

Röntgenstrukturanalytik


Cluster-Fehlordnung und Ordnungsprinzipien in Al-stabilisiertem „LaI“^{***}

Oliver Oeckler, Thomas Weber, Lorenz Kienle,
Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon*

In herkömmlichen Röntgenstrukturanalysen wird der diffusen Streuung, selbst wenn sie nicht zu übersehen ist, meist keine große Bedeutung beigemessen, und die entsprechenden Messdaten werden vernachlässigt. Sie enthalten jedoch in vielerlei Hinsicht wertvolle Informationen, insbesondere auch im Hinblick auf den chemischen Aufbau von Kristallen. Bislang mussten sich die meisten Untersuchungen von diffuser Streuung auf die qualitative Diskussion, das Ausprobieren verschiedener Simulationen oder analytische Fourier-Rechnungen beschränken.^[1] Mit der Entwicklung und zunehmenden Verfügbarkeit von Flächendetektoren wurde die quantitative Messung der kontinuierlichen Intensitätsverteilung im

reziproken Raum routinemäßig möglich. Dennoch ist die Rechenzeit nach wie vor der limitierende Faktor für komplexe numerische Rechenmethoden, sodass nur wenige Untersuchungen bekannt sind, bei denen eine quantitative Strukturverfeinerung auf der Basis diffuser Beugungsdaten durchgeführt wurde.^[2] In Zukunft dürften diese Verfahren aber mehr und mehr zugänglich werden. Wir präsentieren hier einen Fall, bei dem nur die Verfeinerung mit diffusen Daten ein detailliertes Verständnis der chemischen Natur einer Verbindung ermöglichte.

Die Synthese und Kristallstruktur der Verbindung LaI, die im hexagonalen NiAs-Strukturtyp kristallisiert, wurde Mitte der 90er Jahre beschrieben.^[3] Jetzt fanden wir eine Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $(\text{La}_{1-x}\text{Al}_x)\text{I}$ ($x < 0.15$), deren Kristallstruktur auf der Basis von scharfen Bragg-Reflexen im NaCl-Typ ($a = 6.323 \text{ \AA}$) bis zu einem R -Wert von 5 % verfeinert werden kann.^[4] Trotz dieses überzeugenden Werts ist diese strukturelle Charakterisierung unvollständig, wenn nicht sogar irreführend. Ein korrektes Strukturmodell kann nur abgeleitet werden, wenn man die ausgeprägte diffuse Streuung berücksichtigt, die in Abbildung 1 als Schnitte durch Hohlkugeln gezeigt ist.

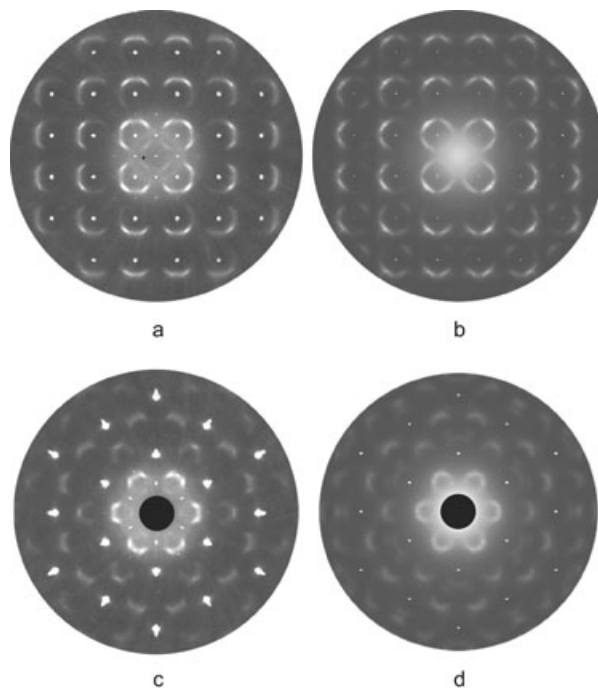


Abbildung 1. Experimentelle (a, c) und berechnete (b, d) Röntgenbeugungsdiagramme für $\text{La}_{0.7}\text{I}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x \approx 0.14$): erste Schicht senkrecht [100] (a, b) und nullte Schicht senkrecht [111] (c, d); die berechneten Abbildungen beruhen auf dem besten Verfeinerungsergebnis.

Die umfangreiche Clusterchemie der Seltenerdmetalle^[5] gibt Hinweise auf die richtige Interpretation der Beugungsdaten. Metallreiche Seltenerdhalogenide bestehen aus diskreten oder kondensierten Clustern, wobei der durch ein endohedrales Atom Z stabilisierte M_6X_{12} -Typ häufig beobachtet wird. Die $\text{M}_6\text{X}_{12}\text{Z}$ -Einheit kann als Ausschnitt der Kochsalzstruktur betrachtet werden.^[6] Daher lässt sich das

[*] Dr. L. Kienle, Dr. H. Mattausch, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1642
E-mail: a.simon@fkf.mpg.de

Dr. O. Oeckler
Department Chemie und Biochemie
Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie
Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13(D), 81377 München (Deutschland)

Dr. T. Weber
Laboratorium für Kristallographie
ETH-Hönggerberg
Wolfgang-Pauli-Straße 10, 8093 Zürich (Schweiz)

[**] O. Oeckler dankt der Max-Planck-Gesellschaft für die Finanzierung eines Forschungsaufenthalts in Zürich. Die Autoren danken R. Eger für präparative Arbeiten und V. Duppel für die Aufnahme von Elektronenbeugungsaufnahmen und Hochauflösungsabbildungen.

Fehlordnungproblem ausgehend von hypothetischem LaI im NaCl-Typ behandeln, in dem manche Iodatome durch endohedrale Atome $Z = \text{Al}$ ersetzt werden und diejenigen La-Atome entfernt werden, die nicht zu La_6Al -Einheiten gehören. Nimmt man an, dass die Titelverbindung $\text{La}_6\text{I}_{12}\text{Al}$ -Cluster^[7] enthält, so zeigt das Auftreten scharf begrenzter strukturierter diffuser Streuung die nicht zufällige Verteilung der Cluster an, was bei metallreichen Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle und anderer Elemente häufiger beobachtet wurde.^[8]

Einige Schlussfolgerungen können bereits aus der qualitativen Analyse der diffusen Intensität gezogen werden. Allgemein deutet das Vorhandensein von Kugeln und deren Auftreten nur um die ungerade indizierten Bragg-Reflexe auf eine sphärische Modulation hin,^[9] die durch ein komplementäres Verhalten von Kationen- und Anionenplätzen gekennzeichnet ist, während die Intensitätsanhäufung auf der Hochwinkelseite auf einem „Größeneffekt“^[10] beruht, bei dem ein kleineres Strukturmotiv (z.B. ein Cluster) stärker streut als ein größeres Strukturmotiv. Aus diesen und weiteren qualitativen Überlegungen können jedoch keine zuverlässigen Aussagen über die Art der chemischen Bausteine, ihre Verknüpfung sowie ihre nicht zufällige Verteilung abgeleitet werden. Wir präsentieren hier eine quantitative Strukturklärung, bei der ein neuer, sehr effektiver evolutionärer Algorithmus^[2a,11] verwendet wurde.

Der erste wichtige Schritt besteht in der Modellierung der Fehlordnung mit einer realistischen Atomanordnung unter Verwendung möglichst weniger Parameter, da diffuse Daten einen kleineren Informationsgehalt und eine geringere Präzision haben als Bragg-Daten.

Eine (Defekt-)Kochsalzstruktur wird ausgehend von einem fcc-Gitter aus Iodatomen erhalten, indem statistisch eine variable Zahl von Atomen (11–15%) durch La_6Al -Einheiten ersetzt wird. So erhält man einen Satz („Population“) von 80 unterschiedlichen Strukturen, von denen jede durch einen spezifischen Parametersatz bestimmt ist. In Monte-Carlo(MC)-Simulationen wurde ein Satz aus 13 Parametern verwendet, der „Wechselwirkungsenergien“ für spitzen- und kantenverknüpfte Oktaeder sowie alle möglichen relativen Clusteranordnungen bis zu einem Abstand von 13.4 Å enthält. Darüber hinaus sind die Clusterkonzentration sowie lokale Atomverschiebungen um Leerstellen und interstitielle Atome Parameter des Fehlordnungsmodells, das durch „Energiminimierung“ in Bezug auf den spezifischen Parametersatz erhalten wird.

Der pixelweise Vergleich der für diese Modellstrukturen berechneten Streuintensitäten mit gemessenen Intensitäten liefert für jede Struktur („Individuum“) einen *R*-Faktor. Die nächste Generation von Strukturen erhält man aus der Startpopulation, indem jedem Parametersatz ein gewisser Anteil des Parametersatzes eines anderen „Elternteils“ beigemischt wird. Die Populationsgröße ändert sich dabei nicht, denn jeder Parametersatz wird mit demjenigen verglichen, aus dem er hervorgeht, und diejenigen Individuen der neuen Generation, die eine schlechtere Anpassung der Messdaten bringen, werden verworfen. In späteren Generationen konvergiert die Rechnung zu einem Satz statistisch identischer Strukturen, die das experimentelle Beugungsbild optimal

repräsentieren. Dieses endgültige Strukturmodell wird analysiert, indem man feststellt, welche Strukturmerkmale tatsächlich vorhanden sind.^[12]

Abbildung 2 zeigt, dass das erhaltene Strukturmodell im Unterschied zu einer zufälligen Clusteranordnung mit der verfeinerten Konzentration x eine sehr gleichmäßige Clus-

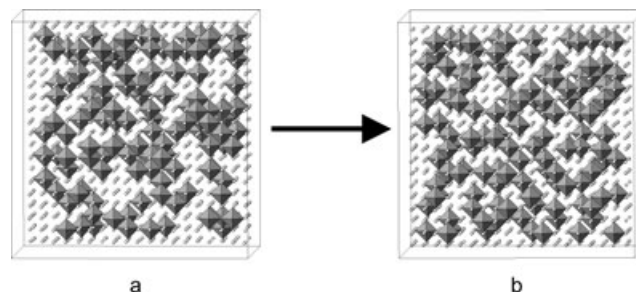


Abbildung 2. Repräsentative Ausschnitte eines Modellkristalls ($x = 0.136$; schattiert: La_6Al -Oktaeder, Kugeln: I-Atome) vor der MC-Rechnung und vom besten Modellkristall (nach MC-Simulation mit den verfeinerten Parametern).

terverteilung aufweist. Die Verfeinerung ergibt $x = 0.136$ und die chemische Formel $\text{La}_{0.69}\text{I}_{0.86}\text{Al}_{0.14}$, die durch chemische Analysen bestätigt wird. Die aus diffusen Daten erhaltene Abweichung der La- und I-Atome von den idealen Positionen des NaCl-Typs stimmt gut mit den entsprechenden Werten aus Bragg-Daten überein.^[13] Die Auslenkungen können nun aber direkt als Kontraktion der einzelnen Cluster interpretiert werden. Die Atomanordnung im Cluster stimmt sehr gut mit derjenigen von $\text{La}_6\text{I}_{12}\text{Al}$ - oder ähnlichen Clustern in anderen Verbindungen überein.^[7]

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann in einer Verfeinerung mit Nebenbedingungen^[14] nun auch eine realistische Interpretation der Bragg-Daten erhalten werden, indem man Anionen-Positionen partiell mit Al besetzt, d.h. $x\text{Al}$ und $(1-x)\text{I}$ annimmt und unter Annahme von La_6Al -Oktaedern $6x$ La auf die Kationenposition platziert. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus diffusen Daten erhält man $x = 0.110(1)$. Informationen über die Verknüpfung der Cluster können jedoch *nur* aus dem endgültigen Strukturmodell abgeleitet werden.

Aus den Angaben in Tabelle 1 kann man schließen, dass kanten- oder spitzenverknüpfte Oktaeder in der Struktur sehr ungünstig sind, da ihre Häufigkeit nur 49% bzw. 31% derjenigen bei zufälliger Anordnung beträgt. Doppeloktaeder wurden in anderen Systemen zwar häufig beobachtet,^[5a,d] derartigen durch Metall-Metall-Bindungen verzerrten Einheiten kann sich die NaCl-artige Matrix aber offenbar bei gegebener Zusammensetzung nicht anpassen. Konfigurationen, die keine vollständige Relaxation erlauben, werden weniger häufig beobachtet. Die Tendenz, lokale Spannungen zu vermeiden, wird besonders deutlich, wenn man die günstigste relative Anordnung mit den Clusterzentren auf in [111]-Richtung gegenüberüberliegenden Ecken der NaCl-Zelle betrachtet (Abbildung 3). Kurze La-I-Kontakte (3.16 Å in der gemittelten NaCl-Struktur im Unterschied zu 3.28–3.40 Å in vergleichbaren Verbindungen) werden sowohl durch die

Tabelle 1: Vergleich der relativen Clusterpositionen (charakterisiert durch Gittervektoren bezogen auf eine NaCl-Elementarzelle) für a) eine zufällige Clusterverteilung mit $x = 0.136$ vor der MC-Rechnung und b) den endgültigen Modellkristall. Die Häufigkeiten der Clusteranordnungen sind mit n_i für (a) und n_f für (b) bezeichnet.

relative Clusterposition	n_i	n_f	n_f/n_i
[0.5,0.5,0]	55 856	27 108	0.49
[100]	27 875	8 687	0.31
[0.5,0.5,1]	111 602	95 275	0.85
[110] ^[a]	55 976	59 479	1.06
[1.5,0.5,0]	111 759	148 168	1.33
[111] ^[b]	37 203	59 708	1.60

[a] Flächenzentriert (fc) in einer $2a2b2c$ -Überstrukturzelle. [b] Innenzentriert (bc) in einer $2a2b2c$ -Überstrukturzelle.

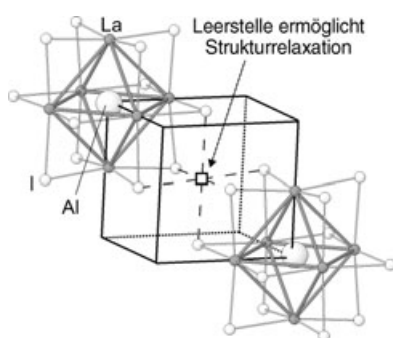


Abbildung 3. Clusterpaar, entlang [111] der NaCl-Zelle angeordnet (Zelldimensionen sind eingezeichnet). Kurze La-I-Abstände können sowohl durch die Kontraktion des Clusters als auch durch Verschiebungen der I-Atome in Richtung der Leerstelle vermieden werden.

Kontraktion der La_6 -Einheit als auch durch die Verschiebung von I-Atomen in Richtung der Leerstellen vermieden.

Die Bevorzugung dieser relativen Clusteranordnung ergibt sich auch aus Untersuchungen mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM).^[15] Abbildungen entlang der Zonenachse [111] (Abbildung 4) zeigen die fehlgeordnete Struktur als helle Punkte für Atomreihen aus La und I und dunkle für Reihen, in denen Al und Leerstellen abwechseln. Die Fehlordnung lässt sich auch durch längeres Tempern oder Elektronenbestrahlung nicht beseitigen. Aufgrund unserer Untersuchungen verstehen wir dieses Verhalten, weil es für

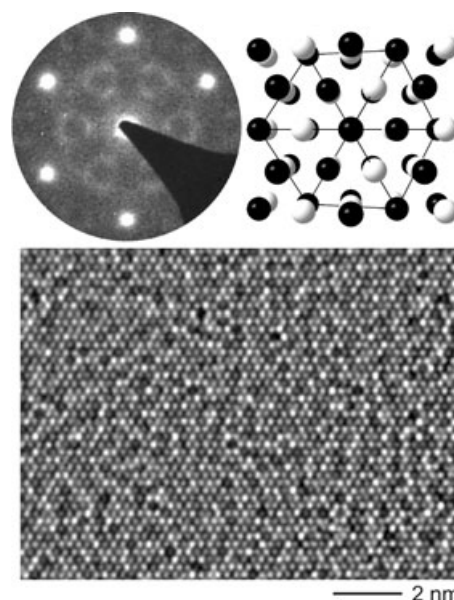


Abbildung 4. Elektronenbeugungsdiagramm (oben links) und HRTEM-Abbildung (unten) eines fehlgeordneten Kristalls entlang der Zonenachse [111]: Das hexagonale Bild resultiert aus der gemittelten Symmetrie der Struktur entlang [111]. Die hellen und dunklen Kontraste der experimentellen Abbildungen korrelieren mit der Projektion der Realstruktur (oben rechts). Simulierte Abbildungen ($\Delta f = -65$) zeigen, dass helle Punkte mit Reihen aus Schweratomen korrespondieren, während dunkle Punkte andeuten, dass eine Abfolge dieser Atome durch Al bzw. Leerstellen ersetzt ist.

die Titelverbindung keine Möglichkeit gibt, in einer kleinen hochsymmetrischen Elementarzelle auszuordnen.

Wenn man jedoch kleine Veränderungen der Zusammensetzung erlaubt, lassen sich in Elektronenbeugungsaufnahmen (Abbildung 5) manchmal geordnete Varianten dieser Struktur beobachten, bei denen sich aus der diffusen Streuung Überstrukturreflexe entwickeln. Alle Versuche von Verfeinerungen auf der Basis röntgenographischer Bragg-Daten^[16] solcher Kristalle führen zu Strukturmodellen, bei denen ein gewisser Grad an Unordnung verbleibt. Die innenzentrierte Anordnung von Clustern in einer $2a2b2c$ -NaCl-Zelle ist jedoch allen Modellen gemeinsam. Sie entspricht exakt der bevorzugten Clusteranordnung in der fehlgeordneten Struktur der Titelverbindung.

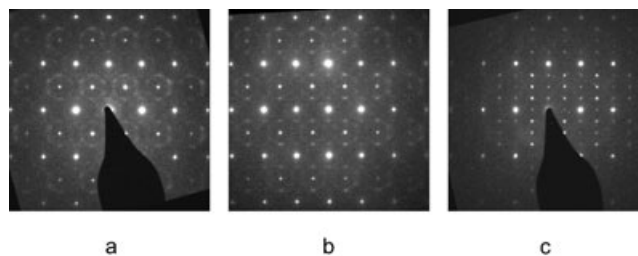


Abbildung 5. Elektronenbeugungsdiagramme (Zonenachse [110]) verschiedener Kristallite aus einer Probe mit der ungefähren Zusammensetzung $La_{0.7}I_{1-x}Al_x$ ($x \approx 0.14$): a) das am häufigsten beobachtete Muster, das mit Röntgenaufnahmen von Einkristallen übereinstimmt, b) ein Kristallit mit partieller Ordnung, c) ein geordneter Kristallit mit ausgeprägter Überstruktur.

Die Titelverbindung mit ihrer Fehlordnung ist gut verstanden. Die Clusterverteilung weicht weit von einer statistischen Zufallsfunktion ab. Die *gleichmäßige* (nicht *zufällige*) Verteilung vermeidet kleine Abstände zwischen den Clustern und führt zu einer näherungsweise harmonischen Radialverteilungsfunktion der Interclustervektoren, die sich in den diffusen Kugeln widerspiegelt. Die bevorzugte relative Clusteranordnung (Abbildung 2) bietet die einzige Möglichkeit, durch Kontraktion sowohl von La_6 -Einheiten um endohedrale Al-Atome als auch von I_6 -Oktaedern um Leerstellen in einer dichten Packung kleine Abstände zu vermeiden.

Schließlich sei der Hinweis erlaubt, dass sich die vorliegende Untersuchung zwar auf ein spezielles System bezieht, jedoch auf die umfangreiche Strukturchemie von Übergangsmetalloxiden, -nitriden und -carbiden im Kochsalztyp übertragbar ist. Diese bilden in wenigen Fällen geordnete Clusterstrukturen, z.B. $\text{NbO}^{[17]}$ oder $\text{TiO}_2^{[6a,18]}$ zeigen aber oft diffuse Streuung, die auf kurzreichweitiger Ordnung bei fehlender Fernordnung beruht.^[19]

Experimentelles

Einkristalle von $\text{La}_{1-x}\text{I}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x \approx 0.14$) wurden zunächst bei systematischen Untersuchungen im System La/I/Al in verschiedenen Ansätzen (z.B. der Nominalzusammensetzung $\text{La}_3\text{Al}_2\text{I}_2$) aus La, LaI₃ und Al erhalten. EDX-Analysen (Tescan-Rasterelektronenmikroskop, Oxford-EDX-Detektor) an mehreren Kristallen bestätigen die angegebene Zusammensetzung. Die beste Methode zur Präparation phasenreiner Proben besteht darin, ein stöchiometrisches Gemenge aus La, LaI₃ und AlI₃ 7 Tage bei 875 °C in einer Tantalampulle zu erhitzen. Diese Proben sind gemäß Röntgenpulveraufnahmen einphasig (Stoe-STADI-P-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung). Sowohl die Ausgangsverbindungen wie auch die Titelverbindung sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, sodass alle Präparationsschritte in einem Handschuhkasten oder mit Schlenk-Techniken in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt werden müssen. Elementaranalyse (Doppelbestimmungen) durch das Mikroanalytische Labor Pascher, Remagen, $\text{La}_{0.7}\text{I}_{0.86}\text{Al}_{0.14}$ (212.1 amu) ber. (in Gew.-%): La 46.2, I 51.9, Al 1.8; gef. La 43.7, I 54.4, Al 1.8.

Eingegangen am 17. Februar 2005

Online veröffentlicht am 13. Mai 2005

Stichwörter: Clusterverbindung · Diffuse Streuung · Fehlordnung · Lanthan · Subiodide

- [1] Guter Überblick einschließlich einer Vielzahl von Literaturstellen: H. Jagodzinski, F. Frey in *International Tables for Crystallography, Vol. B* (Hrsg.: H. Shmueli), Kluwer, Dordrecht, **2001**, S. 407–442; Diskussion von Simulationsmethoden: R. T. Welberry, *Diffuse X-ray Scattering and Models of Disorder*, Oxford University Press, Oxford, **2004**.
- [2] Zur quantitativen Anpassung diffuser Daten wurden unter anderem Reverse-Monte-Carlo-Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfahren und evolutionäre (genetische) Algorithmen verwendet: a) T. Weber, H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, 58, 526; b) T. Proffen, T. R. Welberry, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1997**, 53, 202; c) T. R. Welberry, T. Proffen, M. Bown, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1998**, 54, 661.
- [3] J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 233.

- [4] Splitlagen und Verfeinerung von Besetzungsfaktoren verringerten R_1 weiter bis zu 3 %, die dabei angenommene La/Al-Mischbesetzung der Kationenposition ist jedoch nicht konsistent mit der korrekten gemittelten Struktur.^[14]
- [5] a) A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 15* (Hrsg.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 191; b) J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 575; c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 3295; d) H. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2117; e) H. Mattausch, G. V. Vajenine, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2542.
- [6] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1; b) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 160; c) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33.
- [7] Gut charakterisierte Verbindungen enthalten Al im Zentrum von trigonalen Ln_6 -Prismen (H. Mattausch, O. Oeckler, C. Zheng, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1523). Oktaedrische Cluster wurden in vergleichbaren Verbindungen gefunden, z.B. in Boridhalogeniden.^[5a,e] und es sind auch einige oktaedrische Cluster bekannt, die Al enthalten.
- [8] Eine Reihe anderer fehlgeordneter Clusterverbindungen wurde diskutiert, z.B.: J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1437; O. Oeckler, L. Kienle, H. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4257. In letzterem Fall konnte zwar aus der gemittelten Struktur nicht ohne weiteres ein sinnvolles Strukturmodell abgeleitet werden, aber bereits eine „halbquantitative“ Analyse der diffusen Streuung führte zum Erfolg.
- [9] T. R. Welberry, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, 57, 244.
- [10] T. R. Welberry, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 382.
- [11] Dieser Algorithmus ahmt die Prinzipien des Darwinismus nach (ein detaillierter Überblick findet sich in: Z. Michalewicz, *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*, Springer, Berlin, **1996**). Man beginnt mit einer „Population“ unterschiedlicher Strukturmodelle, von denen jedes durch seine „Gene“ – d.h. einen Parametersatz, der den Modellkristall als „Phänotyp“ definiert – charakterisiert ist. Dessen „Fitness“ wird durch den kristallographischen R -Faktor definiert, der hier auf allen einzelnen Pixeln des Beugungsbilds basiert und nicht nur auf einem Datensatz von Bragg-Intensitäten. Eine neue Generation wird durch Rekombination und Variation („Mutation“) der Parameter („Gene“) der Elterngeneration erzeugt. Hier wurde die so genannte differentielle Evolution (K. Prince, R. Storn, *Dr Dobb's J.* **1997**, Aprilheft, 18; R. Storn, K. Prince, *J. Global Optimization* **1997**, 11, 341; und Lit. [2a]) verwendet, bei der Eltern durch tauglichere Kinder (Modelle mit besseren R -Faktoren) ersetzt und „unfitte“ Mitglieder jeder neuen Generation verworfen werden.
- [12] Verfeinerung der fehlgeordneten Struktur auf der Basis diffuser Intensitätsdaten: Messung der diffusen Intensität: Huber-Vierkreisdiffraktometer, MAR345-Image-plate-Detektor, AgK_α -Strahlung ($\lambda = 0.56086 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Strahl senkrecht zur Drehachse und senkrecht zum Detektor, 492 Aufnahmen, $\Delta\phi = 0.5^\circ$ pro Aufnahme, Rekonstruktion unverzerrter reziproker Ebenen mit XCAVATE (M. A. Estermann, W. Steurer, *Phase Transitions* **1998**, 67, 165). Monte-Carlo-Modell: Ein erstes Strukturmodell mit zufälliger Clusterverteilung wurde durch Vertauschen von Cluster- und Nicht-Cluster-Positionen modifiziert. Die „Energiedifferenz“ zwischen der alten und neuen Konfiguration wurde auf der Basis der Modellparameter berechnet und das neue Modell mit einer Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die einer Boltzmann-Verteilung

folgte. Schließlich wurden lokale Atomverschiebungen um die Leerstellen und interstitiellen Atome durchgeführt. Weder die Cluster-Wechselwirkungen noch die Gesamtenergie können als eigentliche Energiewerte angesehen werden, und auch die Parameter des Strukturmodells können nicht direkt analysiert werden. Alle „Wechselwirkungen“ sind lediglich abstrakte Parameter, aber das Ergebnis der dazugehörigen MC-Simulation hat physikalische Signifikanz. Die Verfeinerung der Modellparameter wurde analog zu T. Weber, H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, 58, 526 mit $f_m = f_r = 0.6$ durchgeführt. Die Zahl der Lots wurde jeweils erhöht, wenn nach einer neuen Generation anders keine Verbesserung mehr zu beobachten war. Die endgültigen Ergebnisse basieren auf 125 Lots, $R(\text{final}) = 0.09$ (bezogen auf F^2).

- [13] Atomverschiebungen aus Bragg-Daten stellen nur eine mittlere Auslenkung („oktaedrische“ Splitlage) in Bezug auf die Atompositionen des Kochsalztyps dar: 0.25(1) Å für La und 0.22(1) Å für I. Man kann sie nur ungefähr mit den Ergebnissen aus diffusen Daten vergleichen, die die tatsächliche Situation deutlicher modellieren: Eine „anziehende Wechselwirkung“ zwischen Al und La ergibt einen verfeinerten La-Al-Abstand von 2.8 Å. Eine „abstoßende Kraft“ zwischen La und I (zur Vermeidung kurzer Kontakte) führt zu einem mittleren Abstand von 3.3 Å für die inneren und 3.5 Å für die äußeren Liganden. Die effektiven Auslenkungen, die aus dem Monte-Carlo-Modell erhalten wurden, betragen 0.40 Å für La und 0.19 Å für I (ausschließlich auf der Basis diffuser Daten).
- [14] Verfeinerung der gemittelten Struktur von $\text{La}_{\approx 0.7}\text{I}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x \approx 0.14$): Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.70173$ Å), $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$, Kristallabmessungen $0.11 \times 0.09 \times 0.08$ mm³, kubisch, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), $a = 6.323(1)$ Å, $V = 252.80(7)$ Å³, $Z = 4$, ber. Dichte $\rho = 5.44$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 21.7$ mm⁻¹, 590 gemessene Reflexe, davon 48 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.055$), Kleinste-Quadrate-Verfeinerung auf F^2 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997); R -Werte [alle Daten/Daten mit $I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.033/0.029$, $wR2 = 0.068/0.066$, $\text{GooF} = 1.14$ für 41 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] und 6 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-391280 angefordert werden.
- [15] HRTEM entlang verschiedener Zonenachsen wurde mit einem Philips-CM30-ST-Elektronenmikroskop (300 kV, LaB_6 -Kathode, Gatan-Multiscan-CCD-Kamera) durchgeführt. Für Bildsimulationen wurde die Multislice-Methode verwendet (P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131).
- [16] Eine quantitative Analyse der diffusen Daten von Kristallen mit partieller Fernordnung konnte aufgrund mäßiger Kristallqualität, sehr schwacher diffuser Intensität sowie begrenzter Rechenkapazitäten nicht durchgeführt werden. In diesem Fall ist, wie bei vielen partiell geordneten kubischen Strukturen, auch die Festlegung der Raumgruppe (unter Berücksichtigung möglicher Vermehrungslinien) nicht eindeutig.
- [17] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [18] D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 307.
- [19] a) J. Billingham, P. S. Bell, M. H. Lewis, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1972**, 28, 602; b) M. Sauvage, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1972**, 28, 607; c) R. DeRidder, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 216; d) K. Oshima, J. Harada, M. Morinaga, P. Georgopoulos, J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, 44, 167; e) S. Matsumura, T. Hino, S. Hata, K. Oki, *Mater. Trans.* **1996**, 37, 1748; f) P. Li, J. M. Howe, *Acta Mater.* **2003**, 51, 1261.