

and consequently

$$0 = \sum_{h'} |E_{-h} E_{h'} E_{h-h'}| \\ \times \{ \sin(\varphi_h + \varphi_{h'} + \varphi_{h-h'}) + \sin(\varphi_h + \varphi_{h'} + \varphi_{-h+h'}) \\ + \sin(\varphi_h + \varphi_{-h'} + \varphi_{h-h'}) \}. \quad (A3)$$

After some algebraic manipulation, the following tangent formula results:

$$\varphi_h = \text{phase of } \left\{ - \sum_{h'} [E_{h'} E_{h-h'} + E_{h'} E_{-h+h'} + E_{-h} E_{h-h'}] \right\}. \quad (A4)$$

Since for the correct phase  $\varphi_{-h'} = \varphi_{h'}$  and  $\varphi_{-h+h'} = \varphi_{h-h'}$ , (A4) can be further reduced to

$$\varphi_h = \text{phase of } \left\{ - \sum_{h'} E_{h'} E_{h-h'} \right\}. \quad (A5)$$

#### References

- ALCALDE, E., DINARES, I., MIRAVITLLES, C. & RIUS, J. (1990). Submitted to *J. Org. Chem.*
- ALLEGRA, G. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 213-220.
- ANZENHOFER, K. & HOPPE, W. (1962). *Phys. Verh.* **13**, 119.
- COCHRAN, W. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 65-67.
- COCHRAN, W. & DOUGLAS, A. S. (1957). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **243**, 281.
- DEBAERDEMAEKER, T., TATE, C. & WOOLFSON, M. M. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 286-290.
- DEBAERDEMAEKER, T., TATE, C. & WOOLFSON, M. M. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 353-357.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *The Solution of the Phase Problem: I. The Centrosymmetric Crystal. Am. Crystallogr. Assoc. Monogr. No. 3.* Wilmington: The Letter Shop.
- HOPPE, W. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 536-537.
- HOPPE, W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1056-1057.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635-651.
- MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1962). *Phys. Verh.* **13**, 118.
- MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1046-1051.
- PATTERSON, A. L. (1935). *Z. Kristallogr. Teil A*, **90**, 517-542.
- RIUS, J. & MIRAVITLLES, C. (1989). *Acta Cryst.* **A45**, 490-494.
- SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60-65.
- SCHENK, H. (1988). In *Crystallographic Computing 4*, edited by N. W. ISAACS & M. R. TAYLOR, pp. 31-43. IUCr/Oxford Univ. Press.
- TEIXIDOR, F., VIÑAS, C., RIUS, J., MIRAVITLLES, C. & CASABO, J. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 149-152.

*Acta Cryst.* (1991). **A47**, 55-56

**Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum: Kommensurabler Kompositkristall.** Von KATSUO KATO und MITSUKO ONODA, *Mukizaishitsu Kenkyusho*,\* 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Received 27 May 1990; accepted 22 August 1990)

#### Abstract

The superspace-group approach formulated for incommensurate composite crystals by Janner & Janssen [*Acta Cryst.* (1980), **A36**, 408-415] is applicable to the structure refinement of commensurate composite crystals, if the number and the coordinates of summation points in the structure-factor formula are determined through an algorithm given in the text.

Die mehrdimensionale Darstellung des Kompositkristalls wurde von Janner & Janssen (1980) entwickelt. Kürzlich hat Kato (1990) anhand von zwei Anwendungsbeispielen gezeigt, daß sie für die Strukturverfeinerung derartiger Kristalle sehr geeignet ist. Inzwischen ist die mehrdimensionale Verfeinerungsmethode auf einen neuen Kompositkristall (PbS)<sub>1,12</sub>VS<sub>2</sub> erfolgreich angewandt worden (Onoda, Kato, Gotoh & Oosawa, 1990). Obwohl diese Methode vorerst für nicht-kommensurable Kompositkristalle gedacht war, läßt sie sich auch auf einen kommensurablen anwenden. Im folgenden soll kurz beschrieben werden, wie sie gehandhabt wird.

Einbettung eines Atoms in den (3+d)-dimensionalen Raum erfolgt nach Janner & Janssen (1980) mit Hilfe einer

linearen Abbildung  $\pi_v$ . Das eingebettete Atom wird mittels eines beliebigen d-dimensionalen Vektors  $t$  wie  $(x - \pi_v t, t)$  dargestellt. Kato (1990) hat hierzu eine Matrix  $P$  (Eigentlich  $P^v$ ; auf  $v$ , die Nummer des betreffenden Teilsystems, wird allgemein verzichtet) eingeführt, welche die gleiche Einbettung durch  $P(x, t)$  bewirkt. Das hierdurch entstehende Atombild stellt ein unendlich ausgedehntes, periodisches Gebilde im (3+d)-dimensionalen Raum dar. Wenn man eine Lage-Modulation des Atoms außer acht läßt, so ist das Atombild eine d-dimensionale Hyperebene.

Sind alle Elemente der  $\sigma$ -Matrix (Janner & Janssen, 1980) rationale Zahlen, so liegt ein kommensurabler Kompositkristall vor. Aus der (3+i)-ten Zeile ( $i = 1, \dots, d$ ) von  $P^{-1}$  leitet man einen Vektor  $h^i$  her, indem man die Zeilenelemente zunächst als reduzierte Brüche darstellt und dann mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Nenner multipliziert. Die (3+d)-dimensionalen Indexvektoren  $h + \sum_{i=1}^d p_i h^i$  mit beliebigem ganzzahligen  $p_i$  beziehen sich auf ein und denselben Reflex im dreidimensionalen Raum. Yamamoto (1982) hat gezeigt, daß in kommensurablen Fällen die Integration in der Strukturformel einer gewöhnlichen modulierten Struktur in eine Summation übergeht. Die Strukturformel eines kommensurablen Kompositkristalls läßt sich im wesentlichen wie folgt niederschreiben:

$$F(h) = \sum_j [f_j / M \text{Det}(P)] \sum_{m=1}^M \exp [2\pi i h P(x, t_m)_j].$$

\* Staatliches Institut für anorganische Materialforschung (National Institute for Research in Inorganic Materials).

Die Anzahl  $M$  und die Koordinaten  $t_m$  der Stützpunkte errechnen sich für jedes einzelne Teilsystem durch folgenden Algorithmus, der bereits im Verfeinerungsprogramm\* eingebaut ist.

$Z$  sei die  $3 \times (3+d)$ -Matrix, die ein Teilsystem auf das Minimalsystem bezieht (Janner & Janssen, 1980). Man erstelle eine  $(3+d) \times (3+d)$ -Matrix  $U$  mit ganzzahligen Elementen, welche die Eigenschaften  $(ZU)_{ii} \neq 0$ ,  $(ZU)_{ij} = 0$  ( $j > i$ ) aufweist. So sind die letzten  $d$  Spaltenvektoren  $u^1, \dots, u^d$  von  $U$  die Kantenvektoren des Elementarbereichs eines Atombildes des betreffenden Teilsystems. Aus den skalaren Produkten  $h^i \cdot u_j$  mit  $i, j = 1, \dots, d$  stelle man eine Matrix  $G$  zusammen. Die Vektoren  $G^{-1}(m_1, \dots, m_d)^t$  mit beliebigen ganzen Zahlen  $m_1, \dots, m_d$  bilden das  $d$ -dimensionale Gitter der gesuchten Stützpunkte. Zur Berechnung eines Strukturfaktors ziehe man diejenigen Punkte heran, die innerhalb eines Elementarbereichs fallen und setze ihre Anzahl in  $M$  ein.  $t_m$  ergibt sich aus dem  $t$ -Teil von  $P^{-1}G^{-1}(m_1, \dots, m_d)^t$ .

Sind nicht alle vierten bis  $(3+d)$ -ten Vektoren des Minimalsystems kommensurabel zu den ersten drei Vektoren, so stelle man die betreffenden  $\sigma$ -Elemente annähernd mit Brüchen  $p/q$  dar und suche nach einer Gerade oder Ebene im Gitter der Stützpunkte, in der die Punktdichte von der Wahl von  $p$  und  $q$  abhängt. Beim Berechnen eines Strukturfaktors integriere man ausnahmsweise diese Gerade bzw. Ebene entlang, während man in anderer Richtung eine Summation ausführt. Es wäre praktisch, den Elementarbereich so zu transformieren, daß seine Kante oder Fläche zu der ebengenannten Gerade bzw. Ebene parallel steht.

Wir danken Herrn Dr A. Yamamoto für wertvolle Diskussionen.

Wir danken Herrn Dr A. Yamamoto für wertvolle Diskussionen.

\* Das Verfeinerungsprogramm sowie die Programme zur Berechnung von interatomaren Abständen u. a. sind samt Beschreibung von Dateneingaben bei dem British Library Document Centre (Supplementary Publication No. SUP 53469:59 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

#### Literatur

- JANNER, A. & JANSSEN, T. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 408–415.  
 KATO, K. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 39–44.  
 ONODA, M., KATO, K., GOTOH, Y. & OOSAWA, Y. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 487–492.  
 YAMAMOTO, A. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 87–92.