

Zur Methodik der Strukturanalyse von OD-Strukturen: das Beispiel des Strontiummetavanadat

VON P. SEDLACEK UND K. DORNBERGER-SCHIFF

Institut für Strukturforschung, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Deutschland

(Eingegangen am 12. Juni 1963 und wiedereingereicht am 12. Mai 1964)

The OD-groupoid family of the structure of $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is deduced from the observed arrangement of diffuse rods and sharp points in reciprocal space, from systematic absences and from the symmetry of the intensity distribution which is orthorhombic on the sharp points but only monoclinic on the maxima of the diffuse rods. Generalized Patterson and electron-density projections using the intensities of the maxima on the diffuse rods only are employed to solve that part of the structure which is disordered, *i.e.* which does not correspond to the periodicity of the superposition structure.

Einführung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, über die Methoden zu berichten, die bei der Strukturanalyse einer OD-Struktur angewandt wurden und die von dem OD-Charakter der untersuchten Struktur Gebrauch machten; es wurde also weder eine entsprechende geordnete Struktur, noch die Superpositionsstruktur (Dornberger-Schiff & Grell-Niemann, 1961) vorweg gelöst und hinterher die Fehlorderungserscheinungen erklärt (wie dies bei anderen Strukturuntersuchungen geschehen ist); vielmehr bildeten die für die Fehlordnung charakteristischen Maxima der diffusen Stäbe den Ausgangspunkt der Untersuchungen.

Es sollte das Strukturprinzip (OD-Gruppoidfamilie und Struktur einer OD-Schicht) bestimmt werden, durch welches Atomabstände, Valenzwinkel und in vielen Fällen auch Koordinationspolyeder festgelegt sind (Sedlacek, 1962). Ferner interessieren die Stapelung der Schichten in den Bereichen von maximalem Ordnungsgrad, sowie eventuell die Statistik der Grösse derartiger Bereiche.

Wahl geeigneter Grundvektoren

Die Verteilung im reziproken Raum zeigt neben scharfen Reflexen eine regelmässige Anordnung von zur b^* -Achse parallelen diffusen Stäben mit Maxima. Die scharfen Reflexe haben orthorhombische, die Maxima der diffusen Stäbe monokline Symmetrie. Das Auftreten von Stäben zeigt, dass die Struktur nur zweidimensional periodisch ist. Das Auftreten von Maxima auf den diffusen Stäben lässt vermuten, dass die Struktur aus geordneten Teilbereichen aufgebaut ist. Die Intensitäten wurden indiziert, als wären die Maxima auf den Stäben scharfe Reflexe. Scharfe Reflexe und Maxima passen in ein C -flächenzentriertes reziprokes Gitter mit einer orthogonalen Zelle a^* , b^* , c^* . Die scharfen Reflexe allein betrachtet liegen auf einem primitiven reziproken Gitter mit den

Konstanten $A^* = 2a^*$, $B^* = 2b^*$, $C^* = c^*$. Den Intensitäten der scharfen Reflexe entspricht im Kristallraum eine Superpositionsstruktur mit den Gitterkonstanten $A = a/2$, $B = b/2$, $C = c$, deren Elektronendichteverteilung $\rho_o(xyz)$ mit derjenigen der wirklichen Struktur $\rho(xyz)$ wie folgt zusammenhängt:

$$\rho_o(xyz) = \frac{1}{2} \{ \rho(xyz) + \rho(\frac{1}{2} + x, y, z) \}. \quad (1)$$

Andererseits entspricht dem reziproken Gitter mit der Zelle a^* , b^* , c^* im Kristallraum eine C -flächenzentrierte Zelle a , b , c , mit deren Hilfe man verschiedene Teilbereiche der Struktur beschreiben kann. Es ist

$$a = 7,38, \quad b = 33,60, \quad c = 7,16 \text{ \AA}; \\ b_0 = b/4.$$

Systematische Auslöschungen

- (α) Scharfe Reflexe sind vorhanden:
 (hkl) für $h = 2H$, $k = 2K$ ($H, K = 0, 1, 2, \dots$).
 $(HK0)$ für $H + K = 2n$.
 $(H0l)$ für $l = 2n$ ($h = 2H$).
- (β) Diffuse Stäbe sind vorhanden:
 $(h\eta l)$ für $h = 2n + 1$ (η kontinuierlich variabel).
 Die Stäbe mit $l = 2n + 1$ verschwinden für $\eta = 0$,
 d.h. $(h0l)$ für $l = 2n$.
- (γ) Ausgeprägte Maxima auf diffusen Stäben sind vorhanden:
 (hkl) für $k = 2n + 1$ ($h = 2n + 1$).

Die Raumgruppe der Superpositionsstruktur

Der orthorhombischen Symmetrie und den systematischen Auslöschungen der scharfen Reflexe entsprechen zwei Raumgruppen:

$$Pm\bar{c}n \text{ und } P2_1cn.$$

Eine Intensitätsstatistik entschied für $Pm\bar{c}n$. Sie wird später durch Symmetrieüberlegungen bestätigt.

Die Bestimmung der OD-Gruppoidfamilie

Beziehung (1) zeigt, dass die Rekonstruktion der Struktur aus der Superpositionsstruktur vieldeutig ist.

Wir nehmen zunächst an, es handle sich um eine OD-Struktur aus gleichartigen Schichten.* Diese Annahme wird durch das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt. Wäre das nicht der Fall, so müsste eine OD-Struktur aus zwei (oder auch mehr) verschiedenartigen Schichten angenommen werden oder — wenn auch diese Voraussetzungen nicht zu einem befriedigenden Ergebnis führen — die Annahme einer OD-Struktur aus Schichten oder schliesslich die Annahme einer OD-Struktur überhaupt fallengelassen werden.

Gehen wir von der Superpositionsstruktur mit der Raumgruppe $Pmcn$ aus. Wir wollen voraussetzen, dass die Struktur aus gleichartigen Schichten besteht, deren asymmetrische Einheit mit der asymmetrischen Einheit der Superpositionsstruktur identisch ist. Dann ergeben sich für den Bereich der zwei in Fig. 1(a) gezeigten Elementarzellen der Superpositionsstruktur 16 Anordnungen der asymmetrischen Einheit, welche dieser Superpositionsstruktur entsprechen. Je vier von diesen (siehe Fig. 1(b) bis (e)) unterscheiden sich nur durch die Wahl des Ursprungs oder des Richtungsinnes der Achsen; von den vier verbleibenden (Fig. 2)

* Der Begriff 'Schicht' wird hier im Sinne der OD-Theorie gebraucht.

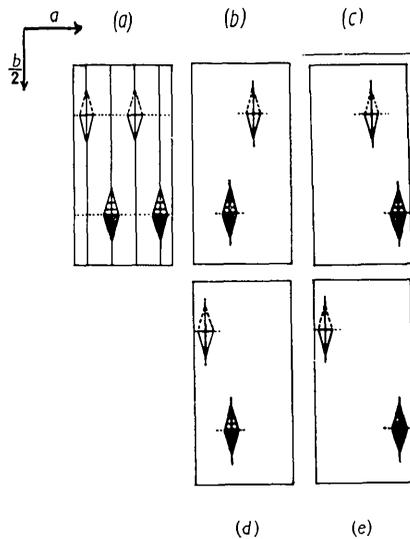


Fig. 1. (a) Superpositionsstruktur. (b)–(e) Strukturen, die sich nur durch die Wahl des Ursprungs bzw. des Richtungsinnes der Achsen unterscheiden.

unterscheiden sich je zwei durch die relative Lage des die asymmetrische Einheit symbolisierenden Dreiecks relativ zur Spiegelebene ((c) und (e) bzw. (b) und (d)). Zwischen den nun noch verbleibenden wirklich verschiedenen Möglichkeiten ((b) und (c)) kann man mit Hilfe der Gleitspiegelebene senkrecht zur b -Achse entscheiden: In dem einen Fall (Fig. 2(b)) heisst die Auslöschungsregel 'h0l nur mit $l=2n$ vorhanden' (und dies wurde beobachtet), im anderen Fall (Fig. 2(c)) aber 'h0l nur mit $h+l=2n$ vorhanden' (nicht beobachtet).

Denken wir uns die in Fig. 1 gezeigten Anordnungen in a - und c -Richtung periodisch fortgesetzt und mit beliebiger relativer Häufigkeit und Reihenfolge in b -Richtung aneinandergesetzt, so ergibt sich eine Struktur aus gleichartigen Schichten und mit äquivalenten Paaren benachbarter Schichten, also eine OD-Struktur. Alle so erhaltenen Strukturen gehören ein und derselben Familie an.

Das Symbol der Familie heisst:

$$P \quad m \quad (c) \quad 2_1 \\ \{ 2_2 \quad (2_2) \quad n_{2,2} \} .$$

Unter den verschiedenen Mitgliedern der Familie sind vor allem diejenigen von Interesse, bei denen auch die Tripel, Quadrupel und höheren n -Tupel aufeinanderfolgender Schichten einander äquivalent sind. Wir nennen sie von maximalem Ordnungsgrad (mOG) (Dornberger-Schiff & Grell-Niemann, 1961).

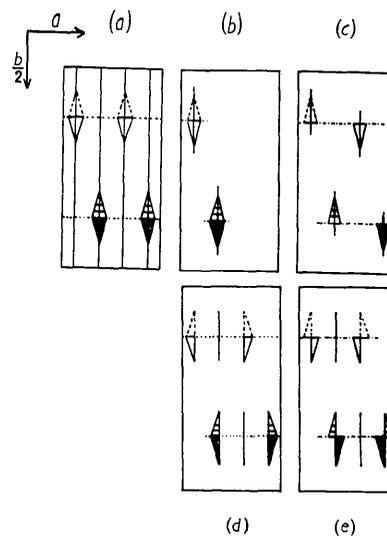
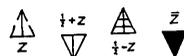


Fig. 2. (a) Superpositionsstruktur. (b)–(e) Zwei echt verschiedene Strukturen (b und c). (d) ist nur eine andere Darstellung von (b); analoges gilt für (e) und (c).

Figs. 1 und 2. Schematische Darstellung der Symmetrieverhältnisse von OD-Strukturen aus gleichartigen Schichten, welche die gleiche Superpositionsstruktur ($Pmcn$) besitzen.



Zwei dieser Strukturen (im folgenden mOG_1 und mOG_2 genannt) und die aus ihnen durch Verschiebung um $a/2$ hervorgehenden würden Reflexe mit $h=2n+1$ ergeben, deren Lage mit der Lage der Maxima auf den diffusen Stäben übereinstimmt (siehe Fig. 3).

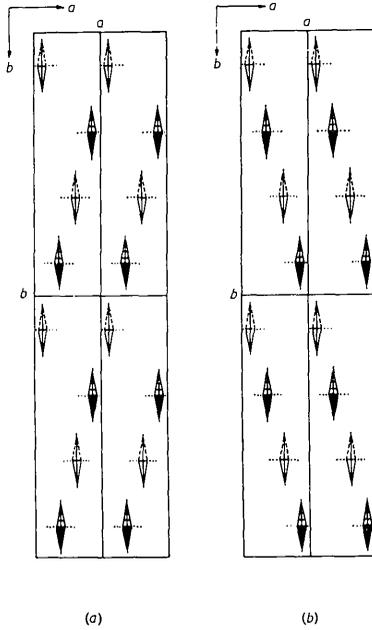


Fig. 3. Zwei Mitglieder von maximalem Ordnungsgrad der Raumgruppoidfamilie

$$P \quad m \quad (c) \quad 2_1 \\ \{2\frac{1}{2} \quad (2_2) \quad n\frac{1}{2}, 2\} \cdot \\ (a) \text{ mOG}_2, (b) \text{ mOG}_1.$$

Die eine ergibt sich durch Spiegelung aus der anderen. Es ist anzunehmen, dass die fehlgeordnete Struktur aus geordneten Bereichen dieser Art besteht. Zwei weitere, deren Tripel untereinander äquivalent, aber nicht äquivalent den Tripeln der Strukturen mOG_1 sind, würden zu Reflexen mit $h=2n+1$ führen, die gerade an den Stellen minimaler Intensität auf den diffusen Stäben liegen.

Strukturfaktoren und Intensitäten

Die Strukturfaktoren der OD-Gruppoidfamilie setzen sich aus den Strukturfaktoranteilen φ_n der N OD-Schichten zusammen:

$$F(h\eta l) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \varphi_n(h\eta l). \quad (1)$$

η ist kontinuierlich variabel. Die Einheit ist so gewählt, dass sie dem Abstand zweier OD-Schichten ($b_0 = b/4$) entspricht. Alle geradzahigen Schichten sind einander translationsäquivalent und gehen daher aus der nullten Schicht durch einen Translationsvektor

$$A_{2m} = (\gamma_{2m}/2)\mathbf{a} + 2m\mathbf{b}_0 \quad (2)$$

über, wobei $\gamma_{2m} = 0$ oder 1 ist. Dementsprechend ergibt sich

$$\varphi_{2m}(h\eta l) = (-1)^{h\gamma_{2m}} \varphi_0(h\eta l) \exp(2\pi i \cdot 2m\eta) \quad (3)$$

und analog für die ungeradzahigen Schichten

$$\varphi_{2m+1}(h\eta l) = (-1)^{h\gamma_{2m+1}} \varphi_1(h\eta l) \exp(2\pi i 2m\eta).$$

Wegen

$$\varphi_1(h\eta l) = (-1)^l \cdot \exp[2\pi i \{h(\frac{1}{4} + \frac{1}{2}\beta) + \eta\}] \cdot \varphi_0(h\eta \bar{l}) \quad (4) \\ \beta = 0 \text{ oder } 1$$

erhalten wir mit $\alpha_{2m} = \gamma_{2m}$, $\alpha_{2m+1} = \gamma_{2m+1} + \beta$

$$F(h\eta l) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{M-1} \{\varphi_{2m} + \varphi_{2m+1}\} \\ = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{M-1} \{(-1)^{h\alpha_{2m}} \varphi_0(h\eta l) + (-1)^{h\alpha_{2m+1}} \\ \times \exp[2\pi i (\frac{1}{4}h + \frac{1}{2}l + \eta)] \varphi_0(h\eta \bar{l})\} \exp(2\pi i m \cdot 2\eta). \quad (5)$$

In den reziproken Punkten ($h=2H$, $k=2K=4\eta$, $l=1$) mit ganzzahligen Werten H und K , in welchen scharfe Reflexe beobachtet werden, wird nach (5)

$$F(hkl) = \frac{1}{2} \{\varphi_0(hkl) + (-1)^{\frac{1}{2}(h+k)} \varphi_0(hk\bar{l})\}$$

unabhängig von α_n also auch von der Schichtfolge.

In den reziproken Punkten ($h=2H'+1$, $k=2K'+1=4\eta$, $l=1$) mit ganzzahligen Werten von H' und K' , in welchen Maxima beobachtet werden, erhält man aus (5)

$$F(hkl) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{M-1} (-1)^{\alpha_{2m+m}} \varphi_0(hkl) + \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{M-1} (-1)^{\alpha_{2m+1+m}} \\ \times \exp\{2\pi i (\frac{1}{4}(h+k) + \frac{1}{2}l)\} \varphi_0(hk\bar{l}) \\ = s\varphi(hkl) + d\varphi'(hkl) \\ \varphi = \varphi_0; \quad \varphi'(hkl) = i^{h+k+2l} \varphi_0(hk\bar{l}). \quad (6)$$

Die Grösse der Konstanten s und d hängt von der Fehlordnung des untersuchten Kristalls ab. $\varphi(hkl)$ bzw. $\varphi'(hkl)$ sind bis auf einen konstanten Faktor die Strukturfaktoranteile der geradzahigen bzw. ungeradzahigen Schichten einer Struktur mOG_1 , wie im folgenden gezeigt wird:

Für eine Struktur mOG_1 gilt nach (2), (4) und Fig. 3 $\alpha_{2m+j} = m$ und zwar für $j=0$ oder 1 . Daher wird aus (5) und (6) wegen $(-1)^{\alpha_{2m+j}} = (-1)^m$

$$F_{mOG_1}(hkl) = \{\varphi + \varphi'\} \cdot \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} \exp\{2\pi i (\frac{1}{2} + 2\eta)m\}.$$

Dieser Ausdruck ist bei grossem M nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn $1+4\eta=2n$, d.h. $4\eta=2k'+1=k$ gilt. Für mOG_1 ergibt sich demnach für diese reziproken Punkte

$$F_{mOG_1}(hkl) = \frac{1}{2} \{\varphi + \varphi'\}$$

wie behauptet, $s=d=\frac{1}{2}$.

Das Strukturprinzip ist durch Angabe der Raumgruppoidfamilie und der Struktur einer OD-Schicht festgelegt. Zu ihrer Bestimmung ist entweder $\varphi(hkl)$ oder $\varphi'(hkl)$ erforderlich. Die Betragsquadrate von $\varphi(hkl)$ und $\varphi'(hkl)$ lassen sich aber aus den Betragsquadraten von $F(hkl)$ (bis auf einen uninteressanten konstanten Faktor) berechnen, obwohl s und d unbekannt sind. Es ergibt sich nämlich aus (6)

$$|F(hkl)|^2 = s^2|\varphi|^2 + d^2|\varphi'|^2 + sd\{\varphi\tilde{\varphi}' + \varphi'\tilde{\varphi}\} \quad (7)$$

und aus den Symmetriebeziehungen* der $\varphi(hkl)$ und $\varphi'(hkl)$

$$|\varphi|^2 = |\varphi'|^2 = \frac{1}{2(s^2 + d^2)} [|F_{hkl}|^2 + |F_{\bar{h}\bar{k}l}|^2] \quad (8)$$

Andererseits gilt .

$$\{\varphi\tilde{\varphi}' + \varphi'\tilde{\varphi}\} = \frac{1}{2sd} [|F_{hkl}|^2 - |F_{\bar{h}\bar{k}l}|^2] \quad (9)$$

und

$$|F_{hkl}|^2 - |F_{\bar{h}\bar{k}l}|^2 = 0 \quad (10)$$

Auf die Bedeutung der Ausdrücke (8) und (9) soll weiter unten näher eingegangen werden. Die Beziehungen (8), (9) und (10) gelten nur, wenn (wie angenommen) die Superpositionsstruktur ein Symmetriezentrum besitzt. Besäße sie dagegen die Raumgruppe $P2_1cn$, also kein Symmetriezentrum, so würde anstelle (10) folgende Beziehung gelten:

$$|F_{hkl}|^2 - |F_{\bar{h}\bar{k}l}|^2 = (s^2 - d^2)\{|\varphi|^2 - |\varphi'|^2\} \quad (11)$$

Da in diesem Fall $|\varphi| \neq |\varphi'|$ wäre, würde aus (11) $|F_{hkl}|^2 \neq |F_{\bar{h}\bar{k}l}|^2$ folgen, wenn nicht zufällig $s^2 = d^2$ wäre. Diesen Zufall könnte man durch Messungen an verschiedenen Kristallen ausschalten.

Die Beziehungen (10) und (11) gestatten uns somit, allein aus der Symmetrie der Intensitäten festzustellen, ob ein Symmetriezentrum vorliegt oder nicht.

* Streng genommen gilt (6) und somit die Beziehungen (8) und (9) nur für Punkte des reziproken Raumes, für welche η exakt ganzzahlig ist. Die entsprechenden Intensitäten wurden darum nicht als Integralintensitäten über weitere Bereiche des diffusen reziproken Gitterstabes, sondern als peak-intensity der Maxima bestimmt, die für diese ganzzahligen Werte auftreten. Trotzdem erhält man natürlich Intensitätswerte $|F_{hkl}^{\text{beob}}|^2$, die ein Integral

$$|F_{hkl}^{\text{beob}}|^2 = \int_{-\Delta}^{\Delta} |F_{h, k+\delta, l}|^2 \cdot g(\delta) d\delta$$

darstellen, wobei $g(\delta)$ eine Funktion ist, für die (wenigstens näherungsweise) $g(\delta) = g(-\delta)$ gilt, und die nur für $|\delta| < \Delta$ von Null verschieden ist. Unter bestimmten Bedingungen, die hier nicht im einzelnen diskutiert werden, und im vorliegenden Fall offenbar erfüllt waren (relativ steile Maxima an den Stellen $\eta = k$, langsame Variation von φ mit η), gelten aber die Beziehungen (8) und (9) in guter Näherung mit etwas geänderter Bedeutung der Koeffizienten $\frac{1}{2}(s+d)$ und $\frac{1}{2}sd$ auch für die $|F_{hkl}^{\text{beob}}|^2$.

Analoge, exakt erfüllte Beziehungen gelten für die $|F_{hkl}^{\text{beob}}|^2 \pm |F_{\bar{h}\bar{k}l}^{\text{beob}}|^2$, die aber aus aufnahmetechnischen Gründen leider nicht zur Verfügung standen.

Elektronendichtefunktionen von Teilstrukturen einer Struktur mOG₁

Wir fragen nach der Bedeutung der Fouriertransformierten von $\varphi(hkl)$

$$\rho_u(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l \varphi(hkl) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\}$$

in den reziproken Punkten (hkl) mit $h = 2n+1$, $k = 2n+1$, die den Maxima auf den diffusen Stäben entsprechen. Der Index u deutet an, dass bei der Fouriertransformierten nur Koeffizienten mit ungeraden h und k verwendet wurden. Infolgedessen besitzt $\rho_u(xyz)$ neben der C -Flächenzentrierung noch eine zusätzliche Antisymmetrie, nämlich

$$\rho_u(xyz) = -\rho_u(\frac{1}{2} + x, y, z) \quad .$$

Da, wie wir oben zeigten, $\varphi(hkl)$ bis auf einen konstanten Faktor der Strukturfaktoranteil der geradzahigen Schichten einer Struktur mOG₁ ist, folgt

$$\rho_u(xyz) = \frac{1}{2}\{\rho_0(xyz) - \rho_0(\frac{1}{2} + x, y, z)\} \quad ,$$

wenn wir die Elektronendichteverteilung der geradzahigen Schichten von mOG₁ mit ρ_0 bezeichnen. Die Elektronendichtefunktion $\rho_u(xyz)$ entsteht also durch Superposition zweier um $a/2$ verschobener Elektronendichtefunktionen der geradzahigen Schichten einer Struktur mOG₁, wobei die eine davon mit dem Gewichtungsfaktor (-1) versehen wurde. Analoges gilt für

$$\rho'_u(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l \varphi'(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad .$$

Patterson-Funktionen

Die Fouriertransformierte $T^{-1}|\varphi|^2 = \int \rho_u(\mathbf{v})\rho_u(\mathbf{v} + \mathbf{u})d\mathbf{v}$ ergibt entsprechend der Bedeutung von $\rho_u(\mathbf{v})$ eine Patterson-Funktion folgender Art: Ihre Maxima entsprechen zwischenatomaren Vektoren einer Teilstruktur, welche nur aus geradzahigen Schichten einer Struktur mOG₁ mit den oben genannten zusätzlichen Antisymmetrien besteht.

Die Fouriertransformierte

$$T^{-1}\{\varphi\tilde{\varphi}' + \varphi'\tilde{\varphi}\} = \int [\rho_u(\mathbf{v})\rho'_u(\mathbf{v} + \mathbf{u}) + \rho_u(\mathbf{v})\rho'_u(\mathbf{v} - \mathbf{u})]d\mathbf{v}$$

ist hingegen eine Patterson-Funktion, die nur zwischenatomare Vektoren von geradzahigen zu ungeradzahigen Schichten (und umgekehrt) einer Struktur mOG₁ (inclusive Antisymmetrien) enthält. Die beiden angeführten Patterson-Funktionen können nach (8) und (9) aus den experimentellen Daten errechnet werden.

In Fig. 4 sind die ersten verallgemeinerten Projektionen dieser beiden Arten von Patterson-Funktionen der Patterson-Projektion $P_0(uv)$ der Superpositionsstruktur gegenübergestellt. Diese Projektionen stimmen in diesem Falle mit den verallgemeinerten Patterson-Projektionen der wirklichen Struktur überein.

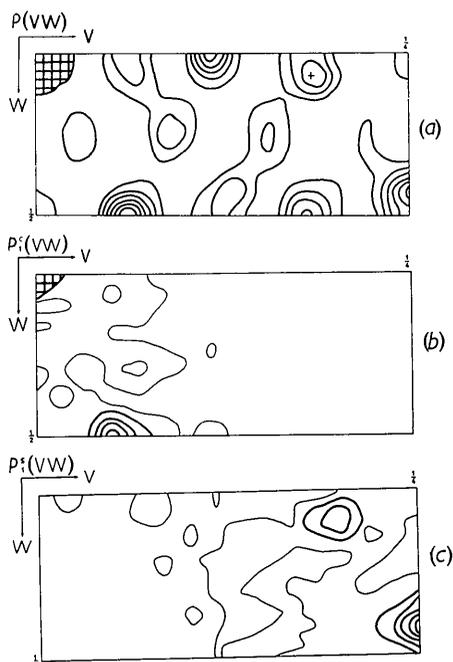


Fig. 4. (a) Gewöhnliche Patterson-Projektion $P(vw)$; diese enthält sämtliche zwischenatomare Vektoren der Projektion (yz). (b) 1. verallgemeinerte cos-Patterson-Projektion

$$P_1^C(vw) = \int T^{-1}(I_{hkl} + I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}) \cos 2\pi u \, du ;$$

diese enthält Vektoren zwischen fehlgeordnet liegenden Atomen der geradzahigen Schichten mOG_1 . (c) 1. verallgemeinerte sin-Patterson-Projektion

$$P_1^S(vw) = \int T^{-1}(I_{hkl} - I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}) \sin 2\pi u \, du ;$$

diese enthält zwischenatomare Vektoren von fehlgeordnet liegenden Atomen der geradzahigen Schichten zu solchen der ungeradzahigen Schichten mOG_1 (und umgekehrt).

Ein Symmetrieschema der Struktur mOG_1 , sowie die Darstellung der daraus resultierenden zwischenatomaren Vektoren symmetrieäquivalenter Atomlagen einer einzigen Atomsorte (Fig. 5) lassen die Ergebnisse leicht deuten.

Nur eine einzige Atomsorte liegt fehlgeordnet, und nur diese trägt daher zu den Maxima auf den diffusen Stäben bei. Alle übrigen Atome liegen geordnet und besitzen die Raumgruppe $Pmcn$. Ihre Periodizität entspricht der Elementarzelle der Superpositionsstruktur ($a/2, b/2, c$).

Da in der Zelle der Superpositionsstruktur nur 2 Sr-Atome, dagegen 4 V-Atome und 20 O-Atome liegen, die geringste Zähligkeit der Raumgruppe $Pmcn$ jedoch 4 beträgt, kann man eindeutig schließen, dass die Sr-Atomen die fehlgeordneten sind.

Die eindeutige Bestimmung der Sr-Lagen, sowie die Kenntnis, dass alle übrigen Atome geordnet ($Pmcn$) liegen, trugen wesentlich zur Klärung der Struktur bei.

Zur Kontrolle unserer Annahmen wurden, wie üblich, aus den Sr-Lagen Struktur Faktoren berechnet und

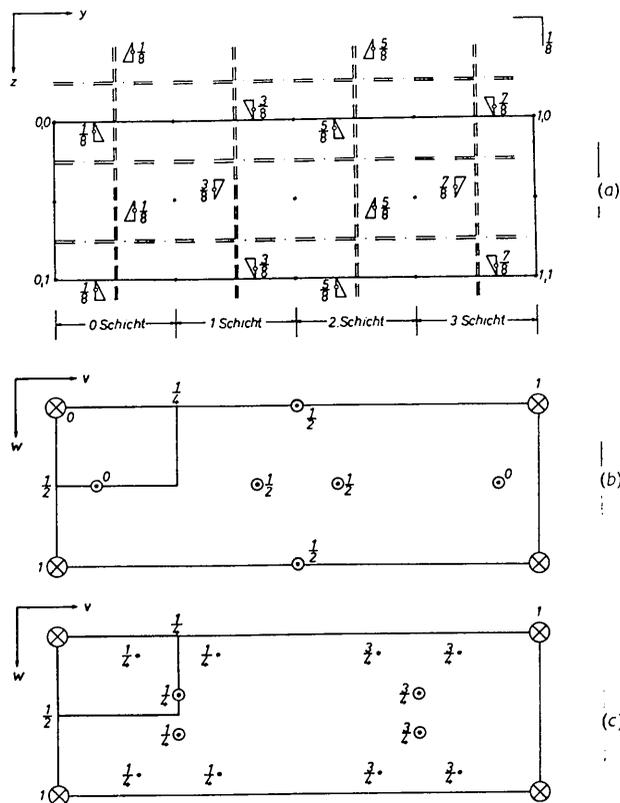


Fig. 5. Schematische Darstellung der Atomlagen und Pattersonvektoren der vorliegenden OD-Gruppoidfamilie. (a) Symmetrieäquivalente Lagen innerhalb einer Zelle eines Gruppoids mOG_1 (Fig. 3). (b) Pattersonvektoren nur geradzahiger OD-Schichten. (c) Pattersonvektoren von geradzahigen zu ungeradzahigen OD-Schichten.

- \triangle Kreis im Dreieck: Lage des Atoms
 - Maxima mit Gewicht 1
 - \odot Maxima mit Gewicht 2
 - \otimes Maxima der Translationsvektoren
- $\cdot \cdot \cdot \cdot = PD(\dots, \frac{1}{2})$
 $= = = = PD(\dots, c)$

mit den so erhaltenen Phasen und den $|I_{hkl} + I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ eine 1. verallgemeinerte Elektronendichteprojektion erhalten (Fig. 6). Diese enthält in der Tat nur die Sr-Lagen der geradzahigen Schichten. Das bestätigt die Deutung der Patterson-Funktionen.

Schlussbemerkung

Am Beispiel der Strontiummetavanadat wurde eine Methode zur Auswertung der Maxima auf den diffusen Stäben entwickelt. Mit ihrer Hilfe konnte das Strukturprinzip geklärt werden. Dabei ergaben sich Vorteile gegenüber den klassischen Verfahren der Strukturanalyse. So erscheinen Atomlagen, welche der Periodizität der Superpositionsstruktur entsprechen ('geordnete Lagen'), getrennt von den übrigen

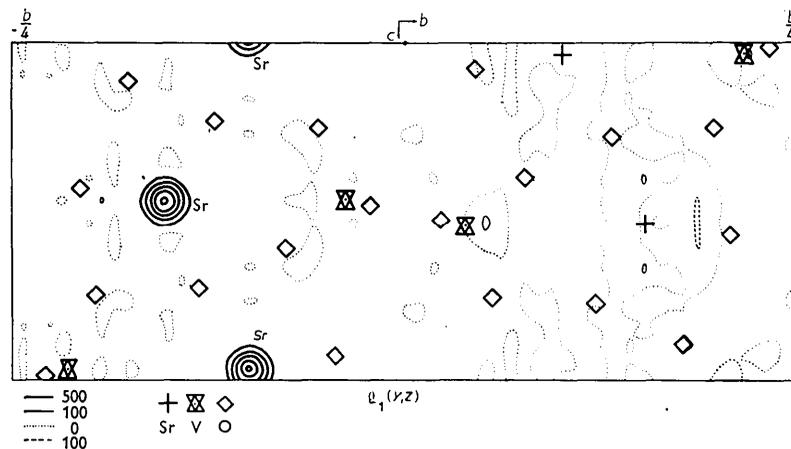


Fig. 6. 1. verallgemeinerte Elektronendichteprojektion der geradzahigen OD-Schichten

$$\rho_1(yz) = \int T^{-1} \nu(I_{hkl} + I_{h\bar{k}l}) \exp(2\pi i x) dx.$$

Die geradzahigen Schichten reichen in b -Richtung von $-b/4$ bis 0 und von $b/4$ bis $b/2$. Die Lagen der Atome, die die Raumgruppe $Pmcn$ der Superpositionsstruktur besitzen und daher in dieser Projektion nicht erscheinen, sind durch Symbole gekennzeichnet.

(‘fehlgeordneten’). Ausserdem enthalten die Patterson-Projektionen, die unter Verwendung der Intensitäten der Maxima auf den diffusen Stäben berechnet wurden, entweder nur zwischenatomare Vektoren der Atomlagen nur der geradzahigen Schichten ($I_{hkl} + I_{h\bar{k}l}$) oder nur solche, die von geradzahigen Schichten zu ungeradzahigen führen und umgekehrt ($I_{hkl} - I_{h\bar{k}l}$). Solche Projektionen besitzen daher wesentlich weniger Maxima als eine entsprechende geordnete Struktur und haben den Vorteil besserer Auflösung und Deutbarkeit. Schliesslich äussert sich das Fehlen eines Symmetriezentrums der einzelnen Schichten nicht nur (wie bei geordneten Strukturen) in der Intensitätsstatistik, sondern auch in der Symmetrie der Intensitätsverteilung an den Stellen des reziproken Raumes, an denen sich die Maxima auf den diffusen Stäben befinden. Enthielte die Struktur neben den Atomlagen mit Symmetriezentrum auch solche ohne Symmetriezentrum in der OD-Schicht, so könnte man durch eine Patterson-Funktion $T^{-1}\{I_{hkl} - I_{h\bar{k}l}\}$ die zwischenatomaren Vektoren zwischen Atomlagen ohne Symmetrie-

zentrum und von Atomlagen ohne Symmetriezentrum zu solchen mit Symmetriezentrum getrennt von den übrigen erhalten. In ähnlichen Fällen dürften analoge Methoden anwendbar sein. Sie führten bei der Untersuchung des Natriumtetrametaphosphat bereits zu positiven Ergebnissen (Dornberger-Schiff, 1964; Jarchow, 1964). Über die Ergebnisse der nach dieser Methode durchgeführten Strukturanalyse des Strontiummetavanadat $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird in der nachfolgenden Arbeit (Sedlacek & Dornberger-Schiff, 1965) berichtet.

Literatur

- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 482.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 167.
 JARCHOW, O. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1253.
 SEDLACEK, P. (1962). Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
 SEDLACEK, P. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 407.