

Direkte Methoden und anomale Dispersion (Nobel-Vortrag)**

Von Herbert Hauptman*

1. Einleitung

Die Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ in einem Kristall bestimmt dessen Beugungsmuster, d. h. die Amplituden und Phasen der Röntgen-Beugungsmaxima, und umgekehrt. Da aber aus Beugungsexperimenten nur die Amplituden gewonnen werden können, ist es nicht möglich, die Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ zu rekonstruieren. Mit bereits vorhandener Information über die Struktur, üblicherweise der des Aufbaus eines Kristalls aus diskreten Atomen mit bekannter Kernladungszahl, können dennoch im allgemeinen aus den gemessenen Amplituden die Positionen der Atome und damit die Struktur bestimmt werden.

Hier sei angemerkt, daß die Erkenntnis, die gemessenen Beugungsdaten allein reichten normalerweise zur Bestimmung der Kristallstruktur aus, ein Meilenstein in der Entwicklung der Direkten Methoden zur Kristallstrukturbestimmung ist. Die irrige gegenteilige Ansicht, Kristallstrukturen könnten prinzipiell nicht aus den Beugungsintensitäten abgeleitet werden, wurde lange – bis ca. 1950 – von den Kristallographen vertreten und errichtete eine psychologische Barriere, die beseitigt werden mußte, bevor wirklicher Fortschritt möglich wurde.

2. Die klassischen Direkten Methoden

2.1. Das Phasenproblem

Bezeichnet man die Phase des Strukturfaktors $F_{\mathbf{H}}$ mit $\phi_{\mathbf{H}}$

$$F_{\mathbf{H}} = |F_{\mathbf{H}}| \exp(i\phi_{\mathbf{H}}) \quad (1)$$

wobei \mathbf{H} ein reziproker Gittervektor mit drei ganzzahligen Komponenten ist, der das zugehörige Beugungsmaximum kennzeichnet, dann ergibt sich als Beziehung zwischen dem Strukturfaktor $F_{\mathbf{H}}$ und der Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$

$$F_{\mathbf{H}} = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (2)$$

und

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} |F_{\mathbf{H}}| \exp(i\phi_{\mathbf{H}} - 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad (3)$$

wobei V das Volumen der Einheitszelle bedeutet. Somit bestimmen die Strukturfaktoren $F_{\mathbf{H}}$ die Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$. Das Röntgen-Beugungsexperiment liefert nur die Beträge $|F_{\mathbf{H}}|$ einer endlichen Zahl von Strukturfak-

toren, nicht jedoch die Werte der Phasen $\phi_{\mathbf{H}}$, die man zur Bestimmung von $\rho(\mathbf{r})$ gemäß Gleichung (3) ebenfalls benötigt. Wenn man willkürliche Werte für die Phasen $\phi_{\mathbf{H}}$ in Gleichung (3) einsetzt, erhält man über die so definierten Dichtefunktionen $\rho(\mathbf{r})$ mit Gleichung (2) Strukturfaktoren, deren Beträge mit den beobachteten Amplituden $|F_{\mathbf{H}}|$ übereinstimmen. Hieraus folgt, daß das Beugungsexperiment $\rho(\mathbf{r})$ nicht vollständig bestimmt. Es war dieses Argument, das die Kristallographen vor 1950 zu dem irrigen Schluß führte, daß prinzipiell Kristallstrukturen aus Beugungsintensitäten nicht eindeutig abgeleitet werden können. Dabei wurde übersehen, daß die Phasen $\phi_{\mathbf{H}}$ in Gleichung (3) nicht willkürlich festgelegt werden dürfen, wenn man reale Kristalle beschreibende Dichtefunktionen erhalten will.

Kristalle sind aus diskreten Atomen aufgebaut. Daher läßt sich der reale Kristall mit seiner kontinuierlichen Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ durch einen idealisierten Kristall ersetzen, dessen Einheitszelle aus N diskreten, starren und punktförmigen Atomen besteht, deren Positionen mit den Maxima von $\rho(\mathbf{r})$ übereinstimmen. Dies führt vom Strukturfaktor $F_{\mathbf{H}}$ zum normalisierten Strukturfaktor $E_{\mathbf{H}}$ und von Gleichung (1) bis (3) zu

$$E_{\mathbf{H}} = |E_{\mathbf{H}}| \exp(i\phi_{\mathbf{H}}) \quad (4)$$

$$E_{\mathbf{H}} = \frac{1}{\sigma_2^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle E_{\mathbf{H}} \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{H}} &= \frac{1}{\sigma_2^{1/2}} \left\langle \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r})] \right\rangle_{\mathbf{H}} \\ &= \frac{f_j}{\sigma_2^{1/2}} \quad \text{für } \mathbf{r} = \mathbf{r}_j \\ &= 0 \quad \text{für } \mathbf{r} \neq \mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (6)$$

Darin bedeutet f_j den atomaren Streufaktor bei einem Beugungswinkel von 0° und \mathbf{r}_j den Ortsvektor des j -ten Atoms. Für σ_n gilt:

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N f_j^n \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (7)$$

Bei der Röntgenbeugung ist f_j gleich der Kernladungszahl Z_j und damit bekannt. Aus Gleichung (6) folgt, daß die normalisierten Strukturfaktoren $E_{\mathbf{H}}$ die Ortsvektoren \mathbf{r}_j der Atome ($j=1, 2, \dots, N$) und damit die Kristallstruktur bestimmen.

In der Praxis kann man (zumindest näherungsweise) den Betrag $|E_{\mathbf{H}}|$ einer begrenzten Anzahl normalisierter Strukturfaktoren $E_{\mathbf{H}}$ aus den beobachteten Amplituden $|F_{\mathbf{H}}|$ erhalten, während die durch die Gleichungen (4) und (5) definierten Phasen $\phi_{\mathbf{H}}$ experimentell nicht bestimmt werden können. Da man anstelle der wesentlich komplizierteren Elektronendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ nur noch die $3N$ Komponenten der N Ortsvektoren \mathbf{r}_j benötigt, genügen zu ihrer Bestimmung die bekannten Amplituden im allgemeinen bei weitem. Dies sieht man sofort ein, wenn man in die

[*] Prof. Dr. H. Hauptman
Medical Foundation of Buffalo, Inc.
73 High Street, Buffalo, NY 14203 (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1986. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

Gleichung (5) verschiedene \mathbf{H} einsetzt und damit ein Gleichungssystem erhält, in dem die $3N$ Komponenten der Ortsvektoren \mathbf{r}_j die einzigen Unbekannten sind. Dieses Gleichungssystem ist redundant, da die Anzahl der Gleichungen, die der Zahl der reziproken Gittervektoren \mathbf{H} zu bekannten Werten $|E_{\mathbf{H}}|$ entspricht, normalerweise wesentlich größer ist als $3N$, weshalb die Kristallstruktur, d. h. die Positionen der Atome in der Einheitszelle, durch die gemessenen Beugungsintensitäten überbestimmt ist. Kurz gesagt hat man das unlösbare in ein zumindest prinzipiell lösbares Problem verwandelt, indem man das Integral in Gleichung (2) durch die Summation in Gleichung (5) ersetzte, d. h. indem Gleichung (5) anstelle von Gleichung (2) als Ausgangspunkt der Untersuchungen gewählt wurde.

Zusammenfassend heißt dies, daß die Intensitäten (oder Beträge $|E_{\mathbf{H}}|$) einer genügenden Anzahl von Röntgen-Beugungsmaxima die Kristallstruktur bestimmen und daß üblicherweise mehr als die zur Beschreibung der Struktur notwendige Zahl verfügbar ist. Diese Intensitäten führen zu einem Satz von Werten $|E_{\mathbf{H}}|$ (ein Wert pro Intensitätsmessung), nicht aber zu den für die Strukturaufklärung benötigten komplexen Größen $E_{\mathbf{H}} = |E_{\mathbf{H}}| \exp(i\phi_{\mathbf{H}})$, den normalisierten Struktur Faktoren. Daher muß jedem $|E_{\mathbf{H}}|$ eine „Phase“ $\phi_{\mathbf{H}}$, die nicht aus dem Beugungsexperiment zugänglich ist, zugeordnet werden („Phasenproblem“). Aufgrund des atomaren Aufbaus von Kristallen und der Redundanz der Meßwerte $|E_{\mathbf{H}}|$ ist das Phasenproblem prinzipiell lösbar.

2.2. Die Strukturinvarianten

Gleichung (6) impliziert, daß die normalisierten Struktur Faktoren $E_{\mathbf{H}}$ die Kristallstruktur bestimmen. Umgekehrt jedoch folgt aus Gleichung (5) nicht, daß die Kristallstruktur die Werte der normalisierten Struktur Faktoren $E_{\mathbf{H}}$ bestimmt, da die Ortsvektoren \mathbf{r}_j nicht nur von der Struktur, sondern auch von der Wahl des Ursprungs abhängen. Es zeigt sich jedoch, daß die Beträge $|E_{\mathbf{H}}|$ der normalisierten Struktur Faktoren vollständig durch die Kristallstruktur bestimmt und unabhängig vom gewählten Ursprung sind, während die Werte der Phasen $\phi_{\mathbf{H}}$ auch von der Wahl des Ursprungs abhängen. Es gibt aber bestimmte Linearkombinationen von Phasen, die sogenannten Strukturinvarianten, deren Werte allein durch die Struktur bestimmt und unabhängig von der Wahl des Ursprungs sind.

Aus Gleichung (5) folgt, daß die Linearkombination dreier Phasen

$$\psi_3 = \phi_{\mathbf{H}} + \phi_{\mathbf{K}} + \phi_{\mathbf{L}} \quad (8)$$

eine Strukturinvariante (Triplet) ist, sofern

$$\mathbf{H} + \mathbf{K} + \mathbf{L} = \mathbf{0} \quad (9)$$

und daß die Linearkombination von vier Phasen

$$\psi_4 = \phi_{\mathbf{H}} + \phi_{\mathbf{K}} + \phi_{\mathbf{L}} + \phi_{\mathbf{M}} \quad (10)$$

eine Strukturinvariante (Quartett) ist, wenn

$$\mathbf{H} + \mathbf{K} + \mathbf{L} + \mathbf{M} = \mathbf{0} \quad (11)$$

etc.

2.3. Die Struktursemiinvarianten

Wenn ein Kristall Symmetrie aufweist, darf der Ursprung nicht willkürlich gewählt werden, will man die Vereinfachungen, die durch die Raumgruppensymmetrie möglich sind, nutzen. Hat ein Kristall zum Beispiel ein Symmetriezentrum, so wird es üblicherweise als Ursprung gewählt, während der Ursprung, wenn der Kristall kein Symmetrieelement außer einer zweizähligen Schraubenachse besitzt, normalerweise auf diese Symmetrieachse gelegt wird. In diesen Fällen sind nur wenige Ursprungslagen erlaubt, und es ist daher plausibel, daß die Werte vieler Linearkombinationen von Phasen unverändert bleiben, wenn die Lage des Ursprungs nur in durch die Raumgruppensymmetrie zugelassener Weise verändert wird. So kam man zu dem Begriff Struktursemiinvariante, der Linearkombinationen von Phasen bezeichnet, deren Werte unabhängig von der Wahl erlaubter Ursprungslagen sind.

Wenn beispielsweise als einziges Symmetrieelement ein Inversionszentrum vorhanden ist (Raumgruppe $P\bar{1}$), folgt wieder aus Gleichung (5), daß eine einzelne Phase $\phi_{\mathbf{H}}$ eine Struktursemiinvariante ist, wenn die drei Komponenten des reziproken Gittervektors \mathbf{H} geradzahlig sind; die Linearkombination zweier Phasen $\phi_{\mathbf{H}} + \phi_{\mathbf{K}}$ ist dann eine Struktursemiinvariante, wenn die drei Komponenten von $(\mathbf{H} + \mathbf{K})$ geradzahlig sind; etc.

Ist eine zweizählige Dreh- oder Schraubenachse das einzige Symmetrieelement, so erhält man aus Gleichung (5), daß eine einzelne Phase ϕ_{hkl} eine Struktursemiinvariante ist, wenn h und l geradzahlig sind und $k=0$ ist; entsprechend gilt für die Linearkombination zweier Phasen

$$\phi_{h_1k_1l_1} + \phi_{h_2k_2l_2}$$

daß $h_1 + h_2$ und $l_1 + l_2$ geradzahlig und $k_1 + k_2 = 0$ sein müssen; etc.

Die Strukturinvarianten und -semiinvarianten sind für alle Raumgruppen tabelliert^[13–15, 19, 21]. Die Menge der Strukturinvarianten ist eine Teilmenge der Menge der Struktursemiinvarianten. Wenn kein Symmetrieelement vorhanden ist (Raumgruppe $P1$), sind beide Mengen identisch.

2.3.1. Die Bestimmung des Ursprungs und des Enantiomorphs

Die Theorie der Struktursemiinvarianten führt zwanglos zu den raumgruppenabhängigen Verfahren zur Bestimmung des Ursprungs und des Enantiomorphs (der Links- oder Rechtshändigkeit). Allgemein wird durch die Theorie ein geeigneter Satz von Phasen definiert, deren Werte bestimmt werden müssen, um den Ursprung eindeutig festzulegen. Beispielsweise dürfen in der Raumgruppe $P1$ (kein Symmetrieelement) die Werte dreier beliebiger Phasen

$$\phi_{h_1k_1l_1}, \phi_{h_2k_2l_2}, \phi_{h_3k_3l_3} \quad (12)$$

für die die Determinante Δ die Bedingung

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = \pm 1 \quad (13)$$

erfüllt, willkürlich festgelegt werden, wodurch der Ursprung eindeutig bestimmt ist. Die Werte der anderen Phasen sind dann nur noch von der Struktur abhängig. Für die Festlegung des Enantiomorphs genügt es, das Vorzeichen einer enantiomorph sensitiven Struktursemiinvarianten, d.h. mit einem von 0° oder 180° verschiedenen Wert, festzulegen (Einzelheiten siehe ^[6], S. 28–72).

In der Raumgruppe $P\bar{1}$ legt man wieder willkürlich den Wert (0° oder 180°) dreier Phasen (siehe (12)) fest, aber nun mit der Bedingung, daß die Determinante Δ [Gl. (13)] ungerade sein muß. Ähnliche „Rezepte“ sind heutzutage für alle Raumgruppen bekannt.

2.4. Das grundlegende Prinzip der Direkten Methoden

Es ist bekannt, daß die Werte eines genügend großen Satzes von Cosinus der Struktursemiinvarianten („Semiinvarianten-Cosinus“) eindeutig zu den Phasenwerten führen^[6]. Die Beträge $|E|$ liefern nur Schätzwerte für die Semiinvarianten-Cosinus oder hierzu äquivalent für die Beträge der Struktursemiinvarianten, deren Vorzeichen willkürlich sind, da sich ihre Werte für die zwei enantiomorphen Strukturen, die aufgrund der beobachteten Beträge $|E|$ zulässig sind, nur im Vorzeichen unterscheiden. Hat man jedoch ein Enantiomorph durch die Festlegung des Vorzeichens einer bestimmten enantiomorph sensitiven Struktursemiinvarianten, d.h. einer, deren Wert von 0° oder 180° verschieden ist, gewählt, dann ergeben sich aus den Größen $|E|$ sowohl die Beträge als auch die Vorzeichen der Struktursemiinvarianten, die mit dem gewählten Enantiomorph konsistent sind. Daher bestimmen die Beträge $|E|$ bei einem festgelegten Enantiomorph vollständig die Werte der Struktursemiinvarianten, die wiederum zu vollständig bestimmten Werten der einzelnen Phasen führen. Die Struktursemiinvarianten sind also das Bindeglied zwischen den beobachteten Größen $|E|$ und den gesuchten Phasen ϕ (das grundlegende Prinzip der Direkten Methoden). Aus dieser Eigenschaft der Struktursemiinvarianten resultiert ihre Bedeutung und starke Betonung in diesem Zusammenhang.

Mit dem Begriff „Direkte Methoden“ sind die Methoden gemeint, die Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren nutzen, um direkt von den beobachteten Größen $|E|$ zu den benötigten Phasen ϕ zu gelangen.

2.5. Das Umgebungsprinzip

Es ist seit langem bekannt, daß bei festgelegtem Enantiomorph der Wert jeder Struktursemiinvarianten ψ im allgemeinen durch die Beträge $|E|$ der normalisierten Strukturfaktoren vollständig bestimmt ist. In den letzten Jahren wurde klar, daß bei festgelegtem Enantiomorph ein Satz oder mehrere Sätze von Beträgen $|E|$ zu einem ψ gehören. Von diesen „Umgebungen“ hängt in günstigen Fällen der Wert von ψ sehr stark ab, was bedeutet, daß ψ primär durch die $|E|$ -Werte in ihren Umgebungen bestimmt wird und relativ unabhängig von den übrigen $|E|$ -Werten ist. Die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung von ψ , die die Beträge $|E|$ in jeder ihrer Umgebungen als bekannt voraussetzt, ergibt einen Schätzwert für ψ , der besonders dann gut ist, wenn die Varianz der Verteilung klein ist (das Umgebungsprinzip^[7,8]).

Die Untersuchung von geeigneten Wahrscheinlichkeitsverteilungen (vgl. Abschnitt 2.7) führt direkt zur Definition der Umgebungen von Strukturinvarianten. Definitionen werden hier nur für das Triplett ψ_3 und das Quartett ψ_4 angegeben, jedoch sind inzwischen Methoden zur Definition von Umgebungen für alle Strukturinvarianten bekannt^[3,10,11].

2.5.1. Die erste Umgebung des Triplets ψ_3

H, K und L seien drei reziproke Gittervektoren, die Gleichung (9) erfüllen. Dann ist ψ_3 [Gl. (8)] eine Strukturinvariante, und ihre erste Umgebung besteht definitionsgemäß aus drei Größen:

$$|E_H|, |E_K|, |E_L| \quad (14)$$

2.5.2. Die Umgebungen des Quartetts ψ_4

Die erste Umgebung

H, K, L und M seien vier reziproke Gittervektoren, die die Gleichung (11) erfüllen. Dann ist ψ_4 [Gl. (10)] eine Strukturinvariante, und ihre erste Umgebung besteht definitionsgemäß aus den vier Größen

$$|E_H|, |E_K|, |E_L|, |E_M| \quad (15)$$

Die vier Größen in (15) heißen die Hauptterme des Quartetts ψ_4 .

Die zweite Umgebung

Die zweite Umgebung des Quartetts ψ_4 besteht definitionsgemäß aus den vier in (15) angegebenen und den drei zusätzlichen Größen

$$|E_{H+K}|, |E_{K+L}|, |E_{L+H}| \quad (16)$$

d.h. aus insgesamt sieben Werten für $|E|$. Die drei Werte von (16) heißen die gemischten (oder Cross-)Terme des Quartetts ψ_4 .

2.6. Das Erweiterungskonzept

Durch Einbeziehung der Struktursemiinvarianten T und ihrer symmetrieabhängigen Varianten in geeignete Strukturinvarianten Q erhält man die Erweiterungen Q der Semiinvarianten T ^[1]. Wegen der raumgruppenabhängigen Beziehungen zwischen den Phasen ist die Verknüpfung von T mit ihren Erweiterungen angebar. Dadurch wird die Theorie der Struktursemiinvarianten auf die der Strukturinvarianten zurückgeführt; vor allem sind die Umgebungen von T über die Umgebungen der Erweiterungen von T definiert. Das Vorgehen wird nur für die Zweiphasen-Struktursemiinvariante der Raumgruppe $P\bar{1}$, die als Muster für Struktursemiinvarianten allgemein in allen Raumgruppen, zentrosymmetrisch oder nicht, dienen soll, ausführlich besprochen.

[*] In diesem der Erweiterung der Theorie der Strukturinvarianten vorbehaltenen Abschnitt wird vorübergehend das allgemeine Symbol ψ durch die Symbole T bzw. Q ersetzt.

2.6.1. Die Zweiphasen-Struktursemiinvariante in $P\bar{1}$

Wie bereits gezeigt (Abschnitt 2.3), ist die Linearkombination zweier Phasen

$$T = \phi_H + \phi_K \quad (17)$$

in $P\bar{1}$ genau dann eine Struktursemiinvariante, wenn die drei Komponenten des reziproken Gittervektors $H + K$ alle geradzahlig sind, denn daraus folgt, daß alle Komponenten jedes der vier reziproken Gittervektoren $\frac{1}{2}(\pm H \pm K)$ ganzzahlig sind. Darüber hinaus sind in dieser Raumgruppe alle Strukturfaktoren reell und alle Phasen entweder 0° oder 180° .

2.6.2. Die Erweiterungen von T

Man bezieht die Zweiphasen-Struktursemiinvariante T [Gl. (17)] und ihre symmetrieverwandte Variante

$$T_1 = \phi_{-H} + \phi_K \quad (18)$$

in die jeweiligen Quartetts ein

$$Q = T + \phi_{-\frac{1}{2}(H+K)} + \phi_{-\frac{1}{2}(H+K)} \quad (19)$$

$$Q_1 = T_1 + \phi_{-\frac{1}{2}(-H+K)} + \phi_{-\frac{1}{2}(-H+K)} \quad (20)$$

Mit den Gleichungen (17) und (18) und den raumgruppenabhängigen Beziehungen zwischen den Phasen kann sehr schnell verifiziert werden, daß Q und Q_1 in der Tat (spezielle) Vierphasen-Strukturinvarianten (Quartetts) sind und daß gilt

$$T = T_1 = Q = Q_1 \quad (21)$$

Die Quartetts Q und Q_1 werden Erweiterungen der Semiinvarianten T genannt. Dadurch wird die Theorie der Zweiphasen-Struktursemiinvarianten T auf die der Quartetts zurückgeführt; d.h. die Umgebungen von T sind in Form der Umgebungen des Quartetts definiert.

2.6.3. Die ersten Umgebungen der Erweiterungen

Da zwei der Phasen des Quartetts Q [Gl. (19)] identisch sind, sind nur drei der vier Hauptterme voneinander verschieden. Die erste Umgebung besteht demzufolge aus den drei Größen

$$|E_H|, |E_K|, |E_{\frac{1}{2}(H+K)}| \quad (22)$$

da

$$|E_{-\frac{1}{2}(H+K)}| = |E_{\frac{1}{2}(H+K)}|$$

Analog ist die erste Umgebung der Erweiterung Q_1 [Gl. (20)] durch die drei Größen

$$|E_H|, |E_K|, |E_{\frac{1}{2}(H-K)}| \quad (23)$$

definiert.

2.6.4. Die erste Umgebung von T

Die erste Umgebung der Zweiphasen-Struktursemiinvarianten T besteht definitionsgemäß aus der Vereinigungsmenge der ersten Umgebungen ihrer Erweiterungen, d.h. im Fall von (22) und (23) aus den vier Größen

$$|E_H|, |E_K|, |E_{\frac{1}{2}(H+K)}|, |E_{\frac{1}{2}(H-K)}| \quad (24)$$

2.7. Die Lösungsstrategie

Man beginnt mit dem Gleichungssystem (5). Durch Gleichsetzen der Real- und Imaginärteile von (5) erhält man für jeden reziproken Gittervektor H zwei Gleichungen. Die Größen $|E|$ und die atomaren Streufaktoren f_j werden als bekannt vorausgesetzt. Die Unbekannten sind die atomaren Ortsvektoren r_j und die Phasen ϕ_H . Da das Gleichungssystem (5) redundant ist, werden üblicherweise mit Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung die unbekannten Ortsvektoren r_j eliminiert und so Beziehungen zwischen den unbekannten Phasen ϕ_H erhalten, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gültig sind.

Man wählt eine endliche Anzahl reziproker Gittervektoren H, K, \dots so aus, daß die Linearkombination der zugehörigen Phasen

$$\psi = \phi_H + \phi_K + \dots \quad (25)$$

eine Strukturinvariante oder -semiinvariante ist, deren Wert man abschätzen möchte. Man wählt weitere reziproke Gittervektoren H', K', \dots so, daß die Menge der Größen

$$|E_H|, |E_K|, \dots; |E_{H'}|, |E_{K'}|, \dots \quad (26)$$

eine Umgebung von ψ bildet. Die atomaren Ortsvektoren r_j werden als einfache Zufallsvariable betrachtet, die gleichmäßig und unabhängig voneinander verteilt sind. Dann sind die Größen $|E_H|, |E_K|, \dots; |E_{H'}|, |E_{K'}|, \dots$ und die Phasen $\phi_H, \phi_K, \dots; \phi_{H'}, \phi_{K'}, \dots$ der komplexen, normierten Strukturfaktoren $E_H, E_K, \dots; E_{H'}, E_{K'}, \dots$ als Funktionen der Ortsvektoren r_j [Gl. (5)] selbst Zufallsvariablen, und man kann ihre Gesamtwahrscheinlichkeitsverteilung P bestimmen. Aus dieser Verteilung P kann die bedingte Gesamtwahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(\phi_H, \phi_K, \dots | |E_H|, |E_K|, \dots; |E_{H'}|, |E_{K'}|, \dots) \quad (27)$$

der Phasen ϕ_H, ϕ_K, \dots erhalten werden, wenn die Größen $|E_H|, |E_K|, \dots; |E_{H'}|, |E_{K'}|, \dots$ gegeben sind. Dazu werden in P die bekannten Größen konstant gehalten, und es wird über die unbekannten Phasen $\phi_{H'}, \phi_{K'}, \dots$ von 0° bis 360° integriert und mit einem geeigneten Normierungsfaktor multipliziert. Die Verteilung (27) führt direkt zur bedingten Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(\psi | |E_H|, |E_K|, \dots; |E_{H'}|, |E_{K'}|, \dots) \quad (28)$$

der Strukturinvarianten und -semiinvarianten ψ , wobei man voraussetzt, daß die Größen in (26) eine Umgebung von ψ bilden. Schließlich erhält man aus der Verteilung (28) einen Schätzwert für ψ , der bei kleiner Varianz von (28) sehr gut ist.

2.8. Abschätzung des Triplets in P1

Die drei reziproken Gittervektoren \mathbf{H} , \mathbf{K} und \mathbf{L} sollen die Gleichung (9) erfüllen. Zur Definition der ersten Umgebung des Triplets ψ_3 [Gl. (8)] siehe Abschnitt 2.5.1 und zu wahrscheinlichkeitstheoretischen Aspekten Abschnitt 2.7.

R_1 , R_2 und R_3 seien drei bekannte, nicht-negative Zahlen. Durch

$$P_{1/3} = P(\psi | R_1, R_2, R_3)$$

werde die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben, wobei die drei Größen in der ersten Umgebung des Triplets durch

$$|\mathbf{E}_\mathbf{H}| = R_1, |\mathbf{E}_\mathbf{K}| = R_2, |\mathbf{E}_\mathbf{L}| = R_3 \quad (29)$$

gegeben sind. Folgt man dann dem in Abschnitt 2.7 beschriebenen Weg, erhält man^[1]

$$P_{1/3} = P(\psi | R_1, R_2, R_3) \approx \frac{1}{2\pi I_0(A)} \exp(A \cos \psi) \quad (30)$$

worin

$$A = \frac{2\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} R_1 R_2 R_3 \quad (31)$$

I_0 ist die modifizierte Bessel-Funktion, und σ_n wird durch Gleichung (7) definiert. Da $A > 0$ gilt, hat $P_{1/3}$ ein einziges Maximum, und zwar bei $\psi = 0^\circ$, und es ist klar, daß die Varianz der Verteilung mit zunehmendem Wert von A kleiner wird (siehe Abb. 1 mit $A = 2.316$; Abb. 2 mit $A = 0.731$). Folglich führt die Verteilung in den Fällen, in denen A groß ist (beispielsweise $A > 3$), zu einem verlässlichen Schätzwert für die Strukturinvariante ψ_3 , der hier Null ist.

$$\psi_3 \approx 0^\circ \text{ wenn } A \text{ groß} \quad (32)$$

Weiterhin gilt, daß die Aussage (32) um so wahrscheinlicher ist, je größer der Wert von A ist. Diese Beziehung hat sich als bemerkenswert nützlich erwiesen, obwohl ihre Anwendung eng begrenzt ist, da sie nur den Schätzwert 0° für ψ_3 angeben kann und diese Abschätzung nur für große A (die günstigen Fälle) verlässlich ist.

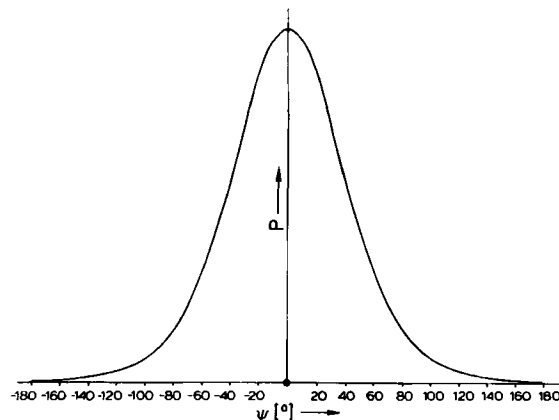


Abb. 1. Die Verteilung $P_{1/3}$ [Gl. (30)] mit $A = 2.316$.

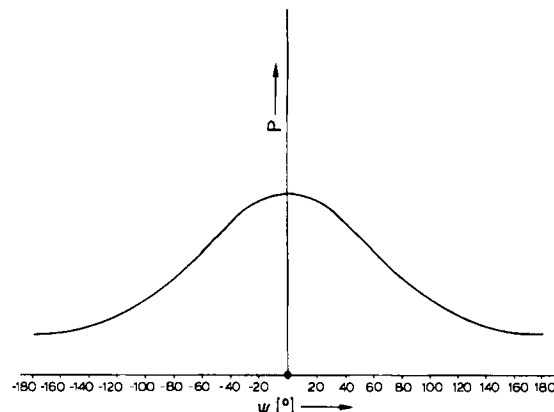


Abb. 2. Die Verteilung $P_{1/3}$ [Gl. (30)] mit $A = 0.731$.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß eine mit (30) eng verwandte Verteilung direkt zur Tangentenformel führt^[18], die von Anwendern der Direkten Methoden universell eingesetzt wird.

$$\frac{\sin \phi_\mathbf{h}}{\cos \phi_\mathbf{h}} = \tan \phi_\mathbf{h} = \frac{\langle |\mathbf{E}_\mathbf{K} \mathbf{E}_{\mathbf{h}-\mathbf{K}}| \sin(\phi_\mathbf{K} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{K}}) \rangle_\mathbf{K}}{\langle |\mathbf{E}_\mathbf{K} \mathbf{E}_{\mathbf{h}-\mathbf{K}}| \cos(\phi_\mathbf{K} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{K}}) \rangle_\mathbf{K}} \quad (33)$$

Hierin kennzeichnet \mathbf{h} einen fixierten reziproken Gittervektor. Die Mittelwerte werden über den gleichen Satz von Vektoren \mathbf{K} im reziproken Raum gebildet, wobei man sich üblicherweise auf diejenigen Vektoren \mathbf{K} beschränkt, für die $|\mathbf{E}_\mathbf{K}|$ und $|\mathbf{E}_{\mathbf{h}-\mathbf{K}}|$ beide groß sind sowie $\sin(\phi_\mathbf{h})$ und $\cos(\phi_\mathbf{h})$ dieselben Vorzeichen besitzen wie der Zähler bzw. Nenner auf der rechten Seite. Die Tangentenformel wird im allgemeinen zur Verbesserung und Erweiterung eines als bekannt angenommenen Basissatzes von Phasen benutzt.

2.9. Abschätzung des Quartetts in P1

Zwei bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilungen werden beschrieben: Für die erste setzt man die vier Größen $|\mathbf{E}|$ in der ersten Umgebung des Quartetts (siehe (15)) als bekannt voraus und für die zweite die sieben $|\mathbf{E}|$ -Werte in der zweiten Umgebung (siehe (15) und (16)).

2.9.1. Die erste Umgebung

\mathbf{H} , \mathbf{K} , \mathbf{L} und \mathbf{M} seien vier reziproke Gittervektoren und erfüllen Gleichung (11). Bezüglich der ersten Umgebung des Quartetts ψ_4 [Gl. (10)] siehe Abschnitt 2.5.2 und bezüglich des wahrscheinlichkeitstheoretischen Hintergrundes Abschnitt 2.7. Mit den vier bekannten, nicht-negativen Zahlen R_1 , R_2 , R_3 und R_4 wird durch

$$P_{1/4} = P(\psi | R_1, R_2, R_3, R_4)$$

die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung des Quartetts ψ_4 beschrieben, wobei die vier Größen seiner ersten Umgebung durch

$$|\mathbf{E}_\mathbf{H}| = R_1, |\mathbf{E}_\mathbf{K}| = R_2, |\mathbf{E}_\mathbf{L}| = R_3, |\mathbf{E}_\mathbf{M}| = R_4 \quad (34)$$

gegeben sind. Dann gilt

$$P_{1/4} = P(\psi | R_1, R_2, R_3, R_4) \approx \frac{1}{2\pi I_0(B)} \exp(B \cos \psi) \quad (35)$$

worin

$$B = \frac{2\sigma_4}{\sigma_2^2} R_1 R_2 R_3 R_4$$

σ_n ist wieder durch Gleichung (7) definiert. Somit ist $P_{1/4}$ formal identisch mit $P_{1/3}$, nur daß A durch B ersetzt wurde. Folglich gelten die Anmerkungen zu $P_{1/3}$ auch für $P_{1/4}$: nur ein einziges Maximum, und zwar bei $\psi = 0^\circ$ für $P_{1/4}$, so daß der wahrscheinlichste Wert für ψ_4 , wenn die vier Größen (34) in seiner ersten Umgebung bekannt sind, Null ist; mit zunehmendem Wert von B auch zunehmende Wahrscheinlichkeit für diesen Wert Null. Da B-Werte (Ordnung $1/N$) zumindest für große N (=Zahl der Atome) im allgemeinen kleiner sind als A-Werte (Ordnung $1/\sqrt{N}$), ist der Schätzwert Null für ψ_4 weniger verlässlich als für ψ_3 .

Das Ziel, einen verlässlichen, von Null verschiedenen Schätzwert für eine Strukturinvariante zu erhalten, ist mit Gleichung (35) noch nicht erreicht. Der entscheidende Schritt in diese Richtung wird vielmehr im nächsten Kapitel behandelt.

2.9.2. Die zweite Umgebung

Hierfür verwendet man die gleiche Bezeichnungsweise wie in Abschnitt 2.9.1, bezieht sich aber nun für die zweite Umgebung des Quartetts ψ_4 auf Abschnitt 2.5.2. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_{12}, R_{23}$ und R_{31} seien sieben nicht-negative Zahlen,

$$P_{1/7} = P(\psi | R_1, R_2, R_3, R_4; R_{12}, R_{23}, R_{31})$$

bezeichne die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung des Quartetts ψ_4 , und die sieben Größen in seiner zweiten Umgebung lauten

$$|E_H| = R_1, |E_K| = R_2, |E_L| = R_3, |E_M| = R_4 \quad (36)$$

$$|E_{H+K}| = R_{12}, |E_{K+L}| = R_{23}, |E_{L+H}| = R_{31} \quad (37)$$

Dann gilt^[7-9]

$$P_{1/7} \approx \frac{1}{L} \exp(-2B' \cos \psi) \times I_0 \left[\frac{2\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} R_{12} X_{12} \right] I_0 \left[\frac{2\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} R_{23} X_{23} \right] I_0 \left[\frac{2\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} R_{31} X_{31} \right] \quad (38)$$

worin

$$B' = \frac{1}{\sigma_2^2} (3\sigma_3^2 - \sigma_2\sigma_4) R_1 R_2 R_3 R_4 \quad (39)$$

$$X_{12} = [R_1^2 R_2^2 + R_3^2 R_4^2 + 2R_1 R_2 R_3 R_4 \cos \psi]^{1/2} \quad (40)$$

$$X_{23} = [R_2^2 R_3^2 + R_1^2 R_4^2 + 2R_1 R_2 R_3 R_4 \cos \psi]^{1/2} \quad (41)$$

$$X_{31} = [R_3^2 R_1^2 + R_2^2 R_4^2 + 2R_1 R_2 R_3 R_4 \cos \psi]^{1/2} \quad (42)$$

bedeuten. σ_n ist durch Gleichung (7) definiert, und L ist ein von ψ unabhängiger Normierungsfaktor, der für das Folgende nicht benötigt wird.

Die Abbildungen 3–5 zeigen die Verteilung (38) (durchgezogene Linie) für typische Werte der sieben Parameter in (36) und (37). Zum Vergleich ist auch die Verteilung (35) (gestrichelte Linie) dargestellt. Da die Größen $|E|$ einer existierenden Struktur mit $N=29$ entnommen wurden, ist auch ein Vergleich mit dem wahren Wert des Quartetts

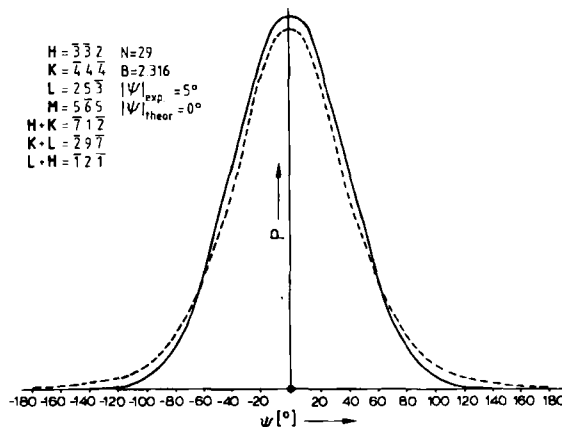


Abb. 3. Die Verteilungen (38) (—) und (35) (---) für folgende Werte der sieben Parameter in (36) und (37): $R_1=3.034, R_2=2.766, R_3=2.217, R_4=1.805, R_{12}=2.918, R_{23}=0.933, R_{31}=2.863$. Der wahrscheinlichste Wert von (38) ist hier bei $\psi=0^\circ$, von (35) wie immer bei $\psi=0^\circ$.

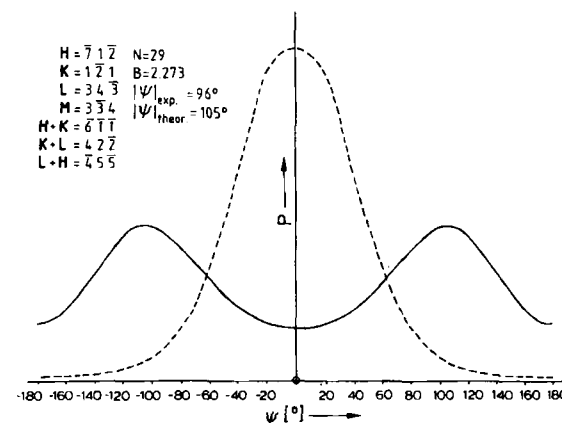


Abb. 4. Die Verteilungen (38) (—) und (35) (---) für folgende Werte der sieben Parameter in (36) und (37): $R_1=2.918, R_2=2.863, R_3=2.276, R_4=1.733, R_{12}=1.631, R_{23}=0.223, R_{31}=1.540$. Der wahrscheinlichste Wert von (38) ist hier bei $\psi = \pm 105^\circ$, von (35) wie immer bei $\psi=0^\circ$.

möglich. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Verteilung (35) stets ein einziges Maximum für $\psi=0^\circ$ besitzt. Die Verteilung (38) hingegen kann für $\psi=0^\circ, 180^\circ$ oder auch für jeden Wert zwischen diesen beiden maximal werden (Abb. 3–5). In erster Näherung liegt das Maximum von (38) dann bei $\psi=0^\circ$ oder 180° , wenn die drei Parameter R_{12}, R_{23} und R_{31} entweder alle groß oder alle klein sind. Die Abbildungen zeigen auch deutlich die Verbesserungen, die man erhält, wenn zusätzlich zu den vier Größen (36) die drei Größen (37) als bekannt angenommen werden. Für den Spezialfall

$$R_{12} \approx R_{23} \approx R_{31} \approx 0 \quad (43)$$

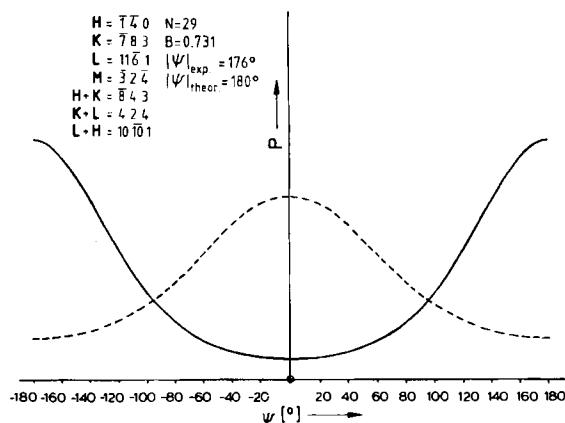


Abb. 5. Die Verteilungen (38) (—) und (35) (---) für folgende Werte der sieben Parameter in (36) und (37): $R_1 = 1.408$, $R_2 = 1.592$, $R_3 = 2.672$, $R_4 = 1.770$, $R_{12} = 0.157$, $R_{23} = 0.425$, $R_{31} = 0.385$. Der wahrscheinlichste Wert von (38) ist hier bei $\psi = 180^\circ$, von (35) wie immer bei $\psi = 0^\circ$.

reduziert sich die Verteilung (38) auf

$$P_{1/2} \approx \frac{1}{L} \exp(-2B' \cos \psi) \quad (44)$$

die ein einziges Maximum, und zwar bei $\psi = 180^\circ$ (Abb. 5), hat.

2.10. Abschätzung der Zweiphasen-Struktursemiinvariante in $P\bar{1}$

H und K seien zwei reziproke Gittervektoren derart, daß die drei Komponenten von $H + K$ geradzahlig sind. Dann ist die Linearkombination T (siehe Fußnote in Abschnitt 2.6) der beiden Phasen [Gl. (17)] eine Struktursemiinvariante. Zu den vier Größen der ersten Umgebung von T in (24) siehe Abschnitt 2.6.4 und für den wahrscheinlichkeitstheoretischen Hintergrund Abschnitt 2.7. R_1 , R_2 , r_{12} und $r_{1\bar{2}}$ sollen vier nicht-negative Zahlen sein. In dieser Raumgruppe besitzt jede Phase entweder den Wert 0° oder 180° , so daß auch T gleich 0° oder 180° wird und somit die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung von T , die vier Größen der ersten Umgebung von T als bekannt vorausgesetzt, diskret ist. P_+ und P_- bezeichnen die Wahrscheinlichkeiten für $T = 0^\circ$ bzw. 180° , wobei die vier Größen der ersten Umgebung gegeben sind durch

$$|E_H| = R_1, |E_K| = R_2, |E_{\frac{1}{2}(H+K)}| = r_{12}, |E_{\frac{1}{2}(H-K)}| = r_{1\bar{2}} \quad (45)$$

Im Spezialfall N identischer Atome in der Einheitszelle führt die in Abschnitt 2.7 beschriebene Lösungsstrategie zu^[2]

$$P_{\pm} \approx \frac{1}{M} \exp \left\{ \mp \frac{R_1 R_2 (r_{12}^2 + r_{1\bar{2}}^2)}{2N} \right\} \cosh \left\{ \frac{r_{12} r_{1\bar{2}} (R_1 \pm R_2)}{\sqrt{N}} \right\} \quad (46)$$

wobei jeweils die oberen und unteren Vorzeichen zusammengehören und für M gilt

$$M = \exp \left\{ - \frac{R_1 R_2 (r_{12}^2 + r_{1\bar{2}}^2)}{2N} \right\} \cosh \left\{ \frac{r_{12} r_{1\bar{2}} (R_1 + R_2)}{\sqrt{N}} \right\} + \exp \left\{ + \frac{R_1 R_2 (r_{12}^2 + r_{1\bar{2}}^2)}{2N} \right\} \cosh \left\{ \frac{r_{12} r_{1\bar{2}} (R_1 - R_2)}{\sqrt{N}} \right\} \quad (47)$$

Unter der Annahme, R_1 und R_2 seien beide groß, kann leicht gezeigt werden, daß $P_+ \gg 1/2$ ist, wenn sowohl r_{12} als auch $r_{1\bar{2}}$ groß sind, und daß $P_+ \ll 1/2$ ist, wenn nur einer der r -Werte groß ist. Somit ist $T \approx 0^\circ$ oder 180° (die günstigen Fälle des Umgebungsprinzips für T).

3. Die Verknüpfung Direkter Methoden mit der anomalen Dispersion

3.1. Einleitung

Der Überblick über die klassischen Direkten Methoden, die in den Abschnitten 1 und 2 beschrieben wurden, kann leicht für den Fall verallgemeinert werden, daß die atomaren Streufaktoren willkürliche, komplexe Funktionen von $(\sin \theta)/\lambda$ sind, d.h. für den Fall eines oder mehrerer anomaler Streuer. Wieder spielt das Umgebungsprinzip eine entscheidende Rolle. Die Endergebnisse der Wahrscheinlichkeitstheorie für die Zwei- und Dreiphasen-Strukturinvarianten werden im folgenden kurz zusammengefaßt. Dabei wird besonders die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zwei- und Dreiphasen-Strukturinvarianten bei vorgegebenen Größen $|E|$ in ihrer ersten Umgebung beschrieben. Aus den Verteilungen erhält man Schätzwerte für diese Invarianten, die vor allem in den Fällen gut sind, in denen die Varianzen der Verteilungen klein sind (das Umgebungsprinzip). Es ist insbesondere bemerkenswert, daß diese Schätzwerte im gesamten Bereich von -180° bis $+180^\circ$ eindeutig sind. An einem Beispiel wird gezeigt, daß man mit dieser Methode eindeutige Schätzwerte für Zehntausende von Strukturinvarianten mit beispielloser Genauigkeit sogar im makromolekularen Fall erhalten kann. Daher dürfte die Kombination der klassischen Techniken der Direkten Methoden mit der anomalen Dispersion die Lösung von Kristallstrukturen vereinfachen, die einen oder mehrere anomale Streuer enthalten.

Die meisten Kristallstrukturen mit 80–100 unabhängigen Nichtwasserstoffatomen sind heutzutage mehr oder weniger routinemäßig mit den Direkten Methoden lösbar. Andererseits ist schon lange bekannt^[22–24], daß die Anwesenheit eines oder mehrerer anomaler Streuer die Lösung des Phasenproblems vereinfacht, und neuere Arbeiten^[16, 20] führen unter Verwendung der Bijvoet-Ungleichungen und der doppelten Patterson-Funktion auf ähnlichem Weg zu Schätzwerten für die Sinus von Dreiphasen-Strukturinvarianten. Auch eine frühere Arbeit von Rossmann^[25], in der er über die Differenzsynthese $(|F_H| - |F_{\bar{H}}|)^2$ die anomalen Streuer lokalisierte, und die Lösung der Crambin-Struktur nach diesem Verfahren^[17] zeigen, daß die Anwesenheit anomaler Streuer die Kristallstrukturbestimmung erleichtert. Diese Arbeiten zeigen deutlich, daß die Kombination der Techniken der Direkten Methoden mit der anomalen Dispersion verbesserte Methoden zur Phasenbestimmung liefern sollte. Diese im folgenden beschriebene Verschmelzung führte zu der erwarteten Verbesserung, wie die Tabellen 1 und 2 sowie Abbildung 6 zeigen. Die neuen Gleichungen führen nicht nur zu verbesserten Schätzwerten für die Strukturinvarianten, sondern, was wesentlich wichtiger ist, beseitigen die in allen früheren Arbeiten auftretende Zweideutigkeit, da die resultierenden Verteilungen im gesamten Intervall von -180° bis $+180^\circ$ unimodal sind. Die Auflösung dieser Zweideutigkeit beruht wohl darauf, daß

man nun die einzelnen Größen in der ersten Umgebung der Strukturinvarianten nutzen kann und die explizite Abhängigkeit von den Bijvoet-Differenzen vermeidet, deren Verwendung in allen früheren Arbeiten offensichtlich zu einem Informationsverlust führte, aus dem die Zweideutigkeit der Schätzwerte der Strukturinvarianten resultierte. In den früheren Arbeiten konnte unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion nur der Sinus der Invarianten abgeschätzt werden, bei Abwesenheit von anomalen Streuern dagegen nur ihr Cosinus. Mit den hier beschriebenen Ergebnissen können nun beide, der Sinus und der Cosinus, d. h. die Invariante selbst, abgeschätzt werden. Da bei Anwesenheit von anomalen Streuern die beobachteten Intensitäten bekanntermaßen eindeutig ein Enantiomorph und damit die Werte für alle Struktursemiinvarianten bestimmen, hätte man Formeln der anschließend beschriebenen Art eigentlich erwarten sollen. Trotzdem wurde nicht einmal die Möglichkeit ihrer Existenz vorhergesagt.

3.2. Die normalisierten Strukturfaktoren

Bei Anwesenheit von anomalen Streuern werden die normalisierten Strukturfaktoren

$$E_H = |E_H| \exp(i\phi_H) \quad (48)$$

definiert durch

$$E_H = \frac{1}{\sqrt{\alpha_H}} \sum_{j=1}^N f_{jH} \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (49)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\alpha_H}} \sum_{j=1}^N |f_{jH}| \exp[i(\delta_{jH} + 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)] \quad (50)$$

wobei

$$f_{jH} = |f_{jH}| \exp(i\delta_{jH}) \quad (51)$$

der (im allgemeinen komplexe) atomare Streufaktor (als Funktion von $|\mathbf{H}|$ und j) des j -ten Atoms ist, \mathbf{r}_j seinen Ortsvektor symbolisiert, N die Anzahl der Atome in der Einheitszelle bedeutet und

$$\alpha_H = \sum_{j=1}^N |f_{jH}|^2 \quad (52)$$

ist. Für einen normalen Streuer gilt $\delta_{jH} = 0$, für ein anomal streuendes Atom entsprechend $\delta_{jH} \neq 0$. Wegen der Anwesenheit anomaler Streuer besitzen die atomaren Streufaktoren f_{jH} als Funktionen von $(\sin \theta)/\lambda$ noch nicht einmal annähernd dasselbe Aussehen für unterschiedliche Atome. Somit kann die Abhängigkeit von f_{jH} von $|\mathbf{H}|$ im Gegensatz zu der beim Fehlen anomaler Streuer üblichen Praxis nicht vernachlässigt werden. Daher wurde der Index \mathbf{H} in den Symbolen f_{jH} und α_H [Gl. (52)] nicht weggelassen.

Der reziproke Gittervektor \mathbf{H} soll im folgenden konstant gehalten und die atomaren Ortsvektoren \mathbf{r}_j als einfache Zufallsvariable betrachtet werden, die gleichmäßig und unabhängig voneinander verteilt sind. Dann ist E_H als Funktion der einfachen Zufallsvariablen \mathbf{r}_j [Gl. (50)] selbst eine Zufallsvariable, und es ergibt sich

$$\langle |E_H|^2 \rangle_r = 1 \quad (53)$$

3.3. Die Zweiphasen-Strukturinvariante

Die Zweiphasen-Strukturinvariante, zu der bei Abwesenheit anomaler Streuer kein Analogon existiert, ist definiert durch

$$\psi = \phi_H + \phi_{\bar{H}} \quad (54)$$

3.3.1. Die erste Umgebung

Die erste Umgebung der Zweiphasen-Strukturinvariante ψ [Gl. (54)] besteht definitionsgemäß aus den zwei Größen

$$|E_H|, |E_{\bar{H}}| \quad (55)$$

die wegen der Ungültigkeit des Friedel-Gesetzes im allgemeinen verschieden sind.

3.3.2. Abschätzung der Zweiphasen-Strukturinvariante

Man definiert C_H und S_H durch

$$C_H = \frac{1}{\alpha_H} \sum_{j=1}^N |f_{jH}|^2 \cos(2\delta_{jH}) \quad (56)$$

$$S_H = \frac{1}{\alpha_H} \sum_{j=1}^N |f_{jH}|^2 \sin(2\delta_{jH}) \quad (57)$$

wobei f_{jH} , δ_{jH} und α_H in den Gleichungen (51) bzw. (52) definiert wurden, sowie X und ξ über

$$X \cos \xi = C_H \quad X \sin \xi = -S_H \quad (58)$$

$$X = [C_H^2 + S_H^2]^{\frac{1}{2}} \quad \tan \xi = -S_H / C_H \quad (59)$$

R und \bar{R} seien konstante, nicht-negative Zahlen. Aus den Gleichungen (48) bis (50) folgt, daß die Zweiphasen-Strukturinvariante $(\phi_H + \phi_{\bar{H}})$ als Funktion der einfachen Zufallsvariablen \mathbf{r}_j selbst eine Zufallsvariable ist. Mit $P(\psi | R, \bar{R})$ wird die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zweiphasen-Strukturinvarianten $(\phi_H + \phi_{\bar{H}})$ bezeichnet, wobei die beiden Größen in der ersten Umgebung durch

$$|E_H| = R, \quad |E_{\bar{H}}| = \bar{R} \quad (60)$$

gegeben sind. Dann folgt^[5, 12]

$$P(\psi | R, \bar{R}) \approx \left[2\pi I_0 \left(\frac{2R\bar{R}X}{1-X^2} \right) \right]^{-1} \exp \left[\frac{2R\bar{R}X}{1-X^2} \cos(\psi + \xi) \right] \quad (61)$$

wobei die durch die Gleichungen (56)–(59) definierten Größen X und ξ als Funktionen der als bekannt angenommenen (komplexen) atomaren Streufaktoren f_{jH} betrachtet werden. Es sei hier angemerkt, daß die Verteilung (61) dieselbe Form wie die Verteilung (30) hat, nur bei $-\xi$ statt bei 0 zentriert ist. Da das absolute Maximum von (61) bei $\psi = -\xi$ erreicht wird, folgt

$$\phi_H + \phi_{\bar{H}} \approx -\xi \quad (62)$$

vorausgesetzt, die Varianz der Verteilung ist klein, d.h.

$$A = \frac{2R\bar{R}X}{1-X^2} \quad (63)$$

ist groß. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß, während A von R , \bar{R} und $|H|$ abhängt, ξ für eine bestimmte chemische Zusammensetzung nur eine Funktion von $|H|$ (oder $(\sin\theta)/\lambda$) und damit unabhängig von R und \bar{R} ist.

3.4. Die Dreiphasen-Strukturinvariante

H , K und L seien im folgenden konstant gehaltene reziproke Gittervektoren, die die Bedingung

$$H + K + L = 0 \quad (64)$$

erfüllen. Wegen der Ungültigkeit des Friedel-Gesetzes gibt es hier ganz im Gegensatz zum Fall ohne anomale Streuer acht Dreiphasen-Strukturinvarianten:

$$\psi_0 = \phi_H + \phi_K + \phi_L \quad (65)$$

$$\psi_1 = -\phi_H + \phi_K + \phi_L \quad (66)$$

$$\psi_2 = \phi_H - \phi_K + \phi_L \quad (67)$$

$$\psi_3 = \phi_H + \phi_K - \phi_L \quad (68)$$

$$\psi_4 = \phi_H + \phi_K + \phi_L \quad (69)$$

$$\psi_5 = -\phi_H + \phi_K + \phi_L \quad (70)$$

$$\psi_6 = \phi_H - \phi_K + \phi_L \quad (71)$$

$$\psi_7 = \phi_H + \phi_K - \phi_L \quad (72)$$

3.4.1. Die erste Umgebung

Die erste Umgebung jeder der Dreiphasen-Strukturinvarianten [Gl. (65)–(72)] besteht definitionsgemäß aus sechs Größen

$$|E_H|, |E_K|, |E_L|, |E_{\bar{H}}|, |E_{\bar{K}}|, |E_{\bar{L}}| \quad (73)$$

die wegen der Ungültigkeit des Friedel-Gesetzes nicht paarweise gleich sind.

3.4.2. Der wahrscheinlichkeitstheoretische Hintergrund

Man hält die reziproken Gittervektoren H , K und L unter Beachtung von Gleichung (64) konstant und setzt die sechs nicht-negativen Zahlen R_1 , R_2 , R_3 , $R_{\bar{1}}$, $R_{\bar{2}}$ und $R_{\bar{3}}$ als bekannt voraus. Das N -dimensionale kartesische Produkt W bestehe definitionsgemäß aus allen geordneten N -Tupeln (r_1, r_2, \dots, r_N) , wobei r_1, r_2, \dots, r_N die atomaren Ortsvektoren sind. Man nimmt weiterhin an, daß das N -Tupel (r_1, r_2, \dots, r_N) eine einfache Zufallsvariable ist, die gleichmäßig über die gesamte durch

$$|E_H| = R_1, |E_K| = R_2, |E_L| = R_3 \quad (74)$$

$$|E_{\bar{H}}| = R_{\bar{1}}, |E_{\bar{K}}| = R_{\bar{2}}, |E_{\bar{L}}| = R_{\bar{3}} \quad (75)$$

definierte Teilmenge von W verteilt ist. Die normalisierten Strukturfaktoren E sind dabei durch Gleichung (49) defi-

niert. Dann sind die acht Strukturinvarianten [Gl. (65)–(72)]

$$\psi_j, \psi_{\bar{j}} \quad (j=0, 1, 2, 3) \quad (76)$$

als Funktionen der einfachen Zufallsvariablen (r_1, r_2, \dots, r_N) selbst Zufallsvariablen.

Unser eigentliches Ziel ist die Bestimmung der bedingten Wahrscheinlichkeitsverteilung jeder der Dreiphasen-Strukturinvarianten [Gl. (65)–(72)] für vorgegebene Werte der sechs Größen in (74) und (75). Dies kann bei kleiner Varianz der Verteilung zu einem verlässlichen Schätzwert für die Invariante führen (das Umgebungsprinzip).

3.4.3. Abschätzung der Dreiphasen-Strukturinvariante

Die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung für jedes ψ_j , die Kenntnis der sechs Größen in (73) vorausgesetzt, soll durch

$$P_j(\psi | R_1, R_2, R_3, R_{\bar{1}}, R_{\bar{2}}, R_{\bar{3}}) = P_j(\psi) \quad (j=0, 1, 2, 3, \bar{0}, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}) \quad (77)$$

symbolisiert werden. Dann ist das eigentliche Ergebnis dieses Beitrags eine sehr einfache Gleichung^[5, 12]

$$P_j(\psi) \approx \frac{1}{K_j} \exp[A_j \cos(\psi - \omega_j)] \quad (j=0, 1, 2, 3, \bar{0}, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}) \quad (78)$$

deren Parameter K_j , A_j und ω_j als Funktionen der als bekannt angenommenen komplexen Streufaktoren f_{jH} , f_{jK} und f_{jL} und der beobachteten Größen $|E_H|$, $|E_K|$, $|E_L|$, $|E_{\bar{H}}|$, $|E_{\bar{K}}|$ und $|E_{\bar{L}}|$ in der ersten Umgebung der Invarianten ausgedrückt werden können. Da die K_j - und A_j -Werte positiv sind, ist (78) bei $\psi = \omega_j$ maximal. Somit erhält man, wenn die Varianz der Verteilung (78) klein, d.h. A_j groß ist, den verlässlichen Schätzwert

$$\psi_j = \omega_j \quad (j=0, 1, 2, 3, \bar{0}, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}) \quad (79)$$

für die Strukturinvariante ψ_j . Es soll betont werden, daß der Schätzwert (79) im gesamten Bereich von -180° bis $+180^\circ$ eindeutig ist. Weder werden Vorkenntnisse über die anomalen Streuer benötigt, noch müssen diese identisch sein.

3.4.4. Anwendungen

Mit den als bekannt vorausgesetzten Koordinaten des PtCl_2^{\ominus} -Derivats des Proteins Cytochrom c_{550} aus *Paracoccus denitrificans*^[26] (Molekulargewicht $M_r \approx 14\,500$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Auflösung 2.5 \AA) wurden ca. 8300 normalisierte Strukturfaktoren E berechnet. Zusätzlich zu den anomal streuenden Atomen Pt und Cl enthält die Struktur ein Fe-Atom und sechs S-Atome, die bei der verwendeten Wellenlänge ($\text{CuK}\alpha$) ebenfalls anomal streuen. Unter Verwendung der Phasen ϕ_{hkl} , die zu den 4000 größten $|E_{hkl}|$ -Werten mit $hkl \neq 0$ gehören, wurden die Dreiphasen-Strukturinvarianten ψ_j [Gl. (65)–(72)] erzeugt und die zur Aufstellung der Verteilung (78) benötigten Parameter ω_j und A_j berechnet. Alle Rechnungen wurden auf einem VAX-11/780-Rechner durchgeführt, wobei mit doppelter Genauigkeit (ungefähr 15 gültige Stellen) gerechnet wurde,

Tabelle 1. 21 Schätzwerte ω_j der Strukturinvarianten ψ_j des PtCl_4^{2-} -Derivats von Cytochrom c_{550} , ausgewählt aus den ersten 2000.

j	E _H	E _R	E _K	E _L	E _T	A _j	Schätzwert ω_j von ψ_j [°]	wahrer Wert von ψ_j [°]	Größe des Fehlers $ \omega_j - \psi_j $ [°]
1	2.17	2.04	0.89	1.03	0.85	6.92	- 58	- 88	30
100	1.91	2.06	1.61	1.49	0.85	5.62	148	130	18
200	1.91	2.06	1.96	2.06	1.41	4.83	- 79	- 121	42
300	2.36	2.48	1.56	1.69	0.82	4.52	52	2	50
400	2.17	2.04	1.34	1.48	1.28	4.31	79	96	17
500	1.85	1.94	0.85	0.67	0.78	4.21	56	42	14
600	2.17	2.04	0.92	1.04	0.86	4.10	146	148	2
700	1.39	1.28	0.85	0.67	0.87	4.02	- 72	- 68	4
800	1.41	1.57	1.61	1.49	0.71	3.93	70	50	20
900	1.88	1.98	1.28	1.15	0.85	3.87	104	96	8
1000	1.29	1.43	0.79	0.71	0.85	3.80	- 88	- 138	50
1100	1.34	1.48	1.34	1.22	1.25	3.76	- 72	- 126	54
1200	1.56	1.69	1.41	1.57	0.98	3.72	73	78	5
1300	1.98	2.07	2.08	1.94	1.08	3.68	- 161	- 124	37
1400	1.56	1.67	1.41	1.57	1.24	3.63	- 72	- 3	69
1500	2.38	2.50	1.91	2.06	0.74	3.59	84	77	7
1600	1.91	2.06	1.34	1.22	0.72	3.55	- 64	- 94	30
1700	1.91	2.06	2.02	2.12	2.15	3.51	- 64	- 72	8
1800	2.38	2.50	1.61	1.49	0.78	3.46	78	82	4
1900	2.38	2.50	1.63	1.70	1.81	3.43	63	123	60
2000	0.85	0.67	0.97	0.83	1.02	3.42	- 96	- 126	30

um Rundungsfehler zu eliminieren. Die Werte für A_j wurden in absteigender Ordnung sortiert und mit jedem hundertsten der ersten 2000 Werte wurde Tabelle 1 erstellt. Die höchsten 60 000 Werte liegen der Tabelle 2 zugrunde.

Tabelle 1 enthält 21 A_j -Werte (wie beschrieben aus den ersten 2000 Werten ausgewählt), die zugehörigen Schätzwerte ω_j der Invarianten ψ_j , die wahren Werte von ψ_j und die Beträge der jeweiligen Fehler $|\omega_j - \psi_j|$. Auch die Größe der sechs $|E|$ -Werte in der ersten Umgebung der zugehörigen Invariante sind angegeben. Tabelle 2 gibt den Betrag des mittleren Fehlers

$$\langle |\omega_j - \psi_j| \rangle \quad (80)$$

in neun zunehmend größeren Gruppen für die 60 000 verlässlichsten Schätzwerte ω_j der Invarianten ψ_j an.

Tabelle 2. Mittlerer Fehler der höchsten 60 000 Schätzwerte der Dreiphasen-Strukturinvarianten des PtCl_4^{2-} -Derivats von Cytochrom c_{550} , zusammengefaßt zu neun Gruppen.

Zahl der A-Werte in der Gruppe	Mittlerer Wert von A	Mittlerer Fehler
100	6.01	27.9
500	4.90	29.3
1000	4.44	28.8
2000	4.02	28.0
5000	3.49	31.4
10000	3.09	33.8
20000	2.71	36.1
40000	2.35	38.6
60000	2.15	39.8

Die Tabellen 1 und 2 zeigen erstens, daß wegen der unerwartet großen Zahl großer A_j -Werte unsere Gleichungen verlässliche (und eindeutige) Schätzwerte für Zehntausende Dreiphasen-Strukturinvarianten liefern. Zweitens liegen die Invarianten, die am verlässlichsten abgeschätzt werden konnten, beliebig im Bereich zwischen -180° und $+180^\circ$ und scheinen gleichmäßig über diesen Bereich verteilt zu

sein. Schließlich gehören im Gegensatz zum Fall ohne anomale Streuer die Invarianten mit den verlässlichsten Schätzwerten nicht notwendigerweise zu den stärksten Reflexen, sondern zu Reflexen mit mittlerer Intensität (Spalten 2–7 in Tabelle 1).

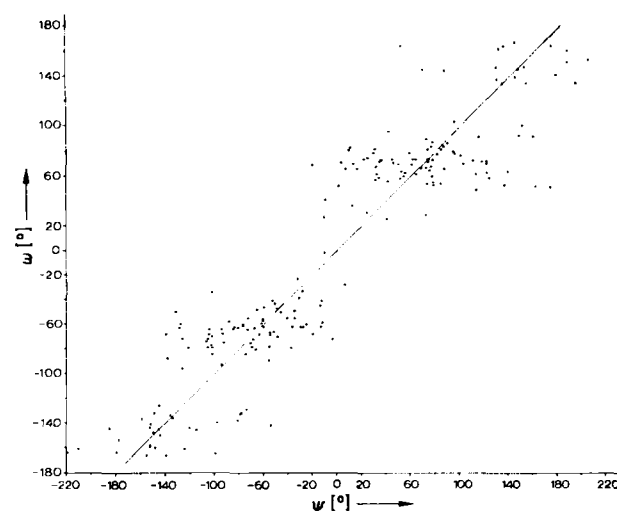


Abb. 6. Graphische Darstellung der Streuung von ω_j um ψ_j . Hierbei wurden die Wertepaare von 201 Invarianten, jede zehnte der ersten 2000 des PtCl_4^{2-} -Derivats von Cytochrom c_{550} , und die Gerade $\omega_j = \psi_j$ dargestellt.

Abbildung 6 zeigt die Streuung der ω_j -Werte um die ψ_j -Werte für das PtCl_4^{2-} -Derivat von Cytochrom c_{550} . Hierfür wurden 201 Invarianten (jede zehnte der ersten 2000) und die Gerade $\omega_j = \psi_j$ benutzt. Die ω_j -Werte scheinen objektive Schätzwerte der Invarianten ψ_j zu sein, da die Punkte gleichmäßig um die Gerade verteilt sind.

3.4.5. Abschließende Bemerkungen

In diesem Beitrag wird das Ziel, die Techniken der direkten Methoden mit der anomalen Dispersion zu ver-

knüpfen, erreicht. Speziell wird die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Dreiphasen-Strukturinvarianten erhalten, wobei die sechs Größen in ihrer ersten Umgebung als bekannt angenommen werden. Im günstigen Fall kleiner Varianz der Verteilung führt die Verteilung zu einem verlässlichen Schätzwert für die Invariante (das Umgebungsprinzip). Es ist besonders bemerkenswert, daß ganz im Gegensatz zu allen früheren Arbeiten der Schätzwert im gesamten Intervall (-180° , $+180^\circ$) eindeutig ist und jeden Wert aus diesem Bereich annehmen kann (sogar Werte in der Nähe von $\pm 90^\circ$ oder 180°). Die ersten Anwendungen bei fehlerfreien Beugungsdaten zeigen, daß in einem typischen Fall Zehntausende von Dreiphasen-Strukturinvarianten mit beispielloser Genauigkeit sogar für makromolekulare Strukturen abgeschätzt werden können. Einige vorläufige Berechnungen mit einer Reihe von Strukturen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, zeigen eine komplizierte Abhängigkeit der Genauigkeit der Schätzwerte von der Komplexität der Kristallstruktur, der Anzahl der anomalen Streuer, der Stärke der anomalen Streuung und des $(\sin\theta)/\lambda$ -Bereichs. Bei kleineren Strukturen kann die Genauigkeit viel größer sein, so daß ein mittlerer Fehler von $3-4^\circ$ für Tausende von Invarianten nicht ungewöhnlich wäre.

Als **Schlußfolgerung** bleibt, daß die Verfügbarkeit verlässlicher Schätzwerte für eine große Anzahl von Dreiphasen-Strukturinvarianten impliziert, daß eine Modifikation der klassischen Direkten Methoden, speziell der Tangentenformel [Gl. (33)], die den von Null verschiedenen Schätzwerten der Invarianten Rechnung trägt, unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion es ohne grundsätzliche Änderungen ermöglichen wird, die Werte der einzelnen Phasen abzuschätzen und damit die Struktur zu bestimmen. Die in den Tabellen 1 und 2 und in Abbildung 6 zusammengefaßten Rechnungen lassen schon in naher Zukunft die Lösung der Strukturen von Makromolekülen möglich erscheinen. Es ist außerdem klar, daß aufgrund

der Möglichkeit, sowohl den Sinus als auch den Cosinus der Invarianten, d. h. sowohl ihr Vorzeichen als auch ihren Betrag, abzuschätzen, automatisch das durch die beobachteten Intensitäten eindeutig bestimmte richtige Enantiomorph erhalten wird. Tatsächlich hat die erste Anwendung auf experimentelle Beugungsdaten bereits die Lösung einer bis dahin unbekannten, makromolekularen Struktur vereinfacht^[4].

Eingegangen am 30. Januar 1986 [A 580]
Übersetzt von Hildegard und Klaus Angermund,
Mülheim an der Ruhr

- [1] W. Cochran, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 473.
- [2] E. Green, H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 32 (1976) 940.
- [3] S. Fortier, H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 33 (1977) 694.
- [4] W. Furey, B. C. Wang, A. H. Robbins, L. L. Clancy, C. D. Stout, *Am. Crystallogr. Assoc. Meet.* 1985, Stanford, CA, Abstract H 2.
- [5] C. Giacovazzo, *Acta Crystallogr.* A 39 (1983) 585.
- [6] H. Hauptman: *Crystal Structure Determination: The Role of the Cosine Seminvariants*, Plenum, New York 1972.
- [7] H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 31 (1975) 671.
- [8] H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 31 (1975) 680.
- [9] H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 32 (1976) 877.
- [10] H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 33 (1977) 553.
- [11] H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 33 (1977) 568.
- [12] H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* A 38 (1982) 632.
- [13] H. Hauptman, J. Karle, *Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal* (*Am. Crystallogr. Assoc. Monogr.* 3) (1953).
- [14] H. Hauptman, J. Karle, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 45.
- [15] H. Hauptman, J. Karle, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 93.
- [16] J. J. L. Heinerman, H. Krabbendam, J. Kroon, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* A 34 (1978) 447.
- [17] W. A. Hendrickson, M. M. Teeter, *Nature (London)* 290 (1981) 107.
- [18] J. Karle, H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 635.
- [19] J. Karle, H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 217.
- [20] J. Kroon, A. L. Spek, H. Krabbendam, *Acta Crystallogr.* A 33 (1977) 382.
- [21] L. Lessinger, H. Wondratschek, *Acta Crystallogr.* A 31 (1975) 521.
- [22] Y. Okaya, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 103 (1956) 1645.
- [23] A. F. Peerdeman, J. M. Bijvoet, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. B: Phys. Sci.* 59 (1956) 312.
- [24] G. N. Ramachandran, S. Raman, *Curr. Sci.* 25 (1956) 348.
- [25] M. G. Rossmann, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 383.
- [26] R. Timkovich, R. E. Dickerson, *J. Biol. Chem.* 251 (1976) 4033.