

Direkte Methoden bei Überstruktureffekten von höherem Index

Reinhild Böhme

Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum

Z. Naturforsch. **38 a**, 304–307 (1983); eingegangen am 21. September 1982

Direct Methods in the Case of Superstructure Effects of a Higher Index

Superstructure effects take place with structures satisfying a pseudotranslation \mathbf{t} . We discuss how to apply direct methods for the phase determination of the weak reflexions for structures where the index of \mathbf{t} is larger than 2 and the atoms satisfy the pseudotranslation exactly or not at all.

Mit Hilfe direkter Methoden lassen sich nur die Phasen starker Reflexe festlegen. Die der schwachen werden bei der Strukturaufklärung normalerweise auch nicht benötigt, da diese Reflexe in der ersten Fouriersynthese zur Bestimmung des Strukturmodells vernachlässigt werden können. Probleme sind also zu erwarten, wenn die schwachen Reflexe wichtige Informationen zum Modell beitragen. Dies ist der Fall für Strukturen, die Überstruktureffekte zeigen, wenn also die mittlere Intensität der gemessenen Strukturfaktoren deutlich verschieden ist für unterschiedliche, meist einfach zu beschreibende Klassen von Reflexen. Führt man eine Standardnormierung durch, sind auch die Mittelwerte der E -Werte dieser Klassen unterschiedlich, und die Schwierigkeiten bei der Anwendung direkter Methoden wachsen, je stärker der Effekt ausgeprägt ist. Das von Hauptman und Karle 1959 vorgeschlagene Reskalieren der E -Werte [1] löst das Problem nur zum Teil. Das Verfahren funktioniert praktisch so oft, daß wir in irgendeiner Weise physikalische Relevanz erwarten müssen und wieder nicht oft genug, um das Problem als gelöst anzusehen. Deshalb wurde die Abhängigkeit in der Struktur nicht durch die speziellen Parameter der Koordinaten beschrieben, wie es zur Ableitung des Reskalierens getan wurde [1], sondern allgemeiner durch das Auftreten zusätzlicher, nur zum Teil erfüllter Translationen, sogenannter Pseudotranslationen \mathbf{t} [2]. Das effektive Streuvermögen der Elementarzelle ließ sich dann für die Reflexe der verschiedenen Klassen getrennt betrachten, so daß ihre Strukturfaktoren

spezielle Darstellungen annehmen, aus denen das unterschiedliche Verhalten bei der Anwendung direkter Methoden abgeleitet werden konnte. Es wurde unterschieden zwischen den Hauptreflexen \mathbf{H} , für die das Skalarprodukt $\mathbf{H} \cdot \mathbf{t}$ eine ganze Zahl ist, und den übrigen Reflexen, den Überstruktureffekten \mathbf{U} . Bezeichnet $\varrho(\mathbf{x})$ die Elektronendichtefunktion der gesuchten Struktur und ist die Pseudotranslation vom Index p (d. h. p ist die kleinste ganze Zahl, für die $p \cdot \mathbf{t}$ einen Gittervektor darstellt), so konnten die Strukturfaktoren $F(\mathbf{U})$ der Überstruktureffekte \mathbf{U} als durch die sogenannte reduzierte Struktur $\tilde{\varrho}(\mathbf{x})$ bestimmt aufgefaßt werden. Als reduzierte Struktur wurde dabei

$$\tilde{\varrho}_1(\mathbf{x}) = \varrho(\mathbf{x}) - \min \{ \varrho(\mathbf{x}), \varrho(\mathbf{x} + \mathbf{t}), \dots, \varrho(\mathbf{x} + (p-1)\mathbf{t}) \}$$

oder

$$\tilde{\varrho}_2(\mathbf{x}) = \varrho(\mathbf{x}) - \max \{ \varrho(\mathbf{x}), \varrho(\mathbf{x} + \mathbf{t}), \dots, \varrho(\mathbf{x} + (p-1)\mathbf{t}) \}$$

gewählt. Bisher wurden nur solche Strukturen betrachtet, in denen keine rationale Abhängigkeit der Maxima in $\tilde{\varrho}(\mathbf{x})$ verbleibt und es deshalb nur zwei Klassen von Reflexen unterschiedlicher mittlerer Intensität gibt – nämlich die Klasse der Hauptreflexe und die der Überstruktureffekte [3]. Betrachten wir hier weiterhin nur solche Strukturen, bei denen die Atome entweder durch Pseudotranslationen \mathbf{t} exakt gekoppelt oder voneinander unabhängig sind, mußten dazu entweder p durch \mathbf{t} äquivalente Atome in der Struktur vorhanden sein und zusätzliche unabhängige Atome auftreten oder jeweils $(p-1)$ Atome durch \mathbf{t} ineinander überführt werden. Diese Ergebnisse sollen hier auf Strukturen erweitert werden, in denen weniger als $(p-1)$ Atome durch \mathbf{t} gekoppelt sind, wozu der Index der Pseudotranslation größer als 3 sein muß.

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Böhme, Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-4630 Bochum.

0340-4811 / 83 / 0300-0304 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Zwei Reflexklassen unterschiedlicher mittlerer Intensität

Wenn von den Atomen in x_1, \dots, x_n jeweils p durch \mathbf{t} gekoppelt sind und zusätzlich m Atome in y_1, \dots, y_m auftreten, die \mathbf{t} nicht genügen, lassen sich die Darstellungen der Strukturfaktoren für Haupt- und Überstruktureffekte ableiten, analog zum ausführlich behandelten Fall [3], daß die Pseudotranslation vom Index $p = 2$ ist. Es gilt

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^{n/p} f_j \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j + \frac{1}{p} \sum_{k=1}^m f_k \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{y}_k \quad (1)$$

und

$$F(\mathbf{U}) = \sum_{k=1}^m f_k \exp 2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{y}_k. \quad (2)$$

Betrachtet man die möglichen Triplets, so hat man drei Klassen zu unterscheiden, je nachdem ob das Triplet

- (a) aus drei Hauptreflexen
- (b) aus drei Überstruktureffekten oder
- (c) aus einem Haupt- und zwei Überstruktureffekten

gebildet wird. Die E -Werte, die man durch Reskalieren oder getrenntes Normieren von Haupt- und Überstruktureffekten erhält, haben die zu (1) und (2) analoge Form [3]. Da diese Darstellung der E -Werte als Summe der Beiträge der einzelnen Atome zur Ableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Summen der Phasen der Reflexe eines Triplets verwendet wird, werden in erster Linie die Triplets vom Typ (a) und vom Typ (b) gut durch die Theorie abgeschätzt. Allerdings geht auch die Anzahl der Atome in die Abschätzungsformel ein, und diese läßt sich nur für Strukturen, die lauter gleiche Atome enthalten, aus den Reskalierungsfaktoren bzw. der Änderung der Skalenfaktoren beim getrennten Normieren festlegen. In allen übrigen Fällen können die Abschätzungen vom absoluten Wert um einen konstanten Faktor abweichen. Die Relationen vom gemischten Typ (c) sind nur näherungsweise durch die allgemeine Theorie bestimmt aufgrund der unterschiedlichen funktionalen Form der Strukturfaktoren von Haupt- und Überstruktureffekten. Dabei wird die Qualität der Näherung von der Art der Überstruktur abhängen. Diese Auffassung kann in kritischen Fällen im Gegensatz stehen zu den bisherigen Bemühungen, nach den Relationen vom Typ (a) als nächstes die Phasen von schwachen

Reflexen zu bestimmen, die sich als Summe eines systematisch starken und eines systematisch schwachen Reflexes darstellen lassen. Zur Begründung des Verfahrens wurde die Sayre-Gleichung verwendet [4, 5], wobei wegen des allgemeinen Ansatzes keine Möglichkeit besteht, die Qualität der Relationen in Abhängigkeit von der Art der Überstruktur zu betrachten. Außerdem gibt es Fälle (siehe Beispiel unten), in denen die Phasen der schwachen Reflexe durch die Relationen vom Typ (a) und (c) nicht eindeutig festlegbar sind.

Im Fall $p = 2$ können die Relationen (b) aus nur schwachen Reflexen aufgrund der Paritätsklassenbedingungen nicht existieren, dann sind Quartetts die einfachsten Relationen, die nur systematisch schwache Reflexe enthalten.

p Reflexklassen ungleicher Intensität ($p \geq 3$)

Ungleiche Intensitätsverteilung auf unterschiedliche Restklassen von Überstruktureffekten erhält man, wenn einige Atome durch \mathbf{t} gekoppelt sind, aber nicht alle für die Symmetrie notwendigen Atome vorhanden sind. Seien z.B. jeweils zwei der n Atome in x_1, \dots, x_n in einer Struktur mit primitiver Elementarzelle durch eine Pseudotranslation vom Index $p = 4$ gekoppelt. Dann lassen sich die Atomkoordinaten beschreiben als in \mathbf{x}_j und $\mathbf{x}_j + \mathbf{t}$ ($j = 1, \dots, n/2$) gegeben, während die Atome in $\mathbf{x}_j + 2\mathbf{t}$ und in $\mathbf{x}_j + 3\mathbf{t}$ fehlen, die nötig wären, damit die Struktur exakt der zusätzlichen Translation \mathbf{t} genügt. Dann gilt allgemein für den Strukturfaktor

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{n/2} (f_j \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j) \underbrace{(1 + \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{t})}_{=: X}.$$

Der Wert von X hängt ab von der Restklasse von \mathbf{h} , und zwar gilt

$$\begin{aligned} X &= 2, & \text{falls } \mathbf{h} \cdot \mathbf{t} \text{ ganzzahlig} & \quad (\mathbf{h} =: \mathbf{H}) \\ X &= 0, & \text{falls } \mathbf{h} \cdot \mathbf{t} \text{ halbzahlig} & \quad (\mathbf{h} =: \mathbf{U}_2) \\ X &= 1 \pm i & & \quad (\mathbf{h} =: \mathbf{U}_1) \\ &= \sqrt{2} \exp i \pi/4 & \text{falls } 4\mathbf{h} \cdot \mathbf{t} \equiv \pm 1 \pmod{4} & \quad (\mathbf{h} =: \mathbf{U}_3). \end{aligned}$$

Damit ergibt sich als mittlere Intensität für die einzelnen Klassen

$$\begin{aligned} \langle F^2(\mathbf{H}) \rangle &= 2 \sum_{j=1}^n f_j^2, \\ \langle F^2(\mathbf{U}_2) \rangle &= 0, \\ \langle F^2(\mathbf{U}_1) \rangle &= \sum_{j=1}^n f_j^2 = \langle F^2(\mathbf{U}_3) \rangle. \end{aligned}$$

Reskaliert man die Hauptreflexe, haben die Strukturfaktoren die Form

$$F(\mathbf{h}) = \sqrt{2} \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j + \varphi)$$

mit $\varphi = 0$ für Reflexe \mathbf{h} mit $4\mathbf{h} \cdot \mathbf{t} \equiv 0(4)$
und $\varphi = \pm 45^\circ$ für Reflexe \mathbf{h} mit $4\mathbf{h} \cdot \mathbf{t} \equiv \pm 1(4)$.

Die für die betrachtete Struktur erzeugten E -Werte sind außer für die pseudoausgelöschten Reflexe dieselben, die man für eine Struktur mit den Strukturfaktoren

$$\tilde{F}(\mathbf{h}) = \sqrt{2} \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j)$$

erhält. Die Wahrscheinlichkeitsabschätzungen für die Phasensummen von Triplets und Quartets sind also der Theorie entsprechend – auch die der Relationen vom gemischten Typ. Die Reflexe U_1 der gesuchten Struktur müssen gegenüber den abgeschätzten Werten eine systematische Phasenverschiebung um 45° und die Reflexe U_3 um -45° erhalten. Eine Vernachlässigung dieser Phasenverschiebung kann für die Reflexe U mit $4\mathbf{U} \cdot \mathbf{t} \equiv \pm 1(8)$ auch als Ortsverschiebung der Struktur um $\mathbf{t}/2$ und für die Reflexe mit $4\mathbf{U} \cdot \mathbf{t} \equiv \pm 3(8)$ als Bildverschiebung um $-3\mathbf{t}/2$ gedeutet werden. Unter solchen Bedingungen können also Teile der gesuchten Struktur richtig orientiert aber örtlich verschoben gegen die richtige Position in der Elementarzelle der Fouriersynthese auftreten.

Da die $F(U_2)$ systematisch ausgelöscht sind, sind nur Triplets vom Typ $\mathbf{H} + \mathbf{H} + \mathbf{H} = 0$ und $\mathbf{H} + \mathbf{U}_1 + \mathbf{U}_3 = 0$ vorhanden. Da die Reflexe U_1 eine Phasenverschiebung von 45° und die Reflexe U_3 eine von -45° erhalten sollen, sind die Phasen durch diese Relationen nicht eindeutig festlegbar. Betrachtet man die möglichen Quartets, so erhält man zusätzlich die folgenden Relationen

$$(a) \quad U_1 + U_1 + U_1 + U_1 = 0, \quad \tilde{\Phi} = \Phi + \pi,$$

$$(b) \quad U_1 + U_1 + U_3 + U_3 = 0, \quad \tilde{\Phi} = \Phi,$$

$$(c) \quad U_3 + U_3 + U_3 + U_3 = 0, \quad \tilde{\Phi} = \Phi + \pi.$$

Beschreibt man die für die Reflexe $\tilde{F}(\mathbf{h})$ abgeschätzten Phasensummen für alle Quartets mit $\tilde{\Phi}$, erhalten die für die Strukturfaktoren $F(\mathbf{h})$ abzuschätzenden Phasensummen Φ symmetriebedingte Phasenverschiebungen. Leider können die „cross-terme“ nicht herangezogen werden für die Verbesserung der Phasenabschätzungen dieser Quartets,

da für die Relationen (a) und (c) die Reflexe der crossterme stets vom Typ U_2 sein müssen, deren Strukturfaktoren symmetriebedingt ausgelöscht sind, wodurch $\tilde{F}(U_2)$ unbekannt bleibt.

Bei anderen als im vorgestellten Beispiel beschriebenen Pseudotranslationen dieses Typs können auch die E -Werte der einzelnen Restklassen von Überstruktureffekten unterschiedlich reskaliert werden für eine richtige E -Normierung. Reskalierungsfaktoren und Phasenverschiebung lassen sich allgemein ausrechnen aus der Anzahl gekoppelter Atome und der Art der Pseudotranslation: Seien jeweils $m+1$ Atome gekoppelt durch eine Pseudotranslation \mathbf{t} vom Index p , wobei m kleiner als $p-2$ ist. Der Fall $m=p-2$ wurde bereits behandelt [3], da er wieder auf zwei Klassen von Reflexen unterschiedlicher Intensität führt, muß bei der folgenden Ableitung aber nicht ausdrücklich ausgeschlossen werden. Die Beiträge der gekoppelten Atome lassen sich wieder in der Strukturfaktorgleichung zusammenfassen

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{n/m+1} f_j \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j \cdot \underbrace{(1 + \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{t} + \dots + \exp 2\pi i m \mathbf{h} \cdot \mathbf{t})}_{=: X}.$$

Ist $\mathbf{h} \cdot \mathbf{t}$ ganzzahlig, \mathbf{h} also ein Hauptreflex, so folgt $X = m+1$. Um X für die Überstruktureffekte zu bestimmen, sind die $(m+1)$ p -ten Einheitswurzeln $(\exp 2\pi i \mathbf{U} \cdot \mathbf{t})^n$ zu addieren und man erhält

$$X = |X| \cdot \exp i m \varphi / 2 \quad \text{mit} \quad \varphi = 2\pi \mathbf{U} \cdot \mathbf{t} \quad \text{und} \\ |X| = \frac{2 \sin(m+1) \varphi / 2 \cdot \sin \varphi / 2}{1 - \cos \varphi}.$$

Die Strukturfaktoren haben also die funktionale Form

$$F(\mathbf{U}) = |X| \sum_{j=1}^{n/m+1} \exp i m \varphi / 2 \cdot f_j \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j,$$

wobei der Wert von $|X|$ abhängig ist von der Restklasse von \mathbf{U} . Als Mittelwerte für die einzelnen Restklassen von Reflexen ergibt sich dann

$$\langle F^2(\mathbf{h}) \rangle = |X|^2 \sum_{j=1}^{n/m+1} f_j^2 = \frac{|X|^2}{m+1} \sum_{j=1}^n f_j^2.$$

Normiert man nach Standardverfahren, ohne etwas von der rationalen Abhängigkeit zu wissen, so setzt

man $\sum_{j=1}^n f_j^2$ als erwartete mittlere Intensität für alle Klassen an. Man erhält damit auch unterschiedliche E^2 -Werte

$$\langle E^2(\mathbf{h}) \rangle = |X|^2 / (m+1).$$

Deshalb dürfen die E -Werte der einzelnen Klassen für die richtige Phasenabschätzung mit einem Faktor $\sqrt{m+1}/|X|$ reskaliert werden, wenn den Reflexen die berechnete Phasenverschiebung mitgegeben wird. Dabei ist das Reskalieren der E -Werte in dem diskutierten Maße zulässig, weil die ungleiche Intensitätsverteilung symmetriebedingt und nicht strukturbedingt auftritt.

Beispiele

1. AgNO_3

Die Struktur des AgNO_3 ist ein klassisches Beispiel für Strukturen mit Pseudotranslationen vom Index 4. Die Bedingungen, welche Restklassen systematisch ausgelöscht sind und keiner Raumgruppenauslöschung genügen, wurden von Niggli [6] dazu verwendet, die Lage der Ag-Atome festzulegen. Denn ein in $(1/8 \ 0 \ 1/8)$ liegendes Ag erzeugt in der

Raumgruppe $P\ bca$ eine Menge von äquivalenten Lagen, die aufgrund der speziellen Parameter eine Zerlegung der Atome in zwei Klassen zuläßt, derart, daß die Struktur einer Pseudotranslation

$$\mathbf{t} = (1/2 \ 0 \ 1/4)$$

der diskutierten Art mit $m = 1$ genügt.

2. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$

Bisweilen findet man auch organische Strukturen, bei denen aufgrund der speziellen Gestalt der Moleküle ein beträchtlicher Teil der Atome einer Pseudotranslation von höherem Index genügt. Beim $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ z. B. – dessen Aufklärung mit direkten Methoden nicht problemlos verlief, weil die Moleküle an falscher Lage relativ zur Schraubenachse auftraten [7] – gehen je 30 Atome zweier unabhängiger Moleküle durch Pseudotranslationen

$$\mathbf{t} = (9/20 \pm 1/4 \quad 9/20)$$

näherungsweise ineinander über.

Ich danke Herrn Professor Dr. P. T. Beurskens für die freundliche Überlassung der Testdaten des $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$.

[1] H. Hauptman u. J. Karle, *Acta Cryst.* **12**, 846 (1959).

[2] R. Böhme, *Z. Kristallogr.* **156**, 17 (1981).

[3] R. Böhme, *Acta Cryst.* **A38**, 318 (1982).

[4] H. Fan, L. He, J. Qian u. S. Lui, in: C. Giacovazzo, *Direct Methods in Crystallography*, Academic Press, New York 1980, S. 216.

[5] V. Gramlich, *Acta Cryst.* **A34**, S43 (1978).

[6] A. Niggli, *Z. Kristallogr.* **111**, 269 (1959).

[7] P. T. Beurskens, G. Beurskens u. Th. E. M. Van den Hark, *Cryst. Struct. Comm.* **5**, 241 (1976).