

die Stellenzahl ausschlaggebend, welche die benutzte Rechenmaschine mitführt. Für die IBM 7090 (8 Stellen bei einfacher Genauigkeit) ergibt sich als zulässige Kondition 10^{-4} bei Matrizen vom Grade 2. Konditionswerte von 10^{-3} bzw. 10^{-2} für Matrizen vom Grade 10 bzw. 100 sind nur Mutmassungen. (Statistische Unterlagen für eine genauere Abschätzung sind an den deutschen Rechenzentren bisher noch nicht erhältlich.) Eine gewisse Sicherung gegen Abrundungsfehler bei der Matrixinversion hat man durch das 'Springen' der Parameter. Denn das 'Springen' wird häufig die Verfeinerung zum Stillstand bringen, ehe die begrenzte Stellenzahl der Maschine die Ergebnisse verfälscht. Durch Abrundungsfehler sind also vor allem solche Probleme gefährdet, bei denen trotz schlechter Kondition der Matrix eine Verfeinerung grundsätzlich möglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich vielmals für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Sie wurde zum Teil im Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr R. Tschesche, danke ich für die grosszügige Gewährung der Arbeitsmöglichkeiten.

Acta Cryst. (1965). **19**, 513

Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen

VON C. SCHERINGER

Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule, Aachen, Deutschland

(Eingegangen am 2. März 1964 und wiedereingereicht am 14. Januar 1965)

The theory of introducing knowledge of bond lengths and angles into least-squares refinement with structure factors is presented. Three different methods are described: the refinement of free molecular parameters (angles about axes of free rotation), the use of equations of constraint in order to reduce the system of the normal equations, and the use of equations of constraint in order to readjust already obtained least-squares or Fourier results. With the introduction of stereochemical knowledge the properties of convergence are improved, which is illustrated by the refinement of the structure of 1,3,5-triphenylbenzene determined by Farag.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit (Scheringer, 1963) ist gezeigt worden, wie sich Kenntnisse über den Aufbau starrer Atomgruppen für die LS-Verfeinerung* ausnutzen lassen. Die bei diesem Verfahren entstehenden Vorteile, die Erweiterung des Konvergenzbereiches, die Erhöhung der Konvergenzgeschwindigkeit und die Verkürzung der Rechenzeiten, sollten sich noch ver-

* In dieser Arbeit wird für 'Methode der kleinsten Quadrate' die Abkürzung 'LS' (least squares) verwendet.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
 BERGERHOFF, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 509.
 BERGERHOFF, G. (1963). Bonn. Private Mitteilung.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1959a). *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II, p. 88.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1959b). *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II, p. 330.
 DANNER, H. R., FRAZER, B. C. & PEPINSKY, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1089.
 EVANS, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1019.
 GELLER, S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1026.
 GELLER, S. & BOOTH, D. P. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 117.
 KOWALEWSKI, G. (1909). *Einführung in die Determinantentheorie*, S. 83. Leipzig.
 LINGAFELTER, E. C., STEWART, M. J. & ORIOLI, P. L. (1964). *Ann. Meeting Amer. Cryst. Assoc.* S. 102.
 LINNIK, J. W. (1961). *Methode der kleinsten Quadrate in moderner Darstellung*. Berlin.
 PRANDL, W. (1964). München. Private Mitteilung.
 SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.
 SCHERINGER, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 513.
 WEBER, H. (1912). *Lehrbuch der Algebra*, S. 143. Braunschweig.
 ZURMÜHL, R. (1964). *Matrizen und ihre technischen Anwendungen*, S. 202 und 212. Berlin, Göttingen, Heidelberg.

grössern, wenn man noch weitere Kenntnisse über den Aufbau von Molekülen zur Verringerung der Zahl der Parameter des Strukturproblems verwenden kann. (Die Verbesserung der Konvergenzeigenschaften durch die Reduktion der Parameter wird auch dadurch nahegelegt, dass der dem LS-Verfahren zugrunde liegende lineare Taylor-Ansatz mit weniger (und anderen), zur Beschreibung der Struktur ausreichenden Parametern in einem grösseren Bereich möglicher Strukturvorschläge noch gut genug ist.)

Bei organischen Strukturen kennt man häufig nicht nur den Aufbau einzelner starrer Atomgruppen, son-

den auch Bindungsabstände und -winkel zwischen ihnen, nicht aber den Aufbau des ganzen Moleküls. Es können nämlich noch Achsen freier Drehbarkeit vorhanden sein. Ein Beispiel dafür ist das Diphenylmolekül. Bei diesem ergibt die Aufspaltung in zwei starre Gruppen 12 Lageparameter, die Behandlung des ganzen Moleküls mit einer Achse freier Drehbarkeit nur noch 7. Die Strukturverfeinerung von Molekülen mit Achsen freier Drehbarkeit ist der Gegenstand des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit.

Es kann auch der Fall auftreten, dass nur noch Bindungsabstände, aber keine Bindungswinkel mehr bekannt sind. Auch hier ist es grundsätzlich möglich, mit den 'freien Parametern' der Moleküle zu arbeiten; der einfachere Weg ist jedoch die Benutzung von linearisierten Beschränkungsgleichungen. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird gezeigt, wie man mit Hilfe der Beschränkungsgleichungen das System der Normalgleichungen reduzieren kann.

Im dritten Teil wird aus den Grundgleichungen des zweiten Teiles ein Verfahren entwickelt, mit dem man einen Strukturvorschlag, der aus einer Fouriersynthese oder einer LS-Verfeinerung gewonnen wurde, einem Satz von Nebenbedingungen unterwerfen kann. Eine zum gleichen Zweck von Waser (1963) vorgeschlagene Methode wird einer Kritik unterzogen.

Am Schluss der Arbeit werden die vorgeschlagenen Methoden miteinander verglichen und der Rahmen ihrer Anwendung abgesteckt.

Verfeinerung von Molekülen mit Achsen freier Drehbarkeit

(1) *Mathematische Behandlung*

Zur mathematischen Formulierung dieses Verfeinerungsproblems teilt man ein Molekül in eine starre Hauptgruppe und einige an dieser hängende starre Nebengruppen ein, wobei die Verbindungsstücke Achsen freier Drehbarkeit sind. (Der Ausdruck 'Molekül' soll in diesem Abschnitt nur in diesem Sinne verwendet werden.) Für jede Haupt- und jede Nebengruppe wird ein Cartesisches Koordinatensystem angesetzt, in dem die Koordinaten der Atome in Ångström-Einheiten angegeben werden. Die Lage des Ursprungs des Koordinatensystems der Hauptgruppe wird in Gittereinheiten angegeben. Die Orientierung der Hauptgruppe in der Zelle wird durch die drei Eulerschen Winkel φ , θ und ϱ bestimmt. (Zu ihrer Definition siehe Scheringer, 1963). Die Lage des Ursprungs des Koordinatensystems einer Nebengruppe werden in Ångström-Einheiten in demjenigen Koordinatensystem angegeben, das eine Stufe näher zur Hauptgruppe steht. Der Ursprung des Koordinatensystems der ersten Nebengruppe liegt demgemäß im Koordinatensystem der Hauptgruppe; der Ursprung der zweiten Nebengruppe kann entweder im System der ersten Nebengruppe oder in dem der Hauptgruppe liegen, je nachdem, ob die zweite Nebengruppe an der ersten oder an der Hauptgruppe hängt. Ein Molekül erscheint so als ein System von ineinander-

geschachtelten Koordinatensystemen. Dieser Ansatz mag auf den ersten Blick umständlich erscheinen, aber er lässt sich leicht rechnen, wenn die y -Achse jedes Koordinatensystems mit einer Achse freier Drehbarkeit zusammenfällt; die y -Achse deshalb, weil der Drehwinkel ϱ *per definitionem* eine Gruppe jeweils um diese Achse dreht (Scheringer, 1963). Die Winkel φ und θ des Koordinatensystems einer Nebengruppe, die die Richtung der Hauptachse einer Nebengruppe in bezug auf das tiefer stehende Koordinatensystem bestimmen, sind durch die bekannten Bindungsabstände und -winkel des Moleküls fest vorgegeben und müssen aus diesen berechnet werden. Der Winkel ϱ , der das letzte Bestimmungsstück für die Orientierung einer Nebengruppe ist, muss aus dem Strukturvorschlag berechnet werden und wird als Drehwinkel um eine Achse freier Drehbarkeit mitverfeinert. Die Lageparameter des Strukturproblems sind also 3 Translations- und 3 Winkelparameter, die die Lage des Moleküls in der Kristallzelle beschreiben, und weitere Winkelparameter zur Beschreibung der Lage der Nebengruppen im Molekül. Für das ganze Molekül wird ein isotroper Temperaturfaktor angesetzt. Um eine gute Kondition der Matrix der Normalgleichungen zu sichern, sollte man für die Hauptgruppe $|\theta| \leq 60^\circ$ wählen, und ihr Ursprung sollte etwa im Zentrum des Moleküls liegen (Scheringer, 1965).

Bei der Verfeinerung müssen die Strukturparameter aus den Atomparametern und die Ableitungen der Beträge der Strukturparameter nach den Verfeinerungsparametern berechnet werden. Dazu muss man die Atomkoordinaten der Nebengruppen schrittweise über die Nebengruppen zur Hauptgruppe und von dieser in die Zelle transformieren. Der letzte Schritt ist schon bei Scheringer (1963) beschrieben. Der Transformationsschritt von der m ten Nebengruppe zur $(m-1)$ ten erfolgt nach

$$\mathbf{X}^{m-1} = \mathbf{X}_0^{m-1} + \mathbf{g}^m \mathbf{X}^m, \quad (1)$$

wobei m die Zahl der Transformationen angibt, die man braucht, um die Koordinaten einer gegebenen Nebengruppe im System der Hauptgruppe auszudrücken. $\mathbf{X}^m = \mathbf{X}_{31}^m$ sind die Koordinaten eines Atoms der m ten Nebengruppe in Ångström-Einheiten. (Die Indizes der Matrizen geben ihren Grad an.) $\mathbf{X}_0^{m-1} = \mathbf{X}_{031}^{m-1}$ sind die Koordinaten des Ursprungs des m ten Cartesischen Systems im System $m-1$ (ebenfalls in Ångström-Einheiten). $\mathbf{g}^m = \mathbf{g}_{33}^m$ ist die Orientierungsmatrix der m ten Nebengruppe in bezug auf die $(m-1)$ te; ihre Elemente ergeben sich aus Tabelle 1 bei Scheringer (1963) mit $\gamma = 90^\circ$ bei entsprechender Definition der Winkel φ^m , θ^m , ϱ^m .

Die Ableitungen der Strukturparameter nach den Hauptgruppenparametern sind ebenfalls bei Scheringer (1963) angegeben. Da die Hauptgruppenparameter jedoch das ganze Molekül bewegen, müssen bei der Berechnung ihrer Ableitungen auch alle Atome des Moleküls einbezogen werden. Die Ableitungen nach den Drehwinkeln ϱ^m berechnen sich in ähnlicher Weise,

man muss jedoch vorher die Orientierung der *m*ten Nebengruppe in der Zelle bestimmen. Mit \mathbf{g}^0 als der Orientierungsmatrix der Hauptgruppe in der Zelle erhält man für die Orientierungsmatrix $\mathbf{G}^m = \mathbf{G}_{33}^m$ der *m*ten Nebengruppe

$$\mathbf{G}^m = \mathbf{g}^0 \mathbf{g}^1 \dots \mathbf{g}^m. \quad (2)$$

Da die Winkel ϱ immer eine Drehung der Gruppe um die eigene Hauptachse angeben, haben ϱ^m und der Winkel ϱ , der die Drehung der Nebengruppe in der Zelle angibt, zwar verschiedene Werte, aber gleiche Ableitungen. Es gilt daher mit Verwendung von (2) die durch Ableiten nach ϱ vereinfachte Form von Gleichung (5) bei Scheringer (1963)

$$\frac{\partial x_s}{\partial \varrho^m} = (-G_{s3}^m X^m + G_{s1}^m Z^m) l_s^{-1} \quad (3)$$

mit x_s ($s=1,2,3$) als Atomparameter in Gittereinheiten und l_s als Gitterkonstanten. Bei der Bildung der Ableitungen der Strukturaktoren $\partial|F|/\partial\varrho^m$ analog zu Gleichung (4) bei Scheringer (1963) mit Hilfe von (3) muss man alle Atome berücksichtigen, die durch Veränderung von ϱ^m in eine andere Lage gebracht werden. Das sind die Atome der *m*ten Nebengruppe und aller der Nebengruppen, die direkt oder mittelbar an ihr hängen.

Es gibt noch zwei andere Wege, die Ableitungen nach den Winkeln ϱ^m zu berechnen. Einmal kann man zuerst die Ableitungen $\partial X_s^{m-1}/\partial\varrho^m$ bilden und diese dann transformieren; zum anderen kann man die G_{s1}^m aus drei Punkten gewinnen, die man auf den Achsen des Cartesischen Systems gewählt und in die Zelle transformiert hat. Das erste dieser Verfahren ist umständlicher als das oben vorgeschlagene, beim zweiten wird die numerische Rechnung ungenauer.

Für die Verfeinerung sollten im allgemeinen dreidimensionale Daten benutzt werden. In speziellen Fällen wird man mit zweidimensionalen auskommen; dann nämlich, wenn man übersehen kann, dass die Drehwinkel durch die vorhandenen Daten im ganzen Winkelbereich wirklich bestimmt werden. Solange die Qualität der Messwerte eine Verfeinerung der Einzelatomparameter zulässt, ist auch immer eine Verfeinerung mit Molekülparametern durchführbar. Bei schlechtem oder begrenztem Datenmaterial jedoch ist es häufig nur noch möglich, Parameter grösserer Gruppen zu verfeinern. Hat man verschiedene grosse Gruppen im Molekül oder bewegen zwei Parameter relativ viele Atome in gleicher Weise (hohe Korrelation), so entsteht eine schlechte Kondition der Matrix, und man muss darauf achten, dass die Messwerte ausreichen, den jeweils eigenen Anteil eines Parameters an der Bewegung der Atome festzulegen. Um eine stetige Konvergenz der Parameter zu erhalten, sollte man zuerst die groben Parameter bzw. bei hoher Korrelation nur einen der betroffenen Parameter verfeinern (Scheringer, 1965). Wegen vielfacher Korrelation zwischen den Parametern eines Moleküls ist bei der numerischen Rechnung die Aufstellung der vollen Matrix sicher der beste Weg. Bei mehreren Molekülen in der asymme-

trischen Einheit wird für jedes Molekül auch ein quadratischer Block auf der Diagonale ausreichen.

Es sei erwähnt, dass man das Schema der freien Parameter von Molekülen auch auf den Fall von bekannten Bindungsabständen, aber unbekanntem Winkeln übertragen kann. Hierbei müssten dann auch φ und θ der Nebengruppen verfeinert werden. Die Ableitungen nach diesen Winkeln lassen sich – allerdings auf recht umständliche Weise – aus einem Strukturvorschlag berechnen. Man kann sich aber nicht in allen Fällen dagegen sichern, dass für irgendeine Nebengruppe $|\theta| \approx 90^\circ$ ist und die Matrix somit schlecht konditioniert wird. Wegen dieser Nachteile ist in diesem Fall die weiter unten beschriebene Methode der Parameter-Reduktion mit Hilfe von Nebenbedingungen vorzuziehen.

(2) Experimentelle Ergebnisse

Zur Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens wurde ein Programm für die IBM 7090 geschrieben. Mit ihm kann man bis zu 6 Molekülen mit je 8 Atomen verfeinern. Jedes Molekül kann eine Hauptgruppe mit 20 Atomen und 8 Nebengruppen mit je 8 Atomen besitzen, also auch 8 Achsen freier Drehbarkeit. Verzweigungen in den Nebengruppen werden durch die richtige Reihenfolge bei der Eingabe und durch eine Angabe über die nötige Zahl der Transformationen berücksichtigt. Mit einem Zusatzprogramm kann man aus drei Punkten in der Elementarzelle, welche die Lage des Cartesischen Systems einer Gruppe in der Zelle definieren, die benötigten Werte der Eulerschen Winkel für Haupt- und Nebengruppen berechnen.

Die Wirksamkeit des Verfahrens wurde an der Struktur des 1,3,5-Triphenylbenzols (Farag, 1954) geprüft. Die asymmetrische Einheit der rhombischen Zelle (*Pna2₁*) enthält ein Molekül. 480 recht ungenau vermessene Daten (Cu-K α -Strahlung, $\theta \leq 70^\circ$) standen zur Verfügung. Der *R*-Wert der von Farag damals nur mit Fouriermethoden bestimmten Struktur ist 0.320. Das Molekül ist im Kristall nicht plan gebaut, die Ringe in 1,3,5-Stellung sind nach Farag um $\alpha = 34^\circ$, $\beta = -27^\circ$, $\gamma = 24^\circ$ aus der Ebene des zentralen Ringes herausgedreht. Zur Untersuchung des Minimums wurde die Struktur mit Molekülparametern, Parametern starrer Gruppen und Einzelatomparametern verfeinert. Dabei wurde für die Benzolringe ein regelmässiges Sechseck mit der Kantenlänge 1.395 Å, für den C–C-Abstand zwischen zwei Ringen 1.50 Å angesetzt. Die Drehachsen in 1,3,5-Stellung lagen in der Ebene des zentralen Ringes und zeigten von seinem Mittelpunkt radial nach aussen. Die Verfeinerung mit Molekülparametern, einem Normierungs- und einem Temperaturfaktor ergibt $R = 0.307$, eine weitere Verfeinerung mit 4 getrennten Benzolringen bei konstantem Normierungs- und Temperaturfaktor $R = 0.290$, und eine Verfeinerung mit Einzelatomparametern bei ebenfalls konstantem Normierungs- und Temperaturfaktor $R = 0.271$. Die ungenauen Messungen an dieser Leichtatomstruktur bedingen die hohen *R*-Werte im Minimum. Der für Ein-

zelatomparameter erhaltene R -Wert liegt nicht signifikant unter den anderen. Er entsteht allein durch die erzwungene Anpassung der vielen Parameter an die schlechten Messwerte. Diese bedingt auch eine erhebliche Verzerrung des Moleküls. Der mittlere Abstand zwischen den entsprechenden Atomlagen im Minimum der Molekülparameter und im Minimum der Einzelatomparameter beträgt 0.152 \AA , das ist etwa der 2.5-fache Wert der berechneten Standardabweichungen σ der Einzelatomparameter. (Da die statistischen Fehler im besten Fall nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.68 innerhalb des σ -Bereiches liegen, ist eine 3σ -Fehlerangabe angemessener.) Die Drehwinkel α , β , γ sind bei Molekülparametern direkt Gegenstand der Verfeinerung und wurden hier bestimmt zu $\alpha = 40.7^\circ$, $\beta = -35.2^\circ$, $\gamma = 27.3^\circ$ mit $3\sigma = 3.8^\circ$. Eine Tabelle der Lageparameter der Einzelatome aus den Verfeinerungen mit den verschiedenen Parametersorten ist auf Anfrage vom Autor zu erhalten.

Zur Untersuchung der Konvergenzeigenschaften wurden einige Strukturvorschläge mit Molekülparametern einerseits und mit den Parametern der 4 starren Gruppen der Benzolringe andererseits verfeinert. Normierungs- und Temperaturfaktoren hatten ihren Endwert und wurden konstant gehalten. Bei festem Ursprung liegen für das Molekül 6 Parameter, für die getrennten Ringe 21 vor. Die Reduktion der Parameter beim Molekül ist also beträchtlich. Die Rechenzeiten werden bei dieser Struktur durch die Wahl von Molekülparametern allerdings nur unwesentlich verkürzt, da die Matrix auch bei Gruppenparametern klein ist und in beiden Fällen die meiste Zeit auf die Berechnung der Strukturparameter und Ableitungen geht (1.2 Minuten pro Zyklus). Ein Zyklus mit Molekülparametern dauert 1.87 Minuten und mit 4 starren Gruppen 1.98 (mit den 71 Einzelatomparametern 4.50 Minuten). Das Konvergenzvermögen jedoch wird erheblich verbessert. Die Verfeinerungsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Zur Beschreibung der Strukturvorschläge sind die Abweichungen der Molekülparameter von ihren Werten im Strukturminimum angegeben. Es enthalten: Spalte 1: die Abweichungen der 3 Eulerschen Winkel in Grad. Spalte 2: die Abweichungen der 3 Drehwinkel in Grad. (In zwei Fällen sind auch Abweichungen des Ursprungs in Spalte 1 und 2

vermerkt.) Spalten 3 und 7: R -Werte am Anfang und Ende der Verfeinerung. Spalten 4 und 5: die mittlere und maximale Strecke, die die Atome im Verlauf der ganzen Verfeinerung zurückgelegt haben. Spalte 6: die zur Konvergenz benötigten bzw. insgesamt gerechneten Zyklen. Spalte 8: Ob Konvergenz zum Strukturminimum stattgefunden hat oder nicht bzw., dass nach den erreichten Parameterwerten Konvergenz nicht mehr stattfinden kann. Der Vergleich der mit den beiden Parametersorten durchgeführten Verfeinerungen zeigt als wichtigstes Ergebnis, dass in vielen Fällen mit Molekülparametern noch Konvergenz zum Strukturminimum eintritt, wenn dies mit den Parametern der 4 starren Gruppen nicht mehr geschieht. Wenn mit beiden Parametersorten Konvergenz eintritt (Zeile 1 von Tabelle 1), benötigt man bei Molekülparametern weniger Zyklen.

Die Zahl der Zyklen wird im allgemeinen auch durch eine Bevorzugung der niedrig indizierten Reflexe verringert (siehe z.B. Qurashi, 1953). Das bestätigt ein Vergleich von Tabelle 1, Zeilen 2 und 3 und Tabelle 2, Zeilen 1 und 2 für Molekülparameter. Tabelle 2 enthält Verfeinerungsergebnisse, die allein mit den 200 niedrig indizierten Messwerten gewonnen wurden (gegenüber 480 Messwerten in Tabelle 1). Da bei reduzierten Parametern die Verfeinerung mit einem kleineren Datensatz – er muss jedoch dreidimensional sein – im allgemeinen nicht instabil wird, ergibt sich für das erste Stadium der Verfeinerung als weiterer Vorteil eine Verkürzung der Zyklusdauer. Andererseits lässt sich im allgemeinen mit niedrigen Daten allein auch keine Konvergenz erzwingen, wenn sie mit allen Daten nicht mehr stattfindet. Das geht aus den beiden letzten Zeilen der Tabellen hervor. (Bei der Phenolstruktur konnte jedoch der Konvergenzbereich mit dem Einsatz von niedrigen Daten allein um etwa 10 Prozent vergrößert werden.)

Aus den Verfeinerungsläufen ergibt sich beim 1,3,5-Triphenylbenzol ein Konvergenzbereich von etwa 1 \AA ; das sind grob zwei Drittel des C–C-Abstandes. Es ist zu erwarten, dass im allgemeinen bei normal gepackten organischen Strukturen der Konvergenzbereich durch weitere Parameter-Reduktion nicht wesentlich grösser wird. Wenn nämlich ein gitterförmig gebautes Molekül um seinen mittleren Bindungsabstand verschoben wird, fällt gerade jeweils ein Atom auf die Stelle eines Nach-

Tabelle 1. Verfeinerung von 1,3,5-Triphenylbenzol mit allen (480) Reflexen

$R = 0.307$ im Minimum der Molekülparameter

	$\Delta\varphi, \Delta\theta, \Delta\varrho$	$\Delta\varrho^1, \Delta\varrho^2, \Delta\varrho^3$	Anfang R	Mittlerer Laufweg (\AA)	Maximaler Laufweg (\AA)	Zahl der Zyklen	Schluss- R	Konvergenz
1 Molekül 4 Gruppen	5	5	0.518	0.50	0.99	{ 7	0.308	ja
						{ 9		0.307
1 Molekül 4 Gruppen	8	8	0.558	0.80	1.59	{ 14	0.308	ja
						{ 20		0.356
1 Molekül 4 Gruppen	8	15	0.595	0.81	1.73	{ 15	0.307	ja
						{ 15		0.474
1 Molekül 4 Gruppen	10	10	0.606	1.00	1.99	{ 7	0.592	nein
						{ 20		0.505

baratoms (abgesehen von den Randatomen). Eine solche Lageverschiebung erzeugt daher bei der LS-Verfeinerung ein relatives Minimum. Der Konvergenzbereich wird also in der Regel kleiner sein als der C-C-Abstand. Nur bei weniger dicht gepackten Zellen und kleinen Molekülen ist ein grösserer Konvergenzbereich zu erwarten. Testläufe mit einer hypothetischen Struktur des Diphenylmoleküls mit relativ leerer Zelle bestätigen dies. Der mittlere Laufweg lag hier bei etwa 1.5 Å, der maximale bei etwa 3.0 Å.

Am Anfang der Verfeinerung, wo der mittlere Abstand der Atome des Strukturvorschlags von der Endlage im Minimum bis zu etwa 1 Å betragen kann, sind in den Gruppengerüsten Fehler bis zu etwa 0.1 Å zulässig. Dann sind sie klein gegenüber den Fehlern des Strukturvorschlags. Die Differenzen der Strukturaktoren in den rechten Seiten der Normalgleichungen werden dann vor allem wegen des schlechten Strukturvorschlags gross und bestimmen so die zu berechnenden Parameteränderungen. Wenn der Strukturvorschlag besser ist, wird zwar der Einfluss der Gerüstfehler stärker, aber die Richtung der Konvergenz liegt nunmehr fest. Im Minimum wirken sich bei theoretischen Messwerten nur noch die Gerüstfehler aus. Ausser durch die Qualität des Strukturvorschlags wird die Grösse der zulässigen Gerüstfehler durch die Genauigkeit und den Umfang des Datensatzes bestimmt. Verzerrungen des Gerüsts, die im Strukturminimum der Einzelatome entstehen, können umgekehrt als Gerüstfehler (streng nur als statistische Fehler) auch noch bei guten Strukturvorschlägen zugelassen werden. Die numerischen Beziehungen zwischen Messfehlern, Datenumfang und Parameterfehlern sind z.B. bei Buerger (1960) angegeben. Auch in bezug auf die Gerüstfehler empfiehlt sich die Verwendung niedrig indizierter Reflexe, da diese weniger auf Gerüstfehler ansprechen.

Reduktion des Normalgleichungssystems mit Hilfe von Nebenbedingungen

In diesem Abschnitt wird ein Verfahren beschrieben, mit dem man stereochemische Kenntnisse (Beschränkungen) zur Reduktion des Systems der Normalgleichungen ausnutzen kann. Wie auch Waser (1963) anmerkt, ist es möglich und vorteilhaft, alle Arten von Beschränkungen durch feste Abstände zwischen den Atomen auszudrücken. Es genügt daher, das Verfahren für Abstandsbeschränkungen zu beschreiben. Der klassische Weg, Beschränkungen bei Variationsproblemen einzuführen, ist der Ansatz mit Lagrangeschen Multiplikatoren. Schon Hughes (1941) erwähnte dieses Verfahren bei der Einführung der LS-Verfeinerung in die Strukturanalyse. Es ist jedoch zu umständlich für den praktischen Gebrauch und erfordert neben dem Aufwand einer normalen Verfeinerung noch zusätzliche Rechnung. Es ist daher viel günstiger, mit Hilfe der Nebenbedingungen die Zahl der Normalgleichungen zu verringern. Die Vorschrift dazu wird im Folgenden aus dem Verfahren mit Lagrangeschen Multiplikatoren abgeleitet.

Zunächst müssen die Beschränkungsgleichungen, die die Bindungsabstände enthalten, in linearisierter Form eingeführt werden. Es sei p die Zahl der Parameter, μ die Zahl der Beschränkungsgleichungen, $p > \mu$, $\mathbf{x}_i^0 = \mathbf{x}_{i31}^0$, $\mathbf{x}_k^0 = \mathbf{x}_{k31}^0$ die Trial-Parameter der Atome i und k , $\mathbf{h} = \mathbf{h}_{33}$ die Metrik der Zelle, $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{con}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{p1}^{\text{con}}$ die zu ermittelnden durch die Bindungsabstände beschränkten Änderungen der angesetzten Parameter. Die in $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{con}}$ linearen Beschränkungsgleichungen heissen dann in Matrizenform

$$\mathbf{K}\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{con}} + \mathbf{K}^0 = \mathbf{O} \quad (4)$$

mit $\mathbf{K} = \mathbf{K}_{\mu p}$, $\mathbf{K}^0 = \mathbf{K}_{\mu 1}^0$. Ein Element von \mathbf{K}^0 mit r_{ik} als dem in Angström-Einheiten vorgegebenen Abstand zwischen den Atomen i und k ist

Tabelle 2. Verfeinerung von 1,3,5-Triphenylbenzol mit 200 niedrig indizierten Reflexen

		R=0,258 im Minimum der Molekülparameter			Mittlerer	Maximaler	Zahl der	Schluss-R	Konvergenz
$\Delta\varphi$, $\Delta\theta$, $\Delta\varrho$	$\Delta\varrho^1$, $\Delta\varrho^2$, $\Delta\varrho^3$	Anfangs-R	Laufweg (Å)	Laufweg (Å)	Zyklen				
1 Molekül } 4 Gruppen }	8	8	0.561	0.80	1.59	{ 11 18	0.258 0.425	ja nein	
1 Molekül } 4 Gruppen }	8	15	0.577	0.81	1.73	{ 11 20	0.259 0.412	ja nein	
1 Molekül } 4 Gruppen }	8	30	0.593	0.85	2.03	{ 10 30	0.258 0.301	ja nein	
1 Molekül } 4 Gruppen }	8	40	0.607	0.91	2.21	{ 11 20	0.259 0.398	ja nein	
1 Molekül } 4 Gruppen }	8 Δ Ursprung=0.38 Å	20	0.556	0.92	1.85	{ 15 20	0.258 0.443	ja nein	
1 Molekül } 4 Gruppen }	10	10	0.577	1.00	1.99	{ 38 20	0.410 0.485	nein nein	
1 Molekül } Δ Ursprung=0.51 Å }	8	15	0.568	0.98	1.89	24	0.412	nein	

$$K^0 = r_{ik}^2 - (\mathbf{x}_i^0 - \mathbf{x}_k^0)^T \mathbf{h}(\mathbf{x}_i^0 - \mathbf{x}_k^0) \quad (5)$$

(der Index T gibt die transponierte Matrix an, die in diesem Fall ein Vektor ist, und ein Element von \mathbf{K} in bezug auf das i te Atom und die Kristallachse s ($s = 1, 2, 3$) ist

$$K_{is} = \frac{\partial K^0}{\partial x_{is}^0} = -2 \sum_{t=1}^3 h_{st}(x_{it}^0 - x_{kt}^0). \quad (6)$$

Ersichtlich gilt $K_{ks} = -K_{is}$. Es ist einfacher, mit dem quadratischen Ansatz (5) für die Bindungsabstände zu rechnen und nicht, wie Waser (1963) vorschlägt, den Bindungsabstand linear zu behandeln. Für $\mathbf{K}^0 = \mathbf{O}$ liefert der quadratische Ansatz (5) dasselbe Ergebnis wie der lineare, für $\mathbf{K}^0 \neq \mathbf{O}$ nicht (der Unterschied ist jedoch nicht wesentlich). $\mathbf{K}^0 = \mathbf{O}$ bedeutet, dass der Strukturvorschlag den Beschränkungen bereits genügt. $\mathbf{K}^0 = \mathbf{O}$ wird in jedem Fall durch das Verfahren selbst im ersten Zyklus hergestellt. Aus (4) kann man in bekannter Weise (siehe z.B. Linnik, 1961) mit Rang $(\mathbf{K}) = \mu$ zunächst μ der Änderungen ε^{con} eliminieren und so den Satz aller ε^{con} durch $p - \mu$ Änderungen ε^{red} darstellen, also

$$\varepsilon^{\text{con}} = \mathbf{R}\varepsilon^{\text{red}} + \mathbf{R}^0 \quad (7)$$

mit $\mathbf{R} = \mathbf{R}_{p, p-\mu}$, $\varepsilon^{\text{red}} = \varepsilon_{p-\mu, 1}^{\text{red}}$, $\mathbf{R}^0 = \mathbf{R}_{p1}^1$. Der Index 'red' wird eingeführt, weil die ε^{red} weiter unten die Unbekannten des reduzierten Normalgleichungssystems sind. Da eine Beschränkungsgleichung sich immer nur auf 2 Atome bezieht und so nur maximal 6 Elemente von \mathbf{K} ungleich Null enthält, muss man für die Bildung von \mathbf{R} μ Spalten in \mathbf{K} so auswählen, dass die zunächst entstehende $\mu \times \mu$ -Matrix den Rang μ hat. Davon abgesehen ist es belanglos, wie man \mathbf{R} bildet; zu verschiedenen \mathbf{R} gehören verschiedene ε^{red} , die sich durch eine lineare Transformation ineinander überführen lassen (Linnik, 1961). Für $\mathbf{K}^0 = \mathbf{O}$ ist auch $\mathbf{R}^0 = \mathbf{O}$.

Die Normalgleichungen mit unbeschränkten Parameteränderungen $\varepsilon^{\text{frei}}$ seien

$$\mathbf{A}\varepsilon^{\text{frei}} = \mathbf{B}. \quad (8)$$

$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{pp}$ ist symmetrisch und positiv definit, $\varepsilon^{\text{frei}} = \varepsilon_{p1}^{\text{frei}}$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{p1}$. Bei der Strukturfaktoren-Verfeinerung mit Nebenbedingungen kann nun die Rechnung mit Lagrangeschen Multiplikatoren $\Lambda = \Lambda_{\mu 1}$ in der Weise ausgeführt werden, dass man in einem normalen Zyklus zunächst die $\varepsilon^{\text{frei}}$ berechnet und sie dann so korrigiert, dass sie den Nebenbedingungen genügen. Man erhält so für die Korrekturen

$$\Delta = \varepsilon^{\text{frei}} - \varepsilon^{\text{con}} = -\frac{1}{2} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{K}^T \Lambda. \quad (9)$$

Es lässt sich zeigen, dass (9) auch aus der Minimalforderung

$$\Delta^T \mathbf{A} \Delta \rightarrow \text{Minimum} \quad (10)$$

mit den Nebenbedingungen (4) gewonnen werden kann. (10) ist dem Ansatz mit Strukturfaktoren also gleichwertig, setzt jedoch die Kenntnis von $\varepsilon^{\text{frei}}$ voraus. Die Lösung des Ansatzes (10) mit den Nebenbedingungen

in der Form (7) ist für den Fall bekannt, dass \mathbf{A} eine Diagonal-Matrix von Gewichten ist (Ausgleich mit Elementen; Linnik, 1961). Man könnte jedoch \mathbf{A} immer in eine Diagonal-Matrix mit nur positiven Elementen überführen, indem man die Parameteränderungen einer geeigneten orthogonalen Transformation unterwirft. Dabei würden die Gleichungen (10) und (7) im Typus erhalten bleiben. Daher gilt für (10) und (7) die entsprechende Lösung, sie heisst

$$\mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R} \varepsilon^{\text{red}} = \mathbf{R}^T \mathbf{A} \varepsilon^{\text{frei}} - \mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R}^0. \quad (11)$$

Ersetzt man in (11) $\mathbf{A} \varepsilon^{\text{frei}}$ nach (8) durch \mathbf{B} , weil $\varepsilon^{\text{frei}}$ nicht bekannt ist (und auch gar nicht ermittelt werden soll), so erhält man das reduzierte Normalgleichungssystem

$$\mathbf{A}^{\text{red}} \varepsilon^{\text{red}} = \mathbf{B}^{\text{red}} - \mathbf{C}^{\text{red}} \quad (12)$$

mit $\mathbf{A}^{\text{red}} \equiv \mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R} = \mathbf{A}_{p-\mu, p-\mu}^{\text{red}}$, $\mathbf{B}^{\text{red}} \equiv \mathbf{R}^T \mathbf{B} = \mathbf{B}_{p-\mu, 1}^{\text{red}}$, $\mathbf{C}^{\text{red}} \equiv \mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R}^0 = \mathbf{C}_{p-\mu, 1}^{\text{red}}$.

Man kann nun die reduzierten Matrizen direkt berechnen, indem man die Ableitungen der Strukturfaktoren nach den 'reduzierten Parametern' bildet; man braucht also \mathbf{A} und \mathbf{B} gar nicht aufzustellen. Ausserdem vereinfacht sich die Rechnung dadurch, dass man bei der Bildung von Gleichung (7) die nicht eliminierten Änderungen ε^{con} unverändert lässt, d.h. als ε^{red} führt. Dann erhält man für die Ableitungen der Strukturfaktoren nach den 'reduzierten Parametern'

$$\frac{\partial |F|}{\partial x_{kt}^{\text{red}}} = \sum_{(is)=1}^{\mu} \frac{\partial |F|}{\partial x_{is}^{\text{el}}} R_{is, kt} + \frac{\partial |F|}{\partial x_{kt}}. \quad (13)$$

Der Index 'el' bezeichnet die Parameter, deren Änderungen eliminiert worden sind. Für $\mathbf{K}^0 = \mathbf{O}$ gilt $\mathbf{R}^0 = \mathbf{O}$, also auch $\mathbf{C}^{\text{red}} = \mathbf{O}$.

Um Rechenzeit zu sparen, könnte man \mathbf{A}^{red} in Gleichung (12) in einer Näherung aufstellen, die der Diagonalnäherung einer vollen Matrix entspricht. Man berechnet für \mathbf{A} die Diagonale und multipliziert $\mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R}$ aus. (Schiefwinklige Zellen muss man dabei auf rechtwinklige transformieren, da die Näherung für sie nicht gut genug ist. Die Transformation kann man für die Ableitungen mittels partieller Differentiation direkt vornehmen.) Bei einem Problem mit z.B. $p=200$, $\mu=150$ und 5000 Messwerten braucht man für die Berechnung der Näherung nur etwa ein Fünftel der Zeit, die für die volle Berechnung von \mathbf{A}^{red} nötig ist.

Für einen LS-Zyklus sind also zunächst die Beschränkungsgleichungen (4) aufzustellen und auf die Form (7) zu bringen. Die Änderungen der 'reduzierten Parameter' ε^{red} werden aus (12) berechnet und in (7) eingesetzt. Die ε^{con} aus (7) werden dann zu den Parametern des Strukturvorschlags addiert und damit die verbesserten Atomparameter bestimmt.

Die Einführung stereochemischer Information in die LS-Verfeinerung hat zur Folge, dass die Kondition des Problems nur verbessert werden kann oder erhalten bleibt. Das lässt sich folgendermassen zeigen: Aus (7) und (12) erhält man

$$\varepsilon^{\text{con}} = [\mathbf{R}(\mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R})^{-1} \mathbf{R}^T] (\mathbf{B} - \mathbf{A} \mathbf{R}^0) + \mathbf{R}^0 \quad (14)$$

in formaler Analogie zu den Normalgleichungen (8) der nichtbeschränkten Verfeinerung. (Wenn keine Nebenbedingungen vorliegen, ist \mathbf{R} quadratisch, und (14) geht in (8) über mit $\varepsilon^{\text{con}} = \varepsilon^{\text{frei}}$.) Das Matrizenprodukt in der eckigen Klammer in (14) ist eine symmetrische Matrix, sie hat $p - \mu$ Eigenwerte grösser Null und μ Eigenwerte gleich Null. Zur Beurteilung des beschränkten Problems ist die Kondition heranzuziehen, die man aus den $p - \mu$ Eigenwerten grösser Null berechnen kann. Bildet man aus dem Matrizenprodukt in der eckigen Klammer in (14) eine Matrix $\mathbf{A}^{\text{con}} = \mathbf{A}_{p-\mu, p-\mu}^{\text{con}}$, die gerade nur diese Eigenwerte besitzt, so lässt sich zeigen, dass die Ungleichung

$$\text{cond}(\mathbf{A}^{\text{con}}) \geq \text{cond}(\mathbf{A}) \quad (15)$$

gilt mit $\text{cond}(\mathbf{A})$ als dem Verhältnis des kleinsten Eigenwertes zum grössten Eigenwert. Das wird im Anhang bewiesen.

Eine ausreichende Kondition von \mathbf{K} in (4) bzw. von \mathbf{R} in (7) ist wichtig für die numerische Rechnung, weil die Stellenzahl der Maschine immer begrenzt ist und so bei schlechter Kondition zu grosse Abrundungsfehler bei der Matrixinversion entstehen können. Eine schlechte Kondition von \mathbf{K} und \mathbf{R} entsteht, wenn die vorgegebenen Bindungsabstände von ungleicher Grössenordnung sind oder wenn man ein planes Molekül, das angenähert parallel zu einer Begrenzungsfläche der Zelle liegt, mit Bindungen, die allein in der Ebene liegen, im Raum beschränken will. In diesem Fall werden einige zur Bildung von \mathbf{R} benötigte Elemente in \mathbf{K} sehr klein und damit die Kondition schlecht. Eine weitere Schwierigkeit bei starren, planen Molekülen mit vielen Atomen besteht darin, dass die Zahl der zur Beschränkung im Raum benötigten Bindungen nicht leicht zu übersehen ist. Sie ist bei N Atomen kleiner als $3N - 6$, weil einige Bindungsabstände maximale Werte annehmen. So sind z.B. beim Benzol nur 10 Abstandsbeschränkungen nötig und nicht 12. Diese Schwierigkeiten kann man dadurch umgehen, dass man ein Atom mit dem Streuvermögen Null ausserhalb der Ebene der übrigen Atome einführt und 3 weitere Abstandsbeschränkungen, die das Nullatom fest binden. Die Kondition von \mathbf{R} wird ausserdem durch die spezielle Auswahl der μ Spalten von \mathbf{K} bei der Eliminierung der ε^{con} bestimmt. Die zunächst gebildete $\mu \times \mu$ -Matrix muss ausreichend konditioniert sein.

Für die Verfeinerung ist ein dreidimensionaler Datensatz erforderlich, da man Bindungsabstände in der Projektion nicht vorgeben kann. Bei der numerischen Rechnung ist die Aufstellung der vollen reduzierten Matrix sicher der beste Weg. Wenn sich die Beschränkungen nur auf einzelne Gruppen von Atomen beziehen, zerfällt das System der Beschränkungsgleichungen, und es genügen für die Matrix entsprechend grosse quadratische Blöcke auf der Diagonalen. Sind viele Atome zu einer Kette aufgereiht, so reichen auch entsprechende Bandmatrizen aus.

Im vorigen Abschnitt stellte sich schon das Problem, Moleküle bei der Verfeinerung so aneinanderzuketten,

dass zwei Atome aus verschiedenen Molekülen einen konstanten Abstand einhalten, ohne dass dabei Bindungswinkel bekannt sind. Man muss dazu in den Beschränkungsgleichungen (4) die Ableitungen nach den Molekülparametern einführen. Das ergibt für die Elemente von \mathbf{K}

$$K_{qv} = \sum_{s=1}^3 \frac{\partial K^0}{\partial x_{is}^0} \frac{\partial x_{is}^0}{\partial \varphi_{qv}}. \quad (16)$$

Die Bindung greift dann am i ten Atom des q ten Moleküls an, φ_{qv} sind dessen Parameter mit dem laufenden Index v .

Trotz der formalen Gleichheit von Gleichung (13) in dieser Arbeit und Gleichung (4) bei Scheringer (1963) unterscheidet sich die Verfeinerung mit Nebenbedingungen in einigen Punkten von der Verfeinerung mit Gruppen- bzw. Molekülparametern. In den Normalgleichungen (12) tritt im allgemeinen noch das Glied \mathbf{C}^{red} auf, weil der Strukturvorschlag bei der Eingabe den Nebenbedingungen nicht zu genügen braucht. Bei Molekülparametern fehlt es, weil die Atome *per definitionem* in den Gruppengerüsten richtig liegen. Ausserdem gibt es bei der Verfeinerung mit Nebenbedingungen keine 'reduzierten Parameter' im konkreten Sinn, und in jedem Zyklus müssen die Parameter der einzelnen Atome (neu) berechnet werden. Die Molekülparameter werden dagegen aus der physikalischen Anschauung definiert und reichen zur Beschreibung des Problems aus. Dadurch verläuft die Berechnung der Einzelatomparameter ($\mathbf{x} = \mathbf{x}_{31}$) in beiden Verfahren verschieden; bei Nebenbedingungen nach (14), bei Molekülparametern nach $\mathbf{x}^{\text{neu}} = \mathbf{x}^{\text{neu}}(\boldsymbol{\varphi}^{\text{neu}})$ mit $\boldsymbol{\varphi}^{\text{neu}} = \boldsymbol{\varphi}^{\text{alt}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\varphi}$. ($\boldsymbol{\varphi}$ bezeichnet den Satz der Molekülparameter, die Indizes 'alt' und 'neu' zwei aufeinanderfolgende Zyklen.) Bei ausreichender Kondition liefern beide Verfahren dasselbe Ergebnis. Bei Molekülparametern gibt es spezielle Fälle schlechter Kondition, bei denen ε_{φ} gross wird und dadurch die Verfeinerung versagt ($|\theta| \rightarrow 90^\circ$ u.a.; Scheringer, 1965). Bei der Verfeinerung mit Nebenbedingungen kann die reduzierte Matrix zwar auch schlecht konditioniert sein, das wird aber nach (14) wieder ausgeglichen und stört so die Verfeinerung nicht (solange man numerisch fehlerlos rechnet und die Messwerte die Einzelatomparameter grundsätzlich bestimmen).

Obwohl das hier vorgeschlagene Verfahren der Reduktion des Normalgleichungssystems numerisch noch nicht geprüft worden ist, ist es klar, dass mit ihm die Konvergenzeigenschaften in der gleichen Weise verbessert werden können wie mit Molekülparametern. Denn es stellt nur eine andere – allgemeinere – Formulierung desselben physikalischen Sachverhaltes dar.

Korrektur vorhandener Verfeinerungsergebnisse mit Hilfe von Nebenbedingungen

(1) Problemstellung und Ansätze in der Literatur

In diesem Abschnitt wird ein Verfahren beschrieben, mit dem man nach einem normalen Verfeinerungs-

zyklus Nebenbedingungen einführen kann; d.h. die frei verfeinerten Parameter werden so nachjustiert, dass sie den Nebenbedingungen und der LS-Minimalforderung genügen. Das Verfahren hängt nicht von der Art der vorherigen Verfeinerung ab und kann daher auch dazu benutzt werden, das Ergebnis einer Fourier-synthese den Nebenbedingungen und der Minimalforderung zu unterwerfen. In der Literatur finden sich bereits zwei Ansätze zur Lösung dieses Problems. ㉓

Milledge (1962) schlägt vor, bei Strukturen, die starre Gruppen von bekanntem Aufbau enthalten, nach jedem Zyklus mit frei verfeinerten Atomen aus deren Lagen den Schwerpunkt der (dann im allgemeinen verzerrten) Gruppe und die Orientierung des Hauptträgheitskreuzes (dessen Ursprung der Schwerpunkt ist) zu bestimmen. Das Hauptträgheitskreuz der starren Gruppe wird nun in diese Lage gebracht, und aus dem Aufbau der starren Gruppe ergeben sich dann die korrigierten Lagen der einzelnen Atome. Milledge verfeinert somit praktisch nur die Lage des Hauptträgheitskreuzes (6 Parameter). Das Verfahren lässt sich nur für starre Gruppen oder für Moleküle anwenden, die einfache Kombinationen starrer Gruppen darstellen. Als 'Masse' gibt die Autorin die jeweilige inverse Standardabweichung des betreffenden Atoms an. Bei dem Versuch, dieses Verfahren von der LS-Verfeinerung her zu beurteilen, entstand der Ansatz der hier vorgeschlagenen Methode. Im Anhang wird gezeigt, dass das Verfahren von Milledge mit einer anderen Bestimmung der 'Masse' dem LS-Ausgleich mit Nebenbedingungen praktisch gleichwertig ist.

Der zweite Ansatz stammt von Waser (1963). Er behandelt die Nebenbedingungen (bekannte Abstände) in der Form von Beobachtungsgleichungen. Im ersten Teil seiner Arbeit schlägt er vor, Intensitäts- und 'Abstandsdaten' gemeinsam für die Verfeinerung zu benutzen. Das bedeutet, dass er der Strukturfaktoren-Matrix noch eine Abstandsmatrix [bei Waser Gleichung (2)] zu überlagern hat (Gl. 5). Problematisch bei der Überlagerung der beiden Matrizen sind ihre Gewichte, die Waser aus Fehlerabschätzungen zu bestimmen versucht. Im zweiten Teil seiner Arbeit schlägt er vor, erst die Parameter normal zu verfeinern und dann eine Matrix, die er aus den neuen Parametern gewinnt, der Abstandsmatrix zu überlagern (Gl. 8). Auf diese Weise soll der gefundene Parametersatz so korrigiert werden, dass er den Nebenbedingungen mehr oder weniger genügt. Die Kritik an diesem Verfahren hat davon auszugehen, dass es immer weniger bekannte Abstände als Parameter der betroffenen Atome gibt und die 'Abstandsdaten' so niemals auch nur einen Atomparameter festlegen können. Sie sind also keine Daten im eigentlichen Sinn, die man zur Ergänzung anderer Daten heranziehen könnte, sondern immer nur Nebenbedingungen. Das bedeutet mathematisch, dass die Abstandsmatrix immer singulär ist. Versucht man nun, mit diesem Ansatz die Nebenbedingungen wirksam einzuführen, so muss man der Abstandsmatrix ein relativ grosses Gewicht geben. Dadurch wird die gemeinsame Matrix

(Gl. 5 oder 8) schlecht konditioniert. Das gemeinsame Minimum ist schlecht definiert (es ist um so flacher, je mehr Gewicht die Abstandsmatrix erhält). Der Versuch, die Nebenbedingungen scharf einzuführen, würde bedeuten, dass die Abstandsmatrix ein unendlich grosses Gewicht gegenüber der anderen erhielte. Damit würde die gemeinsame Matrix singulär. Man kann also die Nebenbedingungen gar nicht scharf einführen, was von Waser nicht angemerkt wird. Auch auf die praktische Rechnung wirkt sich die schlechte Kondition der gemeinsamen Matrix ungünstig aus: Man muss zur Korrektur der Parameter unnötig viele Zyklen rechnen ('several cycles'), zu grosse Änderungen müssen beschnitten werden, die Gewichtsetzung wird ein umfangreiches Problem, und der Grad der Matrix zur Berechnung der Korrekturen (Gl. 8) ist unnötig gross, er ist gleich der Zahl der beschränkten Parameter anstatt μ oder $p - \mu$.

Watson (1963a) hat versucht, nach dem Verfahren von Waser Nebenbedingungen in die Gruppenverfeinerung des Myoglobins einzuführen. Durch Überlagerung der Abstandsmatrix mit der Strukturfaktoren-Matrix sollten Gruppen, die bei der Eingabe 0.2 Å voneinander entfernt waren, auf den Abstand Null gebracht werden. Die beiden Matrizen hatten numerisch etwa gleich grosse Diagonalglieder. Nach der Inversion ergab sich wieder ein Abstand von 0.2 Å. (Eine Inversion ohne die Abstandsmatrix hatte einen Teil der Abstände bis zu 0.3 Å vergrössert.) Bei der Erhöhung des Gewichts der Abstandsmatrix auf das Hundertfache wurde die gemeinsame Matrix so schlecht konditioniert, dass sich ein Teil der Abstände noch mehr vergrösserte.

(2) Mathematische Behandlung

Das Verfahren mit Lagrangeschen Multiplikatoren stellt bereits eine Methode der 'Nachjustierung von Parametern' dar: Zu den freien Änderungen e^{frei} werden noch Korrekturen berechnet. Diese enthalten unter anderem A^{-1} zweimal als Faktor; dadurch wird vor allem bei grossen Matrizen die Rechnung langwierig. Es läge daher nahe, bei diesem Verfahren Näherungen für A einzuführen. Jedoch ist es sinnvoller, dies in der allgemeineren Gleichung (10) zu tun, weil man die Gleichungen (10) und (4) nach der Einführung der Näherungen in anschaulicher Weise interpretieren kann und zugleich ein zweites Lösungsverfahren gewinnt.

Es seien folgende Näherungen eingeführt:

- (1) Die Streukurven f aller Atome haben denselben Verlauf: $f_i = f^* Z_i$. Z_i ist die Elektronenzahl des i ten Atoms (f^* wird vielfach als unitärer Atomformfaktor bezeichnet).
- (2) Die Messwerte sind in jeder (infinitesimalen) Kugelschale des reziproken Raumes von gleicher Qualität und also mit gleichem Gewicht einzusetzen, sie sind in allen Richtungen (des reziproken Raumes) gleich weit erfasst und liegen unendlich dicht. Die Messwerte liegen im reziproken Raum natürlich niemals unendlich dicht. Da in den Elementen von A

über alle Ableitungen der Strukturfaktoren (deren Anzahl gleich der Anzahl der Messwerte ist) summiert wird, d.h. immer nur ein Mittelwert gebildet wird, ist die in (2) enthaltene Forderung in den meisten praktischen Fällen gut genug erfüllt. Mit den Näherungen (1) und (2) wird \mathbf{A} (bei Lageparametern einzelner Atome) zu einer Blockdiagonal-Matrix $k\mathbf{ZH}$ mit 3×3 -Blöcken. Jeder Block enthält (abgesehen von dem für alle Blöcke konstanten Faktor k) die Metrik der Zelle $\mathbf{h} = \mathbf{h}_{33}$ und die drei gleichen Elemente Z^2 (Quadrat der Elektronenzahl des betreffenden Atoms) der Diagonal-Matrix \mathbf{Z} als konstanten Faktor. Die Minimalforderung (10) mit der Näherung $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{ZH}$ heisst ausgeschrieben (bei N Atomen in der asymmetrischen Einheit):

$$\sum_{i=1}^N Z_i^2 \sum_{s,t=1}^3 h_{st} (\varepsilon_{is}^{\text{frei}} - \varepsilon_{is}^{\text{con}}) (\varepsilon_{it}^{\text{frei}} - \varepsilon_{it}^{\text{con}}) \rightarrow \text{Minimum}. \quad (17)$$

(17) vermittelt einerseits eine anschauliche Vorstellung von dem, was bei der Strukturfaktorenverfeinerung mit Nebenbedingungen – in der angegebenen Näherung – geschieht: Die Summe der gewichteten Quadrate der Abstände (angegeben in Ångström-Einheiten) zwischen den entsprechenden Atomen der frei verfeinerten Struktur und der unter den Nebenbedingungen verfeinerten Struktur wird ein Minimum. Die Gewichte sind dabei die Quadrate der Elektronenzahlen der einzelnen Atome. Andererseits liefern die Gleichungen (17) und (4) die formalen Mittel, eine Nachjustierung der Parameter zwar im Sinne der Strukturfaktoren-Verfeinerung, aber ohne Verwendung von Strukturfaktoren vorzunehmen: Interpretiert man die $\varepsilon_{is}^{\text{frei}}$ als experimentelle Daten für den jeweiligen Nachjustierungszyklus und setzt man eine beliebige Struktur als Strukturvorschlag an (dieser braucht also nicht mit dem Strukturvorschlag des vorausgegangenen Strukturfaktoren-Zyklus zusammenzufallen), so erhält man aus (17) und (4) folgende Vorschrift für die Nachjustierung von Parametern: Die Differenzen der Parameter 'vorgegebene Struktur minus vorgeschlagene Struktur' sind die $\varepsilon_{is}^{\text{frei}}$. Man berechnet dann in einem Zyklus Werte für die $\varepsilon_{is}^{\text{con}}$, die man zu den Parametern der vorgeschlagenen Struktur addiert. Die so verbesserte Struktur kann als neuer Strukturvorschlag für einen weiteren Zyklus benutzt werden. Wenn die Verfeinerung zum Stillstand kommt, $\varepsilon^{\text{con}} = \mathbf{0}$, zeichnet sich die Struktur des letzten Zyklus unter allen möglichen Strukturen, die den Nebenbedingungen genügen, in folgender Weise aus: Die Summe der gewichteten Quadrate der Abstände zwischen den entsprechenden Atomen der vorgegebenen Struktur und der Struktur des letzten Zyklus ist ein Minimum.

Dass als Gewichte die Quadrate der Elektronenzahlen der einzelnen Atome anzusetzen sind, zeigt auch folgende Überlegung: Betrachtet man die Lagen der Atome am Ende einer Verfeinerung als unabhängige 'Messwerte' mit den isotropen Standardabweichungen σ_i , so ist bekanntlich die optimale Gewichtsetzung für den i ten Messwert σ_i^{-2} . Da beim LS-Verfahren σ_i^2 pro-

portional zu den Diagonalelementen von \mathbf{A}^{-1} ist, erhält man mit der beschriebenen Näherung gerade $\sigma_i^{-2} \sim Z_i^2$. Die Gewichtsetzung Z_i^2 könnte bei unterschiedlicher Vermessung der Intensitäten in den drei reziproken Raumrichtungen abgeändert und nach dem vorhandenen Messmaterial ausgerichtet werden (man könnte z.B. Gewichte gleich σ_{is}^{-2} wählen, angegeben in Å⁻²-Einheiten). Die hier eingeführte Gewichtsetzung ist also keine notwendige Massnahme. Zum Ausgleich von Fourierergebnissen allerdings sind die Gewichte Z_i^2 immer angemessen, weil man zur Durchführung der Fouriersynthese einen dreidimensionalen Datensatz von gleichmässigem Umfang verwenden sollte und weil die der Fouriersynthese entsprechenden LS-Gewichte mit $1/f^2$ (Cochran, 1948) eine im reziproken Raum kugelsymmetrische Verteilung besitzen.*

Die Auflösung des Minimalansatzes (17) mit den Nebenbedingungen (4) bzw. (7) ist für eine Einheitsmetrik (\mathbf{h} ist die Einheitsmatrix) mit variabler Gewichtsetzung bei Linnik (1961) beschrieben (Ausgleich mit Elementen und Korrelaten). Für eine euklidische, im allgemeinen schiefwinkelige Metrik gilt sie in entsprechender Form, da man durch eine geeignete orthogonale Transformation der Parameteränderungen in (4) und (17) eine Einheitsmetrik mit abgeänderten, aber positiven Gewichten einführen könnte und (4) und (17) dabei im Typus erhalten bleiben würden. Hier seien die Lösungen für eine schiefwinkelige Metrik angegeben. Der Ausgleich mit Elementen ergibt

$$\varepsilon^{\text{con}} = \mathbf{R}(\mathbf{R}^T \mathbf{ZHR})^{-1} \mathbf{R}^T \mathbf{ZH}(\varepsilon^{\text{frei}} - \mathbf{R}^0) + \mathbf{R}^0, \quad (18)$$

der Ausgleich mit Lagrangeschen Multiplikatoren (Korrelaten)

$$\varepsilon^{\text{con}} = \varepsilon^{\text{frei}} + (\mathbf{ZH})^{-1} \mathbf{K}^T [\mathbf{K}(\mathbf{ZH})^{-1} \mathbf{K}^T]^{-1} (\mathbf{K}\varepsilon^{\text{frei}} + \mathbf{K}^0). \quad (19)$$

Alle Matrizen sind auszumultiplizieren. Die beiden Lösungsverfahren sind vom theoretischen Standpunkt gleichwertig, das Minimum ist eindeutig und wird von beiden Verfahren realisiert (Linnik, 1961). Für die Kondition der Matrizen gilt das Gleiche wie im vorigen Abschnitt. Bei planen Systemen lassen sich Nullatome jedoch nur beim Ausgleich mit Elementen einführen, da beim Ausgleich mit Lagrangeschen Multiplikatoren nach (19) \mathbf{Z}^{-1} gebildet werden muss. Davon abgesehen ergibt der Ausgleich mit Elementen für $\mu > p/2$, der Ausgleich mit Lagrangeschen Multiplikatoren für $\mu < p/2$ die kürzere Rechnung (Linnik, 1961).

Da sich die Nebenbedingungen (4) nur auf Bindungsabstände beziehen, sind die vernachlässigten nicht-linearen Glieder von ε^{con} quadratisch, aber nicht von höherer Ordnung. Das bedeutet, dass der lineare Ansatz eine gute Näherung ist, d.h., dass das Verfahren

* Die Ausgangsgleichung (10) würde für die Gewichtsetzung bei der Nachjustierung von Parametern bedeuten, dass als Gewichtsmatrix (für die Parameter in Gittereinheiten) die Inverse der Kovarianzmatrix des Parametersatzes anzusetzen ist. Diese wiederum erhält man wieder nach dem LS-Ansatz aus der Kovarianzmatrix der Intensitätsdaten. Die Gewichtsetzung nach (10) ist also im Hinblick auf die vorhandenen Intensitätsdaten gerade die optimale Gewichtsetzung nach Gauss.

rasch konvergiert (zwei Zyklen sollten im Normalfall genügen). Da ausser dem Strukturminimum kein weiteres Minimum existiert, tritt – mit entsprechend vielen Zyklen – für jede vorgeschlagene Struktur – sie mag noch so schlecht sein – Konvergenz zum Minimum ein.

Einfache Fälle des Ausgleichs nach (18) oder (19) lassen sich direkt übersehen: Zwei gleichgrosse Atome, deren Lagen nur einer vorgegebenen Bindungslänge genügen sollen, sind in der Bindungsrichtung zu gleichen Anteilen zu verschieben.

Bei der numerischen Rechnung ist es bei der Eingabe am einfachsten, als Strukturvorschlag die vorgegebene Struktur selbst, d.h. $\epsilon^{\text{frei}} = \mathbf{0}$ zu wählen. Die Bindungsabstände werden dann automatisch im ersten Zyklus eingeführt.

Das beschriebene Verfahren kann auch dazu verwendet werden, bei einer Verfeinerung mit Molekülparametern nachträglich Nebenbedingungen zwischen den Molekülen einzuführen*. Hier sei der Ansatz dazu skizziert: Die Elemente von \mathbf{K} sind in (16) angegeben. N_q bezeichne die Zahl der Atome, v und w die laufenden Parameter des q ten Moleküls. In (17) tritt nun Δ_{qv} (Δ_{qw}) an die Stelle von Δ_{is} (Δ_{it}) und eine Blockdiagonal-Matrix, deren q ter Block so gross ist wie die Zahl der Parameter des q ten Moleküls, an die Stelle von \mathbf{ZH} . Der q te Block enthält die Elemente

$$T_{qvw} = \sum_{i=1}^{N_q} Z_i^2 \sum_{s,t=1}^3 h_{st} \frac{\partial x_{is}^0}{\partial \varphi_{qv}} \frac{\partial x_{it}^0}{\partial \varphi_{qw}}.$$

Summiert wird über q, v, w ; die Lösungen (18) und (19) gelten entsprechend.

Diskussion

Bei Strukturen mit vielen Atomen in der asymmetrischen Einheit empfiehlt sich am Anfang einer Verfeinerung die Reduktion der Parameter immer. Abgesehen davon, dass der Konvergenzbereich vergrössert wird, ist es sinnvoll, zunächst die gröberen Parameter (z.B. entsprechend ausgewählte Molekülparameter) zu verfeinern. Die Verfeinerung sehr grosser Strukturen (z.B. von Proteinen) kann man vielfach nur mit reduzierten Parametern angehen. Denn diese Strukturen können oft nur unzureichend vermessen werden (2 Å Auflösung beim Myoglobin), so dass eine Verfeinerung der Einzelatomparameter nicht sinnvoll ist. Eine Untersuchung über die angemessenen Verfeinerungsparameter bei Eiweisschrauben ist vermittels einer Eigenwertanalyse von Diamond (1964) angestellt worden. Dieser Autor hat dabei ein weiteres, allerdings auf den speziellen Fall zugeschnittenes Verfahren der Verfeinerung mit reduzierten Parametern entwickelt.

Für die numerische Rechnung bietet die Parameter-Reduktion mehrere Vorteile: Der Grad der aufzustellenden Matrix wird herabgesetzt. Das ist wichtig, weil die Berechnung grosser Matrizen der längste Teil

* Dieses Problem stellte sich z.B. nach dem ersten Verfeinerungszyklus des Myoglobins mit starren Atomgruppen (Watson, 1963b).

eines Zyklus ist; ausserdem weil die Inversion mit einfacher Genauigkeit (8 Stellen bei der IBM 7090) bei schlechterer Kondition leicht fehlerhaft wird (mit doppelter Genauigkeit kostet sie mehr Zeit, bei der IBM 7090 das 3–4-fache). Die Zahl der Messwerte kann herabgesetzt werden, ohne dass die Verfeinerung instabil wird (der Datensatz muss jedoch dreidimensional bleiben); dadurch verkürzt sich die Zyklusdauer. Ausserdem wird mit der Auswahl niedrig indizierter Reflexe (am Anfang der Verfeinerung, wo es zunächst nur um die richtige Konvergenz geht) die Zahl der zur Konvergenz gebrauchten Zyklen verringert.

Einige Autoren bevorzugen die Verfeinerung mit einer Diagonal-Matrix, weil sie weniger Zeit kostet. Die Verfahren der Parameter-Reduktion benötigen zwar mehr oder weniger volle Matrizen, dennoch ist bei vielen Nebenbedingungen das Rechnen mit einer reduzierten, aber vollen Matrix ökonomischer. Es müssen nämlich immer Strukturfaktoren und Ableitungen berechnet werden; das setzt dem Zyklus eine Mindestzeit. Wenn diese etwa so gross wird wie die Zeit zur Berechnung der reduzierten vollen Matrix oder grösser, ist die Rechnung mit reduzierten Parametern zeitlich rentabler als die Berechnung einer Diagonal-Matrix für Einzelatomparameter. Beim 1,3,5-Triphenylbenzol z.B. dauerte ein Zyklus mit voller reduzierter Matrix etwa 2 Minuten, ein Zyklus mit der Diagonal-Matrix der Einzelatomparameter etwa 1–3 Minuten. Da das Vollmatrix-Verfahren etwa dreimal so rasch konvergiert wie das Diagonal-Verfahren (siehe z.B. Busing Levy, 1961), verläuft bei diesem Beispiel die Rechnung mit der reduzierten vollen Matrix etwa doppelt so rasch. (Dabei wird zugunsten des Diagonal-Verfahrens angenommen, dass auch die Ergebnisse jedes Diagonal-Zyklus den Nebenbedingungen unterworfen werden anstelle der sonst üblichen Beschneidung der Änderungen auf die Hälfte ihres Wertes.)

Für die Parameter-Reduktion kommen grundsätzlich die beiden ersten der vorgeschlagenen Verfahren in Betracht: Man kann mit den freien Parametern der Moleküle arbeiten oder das Normalgleichungssystem mit Hilfe der Nebenbedingungen reduzieren. Es ist auch möglich, die beiden Verfahren zu kombinieren. Welchen Weg man geht, hängt von der Art des Problems ab. Bei bekannten Winkeln und Abständen wird die Verwendung von Molekülparametern relativ einfach, und die Rechnung mit (nun sehr vielen) Nebenbedingungen umständlich. Wenn nur Bindungsabstände vorgegeben sind, ist praktisch nur der Ansatz mit Nebenbedingungen möglich. Dieser hat ausserdem den Vorteil, dass bei der reduzierten Matrix keine Schwierigkeiten wegen schlechter Kondition auftreten können, solange die Messwerte die Parameter der einzelnen Atome ausreichend bestimmen.

Das Verfahren zur Korrektur eines gegebenen Parametersatzes empfiehlt sich immer bei einem Fourier-Ergebnis; bei der LS-Verfeinerung eigentlich nur, wenn man auf die Berechnung der Nicht-Diagonalelemente verzichtet oder wenn Verfeinerungsergebnisse vorlie-

gen, deren Neuberechnung mit Nebenbedingungen sehr viel mehr Zeit erfordern würde als das 'Nachjustieren' (wie z.B. beim Myoglobin; Watson, 1963b).

Vielleicht könnte man bei Problemen mit sehr vielen Messwerten die Näherung $\mathbf{A} = k\mathbf{ZH}$ auch bei der Aufstellung der reduzierten Matrix einführen; vor allem, wenn viele Abstandsbeschränkungen vorliegen. Das würde die Rechenzeit beträchtlich verkürzen. Um mit dieser Näherung eine ausreichende Konvergenz zu erzielen, muss man für die berechneten Parameteränderungen einen Dämpfungsfaktor von etwa 0.6–0.7 ansetzen (Sparks, 1961). Die rechten Seiten der Normalgleichungen müssen voll berechnet werden, weil hier jeder Messwert einzeln zu berücksichtigen ist. Der Masstabsfaktor k könnte theoretisch oder aus einem Vergleich mit einigen berechneten Diagonalelementen von \mathbf{A} ermittelt werden.

Mit Hilfe der drei vorgeschlagenen Verfahren kann man bei allen Strukturen, bei denen Nebenbedingungen bekannt sind, diese auf relativ einfache Weise in die Verfeinerung einführen. Wenn auch bisher die Parameter-Reduktion nur mit Molekülparametern praktisch durchgeführt wurde, besteht doch kein Zweifel, dass auch die anderen Verfahren dazu geeignet sind, den Konvergenzbereich zu vergrößern, die Konvergenzgeschwindigkeit zu erhöhen und die Rechenzeiten zu verkürzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Rechnungen wurden mit der IBM 7090 ausgeführt. Den Herren des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt, danke ich vielmals für ihr grosszügiges Entgegenkommen bei der Benutzung der Anlage. Mein Dank gilt auch Herrn Professor Dr R. Tschesche, Bonn, in dessen Institut die Arbeit begonnen wurde.

ANHANG

(1) *Beweis der Ungleichung (15):* $\text{cond}(\mathbf{A}^{\text{con}}) \geq \text{cond}(\mathbf{A})$

$\lambda_i\{\mathbf{A}\}$ seien die Eigenwerte von \mathbf{A} . Für die Eigenwerte des Matrizenproduktes in der eckigen Klammer in Gleichung (14) ergibt sich

$$\lambda_i\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{A}\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\} = \lambda_i\{(\mathbf{R}^T\mathbf{A}\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\mathbf{R}\}$$

abgesehen von den μ Eigenwerten gleich Null auf der linken Seite. Definiert man

$$(\mathbf{A}^{\text{con}})^{-1} \equiv (\mathbf{R}^T\mathbf{A}\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\mathbf{R} = (\mathbf{A}^{\text{con}})_{p-\mu, p-\mu}^{-1}$$

so gilt für den maximalen Eigenwert von \mathbf{A}^{con}

$$\lambda_{\max}\{\mathbf{A}^{\text{con}}\} = \lambda_{\max}\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\mathbf{A}\}.$$

Als Kondition einer Matrix gibt man in der Regel das Verhältnis ihrer extremalen singularen Werte an (Zurmühl, 1964). Diese fallen bei positiv definiten Matrizen mit den extremalen Eigenwerten zusammen. Die maximalen singulären Werte sind Hilbert-Normen, für sie gilt die Normenungleichung von Matrizenprodukten (Zurmühl, 1964), also

$$\lambda_{\max}\{\mathbf{A}^{\text{con}}\} \leq \lambda_{\max}\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\} \lambda_{\max}\{\mathbf{A}\};$$

mit $\lambda_{\max}\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\} = 1$ folgt

$$\lambda_{\max}\{\mathbf{A}^{\text{con}}\} \leq \lambda_{\max}\{\mathbf{A}\}. \quad (20)$$

Da unter Ausschluss der μ Eigenwerte gleich Null

$$\lambda_{\max}\{(\mathbf{A}^{\text{con}})^{-1}\} = \lambda_{\min}^{-1}\{\mathbf{A}^{\text{con}}\} = \lambda_{\min}^{-1}\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\mathbf{A}\}$$

ist, gilt wieder nach der Normenungleichung

$$\lambda_{\min}^{-1}\{\mathbf{A}^{\text{con}}\} \leq \lambda_{\min}^{-1}\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\} \lambda_{\min}^{-1}\{\mathbf{A}\},$$

und mit $\lambda_{\min}^{-1}\{\mathbf{R}(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\} = 1$ folgt

$$\lambda_{\min}\{\mathbf{A}^{\text{con}}\} \geq \lambda_{\min}\{\mathbf{A}\}. \quad (21)$$

Aus (20) und (21) folgt die Ungleichung (15).

(2) *Bestätigung des Verfahrens von Milledge*

Um beschreiben zu können, wie das Hauptträgheitskreuz einer starren Gruppe HTK^g (Ursprung von HTK^g ist der Schwerpunkt der Gruppe) nach einem LS-Nachjustierungszyklus relativ zum Hauptträgheitskreuz der Gesamtheit der frei verfeinerten Atome HTK^{frei} (Ursprung von HTK^{frei} ist der Schwerpunkt der Gesamtheit der Atome) verschoben und orientiert ist, muss man (17) und (7) vermittels einer geeigneten linearen Transformation der Parameteränderungen im Koordinatensystem von HTK^{frei} in Ängström-Einheiten ausdrücken. Weil der Strukturvorschlag immer den Nebenbedingungen (der Starrheit der Gruppe) genügt, gilt $\Delta e_{is} = \Delta x_{is}$ ($s=1,2,3$), und man erhält anstelle von (17)

$$\sum_{is} Z_i^2 (x_{is}^{\text{frei}} - x_{is}^{\text{con}})^2 \rightarrow \text{Minimum}. \quad (22)$$

Für die Lageparameter $x_s^{\text{con}} = x_s^0 \text{con} + e_s^{\text{con}}$ des Schwerpunktes einer starren Gruppe folgt bei blosser Translation der Gruppe mit den Nebenbedingungen $e_s^{\text{con}} = e_s^{\text{con}}$ aus der Forderung (22)

$$x_s^{\text{con}} = \sum_i Z_i^2 x_{is}^{\text{frei}} / \sum_i Z_i^2. \quad (23)$$

Mit Z_i^2 als 'Masse' für das i te Atom ist der Ausdruck auf der rechten Seite von (23) gerade auch die Definition der Schwerpunktsparameter der Gesamtheit der frei verfeinerten Atome. Der Schwerpunkt der starren Gruppe fällt – im Minimum von (22) – also gerade mit dem Schwerpunkt der Gesamtheit der frei verfeinerten Atome zusammen.

Drückt man die x_{is}^{con} durch die Koordinaten x_i^g des Systems HTK^g aus, so lassen sich aus der Forderung (22) bei gleichem und ruhendem Schwerpunkt die Parameter der Orientierung von HTK^g zu HTK^{frei} bestimmen. Die Rechnung dazu wurde nur zweidimensional durchgeführt und liefert für den Orientierungswinkel α in der x,y -Ebene die Bestimmungsgleichung

$$\begin{aligned} \sin \alpha \sum_i Z_i^2 (x_i^{\text{frei}} x_i^g + y_i^{\text{frei}} y_i^g) \\ + \cos \alpha \sum_i Z_i^2 (y_i^{\text{frei}} x_i^g - x_i^{\text{frei}} y_i^g) = 0. \end{aligned}$$

Wegen des immer grossen und positiven Faktors bei $\sin \alpha$ wird α nur wenig von Null abweichen, im all-

gemeinen aber auch nicht exakt Null sein, da der Faktor bei $\cos \alpha$ zwar als Summe kleiner Glieder mit wechselnden Vorzeichen nahezu, aber nicht exakt Null ist. Durch das LS-Verfahren wird also die Koinzidenz von HTK^g und HTK^{rel} , $\alpha=0$, weitgehend realisiert. Somit wird das Verfahren von Milledge, in dem die Koinzidenz gesetzt wird, vom LS-Verfahren her bestätigt. Allerdings sollte man bei Atomen von verschiedener Größe für ihre 'Masse' Z_i^2 ansetzen (oder auch σ_i^{-2} , angegeben in \AA^{-2} -Einheiten, nicht aber σ_i^{-1}). Die 'Masse' entspricht also – in der angegebenen Näherung – gerade der Intensität der von dem betreffenden Atom ausgehenden Sekundärstrahlung.

Literatur

- BUERGER, M. J. (1960). *Crystal-Structure Analysis*, S. 585. New York, London.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, S. 146. Oxford, London, New York, Paris.
- COCHRAN, W. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 138.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, S. 330. Birmingham: Kynoch Press.
- DIAMOND, R. (1964). Cambridge, England. Private Mitteilung.
- FARAG, M. S. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 117.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- LINNIK, J. W. (1961). *Methode der kleinsten Quadrate in moderner Darstellung*. Berlin.
- MILLEDGE, H. J. (1962). *Proc. Roy. Soc. A*, **267**, 566.
- QURASHI, M. M. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 577.
- SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.
- SCHERINGER, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 504.
- SPARKS, R. A. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, S. 170. Oxford, London, New York, Paris.
- WASER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1091.
- WATSON, H. C. (1963a). Cambridge, England. Private Mitteilung.
- WATSON, H. C. (1963b). *Acta Cryst.* **16**, A185.
- ZURMÜHL, R. (1964). *Matrizen und ihre technischen Anwendungen*, S. 202 und 212. Berlin, Göttingen, Heidelberg.

Acta Cryst. (1965). **19**, 524

Determination of the Crystal Structure of Yttrium Orthoferrite and Refinement of Gadolinium Orthoferrite* †

BY P. COPPENS

Department of X-ray Crystallography, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

AND M. EIBSCHÜTZ

Department of Electronics, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

(Received 29 December 1964)

The crystal structure of yttrium orthoferrite has been determined from full three-dimensional counter data and refined in the space group $Pbnm$ by least squares to an accuracy of about 0.001 and 0.01 \AA in positional parameters of Y^{3+} and O^{2-} respectively. Parameters are compared with those of $GdFeO_3$, derived by least-squares refinement of Geller's intensity data. It is found that the distortions from the ideal perovskite lattice hardly affect the octahedral environment of the Fe^{3+} ion, which makes it possible to predict $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ angles in other distorted perovskite structures of known cell dimensions. Refinement in the alternative non-centrosymmetric space group $Pbn2_1$, shows small, possibly real, deviations from a centric structure.

Introduction

The magnetic properties of the orthoferrites having the chemical formula $RFeO_3$ ($R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) have been investigated at our Institute by a number of different

techniques, such as magnetic measurements, Mössbauer spectroscopy and differential thermal analysis (Treves, 1962, 1964; Eibschütz, Gorodetsky, Shtrikman & Treves, 1964). In the course of these investigations the need was felt for information on the atomic parameters and especially on the variation of these parameters with varying R . The crystal structure of $GdFeO_3$ has been solved and refined by trial and error methods by Geller (1956), who also showed that all the members of the series are isostructural (Geller & Wood, 1956; see also Eibschütz, 1965). The crystal structure of $YFeO_3$ was chosen for an X-ray analysis because of

* The research reported in this article has been sponsored in part by the Air Force Materials Laboratory Research and Technology Division AFSC through the European Office of Aerospace Research, United States Air Force.

† This work was done in partial fulfilment of the Ph. D. requirements of one of the authors (M.E.).