

- HU, H. & DORSET, D. L. (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 283–290.
- HU, H., DORSET, D. L. & MOSS, B. (1989). *Ultramicroscopy*, **27**, 161–170.
- ISHIGURO, T. & HIROTSU, Y. (1992). *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L481–L483.
- JAP, B. K. & GLAESER, R. M. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 57.
- JOHNSON, R. D., BETHUNE, D. S. & YANNONI, C. S. (1992). *Acc. Chem. Res.* **25**, 169–175.
- KRÄTSCHMER, W., LAMB, L. D., FOSTIROPOULOS, K. & HUFFMANN, D. R. (1990). *Nature (London)*, **347**, 354–358.
- KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F. & SMALLEY, R. E. (1985). *Nature (London)*, **318**, 162–163.
- LI, J. Q., ZHAO, Z. C., LI, Y. L., ZHU, D. B., GAN, Z. Z. & YIN, D. C. (1992). *Physica (Utrecht)*, **C196**, 135–140.
- LIU, S., LU, Y. J., KAPES, M. M. & IBERS, J. A. (1991). *Science*, **254**, 408–410.
- MUTO, S., VAN TENDELOO, G. & AMELINCKX, S. (1993). *Philos. Mag.* **B67**, 443–463.
- NEUMANN, D. A., COPLEY, J. R. D., CAPPELLETTI, R. L., KANITAKAHARA, W. A., LINDSTROM, R. M., CREEGAN, K. H., COX, D. H., ROMANOW, W. J., COUSTEL, N., MCCAULEY, J. M. JR, MALISZEWSKYJ, N. C., FISCHER, J. E. & SMITH, A. B. III (1991). *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3808–3811.
- ROGERS, D. (1980). *Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography*, edited by M. F. C. LADD & R. A. PALMER, pp. 23–92. New York: Plenum.
- SAITO, Y., SUZUKI, N., SHINOHARA, H., HAYASHI, T. & TOMITA, M. (1992). *Ultramicroscopy*, **41**, 1–9.
- SCHENK, H. (1991). Editor. *Direct Methods of Solving Crystal Structures NATO ASI Ser. B*, Vol. 274. New York: Plenum.
- TEBBE, F. N., HARLOW, R. C., CHASE, D. B., THORN, D. L., CAMPBELL, G. C. JR, CALABRESE, J. C., HERRON, N., YOUNG, R. J. JR & WASSERMAN, E. (1992). *Science*, **256**, 822–825.
- TIVOL, W. F., DORSET, D. L., McCOURT, M. P. & TURNER, J. N. (1993). *Microsc. Soc. Am. Bull.* **23**(1), 91–98.
- Tripos Associates, Inc., (1991). *SYBYL Molecular Modeling Software*, Version 5.4. St Louis, MO, USA.
- TYCKO, R., DABBAGH, G., FLEMING, R. M., HADDON, R. C., MAKIJA, A. V. & ZAHURAK, S. M. (1991). *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886–1889.
- TYCKO, R., HADDON, R. D., DABBAGH, G., GLARUM, S. H., DOUGLASS, D. C. & MUJSCE, A. M. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 518–520.
- VAN TENDELOO, G., OP DE BEECK, M., AMELINCKX, S., BOHR, J. & KRÄTSCHMER, W. (1991). *Europhys. Lett.* **15**, 295–300.
- VAN TENDELOO, G., VAN HEURCK, C., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., VERHEIJEN, M. A., VAN LOOSDECHT, P. H. M. & MEIJER, G. M. (1992). *J. Phys. Chem.* **96**, 7424–7430.
- WANG, S. & BUSEK, P. R. (1991). *Chem. Phys. Lett.* **182**, 1–4.
- YANNONI, C. S., JOHNSON, R. D., MEIJER, G., BETHUNE, D. S. & SALEM, J. R. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 9–10.
- YAO, N., KLEIN, C. F., BEHAL, S. K., DISKO, M. M., SHERWOOD, R. D. & COX, D. M. (1992). *Phys. Rev. B*, **45**, 11366–11369.

Acta Cryst. (1994). **A50**, 351–357

Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum. II

VON KATSUO KATO

Mukizaishitsu Kenkyusho,* 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 3. August 1993; angenommen am 16. November 1993)

Abstract

A method for the structure refinement of composite crystals based on the multidimensional formalism of Janner & Janssen [*Acta Cryst.* (1980), **A36**, 408–415] and successfully applied to 'LaCrS₃' and $M_{10}Cu_{17}O_{29}$ ($M = Bi_{0.031}Ca_{0.564}Sr_{0.405}$) [Kato (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 39–44] is fully described. This method is also applicable to a commensurate composite crystal. Methods for treating atoms in special positions and for calculating bond lengths and angles are presented in detail. In all of these methods, a square matrix P that transforms the subsystem coordinates into the coordinates of the common system plays an important role.

Einleitung

Die von Janner & Janssen (1980*a,b*) entwickelte Theorie, einen Kompositkristall als einen peri-

odischen 'Kristall' im mehrdimensionalen Raum zu beschreiben, blieb relativ lange unbeachtet, bis die Synthese einer Reihe von komplexen Sulfiden mit Kompositstruktur (Guemas, Rabu, Meerschaut & Rouxel, 1988; Williams & Hyde, 1988; Wiegiers, Meetsma, Haange & de Boer, 1988, 1989; Meetsma, Wiegiers, Haange & de Boer, 1989; Oosawa, Gotoh & Onoda, 1989; Wiegiers, Meetsma, Van Smaalen, Haange, Wulff, Zeinstra, de Boer, Kuypers, Van Tendeloo, Van Landuyt, Amelinckx, Meerschaut, Rabu & Rouxel, 1989) sowie die Entdeckung von Kompositkristallen unter den supraleitenden komplexen Kupferoxiden und verwandten Verbindungen (Kato, Takayama-Muromachi, Kosuda & Uchida, 1988; McCarron, Subramanian, Calabrese & Harlow, 1988; Siegrist, Schneemeyer, Sunshine, Waszczak & Roth, 1988) den Anlaß boten, diese Theorie als Grundlage einer Strukturverfeinerung anzuwenden. Nach Yamamoto (1993) sind inzwischen zahlreiche Beispiele von Kompositkristallen bekannt geworden und es liegen mehrere Strukturuntersuchungen vor, in denen diese Theorie erfolgreich

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

angewendet wurde. Für die Strukturverfeinerung eines Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum existieren nach ihm mindestens drei verschiedene Methoden bzw. Rechenprogramme, darunter eines des Verfassers (Kato, 1990), in denen die Theorie unterschiedlich gehandhabt wird.

Der Verfasser hat es bisher versäumt, seine Methode, die in *FMLSM* und anderen Programmen realisiert ist, mit genügender Ausführlichkeit zu beschreiben, während die Programme bereits einiges Mal benutzt wurden (Onoda, Kato, Gotoh & Oosawa, 1990; Onoda & Kato, 1991; Onoda, Saeki, Yamamoto & Kato, 1993) und weiterhin benutzt werden sollen. Es ist daher erforderlich, die Grundzüge der Methode und ihre mathematischen Grundlagen verständlich zu beschreiben, zumal da sie in der Literatur nicht immer richtig verstanden wurden. Der Verfasser verzichtet jedoch darauf, auf die anderen Methoden näher einzugehen. Die Literatur hierüber ist in Yamamoto (1993) aufgelistet.

Koordinatensysteme

Seien $\mathbf{a}_{\nu 1}, \mathbf{a}_{\nu 2}, \mathbf{a}_{\nu 3}$ sowie $\mathbf{a}_{\nu 1}^*, \mathbf{a}_{\nu 2}^*, \mathbf{a}_{\nu 3}^*$ die direkten bzw. die reziproken Basisvektoren des ν -ten Teilsystems. Ein Minimalsystem $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*$ mit

$$\mathbf{a}_{3+j}^* = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ji} \mathbf{a}_i^*, \quad j = 1, \dots, d \quad (1)$$

sei so definiert (Janner & Janssen, 1980b), daß jedes $\mathbf{a}_{\nu i}^*$ mit ganzzahligen Koeffizienten Z_{ik}^ν wie

$$\mathbf{a}_{\nu i}^* = \sum_{k=1}^{3+d} Z_{ik}^\nu \mathbf{a}_k^*, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

ausgedrückt wird und daß alle Reflexe einschließlich Satellitenreflexe ganzzahlig indiziert werden.

Um eine Basis $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*$ des reziproken Gitters Σ^* in einem $(3+d)$ -dimensionalen Raum $R^{3+d} = R^3 \oplus R^d$ ($R^3 \perp R^d$) aus den Vektoren $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^* \in R^3$ abzuleiten, nimmt man linear unabhängige Vektoren $\mathbf{b}_1^*, \dots, \mathbf{b}_d^* \in R^d$ und addiert sie jeweils zu $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*$ (Janner & Janssen, 1980b):

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i^* &= \mathbf{a}_i^*, \quad i = 1, 2, 3, \\ \mathbf{a}_{3+j}^* &= \mathbf{a}_{3+j}^* + \mathbf{b}_j^*, \quad j = 1, \dots, d. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Indizes der Reflexe $h = (h_1, \dots, h_{3+d})$ beziehen sich nunmehr auf (3). Die Reflexe h^ν mit $h^\nu = (h, k, l)Z^\nu$ [oder mit P^ν (siehe unten) $h^\nu P^\nu = (h, k, l, 0, \dots, 0)$] und $h, k, l \equiv 0 \pmod{1}$ sind die Hauptreflexe des ν -ten Teilsystems. Wir bezeichnen mit H^ν die Gesamtmenge von h^ν , auf die wir uns später beziehen werden.

Die Basisvektoren des entsprechenden direkten Gitters Σ sind

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i &= \mathbf{a}_i - \sum_{j=1}^d \sigma_{ji} \mathbf{b}_j, \quad i = 1, 2, 3, \\ \mathbf{a}_{3+j} &= \mathbf{b}_j, \quad j = 1, \dots, d, \end{aligned} \quad (4)$$

wobei \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) und \mathbf{b}_j ($j = 1, \dots, d$) die direkten Basen darstellen, die \mathbf{a}_i^* ($i = 1, 2, 3$) bzw. \mathbf{b}_j^* ($j = 1, \dots, d$) entsprechen. Die Matrizen und Vektoren $\{R|\nu\}$, die die Superraumgruppe darstellen, beziehen sich auf die Basis (4). Die Vektoren \mathbf{b}_j und \mathbf{b}_j^* ($j = 1, \dots, d$) müssen daher mit der Symmetrie der Superraumgruppe verträglich sein.

Aus den Matrixelementen σ_{ji} und Z_{ik}^ν sowie dem Kroneckerschen δ_{ji} baut man das Inverse einer regulären Matrix P^ν (Auf den hochgestellten Index ν wird im folgenden allgemein verzichtet. Man verstehe unter P und P^{-1} immer diejenigen des betreffenden Teilsystems.) wie folgt auf (Kato, 1990):

$$\begin{aligned} P_{ik}^{-1} &= Z_{ik}^\nu, \quad i = 1, 2, 3, \quad k = 1, \dots, 3+d \\ P_{3+j,i}^{-1} &= -\sigma_{ji}, \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, \dots, d, \\ P_{3+j,3+l}^{-1} &= \delta_{jl}, \quad j = 1, \dots, d, \quad l = 1, \dots, d. \end{aligned} \quad (5)$$

Multipliziert man P^{-1} des ν -ten Teilsystems mit den Vektoren des Minimalsystems, so erhält man.

$$(\mathbf{a}_{\nu 1}^*, \mathbf{a}_{\nu 2}^*, \mathbf{a}_{\nu 3}^*, 0, \dots, 0) = (\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*) (P^{-1})^T. \quad (6)$$

P^{-1} bewirkt also gleiche Basistransformation wie Z^ν ; seine Wirkung ist jedoch durch P umkehrbar, während Z^ν kein Inverses besitzt. Aus der Multiplikation von P^{-1} oder P mit der Basis $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*$ bzw. $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{3+d}$ ergibt sich eine reziproke bzw. direkte Basis des betreffenden Teilsystems:

$$(\mathbf{a}_{\nu 1}^*, \mathbf{a}_{\nu 2}^*, \mathbf{a}_{\nu 3}^*, \mathbf{b}_1^*, \dots, \mathbf{b}_d^*) = (\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*) (P^{-1})^T, \quad (7)$$

$$\mathbf{a}_{\nu i}^* = \mathbf{a}_{\nu i}^* + \sum_{k=1}^d Z_{i,3+k}^\nu \mathbf{b}_k^* \in R^3, \quad i = 1, 2, 3,$$

$$(\mathbf{a}_{\nu 1}, \mathbf{a}_{\nu 2}, \mathbf{a}_{\nu 3}, b_{\nu 1}, \dots, b_{\nu d}) = (a_1, \dots, a_{3+d}) P, \quad (8)$$

$$b_{\nu j} = \sum_{i=1}^{3+d} P_{i,3+j} a_i \in R^3, \quad j = 1, \dots, d,$$

$$\mathbf{b}_k \cdot b_{\nu j} = \mathbf{b}_k \cdot \mathbf{b}_j, \quad j, k = 1, \dots, d.$$

Die Beziehung (8) ist für $R^2 = R^1 \oplus R^1$ in Fig. 1 gezeigt. Die Einbettung der Teilstruktur in den $(3+d)$ -dimensionalen Raum erfolgt dadurch, daß man, unter Zugrundelegung der Basis (8), die Koordinaten jedes Atoms auf $(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = (x, y, z, t_1, \dots, t_d)$ erweitert. Wir wollen (\mathbf{x}, \mathbf{t}) externe Koordinaten nennen. Die Koordinaten x, y, z bezüglich $\mathbf{a}_{\nu 1}, \mathbf{a}_{\nu 2}, \mathbf{a}_{\nu 3}$ sind die gewöhnlichen Atomkoordinaten; die weiteren Koordinaten t_1, \dots, t_d , die sich auf $b_{\nu 1}, \dots, b_{\nu d}$ beziehen und beliebige Werte annehmen, bewirken eine Darstellung des betreffenden Atoms als ein d -dimensionales kontinuierliches Gebilde (das *Atombild*). Man vergleiche (\mathbf{x}, \mathbf{t}) mit dem Ausdruck $(\mathbf{x} - \pi_\nu, \mathbf{t}, \mathbf{t})$ in Formel (8) von Janner & Janssen (1980b). Dem letzteren liegt

eine Basis $\mathbf{a}_{\nu 1}, \mathbf{a}_{\nu 2}, \mathbf{a}_{\nu 3}, \mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_d$ zugrunde, woraus die Notwendigkeit des Operators π_ν herrührt. Man merke, daß weder die ebengenannten Basisvektoren noch diejenigen in (8) eine Basis des $(3+d)$ -dimensionalen Gitters Σ darstellen. $\text{Det}(P^\nu)$ ist jedoch proportional zu dem Volumen der dreidimensionalen Elementarzelle des ν -ten Teilsystems. Zum Beweis berechne man die Gramschen Determinanten der Vektoren auf den beiden Seiten von (8). Die Koordinaten $x = (x_1, \dots, x_{3+d})$, denen die Basis (4) zugrundeliegt, erhält man durch $x = P(\mathbf{x}, \mathbf{t})$; es handelt sich um *interne* Koordinaten.

Teilsysteme unterscheiden sich im $(3+d)$ -dimensionalen Raum dadurch von einander, daß ihre Atombilder unterschiedlich orientiert sind. Ein Atombild, ein unendlich ausgedehntes d -dimensionales Gebilde, ist parallel zu einer d -dimensionalen 'Netzebene' und somit notwendig periodisch, was allerdings keine Selbstverständlichkeit darstellt, sondern eine Folge davon ist, daß wir die Elemente einer Z -Matrix auf ganze Zahlen beschränkt haben. In Fig. 1 sind die Atombilder parallel (10), (01) oder (11). Es ist klar, daß die ebengenannte Netzebene senkrecht zu den drei Vektoren $\mathbf{a}_{\nu i}^* = \sum_{k=1}^{3+d} Z_{ik}^\nu \mathbf{a}_k^*$ ($i=1,2,3$) steht und zu dem von den Vektoren $P(0, \mathbf{t})$ gespannten Teilraum gehört. Unter einer *inneren* Elementarzelle verstehen wir eine Elementarzelle dieser Netzebene und bezeichnen ihre Kantenvektoren mit $\mathbf{u}_j = \sum_{k=1}^{3+d} a_k \mathbf{u}_{kj}$ ($j=1, \dots, d$). Jedes Teilsystem besitzt seine eigene innere Elementarzelle.

Sei ξ senkrecht zu $\mathbf{a}_{\nu i}^*$ ($i=1,2,3$), so ist das Skalarprodukt $\xi \cdot \mathbf{a}_{\nu i}^* = \sum_{k=1}^{3+d} Z_{ik}^\nu (\xi \cdot \mathbf{a}_k^*)$ ($i=1,2,3$) gleich Null. Setzt man $\xi \cdot \mathbf{a}_k^* = \xi_k$ ($k=1, \dots, 3+d$), so erhält man ein homogenes Gleichungssystem mit $3+d$ Unbekannten

$$\begin{cases} Z_{11}^\nu \xi_1 + \dots + Z_{1,3+d}^\nu \xi_{3+d} = 0 \\ Z_{21}^\nu \xi_1 + \dots + Z_{2,3+d}^\nu \xi_{3+d} = 0 \\ Z_{31}^\nu \xi_1 + \dots + Z_{3,3+d}^\nu \xi_{3+d} = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Da Z^ν den Rang 3 besitzt, gibt es d linear unabhängige Lösungen, von denen alle Lösungen

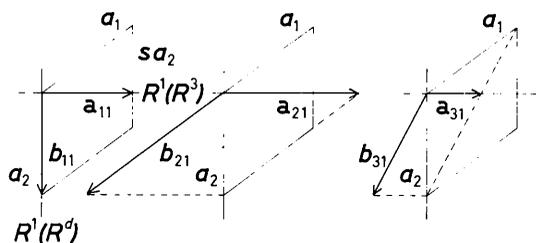


Fig. 1. Basis der gesamten Struktur ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) und die Basisvektoren ($\mathbf{a}_{\nu 1}, \mathbf{b}_{\nu 1}$) der Teilsysteme (von links $\nu=1, 2, 3$) mit den Z -Matrizen: $[1 \ 0], [0 \ 1]$ und $[1 \ 1]$. $R^2 = R^1 \oplus R^1$ als Modell für $R^{3+d} = R^3 \oplus R^d$. Z ist eine (1×2) -Matrix; die σ -Matrix besitzt eine einzige Zeile und spalte: $\sigma = [\sigma]$.

Linearkombinationen sind. Wir wissen bereits, daß die Vektoren $b_{\nu j}$ ($j=1, \dots, d$) die gesuchten Lösungen sind. Aber sie gehören allgemein nicht zu dem Netz. Wir müssen nämlich ganzzahlige Lösungen finden. Ein Algorithmus hierfür ist von Kato & Onoda (1991a) gegeben und in *FMLSM* eingebaut. Man erstelle eine $(3+d) \times (3+d)$ -Matrix U mit ganzzahligen Elementen, welche Z^ν in die Form bringt: $(Z^\nu U)_{ii} \neq 0, (Z^\nu U)_{ij} = 0$ ($j > i$). So sind die letzten d Spaltenvektoren von U die gesuchten, ganzzahligen Lösungen, von denen sich die Kantenvektoren der inneren Elementarzelle ableiten lassen. Beweis: Zu beweisen ist die Existenz einer derartigen Matrix U . Die Z^ν -Matrix läßt sich aber dadurch sukzessiv in die geforderte, dreieckige Form bringen, daß man die Spalten gegeneinander austauscht und/oder eine Spalte durch eine ganzzahlige Linearkombination dieser und einer anderen Spalte ersetzt. Multipliziert man die Matrizen dieser Operationen hintereinander, so kann man die Matrix U erhalten.

Strukturfaktor

Die Strukturfaktorformel von Kato (1990) ist in (10) mit einer kleinen Korrektur wiedergegeben. Da die Integration innerhalb der inneren Elementarzelle oder eines hierzu äquivalenten Bereichs erfolgt, ist es besser und auch richtiger, den Integrationsbereich mit D zu bezeichnen:

$$F(h) = \sum_n \sum_m \frac{f_n}{|\text{Det}(P)| \int \dots \int_D dt} \times \int \dots \int_D a_n \exp\{2\pi i h [R_m P(\mathbf{x}, \mathbf{t})_n + v_m] - h R_m P B_n (h R_m P)^T\} dt. \quad (10)$$

Hierbei stellt n die Nummer eines Atoms in der asymmetrischen Einheit dar. P repräsentiert die P -Matrix desjenigen Teilsystems, zu dem das jeweilige Atom gehört. Die Symmetrie-Operationen $\{R|v\}$ der Superraumgruppe sind mit m numeriert. B_n ist eine Matrix mit den Elementen

$$(B_n)_{ij} = \beta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3, \\ = 0, \quad i, j = 4, \dots, 3+d,$$

wobei β_{ij} den auf das betreffende Teilsystem bezüglichen (d. h. den gewöhnlichen) Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors darstellt. Für ein Atom mit isotropen Temperaturfaktor ist der zweite Term in den geschweiften Klammern durch $T_n \|\mathbf{h}\|^2/4$ zu ersetzen. f_n und a_n sind der Atomformfaktor bzw. die Besetzungswahrscheinlichkeit des n -ten Atoms. Man ersieht, daß die Integration (eigentlich eine Summation über abzählbar unendlich viele Punkte) dazu dient, einen Mittelwert des Integranden über D zu berechnen.

Die Modulation der Atomlage wird in (10) dadurch einbezogen, daß man \mathbf{x} durch

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \sum_k \{ \mathbf{a}_k \cos[2\pi k P(\mathbf{x}_0, \mathbf{t})] + \mathbf{b}_k \sin[2\pi k P(\mathbf{x}_0, \mathbf{t})] \} \quad (11)$$

ersetzt. Ähnlich verfährt man auch bei anderen Parametern. Der Wellenvektor $k = (k_1, \dots, k_{3+d})$ bezieht sich auf die Basis (3). \mathbf{x}_0 , \mathbf{a}_k und \mathbf{b}_k sind dreidimensionale Vektoren des betreffenden Teilsystems [\mathbf{b}_k nicht mit dem \mathbf{b}_j in (2) verwechseln]; \mathbf{x}_0 stellt die mittlere Atomlage dar, die allgemein als variabel betrachtet wird. Die Summation erstreckt sich auf $k \notin H^v$ mit Ausschluß von k' mit $k' \neq k$ und $k' - k \in H^v$ oder $k' + k = 0$.

Es gibt eine andere Konvention (Yamamoto, 1982), nach der die Modulation mit einem festen $\bar{\mathbf{x}}$ und einem variablen $\Delta \mathbf{x}$ wie folgt formuliert wird:

$$\mathbf{x} = \bar{\mathbf{x}} + \Delta \mathbf{x} + \sum_k \{ \mathbf{a}'_k \cos[2\pi k P(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{t})] + \mathbf{b}'_k \sin[2\pi k P(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{t})] \}. \quad (12)$$

Unter den Koeffizienten von (11) und (12) bestehen die Beziehungen

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_k &= \mathbf{a}'_k \cos \alpha_k - \mathbf{b}'_k \sin \alpha_k, \\ \mathbf{b}_k &= \mathbf{a}'_k \sin \alpha_k + \mathbf{b}'_k \cos \alpha_k, \\ \alpha_k &= 2\pi k P(\Delta \mathbf{x}, 0). \end{aligned} \quad (13)$$

Wenn man in (11) \mathbf{x}_0 festhält und den Kosinus-Term mit $k=0$ mit berücksichtigt, so erreicht man die Darstellungsart von (12).

Kommensurabler Kompositkristall

Die Methode zur Verfeinerung eines kommensurablen Kompositkristalls ist bereits in einer kurzen Arbeit (Kato & Onoda, 1991a) beschrieben worden. Im folgenden sollen die dort fehlenden Beweise sowie ein Beispiel und eine Korrektur gebracht werden. Vorläufig nehmen wir einen kommensurablen Fall an, in dem jedes Element der σ -Matrix eine rationale Zahl ist.

Aus der $(3+j)$ -ten Zeile ($j=1, \dots, d$) von P^{-1} leiten wir einen Vektor h^j mit ganzzahligen Komponenten her, indem wir die Zeilenelemente vervielfachen. Nach (7) ist h^j ein Vielfaches von \mathbf{b}_j^* und somit orthogonal zu R^3 ; nämlich $h^j \in R^d$. Die $(3+d)$ -dimensionalen Indexvektoren $h + \sum_{j=1}^d p_j h^j$ mit beliebigem ganzzahligem p_j beziehen sich daher auf ein und denselben Reflex im dreidimensionalen Raum. Die Linearkombination $\sum_{j=1}^d p_j h^j$ ist aber nicht immer eine erschöpfende Darstellung derjenigen Vektoren, welche die ebengenannte Eigenschaft aufweisen. Um die letztere zu erhalten, leite man aus $h^j (j=1, \dots, d)$ die Basisvektoren des d -

dimensionalen Teilgitters $\subset R^d$ von Σ^* ab und setze sie anstelle von h^j ein. Es ist klar, daß jedes h^j zu diesem Teilgitter gehört. Im folgenden wollen wir diese Basisvektoren wieder mit h^j bezeichnen.

Da sich h und $h + \sum_{j=1}^d p_j h^j$ in Wirklichkeit auf denselben Reflex beziehen, müssen wir fordern, daß die Beziehung

$$F(h) = F\left(h + \sum_{j=1}^d p_j h^j\right) \quad (14)$$

für jedes h gilt. Es läßt sich zeigen, daß die Ersetzung $h \rightarrow h + \sum_{j=1}^d p_j h^j$ den Wert des Ausdrucks $h R_m P B_n \times (h R_m P)^T$ in (10) unverändert läßt. Es ist auch sinngemäß klar. Lassen wir ihn daher weg und ersetzen den Ausdruck $R_m P(\mathbf{x}, \mathbf{t})_n + v_m$ durch die entsprechenden internen Koordinaten $x^s = (x_1^s, \dots, x_{3+d}^s)$, so erhalten wir mit $f_s' = f_s'[\text{Det}(P)] \int \dots \int_D dt$

$$F(h) = \sum_s f_s' \int \dots \int_D a_s \exp(2\pi i h x^s) dt,$$

$$\begin{aligned} F\left(h + \sum_{j=1}^d p_j h^j\right) &= \sum_s f_s' \int \dots \int_D a_s \exp\left(2\pi i h x^s + 2\pi i \sum_{j=1}^d p_j h^j x^s\right) dt. \end{aligned}$$

Aus der Forderung (14) folgt, daß der Ausdruck $h^j x^s$ ($j=1, \dots, d$) nur ganzzahlige Werte annehmen darf. x^s darf also nicht mehr einen in Abhängigkeit von \mathbf{t} kontinuierlich variierenden Wert annehmen. Da jedoch

$$h^j x^s = h^j P(\mathbf{x}, \mathbf{t})_s = h^j P(\mathbf{x}_s, 0) + h^j P(0, \mathbf{t}_s) = h^j P(0, \mathbf{t}_s)$$

gilt, ist es nicht \mathbf{x}_s sondern \mathbf{t}_s , dessen mögliche Werte hierdurch eingeschränkt werden. Die Integration im obigen $F(h)$ geht somit in eine Summation über diskrete Punkte innerhalb D über. Wir wollen zunächst diejenigen Punkte $\xi = \xi_1 u_1 + \dots + \xi_d u_d$ mit ganzzahligen $h^j \cdot \xi$ ($j=1, \dots, d$) finden, nämlich mit

$$\begin{bmatrix} h^1 \cdot u_1 & \dots & h^1 \cdot u_d \\ \vdots & & \vdots \\ h^d \cdot u_1 & \dots & h^d \cdot u_d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_1 \\ \vdots \\ m_d \end{bmatrix}, \quad (15)$$

$$m_k \equiv 0 \pmod{1}, \quad k=1, \dots, d.$$

Aus den Lösungen nehme man diejenigen heraus, die in D bzw. in die innere Elementarzelle fallen, und M sei deren Anzahl. Die \mathbf{t} -Koordinaten ergeben sich aus dem \mathbf{t} -Teil von

$$P^{-1} \begin{bmatrix} u_{11} & \dots & u_{1d} \\ \vdots & & \vdots \\ u_{3+d,1} & \dots & u_{3+d,d} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_d \end{bmatrix}. \quad (16)$$

Als ein einfaches Beispiel wollen wir einen Kompositkristall mit $\sigma = [00\frac{2}{3}/00\frac{2}{3}]$ betrachten. Zu ihm

gehören drei Teilsysteme mit den Z -Matrizen

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Die Kantenvektoren der inneren Elementarzelle sind

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Unmittelbar aus P^{-1} ergeben sich die h^j -Vektoren $(0 \ 0 \ \bar{3} \ 5 \ 0)$ und $(0 \ 0 \ \bar{4} \ 0 \ 5)$. Sie sind jedoch keine Basisvektoren des Teilgitters $\subset R^d$ von Σ^* ; die letzteren sind z.B. $(0 \ 0 \ \bar{2} \ 2 \ 1)$ und $(0 \ 0 \ \bar{1} \ \bar{1} \ 2)$. Die Matrizen von (15) errechnen sich zu

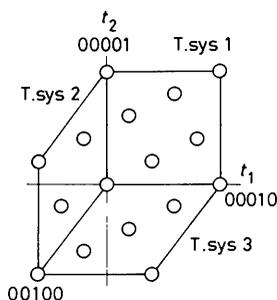
$$\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ \bar{1} & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \bar{2} & 1 \\ \bar{1} & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \bar{2} & 2 \\ \bar{1} & \bar{1} \end{bmatrix}.$$

Lösen wir (15) für diese Matrizen und transformieren die Lösungen nach (16), so erhalten wir die Summationsstützpunkte in Fig. 2; ihre Anzahl ist jeweils 5, 3, oder 4. Fig. 2 soll als eine Projektion auf R^d verstanden werden; man merke, daß die Punkte für jedes Teilsystem dort ein gemeinsames Netz (allgemein ein d -dimensionales Gitter) bilden. Die Anzahl und die Koordinaten der Summationsstützpunkte werden von *FMLSM* automatisch berechnet, falls ein kommensurabler Fall vorliegt. Eine Methode, einen gemischten Fall zu behandeln, ist in Kato & Onoda (1991a) beschrieben und auch in den Manualen der *FMLSM*- und *SPCCC*-Programme mit Beispielen erläutert.

Der Strukturfaktor errechnet sich nach

$$F(h) = \sum_s \frac{f_s}{M|\text{Det}(P)|} \times \sum_{m=1}^M a_s \exp[2\pi i h P(\mathbf{x}, \mathbf{t})_s - h P B_s P^T h^T]. \quad (17)$$

Man beachte, daß die Symmetrie-Operationen fehlen und statt dessen alle Atome mit s durchnummeriert sind. Dies deutet an, daß die Strukturfaktoren die



äquivalente Atom

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' &= \mathbf{x}_0' + \sum_k \{\mathbf{R}(\mathbf{a}_k \cos \varphi_k - \mathbf{b}_k \sin \varphi_k) \\ &\quad + \cos [2\pi k R^{-1} P(\mathbf{x}_0', \mathbf{t})] \\ &\quad + \mathbf{R}(\mathbf{a}_k \sin \varphi_k + \mathbf{b}_k \cos \varphi_k) \\ &\quad + \sin [2\pi k R^{-1} P(\mathbf{x}_0', \mathbf{t})]\}, \quad (18) \\ \mathbf{x}_0' &= \mathbf{R}\mathbf{x}_0 + \mathbf{v}, \end{aligned}$$

wobei $\{\mathbf{R}|\mathbf{v}\}$ die Projektion von $\{R|\mathbf{v}\}$ darstellt. Führt $\{R|\mathbf{v}\}$ die Atome eines Teilsystems ν in diejenigen eines anderen Teilsystems μ über, so bilde man $\{\mathbf{R}|\mathbf{v}\}$ aus $(P^\mu)^{-1}RP^\nu$ und $(P^\mu)^{-1}\mathbf{v}$. Für den Koeffiziententensor des anisotropen Temperaturfaktors

$$\begin{aligned} \beta &= \beta_0 + \sum_k \{\gamma_k \cos [2\pi k P(\mathbf{x}_0, \mathbf{t})] \\ &\quad + \delta_k \sin [2\pi k P(\mathbf{x}_0, \mathbf{t})]\}, \end{aligned}$$

ersetze man $\mathbf{R}\mathbf{a}_k$ und $\mathbf{R}\mathbf{b}_k$ in (18) durch $\mathbf{R}\gamma_k\mathbf{R}^T$ bzw. $\mathbf{R}\delta_k\mathbf{R}^T$. Bei skalaren Parametern entfällt \mathbf{R} in (18).

Befindet sich ein Atom in einer speziellen Punktlage der Raumgruppe des Teilsystems, so werden den Amplituden seiner Modulation gewisse Einschränkungen auferlegt. $\{R|\mathbf{v}\}_i$ ($i = 1, \dots, N$) seien diejenigen Symmetrie-Operationen der Superraumgruppe, deren Projektionen die betreffende Atomlage unverändert lassen. So müssen zwischen (11) und (18) $\mathbf{x} = \mathbf{x}'$ und $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}_0'$ gelten. Hieraus folgen für jedes $i = 1, \dots, N$ neben den Bedingungen, die sich aus der Beziehung $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}_0'$ ergeben, noch die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{kR^{-1}} &= \mathbf{R}(\mathbf{a}_k \cos \varphi_k - \mathbf{b}_k \sin \varphi_k), \\ \mathbf{b}_{kR^{-1}} &= \mathbf{R}(\mathbf{a}_k \sin \varphi_k + \mathbf{b}_k \cos \varphi_k). \quad (19) \end{aligned}$$

Wenn die Modulation des betreffenden Atoms einen Term mit dem Wellenvektor k enthält, so muß sie auch Terme mit $k' = kR^{-1}$ enthalten, deren Amplituden in (19) gegeben sind. Ist k' gleich k oder $-k$, so ergibt sich aus (19) eine Einschränkung auf \mathbf{a}_k bzw. \mathbf{b}_k . Ein Rechenprogramm *SPL* führt diese Analyse durch. Ähnlich verfährt man bei skalaren Parametern oder bei Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors. Hierfür gibt es Programme *SPA* bzw. *SPT*.

Interatomare Abstände und Winkel

Interatomare Abstände und Winkel sind nur dann physikalisch sinnvoll, wenn sie zwischen den Atomen mit gleichen \mathbf{t} -Werten berechnet werden. Allgemein variieren sie je nach dem Wert des \mathbf{t} -Vektors, den die betreffenden Atome annehmen. Zwischen zwei Atomen gleichen Teilsystems existieren sowohl der minimale als auch der maximale Abstand, während es für zwei Atome verschiedener Teilsysteme eigentlich nur den ersteren gibt (Kato, 1990). Auch

zwischen zwei Atomen verschiedener Teilsysteme läßt sich jedoch ein Abstand definieren, der im gewissen Sinne ein Maximum darstellt (Onoda, Kato, Gotoh & Oosawa, 1990).

Um einen Abstand bzw. einen Winkel zwischen den Atomen der asymmetrischen Einheit zu berechnen, berechne man zunächst für jedes betreffende Atom ($n = n_1, n_2, n_3, \dots$) die modulierte Lage (11) an dem gegebenen \mathbf{t}_0 und transformiere sie in die interne Darstellung mit Hilfe der betreffenden P -Matrix:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_n &= \mathbf{x}_{0n} + \sum_{k_n} \{\mathbf{a}_{k_n} \cos [2\pi k_n P(\mathbf{x}_{0n}, \mathbf{t}_0)] \\ &\quad + \mathbf{b}_{k_n} \sin [2\pi k_n P(\mathbf{x}_{0n}, \mathbf{t}_0)]\}, \\ \mathbf{x}^n &= P(\mathbf{x}_n, \mathbf{t}_0). \end{aligned}$$

Liegt ein symmetrisch äquivalentes Atom vor, so berechne man die modulierte Lage nach (18) anstelle von (11); es ist nicht richtig, die Modulation nach (11) zu berechnen und dann die Symmetrie-Operation an \mathbf{x}^n anzubringen. Mit dem metrischen Tensor G ($G_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$, $i, j = 1, \dots, 3 + d$) errechnet sich sodann der Abstand d_{mn} bzw. der Winkel φ_{lmn} wie

$$\begin{aligned} d_{mn} &= [(\mathbf{x}^m - \mathbf{x}^n)^T G (\mathbf{x}^m - \mathbf{x}^n)]^{1/2}, \\ \cos \varphi_{lmn} &= (\mathbf{x}^l - \mathbf{x}^m)^T G (\mathbf{x}^n - \mathbf{x}^m) / (d_{lm} d_{nm}). \end{aligned}$$

Man erhält gleiche Ergebnisse, wenn man G durch \mathbf{G} ($\mathbf{G}_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$, $i, j = 1, 2, 3$) ersetzt und die drei ersten Vektorkomponenten in die Rechnung einbezieht.

Ein Rechenprogramm *BONDL* berechnet, aufgrund einer von *FMLSM* gelieferten Eingabedatei, interatomare Abstände und Winkel samt geschätzten Standardabweichungen.

Um ein Strukturbild zu zeichnen, ist es manchmal wünschenswert, von einem Atom des ν -ten Teilsystems die Koordinaten bezüglich eines anderen Teilsystems μ anzugeben:

$$(\mathbf{x}', \mathbf{t}_0)^\mu = (P^\mu)^{-1} P^\nu (\mathbf{x}, \mathbf{t}_0)^\nu.$$

Ein Programm *ATOML*, das eigentlich dazu dient, die Modulation der Atomparameter in Abhängigkeit von \mathbf{t} zu verfolgen, kann auch derartige Koordinaten berechnen.

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Methode steht die Matrix P , die die externen Koordinaten (\mathbf{x}, \mathbf{t}) eines Atoms in die internen Koordinaten x transformiert: $x = P(\mathbf{x}, \mathbf{t})$. Die externe Darstellung (\mathbf{x}, \mathbf{t}) , die eine Eigenart dieser Methode darstellt, ist dadurch gekennzeichnet, daß \mathbf{x} bei fehlender Modulation einen konstanten Wert annimmt und daß sich die Zahlenwerte der \mathbf{t} -Komponenten auf eine von dem betreffenden Teilsystem unabhängige, einheitliche Skala beziehen. Die letztgenannte Eigenschaft erleichtert die Behandlung eines kommensurablen

Kompositkristalls und ermöglicht es, ohne weiteres einen Abstand zwischen zwei Atomen verschiedener Teilsysteme, deren Koordinaten gleiche t -Komponenten aufweisen, zu berechnen.

Alle im vorhergehenden erwähnten Rechenprogramme außer *SPCCC* sind bereits als *Supplementary Publication* zu den kurzen Veröffentlichungen (Kato & Onoda, 1991*a,b*, 1992) hinterlegt worden. Ihre revidierte Fassung* sowie das neue Programm* sind direkt bei dem Verfasser erhältlich.

Frau Dr M. Onoda danke ich für die Anregung zu dieser Veröffentlichung.

* Die Quelltexte und Beschreibungen der Programme sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71689: 124 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- GUEMAS, L., RABU, P., MEERSCHAUT, A. & ROUXEL, J. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 1061–1069.
 JANNER, A. & JANSSEN, T. (1980*a*). *Acta Cryst.* **A36**, 399–408.
 JANNER, A. & JANSSEN, T. (1980*b*). *Acta Cryst.* **A36**, 408–415.

- KATO, K. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 39–44.
 KATO, K. & ONODA, M. (1991*a*). *Acta Cryst.* **A47**, 55–56.
 KATO, K. & ONODA, M. (1991*b*). *Acta Cryst.* **A47**, 448–449.
 KATO, K. & ONODA, M. (1992). *Acta Cryst.* **A48**, 73–76.
 KATO, K., TAKAYAMA-MUROMACHI, E., KOSUDA, K. & UCHIDA, Y. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1881–1884.
 MCCARRON, E. M. III, SUBRAMANIAN, M. A., CALABRESE, J. C. & HARLOW, R. L. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 1355–1365.
 MEETSMA, A., WIEGERS, G. A., HAANGE, R. J. & DE BOER, J. L. (1989). *Acta Cryst.* **A45**, 285–291.
 ONODA, M. & KATO, K. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 630–634.
 ONODA, M., KATO, K., GOTOH, Y. & OOSAWA, Y. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 487–492.
 ONODA, M., SAEKI, M., YAMAMOTO, A. & KATO, K. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, 929–936.
 OOSAWA, Y., GOTOH, Y. & ONODA, M. (1989). *Chem. Lett. S.* 523–524.
 SIEGRIST, T., SCHNEEMEYER, L. F., SUNSHINE, S. A., WASZCZAK, J. V. & ROTH, R. S. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 1429–1438.
 WIEGERS, G. A., MEETSMA, A., HAANGE, R. J. & DE BOER, J. L. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 1551–1559.
 WIEGERS, G. A., MEETSMA, A., HAANGE, R. J. & DE BOER, J. L. (1989). *Solid State Ionics*, **32/33**, 183–191.
 WIEGERS, G. A., MEETSMA, A., VAN SMAALEN, S., HAANGE, R. J., WULFF, J., ZEINSTR, T., DE BOER, J. L., KUYPERS, S., VAN TENDELOO, G., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., MEERSCHAUT, A., RABU, P. & ROUXEL, J. (1989). *Solid State Commun.* **70**, 409–413.
 WILLIAMS, T. B. & HYDE, B. G. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 467–474.
 YAMAMOTO, A. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 87–92.
 YAMAMOTO, A. (1993). *Acta Cryst.* **A49**, 831–846.

Acta Cryst. (1994). **A50**, 357–366

Smooth Parabolas in Transmission Electron Diffraction Patterns

BY R. JAMES, D. M. BIRD AND A. G. WRIGHT*

School of Physics, University of Bath, Bath BA2 7AY, England

(Received 6 July 1993; accepted 19 November 1993)

Abstract

Perturbation theory is used to analyse the geometry of various diffracted features in large-angle high-energy electron diffraction patterns taken in transmission. Particular attention is paid to smooth parabolic features and their straight-line envelopes. It is shown that the features lie in positions determined by a 'modified Bragg condition' that takes account of dynamical interactions in the crystal. The results have considerable bearing on the interpretation of almost identical resonance features seen in reflection high-energy electron diffraction.

* Now at Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, USA.

1. Introduction

In this paper, features are analysed that may be seen in just about any 'near-axis' convergent-beam high-energy electron diffraction (HEED) pattern. Of most interest are smooth parabolas (smoother for strongly scattering materials such as platinum than for weaker scatterers such as GaAs; these materials are used as examples) and the straighter lines that surround them. Our particular aim is to account for the positions and shapes of the features as functions of material and zone axis. A distorted-wave Born expansion is sufficient to yield our result, which is couched in terms of a Bragg condition modified to include the effect of dynamical scattering of the incident electrons. Much of the argument may