

## Direkte Methoden für Strukturen mit Überstruktureffekten

VON REINHILD BÖHME

Äskulapweg 10, D 4630 Bochum, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. September 1981; angenommen am 3. Dezember 1981)

### Abstract

If  $\rho(\mathbf{x})$  describes the electron density distribution of a structure with pseudotranslation  $\mathbf{t}$  of index  $p$ , the 'strong' reflexions  $\mathbf{H}$  ( $\mathbf{H} \cdot \mathbf{t}$  integer) determine the structure  $\hat{\rho}(\mathbf{x})$  of the subcell and the superstructure reflexions  $\mathbf{U}$  ( $\mathbf{U} \cdot \mathbf{t}$  not integer) the complement structure  $\tilde{\rho}(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \hat{\rho}(\mathbf{x})$ . But the weak reflexions  $\mathbf{U}$  are also defined by the structure  $\rho^s(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \min\{\rho(\mathbf{x} + \mathbf{t}), \dots, \rho(\mathbf{x} + p\mathbf{t})\}$ .  $\rho^s(\mathbf{x})$  is always positive and direct methods are available for the main and superstructure reflexions separately. The shape of the maxima in  $\rho^s(\mathbf{x})$  depends on the type of the pseudotranslation  $\mathbf{t}$  and is often not known *a priori*, but separate normalization of main and superstructure reflexions is the first approximation for normalizing structures with unknown  $\langle F_{\text{abs}}^2 \rangle$ . If the index  $p$  of  $\mathbf{t}$  is greater than 2 the phase estimation of triplets and quartets is less reliable than in normal cases depending on the degree of rational dependency among the coordinates of the maxima in  $\rho^s(\mathbf{x})$ , under specific conditions triplets with high value of  $\kappa$  are more reliably  $\pi$  than 0. Estimating triplets or quartets of 'mixed' type – containing weak and strong reflexions – has less theoretical foundation because of different functional forms of the  $E$  values of strong and weak reflexions.

### 1. Einleitung

Bei der Anwendung direkter Methoden treten immer wieder Schwierigkeiten auf, wenn die Struktur Pseudosymmetrie aufweist, d.h. wenn ein grosser Teil der Atome in der Elementarzelle wenigstens angenähert einer höheren Symmetrie genügt als ihre Gesamtheit. Die Lösung sogenannter Überstruktureffekte mittels direkter Methoden wurde von Hauptman & Karle (1959) angegangen. Die Autoren betrachten die ungleiche Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von speziellen Koordinaten der Atome und schlagen zur Lösung ein Reskalieren der  $E$ -Werte vor. Neben erfolgreicher Anwendung dieses Verfahrens fanden sich immer wieder Strukturen, die sich so nicht lösen liessen, sodass alternative Methoden zur Behandlung dieser Strukturen entwickelt wurden. Qurashi (1963) und Takéuchi (1972) betrachten die ungerade Pattersonfunktion, eine Pattersonfunktion, die nur aus Über-

struktureffekten berechnet wird. Aus der Lage der Maxima und Minima in dieser Funktion wird auf die Verschiebungen geschlossen, die für die Atome aus der Idealposition der Überlagerungsstruktur heraus vorgenommen werden müssen. Die Zerstörung der Pseudosymmetrie kann auch dadurch erreicht werden, dass man versucht, die Atome schrittweise in den verschiedenen Richtungen aus der Grundposition herauszusetzen und mit Hilfe der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate die richtigen Verschiebungen zu erkennen. Die Methode (Ito, 1973) beruht auf der Annahme, dass nur wenige wichtige Änderungen (Hauptverschiebungen) in der Struktur notwendig sind. Anderenfalls wird das Verfahren zu aufwendig. Wird der Überstruktureffekt dadurch erzielt, dass z. B. ein Schweratom in spezieller Lage die zusätzliche Translation vortäuscht, so lässt sich der von diesem Atom herrührende Anteil von den Struktur-faktoren abziehen und eine Phasenbestimmung für die Differenzstruktur durchführen, wenn die Lage des Schweratoms bekannt ist (Beurskens & Noordik, 1971). Der hier vorgeschlagene Ansatz führt auf eine Lösung der Struktur mit Hilfe direkter Methoden ohne erst die Koordinaten der Atome mit höherer Symmetrie kennen zu müssen, sodass hier im Prinzip alle Strukturen mit Überstruktureffekten erfasst werden. Das vorgestellte Verfahren ist deshalb auch anwendbar, wenn die starken Reflexe nur näherungsweise die Position der Atome in der Zelle liefern oder wenn von äquivalenten Atomen in der Näherungsstruktur gewisse zu unterdrücken sind. Das von Hauptman & Karle (1959) vorgeschlagene und in der Praxis oft erfolgreiche Verfahren des Reskalierens der  $E$ -Werte ist unter bestimmten Bedingungen ein Spezialfall unserer Methode.

Schon bei Buerger (1947) findet man die Auffassung, dass die Überstruktur aus der Überlagerungsstruktur durch Unterdrücken einer bestimmten Menge von Translationen der Raumgruppe der Überlagerungsstruktur abgeleitet werden kann. Dadurch ist die auch hier zugrunde gelegte Spaltung der Struktur in die Überlagerungsstruktur mit höherer Symmetrie und die Differenzstruktur und die daraus folgende Unterteilung der Menge der Reflexe in Haupt- und Überstruktureffekte naheliegend. Sie wurde auch von Buerger (1956, 1959) diskutiert. Allerdings werden dort

nur solche Zerlegungen betrachtet, bei denen Überlagerungsstruktur und Differenzstruktur beide durch positive Funktionen dargestellt sind. Die allgemeine Zerlegung in die positive Überlagerungsstruktur und eine Differenzstruktur, die ebensoviel positive wie negative Elektronendichte enthält, findet man bei Jeffery (1964). Die Verwendung dieses Konzeptes bei der Benutzung direkter Methoden scheint an den negativen Maxima gescheitert zu sein, die die Differenzstruktur notwendig enthält. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie die unterschiedliche Behandlung von Haupt- und Überstrukturreflexen bei der Verwendung direkter Methoden theoretisch begründet werden kann. Sie klärt in systematischer Weise die verstreut beobachteten Effekte, die bei der Lösung von Strukturen mit Pseudotranslationen auftreten und gibt eine Übersicht, ob bzw. inwieweit direkte Methoden bei solchen Strukturen Erfolg versprechen. Dadurch wird ein gezielter Einsatz bisher empirisch begründeter Verfahren [MUL TAN 77 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1979); SHELX 78 (Sheldrick, 1978)] möglich und verbesserte Näherungen können systematisch aufgesucht werden.

**2. Separieren von Haupt- und Überstrukturreflexen**

Für die Röntgenstrukturanalyse werden die Strukturen durch die Elektronendichtefunktion  $\rho(x)$  und deren Strukturformfaktoren  $F(h)$  beschreiben. Pseudotranslationen  $t$  sollen nach unserer Auffassung solche Strukturen besitzen, bei denen sich – anschaulich gesprochen – bei der Überlagerung von  $\rho(x)$  und  $\rho(x + t)$  nennenswerte Elektronendichte überlappt, aber  $\rho(x)$  nicht auf der ganzen Elementarzelle mit  $\rho(x + t)$  identisch ist. Betrachten wir die Strukturen nun als aus Atomen mit kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen aufgebaut, so können sich bei der Überlagerung von  $\rho(x)$  und  $\rho(x + t)$  Atome exakt oder auch nur teilweise überlappen. Eindimensionale Beispiele für Strukturen mit dreiecksförmigen Maxima und Pseudotranslation  $t = \frac{1}{2}$  findet man in Fig. 1.

Man kann nun jeder Struktur eine zusätzliche Translation  $t$  aufzwingen, indem man nur Reflexe  $h$  der untersuchten Struktur betrachtet, für die  $h \cdot t$  ganzzahlig ist. Dabei ist die Translation vom Index  $p$ , wenn  $p$  die kleinste ganze Zahl ist, für die  $pt$  ein Gittervektor ist. Die Überlagerung der  $p$  verschiedenen Funktionen  $\rho_n(x) = \rho(x + nt)$  ( $n$  ganzzahlig) führt nämlich auf eine Funktion  $\hat{\rho}(x)$ , die  $p$ -fach zentriert ist (vgl. Fig. 2) und es gilt

$$\hat{\rho}(x) = \frac{1}{p} \sum_{n=0}^{p-1} \rho_n(x) = \frac{1}{p} \sum_{h} F(h) \underbrace{\left\{ \sum_{n=0}^{p-1} \exp(-2\pi i n h \cdot t) \right\}}_{=: X} \exp(-2\pi i h \cdot x).$$

Ist  $h \cdot t$  ganzzahlig, so folgt  $\exp(-2\pi i n h \cdot t) = 1$  und damit  $X = p$ . Sonst verschwindet  $X$  als Summe der  $p$   $p$ -ten Einheitswurzeln. Es gilt also

$$\hat{\rho}(x) = \sum_{h} \hat{F}(h) \exp(-2\pi i h \cdot x)$$

mit  $\hat{F}(h) = F(h)$  für alle  $h$  mit  $h \cdot t$  ganzzahlig und  $\hat{F}(h) = 0$  sonst. Man kann dementsprechend die Menge aller Reflexe einer Struktur in zwei Klassen einteilen, in die Menge der Hauptreflexe  $H$ , für die  $h \cdot t$  ganzzahlig ist und in die Menge der Überstrukturreflexe  $U$ , für die  $h \cdot t$  nicht ganzzahlig ist. Haupt- und Überstrukturreflexe zusammen bestimmen die gesuchte Struktur  $\rho(x)$ . Betrachtet man nur die Hauptreflexe [setzt also  $F(U) = 0$  für alle Überstrukturreflexe  $U$ ], so wird durch deren Strukturformfaktoren die Funktion  $\hat{\rho}(x)$  bestimmt, die der Translation  $t$  genügt. Die Überstrukturreflexe allein (d.h. die Strukturformfaktoren für die Hauptreflexe verschwinden identisch) bestimmen die Differenzstruktur  $\tilde{\rho}(x) = \rho(x) - \hat{\rho}(x)$ . Allgemein gilt, dass die Summe der Elektronendichte  $\tilde{\rho}(x)$  an den  $p$  durch  $t$  äquivalenten

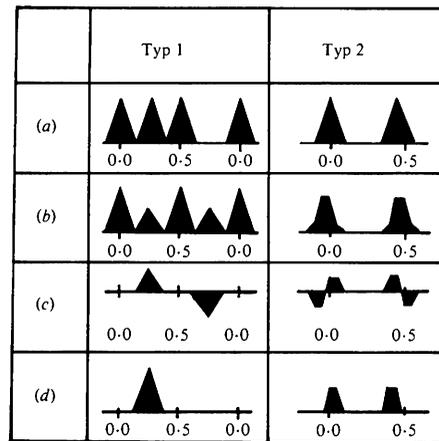


Fig. 1. Eindimensionale Beispiele für Strukturen mit Pseudotranslation  $t = 0.5$  vom Typ 1 und vom Typ 2: (a) gesuchte Struktur:  $\rho(x) \cong \{F(H), F(U)\}$ ; (b) Überlagerungsstruktur:  $\hat{\rho}(x) \cong \{\hat{F}(H) = F(H), \hat{F}(U) = 0\}$ ; (c) Differenzstruktur:  $\tilde{\rho}(x) \cong \{\tilde{F}(H) = 0, \tilde{F}(U) = F(U)\}$ ; (d) reduzierte Struktur:  $\rho^s(x) \cong \{F^s(U) = F(U), F^s(H) = ??\}$ .

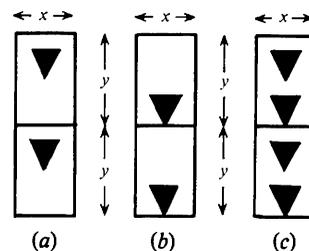


Fig. 2. Ebenes Beispiel für die Entstehung einer zentrierten Struktur  $\hat{\rho}(x)$  mit zusätzlicher Periode  $t = (0, \frac{1}{2})$ . (a)  $\rho(x) \cong \{F(H), F(U)\}$ ; (b)  $\rho_1(x) = \rho(x + \frac{1}{2}) \cong \{F(H), F(U)\}$ ; (c)  $2\hat{\rho}(x) = \rho(x) + \rho(x + \frac{1}{2}) \cong \{\hat{F}(H) = F(hkt) \text{ mit } k = 2n, \hat{F}(U) = 0\}$ .

Orten verschwindet (Jeffery, 1964). Die Differenzstruktur nimmt also auch negative Werte an, die keinesfalls vernachlässigt werden dürfen. Dadurch werden die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit direkter Methoden verletzt. Kann die Bedingung für die Positivität der Maxima der Elektronendichte für die Anwendbarkeit direkter Methoden auch eingeschränkt werden (Hauptman, 1976), so kann sie sicher nicht total aufgegeben werden, wie das folgende Beispiel zeigt: Betrachten wir eine überall positive Funktion  $\rho(\mathbf{x})$  mit  $n$  aufgelösten Maxima, so können auf Grund der Strukturformgleichung die Strukturfaktoren in der Form

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j) = |F(\mathbf{h})| \exp[i\varphi(\mathbf{h})]$$

dargestellt werden. Betrachten wir dagegen die überall negative Funktion  $\rho^*(\mathbf{x}) = -\rho(\mathbf{x})$ , so hat sie die Strukturfaktoren  $F^*(\mathbf{h}) = -F(\mathbf{h})$ . Die Absolutbeträge der beiden Strukturen unterscheiden sich also nicht. Deshalb kann man auch von der bei der Normierung erzeugten Menge von  $E$ -Werten nicht sagen, ob sie zu der positiven oder der negativen Struktur gehört. Die Phasen sind bei der negativen Struktur gerade um  $\pi$  verschoben gegenüber der positiven Struktur:

$$\varphi(\mathbf{h}) = \varphi^*(\mathbf{h}) + \pi \quad \text{für alle } \mathbf{h}.$$

Für Triplets  $\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 = 0$  ergibt sich dann als strukturinvariante Phasensumme

$$\Phi = \varphi(\mathbf{h}_1) + \varphi(\mathbf{h}_2) + \varphi(\mathbf{h}_3)$$

für die positive und

$$\Phi^* = \varphi^*(\mathbf{h}_1) + \varphi^*(\mathbf{h}_2) + \varphi^*(\mathbf{h}_3)$$

für die negative Struktur. Da die Phasen  $\varphi(\mathbf{h})$  und  $\varphi^*(\mathbf{h})$  aber um  $\pi$  gegeneinander verschoben sind, folgt

$$\Phi^* = \Phi + \pi.$$

Das Tripelprodukt der  $E$ -Werte ist für das Triplet unabhängig davon, ob die Struktur positiv oder negativ ist. Schätzt man für die positive Struktur  $\Phi$  zu 0 ab durch  $\kappa$ , wird mit derselben Genauigkeit  $\Phi^*$  zu  $\pi$  abgeschätzt für die negative Struktur. Die positive und die negative Struktur werden also dadurch unterschieden, dass man die Phasensummen für Relationen mit hohem  $\kappa$  zu 0 oder zu  $\pi$  abschätzt.

Die direkten Methoden sind also so nicht auf die Differenzstruktur anwendbar, weil  $\tilde{\rho}(\mathbf{x})$  so viele positive wie negative Maxima enthält. Die Strukturfaktoren  $F(\mathbf{U})$  der Überstrukturreflexe werden aber nicht nur durch  $\tilde{\rho}(\mathbf{x})$  bestimmt, sondern auch durch die 'reduzierte' Struktur  $\rho^s(\mathbf{x})$ . Sie entsteht aus  $\rho(\mathbf{x})$  dadurch, dass man von ihr alle Anteile abzieht, die exakt der Pseudotranslation  $\mathbf{t}$  genügen:

$$\rho^s(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \min\{\rho(\mathbf{x}), \dots, \rho(\mathbf{x} + p\mathbf{t})\}.$$

Das folgt direkt aus der Definition der Strukturfaktoren als Fourierkoeffizienten der Elektronendichtefunktion. Wir haben also die Beziehung

$$\begin{aligned} F(\mathbf{U}) &= \frac{1}{V} \int \rho(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{V} \int \tilde{\rho}(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{V} \int \rho^s(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

$\rho^s(\mathbf{x})$  enthält stets aufgelöste Maxima, deren Form von der Art der Pseudotranslation abhängt. Auf die Strukturfaktoren dieser Struktur lassen sich die direkten Methoden anwenden, wenn auch nur  $(p-1)/p$ -tel ihrer Strukturfaktoren bekannt sind. Die Hauptreflexe werden also als durch die Überlagerungsstruktur und die Überstrukturreflexe als durch die reduzierte Struktur bestimmt aufgefasst. Wenn sich nun in  $\rho(\mathbf{x})$  und  $\rho(\mathbf{x} + \mathbf{t})$  Elektronendichte überlappt – d.h.  $\rho(\mathbf{x})$  genügt einer Pseudozentrierung  $\mathbf{t}$  –, so enthält  $\rho^s(\mathbf{x})$  weniger Elektronendichte als  $\rho(\mathbf{x})$  und damit ist die mittlere Intensität der Überstrukturreflexe geringer als die der Hauptreflexe. Man erkennt Pseudozentrierungen also bei geeigneter Einteilung der Reflexe in Haupt- und Überstrukturreflexe an der ungleichen mittleren Intensität für die Strukturfaktoren beider Klassen oder an der unterschiedlichen Verteilung der  $E$ -Werte auf diese beiden Klassen, wenn die Strukturfaktoren aller Reflexe nach Standardverfahren normiert wurden. Für Pseudotranslationen vom Index 2 lässt sich der Überstruktureffekt auch an der unterschiedlichen mittleren Intensität bei der üblichen Einteilung nach Paritätsklassen erkennen. Dabei bleibt zu beachten, dass nach unserer Auffassung stets die Reflexe von vier dieser Klassen gemeinsam als Hauptreflexe und die restlichen gemeinsam als Überstrukturreflexe behandelt werden müssen.

Für Haupt- und Überstrukturreflexe separat sind die Voraussetzungen für die Anwendung direkter Methoden näherungsweise erfüllt. Die Menge der starken und die Menge der schwachen Reflexe haben aber im allgemeinen nicht die gleiche funktionale Form der Strukturformgleichung, sodass die wahrscheinlichkeits-theoretischen Methoden, die unter Voraussetzung gleicher funktionaler Form für die Strukturfaktoren abgeleitet wurden, nicht notwendig auch mit gleicher Güte für Relationen vom 'gemischten' Typ, die Haupt- und Überstrukturreflexe enthalten, gelten.

### 3. Normierung von Haupt- und Überstrukturreflexen

Für die Überlagerungs- und die reduzierte Struktur sind im allgemeinen die Formfaktoren  $g_j$  der Maxima oder

ihre Anzahl unbekannt, wobei die Überlagerungsstruktur normalerweise näher an der gesuchten Struktur liegt als die reduzierte Struktur, wenn Probleme bei der Anwendung direkter Methoden auftreten. Man kennt deshalb für die Normierung die erwartete mittlere Intensität nicht. Werden  $n$  Atome mit den Formfaktoren  $f_1, \dots, f_n$  in der Elementarzelle von  $\rho(\mathbf{x})$  gesucht, so ist ein separates Normieren von Haupt- und Überstrukturreflexen nach Standardverfahren (Wilson-Kurve) äquivalent damit, dass die mittlere absolute Intensität  $\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{H}) \rangle$  und  $\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{U}) \rangle$  durch

$$\langle F_{\text{abs}}^2 \rangle = \left( \sum_{j=1}^n f_j^2 \right) a \exp(-2B_0 \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (1)$$

abgeschätzt wird, wobei unterschiedliche Werte  $a$  und  $B_0$  für Haupt- und Überstrukturreflexe angesetzt werden. Man erhält auf diese Weise theoretische Skalenfaktoren  $\hat{k}$  bzw.  $\tilde{k}$  und theoretische Temperaturfaktoren  $\hat{B}$  und  $\tilde{B}$ . Verwendet man alle Reflexe für den Geradenausgleich im Wilson-Verfahren und vernachlässigt die rationale Abhängigkeit unter den Koordinaten, so erhält man den 'richtigen' Skalenfaktor  $k_r$  und den 'richtigen' Temperaturfaktor  $B_r$ . Solange (1) erfüllt ist, gelten die Beziehungen

$$k = k_r \sqrt{a} \quad \text{und} \quad B_r = B - B_0 \quad (2)$$

für die Überlagerungs- und reduzierte Struktur. Verwendet man  $\hat{k}$  und  $\hat{B}$  bzw.  $\tilde{k}$  und  $\tilde{B}$  zur Berechnung der  $E$ -Werte, so sind diese korrekt, solange (1) gut genug erfüllt ist. Den Fehler, den man durch die Annahme falscher mittlerer Intensität macht, wird auf den Skalenfaktor und den allgemeinen Temperaturfaktor abgewälzt.

Bestimmen auch  $F(\mathbf{H})$  und  $F(\mathbf{U})$  zusammen in der Fouriersynthese die gesuchte Struktur, so muss nicht notwendig die Kombination von  $E(\mathbf{H})$  und  $E(\mathbf{U})$  die richtigen Koordinaten für die Atome in der Fouriersynthese ergeben. Denn  $E(\mathbf{H})$  und  $E(\mathbf{U})$  sind durch die unabhängige Normierung mit unterschiedlichen Faktoren multipliziert, wodurch in einer gemeinsamen Fouriersynthese Koordinatenverschiebungen auftreten können. Die  $E$ -Werte sind auf dem gleichen Niveau, wenn man die  $E(\mathbf{H})$  mit  $(\sum_j Z_j^2)^{1/2}$  und die  $E(\mathbf{U})$  mit  $(\sum_j \tilde{Z}_j^2)^{1/2}$  multipliziert. Kann man wieder (1) annehmen, so gilt

$$\sum_{j=1}^{\tilde{r}} \tilde{Z}_j^2 = \tilde{a} \sum_{j=1}^n f_j^2(0)$$

und

$$\sum_{j=1}^r Z_j^2 = \hat{a} \sum_{j=1}^n f_j^2(0).$$

Die Größen  $\tilde{a}$  und  $\hat{a}$  kann man aus der Änderung der Skalenfaktoren berechnen. Multipliziert man dann die  $E(\mathbf{H})$  mit  $\sqrt{\tilde{a}}$  und die  $E(\mathbf{U})$  mit  $\sqrt{\hat{a}}$ , so sollten die

sich überlagernden Bilder von Überlagerungs- und Differenzstruktur auf demselben Niveau sein, wenn genügend Reflexe zur Fouriersynthese verwendet werden.

#### 4. Pseudotranslationen vom Index $p = 2$

Bei einer gegebenen Struktur werden in der Regel verschiedenen Abweichungen von der idealen Symmetrie vorhanden sein. Hier sollen die typischen Fälle separiert werden, um einen Eindruck von den möglichen Effekten zu gewinnen. Entsteht die Pseudotranslation dadurch, dass die Koppelung der Atome durch  $\mathbf{t}$  entweder exakt oder überhaupt nicht erfüllt ist oder durch  $\mathbf{t}$  äquivalente Atome chemisch verschieden sind, so sind die Maxima in  $\rho^s(\mathbf{x})$  noch von kugelsymmetrischer Gestalt wie in  $\rho(\mathbf{x})$ . Solche Pseudotranslationen sollen vom Typ 1 heißen. Sind die durch  $\mathbf{t}$  gekoppelten Atome aber etwas aus der idealen Position herausgerückt, aber um weniger als den mittleren Radius der pseudoäquivalenten Atome, dann sind die Maxima in  $\rho^s(\mathbf{x})$  nicht mehr kugelsymmetrisch. Solche Pseudotranslationen sollen vom Typ 2 sein. Strukturen mit Pseudotranslationen vom Index 2 haben den Vorteil gegenüber allgemeinen Translationen, dass in  $\rho^s(\mathbf{x})$  keine rationalen Beziehungen zwischen den Koordinaten der Restmaxima bestehen können.

##### 4.1. Pseudotranslationen vom Typ 1

Die einfachsten Pseudotranslationen zeigen Strukturen aus  $N$  gleichen Atomen mit dem Formfaktor  $f_j$ , bei denen  $n$  Atome einer zusätzlichen Translation genügen, während es die restlichen  $m = N - n$  Atome nicht tun (vgl. Fig. 1a). Die Atome, die  $\mathbf{t}$  genügen, mögen die Koordinaten

$$\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n/2}, \mathbf{x}_1 + \mathbf{t}, \dots, \mathbf{x}_{n/2} + \mathbf{t}$$

haben, während die der übrigen Atome mit

$$\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m$$

bezeichnet werden. Die Strukturfaktoren der Hauptreflexe  $\mathbf{H}$  ( $\mathbf{H} \cdot \mathbf{t}$  ganz) lassen sich in der Form

$$F(\mathbf{H}) = 2 \left[ \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{y}_j) \right]$$

darstellen. Entsprechend gilt

$$F(\mathbf{U}) = \sum_{j=1}^m f_j \exp(2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{y}_j).$$

Ohne Kenntnis von der rationalen Abhängigkeit unter den Koordinaten würde man

$$\langle F_{\text{abs}}^2 \rangle = Nf^2 \quad (3)$$

erwarten. Unter der Berücksichtigung der rationalen Abhängigkeiten

$$\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{H}) \rangle = Nf^2(2 - m/N)$$

und

$$\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{U}) \rangle = Nf^2 m/N.$$

Als Gesamtintensität unter der Berücksichtigung der rationalen Abhängigkeit ergibt sich wieder (3). Die Intensität ist nur ungleich verteilt auf die Haupt- und Überstrukturreflexe. Durch Standardnormierung erhält man also  $k_r$  und  $B_r$  und anstelle der richtigen  $E$ -Werte  $E_r$  erhält man

$$E(\mathbf{H}) = E_r(\mathbf{H})(2 - m/N)^{1/2}$$

bzw.

$$E(\mathbf{U}) = E_r(\mathbf{U})(m/N)^{1/2}.$$

Reskalieren der  $E$ -Werte für jede Klasse getrennt ergibt genau die  $E$ -Werte, die für Überlagerungs- bzw. reduzierte Struktur richtig wären. Dabei ist zu beachten, dass bei  $N$  gleichen Atomen in der Elementarzelle  $E$ -Werte mit der funktionalen Form ( $M = n/2 + m/4$ )

$$E(\mathbf{H}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{j=1}^{n/2} \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2\sqrt{M}} \sum_{j=1}^m \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{y}_j)$$

und

$$E(\mathbf{U}) = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{j=1}^m \exp(2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{y}_j)$$

erzeugt werden.

Wenn die durch  $\mathbf{t}$  äquivalenten Atome in  $\rho(\mathbf{x})$  chemisch verschieden sind, die Koordinatenbedingung aber exakt erfüllt ist, verbleiben in  $\rho^s(\mathbf{x})$  kugelsymmetrisch um die ideale Lage verteilte Ladungen mit dem Formfaktor  $f_1 - f_2$ , wenn  $f_1$  und  $f_2$  die Formfaktoren der pseudoäquivalenten Atome beschreiben, mit einem Temperaturfaktor moduliert, falls die Atome verschieden schwingen. Ein Beispiel findet man in Fig. 3. Der neue Formfaktor kann vorallem im mittleren  $\sin \theta/\lambda$ -Bereich von der typischen Gestalt eines Formfaktors abweichen, grob kann man ihn trotzdem durch den Ansatz (1) beschreiben.

#### 4.2. Pseudotranslationen vom Typ 2

Sind die Koordinatenbeziehungen für die Pseudotranslation nicht exakt erfüllt, wird von den kugel-

symmetrischen Ladungsverteilungen in  $\rho(\mathbf{x})$  seitlich etwas abgeschnitten bei der Bildung von  $\rho^s(\mathbf{x})$  (vgl. Fig. 1b). Nicht selbstverständlich ist, was für 'normale' Atome automatisch folgt, nämlich dass aus der Positivität der Maxima in  $\rho^s(\mathbf{x})$  auch die Positivität des Formfaktors für die Restmaxima folgt. Und die Positivität des Formfaktors wird gerade bei der Ableitung der wahrscheinlichkeitstheoretischen Formeln vorausgesetzt. Analog zu Main (1976) für die Berechnung der Molekülformfaktoren kann man, indem man die Restmaxima um ihr Zentrum rotieren lässt, wieder kugelsymmetrische Ladungsverteilungen erhalten, die dann einen nur von  $\sin \theta/\lambda$  abhängigen Formfaktor für die Restmaxima liefern. In analytischer Näherung kann gezeigt werden (Böhme, 1981), dass der Formfaktor positiv bleibt. Um die Qualität dieser Näherung abzuschätzen, sind numerische Berechnungen der Formfaktoren in Vorbereitung.

#### 5. Pseudotranslationen vom Index $p \geq 3$

Im Prinzip können Strukturen mit Pseudotranslationen vom Index  $p > 2$  ebenso behandelt werden wie solche vom Index  $p = 2$ . Allerdings können hier Koppelungen zwischen den Koordinaten der Maxima in  $\rho^s(\mathbf{x})$  verbleiben. Dieser Fall entspricht einem neuen Typ vom Pseudosymmetrie: Von den für eine echte Translation  $\mathbf{t}$  notwendigen  $p$  äquivalenten Atomen treten in der gesuchten Struktur nicht alle auf, einige wenige fehlen. Ein eindimensionales Beispiel für eine Pseudotranslation  $t = 1/5$  dieser Art ist in Fig. 4 gegeben. Enthält die Struktur allgemeiner  $n$  Atome, wobei jeweils

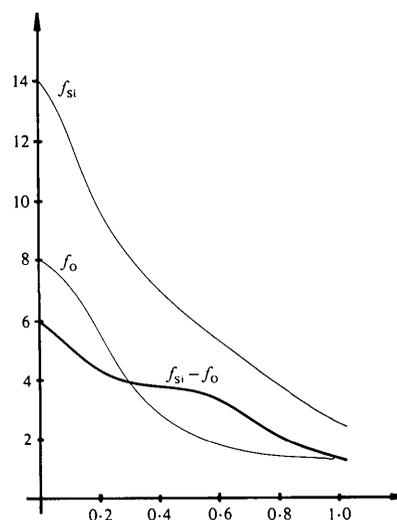


Fig. 3. Formfaktoren für Restmaxima, wenn die pseudoäquivalenten Atome exakt die Koordinatenbedingung erfüllen, aber chemisch verschieden sind (Beispiel:  $f_{s_i} - f_o$ ).

vier durch Translationen  $\mathbf{t}$  vom Index 5 gekoppelt sind, hat man für den Strukturfaktor die allgemeine Form

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{n/4} f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j) \times \underbrace{[1 + \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{t}) + \exp(2\pi i 2\mathbf{h} \cdot \mathbf{t}) + \exp(2\pi i 3\mathbf{h} \cdot \mathbf{t})]}_{=: X}$$

mit  $X = 4$  für die Hauptreflexe  $\mathbf{H}$  und  $X = -\exp(2\pi i 4\mathbf{U} \cdot \mathbf{t})$  für die Überstrukturreflexe  $\mathbf{U}$ . Daraus folgt eine unterschiedliche mittlere Intensität für die Reflexmengen  $\{\mathbf{H}\}$  und  $\{\mathbf{U}\}$ :

$$\langle F^2(\mathbf{H}) \rangle = 16 \sum_{j=1}^{n/4} f_j^2 = 4 \sum_{j=1}^n f_j^2$$

$$\langle F^2(\mathbf{U}) \rangle = \sum_{j=1}^{n/4} f_j^2 = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^n f_j^2.$$

Da Haupt- und Überstrukturreflexe im Verhältnis 1:4 auftreten, ergibt sich dieselbe mittlere Intensität, wie wenn man keine Pseudotranslation hätte. Man erhält also ohne Berücksichtigung der rationalen Abhängigkeit über die Wilson-Gerade den richtigen Skalenfaktor  $k_r$  und den richtigen Temperaturfaktor  $B_r$ . Bildet man mit diesen die  $E$ -Werte ohne Berücksichtigung der rationalen Abhängigkeit, so erhält man  $E$ -Werte mit ungleichen Mittelwerten:

$$\langle E^2(\mathbf{H}) \rangle = 4; \quad \langle E^2(\mathbf{U}) \rangle = \frac{1}{4}.$$

Man erkennt die Überstruktur also bei geeigneter Klassenbildung auch am ungleichen  $\langle E^2 \rangle$ . Verwenden wir den Ansatz der Trennung von Haupt- und Überstrukturreflexen: Die Hauptreflexe werden durch die Überlagerungsstruktur  $\rho(\mathbf{x})$  mit maximaler Symmetrie bestimmt. Ihre Strukturfaktoren sind gegeben durch

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^{n/4} f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$$

und es folgt

$$E_r(\mathbf{H}) = F_{\text{abs}}(\mathbf{H}) / [\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{H}) \rangle]^{1/2} = 0.5 E(\mathbf{H}).$$

Die reduzierte Struktur minimaler Symmetrie ist in diesem Fall gegeben durch

$$\rho^s(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \max\{\rho(\mathbf{x}), \dots, \rho(\mathbf{x} + 4\mathbf{t})\}.$$

In unserem speziellen Fall enthält die reduzierte Struktur an allen Orten  $\mathbf{y}_j = \mathbf{x}_j + 4\mathbf{t}$  ein negatives Maximum, also an allen Orten, wo die Atome in der Struktur für eine echte Translation gefehlt hatten. Die reduzierte Struktur minimaler Symmetrie ist eine überall negative Funktion. Sie wird von der entsprechenden positiven Funktion nach § 2 dadurch unterschieden, dass für grosses  $\kappa$  die Phasensummen zu

$\pi$  abgeschätzt werden müssen. Für die Überstrukturreflexe gilt damit

$$F(\mathbf{U}) = - \sum_{j=1}^{n/4} f_j \exp(2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{y}_j)$$

und

$$E_r(\mathbf{U}) = F_{\text{abs}}(\mathbf{U}) / [\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{U}) \rangle]^{1/2}.$$

Durch Reskalieren der  $E$ -Werte nach Standardverfahren erhält man also auch hier die richtigen  $E$ -Werte  $E_r(\mathbf{H})$  und  $E_r(\mathbf{U})$ .

Betrachtet man eine Struktur, in der von den notwendigen fünf äquivalenten Atomen nur drei in der gesuchten Struktur vorhanden sind, enthält auch die negative reduzierte Struktur rational abhängige Atome, aber weniger als die gesuchte Struktur, sodass man für die Überstrukturreflexe wahrscheinlich eher eine Abschätzung der Form  $\Phi = \pi$  glauben kann, weil man nur jeweils zwei gekoppelte Atome anstelle von jeweils drei gekoppelten Atomen in der positiven Struktur zu betrachten hat. Aber die rationale Abhängigkeit kann da bereits die richtige Abschätzung behindern. Zu beachten bleibt, dass bei anderen Strukturen die reduzierte Struktur auch durch ein oder  $n$  positive Maxima bestimmt sein kann, dann z. B. wenn neben den durch  $\mathbf{t}$  äquivalenten Atomen eines oder mehrere extra auftreten. Die Phasensummen für die Überstrukturreflexe sind also nicht automatisch zu  $\pi$  abzuschätzen. Falls aus Vorinformationen über die Struktur nicht geklärt werden kann, um welchen Typ von reduzierter Struktur es sich handelt, müssen beide Fälle  $\Phi = 0$  und  $\Phi = \pi$  getestet werden. Am Beispiel in Fig. 5 sieht man ebenso, dass Fälle auftreten können, in denen die reduzierte Struktur minimaler Symmetrie positive und negative Maxima enthalten kann, sodass Abschätzungen über die Phasensumme  $\Phi$  unsicher sind. Demzufolge ist es verständlich, dass durch gesonderte

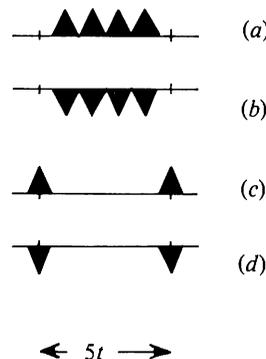


Fig. 4. Ebenes Beispiel für eine Struktur  $\rho(\mathbf{x})$  mit Pseudotranslation  $\mathbf{t} = \frac{1}{4}$ : (a)  $\rho(\mathbf{x})$  mit Fourierkoeffizienten  $F(\mathbf{U})$  und Phasen  $\varphi(\mathbf{U})$ ; (b)  $-\rho(\mathbf{x})$  mit Fourierkoeffizienten  $-F(\mathbf{U})$  und Phasen  $\varphi(\mathbf{U}) + \pi$ ; (c)  $-\rho^s(\mathbf{x})$  mit Fourierkoeffizienten  $-F(\mathbf{U}) = -F^s(\mathbf{U})$  und Phasen  $\varphi(\mathbf{U}) + \pi$ ; (d)  $\rho^s(\mathbf{x})$  mit Fourierkoeffizienten  $F^s(\mathbf{U}) = F(\mathbf{U})$  und Phasen  $\varphi(\mathbf{U})$ .

Behandlung der Reflexe in verschiedenen Paritätsklassen besonders viele praktische Erfolge erzielt wurden. Denn unter diesen sind viele Strukturen mit Pseudotranslationen vom Index 2, bei denen ja keine unterschiedliche Behandlung für die Triplets aus Überstrukturreflexen nötig werden kann.

Bei mehreren unabhängigen Pseudotranslationen setzt man das hier vorgeschlagene Verfahren iterativ an. Die Prozedur kann auch auf pseudozentrosymmetrische Strukturen angewendet werden, indem man den Real- und den Imaginärteil der Strukturfaktoren separat betrachtet (Böhme, 1981). In diesem Fall muss man allerdings die Koordinaten der Maxima der zentrosymmetrischen Näherung bestimmen.

## 6. Beispiele

### 6.1. $[\text{Co(en)}_2(\text{NCS})_2]\text{Ag}(\text{SCN})_2$

Die Kristalle haben trikline Symmetrie mit den Gitterkonstanten  $a = 11,04$ ,  $b = 11,109$ ,  $c = 7,553$  Å,  $\alpha = 73,4$ ,  $\beta = 80$  und  $\gamma = 79,6^\circ$  und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle mit Raumgruppe  $P1$ . Bei der Normierung ist eine Pseudo- $I$ -Zentrierung zu erkennen aus den Mittelwerten  $\langle E^2 \rangle$  für die einzelnen Paritätsklassen

$$\begin{array}{cccccccc} ggg & ggu & gug & guu & ugg & ugu & uug & uuu \\ \langle E^2 \rangle & 1,4 & 0,7 & 0,7 & 1,4 & 0,6 & 1,3 & 1,4 & 0,6. \end{array}$$

Wendet man das Konzept von Überlagerungs- und Differenzstruktur an, so gilt für die Hauptreflexe  $\langle E^2 \rangle = 1,38$  und für die Überstrukturreflexe  $\langle E^2 \rangle = 0,64$ . Normiert man die Hauptreflexe allein und verwendet sie zur Strukturbestimmung, so erhält man die Lage der Schweratome in der Überlagerungsstruktur, also in  $I\bar{1}$ . Darin überlagern sich das Bild der Struktur mit dem um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  verschobenen Bild. Aus der verfeinerten Struktur (Kehr, Böhme & Thiele, 1982) sieht man, dass die zwei Cobalt- und vier Schwefelatome aus der gesuchten Struktur der Symmetrie  $I\bar{1}$  genügen, während es die übrigen Atome nicht tun. Die Überlagerungsstruktur  $\hat{\rho}(\mathbf{x})$  in  $I\bar{1}$  enthält also zwei Cobalt- und vier Schwefelatome mit der Höhe 1 und die übrigen

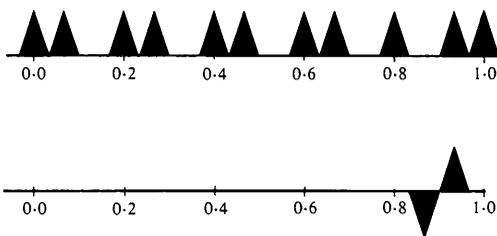


Fig. 5. Eindimensionales Beispiel für eine Struktur mit Pseudotranslation  $t = \frac{1}{2}$ : Die reduzierte Struktur minimaler Symmetrie enthält genauso viele positive wie negative Atome gleicher Sorte.

Atome in doppelter Anzahl wie in der gesuchten Struktur mit der Höhe  $\frac{1}{2}$ . Die reduzierte Struktur entsteht aus  $\rho(\mathbf{x})$ , indem man die zwei Cobalt- und vier Schwefelatome aus der Elementarzelle von  $\rho(\mathbf{x})$  entfernt. So erhält man als Inhalt der Elementarzellen:

gesuchte Struktur $\rho(\mathbf{x})$	Überlagerungsstruktur $\hat{\rho}(\mathbf{x})$	reduzierte Struktur $\rho^s(\mathbf{x})$
$2 \times \text{Ag}$	$4 \times \frac{1}{2} \text{Ag}$	$2 \times \text{Ag}$
$2 \times \text{Co}$	$2 \times \text{Co}$	—
$8 \times \text{S}$	$4 \times \text{S}; 8 \times \frac{1}{2} \text{S}$	$4 \times \text{S}$
$16 \times \text{N}$	$32 \times \frac{1}{2} \text{N}$	$16 \times \text{N}$
$16 \times \text{C}$	$32 \times \frac{1}{2} \text{C}$	$16 \times \text{C}$
$32 \times \text{H}$	$64 \times \frac{1}{2} \text{H}$	$32 \times \text{H}$

Daraus erhält man die erwartete mittlere Intensität für die verschiedenen Strukturen (wenn  $f_{\text{Ag}}$  den Formfaktor für Silber beschreibt usw.):

Gesamtstruktur:

$$\sum_j f_j^2 = 2f_{\text{Ag}}^2 + 2f_{\text{Co}}^2 + 8f_{\text{S}}^2 + 16f_{\text{N}}^2 + 16f_{\text{C}}^2 + 32f_{\text{H}}^2$$

Überlagerungsstruktur:

$$\sum_j g_j^2 = \frac{1}{2}f_{\text{Ag}}^2 + f_{\text{Co}}^2 + 3f_{\text{S}}^2 + 4f_{\text{N}}^2 + 4f_{\text{C}}^2 + 8f_{\text{H}}^2$$

reduzierte Struktur:

$$\sum_j \tilde{g}_j^2 = 2f_{\text{Ag}}^2 + 4f_{\text{S}}^2 + 16f_{\text{N}}^2 + 16f_{\text{C}}^2 + 32f_{\text{H}}^2$$

Trägt man die erwartete mittlere Intensität für alle drei Strukturen gegen  $\sin \theta/\lambda$  auf, so erhält man den in Fig. 6 gezeigten Kurvenverlauf. Der Formfaktorabfall für alle drei Fälle unterscheidet sich nicht wesentlich, sodass der Ansatz (1) mit  $B_0 = 0,0$  sinnvoll ist. Errechnen wir  $a$  aus (1) für  $\sin \theta/\lambda = 0,0$  und berücksichtigen dabei, dass die Überlagerungsstruktur nicht primitiv ist, so ergibt sich für die

Überlagerungsstruktur:

$$\tilde{a} = 4 \left( \sum_j g_j^2 \right) / \left( \sum_j f_j^2 \right) = 4.2942/9284 = 1,33$$

reduzierte Struktur:

$$\tilde{a} = \left( \sum_{j=1}^r \tilde{g}_j^2 \right) / \left( \sum_{j=1}^n f_j^2 \right) = 6780/9284 = 0,73.$$

Man erkennt hier die Werte von  $\langle E^2 \rangle$  für die Haupt- und Überstrukturreflexe wieder. Aus (2) ergibt sich der Zusammenhang der bei der getrennten Normierung erhaltenen Skalenfaktoren zu  $k = k_r \sqrt{a}$ . Vergleicht man die mit diesem Ansatz bestimmten Werte mit den nach dem Wilson-Verfahren tatsächlich berechneten,

so ergibt sich nach Tabelle 1 eine gute Übereinstimmung. Berechnet man mit der verfeinerten Struktur ( $R = 6,0\%$  für alle Reflexe mit  $\theta \leq 22^\circ$ ) die Vorzeichen für die Reflexe und damit die Produkte der Vorzeichen für die verwendeten Triplets, so findet man, dass kein einziges für die 2176 Relationen mit  $\kappa \geq 2,0$  von +1 verschieden ist. Die Abschätzungen sind dabei auch gut für Triplets vom gemischten Typ, wobei allerdings zu beachten ist, dass einmal sowieso wenig Atome in der Zelle sind und dass die Überlagerungsstruktur und die reduzierte Struktur beide in ihrer Elementarzelle je zwei starke Maxima enthalten neben anderen schwächeren. Die  $E$ -Werte  $E(\mathbf{H})$  und  $E(\mathbf{U})$  unterscheiden sich im Typ also nicht so sehr, wenn auch ein Teil der Atomkoordinaten verschieden ist.

6.2.  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ )

Die Überlagerungsstruktur des Eukryptits ist verwandt mit der Struktur des Quarzes. Die Elementarzelle der gesuchten Struktur dagegen muss wegen der Überstrukturreflexe in jeder Richtung doppelt so gross sein. Im Vergleich der idealen mit den tatsächlichen

Tabelle 1. Theoretische und berechnete Skalenfaktoren  $k$  und Temperaturfaktoren  $B$  für  $[\text{Co(en)}_2(\text{NCS})_2]\text{-Ag}(\text{SCN})_2$

	berechneter Skalenfaktor	$a$	theoretischer Skalenfaktor
gesuchte Struktur (alle Reflexe)	$k_r = 145,1$ $B_r = 3,1$		
Überlagerungsstruktur (Hauptreflexe)	$k = 236,0$ $B = 3,1$	1,33	$k = 235,5$
reduzierte Struktur (Überstrukturreflexe)	$k = 119,2$ $B = 3,2$	0,73	$k = 124,7$

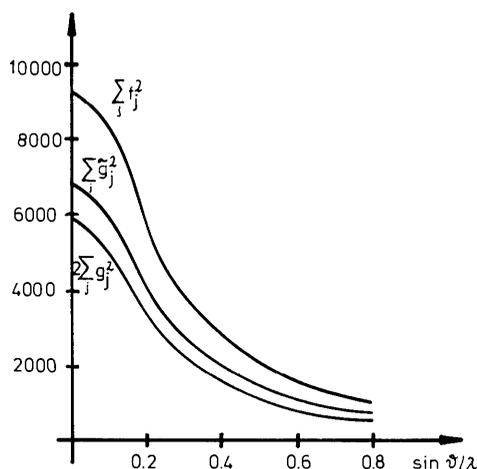


Fig. 6.  $[\text{Co(en)}_2(\text{NCS})_2]\text{Ag}(\text{SCN})_2$ : erwartete mittlere Intensität für alle Reflexe gemeinsam und für Haupt- und Überstrukturreflexe getrennt.

Atomparametern (Tscherry, Schulz & Laves, 1972) ergibt sich  $\rho^s(\mathbf{x})$ : Si und Al teilen sich die Siliziumlagen im Quarz, die Hälfte der Li in der Idealstruktur sind zu unterdrücken und vorallem die Sauerstoffatome sind aus ihrer Idealposition herausgerückt. Die erwartete mittlere Intensität für die Überstrukturreflexe ist also gegeben durch  $12f_{\text{Li}}^2 + 12(f_{\text{Si}} - f_{\text{Al}})^2$ , vermehrt um den Anteil, der sich aus den durch Koordinatenverschiebungen bedingten Restmaxima ergibt. Die Normierung zeigt deutlich den Überstruktureffekt:

$\langle E^2 \rangle$	für die Reflexe vom Typ
7,47	$ggg$
0,16	$ggu$
0,13	$guu, ugu, uuu$
0,04	$gug, ugg, uug$ .

Trotzdem wird wie erwartet der so errechnete Skalenfaktor von 9,4 und der allgemeine Temperaturfaktor von 0,4 ziemlich gut bei der Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate bestätigt. Die durch Reskalierung erzeugte Menge von Reflexen mit starken  $E$ -Werten ist schlecht verknüpft, sodass die Phasenbestimmung mit Hilfe von Triplets Schwierigkeiten bereitet. Fasst man die  $ggg$ -Reflexe als Hauptreflexe auf und alle übrigen Reflexe als Überstrukturreflexe und normiert beide Klassen von Reflexen getrennt, so lässt sich mit der entstehenden Menge von starken  $E$ -Werten die Struktur bestimmen (Böhme, 1981). Tabelle 2 zeigt, dass vorallem der Skalenfaktor und der Temperaturfaktor für die Überstrukturreflexe sich gegenüber den beim Reskalieren verwendeten geändert hat. Dementsprechend ändern sich im wesentlichen die  $E$ -werte der Überstrukturreflexe. Die Mittelwerte über die Potenzen von  $E$  entsprechen nun den theoretischen Werten, während die  $E^2$ -Werte auch bei dieser Normierung ungleich auf die verbleibenden Paritätsklassen verteilt sind – und zwar sind bedingt durch die spezielle Lage der Atome in der Zelle alle Reflexe der Typen  $gug, ugg$  und  $uug$  systematisch schwach. Sie erhalten bei der von uns vorgeschlagenen Normierung auch schwache  $E$ -Werte, was den Gang der Strukturbestimmung aber nicht behindert. Die ungewöhnliche Höhe von Skalenfaktor und Temperaturfaktor für die Überstrukturreflexe lässt sich dadurch erklären, dass sich die wirkliche absolute Intensität  $\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{U}) \rangle$  nach Gleichung (1) durch

$$\sum_j \tilde{g}_j^2 = \left( \sum_{j=1}^n f_j^2 \right) 0,034 \exp(1,2 \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

Tabelle 2. Berechnete Skalenfaktoren und Temperaturfaktoren für Eukryptit

alle Reflexe	$B = 0,4$	$k = 9,4$
Hauptreflexe $ggg$ allein	$B = 0,4$	$k = 8,9$
Überstrukturreflexe allein	$B = -0,6$	$k = 1,8$

annähern lässt (vgl. Fig. 7). Dabei erhält man den konstanten Faktor  $a$  durch  $a = 0,034 = (k/k_r)^2 = (1,8/9,4)^2$  und  $B_0 = 0,6$  durch optimales Angleichen der Funktion  $0,034 (\sum_j f_j^2)$  an die wirkliche absolute Intensität. Man erhält so auf formale Weise ein  $B_r = B - B_0 \approx 0,0$ . Vergleicht man diese mit der beim Reskalieren erwarteten mittleren Intensität von  $0,14 \sum_{j=1}^n f_j^2$ , so sieht man, dass beim Reskalieren vorallem bei kleinem  $\sin \theta/\lambda$  viel zu viel Intensität erwartet wird, die  $E$ -Werte also viel zu klein werden. Der Erfolg ist, dass man beim getrennten Normieren insgesamt grössere  $E$ -Werte erhält, insbesondere auch bei kleinem  $\sin \theta/\lambda$ . Der unerwartete Verlauf von  $\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{U}) \rangle$  in Abhängigkeit von  $\sin \theta/\lambda$  scheint nicht zufällig pathologisch zu sein. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Formfaktoren für die Restmaxima, wie sie bei nicht exakt erfüllten Pseudotranslationen wenig idealisiert in der reduzierten Zelle verbleiben, nicht von der Form 'normaler' Formfaktoren sind, sondern langsamer als sie abfallen und ihr Maximum nicht bei

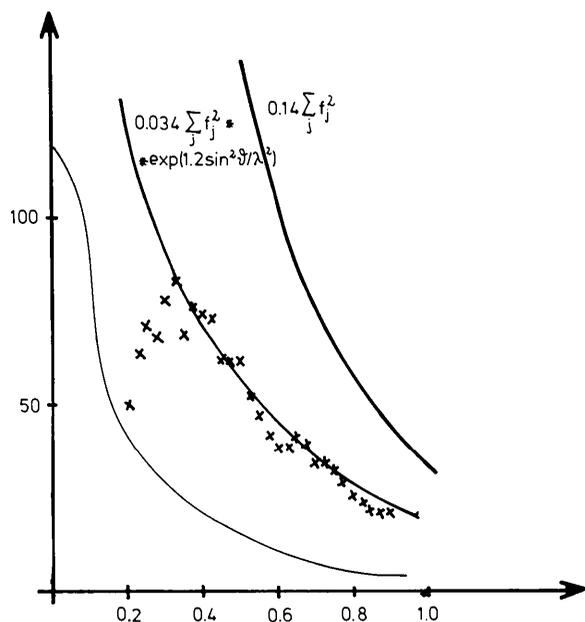


Fig. 7.  $\beta$ -Eukryptit: aus den Koordinaten der bekannten Struktur berechnete mittlere Intensität  $\langle F_{\text{abs}}^2(\mathbf{U}) \rangle$  (x) gegen die erwartete mittlere Intensität für die Überstrukturreflexe beim Reskalieren ( $0,14 \sum f_j^2$ ) und beim getrennten Normieren [ $0,034 \exp(1,2 \sin^2 \theta/\lambda^2) \sum f_j^2$ ]. Ebenso wird  $12f_{\text{Li}}^2 + 12(f_{\text{Si}} - f_{\text{Al}})^2$  gegeben.

$\sin \theta/\lambda = 0,0$  haben. Solange das Maximum nicht bei zu grossem  $\sin \theta/\lambda$  liegt, kann man die Restmaxima einfach als Atome mit weniger starkem Abfall des Formfaktors als dem der Ausgangsatome betrachten. Eventuell kann dabei ein kleiner oder negativer Temperaturfaktor auftreten. Systematisches Untersuchen des Formfaktorverhaltens für Überstrukturreflexe von Strukturen mit Pseudotranslationen vom Typ 2 ist in Vorbereitung.

Die notwendigen Rechnungen für die Beispiele wurden auf der PDP 11/45 des Lehrstuhls für Kristallographie, Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Ich danke Herrn Professor Dr H. Burzlaff für die freundliche Bereitstellung der Rechenzeit.

#### Literatur

- BEURSKENS, P. T. & NOORDIK, J. H. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 187–188.
- BÖHME, R. (1981). *Der Einfluss von Pseudosymmetrien bei der Anwendung direkter Methoden in der Röntgenstrukturanalyse*. Habilitationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg.
- BUERGER, M. (1947). *J. Chem. Phys.* **15**, 1.
- BUERGER, M. (1956). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **42**, 776.
- BUERGER, M. (1959). *Vector space*. New York: Wiley.
- HAUPTMAN, H. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 877–882.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 846–850.
- ITO, T. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 399–411.
- JEFFERY, J. W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 776–777.
- KEHR, A., BÖHME, R. & THIELE, G. (1982). In Vorbereitung.
- MAIN, P. (1976). *Crystallographic computing techniques*, herausgegeben von F. R. AHMED, K. HUML & B. SEDLACEK, pp. 97–105. Copenhagen: Munksgaard.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOLFFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England und Univ. Louvain-la-Neuve, Belgien.
- QURASHI, M. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 307–310.
- SHELDRIK, G. M. (1978). *SHELX 78*. Program for crystal structure determination. Univ. Cambridge, England.
- TAKÉUCHI, Y. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 120–136.
- TSCHERRY, T., SCHULZ, H. & LAVES, F. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 161–198.