

Acta Cryst. (1991). A47, 448-449

Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum: Herleitung der möglichen Superraumgruppen. Von KATSUO KATO und MITSUKO ONODA, *Mukizaishitsu Kenkyusho,* 1-1 Namiki, Tsukubashi, Ibaraki-ken 305, Japan*

(Eingegangen am 13. August 1990; angenommen am 2. Januar 1991)

Abstract

Since the space groups of the basic subsystems of a composite crystal are the projections of its superspace group, the superspace group can be reconstructed from the space groups of the subsystems. A method is proposed for the reconstruction process. If the appropriate setting of the superspace group is not known, possible ones can be derived through this method.

Die richtige Superraumgruppe zugrundezulegen, bildet offenbar einen der relativ schwierigen Schritte der mehrdimensionalen Strukturverfeinerung des Kompositkristalls, weil man die gesuchte Superraumgruppe in der Tabelle von de Wolff, Janssen & Janner (1981) und Yamamoto, Janssen, Janner & de Wolff (1985) manchmal nicht findet. So sind zum Beispiel die Superraumgruppen von $M_{10}Cu_{17}O_{29}$ und 'LaCrS₃' (Kato, 1990) sowie diejenige des $(PbS)_{1,12}VS_2$ (Onoda, Kato, Gotoh & Oosawa, 1990) in der eben genannten Tabelle nicht zu finden. Sie sind dort in einer anderen Aufstellung aufgenommen, die für den jeweiligen Kompositkristall unseres Erachtens nicht gerade am besten geeignet ist. $M_{10}Cu_{17}O_{29}$ besteht aus zwei orthorhombischen Teilsystemen mit gemeinsamen $a^* = 0,078059$, $b^* = 0,088148 \text{ \AA}^{-1}$ und verschiedenen c^* 's: $c_1^* = 0,25618$ und $c_2^* = 0,36298 \text{ \AA}^{-1}$. Die Raumgruppe ist für die beiden Teilsysteme jeweils $F222$. Kato (1990) stellte das Minimalsystem (Janner & Janssen, 1980) derart auf, daß die Hauptreflexe des ersten Teilsystems wie $h_1h_2h_30$ und diejenigen des zweiten wie $h_1h_20h_4$ dargestellt wurden. Die σ -Matrix und die Z -Matrizen (Janner & Janssen, 1980) waren $\sigma = (0014169)$, $Z_1 = (1000/0100/0010)$ und $Z_2 = (1000/0100/0001)$. Setzt man $\sigma = (000,4169)$ und $Z_2 = (1000/0100/0011)$, so erhält man die Superraumgruppe $P_{\frac{1}{111}}^{F222}$. Die Hauptreflexe des zweiten Teilsystems sind nun $h_1h_2h_3h_3$. Das angeschnittene Problem wird zum Teil gelöst, wenn man eine Methode entwickelt, aus den dreidimensionalen Raumgruppen der Teilsysteme alle möglichen Superraumgruppen des Gesamtsystems in beliebig gegebener Aufstellung herzuleiten. Im folgenden soll unser Vorschlag zu derartiger Methode beschrieben werden. Ausgenommen sind hierbei diejenigen Superraumgruppen, die ein Atom eines Teilsystems in ein anderes Atom des anderen Teilsystems überführen.

Es seien x die dreidimensionalen Koordinaten eines Atoms in dem Teilsystem, dem das Atom angehört. Einbettung dieses Atoms in den $(3+d)$ -dimensionalen Superraum erfolgt nach Kato (1990) durch

$$x = P(x, t). \quad (1)$$

Hierbei ist t ein beliebiger d -dimensionaler Vektor; (x, t) stellt einen $(3+d)$ -dimensionalen Spaltenvektor dar, in dem t hinter x hinzugefügt ist. P ist eine $(3+d) \times (3+d)$ -Matrix, die sich aus Z und σ errechnet. Da jedem Teilsystem seine eigene P -Matrix gehört, wird nunmehr die Nummer des betreffenden Teilsystems nötigenfalls beigefügt: P_i . Wenn eine Symmetrie-Operation $\{R|v\}$ der Superraumgruppe ein Atom x des i -ten Teilsystems in ein (anderes) Atom x' überführt, so gilt

$$x' = Rx + v. \quad (2)$$

Setzt man (1) in (2) ein, so erhält man

$$(x', t') = P_i^{-1} R P_i (x, t) + P_i^{-1} v. \quad (3)$$

Es ist klar, daß $P_i^{-1} R P_i$ eine $(3+d)$ -reduzierte, block-diagonale Matrix sein muß. Bezeichnet man den links-oberen (3×3) -Block mit R_i und faßt die drei ersten Komponenten von $P_i^{-1} v$ zu einem Vektor v_i zusammen, so stellt $\{R_i|v_i\}$ eine Symmetrie-Operation auf x dar:

$$x' = R_i x + v_i. \quad (4)$$

Die Gesamtheit von $\{R_i|v_i\}$ bildet die dreidimensionale Raumgruppe des i -ten Teilsystems; es handelt sich um eine Projektion der Superraumgruppe.

Wir wollen den eben aufgeführten Vorgang umkehren und diejenigen Superraumgruppen finden, welche auf eine gegebene Raumgruppe projiziert werden. Zunächst erweitert man R_i und v_i zu einer block-diagonalen $(3+d) \times (3+d)$ -Matrix bzw. einem $(3+d)$ -dimensionalen Vektor durch Hinzufügen einer $(d \times d)$ -Matrix und eines d -dimensionalen Vektors aus unbekanntem Elementen bzw. Komponenten. Wir bezeichnen die erweiterten R_i und v_i wiederum mit gleichen Symbolen und fordern, daß die Beziehung

$$(x', t') = R_i (x, t) + v_i \quad (5)$$

gilt. Hieraus folgt

$$x' = P_i R_i P_i^{-1} x + P_i v_i. \quad (6)$$

Die Gesamtheit von $\{P_i R_i P_i^{-1} | P_i v_i\}$ bildet eine Superraumgruppe, wenn es uns gelingt, die Werte der in R_i und v_i eingeführten Unbekannten widerspruchsfrei zu bestimmen.

Wir nehmen an, daß es genau zwei Teilsysteme gibt, und vergleichen jedes $s_n = \{P_1 R_1^n P_1^{-1} | P_1 v_1^n\}$, $n = 1, \dots, N$ mit jedem $s_m = \{P_2 R_2^m P_2^{-1} | P_2 v_2^m\}$, $m = 1, \dots, M$. Es ist normalerweise $N = M$. Sind entsprechende Matrixelemente bzw. Vektorkomponenten von s_n und s_m beide eine Zahl

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

und die beiden Zahlen voneinander verschieden, so stellen s_n und s_m auf keinen Fall gleiche Symmetrie-Operationen dar. Andernfalls erhält man durch Gleichsetzen entsprechender Matrixelemente bzw. Vektorkomponenten ein System von linearen Gleichungen über den Unbekannten. Falls es gelingt, das Gleichungssystem zu lösen, so kann man s_n und s_m zu einer Symmetrie-Operation $\{R|v\}$ vereinigen. Wenn die Menge der in dieser Weise gewonnenen Symmetrie-Operationen eine vollständige Gruppe bildet, so ist sie die gesuchte Superraumgruppe. Allgemein ist sie jedoch nicht die einzige Lösung. Andere mögliche Superraumgruppen erhält man dadurch, daß man den Nullpunkt des zweiten Teilsystems relativ zu demjenigen des ersten verschiebt.

Verlegt man den Nullpunkt auf den Endpunkt eines Vektors u , so wird die Symmetrie-Operation $\{R|v\}$ zu $\{R|v + Ru - u\}$ transformiert. Wenn zum Beispiel die Raumgruppen beider Teilsysteme *Fmm2* sind, so kann u die Werte $(0, 0, 0)$, $(1/4, 0, 0)$, $(0, 1/4, 0)$ oder $(1/4, 1/4, 0)$ einnehmen. Aus jedem u ergibt sich eine andere Superraumgruppe. Allgemein stellt man u mit unbekanntenen Komponenten wie (u, v, w) oder $(u, v, 0)$ dar und bezieht es gleich in die Rechnung ein. Die möglichen Werte der Unbekannten werden nach dem eben beschriebenen Verfahren bestimmt. Wenn wir die Auslöschungsgesetze jeder einzelnen möglichen Superraumgruppe mit den beobachteten Auslöschungen vergleichen, können wir die Superraumgruppe im besten Fall eindeutig bestimmen. Hierzu ist allerdings notwendig, die eigentlichen Satellitenreflexe zu beobachten.

Die hier beschriebene Methode sowie das Verfahren zur Herleitung der Auslöschungsgesetze wurden in *COMMON*

LISP (Yuasa & Hagiya, 1985) programmiert und in ein Programmsystem* eingebaut. Die Einzelheiten der Methode sind dem Quelltext des Programms zu entnehmen, dessen neueste Version direkt bei den Verfassern erhältlich ist. Das Programmsystem schließt noch Programme ein, die die Einschränkungen der Parameter von Atomen in speziellen Lagen ermitteln.

Einer der Verfasser (KK) dankt Herrn Dr A. Yamamoto für wertvolle Diskussionen und den Herren Dr T. Akahane und T. Nagashima für technische Unterstützung im Computerwesen.

Literatur

- JANNER, A. & JANSSEN, T. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 399–408, 408–415.
 KATO, K. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 39–44.
 ONODA, M., KATO, K., GOTOH, Y. & OOSAWA, Y. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 487–492.
 WOLFF, P. M. DE, JANSSEN, T. & JANNER, A. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 625–636.
 YAMAMOTO, A., JANSSEN, T., JANNER, A. & DE WOLFF, P. M. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 528–530.
 YUASA, T. & HAGIYA, M. (1985). *Kyoto Common Lisp Report*. Kyoto: Teikoku Insatsu Inc.

* Der Quelltext und die kurze Beschreibung der Programme sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53796: 37 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Acta Cryst. (1991). **A47**, 449–451

An alternative approach to helical diffraction. By R. P. MILLANE, *Whistler Center for Carbohydrate Research, Smith Hall, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA*

(Received 25 October 1990; accepted 6 February 1991)

Abstract

It is shown that by considering the cylindrically averaged intensity diffracted by a non-crystalline fiber as being due to the atoms in one c repeat, rather than, as is usual, one helix repeat, some relationships in fiber diffraction can be easily derived. These include the helix selection rule, a new expression for the diffracted intensity, and the cylindrically averaged Patterson. This approach may have other applications as well.

The intensity $I_l(R)$ diffracted by a non-crystalline fiber is equal to the cylindrically averaged intensity of the Fourier transform of a single molecule (Franklin & Klug, 1955; Klug, Crick & Wyckoff, 1958; Millane, 1988) and is given by

$$I_l(R) = \sum_{n \in \mathcal{S}} |G_{nl}(R)|^2 \quad (1)$$

where the Fourier-Bessel structure factors are given by

$$G_{nl}(R) = \sum_{j \in \mathcal{H}} f_j J_n(2\pi R r_j) \exp[i(-n\varphi_j + 2\pi l z_j/c)]. \quad (2)$$

In these equations, (R, ψ, Z) denotes a cylindrical polar coordinate system in reciprocal space, l indexes the layer lines, (r_j, φ_j, z_j) are the cylindrical coordinates of the j th atom that has scattering factor f_j , c the molecular repeat distance and $J_n(x)$ is the n th-order Bessel function of the first kind. \mathcal{S} denotes the set of integers n that satisfy the helix selection rule (Cochran, Crick & Vand, 1952)

$$l = um + vn \quad (3)$$

where m is any integer, the molecule has u , helix symmetry (i.e. there are u helix repeat units in v turns) and \mathcal{H} is a set of integers that index the atoms in one helix repeat.

The helix selection rule is generally derived by considering the transform of a discontinuous helix as being the convolution of the transform of a continuous helix with that of a set of planes to determine which Bessel orders contribute on each layer line (Cochran, Crick & Vand, 1952; Sherwood, 1976). However, the selection rule can be derived formally and straightforwardly by considering diffraction by the whole c repeat as follows. In the absence