

Zur Anwendung der Tripelproduktmethoden

VON K. H. JOST

Deutsche Akademie der Wissenschaften, Arbeitsstelle Kristallstrukturanalyse, Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 4. Dezember 1957)

If in a crystal structure a set of atoms gives systematically no contribution to a group of reflections compatible with the space group, caution is necessary in determining signs by the triple product method ($U_H U_{H'} U_{H+H'}$). It is shown how to modify the method so as to make it applicable to such cases.

Zur Bestimmung der Vorzeichen der Strukturfaktoren hat man in letzter Zeit schon mehrfach die sogenannte Tripelproduktmethode angewendet (Kitaigorodskij, 1954; Grant, Howells & Rogers, 1957). Sie beruht darauf, dass das Produkt

$$X = U_H U_{H'} U_{H+H'},$$

(U_H = unitäre Strukturamplitude zu F_{hkl}), mit umso grösserer Wahrscheinlichkeit (Woolfson, 1954) positiv ist, je grösser $|X|$ ist.

Die unüberlegte Anwendung der Tripelproduktmethode kann aber leicht zu Fehlschlüssen führen. Es liegt nämlich in der Natur dieser Methode begründet, dass nur solche U -Werte kombiniert werden dürfen, zu denen alle Atome beitragen. Es kann jedoch vorkommen, dass der Beitrag eines Teiles der Atome ('spezielle Atome') zu den Strukturfaktoren gewisser Reflexgruppen, die gemäss der Raumgruppe nicht ausgelöscht sind, systematisch verschwindet, weil diese Atome nach einem Symmetrieelement mit zusätzlicher Translationskomponente angeordnet sind. Es genügt natürlich auch, wenn diese zusätzlichen Translationen nur in Projektionen vorhanden sind. Die hiervon betroffenen Reflexe (2. Gruppe) dürfen, streng genommen, nicht mit den übrigen (1. Gruppe) zu Tripelprodukten kombiniert werden.

Praktisch kann man allerdings, wenn es nur wenige relativ leichte Atome sind, für die diese besonderen Verhältnisse gelten, die Reflexe beider Gruppen kombinieren. Der dabei begangene Fehler ist klein, da die U -Werte hier im wesentlichen durch die übrigen Atome bestimmt werden. Sind jedoch die 'speziellen Atome' schwer, so darf man die beiden Gruppen keinesfalls kombinieren, wie man leicht an Hand eines Beispiels einsieht:

In einer solchen Struktur würden nämlich die Vorzeichen der U -Werte der 1. Gruppe im wesentlichen durch diese schweren Atome bestimmt, während die der 2. Gruppe von der relativen Lage der schweren zu den übrigen Atomen völlig unabhängig wären. Man würde aber bei Kombination von U -Werten der 1. und 2. Gruppe je nach der relativen Lage der schweren Atome zur restlichen Struktur verschiedene

Vorzeichen für die U -Werte aus der 2. Gruppe erhalten, was ein Widerspruch ist.

Es ist jedoch nicht möglich, Tripelprodukte nur aus U -Werten der 2. Gruppe zu bilden. Wegen der Beziehung zwischen den Indizes der Faktoren gehört nämlich mindestens ein Faktor jedes Tripelproduktes zur 1. Gruppe. Man muss daher den folgenden Weg einschlagen, um trotzdem Vorzeichen beider Gruppen zu erhalten:

Zunächst muss festgestellt werden, welche Reflexe zur 1. und welche zur 2. Gruppe gehören. Dazu muss man die Patterson-Funktion berechnen, da man einerseits zusätzliche Translationen, die nur für einige schwere oder viele leichte Atome gelten, nur hieraus erkennen kann und andererseits allein aus Raumgruppe und Zusammensetzung im allgemeinen nicht mit Sicherheit auf spezielle Lagen schliessen kann. Nun bestimmt man die Vorzeichen möglichst vieler U -Werte der 1. Gruppe. Ferner berechnet man den Beitrag $F_{\text{spez.}}$ der 'speziellen Atome' zum Strukturfaktor F . Die Koordinaten der speziellen Atome bestimmt man aus der Patterson-Funktion oder, falls das nicht genau genug möglich ist, aus einer nur mit den F der 1. Gruppe berechneten Elektronendichte-Verteilung (die natürlich eine andere Symmetrie besitzt, als die tatsächliche).

Aus

$$U_{\text{Rest}} = (F - F_{\text{spez.}}) / \sum_{\text{Rest}} f_j$$

erhält man für die 1. Gruppe die unitären Strukturamplituden U_{Rest} , der restlichen Struktur. Durch Multiplikation mit

$$\frac{\sum f_j}{\text{alle}} / \sum_{\text{Rest}} f_j$$

bringt man die U -Werte der 2. Gruppe auf den gleichen neuen Massstab, falls man sie nicht schon von vornherein richtig als

$$F / \sum_{\text{Rest}} f_j$$

berechnet hat. Damit hat man ein System von U -Werten, die sich alle nur auf die restliche Struktur beziehen und die deshalb alle miteinander zu Tripel-

produkten kombiniert werden dürfen. Die Vorzeichenbestimmung der Reflexe der 2. Gruppe ist nun sogar besonders einfach, da in jedem Tripelprodukt stets ein Faktor zur 1. Gruppe gehört, von der viele Vorzeichen bereits bestimmt wurden. Man muss allerdings beachten, dass sich die Wahrscheinlichkeit geändert hat, mit der die Tripelprodukte positiv sind, da sich ja die neuen *U*-Werte nur auf die restliche Struktur beziehen und deshalb mit dem entsprechend veränderten *N* in der Wahrscheinlichkeitsformel zu rechnen ist (Woolfson, 1954).

Erwähnt sei noch, dass manchmal, auch ohne dass zusätzliche Auslösungsbedingungen vorliegen, Schwierigkeiten in der Vorzeichenbestimmung auftreten können, zum Beispiel dann, wenn in einer Struktur einige schwere Atome vorhanden sind und deren Beitrag zu einer bestimmten Strukturamplitude zufällig sehr klein ist, während der der übrigen Atome

grösser ist. Die Begründung ist analog der im Beispiel am Anfang gegebenen.

Die hier beschriebene Methode wurde — anscheinend erfolgreich — auf ein Silberpolyphosphat angewendet. Die Strukturbestimmung ist jedoch noch nicht abgeschlossen (Jost, 1958).

H. Liebsch (im gleichen Institut) hat unabhängig von dieser Arbeit in ähnlicher Weise unitäre Strukturfaktoren für den Silikatanteil eines Bariumsilikats berechnet.

Literatur

- GRANT, D. F., HOWELLS, K. G. & ROGERS, D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 489.
 JOST, K. H. (1958). *Z. anorg. Chem.* Im Druck.
 KITAIGORODSKIJ, A. I. (1954). *Trudij Inst. Krist. Akad. Nauk USSR*, **10**, 10.
 WOOLFSON, M. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 61, 721.

Acta Cryst. (1958). **11**, 393

An Equation between Structure Factors for Structures Containing Unequal or Overlapped Atoms. II. An Application to Structure Determination

BY M. M. WOOLFSON

Physics Department, College of Science and Technology, Manchester 1, England

(Received 31 December 1957)

Often, when sign relationships are used as a method of solving crystal structures, there are found a large number of plausible sets of signs for the reflexions being considered. Mathematical criteria which have been used to narrow down further the choice of possible sign sets have always depended on the applicability of Sayre's equation to the structure or projection being considered. A new criterion (the *Z* test), based on the equation developed in Part I of this paper, has been suggested, and this may be applied under a wide range of conditions where Sayre's equation is no longer valid.

The potentialities of the criterion have been demonstrated by application to the projection of the known structure of α -glucose and also in the solution of a projection of an unknown structure, D -xylose.

A proposed programme for the Ferranti Mercury computer is described which, combining the use of sign relationships and the *Z* test, will start from the X-ray intensities and output from the machine a number of possible electron-density maps.

1. Structure determination by direct methods

Inequality or sign relationships applied as a means of structure determination rarely indicate a single solution as clearly correct; more often a number of almost equally probable sets of signs are found for the structure factors being considered. If this number is not too large, and computing facilities are available, it may be possible to examine the Fourier synthesis corresponding to each set of signs and to attempt to recognize the correct one. However, the success of such an operation does not depend only on the ease with which the syntheses can be calculated and contoured. In an attempt to solve the short-axis projection of

L-asparagine monohydrate the author has examined about 100 Fourier syntheses which were output by a computer in a form suitable for direct contouring. It seemed possible to interpret several of them in terms of the assumed molecule of *L*-asparagine plus a water molecule, but attempts at refinement have been completely unsuccessful and have taken a great deal of time.

It would clearly be useful to reduce further the number of possible sets of signs by means of some other discriminating mathematical criterion in addition to the sign relationships already used. The first example of such a criterion was given by Cochran & Penfold (1952) in the solution by direct methods of the *c*-axis