegen (Lagen 24(g), 24(g)), und solche, die weiter von ihr entfernt sind (Lagen 2(a), 8(c)). Dabei beobachtet man A₁₇B₁₂-Strukturen (A = Mg, Ta, Re; B = Al, Ta)^[50], in denen häufig das elektronegativere Element Friauf-Polyeder bildet (Abb. 2d), die durch P^* getrennt werden. In Verbindungen wie Ti₅Re₂₄^[50] bildet dagegen das elektropositive Element die Friauf-Polyeder und besetzt die Positionen auf der P^* -Fläche. Beispielhaft ist vor allem die Zerlegung in Li₅Mg₁₂Al₁₂^[51]: Al bildet die Friauf-Polyeder, Mg besetzt die Fläche und Li befindet sich in den Kavernen.

Ein beeindruckendes Beispiel für zwei sich durchdringende identische Strukturen gibt die Metallclusterverbindung Nb₆F₁₅^[52] (Abb. 2c). Die Verknüpfung der [Nb₆F₁₂]-Cluster erfolgt über sechs verbrückende F-Atome zu zwei unabhängigen dreidimensionalen Netzen $\infty[Nb_6F_{12}]F_{6/2}$, die nach Art einer Catena-Verbindung ineinander gestellt sind. Innerhalb der komplexen Netze herrschen überwiegend kovalente Kräfte vor, zwischen beiden Netzen ausschließlich van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die verknüpften Cluster haben die Form großer Oktaeder mit Flächen, die aus jeweils sechs F-Atomen gebildet werden (Abb. 2c). Durch die Organisation der interpenetrierenden Partialstrukturen stehen sich in Richtung aller kubischen Raumdiagonalen stets zwei solcher großen Oktaederflächen aus benachbarten Clusternetzen gegenüber, getrennt durch eine Schicht leerer F₆-Oktaeder. Dies ist der für Schichtstrukturen typische Bereich von van-der-Waals-Kräften; allerdings ändern diese Schichten von Flächenstück zu Flächenstück ihre Orientierung im Raum. Die Nb₆F₁₅-Struktur ist also eine nicht-euklidische Schichtstruktur, deren van-der-Waals-verknüpfte Schichten vollständig dem Verlauf der POPS P^* folgen^[9]; und wiederum sind die Orbitale der höchsten besetzten elektronischen Zustände der kovalenten Baugruppen der Fläche P^* zugewandt.

5.2. Die Fläche D^*

Die Fläche D^* (Abb. 1b) ist bisher der einzige Repräsentant der Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ und des zugehörigen Symmetriezweiges mit den Untergruppen $Fd\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, $F4_32$, $Fd\bar{3}$, $F23$, $Fd\bar{3}c$, $F\bar{4}3c$, $F4_32$ etc. Die große Zeolithstruktur von Faujasit ($Fd\bar{3}m$, M₅₇Al₅₇Si₁₃₅O₃₈₄^[53]), läßt sich mit Hilfe von D^* verstehen (Abb. 2e). Die wenigen isolierten Kationen besetzen Kavernen oder allenfalls Tunnel, während sich das kovalente Aluminosilicat-Netzwerk von der ande-

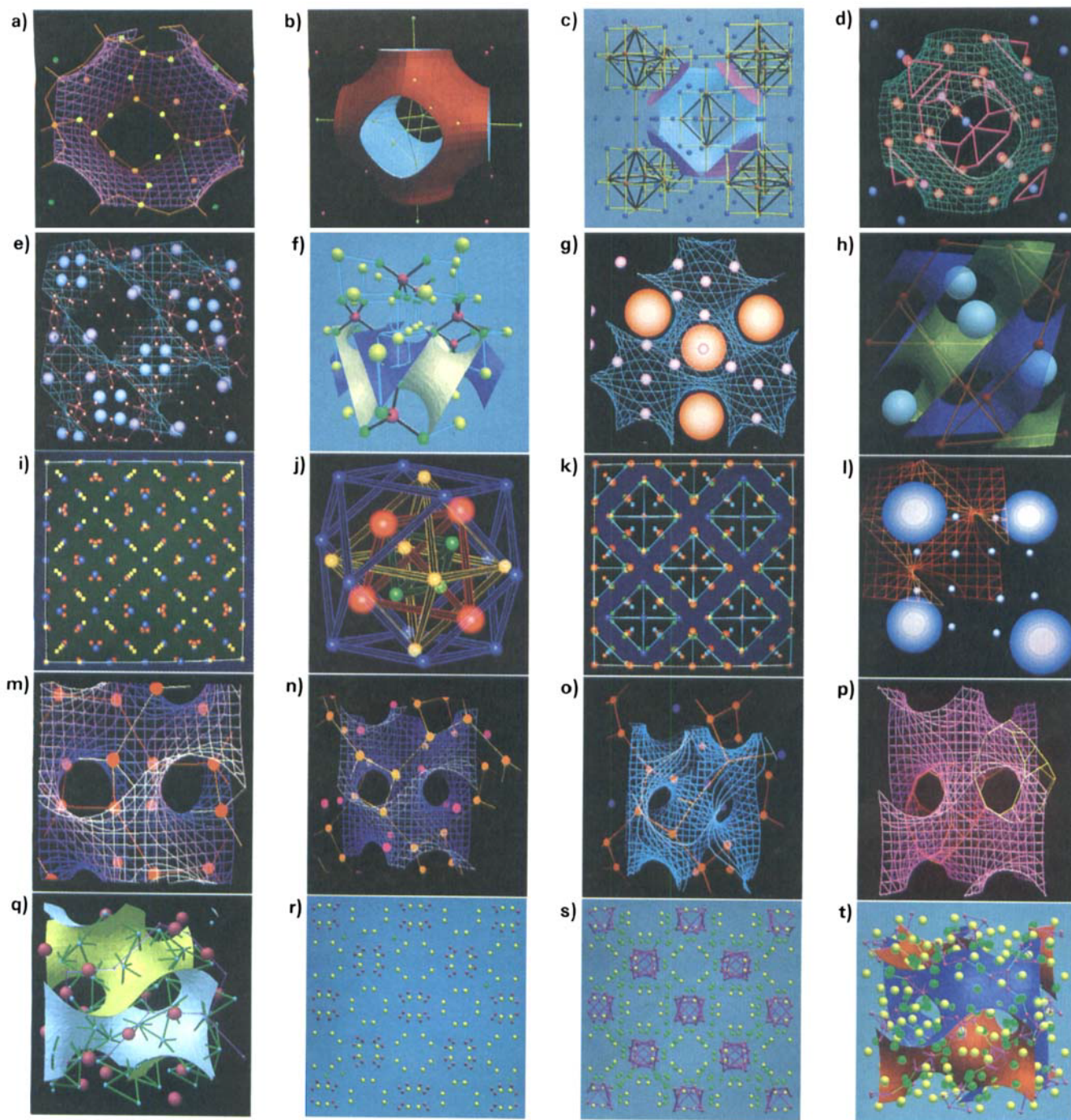


Abb. 2. Strukturen und POPS. a)–d) Die Fläche P^* : a) In der Sodalith-Struktur (Ausschnitt aus der kubischen Elementarzelle) liegt das Aluminosilicatgerüst (gelb, rot) auf P^* . Cl (grün) und Na (nicht dargestellt, im Zentrum der Zelle) bilden eine Teilstruktur vom CsCl-Typ. b) CaB_6 wird von P^* (rot, hellblau, transparent dargestellt) in das Borgerüst (gelb, hellblauer Raum) und den Kationenteil (Ca, rot) separiert. c) Nb_6F_{15} besteht aus zwei interpenetrierenden Teilstrukturen aus $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]\text{F}_3$ -Clustern (Nb rot, F blau), die durch eine „van-der-Waals-Haut“ getrennt sind. d) Zerlegung der α -Mn-Struktur wie in $\text{Li}_3\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$ in Friauf-Polyeder (Al rosa, an den Ecken der Zelle unvollständig, deren Zentren (Li blau) sowie die nahe P^* (grün) gelegenen Atome (Mg orange). – e)–h) Die Fläche D^* : e) In dem Zeolith Faujasit bildet das Aluminosilicatgerüst (rot) bereits die wesentlichen Konturen von D^* (blau) nach. Die großen Kationen (z. B. La^{3+} hellblau) füllen die Tunnel beiderseits D^* . f) Spinell in perspektivischer [110]-Projektion. D^* separiert die verknüpften AlO_6 -Oktaeder (blau, Al gelb, O grün) von der Teilstruktur der MgO_4 -Tetraeder (schwarz, Mg rot). g) Die Laves-Phase MgCu_2 in [111]-Projektion. D^* (blau) trennt die Mg-Atome (orange) von den zu Tetraedern verknüpften Cu-Atomen (rosa). h) MgCu_2 und D^* in anderer Darstellung (Mg (hellblau) im grünen und Cu (rot) im dunkelblauen Raum). i)–l) Li_2Si_5 und die Fläche D^* : i) Li_2Si_5 ; die Projektion der Elementarzelle läßt nur die $6 \times 6 \times 6$ -Überstruktur einer kubisch-innenzentrierten Zelle erkennen. j) Die Baueinheit von Li_2Si_5 ist ein Cluster aus 26 Atomen; er besteht aus einem inneren (IT) und einem äußeren Tetraeder (OT), einem Oktaeder (OH) sowie einem Kuboktaeder (CO). k) Verteilung der Cluster in der Struktur von Li_2Si_5 (halbe Zelle in Blickrichtung dargestellt). l) Die CO-Lagen (kleine hellblaue Kugeln) aller Clustern liegen verzahnt auf D^* , die Clusterkerne bestehend aus IT, OT, OH (große hellblaue Kugeln) zentrieren die Tunnel. – m)–t) Die Fläche Y^{**} : m) Y^{**} (blau) teilt die Struktur von γ -Si, einer Hochdruckmodifikation von Silicium, in zwei helixartige Systeme (orange). n) In SrSi_2 fehlt eine der Si-Teilstrukturen und dieser Teil ist durch die Sr^{2+} -Ionen (rot) besetzt. Die andere Si-Teilstruktur (gelb) bleibt nahezu unverändert erhalten. o) Ein Teil der β -Mn-Struktur (rot) entspricht genau dem Arrangement der Si-Atome in SrSi_2 . p) Die Fläche Y^{**} (rot) und ein konvexes Polyeder (gelb), erzeugt über die Dirichlet-Konstruktion. Eine dichte Packung solcher Polyeder nähert die POPS (und PMS) in Form von Facettenflächen an [31]. q) Die Granatstruktur (Ca rot, O hellblau, O-Oktaeder und -Tetraeder grün, Al und Si zentrieren die O-Polyeder auf Y^{**}). Die gesamte Struktur baut sich in Form nicht-euklidischer Schichten um die die Ca-Kationen verbindenden Graphen (violett) auf (siehe auch Abb. 6a). r) Projektionen der komplexen Struktur von $\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ (Ta violett, Cl grün, gelb), in denen bereits die Separierung in Zentren mit Clusterbildung (Ta-Oktaeder rot) und Kanäle mit van-der-Waals-Packung der Cl-Atome sichtbar sind. t) Die Zentren der Ta_6 -Oktaeder liegen auf Y^{**} , während die Cl-Atome eine dichte nicht-euklidische Packung beiderseits der Fläche bilden.

ren Seite dicht an die Fläche anschmiegt. Dabei sind die freien Elektronenpaare der O-Atome wiederum auf die Fläche in Richtung der Kationen ausgerichtet.

Die kubische Laves-Phase MgCu_2 ($Fd\bar{3}m$) ist eine typische intermetallische Verbindung. In Abbildung 2g, h ist die Struktur zusammen mit der Fläche D^* dargestellt. Die Mg-Atome zentrieren den von der grünen Seite der Fläche eingeschlossenen Partialraum (Abb. 2h). Die Cu-Atome bilden im blauen Teil ein Netzwerk verknüpfter Tetraeder, deren Schwerpunkte eine zur Mg-Anordnung äquivalente Diamant-Struktur aufspannen. Diese Struktur ist schon deshalb interessant, weil sie direkt an die oben diskutierte Frage nach der Aufspaltung hochsymmetrischer Punktladungsverteilungen zu Multipolen anknüpft. Wählten wir zur Erzeugung der POPS D^* statt des Ansatzes höchster Symmetrie ($\text{Na}^+\text{Ti}^\ominus$, $D_{(8a)}^{(+)} \wedge D_{(8b)}^{(-)}$) zum Beispiel die reale MgCu_2 -Struktur ($\text{Mg}^{2+}\text{Cu}^\ominus$, $D_{(8a)}^{(2+)} \wedge T_{(16d)}^{(-)}$), so sähe die resultierende POPS kaum anders aus. Die Aufspaltung der erzeugenden Ladungen (vgl. Abschnitt 4) in Multipole bewirkt also häufig nur marginale Änderungen auf der POPS! Es existieren offensichtliche Zusammenhänge zwischen Strukturen aus einzelnen Atomen und solchen aus Clustern, zumal sie oft gleiche Grundmuster aufweisen. Hat also der topologische Raumteiler auch eine chemische Bedeutung? Man kann in der Tat annehmen, daß sich die am schwächsten gebundenen Elektronen (bei einem Metall die Leitungselektronen) nahe der zugehörigen Fläche aufhalten^[54]. Der Ausdruck „interstitiell“ ist ja geradezu ein Synonym für schwache Bindung, mit flachem Potentialverlauf an Stellen, die *so weit wie möglich* von den Atomrümpfen entfernt sind. Quantenmechanische Untersuchungen hierzu werden zur Zeit durchgeführt.

$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ist eine γ -Messing-Phase aus Hauptgruppenelementen ($F\bar{4}3m$ ^[55], siehe Abb. 2i–l). Die 416 Atome der großen Struktur bilden als fundamentale Einheiten 16 A_{26} -Cluster zweier verschiedener Typen, nämlich $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]$ und $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]$. Die Zentren der jeweils acht Cluster beider Typen bilden zwei interpenetrierende Strukturen vom Diamant-Typ – also eine NaTi-Struktur höherer Ordnung (A_{26} -Cluster an Stelle von Atomen), für die ebenfalls die D^* -Fläche Raumteiler ist^[55]. Die Peripherie der Cluster wird von jeweils zwölf Li-Atomen in Form eines Kuboktaeders gebildet, und die gegenseitige räumliche Anordnung führt zu einer Verzahnung aller Kuboktaeder derart, daß diese Li-Atome alle (!) auf der D^* -Fläche als dem topologischen Raumteiler liegen. Auf die Bedeutung dieses Details für die räumliche Verteilung der höchsten besetzten Orbitale wird in Abschnitt 8 eingegangen.

5.3. Die Fläche Y^{**}

Von der höchsten kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ gehen zwei Symmetriezweige aus, deren charakteristische Punkt-konfiguration Y^* , Y , V und S sind. Zur ersten Gruppe gehören die Symmetriegruppen $Ia\bar{3}d$, $I4_132$, $Ia\bar{3}$, $I23$, $P4_132$, $P4_332$, $P23$ und zur zweiten $Ia\bar{3}d$, $I\bar{4}3d$, $I2_13$ und $P2_13$. Die Kombination $Y_{(8a)}^{(+)} \wedge Y_{(8b)}^{(-)}$ in $I4_132$ erzeugt die POPS Y^{**} (Typ 1, Symmetrie $Ia\bar{3}d$, siehe Abb. 2m–t), eine äußerst ästhetische Fläche mit der Eigenschaft eines nicht-euklidischen Spiegels, deren Pendant, die Schoensche Gyroide (gyros (griech.) = gedreht), bereits vor ca. 20 Jahren

auf stochastischem Wege als eine der kubischen PMS erkannt wurde^[40]. Die besondere Schwierigkeit bei der Herleitung ist das Fehlen jeglichen euklidischen Rahmens (Geraden). Die Fläche wird ausschließlich durch Flachpunkte der Symmetrie $\bar{3}$ aufgespannt – ein allseits offener Rahmen also, der jedes Experiment mit Seifenhäuten scheitern läßt! Die POPS Y^{**} wird dagegen ohne besonderen Aufwand erzeugt; man kann sie sogar auf dreierlei Wegen erhalten, und zwar mit Hilfe aller drei Kombinationen der PKs Y^* und V (vgl. Tabelle 1). Zwar unterscheiden sich die drei generierenden Potentialräumen, nicht jedoch die resultierende POPS; dies ist wiederum ein schönes Beispiel für den geringen Einfluß der Aufspaltung eines generierenden Pols in einen Multipol (PK $Y^* \rightarrow$ PK V).

Wir wollen hier einige Strukturen im Zusammenhang mit der Fläche Y^{**} diskutieren. Verbindungen mit der Granat-Struktur $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ ($Ia\bar{3}d$ ^[56]) sind heute wichtige Materialien; sie werden wegen ihrer außerordentlichen physikalischen Eigenschaften^[57, 58] z. B. für optoelektronische Farbdisplays und als Magnetblasenspeicher für Computer eingesetzt. Die Struktur der Granate erscheint komplex und schwierig überschaubar^[59]. Das liegt einfach daran, daß sie als topologisches Gebilde ebenfalls den komplizierten Schraubungen unterworfen ist, die gerade durch die POPS Y^{**} oder die Gyroide charakterisiert sind. In Abbildung 2a und 6a sind Granat-Struktur und Y^{**} -Fläche aufeinander abgebildet. Man fragt sich zunächst, welches ordnende Prinzip die AlO_6 -Oktaeder auf gerade diese schrecklich schöne Art im Raum verteilt und orientiert. Läßt man sich aber von der raumteilenden POPS optisch leiten, so erkennt man schnell: Alle Atome sind auf konzentrischen nicht-euklidischen Schichten zunehmender Oberfläche angeordnet ($\text{Ca} < \text{O} < \text{Al}, \text{Si}$). Die Ca^{2+} -Ionen lassen sich mit zwei interpenetrierenden Y-förmigen Graphen verknüpfen. Die erste Einhüllende jedes Graphen wird strukturellchemisch durch die O-Atome (bzw. deren freie Elektronenpaare) geformt und die folgende Einhüllende ist bereits die zu beiden Y-Graphen gehörende Y^{**} -Fläche (mit Al, Si). Die Koordinationspolyeder um Al und Si (Tetraeder, Oktaeder) bilden also um die POPS eine nicht-euklidische Doppelschicht mit mehr kovalenten Bindungen, auf deren äußerer Haut sich die freien Elektronenpaare der O-Atome befinden. Man gewinnt unmittelbar den Eindruck, daß die Kunststoffisolierung eines leicht gewinkelten Kupferdrahtes mit Y-förmigen Knoten das Muster für die POPS Y^{**} sein kann. Anders ausgedrückt: Solche Kunststoffteile sollten sich raumfüllend zu einem Würfel packen lassen!

$\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ ist ein faszinierendes Beispiel dafür, wie in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ mit wenigen Ortsparametern 336 Atome zu einer harmonischen Struktur organisiert werden können. Anders als in Nb_6F_{15} bilden die $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster ein einziges zusammenhängendes 3D-Netz $\frac{2}{3}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_{\frac{2}{3}}$ (Abb. 2r, s), welches den Krümmungen der Y^{**} -Fläche folgt (Abb. 2t). Dabei sind in beiden Strukturen die Schwerpunkte der Cluster entsprechend einer einfachen *bcc*-Struktur angeordnet^[59, 60]. Ein Teil der Cl-Atome liegt auf Y^{**} , geradezu „krampfhaft“ deren Krümmung folgend und damit die interne Oktaedersymmetrie der Cluster aufhebend. Die anderen Atome hüllen die Fläche ein und bilden eine gekrümmte optimale nicht-euklidische Kugelpackung (Abb. 2t und 6d).

Als weitere Beispiele seien γ -Si (Abb. 2m), SrSi_2 (Abb. 2n) und β -Mn (Abb. 2o) genannt, also ganz unterschiedliche Stoffe. γ -Si bildet sich bei Druckentlastung aus einer hexagonalen Si-Hochdruckmodifikation. Von den vier Bindungen an jedem Si-Atom gehören jeweils drei zu einem der beiden 3D-Netze, welche ausschließlich in dem einen oder anderen Labyrinth der Y^{**} -Fläche verlaufen. Die jeweils vierte Bindung kreuzt die Fläche und verknüpft die beiden interpenetrierenden Netze zur Gesamtstruktur. Die beiden dreibindigen Partialnetze verhalten sich übrigens zueinander wie Links- und Rechtssysteme (Abb. 2m). – In der Struktur von SrSi_2 bilden die Si-Atome noch genau eines der Partialnetze von γ -Si, während nun die Sr-Atome im zweiten Labyrinth liegen (Abb. 2n). Man kann darüber spekulieren, ob die Y^{**} -Fläche kreuzende Bindungen die exponiertesten in der Struktur von γ -Si sind, und ob sie deshalb beim Elektronentransfer am leichtesten angreifbar sind. Diese plausible Annahme bedarf aber einer quantenmechanischen Überprüfung. Die Struktur ist sicher außerordentlich stark gespannt. Nur mit großer Mühe läßt sie sich aus tetraedrischen Knoten und flexiblen Bindungen nachbauen (Prentice-Hall Model Kit, Minit-Modellsystem). Das Resultat kann man dann allerdings als das einer Analogrechnung bewerten (Struktur-Modell-Analog-Rechner^[61]): Die drei Bindungen im Labyrinth sind extrem gebogen, die kreuzende Bindung ist gestreckt. Da Spannungen stets nur durch Längenänderungen an den am wenigsten gebogenen Bindungen gemindert werden können, ist die Lösung genau dieser Bindung geradezu notwendig. Es sei noch angemerkt, daß es sich bei dem Übergang von γ -Si zum Polyanion $[\text{Si}^\ominus]$ um den besonderen Fall handelt, bei dem aus einer Tetraederstruktur^[62] ein vollständiges dreibindiges Netz durch die Entfernung der Hälfte aller Atome entsteht (3D-Netz benachbarter Defekte^[63]).

Keiner wird vermuten, daß β -Mn etwas mit γ -Si oder SrSi_2 zu tun hat. Dennoch bildet ein Teil der Mn-Atome (Abb. 2o) eine recht ähnliche Partialstruktur wie die Si-Atome in SrSi_2 . Die anderen befinden sich nahe den Sr-Positionen. Es erscheint uns nicht abwegig, eine tendenziell ähnliche Polarisierung zwischen beiden Partialstrukturen auch bei β -Mn anzunehmen. Daraus würde auch folgen, daß beim Phasenübergang α -Mn \rightleftharpoons β -Mn so etwas wie eine Disproportionierung abläuft (vgl. Abschnitt 8).

5.4. Die Fläche S^*

Die Fläche S^* (Abb. 1d) war zuerst als POPS entdeckt worden^[1], und erst kürzlich konnte auch die zugehörige PMS nachgewiesen werden^[31]. Es ist eine Typ-1-Fläche der Symmetrie $Ia\bar{3}d$, und sie läßt sich auf Strukturen der Symmetrie $Ia\bar{3}d$, $I\bar{4}3d$, $I2_13$ und $P2_13$ anwenden. Sie hat die gleichen Flachpunkte wie Y^{**} , zusätzlich aber auch Geraden (Lage 48g in $Ia\bar{3}d$; zweizählige Achsen). Eine wichtige Struktur passender Symmetrie ist der Th_3P_4 -Typ (Abb. 3a). Die achtfach koordinierten Th-Atome besetzen eine S -PK und zentrieren somit eines der beiden Tunnelsysteme, während die P-Atome auf der anderen Seite nahe der POPS S^* liegen und aus Richtung des Thorium-Raumes sechsfach koordiniert werden. In dieser Beschreibung ist

die Th_3P_4 -Struktur eine nicht-euklidische Röhrenstruktur, in der sich zwei Tunnelsysteme jeweils aus Th-Atomen einerseits und aus P-Atomen andererseits gegenseitig durchdringen ohne sich zu schneiden. Die S^* -Fläche trennt und verbindet beide. Die $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ -Struktur ist eine aufgefüllte Variante von Th_3P_4 (Abb. 3a). Sie ist der Basistyp einer Serie chemisch ungewöhnlicher Verbindungen, wie z. B. $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ und $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$, für welche man eigentlich eine Zusammensetzung A_{15}B_4 mit abgeschlossenem Elektronenoktett der B-Halbmethalle erwarten würde. Auch H_{15}Th_4 bildet diese Struktur, wobei nun aber die B-Position von dem elektropositiven Partner besetzt wird.

Die A-Atome besetzen zwei Punktkonfigurationen, die allgemeine Lage 48(e) und die Lage 12(b) in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$. Die erste spannt einen Multipol um die eine der erzeugenden S -PKs auf, die letzte ist die zweite der erzeugenden S -PKs für die Fläche S^* . Die B-Atome haben die gleiche PK wie die P-Atome von Th_3P_4 , liegen also nahe der S^* -Fläche, welche nun die beiden Labyrinth der Komponente A teilt. Ob diese Anordnung der B-Komponente Elektronen „sparen“ kann, muß noch im Detail geprüft werden. Bietet man allerdings einer Phase wie $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ weitere Elektronen an, z. B. durch Ersatz von Li durch Mg, so erhält man salzartige Zintl-Phasen gleicher Struktur, wie $\text{Li}_{14}\text{MgSi}_4$ ^[51] (siehe Abb. 3b und 6c). Extended-Hückel-Rechnungen ergeben, wie erwartet, eine deutliche Bandlücke bei 16 Elektronen pro Formeleinheit^[54].

5.5. Die Fläche Y^*

Auch für diese zuerst als POPS (Abb. 1f) gefundene Fläche^[1] der Symmetrie $I4_32$ wurde kürzlich gezeigt, daß eine entsprechende, vorher noch unbekannte PMS existiert^[31]. Die Fläche Y^* hat eine bemerkenswerte Eigenschaft: Sie kann aus beiden enantiomeren Raumgruppen $P4_132$ bzw. $P4_332$ generiert werden und existiert deshalb in zwei enantiomeren Formen ($-Y^*$ und $+Y^*$), allerdings mit gleicher Symmetrie. Erst in der Gyroide Y^{**} werden beide Enantiomere zusammengefügt (nichteuklidischer Spiegel, vgl. Abschnitt 5.3). Eine Struktur mit der Y^* -Fläche als Raumteiler ist Ag_3AuTe_2 . Wegen der genannten Symmetrieverhältnisse kann man aber wählen, ob man z. B. die PK $-Y^*$ in die Labyrinth einer $-Y^*$ -Fläche legen will oder aber auf die enantiomere $+Y^*$ -Fläche. Beides ist symmetrierecht, und man muß einfach noch mehr Erfahrungen sammeln, um die Aussagen beider Darstellungen gegeneinander abzuwägen. Gerade solche Symmetriegruppen ermöglichen aber Erkenntnisse über „Das Rechte im Linken“ und umgekehrt.

5.6. Die Flächen IP_2J^* und P^*J^*

Die PMS I-WP von Schoen^[40] gehört zu den wenigen bisher abgeleiteten Flächen, welche den Raum in zwei nicht-kommutative, also unterschiedliche Teile zerlegen (Typ 2). Die POPS IP_2J^* entspricht dieser (Abb. 1o, p). Beide gehören zur Symmetrie $Im\bar{3}m$ und separieren die PK I und J^* voneinander (000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{2}00$ (cyclisch vertauschbar) und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ (cyclisch vertauschbar)). Man kann

sie zur Analyse von Strukturen der Symmetriezweige $Im\bar{3}m$, $I\bar{4}3m$, $I\bar{4}32$ und $Im\bar{3}$ verwenden. Als Beispiel sei die komplizierte Struktur von $BaCuO_2$ ^[64] genannt (Abb. 3d). Die Kavernen um die PK 1 werden von den großen kugelförmigen Clustern erfüllt, in denen ein Netz planar-quadratisch koordinierter Cu-Atome ein einzelnes Ba-Atom umspannt. Acht charakteristische Tunnel – ihre Begrenzung ist das die *gesamte Fläche* aufbauende Element, ein „Wendehals“ der Symmetrie $\bar{3}$ – werden von den acht Paaren isolierter Cu_6O_{12} -Kronen zentriert, umgeben von nahe der Fläche liegenden Ba-Atomen. Beide genannten Struktureile sind gemeinsam im größeren Labyrinth eingebettet. Das kleinere Labyrinth ist ein vierarmiges Tunnelsystem mit planar-quadratischer Kreuzung der Tunnel und mit ausgedehnten Flachpunkten als Begrenzungen. In diesem Labyrinth befindet sich der durch Fehlordnungen ausgezeichnete Teil der CuO_2^{2-} -Partialstruktur.

Die POPS P^*J^* zählt zum Typ 1, hat aber insofern eine gewisse Verwandtschaft zur POPS IP_2-J^* , als auch sie durch eine Kombination von PKs mit verschiedenen Punktladungen generiert wird (Tabelle 1, Abb. 1q). Generatoren sind hier zwei äquivalente Partialstrukturen vom ReO_3 -Typ, die sich durchdringen. Diese Fläche hat ebenfalls $Im\bar{3}m$ -Symmetrie, wird in $Pm\bar{3}m$ erzeugt, und kann der sogenannten Neoviuschen Fläche zugeordnet werden^[65]. Die besondere Eigenschaft dieser Fläche ist das Auftreten von umhüllten Bereichen ganz unterschiedlicher Ausdehnung (Abb. 3q), eine Folge der zur Generierung verwendeten Ladungen unterschiedlicher Größe zu beiden Seiten der POPS. Da aber beide Teilstrukturen topologisch identisch sind, teilt P^*J^* den Raum in zwei gleiche Hälften.

Die großen Kavernen weisen zwölf Ausgänge zu den benachbarten kleinen Kavernen auf, und diese haben wiederum jeweils vier Tunnel planar-quadratischer Anordnung zu den großen Hohlräumen. Die Fläche P^*J^* (bzw. die PMS von *Neovius*) gilt als komplementäre Fläche zu P^* (PMS „ P^* “ von *Schwarz*), weil die Tunnel von P^* durch die ausgedehnten Flachpunkte von P^*J^* verschlossen und dafür zwölf Sattelpunkte von P^* geöffnet sind. Als ein Beispiel sei die einfache Struktur von Mg_3NF_3 genannt. P^*J^* trennt hier die Kationen von den Anionen, und beschreibt somit wiederum eine innere Oberfläche.

5.7. Die Blasenfläche $I-W$

Die Fläche $I-W$ (Tabelle 1, Abb. 1t) sei als Beispiel für eine nicht zusammenhängende POPS erörtert (allgemeine Zusammenhänge vgl. Abschnitt 3.3). Sie wird erzeugt durch die Verteilung der Ladungen auf die Positionen der Cr_3Si -Struktur (A15). Damit liegen trivialerweise diese Positionen in den beiden Partialräumen mit der Minderheitskomponente in der Blase (Abb. 1t). Blasenflächen sind offenbar typisch für Erzeuger $A^{n+} \wedge nB^{1-}$ mit $n \geq 3$. Überraschend ist die topologische Übereinstimmung dieser POPS $I-W$ mit der Gerüststruktur der Clathrate^[12], deren Atome bis auf eine Ausnahme auf der Fläche liegen. Die eine im Raum befindliche Position ist in defekten Clathratstrukturen (z. B. $K_8Ge_{44}\square_2$, Abb. 3c) gerade der Ort von Unterbesetzungen^[66].

5.8. Die Flächen F^* , W^* und E^*

Diese Flächen zeichnen sich durch vollständige Einschließung *aller* erzeugenden Punkte aus (Abb. 1g–i). Die Konsequenzen für das Verständnis sehr polarer Strukturen wurden bereits erörtert^[2]. Die NaCl-Struktur ist der typische Vertreter für F^* , während für W^* und E^* keine einfachen Beispiele bekannt sind, was wahrscheinlich mit den Koordinationen zu tun hat. Es gibt allerdings aufgefüllte Varianten, bei denen die polaren Zentren Teile einer überwiegend unpolaren Struktur sind.

5.9. Die Quarzfläche Q^*

An dieser Stelle sei nochmals der Hinweis erlaubt, daß die *Generierung* von POPS *nichts* mit realen Strukturen zu tun hat, die man eventuell der erzeugenden Ladungsverteilung zuordnen könnte. Insbesondere hat also die „Quarzfläche“ zunächst nichts mit der Quarzstruktur zu tun, bis auf die Symmetriegruppe und z. B. das Achsenverhältnis c/a , einen wählbaren Parameter. Dieser Hinweis ist wichtig, weil wir zeigen wollen, daß die Q^* -Fläche adäquater Raumteiler sowohl für SiO_2 als auch für die α -Amylose ist. Q^* wird in $P6_222$ ($P6_422$) erzeugt, hat die Symmetrie $P6_422$ ($P6_222$) mit $c' = c/2$ und gehört zum Typ 1. Es war die erste POPS hexagonaler Symmetrie^[1], und die bei ihrer Berechnung und Darstellung erhaltene Information über die allgemeine Topologie ermöglichte später die Herleitung der außerordentlich wichtigen äquivalenten PMS^[67], denn Q^* hat einen euklidischen Rahmen. Die Fläche Q^* ist eine neue Variante, die in mehrfacher Hinsicht ausgezeichnet ist: Q^* hat zwei Flächenstücke, die für zwei unterschiedliche Helixsysteme als topologische Modelle dienen können (Abb. 1j), und die zentriert werden durch 3_1 - und 6_2 -Achsen im Verhältnis 2:1. Die Kombination dieser Symmetrieelemente erzeugt Intersektionen, d. h. Schnittlinien von Flächen, wenn die Symmetrieelemente auf der POPS (oder PMS) liegen. Bereiche mit 3_1 -Schraubung weichen den Intersektionen aus, indem die Fläche die Helixachse nicht eigentlich berührt, sondern sich um diese – wenn auch kaum merklich – windet. Das zugehörige Flächenstück kann einerseits als ausgleichende (mittlere) Fläche einer Helix verstanden werden und andererseits als die Trennfläche zweier Helices. Dagegen liegt im Zentrum des zweiten Helixtyps eine Intersektionslinie, und zwar auf der 6_2 -Achse. Neben dieser Kombination von schraubenförmigem Flächenverlauf und Doppelhelix hat die POPS Q^* eine weitere Eigenschaft von allgemeiner Bedeutung für die Strukturchemie: Q^* zerlegt den Raum in zwei *vierarmige* Labyrinth, ein für hexagonale Symmetrie zunächst unerwartetes Charakteristikum. Es entspricht aber den Eigenschaften der Punktkonfiguration Q ^[68].

In den Strukturen von Hochquarz (β) und Tiefquarz (α) bilden die SiO_4 -Tetraeder ein 3D-Netzwerk $\infty[SiO_{4/2}]$, für welches der vierarmige Charakter der Q^* -Labyrinth wie geschaffen ist. Das Tetraedernetz gehört gleichzeitig zu allen drei Helixbereichen, die in gewissem Sinne durch die POPS Q^* als gemeinsame Haut verbunden sind (Abb. 3g). Sämtliche Atome befinden sich *in einem* der durch die POPS separierten Partialräume. In $BaZnO_2$, einer aufgefüllten Gerüststruktur vom α -Quarztyp^[69], liegen die entsprechenden Atome des polymeren Anions $\infty[ZnO_2]^{2-}$ in

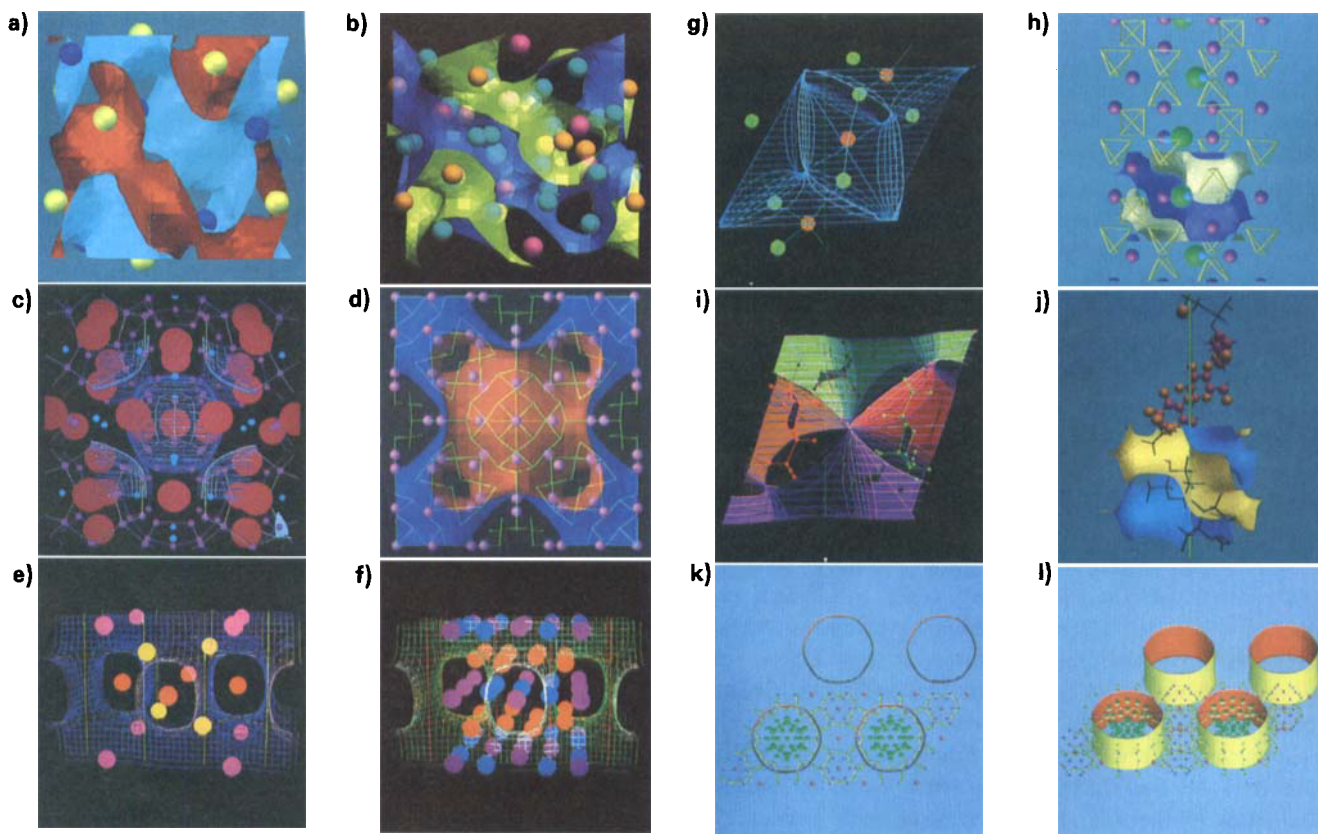


Abb. 3. Strukturen und POPS. a) Die Struktur von Th_3P_4 (Th gelb, P dunkelblau) und die Fläche S^* (hellblau, rot; halbe Zelle in Blickrichtung). b) $\text{Li}_{12}\text{MgSi}_4$ (Li grünblau, Li/Mg orange, Si rot; halbe Zelle in Blickrichtung). c) Clathrat-I-Struktur (z. B. $\text{K}_8\text{Ge}_{44}\square_2$, K große rote Kreise, Ge und \square kleine blaue und violette Kreise, Clathratgerüst violette Striche) und die Blasenfläche $I-W$ (blau). d) Die komplexe Struktur von BaCuO_2 (Ba violett, Cu-O-Gerüst grün) und die Fläche IP_2J^* . e) CdIn_2Se_2 (Cd rosa, In orange, Se gelb) und die Fläche $P_2^*I^*$ (blau, schiefe [100]-Projektion). f) $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (Cu blau, Fe violett, S orange) und die Fläche $P_2^*I^*$ (grün, schiefe [100]-Projektion). g) Quarzstruktur (Si orange, O gelbgrün; [001]-Projektion) und die Fläche Q^* . Si- und O-Atome zentrieren eines der Tunnelsysteme, während die freien Elektronenpaare der O-Atome durch Q^* hindurch in den leeren Teilraum gerichtet sind. h) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (Ca violett, Sulfat-Ion gelbe Tetraeder) und die Fläche Q^* (hell, dunkelblau; Ausschnitt um [00z] im Bereich der Doppelhelix). Q^* trennt den Raum der SO_4^{2-} -Ionen von dem der Ca^{2+} -Ionen, wobei die freien Elektronenpaare der O-Atome durch Q^* auf diese gerichtet sind. Die H_2O -Moleküle folgen einem Flügel der Helix (O grün, H hellblau). i) Die Doppelhelix in der Struktur von α -Amylose (rote und grüne Einfachhelix) folgt optimal der Fläche Q^* (violetter und grüner Flügel); [001]-Projektion. Der braune und der rote Flügel markieren die „van-der-Waals-Haut“ zwischen den Ketten (siehe auch Abb. 6b). j) Die Helix in α -Amylose folgt auch den unterschiedlichen Steigungen auf Q^* (gelbes Flächenstück, schwarzer Amylose-Teil; oben: C rot, O orange, H violett (klein); [100]-Projektion). k) Zeolith L (Al, Si gelb, O grün (klein), H_2O grün (groß), Kationen rot; [001]-Projektion) hat große Röhren, die die Wassermoleküle enthalten. Die Fläche $P-G$ (rote sechseckförmige Ringe) ändert seine Charakteristik (vgl. Abb. 1l) für das Achsenverhältnis $c/a=0.408$ deutlich zu einer ausgesprochenen röhrenförmigen Topologie. l) Zeolith L und $P-G$ (rot, gelb) in Schrägansicht.

einem, die Ba^{2+} -Ionen im anderen Labyrinth. Die O-Atome befinden sich gerade in den Hälsen des Labyrinths und aus den Abmessungen folgt, daß deren freie Elektronenpaare nahezu auf Q^* liegen sollten. Das freie Labyrinth ist damit ebenfalls eine nicht-euklidische Schichtstruktur mit ausschließlich van-der-Waals-Kräften. Die BaZnO_2 -Struktur enthält in dieses Labyrinth eingelagerte Kationen, die Fläche Q^* wirkt jetzt sozusagen als Donor.

Calciumsulfat-Hemihydrat $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ^[70,71] hat chemisch mit α - SiO_2 wenig zu tun, beide Strukturen kristallisieren lediglich trigonal in derselben Raumgruppe und mit ähnlichem Achsenverhältnis c/a . Sie werden durch die beiden Strukturen gemeinsame POPS Q^* vergleichbar. Die SO_4^{2-} -Ionen erfüllen den einen Partialraum, wobei die gegenüber SiO_2 geänderte (90°) Orientierung der Tetraeder für optimale Abstände zwischen den O-Atomen benachbarter SO_4^{2-} -Gruppen sorgt. Die O-Atome liegen hier nahe Q^* , und Abbildung 3h läßt kaum einen Zweifel, daß ihre freien Elektronenpaare durch Q^* hindurch auf die Ca^{2+} -Ionen im anderen Partialraum gerichtet sind. Q^* teilt also sowohl in SiO_2 und BaZnO_2 als auch in $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

den Raum in sinnvoller Weise in zwei Teile unterschiedlicher Wechselwirkungen. Die H_2O -Moleküle drängen sich schließlich im engen Bereich der Intersektionen von Q^* (6_2 -Achse) und können deshalb jeweils zu zwei Teilen des SO_4^{2-} -Labyrinths Wasserstoffbrückenbindungen bilden bzw. Ca^{2+} in zwei Teilen des Ca^{2+} -Labyrinths koordinieren (Abb. 3h).

Bei den bisher betrachteten Strukturen hat man stets das Gefühl, Adäquates miteinander zu kombinieren, z. B. P^* mit CaB_6 und Sodalith oder D^* mit MgCu_2 und Faujasit oder Q^* mit Quarz und Gips. Die Stoffe sind anorganische, und die Flächen wird man auch eher den nicht-organischen Dingen zuordnen, um einmal gängige Kurzformen für Wichtiges und Unwichtiges zu verwenden – vom Bio-Aspekt ganz zu schweigen.

Mit der α -Amylose präsentiert die Natur uns ein willkommenes „interdisziplinäres“ Beispiel für die umfassenden und verbindlichen Regeln, welche die Symmetrie allen auferlegt, die sich im festen Zustand zu organisieren anschicken. Die α -Amylose offenbart aber auch besonders eindringlich die Rolle von POPS und PMS als kontinuier-

liche Mittler zwischen lokal-begrenzten und kollektiv-unbegrenzten Formen. Man kennt von diesem großen organischen Molekül drei kristalline Formen (α , β , γ), die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Die α -Form kristallisiert zwar orthorhombisch, jedoch zeigen Achsenverhältnisse und die bisher bekannten Details der Struktur^[72-74] eine überraschend enge Verwandtschaft zum Hochquarz. Insbesondere folgen die Amylose-Moleküle als Doppelhelices in idealisierter Form 6_2 -Achsen und erzeugen durch ihre quasi-hexagonale Stabpackung in natürlicher Weise Zwischenbereiche mit zwei 3_1 -Schrauben, in denen die noch ungeklärte (aber vermutlich ebenfalls helicale) Wasserstruktur aufgebaut ist. In Abbildung 3i und 6b) ist ein Teil der bisher bekannten Partialstruktur der α -Amylose zusammen mit der POPS Q^* dargestellt. (Q^* wurde lediglich durch minimale Verzerrungen auf das mittlere hexagonale c/a -Verhältnis und den pseudohexagonalen Achswinkel $\gamma = 112.5^\circ$ sowie mit einem einzigen Skalenfaktor auf die Abmessungen der α -Amylose gebracht). Mit erstaunlicher Präzision beschreibt das Flächenstück um die 6_2 -Achse die mittlere helicale Fläche des Riesenmoleküls, die Zentren der glykosidischen Sechsringe durchschneidend. Man beachte dabei, daß keine gleichförmig gekrümmte Helix vorliegt, sondern daß sich vielmehr steile und flache Partien abwechseln! Wegen der polaren Schraubenachsen können Strukturen in der Q^* -Fläche in Schritten von $c/6$ eingepaßt werden. Die Riesenmoleküle der α -Amylose sind deshalb entweder auf Q^* zentrierbar (wie oben beschrieben) oder sie werden gerade zwischen zwei aufeinanderfolgende Teilräume zentriert (Abb. 3j). Bei dieser zweiten, äquivalenten Beschreibung bildet Q^* in etwa die „van-der-Waals-Haut“ der Amyloseketten^[72].

Im Verlauf des enzymatischen Aufbaus von Amyloseketten bilden sich in gewissen Abständen Verzweigungen an den Primärhelices, die dann in der Nachbarschaft parallel verlaufende Sekundärhelices (im vorliegenden Modell benachbarte 6_2 -Schrauben der Stabpackung) aufzuwickeln beginnen. Über die Struktur dieser Verknüpfungen ist bisher nichts bekannt. Wir erwarten aber in Kenntnis der Q^* -Fläche, daß die zwischen den 6_2 -Schrauben auftretenden ausgeprägten Sattel von Q^* die glykosidischen Verzweigungen tragen (bzw. von diesen „eingefaßt“ werden). Im Modell ergibt dies jedenfalls nach Symmetrie, räumlicher Ausdehnung und Orientierung eine strukturell außerordentlich befriedigende Verknüpfung.

Für die Biochemie mag noch ein anderer Aspekt wichtig sein^[75]. Die Q^* -Fläche erhält ihre besonderen Eigenschaften aus der Kombination von Doppelhelices und einfachen Schrauben im Verhältnis 1:2 (vgl. oben). Gerade dieses Verhältnis ist für die Zusammensetzung der Muskelfasern typisch, mit den Bausteinen Myosin (große Doppelhelix) und Actin (kleine Helices). Man könnte sich also vorstellen, daß z. B. bei der Kontraktion diese verschiedenen Helixstrukturen sich gegeneinander bewegen, gesteuert und vermittelt durch den passenden Raumteiler Q^* .

Schließlich noch ein allgemeiner Aspekt zu dieser bemerkenswerten Fläche, der ganz wesentlich mit der Translationssymmetrie zu tun hat, durch die bestimmte Symmetrieelemente auf halbem Wege der translatorischen Identität quasi aus dem Nichts produziert werden. So erscheinen z. B. bei jeder Doppelhelix nach einer halben Umdrehung

(wegen der Doppelhelix hier $\pi/2$) alle Symmetrieelemente wieder, geeignet, um eine zweite Doppelhelix gleicher oder anderer Art (z. B. eine helikale Wasserstruktur) zu winden. Eine dichte Packung von Doppelhelices wird einer hexagonalen Stabpackung nahe kommen, und diese Anordnung erzeugt wiederum translatorisch die oben erwähnten zwei zusätzlichen helikalen Bereiche im Zwischenraum (Zentrum von Dreiecken), und zwangsläufig Intersektionen raumteilender Flächen. Die Q^* -Fläche ist damit ganz allgemein der Raumteiler für „gelungene“ Stabpackungen von Doppelhelices. An den prinzipiellen topologischen Eigenschaften ändert sich auch nur wenig, wenn etwa benachbarte Doppelhelices bezüglich ihrer Windungen phasenverschoben sind.

5.10. Die hexagonale Fläche P - G

Der Grundtyp dieser POPS kann direkt mit der PMS H' - T (Schoen^[40]) verglichen werden. Man kann aber gerade hier mit Hilfe der POPS (Abb. 1k) den dominierenden Einfluß des Achsenverhältnisses c/a studieren. Für $c/a \approx 0.5$ besteht die POPS aus modulierten Röhren längs c . In der Struktur von Zeolith L ($K_6Na_3Al_9Si_{27}O_{72}H_2O$ ^[77]) mit $c/a = 0.41$ erfüllt das Aluminosilicatgerüst die Bereiche zwischen den Röhren (Abb. 3k, l). In den Röhren befinden sich Wassermoleküle (große Röhre) und die Kationen, deren Modulation folgend. Bei $c/a \approx 0.9$ wird die POPS P - G der PMS H' - T sehr ähnlich und bildet ein 3D-Labyrinth mit weiten und engen Hälsen (Verhältnis 1:2) längs c . Bei $c/a \geq 1.05$ reißen die Hälse ab, und der zweidimensionale Charakter entspricht z. B. der AlB_2 -Struktur (vgl. auch BN). Diese Variationsbreite der POPS P - G mit c/a ermöglicht das Modellieren ganz unterschiedlicher Strukturzweige, was die PMS nicht kann.

5.11. Die tetragonalen Flächen $^nD^*$ und P^*_I

Diese beiden POPS erhalten offenbar unabhängig vom Achsenverhältnis c/a ihren topologischen Typ, eine sehr wichtige Eigenschaft. Für $c/a = 2.0$ bzw. $1/\sqrt{2}$ entsprechen sie den schon bekannten PMS D_T bzw. CLP (Schoen^[40]). Die POPS $^nD^*$ (Abb. 1n) separiert bei $c/a = 2\sqrt{3}$ unter anderem die Teilstrukturen von α - $ThSi_2$. Die Th-Atome besetzen die Zentren des einen Labyrinths, während das 3D-Netz der Si-Atome das andere füllt. Dabei bilden je zwei Si-Atome Pole (PK nT) um die zu Th äquivalente PK nD (Abb. 3b). $^nD^*$ wird auch in Abschnitt 8 im Zusammenhang mit der ungewöhnlichen Elektronendichteverteilung von Cs-IV behandelt. Bei $c/a \approx 2$ separiert $^nD^*$ z. B. die Teilstrukturen von Scheelit $CaWO_4$ in Ca^{2+} und WO_4^{2-} , oder auch die von Anatas TiO_2 und $LiInO_2$.

Dem Verlauf der POPS P^*_I (Abb. 1m, PMS CLP) entsprechen etwa 20 verschiedene Kristallstrukturen. Für die überwiegende Anzahl gilt: 1. Die Anionen besetzen stets die Positionen größter Krümmung am Schnittpunkt zweizähliger Achsen. – 2. In komplexen Strukturen findet man polyedrische Aufspaltungen um dieselben Positionen, z. B. in $Cu_9Fe_9S_{16}$ ^[78]. – 3. Das Achsenverhältnis c/a beeinflusst diese Verteilungen praktisch nicht. – 4. Die Kationen liegen in beiden Labyrinthen, welche die Anordnung kreuzweise gestapelter Röhren besitzen (Abb. 3e, f).

6. POPS und dynamische Vorgänge

Durch die Aufdeckung sehr enger Beziehungen zwischen Strukturelementen und Nullpotentialflächen gewinnt man den Mut, auch andere als rein strukturelle Phänomene mit diesem Instrument zu untersuchen. Wenn auch die PEPS und POPS zunächst nur als relativ leicht zugänglicher Ersatz für die PMS verwendet wurden, repräsentieren sie schließlich auch definierte physikalische Größen, die immerhin einen wichtigen Aspekt aus dem Kaleidoskop aller Wechselwirkungen in realen Strukturen enthalten. PEPS und POPS beruhen zwar auf denkbar einfachen Potentialansätzen, sie sind aber für unser Vorhaben besonders geeignet, den allgemeinen Einfluß der Symmetrie auf die Topologie von Strukturen aufzuzeigen. Gerade der ganz einfache Ansatz für das Einzelne erlaubt es, den Einfluß des Kollektivs – dem kein Mitglied einer Struktur entgehen kann – besonders deutlich hervorzuheben. Wir konzentrieren uns deshalb bei der Interpretation physikalischer Eigenschaften auf die globalen topologischen Zusammenhänge, ohne aber dabei zu vergessen, daß jeder Ersatz eines Atoms durch ein anderes oder durch einen Defekt in der Struktur eine lokale Veränderung hervorruft. Erst wenn solche lokalen Änderungen sehr groß sind, muß man mit Phasentransformationen rechnen, d.h. eine andere Symmetrie fügt dann die Bauelemente optimal zusammen.

Wir haben schon früher auf die Tatsache hingewiesen, daß die Ag^{\oplus} -Ionen im optimierten Ionenleiter $\alpha\text{-AgI}$ ($Pm3m$,^[76]) auf der POPS P^* liegen^[2]. Dabei fällt auf, daß die Silber-Ionen nicht die offensichtlich größten interstiellen Positionen auf den Flächenmitten der kubischen Elementarzelle besetzen, sondern die in Abbildung 4a angegebenen. Dies sind die Stellen größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die mit steigender Temperatur zunehmend zugunsten anderer Positionen entvölkert werden. Wir haben bisher keine genauen Angaben zur Form der Sprungbahnen in der Literatur gefunden, glauben aber nicht, daß diese geradlinig sind, wie häufig vermutet wird. Sie sollten vielmehr der POPS-Krümmung folgen wie in PbF_2 und $\beta\text{-Eukryptit}$ (vgl. unten). Welchen Bezug kann nun die POPS P^* zu den Bewegungsbahnen der Silber-Ionen in einer kubisch-innenzentrierten Partialstruktur von I^{\oplus} -Ionen haben? die größten Gradienten, die ein positiv geladenes Teilchen auf einer POPS „fühlt“, verlaufen immer senkrecht zur Fläche in Richtung auf die Anionen. Entlang der POPS tritt definitionsgemäß keine Potentialänderung und damit auch kein Gradient auf. Allein das Auftreten bevorzugter Positionen für Ag^{\oplus} bedeutet aber, daß in $\beta\text{-AgI}$ auch entlang der Fläche Gradienten vorhanden sind. Warum das so ist, bleibt noch zu klären. Es fällt aber auf, daß an den bevorzugten Positionen die Krümmung der POPS maximal ist, d.h. die benachbarten Äquipotentialflächen folgen sehr dicht aufeinander.

Bei höheren Temperaturen kristallisiert NaOH (NaOD) in der CsCl -Struktur, in der also die OH^{\ominus} -Ionen sich scheinbar kugelsymmetrisch verhalten. Diese hohe Symmetrie wird durch eine dynamische Orientierungsfehlordnung erzeugt. Fragt man sich nach bevorzugten Orientierungen der Dipole, so sollten die H-Atome nur selten in Richtung der Raumdiagonale zeigen (Na^{\oplus}), aber bevorzugt die Orientierung entlang der kubischen Achsen ein-

nehmen. Durch Neutronenbeugung wurde gefunden^[79], daß gerade diese scheinbar optimale Anordnung vollständig vermieden wird, und daß stattdessen die Summe aller Orientierungen für die D-Atome eine Verteilung ergibt, welche in wesentlichen Zügen die zur Symmetrie der CsCs -Struktur passende POPS P^* nachbildet.

An dieser Stelle sei nochmals auf die schnellen Ionenleiter PbF_2 (F^{\ominus} -Leitung) und ZrO_2 ($\text{O}^{2\ominus}$ -Leitung) hingewiesen^[80,81]; beide bilden die CaF_2 -Struktur. Mit der experimentellen Bestimmung der F^{\ominus} -Sprungbahnen in PbF_2 ^[82] wurde vor einiger Zeit die Kontroverse entschieden, ob die sich bewegenden F^{\ominus} -Ionen bevorzugt die günstigen Leerstellen der Struktur ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (flächenzentriert)) einnehmen oder nicht. Sie tun es nicht, aber sie folgen auf ihrem Diffusionsweg der Topologie der POPS F (CaF_2) (vgl. Tabelle 1 und Abb. 4e). Diese Nullpotentialfläche ist kein zusammenhängendes Gebilde, sondern bildet um die Pole $M^{2\oplus}$ isolierte Blasen, deren äußere Form Abflachungen im Sinne einer Bildung von Oktaedern aufweist ($m\bar{3}m$). Erst die im negativen Teilraum sich anschließenden benachbarten PEPS (Abb. 4f) bilden mehr und mehr eine geschlossene Fläche zwischen den positiven und negativen Polen. Diese kommt schließlich einer Form verknüpfter Tetraeder (um F^{\ominus}) und Oktaeder (um $\text{Pb}^{2\oplus}$) sehr nahe. Der topologische Verlauf von PEPS und experimentellen F^{\ominus} -Sprungbahnen ist eindeutig korreliert. Beide entsprechen sich optimal dort, wo der größte Abstand von den benachbarten Ionen erreicht wird, z.B. im Bereich des die $\text{Pb}^{2\oplus}$ -Ionen verbindenden „Halses“ im Zentrum von Abbildung 4f. Offensichtlich versuchen die sich bewegenden F^{\ominus} -Ionen auf ihrem Weg möglichst wenig im Potential der Umgebung „abzusteigen“ oder auch „aufzusteigen“, jedenfalls umlaufen sie gerade die „günstigen“ Potentiallöcher bei $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ usw.! Auch dieses Beispiel erfüllt die generellen Trends, die wir mit Hilfe der POPS aufzeigen wollen.

$\beta\text{-Eukryptit}$, $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{O}_3$ (Abb. 4c, d), ist wegen seiner guten Eigenschaften als Na^{\oplus} -Ionenleiter bekannt und eingehend studiert worden^[83,84]. Zuverlässige Informationen über die Pfade der sich bewegenden Na^{\oplus} -Ionen stammen aus Beugungsexperimenten. Zum zugehörigen Symmetriezweig gehört die PMS $H'-T$ von Schoen^[40], ihrerseits der POPS $P-G$ topologisch äquivalent (Tabelle 1). Die POPS $P-G$ wird durch eine Ladungsverteilung vom Typ der AlB_2 -Struktur erzeugt, und sie teilt den Raum nicht-kommutativ. In einem Teil liegt die $\text{O}^{2\ominus}$ -Partialstruktur von $\beta\text{-Eukryptit}$, im anderen die Kationen $\text{Al}^{3\oplus}$ und Na^{\oplus} , und zwar die letzteren entlang der c -Achse übereinander (Kanäle). Die Fläche modelliert mit ihrem Tunnelsystem wiederum die optimierten Wege der sich bewegenden Ionen (die Tunnel selbst sind durch $\text{Al}^{3\oplus}$ versperrt), und auch in dieser Struktur kann man die POPS als topologische Näherung für die innere Oberfläche der $\text{O}^{2\ominus}$ -Teilstruktur im Kristall ansehen.

7. POPS und Phasenübergänge

Phasenübergänge 2. Ordnung verlaufen kontinuierlich ohne Aktivierung und haben oftmals ausgedehnte Induktionsperioden. Strukturelle Veränderungen können besonders gut verfolgt werden, weil die Umwandlungen ohne Zerstörung der Kristalle ablaufen. Die lokalen Bewegun-

gen der Atome und besonders deren koordinative Variationen haben direkten Bezug zu Reaktionswegen bei Molekülreaktionen. Bei Phasenübergängen 1. Ordnung sind die Verhältnisse kompliziert. Einerseits stehen bei T_c zwei getrennte und prinzipiell verschiedene feste Phasen miteinander im Gleichgewicht, und deshalb bedarf es keinerlei struktureller Beziehungen zwischen beiden. Andererseits beobachtet man aber relativ häufig auch bei solchen Übergängen mit der Annäherung an T_c lokale strukturelle Änderungen, die alle wesentlichen Züge der kooperativen Transformation 2. Ordnung aufweisen. Lediglich bei T_c geht jeder Bezug zwischen Anfangs- und Endzustand verloren, weil nach Landau und Lifshitz^[85] keine Symmetriebeziehungen notwendig sind. Zum Ablauf von Phasentransformationen kann man sich natürlich auf die Diskussion der thermodynamischen Zustandsgrößen als treibende Kraft beschränken. Damit ist man immer auf der sicheren Seite. Chemiker zeigen aber eine besondere Vorliebe für kinetische Bilder. Sie „wissen“ genau, wann und warum welche Bindung auf- und zugeht, zumindest in Molekülen. Während man sich also im ersten Fall auf den Raum der Observablen zurückzieht – es ist der reziproke Raum – bewegt man sich im zweiten Fall ganz ungeniert im realen Raum der uns umgebenden Dinge. Hier ist aber gerade das Kooperative schwer durchschaubar, und deshalb konzentrieren sich alle Anstrengungen auf das lokale Geschehen. Wir glauben, daß zumindest in kristallinen Phasen die POPS (und PMS) eine Brücke schlagen können. Sie sind Teil der realen Strukturen, beschreiben aber gerade die globalen Charakteristika kollektiver Organisationsformen. Es darf deshalb nicht verwundern, wenn die POPS im Verlauf von Phasentransformationen Details offenbaren, die in offensichtlichem Widerspruch zu den lokalen Variationen an den durch Atome besetzten Positionen zu stehen scheinen.

Wir haben zunächst analysiert, wie POPS auf Veränderungen der Symmetrie reagieren, wie sie etwa bei Phasentransformationen auftreten. Dabei treten oft prinzipielle topologische Veränderungen der POPS auf, die z. B. die Anzahl der Tunnel (Genus der POPS, vgl. Abschnitt 3.4) und deren Lage zueinander betreffen. Es kann sogar ein vollständiges Abreißen der kontinuierlichen Fläche in einer, zwei oder drei Richtungen auftreten, was z. B. zu Formen führt, die charakteristisch für Schichtstrukturen, eindimensionale Anordnungen und lokal mehr oder weniger abgeschlossene Systeme sind.

Für den Übergang zwischen der CsCl- und NaCl-Struktur gibt es mehrere Modelle^[86, 87], die wir erst teilweise mit POPS verfolgt haben (Abb. 5). Wenngleich es sich um einen Übergang 1. Ordnung handelt, kann besonders auf dem nachfolgend erörterten Weg ein kontinuierlich ablaufender Mechanismus gesehen werden, in dessen Folge sich die Phasengrenzfläche durch die Struktur bewegt. Hierzu stellt man beide kubische Strukturen entlang der Raumdiagonalen trigonal auf. Das hat den Vorteil, daß sich die Ortsparameter während des Übergangs nicht ändern und die gesamte relative Bewegung aller Atome durch einen einzigen Parameter beschrieben wird, und zwar durch das Achsenverhältnis c/a : $\text{CsCl} \triangleq \sqrt{3}/2 = 1.2247 \leq c/a \leq 2.4495 = \sqrt{6} \triangleq \text{NaCl}$. Mit wachsendem c/a werden die Symmetriegruppen $Pm\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$ durchschritten, d. h. nur die beiden Endglieder sind kubisch, während der Pha-

senübergang selbst unter rhomboedrischer Symmetrie abläuft. Die Rechnungen zeigen nun gerade bei diesem einfachen Vorgang, wie unterschiedlich sich die Veränderungen *lokal* und *global* auswirken! Betrachtet man die Potentiale am Ort der Punktladungen (sie liefern über die partiellen Madelung-Faktoren^[88, 89] den Madelung-Anteil der Gitterenergie MAPLE nach Hoppe^[90]), so gewinnt man unmittelbar den Eindruck, daß eine NaCl-Struktur über weite Bereiche von c/a erhalten bleibt, bevor die CsCl-Struktur fast als eine Singularität auftritt^[91]. Ganz anders verhält sich dagegen die Topologie der zugehörigen POPS, ein Maß für den Potentialverlauf *zwischen* den Ionen. Alle rhomboedrischen Zwischenstufen gehören zu einem sechsarmigen Tunnelsystem (Genus = 3), welches *kontinuierlich* aus der für CsCl typischen P^* -Fläche modelliert wird (Abb. 5a–j)^[92]. Lediglich die Tunnelquerschnitte werden zunehmend enger, ändern sich von fast kreisrunden bis zu schmalen schlitzförmigen Graphen und schließen sich endlich zu den für die F^* -Fläche typischen Würfelkanten (Tabelle 1, Abb. 5g, h). Jetzt ist also die Topologie der NaCl-Fläche F^* eine Singularität, die exakt nur mit dem korrekten c/a -Verhältnis erreicht wird. Betrachtet man nochmals den letzten Schritt vor Erreichen der NaCl-Struktur, so erkennt man, daß jeweils sechs der Würfelkanten den einen Teilraum und sechs Kanten den anderen Teilraum öffnen. In der Nähe der POPS als „innere Oberfläche“ berühren sich nun gerade die Atome, dort liegen also auch die äußeren, leicht polarisierbaren Elektronen. Durch geringfügige Verzerrungen, z. B. durch Gitterschwingungen erzeugt, werden in einer NaCl-Struktur bereits Tunnel geöffnet und damit Polarisierungen *induziert*, die den Phasenübergang treiben können.

Vergrößert man c/a über den Wert $\sqrt{6}$ hinaus, so öffnen sich unmittelbar benachbarte Würfelkanten zu gewellten Schichten senkrecht zur trigonalen c -Achse, und es entsteht eine POPS mit der charakteristischen Topologie einer Schichtstruktur (Abb. 5i). Tatsächlich findet man für $c/a > 2.45$ typische Schichtstrukturen, wie z. B. $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$ (2.51), Bi (2.61), Sb (2.62), As (2.81), $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (2.70) und viele andere^[93]. In Abbildung 5j ist die Struktur von Bismut zusammen mit der POPS R^* ($c/a = 2.61$) dargestellt. Die Korrelation zwischen Struktur und Fläche bedarf keines weiteren Kommentars.

Ein kontinuierlicher Übergang unter Erhaltung kubischer Symmetrie läßt sich für die POPS P^* und Y^{**} aufzeigen. Hierzu wird in der Raumgruppe $P2_13$ mit der PK $FY1xxx$ generiert ($FY_{(4a)}^{(+)}[x]$, $FY_{(4a)}^{(+)}[x + 1/2] \wedge FY_{(4a)}^{(-)}[x + 1/4]$, $FY_{(4a)}^{(-)}[x + 3/4]$). Der Übergang erfolgt mit der Wahl von x . Für $x = 0$ entsteht P^* , für $x = 1/8$ die Gyroide Y^{**} . Die Punktkonfigurationen ändern sich dabei von einem F -Typ zu einem Y -Typ und zugleich verwandelt sich das Tunnelsystem der resultierenden POPS kontinuierlich von einem sechsarmigen (P^*) in ein dreiarmiges (Y^{**}). In Abbildung 5k–p erkennt man sehr schön, wie sich die F^*Y^* -Flächen nach und nach verändern und schließlich in höher symmetrische POPS einrasten. Die erzeugende Operation ist im übrigen ein bemerkenswerter strukturchemischer Vorgang: Mit der Variation von x verschieben sich die Bauelemente einer vierfachen Stabpackung interpenetrierender, also sich nicht kreuzender Stapel^[9]. Die Verschiebung der stabförmigen Bauelemente erfolgt polar entlang der vier kubischen Raumdiagonalen. Nur mit $x = 0$ erhält

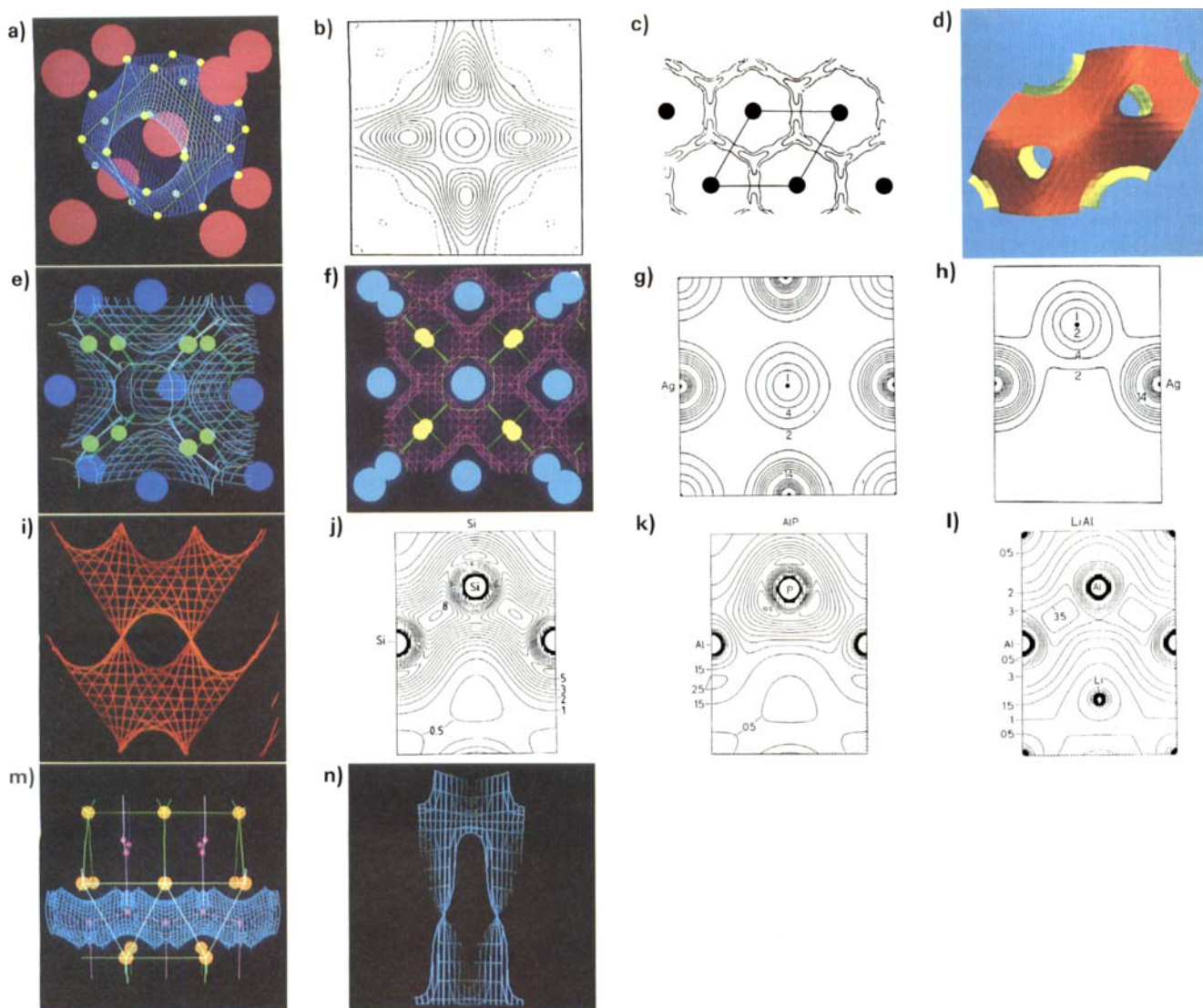


Abb. 4. Zu Ionenleitung und Elektronendichteverteilungen. a) Die Ag^+ -Ionen (gelb) in $\alpha\text{-AgI}$ (I^- rot) liegen auf P^* (blau). b) Experimentell bestimmte Elektronendichte für die Fläche $(xy0)$ [76]. c) Elektronendichteverteilung von Na^+ -Ionen in (001) von $\beta\text{-Eukryptit}$ [83, 84]. d) Die Fläche $P\text{-}G$, die den Raum in den der Kationen-Teilstruktur (gelb) und den der O-Atome (rot) aufteilt. e) Die Blasenfläche $F\text{-}P_2$ (blau) und der F^- -Ionenleiter PbF_2 (Pb dunkelblau, F hellgrün, experimentell bestimmte Sprungwege [82] grün). f) Eine negative PEPS (violett), die nur noch schmale Tunnel zwischen F^- - F^- (gelb) und Pb^{2+} - Pb^{2+} (hellblau) offen läßt, durch die die Sprungbahnen der Anionen verlaufen. g, h) Berechnete Elektronendichteverteilungen für AgI [95]. In der Kochsalz-Struktur (g) treten nur nahezu sphärische, in der Zinkblende-Struktur (h) dagegen deutlich polarisierte Dichten auf. i) Die Fläche D^* mit (110) -Schnitt. j)–l) Berechnete Elektronendichten ((110) -Schnitte) für Silicium [101], AlP [98] bzw. LiAl [99]. Zwischen den Atomen folgen die Dichten jeweils den lokalen Gegebenheiten. Im interstitiellen Bereich folgen aber die Linien gleicher Dichte dem Verlauf von D^* . m) Struktur und berechnete Valenzelektronendichte (blau) für die Hochdruckmodifikation Caesium-IV (gelb) [105]. Die Lage der Cs-Atome ist mit der der Th-Atome in ThSi_2 vergleichbar (Si violett). Die größten Dichten befinden sich dort, wo sie auch in ThSi_2 sind, entlang der Si-Ketten. n) Ein Teil der D^* -Fläche mit einer der Dichteverteilung entsprechenden Tunnelstruktur.

man auch lokale kubische Symmetrie. Im gesamten übrigen Feld $0 < x < 1/8$ ist nur die globale Symmetrie kubisch, die lokale aber maximal trigonal! Ein interessantes Beispiel für diese Transformation wäre die (leider noch nicht beobachtete) Umwandlung der Nb_6F_{15} -Struktur in die $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ -Struktur. Wenngleich in beiden Strukturen M_6X_{12} -Cluster mit sechs anderen M_6X_{12} -Clustern verknüpft sind, liegt in Nb_6F_{15} ein System zweier interpenetrierender Netze vor, während in $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ alle Cluster direkt oder indirekt zu einem gemeinsamen Netz zusammengefügt sind (vgl. die Abschnitte 5.1 und 5.3). Die Transformation müßte also von einer durchgreifenden Änderung der Vernetzung begleitet und könnte dennoch topologisch überschaubar sein.

Es sei schließlich erwähnt, daß auch ein kontinuierlicher Übergang von Q^* nach P^* möglich ist. Hier wird ein vierarmiges Tunnelsystem unter Aufhebung der Intersektionen im Raumteiler in ein sechsarmiges überführt! Die beiden Verbindungen BaZnO_2 und CaTiO_3 mögen beispielhaft zeigen, daß auf diesem Wege wichtige Zusammenhänge zwischen Perowskiten und defekten Perowskiten mit statistischer Defektverteilung bzw. geordneter, reorganisierter Defektverteilung aufgedeckt werden können.

Solche Untersuchungen können wichtig werden, wenn sukzessive kooperative Verschiebungen einer großen Anzahl von Atomen (die z. B. auf den POPS liegen) mit wenigen Parametern zu beschreiben sind, wie sie gerade zur Erzeugung der POPS benötigt werden. Ein sehr schönes Bei-

spiel ist hierfür die Untersuchung martensitischer Umwandlungen mit Hilfe von D^* und Y^{**} , wie sie von *Anderson* und *Hyde* durchgeführt wurde^[22]. Die Autoren betrachten dabei PMS und keine POPS. Für PMS existiert eine mathematische Transformation, die sogenannte Bonnet-Transformation^[94], bei der auf den Flächen keine Veränderungen von Längen, sondern nur von Winkeln auftreten. Man kann sich das so vorstellen, als läge eine Fläche aus Kettengliedern vor, die keine Stauchungen und Streckungen erlauben (Kettenhemd). Da die Bonnet-Transformation von einer Darstellung der Flächen in der komplexen Zahlenebene ausgeht, ist in bestimmten Fällen eine weitere Reduzierung der Parametermenge möglich. So ist z. B. im vorliegenden Fall nicht einmal die Definition eines Fixpunktes im realen Raum notwendig, d. h. die Atome bewegen sich während der Transformation alle gleichzeitig und kontinuierlich gegeneinander – eine recht realistische Beschreibung der tatsächlichen Vorgänge.

8. Elektronendichte und POPS

In Strukturen mit kleinen Elementarzellen sind nur wenige Atome auf meist speziellen Positionen vorhanden. Damit lassen sich kaum direkte Relationen zu POPS oder PMS erkennen, weil die Atome der oft hohen lokalen Symmetrie unterliegen und den globalen Kräften des gesamten Arrangements nicht zu folgen vermögen. Dennoch bieten sich gerade diese Strukturen für die Untersuchung sehr feiner struktureller Einzelheiten an, z. B. der Bildung spezifischer Elektronendichtekonturen der unterschiedlichen Atome unter dem Einfluß der Symmetrie (z. B. in homöomorphen Reihen).

Die Flächen F^* und D^* (Abb. 1, Tabelle 1) unterscheiden sich drastisch. F^* besteht aus einer lückenlosen Packung geschlossener Würfel – jedes Würfelzentrum ist also von einer geschlossenen „Würfelhaut“ umgeben – während für D^* ein vierarmiges „tetraedrisches“ Tunnelsystem typisch ist. AgI und AgBr treten in zwei Modifikationen auf, in der NaCl- und in der ZnS-Struktur^[95,96]. Wie wird sich die Verteilung der Elektronendichte an diese beiden Kristallfelder anpassen? Hierzu haben schon vor fast 50 Jahren *Brill* et al. richtungsweisende Experimente durchgeführt^[97], an deren Aussage sich bis heute im Prinzip nichts geändert hat. In Verbindungen mit NaCl-Struktur findet man im wesentlichen sphärische Elektronendichten um die Atome (Abb. 4g), und dies entspricht genau der Vorstellung, daß hier die Atome optimal voneinander abgeschirmt und von einer geschlossenen POPS (F^*) umgeben sind. Dagegen weisen Verbindungen mit der ZnS-Struktur eindeutig richtungsabhängige Dichteverteilungen auf (Abb. 4h)^[95], die sich erwartungsgemäß in Richtung der Tunnelöffnungen der D^* -Fläche erstrecken. Eindrucksvoll sind in diesem Zusammenhang die Valenzelektronendichten aus quantenmechanischen Rechnungen für solche diamantanalogen Strukturen bzw. Partialstrukturen (Si (Abb. 4j), LiAl (Abb. 4i), LiAlSi^[98–101], LiZnAs^[102]). In allen Fällen ist die Elektronendichte auf den kurzen Kernverbindungslinien (chemische Bindung) erhöht, jedoch sehr unterschiedlich nach Höhe und Form, was wegen der doch beträchtlichen Unterschiede zwischen den untersuchten Sy-

stemen auch erwartet wird. Nahezu gleich oder zumindest viel ähnlicher ist aber für alle Verbindungen der Verlauf der Elektronendichte im interstitiellen Bereich (Abb. 4), und dieser Verlauf ist gerade so, als wäre in diesem Bereich die Elektronendichte an der D^* -Fläche modelliert worden. Es gibt also ganz offenbar in den Strukturen Bereiche, in denen die globale Gesamtsymmetrie gegenüber den lokalisierten Zentralkräften der Atome den größten Einfluß gewinnt. Wie stark sich dieser kollektive Effekt nun bei unterschiedlichen Strukturen ausprägt, können wir heute noch nicht beurteilen.

Eines scheint jedoch jetzt schon sicher zu sein, daß nämlich Strukturen mit trigonal-prismatischen Anordnungen bevorzugt d-Elektronen „unterbringen“ können. Dies sei am Beispiel von Caesium-IV, einer Hochdruckmodifikation von Caesium erläutert. Bei einem Druck von 44 kbar bildet sich eine tetragonale Struktur mit einem relativen Volumen $V/V_0 = 0.39$ ^[103]; das entspricht im Bild der Biltz-schen Volumeninkremente^[104] dem Vorliegen von Cs^{\oplus} ! Trotz des enormen Volumenkollapses entsteht aber gerade keine der üblichen „dichten Packungen“, sondern eine Packung trigonaler Prismen, direkt vergleichbar mit der Anordnung der Th-Atome in $\alpha\text{-ThSi}_2$. Die Autoren selbst haben übrigens in ihrer Struktur weder die trigonalen Prismen noch den Zusammenhang zu $\alpha\text{-ThSi}_2$ erkannt. Eine aufwendige quantenmechanische Behandlung zeigt zunächst einmal, daß Caesium in dieser merkwürdigen Struktur keine Elektronen mehr in s-Zuständen besitzt^[105], sich vielmehr in ein d¹-Metall verwandelt hat. Die Verteilung dieser Valenzelektronen enthält aber die eigentliche Überraschung (Abb. 4m): Die Bereiche größter Dichte befinden sich *nicht* in der Nähe der Cs-Kerne, sondern verlaufen schlauchartig durch die Zentren der trigonalen Prismen! Dabei liegen die größten Anhäufungen auf den quadratischen Flächen und in den Zentren der Prismen. Diese Verteilung zeigt einen frappierenden Bezug zur $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur, in der die elektronegativen Si-Atome ein dreibindiges Gerüst bilden, welches exakt die Topologie der Elektronendichteverteilung in Cs-IV wiedergibt (Abb. 4m). Maximale Dichten sind dort, wo in $\alpha\text{-ThSi}_2$ die Zentren der Si–Si-Bindungen sind oder die Si-Atome liegen. Es drängt sich gerade durch dieses elektronisch einfache System der Eindruck auf, daß trigonal-prismatische Anordnungen von Atomen optimale Plätze für Elektronen schaffen, „lokalisiert“ in den Zentren und auf den quadratischen Prismenflächen. Schließlich gibt die symmetriegerechte POPS D^* ($c/a = 3.73$) auch noch das dreidimensionale topologische Modell für genau diese seltsame Dichteverteilung – sie enthält ein dreiarmliges Tunnelsystem und trennt die Cs^{\oplus} -Ionen von ihren Valenzelektronen (Abb. 4n).

Diese Beschreibung impliziert im weiteren Sinne auch die Vorstellung, genau diese Cs-Modifikation als Caesium-Elektrod $\text{Cs}^{\oplus}\text{e}^{\ominus}$ zu verstehen. Damit trägt man dem Umstand Rechnung, daß trotz hohen Druckes keine optimale Packung der Atome gebildet wird, weil nämlich noch zusätzliche Quasi-Teilchen passende Koordinationspolyeder benötigen und damit die Struktur mitbestimmen. Die Elektronen sind in Cs-IV offenbar stärker lokalisiert als in $\alpha\text{-Cs}$, eine Beobachtung, die deutlich demonstriert, daß mit zunehmendem Druck nicht notwendigerweise der am stärksten degenerierte (metallische) Zustand favorisiert wird.

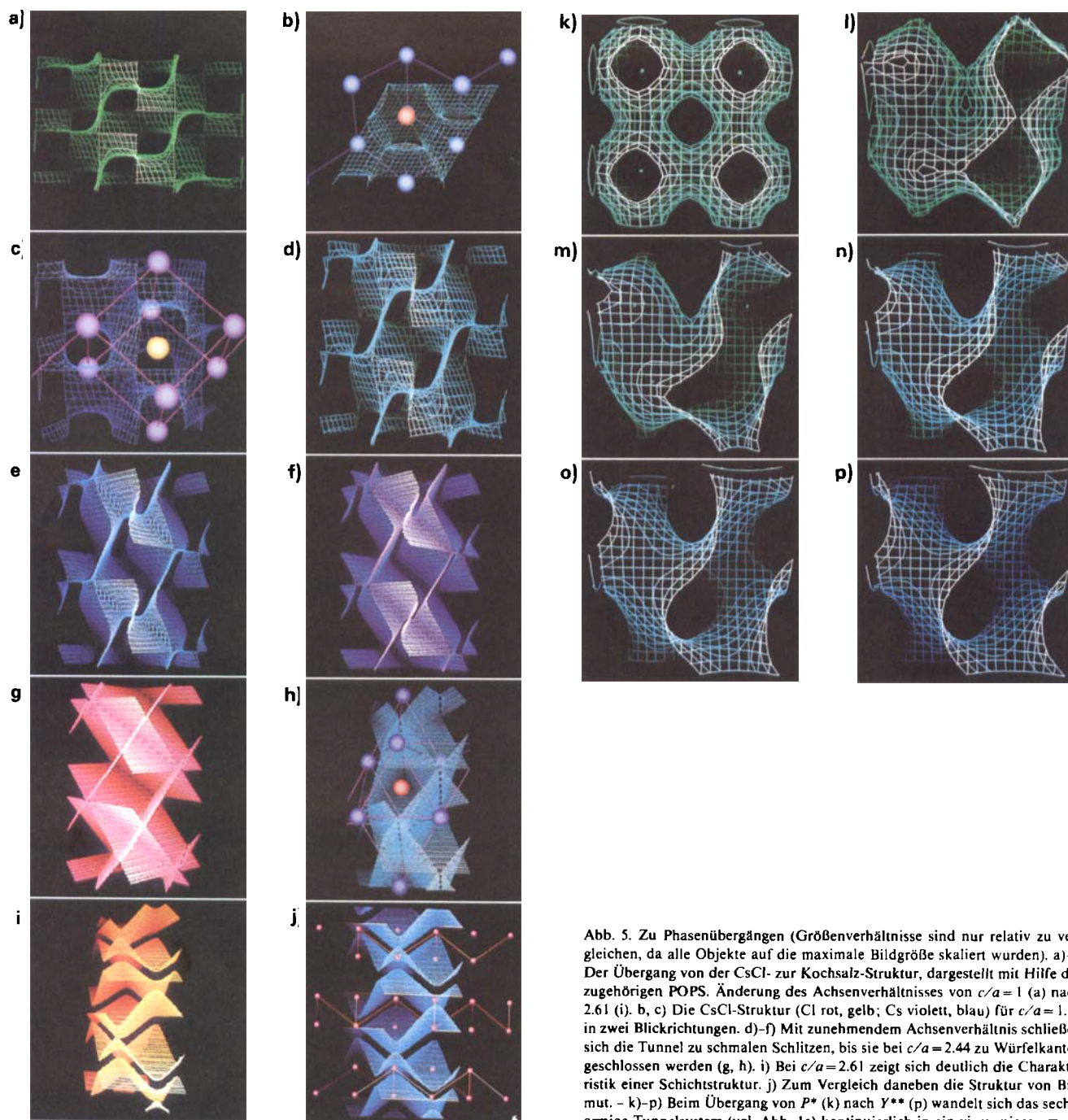


Abb. 5. Zu Phasenübergängen (Größenverhältnisse sind nur relativ zu vergleichen, da alle Objekte auf die maximale Bildgröße skaliert wurden). a)–j) Der Übergang von der CsCl- zur Kochsalz-Struktur, dargestellt mit Hilfe der zugehörigen POPS. Änderung des Achsenverhältnisses von $c/a = 1$ (a) nach 2.61 (j). b, c) Die CsCl-Struktur (Cl rot, gelb; Cs violett, blau) für $c/a = 1.22$ in zwei Blickrichtungen. d)–f) Mit zunehmendem Achsenverhältnis schließen sich die Tunnel zu schmalen Schlitten, bis sie bei $c/a = 2.44$ zu Würfelkanten geschlossen werden (g, h). i) Bei $c/a = 2.61$ zeigt sich deutlich die Charakteristik einer Schichtstruktur. j) Zum Vergleich daneben die Struktur von Bismut. – k)–p) Beim Übergang von P^* (k) nach Y^{**} (p) wandelt sich das sechs-armige Tunnelsystem (vgl. Abb. 1e) kontinuierlich in ein vierarmiges um.

Wie bereits oben mehrfach diskutiert, kann aus der Anpassung bestimmter Strukturteile an die POPS abgeleitet werden, daß in diesem Bereich vorwiegend die höchsten besetzten Orbitale (HOMOs) liegen^[6]. Gehen wir noch einmal zur Struktur von $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ zurück (vgl. Abschnitt 5.2 und Abb. 2i–l^[55]), die durch die Fläche D^* zerlegt wird. Bei Anwendung der Zintl-Klemm-Regel in der üblichen Form verbleiben entsprechend $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{4\ominus}$ und $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4\ominus}$ im ersten Cluster noch zwei Elektronen, die nicht in Si-Zuständen unterzubringen sind^[55]. Man würde wegen dieser Elektronen metallische Leitfähigkeit erwarten. Quantenmechanische Clusterrechnungen haben gezeigt, daß diese überschüssigen Elektronen tatsächlich in einem *Käfigorbital* an der Oberfläche der Cluster über die äußeren Li-Atome

(de-)lokalisiert sind^[106,107]. Gerade diese Li-Atome liegen auf der D^* -Fläche, dem topologischen Raumteiler. Damit ist hier eindeutig belegt, daß die am schwächsten gebundenen Elektronen (in den energetisch am höchsten liegenden Käfigorbitalen) im wesentlichen um diese Fläche lokalisiert sind. An dieser Stelle sei nochmals betont, daß die POPS vom Typ 1 wie D^* eine höhere Symmetrie repräsentieren als sie die Gesamtstruktur hat. Insofern kann man auch an eine symmetriebedingte Stabilisierung des Käfigorbitals denken^[6].

Bandstruktur-Rechnungen zeigen auch für die Struktur von $\text{Li}_5\text{Mg}_{12}\text{Al}_{12}$ (vgl. Abschnitt 5.1), daß hier im wesentlichen Al-Zustände von Elektronen besetzt sind, von denen die höchsten besetzten auch deutliche Mg-Anteile aufwei-

sen, und gerade zwischen Al- und Mg-Atomen liegen. Dies ist wiederum der interstitielle Bereich, der topologisch der P^* -Fläche folgt^[6].

Schließlich noch eine Anmerkung zu CsCl und β -AgI (vgl. Abschnitte 5.1 und 6). Für beide in P^* eingebetteten Strukturen gilt gleichermaßen, daß die Elektronen das kleinste Potential, also die schwächste Bindung auf oder nahe der POPS P^* „spüren“. Das bedeutet, daß die höchsten besetzten Zustände in CsCl wie auch in β -AgI räumlich dort zu erwarten sind, wo P^* den Raum teilt. Im ersten Fall wird dies durch die Balance der attraktiven Kräfte, $\text{Cs}^{\delta+}\text{-Cl}^{\delta-}$, im zweiten Fall durch die der repulsiven, $\text{I}^{\delta-}\text{-I}^{\delta-}$, bewirkt. Wir gehen davon aus, daß die charakteristische Aufteilung des Raumes in Richtungen symmetrieebedingt unterschiedlicher Qualität auch für komplizierte reale Potentialverhältnisse im wesentlichen die topologischen Züge der POPS behält. Das heißt, durch Tunnel ausgezeichnete Richtungen unterscheiden sich in ihrer strukturechemischen Bedeutung z.B. von senkrecht zur POPS verlaufenden. Diese Diskriminierung verschiedener Richtungen nutzt die Natur optimal zum Arrangement unterschiedlicher Wechselwirkungen aus.

Interessant wäre in jedem Fall, eine Analyse der räumlichen Verteilung der HOMOs durchzuführen, deren Ergebnis möglicherweise der einen oder der anderen Beschreibung den Vorzug gibt.

9. Epilog

Noch sind die Erfahrungen auf diesem jungen Gebiet begrenzt, und von einer systematischen Erforschung der Strukturen fester Stoffe kann keine Rede sein. Doch selbst der mit den bisher durchgeführten Untersuchungen gewonnene Einblick in die Welt kollektiver Organisationsformen ermöglicht schon einige allgemeine Aussagen.

1. Eine wesentliche Erkenntnis ist aus dem Zusammenspiel zwischen periodischen Potentialflächen und chemischen Strukturen zu gewinnen: Die Natur wählt aus dem dreifach unendlichen Vorrat von Ortsparametern xyz offensichtlich nur eine kleine Untermenge aus, die mehrheitlich im engeren räumlichen Bereich der POPS liegen, und nur in wenigen speziellen Fällen in den Zentren der Labyrinth. Es muß noch geklärt werden, ob diese Erscheinung zur Ableitung von Phasenbeziehungen zwischen Struktur-faktoren ausnützlich ist (entsprechende Untersuchungen wurden begonnen^[108]).

2. Die strukturechemische Bedeutung von POPS (und PMS) resultiert aus der natürlichen Separierung unterschiedlicher Wechselwirkungen in kollektiven chemischen Strukturen. Solche räumlichen Separierungen sind für Moleküle typisch (intra-insulare Kovalenz, van-der-Waals-Haut) und auch in Clusterverbindungen gut erkennbar, in denen sich die kovalenten intra-Cluster-Wechselwirkungen deutlich von den lokalisierten inter-Clusterbindungen und von den ionischen inter-Clusterwechselwirkungen räumlich abgrenzen lassen. Kristallen von Molekülen sowie Cluster-Anionen und -Kationen ist gemeinsam, daß die inter-insularen Wechselwirkungen auf ungerichteten („delokalisierten“) Zentralkräften vom van-der-Waals-Typ bzw. Coulomb-Typ beruhen. In beiden Fällen werden die Abgrenzungen zum interstitiellen Raum durch die freien

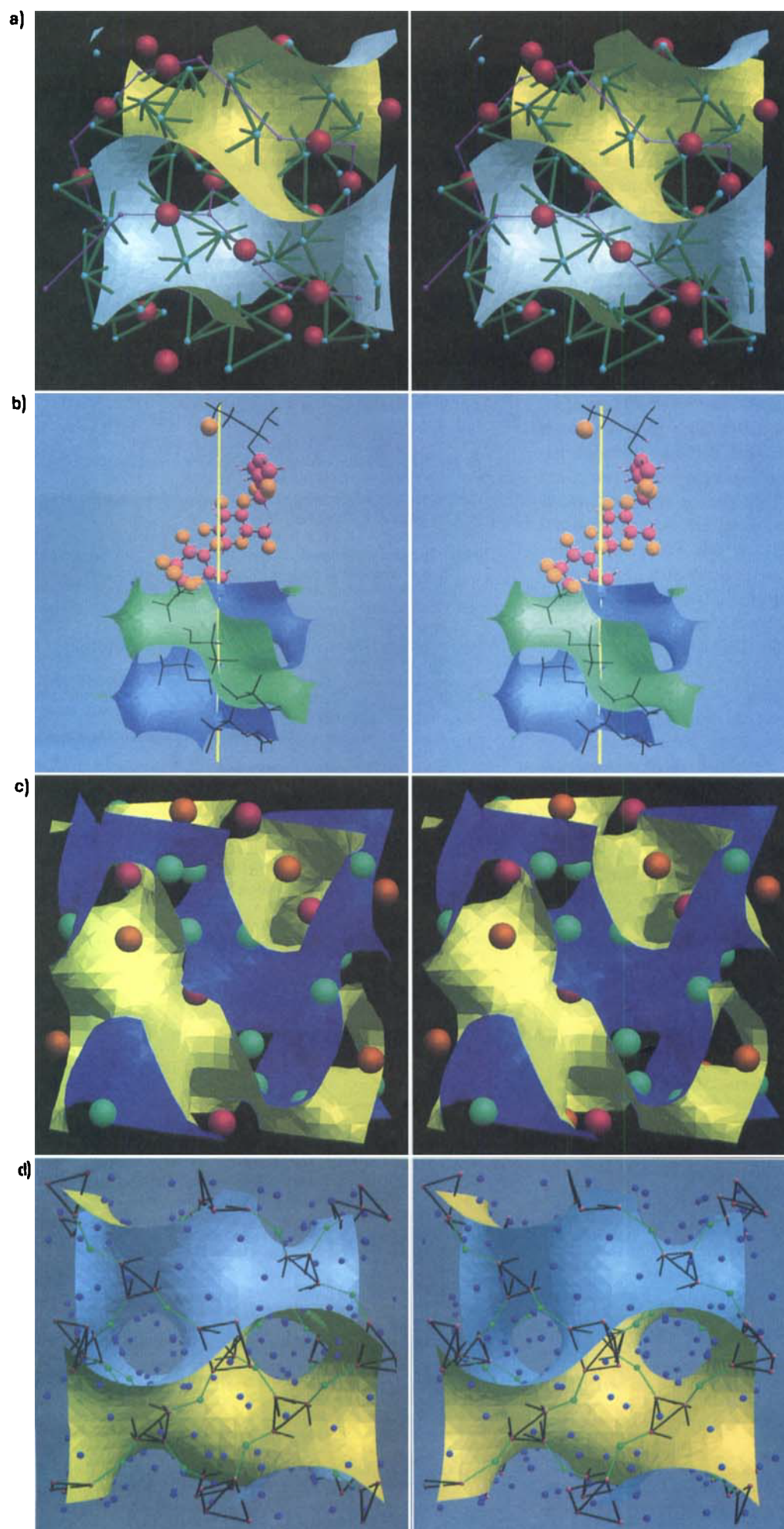
Elektronenpaare der Substituenten bzw. der äußeren Liganden gebildet. In metallischen Phasen mit Clusterbildung spricht viel für die Annahme, daß die am schwächsten gebundenen Elektronen gerade diese interstitiellen Bereiche populieren^[6].

3. Man findet, daß durch POPS ausgezeichnete Bereiche zentriert werden, in denen entweder besonders starke (kovalente, ionische) oder besonders schwache Wechselwirkungen (metallische, van-der-Waals-Wechselwirkungen) in der Gesamtstruktur auftreten. POPS dienen also als topologisches Konzept für strukturelle Grundmuster oder auch als Konzept für Raumteiler von Strukturen.

4. In der Regel bildet in einer Struktur die Mehrheitskomponente die innere Oberfläche (POPS, PMS), wobei Stöchiometrie und Raumbedarf eine wichtige Rolle spielen. So kann man sich z.B. zur Bildung interpenetrierender Strukturen leicht überlegen, daß auch bei geeigneter Symmetrie gewisse Randbedingungen zu erfüllen sind. Die Einhaltung ausreichender Atomabstände zwischen den sich durchdringenden Partialstrukturen ist unabdingbar. Das wird um so leichter, je mehr Atome am Aufbau der netzbildenden Einheiten beteiligt sind (Nb_6F_{15}). Bei kleinen Strukturen gelingt dies nur, wenn die Mehrheitskomponente zugleich auch die kleineren Atome stellt (Cu_2O , nicht aber Cristobalit SiO_2).

5. Einige Worte zur Krümmung in Strukturen: Die Frage, ob denn nun alles gekrümmt sei, stellt sich natürlich immer wieder. Ein Blick auf die Erscheinungen in der Natur lehrt aber sehr schnell, daß der Aufbau gekrümmter Strukturen eigentlich die Norm ist und es zur Bildung linearer und ebener Anordnungen erheblicher Anstrengungen bedarf. Eine zweidimensionale, ebene Form verlangt z.B. die Einhaltung exakter Relationen von radialen und lateralen Ausdehnungen (Wachstumsgesetze!). In der Sprache interatomarer Abstände eines Netzes bedeutet dies exakte Relationen für sämtliche Vektoren. Ein ebenes NaCl-Netz erhält man nur für $q = d(\text{Cl-Cl})/d(\text{Na-Cl}) = \sqrt{2}$. Im freien Spiel der Kräfte sind aber Abweichungen wie $q < \sqrt{2}$ (Fläche positiver Krümmung; Kugelhaube) bzw. $q > \sqrt{2}$ (Fläche negativer Krümmung; „Faltenrock“; PMS) viel wahrscheinlicher. Ein lehrreiches Experiment ist etwa das Zusammenkleben von fünf, sechs, sieben usw. gleichseitigen Dreiecken um ein gemeinsames Zentrum. In kristallinen Stoffen bildet die Translationsperiode (Elementarzelle) den äußeren Rahmen eines Netzes. Nur wenn dieser Rahmen klein ist, kann $q = \sqrt{2}$ nicht umgangen werden. Allein Strukturen mit ganz kleinen Translationsperioden sind also die typischen Kollektive: Hier hat das Individuum keine Chance, und sogar die Elektronendichte hat

Abb. 6. Stereobilder. a) Die Struktur von Granat, $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}]$ (Ca rot, O hellblau, Si in den grünen Oktaedern, Al in den grünen Tetraedern), bestehend aus zwei interpenetrierenden Teilstrukturen, die jeweils von den Y-förmigen Graphen (violett) zentriert und von der Fläche Y^{**} getrennt werden (gelbe bzw. hellblaue Seite der Fläche). b) Ein Strang der Doppelhelix in α -Amylose (C rosa, O orange, H kleine rosa Kugeln) und ein Ausschnitt aus der Fläche Q^* (grün, blau). c) Die Struktur von Li_4MgSi_4 wird von der Fläche S^* in ein gelbes und ein blaues Labyrinth aufgeteilt, in dem Li (grün) und Mg (orange) sowie Si (rot, über Flachpunkten der Fläche) liegen. d) Die Struktur von $\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ und die Fläche Y^{**} . Die Ta-Atome (rot) bilden Oktaeder (schwarz), die von einer Sorte der Cl-Atome (grün) zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft werden. Die anderen Cl-Atome (dunkelblau) umgeben Y^{**} in Form einer nicht-euklidischen Kugelpackung.



zu folgen. Größere Zellen geben dagegen in natürlicher Weise der Mannigfaltigkeit gekrümmter Strukturen Raum zur freien Entwicklung.

Die Chemie lebt und profitiert ganz wesentlich von der kreativen Intuition und dem ausgeprägten Gefühl des Chemikers für Stoffe und deren Strukturen (was ihn bekanntlich befähigt, selbst Elektronen zu sehen). Unser Beitrag hierzu ist die Zerlegung von Strukturen durch nicht-euklidische, periodisch gekrümmte innere Oberflächen, die Fragmente voneinander trennen und gleichzeitig zusammenfügen, die hinsichtlich ihrer chemischen Bedeutung quasi als Strukturinkremente analysiert werden und damit einem besseren Verständnis der kollektiven Gesetzmäßigkeit dienen können. Diese Flächen sind Ausdruck der Translationssymmetrie, und sie spielen in der Hierarchie zur Organisation von Organismen eine vergleichbar bedeutende Rolle wie etwa homöotische Gene in biologischen Systemen; diese entscheiden, wo z. B. Beine wachsen, haben aber mit dem Aufbau der Organe nichts zu tun. Ganz analog entscheidet in kristallinen Phasen die Translations-symmetrie, wo Baueinheiten liegen, mit dem Aufbau der Einheiten selbst hat sie nichts zu tun. Wir glauben, daß sich mit der Anwendung von periodischen Potentialflächen auf Kristallstrukturen größere Zusammenhänge besser verstehen und Struktureigenschaften neu interpretieren lassen. Uns hilft und begeistert diese Strategie täglich und stündlich – möge sie nützen!

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Oehme für die Ausführung der zahlreichen Rechnungen im Zusammenhang mit den Phasenübergängen, den Herren Dr. R. Wedig und B. Koerner für ihre engagierte und entscheidende Hilfe bei den umfangreichen Computer-Programmen und Frau C. Fowler für die Niederschrift. Ganz besonderen Dank schulden wir Prof. S. Andersson für die vielen fruchtbaren Diskussionen sowohl auf festem Boden (Stabilisierung allein durch Diagonalverstrebung) als auch auf schwankendem Untergrund (nicht allein um Öland) und nicht zuletzt Prof. W. Jeitschko für seinen Mut, die häusliche Küche unbesehen der Seifenblasen-Mathematik zu opfern. Unser Dank gilt schließlich dem Fonds der Chemischen Industrie für die unvergleichliche Förderung unserer Forschung.

Eingegangen am 18. Juli 1987 [A 640]

- [1] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 138.
- [2] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 98 (1986) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 110.
- [3] H. G. von Schnering, *Sitzungsber. Heidelb. Akad. Wiss. Math.-Naturwiss. Kl.* 1985, 90.
- [4] H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 182.
- [5] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Jahrb. Max-Planck-Ges.* 1986, 509.
- [6] R. Nesper, *Z. Kristallogr.*, im Druck; auszugsweise präsentiert beim *Int. Hemdsärmel-Koll.*, Universität Lund, März 1987.
- [7] L. Faeltz, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 160 (1982) 313.
- [8] S. Andersson, S. T. Hyde, *Angew. Chem.* 95 (1983) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 69.
- [9] S. T. Hyde, S. Andersson, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 1.
- [10] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 213; *ibid.* 170 (1985) 225.
- [11] S. Andersson, S. T. Hyde, *Z. Kristallogr.* 173 (1985) 97.
- [12] A.-C. Eliasson, L. Larsson, S. Andersson, S. T. Hyde, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Stärke*, im Druck.
- [13] P. Pearce: *Structure in Nature as a Strategy for Design*, MIT Press, Cambridge, MA, USA 1979.
- [14] Angel Duarte, *Exhibition Catalogue*, Städtische Galerie zum Strahhof, Zürich, Musée des Beaux Arts Vidomat, Sion 1981.
- [15] R. Bach, B. Burkhardt, F. Otto: *Seifenblasen-Foaming Bubbles (Mitteilungen des Instituts für leichte Flächentragwerke Nr. 18)*, 1987, im Druck.

- [16] P. S. Stevens: *Zauber der Formen in der Natur*, R. Oldenbourg Verlag, München 1983.
- [17] S. Hildebrandt, A. Tromba: *Mathematics and Optimal Form*, Scientific American Books/Freeman, New York 1985.
- [18] B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York 1982.
- [19] M. Kolb, *Phys. Bl.* 42 (1986) 123.
- [20] A. L. Mackay, *5th Eur. Crystallogr. Meet.*, Collected Abstracts 73-P1-5a, Copenhagen 1979.
- [21] K. Larson, S. Andersson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 40 (1986) 1.
- [22] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 225.
- [23] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 237.
- [24] S. T. Hyde, *Solid State Ionics*, im Druck.
- [25] J. Klinowski, *Compu. & Math. Appl.* 12B (1986) 803. A. L. Mackay, *Nature (London)* 314 (1985) 604.
- [26] A. L. Mackay, *Physica B+C (Amsterdam)* 131 (1985) 300.
- [27] A. L. Mackay, *Nature* 314 (1985) 604.
- [28] A. L. Mackay, *Compu. & Math. Appl.* 12B (1986) 19.
- [29] A. L. Mackay, *Compu. & Math. Appl.* 12B (1986) 21.
- [30] A. L. Mackay, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.) C3* (1986) 153.
- [31] W. Fischer, E. Koch, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [32] W. Fischer, E. Koch: *On 3-periodic minimal surfaces*, Vortrag beim 10th Eur. Crystallogr. Meet., Coll. Abstr., Warschau, Polen 1986, S. 564.
- [33] T. Hahn (Hrsg.): *International Tables for Crystallography, Vol. A*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1983, S. 819ff.
- [34] W. Fischer, *Z. Kristallogr.* 133 (1971) 18.
- [35] W. Fischer, *Z. Kristallogr.* 138 (1983) 129.
- [36] W. Fischer, E. Koch, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 225.
- [37] R. Nesper, B. Koerner, U. Wedig: *OBERFLEX, Programmsystem zur flexiblen Darstellung von dreidimensionalen Strukturen und Oberflächen*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 1986.
- [38] G. Roch, H. G. von Schnering, B. Neukäter: *MADKUG, Programm zur Berechnung von Gitterpotentialen und Madelung-Konstanten*, Universität Münster 1962.
- [39] P. P. Ewald, *Ann. Physik* 64 (1920) 253.
- [40] A. H. Schoen, *NASA Technical Note D-5541*, Cambridge, MA, USA 1970.
- [41] R. Nesper, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [42] W. Fischer, E. Koch, E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1971, 227.
- [43] W. Fischer, E. Koch, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1973, 252.
- [44] E. Koch, W. Fischer, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1973, 361.
- [45] E. Koch, *Z. Kristallogr.* 138 (1973) 196.
- [46] W. Fischer, E. Koch, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 245.
- [47] E. Koch, W. Fischer, *Z. Kristallogr.* 153 (1980) 255.
- [48] W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* 143 (1976) 360.
- [49] P. Engel: *Geometric Crystallography*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1986, S. 13ff.
- [50] P. Villars, L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH 44073, USA 1985, S. 740.
- [51] R. Nesper, unveröffentlicht.
- [52] H. Schäfer, H. G. von Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 59.
- [53] W. Nowacki, F. Laves, K. Löhberg, P. Rahlf, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. N.F.* 1 (1984) 67; W. Trzebiatowski, J. Niemiec, *Rocz. Chem.* 29 (1955) 277. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1958, 193.
- [54] R. Nesper, unveröffentlicht.
- [55] R. Nesper, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* 1987, im Druck.
- [56] S. C. Abrahams, S. Geller, *Acta Crystallogr. A* 11 (1958) 437.
- [57] A. Paoletti (Hrsg.): *Physics of Magnetic Garnets (Proc. Int. School Phys. 'Enrico Fermi')*, North Holland, Amsterdam, Niederlande 1978.
- [58] P. Hansen, M. Hartmann, *Phys. Magn. Mater. Proc. Int. Conf.*, 2nd, 1984 in *Acta Phys. Polonia* A 68 (1985) 158.
- [59] *Z. Kristallogr.*, *Strukturbericht* 1 (1931) 15.
- [60] D. Bauer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 361 (1968) 259.
- [61] H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [62] E. Parthé: *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*, Gordon and Breach, Paris 1972.
- [63] R. Nesper, H. G. von Schnering, *TMPM, Tschermuks Mineral. Petrogr. Mitt.* 32 (1983) 195.
- [64] R. Kipka, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 121.
- [65] R. E. Neovius: *Bestimmung zweier speziellen periodischen Minimalflächen, auf welchen unendlich viele gerade Linien und unendlich viele ebene geodätische Linien liegen*, J. C. Frencckell, Helsingfors, Schweden 1883.
- [66] H. G. von Schnering, J. Llanos, R. Nesper, J. Curda, unveröffentlicht; H. G. von Schnering, *Nova Acta Leopold.* 264 (1986) 165.
- [67] S. Andersson, persönliche Mitteilung; vgl. auch [12].
- [68] W. Fischer, E. Koch, *Z. Kristallogr.* 139 (1974) 268.

- [69] H. G. von Schnering, R. Hoppe, J. Zemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 305 (1960) 241.
- [70] W. Abriel, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 956.
- [71] K. Reisdorf, W. Abriel, R. Nesper, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [72] H.-C. H. Wu, A. Sarko, *Carbohydr. Res.* 61 (1978) 7.
- [73] H.-C. H. Wu, A. Sarko, *Carbohydr. Res.* 61 (1978) 27.
- [74] D. L. Wild, J. M. V. Blanshard, persönliche Mitteilung.
- [75] K. Larsson, Lund, persönliche Mitteilung.
- [76] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch in P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy (Hrsg.): *Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, Amsterdam 1979.
- [77] R. M. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 352.
- [78] S. R. Hall, J. F. Rowland, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2365.
- [79] H. J. Bleif, H. Dachs, *Acta Crystallogr. A* 38 (1982) 470.
- [80] C. E. Derrington, A. Navrotsky, M. O'Keeffe, *Solid State Commun.* 18 (1976) 47.
- [81] T. M. Gur, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 251.
- [82] R. Bachmann, H. Schulz, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 521.
- [83] J. O. Thomas, M. Alden, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 301.
- [84] W. Carillo-Cabrere, J. O. Thomas, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 245.
- [85] L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford 1959.
- [86] B. G. Hyde, M. O'Keeffe in H. K. Henisch, R. Roy, L. E. Cross (Hrsg.): *Phase Transitions, Proc. Conf. Phase Transitions Their Appl. Mater. Sci.* 1973, Pergamon, New York 1973, S. 345.
- [87] O. Blaschko, G. Ernst, G. Quittner, G. Peppy, M. Roth, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 1157.
- [88] R. Hoppe, *Habilitationsschrift*, Universität Münster 1958.
- [89] H. G. von Schnering, *Habilitationsschrift*, Universität Münster 1964.
- [90] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 78 (1966) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 15.
- [91] R. Hoppe, H. G. von Schnering, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 1115.
- [92] M. Oehme, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart 1986.
- [93] J. D. H. Donnay, G. Donnay, E. G. Cox, O. Kennard, M. V. King: *Crystal Data*, Williams and Heintz Map. Corp., Washington, D.C., USA 1973.
- [94] O. Bonnet, *C. R. Acad. Sci. Paris* 37 (1853) 529.
- [95] W. Andreoni, K. Maschke, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 1389.
- [96] M. J. Gillan, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 761.
- [97] R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann, Cl. Peters, *Ann. Phys.* 34 (1939) 393.
- [98] S. Pawlowska, N. E. Christensen, S. Satpathy, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7080.
- [99] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 207.
- [100] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 6490.
- [101] O. K. Andersen, S. Pawlowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5253.
- [102] S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 528.
- [103] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1772.
- [104] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag L. Voss, Leipzig 1934.
- [105] N. E. Christensen, O. K. Andersen, S. Pawlowska, unveröffentlicht.
- [106] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnering, M. C. Böhm, *Z. Naturforsch. A* 41 (1986) 1267.
- [107] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnering, M. C. Böhm, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 51.
- [108] R. Nesper, K. Vogel, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.