

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2622

One-dimensional phases in $P2_12_12_1$. By HERBERT HAUPTMAN and WILLIAM DUAX, *Medical Foundation of Buffalo, 73 High Street, Buffalo, New York 14203, U.S.A.*

(Received 18 February 1972)

In the space group $P2_12_12_1$ (and other selected noncentrosymmetric space groups), the squared-tangent formula leads to an expression for one-dimensional phases φ in terms of the known magnitudes $|E|$ of the normalized structure factors. This result is important because one-dimensional phases, which often play an important role in phase determination procedures, are occasionally not decisively determined by a straightforward application of the \sum_1 formula.

1. \sum_1 formula

The one-dimensional \sum_1 formulas for $P2_12_12_1$ (Hauptman & Karle, 1953) may be written

$$E_{2h\ 0\ 0} = N^{1/2} \langle (-1)^k (|E_{hk0}|^2 - 1) \rangle_k \quad (1)$$

$$E_{2h\ 0\ 0} = N^{1/2} \langle (-1)^{l+h} (|E_{h0l}|^2 - 1) \rangle_l \quad (2)$$

where N is the number of atoms, assumed identical, in the unit cell. Thus, $\varphi_{2h\ 0\ 0}$, the phase of $E_{2h\ 0\ 0}$, is 0 or π according as the right side of equation (1) [or (2)] is positive or negative. However, it frequently happens in practice that the calculated values of equations (1) and (2) are approximately zero so that the value of $\varphi_{2h\ 0\ 0}$ is not determined.

2. Squared-tangent formula

In $P2_12_12_1$ the square of the tangent of any phase is expressible in terms of observed magnitudes $|E|$ (Hauptman, 1970). In fact, if \mathbf{h} is a fixed three-dimensional vector, then

$$\tan^2 \varphi_{\mathbf{h}} \approx \frac{\langle (|E_{\mathbf{k}}|^2 - 1) (|E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|^2 - 1) \rangle_{\mathbf{k}}}{\langle (|E_{\mathbf{k}}|^2 - 1) (|E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|^2 - 1) \rangle_{\mathbf{k}}} \times \frac{\langle (|E_{\mathbf{h}}|^2 - 1) \sin^2 (\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \rangle_{\mathbf{k}}}{\langle (|E_{\mathbf{h}}|^2 - 1) \cos^2 (\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \rangle_{\mathbf{k}}} \quad (3)$$

in which the averages are taken over (the same) two-dimensional vectors \mathbf{k} such that the vectors $\mathbf{h}-\mathbf{k}$ are also two-dimensional. In view of the space-group symmetries, the required values (0 or 1) for $\sin^2 (\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})$ and $\cos^2 (\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})$ are known. In practice the vectors \mathbf{k} are restricted so that $|E_{\mathbf{k}}| > 1$ and $|E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| > 1$ and the formula yields accurate values for $\tan^2 \varphi_{\mathbf{h}}$ only if $|E_{\mathbf{h}}| > 1$.

3. Analysis

It is a general result (*e.g.* Karle & Hauptman, 1956) that if the reciprocal vector \mathbf{h} is fixed, then

$$\cos \varphi_{\mathbf{h}} = K \langle |E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \cos (\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}) \rangle_{\mathbf{k}} \quad (4)$$

in which the average is taken over an arbitrary set of vectors \mathbf{k} in reciprocal space and the scaling parameter K is positive but, for the present purpose, not further defined. In most applications \mathbf{k} ranges over those vectors in reciprocal space for which the magnitudes $|E_{\mathbf{k}}|$ and $|E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|$ are large, say greater than some specified number t (*e.g.* $t = 1.5$). For the present purpose a modification of (4) is needed which is derived in the same way, *i.e. via* the conditional probability distribution of the pair of phases $\varphi_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}$, given $|E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|$. For $P2_12_12_1$ the required formula is

$$\cos \varphi_{2h\ 0\ 0} = K \langle |E_{hk1} E_{h\bar{k}\bar{1}}| \cos (\varphi_{hk1} + \varphi_{h\bar{k}\bar{1}}) \rangle_{k,l} \quad (5)$$

in which the integer h is fixed and the average is taken over those integers k, l such that $|E_{hk1}|^2$ is large. Again K is a positive scaling parameter not further defined because it is not needed. Owing to the space group dependent relationships among the phases, (5) implies

$$\cos \varphi_{2h\ 0\ 0} = K \langle (-1)^{h+k} |E_{hk1}|^2 \cos 2\varphi_{hk1} \rangle_{k,l} \quad (6)$$

from which, employing the trigonometric identity

$$\cos 2\varphi = \frac{1 - \tan^2 \varphi}{1 + \tan^2 \varphi} \quad (7)$$

and the squared-tangent formula (3), the value (± 1) of $\cos \varphi_{2h\ 0\ 0}$ may often be inferred. It is worth noting that those contributors to equation (6) which correspond to $l=0$ yield the \sum_1 formula (1) and those corresponding to $k=0$ lead to equation (2). Hence the squared-tangent

Table 1. Comparison of \sum_1 and squared-tangent determinations of eight one-dimensional phases, φ_{1D} , in $P2_12_12_1$

	\mathbf{h}	$ E $	\sum_1		\tan^2	True phase
			E_{calc}	P_+	$1/K \cos \varphi_{1D}$	
9-t-Butyl-9,10-dihydroanthracene, $C_{18}H_{20}$	0 10 0	4.71	-5.6	0.11	-16	π
			-10.6	0.00		
			-6.0	0.01		
	0 0 6	4.08	-9.1	0.03	-35	π
			-7.0	0.12		
			-0.2	0.47		
2 0 0	1.68	+1.9	0.68	-43	π	
		+4.1	0.61			
		+0.82	0.59			
6 α -Fluorocortisol, $C_{21}H_{29}FO_5$	4 0 0	1.88	-2.90	0.38	-21	π
			+0.50	0.54		
			+5.76	0.66		
	8 0 0	1.44	-11.53	0.21	+13	0
			-8.79	0.31		
			+4.64	0.62		
0 22 0	1.22	-2.71	0.44	-28	π	
		+4.64	0.62			
0 20 0	1.03	-2.71	0.44	+14	0	
		+4.64	0.62			

method [equation (6), (7) and (3)] for determining one-dimensional phases may be regarded as a generalization of the Σ_1 formulas. Similar formulas for $\cos \varphi_{0\ 2k\ 0}$ and $\cos \varphi_{0\ 0\ 2l}$ may be derived in the same way. These formulas have been found to be useful in confirming Σ_1 indications or in the independent evaluation of one-dimensional phases when the Σ_1 indication is not definitive.

4. Applications

The determination of the values of four one-dimensional phases for 9-t-butyl-9,10-dihydroanthracene and four one-dimensional phases for 9 α -fluorocortisol by means of Σ_1 and the squared-tangent formula are shown in Table 1. Of the eight phases shown, only two are definitely determined by Σ_1 at the 0.95 probability level (as measured by

P_+ , the probability that $E > 0$). However, all eight phases are unambiguously and correctly determined by means of the squared-tangent formula described here.

The authors are indebted to Dr Charles Weeks who wrote the computer program implementing equation (6) and supplied the material for the table, and to the referee for helpful suggestions.

References

- HAUPTMAN, H. (1970). **B26**, 531.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*. Ann Arbor: Edwards Brothers.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2623

Vergleich der elektrostatischen Gitterenergien des kenotetraedrischen Spinell-Typs und des Rutil-Typs.

VON R. FISCHER UND J. ZEMANN, *Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, A-1010 Wien, Dr Karl Lueger-Ring 1, Österreich*

(Eingegangen am 15. März 1972)

Madelung numbers α_d for the completely kenotetrahedral spinel type were computed as a function of the anion parameter x . Comparison with the rutile type shows, in accordance with experience in crystal chemistry, that the latter is considerably more favorable from the point of view of electrostatic forces.

In der Literatur wird zwar über Spinelle mit nur partieller Besetzung der tetraedrisch koordinierten Punktlage berichtet (z.B. 'kenotetraedrischer Magnetit', Kullerud, Donnay & Donnay, 1969), es ist jedoch weder bei den Difluoriden noch bei den Dioxiden die Atomanordnung bekannt, welche einem Spinell mit vollständig unbesetzten Tetraederlücken der Anionenordnung entspricht – dieser hypothetische Strukturtyp soll im Anschluss an Kullerud *et al.* (1969) 'voll kenotetraedrischer Spinell-Typ' genannt werden. Bei den oktaedrisch koordinierten Difluoriden tritt ausschliesslich der tetragonale Rutil-Typ auf (sofern nicht durch den Jahn-Teller-Effekt eine Verzerrung zu niedrigerer Symmetrie erfolgt), bei den entsprechenden Dioxiden immerhin ganz bevorzugt (neben den viel selteneren Typen des Anatas, des Brookits und des rhomb. PbO₂).

Zur Klärung der Frage, ob das elektrostatisch verständlich ist, wurden für folgende Struktur Madelung'sche Zahlen α_d bezogen auf eine Formeleinheit AB₂ und den kleinsten AB-Abstand berechnet [Methode von Bertaut (1952); Rechengenauigkeit 5–6 Stellen]:

Raumgruppe $Fd\bar{3}m-O_h^7$ (Ursprung in $8(a)$ mit Symmetrie $\bar{4}3m$)

16 A²⁺ auf 16(d) $\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$, etc.

32 B⁻ auf 32(e) $x\ x\ x$, etc. $0,375 \leq x \leq 0,420$.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 zusammen mit den kleinsten BB-Abständen in der Struktur dargestellt. Für das Modell mit B⁻ in ideal kubischer Dichtestpackung ($x=0,375$) gilt $\alpha_d=4,3689$; bei $x=0,409 \pm 0,001$ erreicht die Madelung'sche Zahl ihren Maximalwert $\alpha_d=4,7300 \pm 0,0005$. Man sieht unmittelbar, dass die elektrostatischen Kräfte vom Modell mit der idealen kubischen Dichtestpackung von B⁻ auf eine Struktur mit einem grösseren x hinwirken; zugleich werden aber die gemeinsamen Kanten zwischen den AB₆-Polyedern kürzer.

Um mit dem Rutil-Typ (vgl. Bollnow, 1925) vergleichen

zu können, geht man am besten so vor: Man trägt in einem Diagramm sowohl die für obige kenotetraedrische Spinell-Modelle berechneten α_d als Funktion des kleinsten BB-Abstandes (III in Fig. 1), wie die α_d -Werte für den tetragonalen Rutil-Typ (mit sechs gleichen AB-Abständen, Symmetrie des AB₆-Polyeders: *mmm*) als Funktion des kleinsten BB-Abstandes in dessen AB₆-Polyeder auf (Fig. 2). Da die Kurve für den Rutil-Typ durchwegs über jener für den voll kenotetraedrischen Spinell liegt, kann man zu jedem kenotetraedrischen Spinell eine Rutil-Anordnung mit gleichem Minimalabstand BB und günstigerer elektrostatischer Gitterenergie angeben.

Zur qualitativen Abschätzung der nicht Coulomb'schen Abstossung ist zunächst zu berücksichtigen, dass in beiden Fällen durchwegs gleiche AB-Abstände in den AB₆-Polyedern angenommen werden; die entsprechende nicht-Coulombische Abstossungsenergie kann folglich bei Betrachtungen über die relative Stabilität vernachlässigt werden. Im Rutil-Typ tritt der kürzeste BB-Abstand $1 \times$ pro Formeleinheit AB₂ auf, im voll kenotetraedrischen Spinell-Typ jedoch $3 \times$. Ferner gilt in beiden Struktur-Typen im betrachteten Bereich für alle anderen BB-Abstände $BB \geq \sqrt{2}$ (bezogen auf $AB=1$). Wegen des extrem raschen Abfalles der nicht-Coulomb'schen Abstossung mit der Entfernung spielen deshalb nur die kürzesten BB-Abstände eine entscheidende Rolle. Diese sind aber bei jedem vorgegeben BB für den voll kenotetraedrischen Spinell-Typ wegen der höheren Multiplizität ungünstiger als für den Rutil-Typ.

Damit kann man verstehen, dass der voll kenotetraedrische Spinell-Typ bei ionaren Verbindungen nicht auftritt. Der Unterschied der elektrostatischen Gitterenergie zum Rutil-Typ ist übrigens beträchtlich: für MgF₂ mit den experimentell bestimmten MgF- und FF_{min}-Abständen (Baur, 1956) ca. 27 kcal/Mol, und auch für Mg-F = 1,99 Å und den kleinsten Kurvenabstand in Fig. 2 immer noch ca. 13 kcal/Mol. Die Befunde dieser Arbeit stehen mit der 3.