

the above authors show a remarkable discontinuity at about 800°K, a temperature which is near the recrystallization threshold of platinum.

In the case of lead the results of the present work are in complete agreement with those of Chipman (1960).

In conclusion, it can be stated that for gold and platinum the variation of  $\Theta$  with temperature can be accounted for by the volume expansion. In the case of silver and lead this variation is larger than that corresponding to the volume expansion alone and is possibly due to the anharmonicity of the lattice vibrations. However, the errors of the X-ray measurements and the uncertainties inherent in the calculation of  $\Theta$  do not allow a more detailed picture of the dependence of  $\Theta$  on temperature. This holds especially at low temperatures.

### APPENDIX

Equation (5) is obtained in the following way: By the use of Bragg's equation and the linear thermal expansion relation, the factor  $\sin^2 \theta / \sin^2 \theta_0$  of equation (2) can be written to a first approximation:

$$\sin^2 \theta / \sin^2 \theta_0 = 1 - 2\bar{\alpha}(T - T_0) \quad (6)$$

where  $\bar{\alpha}$  is the mean thermal expansion coefficient in the region  $T - T_0$ . By inserting equations (6) and (4) into (2) and remembering that  $\Psi$  is close to unity for  $T > \Theta$  we obtain:

$$R = \frac{T_0}{\Theta_0^2} - \frac{T(1 + \mu T)}{\Theta_0^2(1 + \mu T_0)} \cdot \{1 - 2\bar{\alpha}(T - T_0)\}$$

and by rearranging,

$$R = \Theta_0^{-2} \cdot (1 + \mu T_0)^{-1} \cdot (T_0 - T + \tau_1) \cdot \{1 + \mu(T + T_0 + \tau_2)\} \quad (7)$$

where  $\tau_1 = 2\bar{\alpha}T(T - T_0)$  and

$$\tau_2 = \frac{2\bar{\alpha}T_0T}{1 - 2\bar{\alpha}T}$$

Equation (7) is identical with equation (5).

### References

- ALEXOPOULOS, K. & EUTHYMIU, P. (1954). *Phil. Mag.* **45**, 1332.  
 ANDRIESEN, R. (1935). *Physika*, **2**, 417.  
 BOSKOVITS, J., ROILOS, M., THEODOSSIOU, A. & ALEXOPOULOS, K. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 845.  
 CHIPMAN, R. D. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**, 2012.  
 CHIPMAN, R. D. & PASKIN, A. (1959). *J. Appl. Phys.* **30**, 1998.  
 HAWORTH, C. (1960). *Phil. Mag.* **5**, 1229.  
 HERBSTEIN, F. (1961). *Advanc. Phys.* **10**, 313.  
 JAMES, W. R. (1958). *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. London: Bell.  
 MARADUDIN, A. A. & FLINN, A. P. (1963). *Phys. Rev.* **129**, 2529.  
 OWEN, A. E. & WILLIAMS, W. R. (1947). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 509.  
 PASKIN, A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 667.  
 SIMERSKA, M. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1259.  
 SPREADBOROUGH, J. & CHRISTIAN, J. (1959). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **74**, 609.  
 ZENER, C. & BILINSKY, S. (1936). *Phys. Rev.* **50**, 101.

*Acta Cryst.* (1965). **19**, 353

## Die automatisierte Faltmolekülmethode

VON R. HUBER

*Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, Abteilung für Strukturforschung, München, Deutschland*

(Eingegangen am 2. Dezember 1964)

A procedure which extends the use of the convolution molecule method of Hoppe to three-dimensional studies with the aid of a computer is described. Two examples of structure determination with this procedure are given.

### Einleitung

Die Faltmolekülmethode (Hoppe, 1957a, b) beruht auf einer nach der Kristallsymmetrie geordneten Zerlegung der Pattersonsynthese in moleküleigene Funktionen. Diese Funktionen werden (bei zumindest teilweise bekannter Molekülstruktur) in der Pattersonsynthese

aufgesucht, um so Orientierung und Translation der Moleküle zu bestimmen.

Die Kristallelektronendichtefunktion sei als Summe der molekularen Elektronendichten dargestellt:

$$\varrho(\mathbf{x}) = \sum_k \varrho_k(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \quad (1)$$

$$\varrho^*(\mathbf{x}) = \sum_{k'} \varrho_{k'}^*(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k'}^*) \quad (2)$$

## Prinzip

$\varrho(\mathbf{x})$  sei die Kristallelektronendichtefunktion  
 $\varrho_k(\mathbf{x})$  sei eine molekulare Elektronendichtefunktion  
 $\mathbf{x}_k$  sei der Ursprung des  $k$ ten Moleküls  
 $*$  bezeichnet die inverse Funktion).

Es lässt sich zeigen, dass für die Pattersonfunktion  $P(\mathbf{u})$  dann gilt:

$$P(\mathbf{u}) \geq \widehat{\varrho\varrho^*}(\mathbf{u}) \geq \sum_{\substack{k \ k' \\ k=k'}} \widehat{\varrho_k \varrho_{k'}^*}(\mathbf{u}) + \sum_{\substack{k \ k' \\ k \neq k'}} \widehat{\varrho_k \varrho_{k'}^*}[\mathbf{u} - (\mathbf{x}_k + \mathbf{x}_{k'}^*)] \quad (3)$$

(bei völlig bekannter Molekülstruktur gilt das = Zeichen, bei Molekülbruchstücken das > Zeichen).

Die Pattersonsynthese ist so als Summe von translationsunabhängigen, gleichindizierten, und translationsabhängigen, gemischtindizierten, Faltmolekülen dargestellt. Die gemischtindizierten Faltmoleküle sind orientierungsabhängig, so dass zuerst mit Hilfe der gleichindizierten Faltmoleküle die Orientierung bestimmt werden muss. Zwischen den Faltmolekülen bestehen Symmetrierelationen, die eine Reduktion der Faltmolekülzahl von  $n^2$  auf  $n$  ( $n$  ist die Zähligkeit der Punktlage) gestatten. In den bisher entwickelten Verfahren (Hoppe & Will, 1960; Hoppe & Rauch, 1961) werden Projektionen von Punktfaltmolekülen qualitativ in die Pattersonsynthese eingepasst.

Im nachfolgend beschriebenen Verfahren wird die Faltmolekülmethode weitgehend automatisiert und für dreidimensionale Arbeiten anwendbar gemacht. Da die Orientierung eines Systems durch drei Winkel  $\psi$ ,  $\theta$ ,  $\varrho$  und die Translation durch drei Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  festgelegt ist, lassen sich Funktionen

$$R(\psi, \theta, \varrho) = \sqrt{\sum_i [P_i - F_i(\psi, \theta, \varrho)]^2} \quad (\text{für } P_i < F_i) \quad (4)$$

$$R(x, y, z) = \sqrt{\sum_i [P_i - F_i(x, y, z)]^2} \quad (\text{für } P_i < F_i) \quad (5)$$

$P_i$  Wert der Pattersonfunktion an der Stelle  $i$ ,  
 $F_i(\psi, \theta, \varrho)$  Wert eines Faltmoleküls mit Orientierung  $\psi, \theta, \varrho$  an der Stelle  $i$

$F_i(x, y, z)$  Wert eines Faltmoleküls mit der Translation  $x, y, z$  an der Stelle  $i$ )

definieren, die bei der richtigen Orientierung bzw. Translation ein Minimum aufweisen müssen. Diese Funktionen wurden deshalb gewählt, weil sie keine Werte, bei denen  $P_i > F_i$  gilt, berücksichtigen und dadurch durch fehlende Molekülteile nicht verfälscht werden.

Voraussetzung für die Berechnung der Funktionen (4) und (5) ist die gleiche Gestalt der Patterson- und Faltmolekülmaxima. Diese gleiche Form lässt sich erreichen, wenn man die Faltmoleküle über eine Fourier-synthese errechnet. Die Pattersonsynthese muss absolut sein. In den unten besprochenen Beispielen haben wir

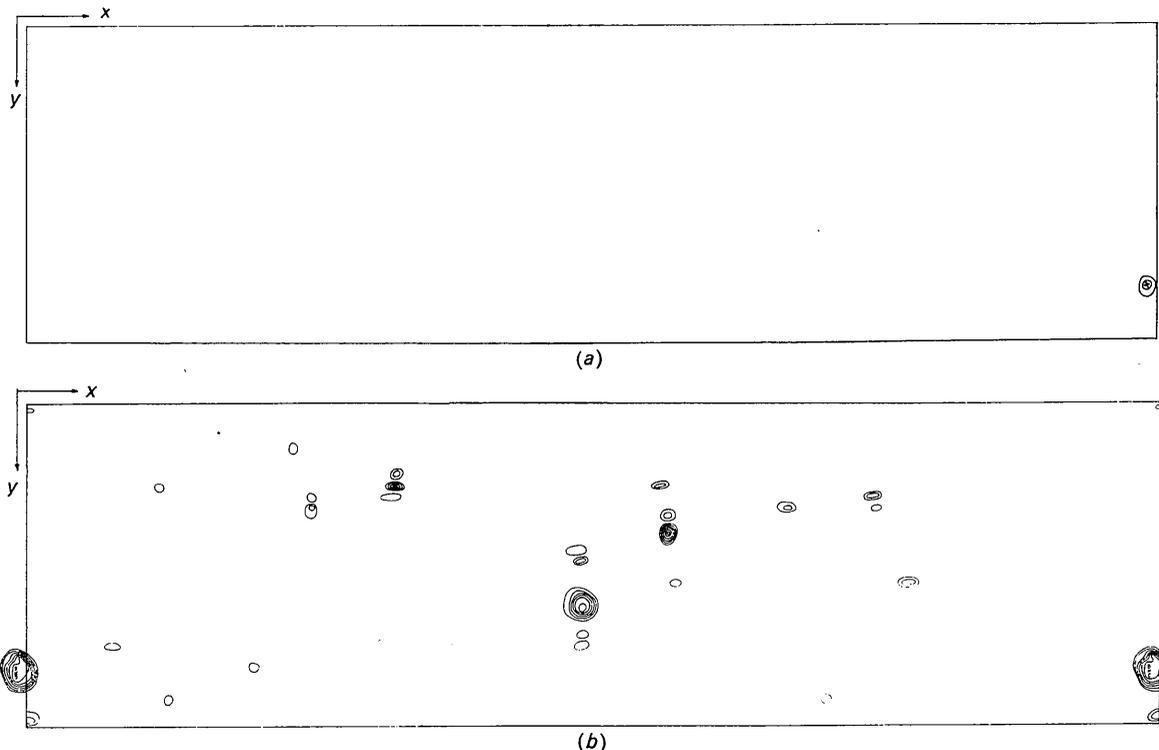


Fig. 1. Die  $R(x, y, z)$  Funktionen beider Modelle bei Ecdyson. Nur Schichtlinien bis 300 im Abstand von 50 (willkürliche Einheit).

nach der Wilsonstatistik berechnete Skalierungsfaktoren verwendet, die sich als recht genau herausgestellt haben. Im übrigen zeigt sich, dass der Skalierungsfaktor im wesentlichen nur die absoluten Höhen der Minima beeinflusst, nicht ihre Lagen und relativen Höhen. Aus Beziehung (3) ist zu ersehen, dass das eindeutige Einpassen der Faltmoleküle umso schwieriger sein sollte, je mehr äquivalente Moleküle die Elementarzelle enthält. In diesen Fällen treten aber meist zwei- oder vierfach besetzte Faltmoleküle auf (vgl. die eine der unten genannten Strukturen) und ausserdem sind mehrere unabhängige Bestimmungen desselben Parameters möglich. Im Prinzip könnte man für die Berechnungen der Beziehungen (4) und (5) alle Rasterpunkte des Faltmoleküls verwenden. Aus Rechenzeit und Speicherplatzgründen müssen wir uns aber darauf beschränken, nur die Maxima eines Faltmoleküls mit der Pattersonsynthese zu vergleichen (bei 20 Atomen wegen der vielfachen Überlagerungen etwa 150 Punkte). Bei einer Orientierungsbestimmung wird ein gleichindiziertes Faltmolekül um Winkelinkremente  $\Delta\psi$ ,  $\Delta\theta$ ,  $\Delta\varrho$  gedreht, entsprechend den Symmetrieoperationen wiederholt, und mit der linear interpolierten Pattersonsynthese verglichen. Man erhält ein dreidimensionales Zahlenfeld für  $R(\psi, \theta, \varrho)$ , das sich wie eine Fouriersynthese zeichnen lässt. Wir haben der üblichen Definition des Eulerschen Winkels  $\varrho$ : Drehung um  $z$  (nach Vollzug von  $\psi$  und  $\theta$ ) die Definition: Drehung um  $y$  (nach Vollzug von  $\psi$  und  $\theta$ ) vorgezogen. Der Rechenablauf der Translationsbestimmung ist formal sehr einfach, da das Faltmolekül im Raster der Pattersonfunktion gerechnet werden kann und auch die Abtastung im selben Raster erfolgt. Man erhält je nach den Symmetriebedingungen der Raumgruppe und je nach den verwendeten Faltmolekülen ein-, zwei- oder dreidimensionale Funktionen  $R(x, y, z)$ . (Faltmoleküle und Pattersonsynthese sind selbstverständlich immer dreidimensional gerechnet).

#### Anwendung

Wir haben die Methode an zwei unbekanntem Strukturen, am Insektenverpuppungshormon Ecdyson  $C_{27}H_{44}O_6$  (Hoppe & Huber, 1965; Huber & Hoppe, 1965) und Triazol  $C_2N_3H_3$  [gemeinsam mit H. Deuschl; (Deuschl, 1965)] erprobt. Bei Ecdyson war durch unsere Arbeiten und chemische Arbeiten (Karlson, Hofmeister, Hoppe & Huber, 1963) ein Steroid wahrscheinlich gemacht worden. Als Näherungsmodell verwendeten wir eine naheliegende sterische Anordnung des 10,13,17-Trimethylsteran.

Die Orientierung dieses Modells liess sich ohne grosse Schwierigkeiten mit diffuser Streuung und durch Vergleich des inneren Bereiches der dreidimensionalen Pattersonsynthese (Hoppe & Huber, 1965) mit besonders hohen Maxima des gleichindizierten Faltmoleküls ermitteln. Wir haben später diese Orientierung mit der automatisierten Faltmolekülmethode überprüft und eine im Winkel  $\theta$  um  $4^\circ$  verschiedene Orientierung ge-

funden. Diese Abweichung hat sich als reell erwiesen. Die Raumgruppe ist  $P2_12_12_1$ , in der drei Gruppen von gemischtindizierten Faltmolekülen auf den Ebenen  $x, y, \frac{1}{2}; x, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, y, z$  auftreten. Es lassen sich also drei zweidimensionale  $R$  Funktionen rechnen. Die  $R(x, y, \frac{1}{2})$  Funktion [Fig. 1(a)] gestattete die Bestimmung des  $x$  und  $y$  Parameters, die beiden anderen Funktionen bestätigten das Ergebnis und lieferten den korrekten  $z$ -Parameter. Die  $R(x, y, \frac{1}{2})$  Funktion zeigt zwar ein eindeutiges Minimum, das aber mit einem Wert von 250 sehr hoch erscheint.

Wir berechneten anschliessend eine Fouriersynthese mit den Phasen des  $C_{20}$  Gerüsts, die bis auf gewisse Hinweise auf eine von der ersten um drei Atome verschiedene sterische Anordnung des Trimethylsteran nicht interpretierbar war. Die Berechnung der  $R(x, y, \frac{1}{2})$  Funktion mit diesem anderen Modell [Fig. 1(b)]

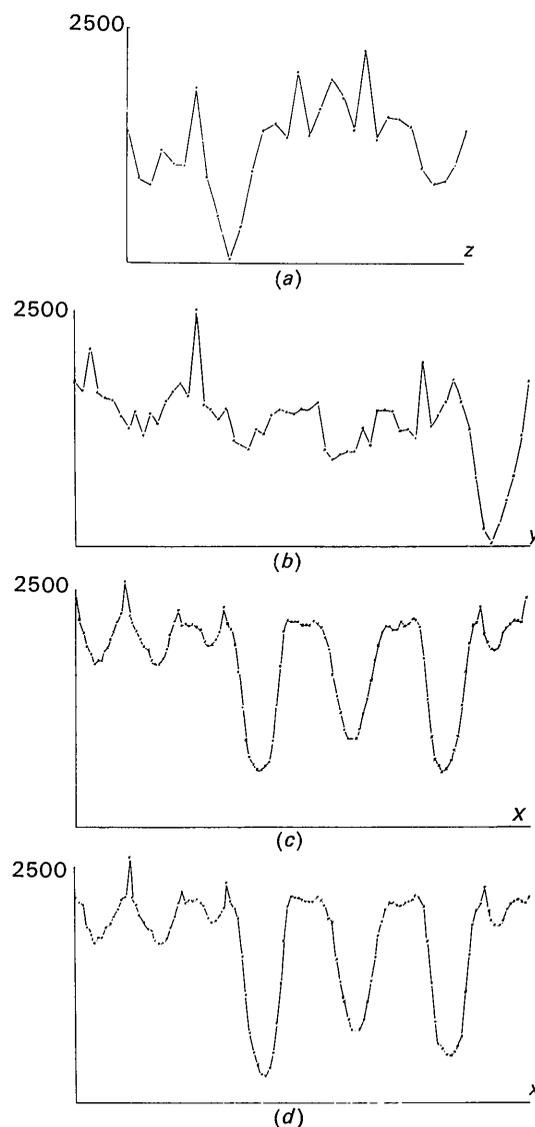


Fig. 2. Die  $R(\frac{1}{2}, 0, z)$ ,  $R(0, y, \frac{1}{2})$  und  $R(x, \frac{1}{2}, 0)$  Funktionen bei Triazol (willkürliche Einheiten).

zeigt ein eindeutiges Minimum an derselben Stelle wie die erste Funktion, das aber den Wert 0 erreicht. In zwei sukzessiven Fouriersynthesen mit diesem Modell fanden wir die übrigen 13 Atome. Es scheinen also innerhalb gewisser Grenzen auch Modellentscheidungen möglich zu sein.

Triazol kristallisiert in Raumgruppe *Pbca* mit 8 Molekülen. Als Modell diente ein reguläres Fünfeck (1.30 Å Kantenlänge). Da die Orientierung des Moleküls leicht durch Vergleich des inneren Bereichs der Pattersonsynthese mit den stärksten Maxima des gleichindizierten Faltmoleküls zu bestimmen war, führten wir nur die Translationsrechnungen mit der automatisierten Faltmolekülmethode durch. In *Pbca* treten jeweils vierfache gemischtindizierte Faltmoleküle in den Lagen  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-2z$  bzw.  $0, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$ , bzw.  $\frac{1}{2}-2x, \frac{1}{2}, 0$  auf, die wir für unsere Rechnungen verwendeten. Es sind also drei eindimensionale *R*-Funktionen zu berechnen. (Fig. 2). Während die Ergebnisse für *z* und *y* eindeutig sind, ist *x* zweideutig [Fig. 2(c)]. Der relativ hohe Wert des leicht aus der Verfeinerungsfähigkeit der Struktur bestimmbar richtigen Minimums war unerklärlich. Bei Rückrechnung mit Hilfe der verfeinerten Parameter stellten wir fest, dass in der Pattersonsynthese ein Faltmolekülmaximum nicht belegt ist, das im Gebiet der Abbruchwellen der beiden höchsten Pattersonmaxima liegt. Dieselbe Rechnung ohne dieses Faltmolekülmaximum [Fig. 2(d)] ist eindeutig.

### Diskussion

Ein Vergleich des Modells, das für die Strukturbestimmung des Ecdysons genügte, zeigte folgendes:

1. Es wurden 20 Atome von 33 eingegeben.
2. Drei der 20 Atome lagen völlig falsch.
3. Eins der restlichen 17 Atome wich um mehr als 0.6 Å von der richtigen Lage ab, die mittlere Abweichung betrug etwa 0.15 Å.

Beim Triazol genügte die Rechnung mit je einem vierfachen Faltmolekül (bei insgesamt 64 Faltmolekülen) zur Translationsparameterbestimmung. Nordman & Nakatsu (1963) haben ebenfalls eine automatisierte Va-

riante der Faltmolekülmethode ausgearbeitet. Die Autoren verwenden dreidimensionale Punktkonstruktionen der gleich- und gemischtindizierten Faltmoleküle. Die Berechnung des Faltmoleküls als Punktmodell erspart eine Strukturfaktorenrechnung und eine Fouriersynthese; man muss allerdings in der eigentlichen, bei grossen Strukturen zeitraubenden Abtastrechnung mit mehr Punkten arbeiten. Grundsätzlich verschieden von (4) und (5) ist die Definition der Zuverlässigkeitsfunktion. Nordman & Nakatsu nehmen als Mass das Minimum der Pattersonwerte, die nicht absolut sein müssen, an den Stellen der Faltmolekülpunkte. Diese Funktion ist bei richtiger Orientierung bzw. Translation ein Maximum. Im Gegensatz zu (4) und (5) scheint uns diese Zuverlässigkeitsfunktion gegen den Einfluss nicht eingegebener Molekülteile nicht gesichert zu sein. Die Berechnung der Strukturfaktoren eines Faltmoleküls gibt uns im übrigen eine sehr einfache Möglichkeit, ein einmal eingepasstes Faltmolekül von der Pattersonsynthese zu subtrahieren und dadurch die Bestimmungen mit anderen Faltmolekülen zu verschärfen.

Die erforderlichen Rechenprogramme wurden in FORTRAN mit FAP-Unterprogrammen geschrieben. Die Berücksichtigung der Raumgruppen erfolgt z.T. durch Datenkarten, z.T. durch Unterprogramme. Alle Rechnungen wurden an der am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in München installierten IBM 7090 durchgeführt.

### Literatur

- DEUSCHL, H. (1965). *Ber. Bunsenges.* Im Druck.  
 HOPPE, W. (1957a). *Acta Cryst.* **10**, 750.  
 HOPPE, W. (1957b). *Z. Elektrochem.* **61**, 1076.  
 HOPPE, W. & HUBER, R. (1965). *Chem. Ber.* Im Druck.  
 HOPPE, W. & RAUCH, R. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 141.  
 HOPPE, W. & WILL, G. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 104.  
 HUBER, R. & HOPPE, W. (1965). *Chem. Ber.* Im Druck.  
 KARLSON, P. & HOFFMEISTER, H., gemeinsam mit HOPPE, W. & HUBER, R. (1963). *Liebigs Ann.* **662**, 1.  
 NORDMAN, C. E. & NAKATSU, K. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 353.