

- H8 $\alpha$  (H8 $\beta$ , H9, H18), H8 $\beta$  (H4, H8 $\alpha$ , H19), H9 (H8 $\alpha$ , H8 $\beta$ , H18), H18 (H8 $\alpha$ , H9), H19 (H4, H5, H18).
- [10] **12**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.54 (s, 1H), 7.40 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 7.31 – 7.16 (m, 5H), 6.54 (dd,  $J$  = 8.3, 2.3 Hz, 1H), 6.47 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 4.18 (dd,  $J$  = 10.6, 5.6 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.64 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1H), 2.83 (dd,  $J$  = 13.7, 10.6 Hz, 1H), 2.68 (br s, 1H), 2.11 (dd,  $J$  = 13.7, 5.6 Hz, 1H), 1.27 – 1.09 (m, 2H), 1.21 (s, 3H), 1.18 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 180.8, 174.4, 159.9, 141.2, 137.6 (2C), 131.7, 128.7, 128.3 (2C), 125.1, 124.2, 107.4, 97.2, 66.2, 59.1, 58.6, 55.5, 52.3, 48.0, 43.3, 41.3, 29.2, 29.1.
- [11] Die Ausbeute basiert auf wiedergewonnenem Ausgangsmaterial. Die tatsächlichen Ausbeuten betragen 57% für **9** und 31% für **11**.
- [12] S. A. Boyd, W. J. Thompson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1790.
- [13] **14**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.02 (s, 1H), 7.41 – 7.30 (m, 5H), 6.53 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 6.36 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 6.08 (dd,  $J$  = 8.4, 2.3 Hz, 1H), 4.84 (dd,  $J$  = 10.7, 5.7 Hz, 1H), 4.25 (dd,  $J$  = 8.0, 8.0 Hz, 1H), 4.09 (dd,  $J$  = 6.7, 6.3 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.55 (m, 1H), 2.49 (dd,  $J$  = 13.4, 11.1 Hz, 1H), 2.36 – 1.92 (m, 8H), 1.31 (s, 3H), 0.45 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 181.7, 167.5, 166.8, 160.4, 142.4, 138.1 (2C), 131.7, 128.7, 128.5 (2C), 126.5, 119.2, 106.6, 97.6, 61.3, 58.7, 58.0, 55.4, 55.1, 48.3, 45.0, 42.8, 34.5, 27.9, 27.7, 26.5, 23.6.
- [14] Zur Racemisierung von Phenylalanin-Derivaten unter diesen Bedingungen siehe: R. D. Larsen, R. A. Reamer, E. G. Corely, P. Davis, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, I. Shinkai *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6034.

## Bestimmung der fehlgeordneten Struktur von $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ mit EXAFS-Spektren mehrerer Elemente und Pulverdiffraktogrammen\*\*

Mark T. Weller,\* Maria J. Pack und Norman Binsted

Die Strukturen von Feststoffen sind durch Nah- und Fernordnung definiert, die beide zur Charakterisierung der Materialien bestimmt werden müssen. Es gibt Systeme, in denen keine perfekte kristalline Ordnung vorliegt und lokale Strukturmerkmale von Bedeutung sind. Dazu zählen supraleitende Oxide, Legierungen, Zeolithe, in denen molekulare Spezies eingeschlossen sind, Ferroelektrika, Materialien, die große magnetische Widerstände aufweisen, sowie Intercalationsverbindungen. Die Strukturen solcher Materialien werden häufig durch separates Auswerten von Daten bestimmt, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, wobei bisweilen widersprüchliche Befunde erhalten werden. Auch werden gelegentlich gemittelte Strukturen nur durch Verwenden von Beugungsdaten erhalten.

Die Struktur des komplexen Oxids  $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  wurde durch eine Kombination von EXAFS-Daten (EXAFS = extended x-ray absorption fine structure) aller fünf Metalle und dem Pulverröntgendiagramm bestimmt und mit einem einzigen Koordinatensatz, der in Einklang mit allen experimentellen Daten ist, verfeinert. Diese kombinierte Analyse, die wir hier vorstellen, ist eine sehr nützliche

Methode zur Charakterisierung von Feststoffen, deren lokale Strukturmerkmale mit Pulvermethoden nicht oder nur gemischt bestimmt werden können. Über Analysen von Mehr-element-EXAFS-Datensätzen verschiedener Materialien ist bereits berichtet worden.<sup>[1–3]</sup> Diese Untersuchungen beschränkten sich aber auf wenige Datensätze und bezogen weder röntgenographische Daten noch eine kristallographische Strukturbeschreibung ein.

$\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  wurde nach bekannter Vorschrift hergestellt.<sup>[4]</sup> Das Material hat eine supraleiterartige Struktur mit mehreren Perowskit-Schichten, liefert mehrere EXAFS-Datensätze und weist signifikante Fehlordnungen auf, die sich mit Pulvermethoden nicht vollständig aufklären lassen. Daher eignet es sich ausgezeichnet, um das Potential der Strukturbestimmung durch Analyse mehrerer Datensätze deutlich zu machen. Die EXAFS-Spektren wurden an den Strahlungsquellen 8.1 und 7.1 des Daresbury-Laboratory-Synchrotrons erhalten. Sie wurden im Transmissionsmodus aufgenommen, ausgenommen die Daten der Ca-K-Kante, die im Fluoreszenzmodus unter Verwendung monochromatischer Strahlung erhalten wurden (diese Strahlung wurde mit Oberschwingungs-unterdrückenden Si(111)/Si(220)-Doppelkristall-Monochromatoren erhalten). In den meisten Fällen lagen die Proben in bekannter Konzentration in Polyvinylalkoholpreßlingen vor, wobei die Konzentration in Abhängigkeit vom Gesamtabsorptionskoeffizienten des Materials, von der untersuchten Kante und von der Detektionsmethode gewählt wurde. Zur Aufnahme der Daten der Ca-K-Kante wurde ein dünner, nur aus Probe bestehender Preßling verwendet. Jede Kante wurde mindestens viermal abgetastet, und die erhaltenen Daten wurden gemittelt. Die Pulver-Röntgenbeugungs(XRD)-Daten wurden auf einem Siemens-D5000-0-2 $\theta$ -Diffraktometer mit  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 1.5406 Å) aufgenommen. Die Daten wurden in 15 h bei einer Schrittweite von 0.02° aufgenommen. Der Hintergrund wurde aus den EXAFS-Spektren unter Verwendung des Programms PAXAS<sup>[5]</sup> abgezogen.

Das erste Strukturmodell, das wie Modelle von anderen Verbindungen aus der Reihe der 22123-Perowskit-Schichtverbindungen bereits beschrieben wurde, konnte anhand von Pulver-Neutronenbeugungsdaten aufgestellt werden (Abb. 1).<sup>[4]</sup> Zwei wichtige Merkmale des verfeinerten Modells sind die gemischte Besetzung der A-Lagen mit Kationen, die statistisch acht- und zwölffach umgebene Lagen ober- und unterhalb der Titan-Sauerstoff-Dreifachschichten einnehmen, sowie eine Verzerrung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. Zunächst wurden die EXAFS-Daten der Absorptionskanten aller fünf Kationen, die XRD-Daten sowie das zuvor erstellte Strukturmodell in das Programm zur kombinierten Verfeinerung eingelesen.<sup>[6]</sup> Die Datensätze der Ti- und Ba-Kanten wurden wegen der Überlappung mit den Ba-L<sub>III</sub>- und den Ba-L<sub>II</sub>-Kanten bei recht niedrigen  $k$ -Werten beschnitten. Auch die der Ca-Kante wurden nur in einem eingeschränkten  $k$ -Wert-Bereich verwendet, da die Streustatistik wegen der Anwesenheit stark absorbierender Elemente nicht ausreichend gut war. Es lässt sich bei diesem Material zwar nicht vermeiden, mit diesen verkleinerten Datensätzen zu arbeiten, ihre Verwendung wirkt sich aber auf die kombinierte Verfeinerung nicht gravierend aus, da Kernabstände, die größer als einige

[\*] M. T. Weller, M. J. Pack, N. Binsted  
Department of Chemistry, University of Southampton  
Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1703-593-592  
E-mail: mtw@soton.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (X46R352 und GR/J27053 sowie Stipendium für M.J.P.) gefördert.

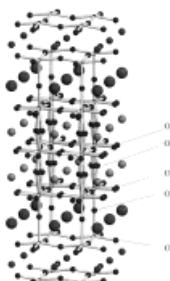


Abb. 1. Ansicht der Struktur von  $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ . Die O-Atome sind über die in Tabelle 1 angegebenen Lagen fehlgeordnet. Die Cu-O- und die Ti-O-Bindungen sind gezeigt. Die Ba-Atome sind als große, hellgraue, die Ca/Gd-Atome als mittelgroße, dunkelgraue und die Gd-Zentren, die nicht an O-Atome gebunden sind, als kleine, dunkelgraue Kugeln dargestellt.

Ångström sind, auch aus den anderen EXAFS- und den Röntgenbeugungsdaten erhalten werden können. Die Verschiebungen der Streuphase wurden für jedes Atom der Struktur unter Verwendung von durch Ab-initio-Rechnungen erhaltenen, Muffin-förmigen Potentialen ermittelt, die für einen aus zwei Typen von Atomen bestehenden Cluster berechnet wurden. Die Radien der Muffin-förmigen Potentiale wurden so angepaßt, daß die Ladung der Wigner-Seitz-Zelle ungefähr der Atomnummer des betreffenden Atoms entsprach; in jedem Fall gingen wir davon aus, daß Sauerstoffatome als nächste Nachbarn vorhanden sind. Während der kombinierten Verfeinerung, bei der viele Schalen für jede der fünf Kanten benötigt wurde, um die wesentlichen Merkmale der relativen Modulation  $X(k)$  des Absorptionskoeffizienten zu simulieren ( $k$  = Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons), wurden die EXAFS-Debye-Waller-Faktoren unter Verwendung eines sehr einfachen Modells berechnet (siehe unten). Man beachte, daß wegen der unterschiedlichen Behandlungsweisen der thermischen Bewegungen bei der Röntgenbeugung und bei der EXAFS-Spektroskopie zwei separate Beschreibungen der thermischen Parameter im Programm zur gemeinsamen Verfeinerung verwendet werden.<sup>[6]</sup>

Zunächst wurde nur die beste Anpassung an die XRD-Daten berechnet, wobei einige Parameter, die Atomlagen und Temperaturfaktoren, die Peakform und der Untergrund sowie der Skalierungsfaktor und die Nullpunktsverschiebung, verfeinert wurden. Das so erhaltene Strukturmodell unterschied sich von dem aus den Neutronenbeugungsdaten erhaltenen durch leicht veränderte – aber im Rahmen der Standardabweichungen ähnliche – Zellparameter sowie durch im Mittel etwas kürzere M-O-Bindungen. Diese sind bei Verwendung von XRD-Daten allgemein etwas kürzer, da das Zentrum der Elektronendichte leicht von den Sauerstoff- in Richtung auf die Metallzentren verschoben ist.

Im Anschluß daran wurde eine kombinierte Verfeinerung mit den Streudaten durchgeführt, und die beste Anpassung wurde unter Verwendung der aus den XRD-Daten erhaltenen Parameter (z.B. der Atomlagen), von  $E_f$  und  $AFAC$  ( $Xe$  und  $CFAC$  für jedes Spektrum) sowie von zwei neuen Parametern erhalten, die sämtliche EXAFS-Debye-Waller-Faktoren aller beteiligten Kanten als Funktion der Atomgröße modellieren (Tabelle 1). So konnte die Gesamtzahl aller zur Verfeinerung nötigen Parameter verringert und damit die für das Kon-

vergieren jedes Cyclus erforderlichen Rechenzeiten erheblich verkürzt werden.

Nach der Verfeinerung des zugrunde gelegten Strukturmodells wurden die einzelnen EXAFS-Spektren berechnet (d.h.  $W_{\text{EXAFS}} = 1.0$ ), ohne daß Strukturparameter weiter verändert wurden. Es zeigte sich, daß einige Merkmale der EXAFS-Spektren mit dem aus den Neutronenbeugungsdaten erhaltenen Strukturmodell in Einklang waren, aber der  $R_{\text{ex}}$ -Wert war in diesem Stadium der Verfeinerung größer als 80. Um das Modell sowohl an die EXAFS- als auch an die XRD-Daten befriedigend anpassen zu können, waren einige Modifizierungen, besonders hinsichtlich der Lagen der Sauerstoffatome, erforderlich. Dies spiegelt die Abhängigkeit von EXAFS-Daten von der lokalen Struktur wider. Im vorangegangenen Modell war das O3-Atom auf der Lage  $(0, \frac{1}{2}, z)$  (Tabelle 1) nicht fehlgeordnet, und O4 war auf der Lage  $(x, y, z)$  fehlgeordnet. Beim Verfeinern mit den EXAFS-Daten

Tabelle 1. Nach der abschließenden kombinierten Verfeinerung erhaltene Parameter (verfeinert wurden fünf EXAFS-Spektren und ein Pulver-XRD-Diagramm;  $W_{\text{XRD}}^{[\text{g}]} = 0.2$ ,  $W_{\text{EXAFS}}^{[\text{g}]} = 0.8$ ).<sup>[a]</sup>

| Parameter            | verfeinerter Wert | Parameter                             | verfeinerter Wert  |
|----------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------|
| $a$ [Å]              | 3.8769(1)         | $BiI$ (Gd) <sup>[c]</sup>             | 0.8(3)             |
| $c$ [Å]              | 19.559(1)         | $Bi2$ (Ba)                            | 1.1(1)             |
|                      |                   | $Bi3$ (Ca/Gd)                         | 0.6(3)             |
| $Q_r$ <sup>[b]</sup> | 1.7               | $Bi4$ (Cu)                            | 0.1(3)             |
| $Q_m$                | 2.0               | $Bi5, Bi6$ (Ti)                       | 0.8(1)             |
|                      |                   | $Bi7 - Bi11$ (O)                      | 1.0(4)             |
| $PZ2$                | 0.1875(2)         |                                       |                    |
| $PZ3$                | 0.3972(2)         | $E_f^{[\text{g}]}$                    | - 12.00            |
| $PZ4$                | 0.0853(2)         | $Xe1, Xe2^{[\text{d}, \text{g}]}$     | 1.8(6)             |
| $PZ5$                | 0.3015(14)        | $Xe3$                                 | 1.0(2)             |
| $PZ7$                | 0.0725(8)         | $Xe4$                                 | 5.4(11)            |
| $PZ8$                | 0.2020(19)        | $Xe5, Xe6$                            | 9.6(7)             |
| $PX9$                | 0.061(8)          | $Xe7$                                 | 7.8(3)             |
| $PZ9$                | 0.3048(18)        |                                       |                    |
| $PX10$               | 0.075(12)         | $AFAC^{[\text{g}]}$                   | 0.85               |
| $PZ10$               | 0.4050(28)        | $CFAC1, CFAC2^{[\text{d}, \text{g}]}$ | 0.83(2)            |
| $PX11$               | 0.122(12)         | $CFAC3$                               | 0.99(2)            |
|                      |                   | $CFAC4$                               | 0.8 <sup>[e]</sup> |
|                      |                   | $CFAC5, CFAC6$                        | 0.57(3)            |
|                      |                   | $CFAC7$                               | 0.94(2)            |
|                      |                   | $R_{\text{ex}}^{[\text{f}]}$          | 52.6               |
|                      |                   | $R_{\text{wp(XRD)}}$                  | 18.1 %             |

[a] Zur Beschreibung der Phase  $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  verwendete Atomlagen (Raumgruppe  $P4/mmm$ ): 1. Gd ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ); 2. Ba ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, PZ2$ ); 3. 0.5 Ca + 0.5 Gd ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, PZ3$ ); 4. Cu (0,0,PZ4); 5. Ti (0,0,PZ5); 6. Ti (0,0,  $\frac{1}{2}$ ); 7. O1 ( $0, \frac{1}{2}, PZ7$ ); 8. O2 (0,0,PZ8); 9. O3 ( $PX9, \frac{1}{2}, PZ9$ )  $\times \frac{1}{2}$ ; 10. O4 ( $PX10, 0, PZ10$ )  $\times \frac{1}{4}$ ; 11. O5 ( $PX11, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )  $\times \frac{1}{2}$ . [b]  $A_m = Q_m / (1 / (M_i + M_n)) + Q_r / (1 / r_m)$ , wobei  $A_m$  der Debye-Waller-Faktor der Schale  $i$  im Spektrum  $n$  ist;  $M_i$  ist die Atommasse des Atoms der Schale  $i$ ,  $M_n$  ist die Atommasse des Zentralatoms im Spektrum  $n$ , und  $r_m$  ist der Radius des Atoms in Schale  $i$  des Spektrums  $n$ . [c]  $Bi$  ist der Temperaturfaktor [ $\text{Å}^2$ ] der zur Anpassung der Beugungsdaten verwendet wurde. [d] Für die  $Xe$ - und  $CFAC$ -Werte wurden die Cluster numeriert, wobei jeweils die zentralen Absorber angegeben sind: 1, 2: Gd; 3: Ba; 4: Ca; 5, 6: Ti; 7: Cu. [e] Für  $CFAC4$  ist kein Fehler angegeben, da dieser Wert wegen der schlechten Datenqualität manuell eingestellt wurde. [f]  $R_{\text{ex}}$  ist der Wert, der vor der Berücksichtigung von Mehrfachstreuungen für Cu nach dem Variieren aller Parameter erhalten wurde. [g]  $E_f$  = Betrag des Wellenvektors des Null-Photoelektrons, relativ zum Ursprung von  $k$ ;  $Xe$  = kantenspezifische  $E_f$ -Korrektur;  $AFAC$  = Amplitudenverringerung infolge von Mehrelektronenprozessen;  $CFAC$  = kantenspezifischer  $AFAC$ -Wert;  $W_{\text{EXAFS}}$  und  $W_{\text{XRD}}$  = Wichtungen der EXAFS-Datensätze bzw. des XRD-Datensatzes ( $W_{\text{XRD}} + W_{\text{EXAFS}} = 1$ ).

wurden diese Positionen verändert, wobei O3 zur Lage  $(x, \frac{1}{2}, z)$  mit Fehlordnung und O4 zu einer neuen fehlgeordneten Lage  $(x, 0, z)$  verschoben wurden. Die Verschiebung von O3 zur fehlgeordneten Position verbesserte die Anpassung an die Ba-L<sub>III</sub>-Daten wesentlich, während die Verschiebung von O4 deutlich zur Verbesserung der Anpassungen an die Ca- und die Ga-Daten beitrug. Auch verbesserten sich die Anpassungen an die Cu- und die Ti-Daten ein wenig. Mit diesem modifizierten Strukturmodell wurde dann eine kombinierte Verfeinerung unter Verwendung aller fünf EXAFS-Datensätze sowie der Röntgenbeugungsdaten durchgeführt ( $W_{\text{EXAFS}} = 0.8$ ;  $W_{\text{XRD}} = 0.2$ ).

Mehrfachstreuungen können einen signifikanten Beitrag zu allen EXAFS-Spektren liefern, aber bei  $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  ist dies nur für die Cu- und in geringerem Maß für die Ti-K-Daten bedeutsam, was an den kurzen Bindungen und den großen M-O-M-Winkeln liegt, die nahezu  $180^\circ$  betragen. Aus diesem Grund und wegen der beträchtlichen Zunahme an benötigter Rechenzeit wurde eine vollständige Mehrfachstreuungs-Rechnung nur für die Cu-Daten und in einem späten Stadium der Verfeinerung durchgeführt. Nach vorläufigen Verfeinerungen unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuungen für Titan verbesserte sich die Anpassung an die Ti-Daten nur geringfügig.

Die nach der letzten Verfeinerung erhaltenen Atomlagen von  $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  sind in Tabelle 1 angegeben. In Abbildung 2 sind die EXAFS-Funktionen und die Fourier-Transformierten aller fünf verfeinerten Datensätze gezeigt. Der  $R_{\text{ex}}$ -Wert aus der Verfeinerung mehrerer Datensätze (Tabelle 1) ist noch immer recht hoch ( $> 50$ ), weist aber auf eine signifikante Verbesserung im Vergleich zum ursprünglichen Modell hin. Führt man Mehrfachstreuungen für Cu ein, verbessert sich die Anpassung beträchtlich, da aber die Atomparameter nicht erneut verfeinert wurden, wurde kein neuer aussagekräftiger  $R_{\text{ex}}$ -Wert erhalten. Ein anderer Faktor, der zum hohen  $R_{\text{ex}}$ -Wert der kombinierten Verfeinerung beiträgt, ist die Qualität der Ca-K-Daten, die nicht mit denen der

anderen vier Datensätze übereinstimmt; dies lässt sich wegen des Vorhandenseins der stärker absorbierenden Elemente in der Verbindung nicht vermeiden.

$\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  ist einer aus der Serie geordneter, fünf Metalle aufweisender Perowskite, die aus  $\text{CuO}_2$ -Schichten und  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern bestehen und zwischen den Schichten die Gd-, Ba- und Ca-Ionen enthalten. Aufgrund einiger

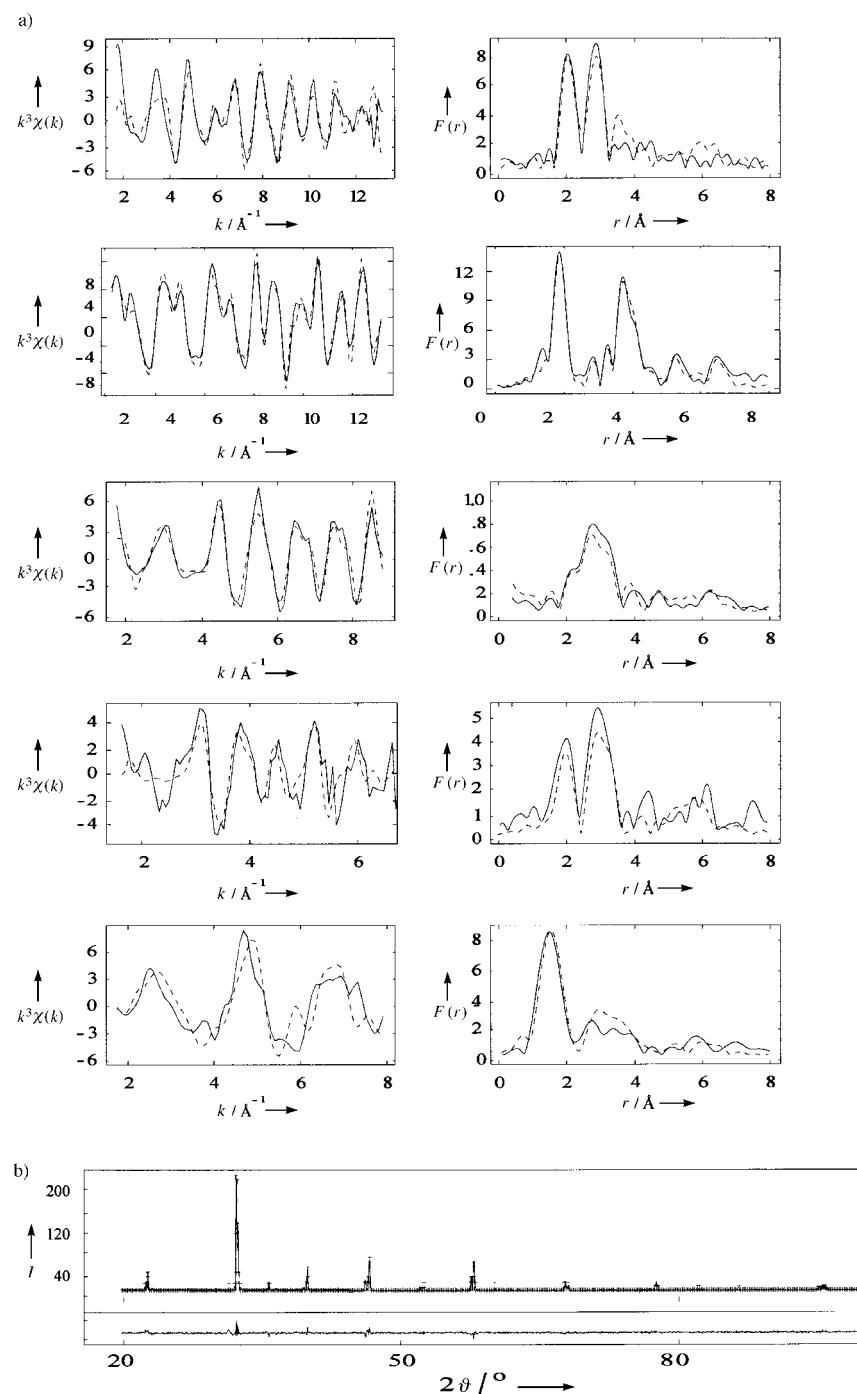


Abb. 2. Anpassungen an die EXAFS- (a) und die Röntgenbeugungsdaten (b). EXAFS-Funktionen sowie daraus durch Fourier-Transformation erhaltene radiale Verteilungsfunktionen  $F(r)$  (von oben nach unten): Gd(L<sub>III</sub>), Cu(K), Ba(L<sub>III</sub>), Ca(K, Fluoreszenz), Ti(K). Die experimentellen Daten sind jeweils als gepunktete und die berechneten als durchgezogene Linien gezeigt. Beim Röntgendiffraktogramm sind die experimentellen Daten als Kreuze und das berechnete Profil als durchgezogene Linie wiedergegeben. Das Differenzprofil ist darunter gezeigt.

Strukturmerkmale führt die Bestimmung dieser Struktur nur aus Beugungsdaten<sup>[4]</sup> allerdings nur zu einer angenäherten Struktur mit einer mittleren Verteilung der Kationen und lokalen Verzerrungen der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. Sogar die Neutronenbeugungsdaten sind solchen Strukturmerkmalen gegenüber relativ unempfindlich, da mit ihnen nicht zwischen verschiedenen, auf ähnliche Weise fehlgeordneten Strukturmodellen unterschieden werden kann, was an der starken Korrelation zwischen Temperaturfaktoren und Atomlagen liegt. Die kombinierte Verfeinerung, die wir hier vorgestellt haben, ermöglicht dagegen eine genauere Bestimmung dieser Struktur.

Unser Ergebnisse haben zu dem bisher besten Modell für die Struktur von  $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  geführt, und weitere kleine Verbesserungen sollten bei Verwendung eines komplexeren Strukturmodells erzielt werden können. Dazu würden weitere Fehlordnungen von Sauerstoffzentren, die Titanzentren benachbart sind, zählen, und zur Verbesserung der Anpassung an die Ti-K-Daten müßten Ti-O-Ti-Mehrfachstreuungen eingeführt werden. Den Ca-K-Daten zufolge müßten auch die Ca-O-Bindungen kürzer als die gemittelten Ca/Gd-O-Bindungen sein, durch Einführung definierter Ca- und Gd-Lagen sollte diese kleine Ungenauigkeit beseitigt werden können. Allerdings weisen vorläufige (rechnetechnisch sehr aufwendige) Rechnungen darauf hin, daß dieses komplexere Modell nur zu geringfügigen Verbesserungen der ansonsten guten Anpassungen an die durch mehrere Methoden erhaltenen Datensätze führt (Abb. 2). Es ist auch bemerkenswert, daß sich bei Verwendung des neuen Strukturmodells in einfachen Rietveld-Verfeinerungen von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten kaum Veränderungen der Anpassungsparameter ergaben. Dies ist ein Beleg für die Unempfindlichkeit der Beugungsdaten gegenüber den geringfügigen Verschiebungen der Sauerstoffatome.

Wir konnten zeigen, daß EXAFS-Spektren von fünf Atomsorten zusammen mit Pulver-Röntgenbeugungsdaten mit einem einzigen, die Struktur definierenden Koordinatensatz verfeinert werden können. Neben dem Nachweis, daß derartige Auswertemethoden verwendet werden können, konnten wir deren Bedeutung für die Bestimmung besserer Strukturmodelle aufzeigen, besonders für Materialien, die keine perfekte kristalline Ordnung aufweisen. Dies ist für Materialien wie Oxide bedeutend, in denen lokale Umgebungen aus schwach beugenden Zentren bestehen, deren Positionen sonst nur sehr schlecht bestimmbar sein können. Auch in Materialien wie Supraleitern, Verbindungen mit großen magnetischen Widerständen, Legierungen, Zeolithen, Ferroelektrika und Intercalationsverbindungen liefern Strukturbestimmungen mit Beugungsmethoden keine eindeutigen Ergebnisse. Kombiniert man allerdings eine auf die Fernordnung ausgelegte Methode mit solchen, die Informationen über die lokalen Strukturen liefern, und berücksichtigt man möglichst viele Atome bei einer Verfeinerung von durch mehrere Methoden erhaltenen Datensätzen, so sind bessere Strukturbestimmungen möglich.

Eingegangen am 9. Oktober 1997,  
veränderte Fassung am 9. Februar 1998 [Z11022]

**Stichwörter:** Cuprate • EXAFS-Spektroskopie • Strukturaufklärung

- 
- [1] A. DiCicco, M. Minicucci, *J. de Physique IV* **1997**, 7C2(2), 1027.
  - [2] A. DiCicco, *J. de Physique IV* **1997**, 7C2(1), 171.
  - [3] H. H. Zhang, A. Filippini, A. DiCicco, M. J. Scott, R. H. Holm, B. Hedman, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2470.
  - [4] M. J. Pack, A. Gormezano, M. T. Weller, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1547.
  - [5] N. Binsted, PAXAS (Program for the Analysis of X-ray Absorption Spectra), University of Southampton, **1988**.
  - [6] N. Binsted, M. J. Pack, M. T. Weller, J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10200.
-