

3. Zwillinge

Regine Herbst-Irmer

Universität Göttingen

Institut für Anorganische Chemie

Tammannstraße 4

37077 Göttingen

E-Mail: rherbst@shelx.uni-ac.gwdg.de

Zwillinge¹

1. Definition

Der Ausdruck Zwilling bzw. verzwilligt wird häufig salopp verwendet für Proben, bei denen es sich nicht um tadellose Einkristalle (Kristalle mit leichten Fehlern und/oder gespaltenen Reflexen, polykristallines Material) handelt. Eine genaue Definition lautet aber folgendermaßen (Friedel, 1926): "Ein Zwilling ist eine komplexe kristalline Anordnung, die aus zwei oder mehr Partnern der gleichen Kristallspezies besteht, welche in wohldefinierter gesetzmäßiger Orientierung zueinander stehen." Man kann es sich also vorstellen als zwei (oder mehr) Kristalle derselben Struktur, die miteinander verwachsen und durch eine Symmetrieoperation ineinander überführbar sind. Dabei müssen diese Kristalle makroskopisch nicht unterscheidbar sein, sie können vollkommen ineinander verwachsen sein und nach außen hin als Einkristall wirken.

Zur Beschreibung der Verzwilligung benötigt man daher zwei Dinge: zum einen die Symmetrieoperation, die die beiden Domänen ineinander überführt, das so genannte Zwillingsgesetz, und zum anderen das Volumenverhältnis der Domänen zueinander. Dies lässt sich an einem simplen zweidimensionalen Beispiel klarmachen:

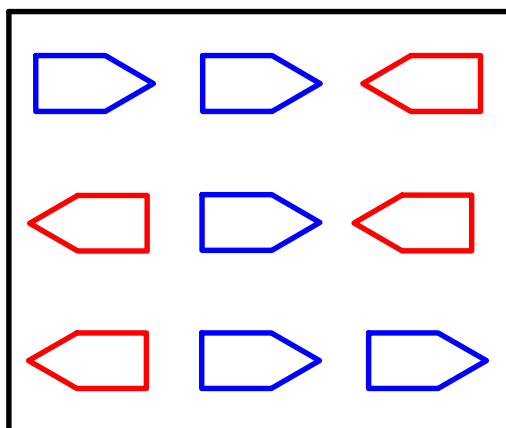


Abbildung 1: zweidimensionaler verzwilligter Kristall

In diesem Kristall (Abb. 1) gibt es Domänen mit zwei verschiedenen Orientierungen: eine blaue und eine rote. Durch eine Spiegelung senkrecht zur Papierebene kann man beide Domänen ineinander überführen. Die Matrixschreibweise des Zwillingsgesetzes ist also:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

¹ Eine ausführlichere Beschreibung mit detaillierten Anweisungen zu den Beispielen inklusive den Daten auf einer Begleit-CD findet man unter P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. Schneider, M. R. Sawaya, Crystal Structure Refinement – A Crystallographer's Guide To SHELXL, Oxford University Press, Oxford 2006.

Das Volumenverhältnis ist 4:5 und das anteilige Volumen der blauen Domäne $\frac{5}{9}$ und das der roten $\frac{4}{9}$.

Dieses Bild erinnert an Fehlordnung. Häufig kann man auch zwischen Verzwilligung und Fehlordnung nicht unterscheiden. Es ist eine Frage der Domänengröße. Liegt die Domänengröße im Bereich von einigen Elementarzellen ist es Fehlordnung, während große Domänen im Bereich von kleinen Kristallen Verzwilligung bedeuten. Die Übergänge sind fließend.

2. Klassifizierung

Es gibt unterschiedliche Klassifizierungen von Verzwilligungen, z.B. nach dem Zwillings-element, nach dem makroskopischen Erscheinungsbild oder nach der Entstehung. Für die praktische Anwendung bei der Verfeinerung ist die Klassifizierung nach dem Verhältnis des Zwillingsgesetzes zur Kristallsymmetrie bedeutsam.

2.1. Meroedrische Zwillinge

Hier ist das Zwillingsgesetz eine Symmetrieoperation des Kristallsystems des Kristalls. Dabei gibt es zwei Untergruppen:

2.1.1. Das Zwillingselement gehört zur Lauegruppe aber nicht zur Punktgruppe des Kristalls, d.h. es ist ein Inversionszentrum. Es handelt sich um einen racemischen Zwillings. Normalerweise hat man keine größeren Probleme bei der Strukturlösung und -verfeinerung. Wird es bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt, kann es zu ähnlichen Problemen wie bei der falschen absoluten Struktur kommen (Cruickshank & McDonald, 1967).

2.1.2. Das Zwillingselement gehört zum Kristallsystem, aber nicht zur Lauegruppe des Kristalls. Dies ist natürlich nur möglich in Kristallsystemen mit mehr als einer Lauegruppe, d.h. tetragonalen, trigonalen, hexagonalen oder kubischen Raumgruppen.

Dies führt zu weit schwerwiegenderen Problemen, wie man sich an Abb. 2 klarmachen kann. Gezeigt wird der reziproke Gitterplot der Schicht $l = 0$ eines tetragonalen Kristalls. Man erkennt leicht die vierzählige Achse und sieht aber auch, dass keine zusätzliche zwei-zählige Achse vorhanden ist. Es handelt sich also um die Lauegruppe $4/m$. Spiegelt man dieses Bild, gelangt man zu Abb. 2b. Eine Überlagerung von 2a und 2b führt zu 2c. So sähe eine verzwilligte Struktur aus, mit dem Unterschied, dass hier die jeweils maximale Intensität gezeichnet ist, während bei einer Verzwilligung die Summe beider Intensitäten auftritt.

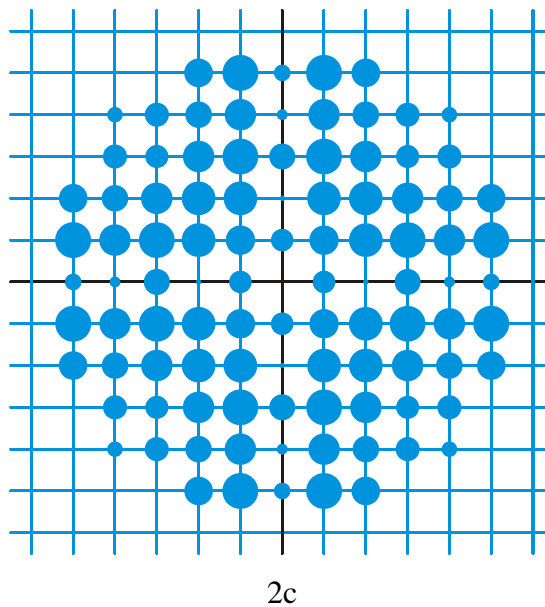
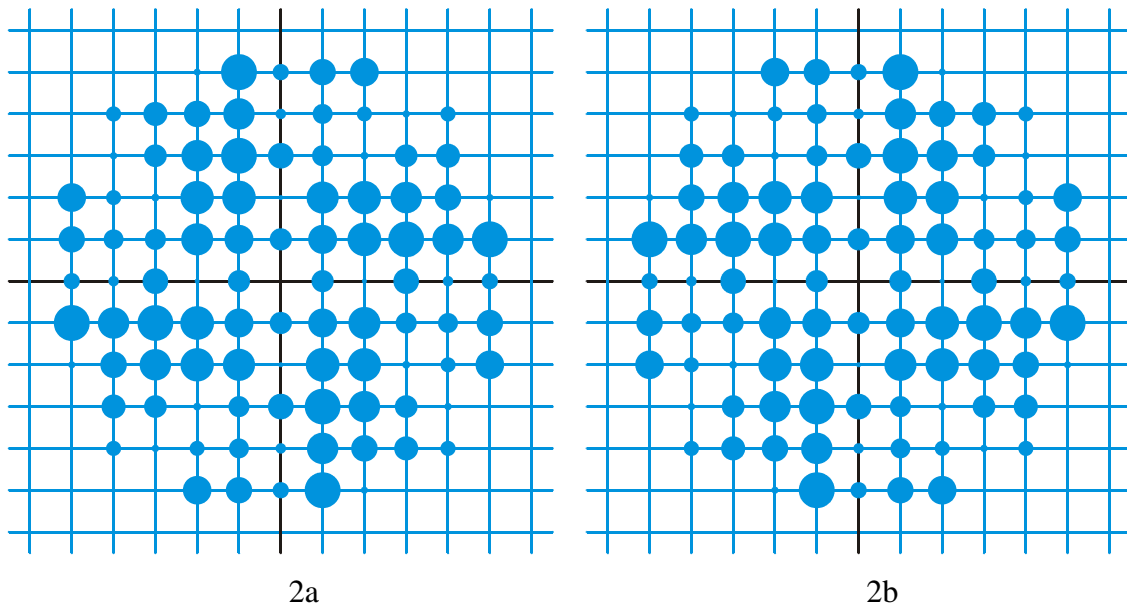


Abbildung 2: Reziproker Gitterplot der Schicht $l = 0$ eines tetragonalen Kristalls (2a) der Lauegruppe $4/m$, das gespiegelte Bild (2b) und Bild, das durch Überlagerung der beiden reziproken Gitter ähnlich einer Verzwilligung entstehen würde (2c).

Man erkennt folgendes:

- Das Bild sieht vollkommen unverdächtig aus. Durch die exakte Überlagerung der beiden reziproken Gitter bleiben die Reflexprofile ungespalten. Am einzelnen Reflex ist die Verzwilligung nicht zu erkennen.
- Nun erscheint eine zusätzliche zweizählige Achse. Die Lauegruppe sieht nach $4/mmm$ aus. Dies ist natürlich nicht der Fall, wenn der Anteil der zweiten Domäne kleiner als der der ersten ist. Praktisch bedeutet das, dass bei gleichen Volumenanteilen der R_{int} -Wert für $4/mmm$ ähnlich ist wie bei $4/m$, so dass man auf

4/*mmm* schließen würde. Bei einem kleineren Anteil sollte der R_{int} -Wert für 4/*mmm* größer sein, aber immer noch besser als bei einem unverzwilligten Kristall.

- Die Intensitätsverteilung hat sich verändert. Vorher hatten wir schwache und starke Reflexe, während bei dem Zwilling alle Intensitäten eher in einem mittleren Bereich liegen. Die Unterschiede in den Intensitäten sind geringer. Das resultiert daher, dass jede Intensität die Summe von zwei Intensitäten ist. Dabei kommt es relativ selten vor, dass beide Intensitäten sehr schwach oder beide sehr stark sind. Ein Wert, der darüber Auskunft gibt, ist z.B. der Mittelwert von $|E^2-1|$. Er kann bei einem Zwilling deutlich niedriger sein. Es gibt allerdings andere Effekte, die entgegengesetzt wirken (z.B. Schweratome auf speziellen Lagen, anisotrope Daten, nicht-kristallographische Translationssymmetrie), so dass trotz Verzwilligung dieser Wert normal erscheint.

Aus diesen Effekten ergeben sich folgende Konsequenzen für meroedrische Zwillinge:

- Es kann schwer werden, die Raumgruppe zu bestimmen, besonders bei perfekter Verzwilligung, d.h. einem Volumenverhältnis von 1:1. Zum einen wird eine zu hochsymmetrische Lauegruppe vorgetäuscht. Zum anderen können durch die Überlagerung der Intensitäten systematische Auslöschungen verdeckt werden.
- Jeder Reflex ist von der Verzwilligung betroffen, daher ist die Strukturlösung erschwert. Auch die Pattersonfunktion ist eine Überlagerung von beiden Pattersonfunktionen, was bei der Interpretation berücksichtigt werden muss. Bei Kleinmolekülen funktionieren erstaunlicherweise moderne direkte Methoden relativ problemlos, sofern man die richtige Raumgruppe identifiziert hat.
- Eine Verfeinerung ohne Berücksichtigung der Verzwilligung kann nicht zu befriedigenden Ergebnissen führen, da alle Reflexe zusätzliche Intensität aus der zweiten Domäne haben.

Da meroedrische Verzwilligung nur in tetragonalen, trigonalen, hexagonalen und kubischen Raumgruppen auftreten kann, ist die Zahl der möglichen Zwillingsgesetze begrenzt (s. Tab. 1). Das Zwillingsgesetz korrespondiert jeweils zu einer zweizähligen Achse, die in der scheinbaren Lauegruppe vorhanden ist, aber nicht in der wahren Raumgruppe. Nur für trigonale Kristalle gibt es mehr als ein mögliches Zwillingsgesetz.

Wahre Lauegruppe	Scheinbare Lauegruppe	Zwillingsgesetz
$4/m$	$4/mmm$	0 1 0 1 0 0 0 0 -1
$\bar{3}$	$\bar{3}1m$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1
$\bar{3}$	$\bar{3}m1$	0 1 0 1 0 0 0 0 -1
$\bar{3}$	$6/m$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1
$\bar{3}$	$6/mmm$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1 0 1 0 1 0 0 0 0 -1 -1 0 0 0 -1 0 0 0 1
$\bar{3}m1$	$6/mmm$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1
$\bar{3}1m$	$6/mmm$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1
$6/m$	$6/mmm$	0 1 0 1 0 0 0 0 -1
$m\bar{3}$	$4\bar{3}m$	0 1 0 1 0 0 0 0 -1

Tabelle 1: Mögliche Zwillingsgesetze bei meroedriscen Zwillingen

Prinzipiell kann meroedrische Verzwilligung gleichzeitig mit racemischer Verzwilligung auftreten.

2.2. Pseudo-meroedrische Verzwilligung

Der Zwillingsoperator gehört zu einer höheren Kristallklasse als der Kristall selber. Das ist nur möglich, wenn die metrische Symmetrie, d.h. die Symmetrie der Elementarzelle, höher als die des Kristalls ist. Ein Beispiel wäre ein monokliner Kristall, bei dem β zufällig 90° ist. Ist die metrische Symmetrie exakt erfüllt, d.h. bei dem Beispiel β ist exakt 90.0° , dann hat man wieder eine exakte Überlappung der reziproken Gitter und man erhält die gleichen Effekte wie bei den meroedriscen Zwillingen. Ist die höhere metrische Symmetrie nur annähernd erfüllt, überlappen die Reflexe nur teilweise, was zu gespalteten oder breiten Reflexen bzw. z.T. sogar zu von einander aufgelösten Reflexen führen kann. Dieses Phänomen sollte bereits bei der Datensammlung anhand der Reflexprofile bzw. unindizierter Reflexe bemerkbar sein.

Da die wahre und die scheinbare Raumgruppe in unterschiedlichen Aufstellungen auftreten können, ist manchmal zur Aufstellung des Zwillingsgesetzes die Multiplikation von drei Matrizen notwendig.

$$\begin{pmatrix} \text{scheinbare} \\ \downarrow \\ \text{wahre} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Zwillingsoperation} \\ \text{in der scheinbaren} \\ \text{Raumgruppe} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{wahre} \\ \downarrow \\ \text{scheinbare} \end{pmatrix}$$

Im Gegensatz zu den ersten zwei Typen von Verzwilligung sind bei den letzten beiden nicht alle Reflexe von der Verzwilligung betroffen.

2.3. Partiell-meroedrische Verzwilligung (twinning by reticular merohedry)

Nur ein Teil der Gitterpunkte überlappt exakt, während andere unbeeinflusst bleiben. Ein typisches Beispiel ist die obverse/reverse Verzwilligung bei rhomboedrischen Kristallen, die in Abb. 3 dargestellt ist:

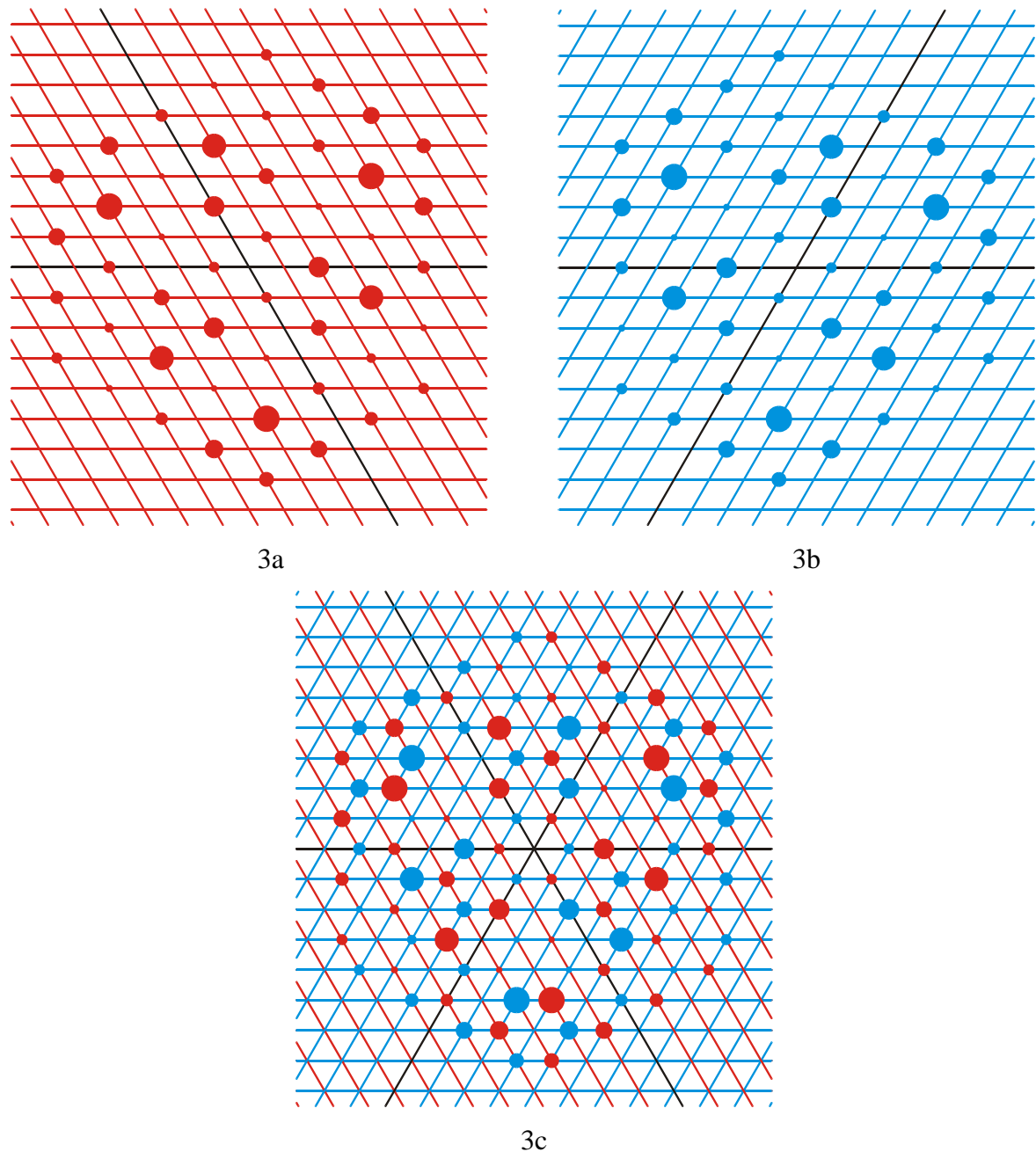


Abbildung 3: Reziproker Gitterplot der Schicht $l = 1$ eines rhomboedrischen Kristalls in hexagonaler Aufstellung (3a), gespiegeltes Bild (3b) und Überlagerung der beiden Bilder ähnlich einer Verzwilligung (3c)

Man erkennt, dass die Reflexe der blauen Domäne mit ausgelöschten Reflexen der roten überlappen und umgekehrt. D.h. in dieser Schicht zeigen die Reflexe nur Intensität einer

Domäne. Allerdings gibt es Schichten ($l=3n$), bei denen man wieder exakte Überlappung hat. Konsequenzen sind:

- Es kann schwierig werden, das Auslöschungsgesetz zu finden.
- Es gibt vier Typen von Reflexen: Reflexe mit $-h+k+l = 3n$ und $h-k+l \neq 3n$ werden nur für die Hauptdomäne beobachtet. Reflexe mit $-h+k+l \neq 3n$ und $h-k+l = 3n$ haben nur Intensität für die 2. Domäne, Reflexe mit $-h+k+l \neq 3n$ und $h-k+l \neq 3n$ sind für beide Domänen ausgelöscht, während Reflexe mit $-h+k+l = 3n$ und $h-k+l = 3n$ Anteile von beiden Domänen haben.
- Die Strukturlösung und auch -verfeinerung sollte problemloser als bei meroedrischen Zwillingen sein, da ein Teil der Reflexe von der Verzwilligung nicht betroffen ist.

Für die Verfeinerung mit SHELXL kann man momentan nicht mit einem einfachen TWIN-Befehl arbeiten, sondern muss eine HKLF5-Datei produzieren. Es ist geplant, dies in zukünftigen Versionen des Programms zu ändern.

Die HKLF5-Datei wird folgendermaßen generiert. Reflexe, die für beide Domänen ausgelöscht sind, werden verworfen. Außerdem hat es sich in der Praxis als nützlich erwiesen, auch die Reflexe wegzulassen, die nur Anteil von der 2. Domäne haben. Dafür gibt es zwei Gründe. Erstens ist häufig die 2. Domäne weniger gut im Strahl zentriert, so dass die Daten eine deutlich schlechtere Qualität haben und damit also nicht die Qualität der Verfeinerung erhöhen. Des Weiteren sind diese Reflexe nicht unabhängig von Reflexen mit denselben Indizes der Hauptdomäne. Man würde so also die Zahl der unabhängigen Reflexe künstlich verfälschen, was zu mathematisch unkorrekten Standardabweichungen führt.

Reflexe, die nur Anteil von der Hauptdomäne haben, bleiben unverändert und erhalten die Batch-Nummer 1. Reflexe, die Anteile von beiden Domänen haben, werden in ihre zwei Komponenten aufgespaltet, also $-h-kl$ und hkl mit Batch-Nummern -2 und 1. Die Zahlen -2 und 1 geben an, dass diese beiden Reflexe zu einer Intensität aufsummiert sind. Die Absolutwerte geben dabei die Domänenzahl an.

2.4. Nicht-meroedrische Zwillinge

Der Zwillingsoperator liegt relativ willkürlich. Häufig ist er eine zweizählige Achse.

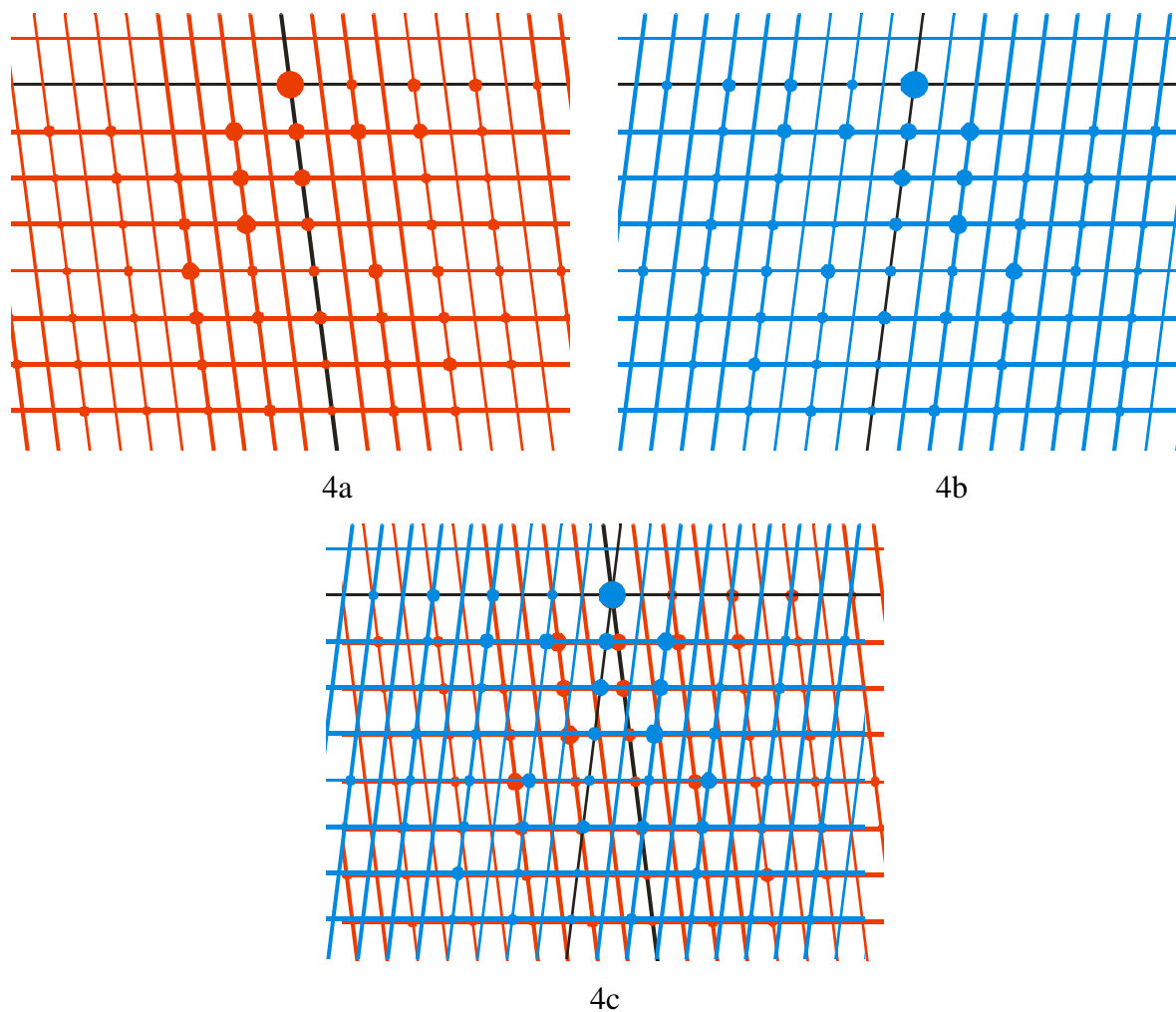


Abbildung 4: Reziproker Gitterplot der Schicht $k=2$ eines monoklinen C-zentrierten Kristalls (4a), gespiegeltes Bild (4b) und Überlagerung der beiden Plots ähnlich einer Verzwilligung (4c)

Nun hat man keine exakte Überlappung der reziproken Gitter, sondern man erkennt drei Arten von Reflexen: 1. nicht überlappte Reflexe, 2. exakt überlappte und 3. teilweise überlappte. Außer bei sehr kleinen zweiten Domänen sollte man dieses Problem also schon bei der Datensammlung erkennen. Es wird Reflexe mit gespaltenen Profilen geben. Einige Reflexe liegen sehr dicht beieinander. Eine Zellbestimmung mit Standardprogrammen wird Probleme machen. Eventuell werden zu große Zellen vorgeschlagen, da Reflexe aus zwei verschiedenen Domänen zur Bestimmung einer Zelle benutzt werden. Daher sind spezielle Programme zur Zellbestimmung bei nicht-merohedrischer Verzwilligung entwickelt worden.

2.4.1. Zellbestimmung

Die Programme DIRAX (Duisenberg, 1992) und GEMINI (Sparks, 1997, Bruker-AXS, 1999) berücksichtigen, dass nur ein bestimmter Anteil der Reflexe von einer Orientierungsmatrix indiziert wird. Als Ergebnis wird eine Liste von möglichen Lösungen generiert. Wenn eine Lösung akzeptiert wird, wird ein zweiter Zellbestimmungsdurchlauf mit all den-

jenigen Reflexen durchgeführt, die von der ersten Orientierungsmatrix nicht indiziert worden sind. Danach wird das Zwillingsgesetz mit folgenden Formeln bestimmt.

$$\mathbf{T} = \mathbf{A}_2^{-1} \cdot \mathbf{A}_1 \quad (1)$$

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{h}_1 = \mathbf{h}_2 \quad (2)$$

mit \mathbf{A}_i Orientierungsmatrix i , \mathbf{h}_i Indices i und \mathbf{T} das Zwillingsgesetz.

Ist die zweite Domäne viel schwächer, kann das problematisch sein, da nicht genügend Reflexe vorhanden sind, die nur zu dieser Domäne gehören. Daher hat das Programm CELL_NOW (Sheldrick, 2003) eine andere Philosophie. Hier wird die Zelle der ersten Orientierungsmatrix im reziproken Raum gedreht, bis eine weitere gefunden wird, die möglichst viele Reflexe indiziert. Die Drehung beschreibt dann das Zwillingsgesetz. So werden also die verschiedenen Orientierungsmatrizen und das Zwillingsgesetz in einem Schritt gefunden.

Manchmal ist die zweite Domäne so schwach, dass sie bei der Messung nicht entdeckt wird. Erst Probleme bei der Verfeinerung lassen auf Verzwillingung schließen. Dann kann man mit dem Programmen wie Rotax (Cooper *et al.*, 2002) bzw. TwinRotMat (Spek, 2003) auf nicht-meroedrische Verzwillingung testen. Hier werden mögliche Zwillingsmatrizen generiert. Dann wird eine potentielle Matrix auf diejenigen Reflexe angewendet, bei denen die Differenz zwischen F_o und F_c am größten ist. Erhält man mit dieser Transformation Indizes, die möglichst dicht an ganzen Zahlen sind, kann die Differenz zwischen F_o und F_c möglicherweise durch nicht-meroedrische Verzwillingung erklärt werden.

2.4.2. Datenprozessierung

Auch die Integration von nicht-meroedrischen Zwillingen benötigt spezielle Routinen. Man hat drei Typen von Reflexen: Reflexe, die nicht überlappen, Reflexe, die exakt mit Reflexen einer weiteren Domäne überlappen und Reflexe, die nur teilweise mit einem Reflexe einer anderen Domäne überlappen. Diese dritte Gruppe ist die problematischste, denn man kennt den Grad der Überlappung nicht. Wenn man nur die Orientierungsmatrix der Hauptdomäne zur Integration nimmt, wird nur ein Teil der Intensität des Reflexes der anderen Domäne zur Intensität des Reflexes hinzuaddiert.

In dem Programm SAINT (Bruker, 2001) können die Informationen von bis zu vier Orientierungsmatrizen verarbeitet werden. Das erfolgt folgendermaßen: Das Programm überprüft, ob eine Überlappung vorliegt, dann versucht es, anhand der gelernten Profile, die Intensitäten der einzelnen Reflexe abzuschätzen. In der Rohdaten-Datei gibt es dann also nur überlappenden oder nicht-überlappende Reflexe. Ähnlich wie in der HKLF5-Datei werden

den Reflexen mit Hilfe der Batch-Nummer die Domänenzugehörigkeit zugeordnet. Diese Rohdaten-Dateien von Zwillingen erhalten die Endung *.mul*.

2.4.3. Skalierung, Absorptionskorrektur, Mergen und Generieren des Datenfiles

Auch *.mul*-Dateien benötigen wieder eine spezielle Behandlung und damit eine spezielle Version des Programms SADABS (Sheldrick, 1997), das dann TWINABS (Sheldrick, 2002) genannt wurde. Zusätzlich zur Skalierung und Absorptionskorrektur von SADABS, produziert TWINABS die HKLF5-Datei, die im Detail beschreibt, welcher Reflex mit welchem überlappt.

Es gibt verschiedene Optionen, wie die Parameter zur Modellierung der systematischen Fehler verfeinert werden. Man kann z.B. nur ein Modell, oder aber für jede Domäne ein separates Modell verfeinern. Normalerweise reicht ein Modell für alle Domänen. Nur wenn diese makroskopisch unterscheidbar sind, können unterschiedliche Modelle für die verschiedenen Domänen sinnvoll sein - vorausgesetzt man hat genug Daten.

Auch bei der Ausgabe der Daten gibt es verschiedene Möglichkeiten: entzwillingt (HKLF4 Format) oder verzwilligte Daten, gemergte oder ungemergte, alle Reflexe oder Reflexe, die Anteil an bestimmten Domänen haben (nur für das HKLF5-Format). Normalerweise sollte das entzwilligte File nur zur Strukturlösung genommen werden, während die Verfeinerung mit den verzwilligten Daten durchgeführt werden sollte. Da SHELXL keine HKLF5-Daten mergen kann, sollte das Mergen vorher stattfinden. Auch ist es sinnvoll, nur Reflexe zu benutzen, die Anteil an der Hauptdomäne haben, da ähnliches gilt, wie oben bei den partiell-meroedrischen Daten: meist sind diese Daten besser bestimmt und zusätzliche Reflexe einer weiteren Domäne sind nicht unabhängig von Reflexen der Hauptdomäne, so dass die Zahl der unabhängigen Reflexe verfälscht würde.

2.4.4 Noch ungelöste Probleme

Der kritischste Punkt bei der Integration ist die Bestimmung, ob eine Überlappung vorliegt oder nicht. Wie bei dem Beispiel gezeigt wird, gibt es bei SAINT immer eine relativ große Anzahl von Reflexen, die SAINT als nicht-überlappt integriert, obwohl derselbe oder ein symmetrieäquivalenter Reflex auf einem anderen Frame als überlappt betrachtet wird. TWINABS ist aber nicht in der Lage, überlappende und nicht-überlappende Reflexe zu mergen. Daher ist die Zahl der scheinbar unabhängigen Reflexe meist um ca. 20% erhöht. Sicher kann man sich vorstellen, dass ein Reflex eine Überlappung hat, während ein symmetrieverwandter in einer anderen Messposition keine Überlappung zeigt, aber die Zahl derartiger Reflexe sollte doch relativ klein sein. Bei unseren Beispielen beträgt aber die Zahl der so genannten „twin pairing errors“ ca. 20%, was zu hoch erscheint, um einfach ignoriert

zu werden. Oft passen diese Reflexe auch besonders schlecht zum verfeinerten Modell. Eine einfache Möglichkeit ist es, die Reflexe zu verwerfen, die keine Überlappung haben, aber für die es symmetrieäquivalente mit Überlappung gibt. In der Praxis sind die Unterschiede in den Verfeinerungen meist aber so klein, dass die „twin pairing errors“ im Routinebetrieb ignoriert werden können. Dies gilt ganz besonders, wenn die Redundanz hoch ist.

3. Test auf Verzwillingung

Da man (pseudo-)merodrische Zwillinge häufig erst daran erkennt, dass man die Struktur nicht lösen kann, sind Tests auf Verzwillingung sehr hilfreich. Hierbei werden statistische Verfahren zur Intensitätsverteilung benutzt (z.B. Rees, 1980; Yeates, 1997 (<http://www.doe-mpi.ucla.edu/Services/Twinning>); Kahlenberg, 1999; Kahlenberg & Messner, 2001). Bereits erwähnt wurde der Mittelwert von $|E^2-1|$. Er gibt Aussage darüber, wie stark sich die Intensitäten unterscheiden. Für zentrosymmetrische Strukturen liegt dieser Wert bei 0.968 und für nicht-zentrosymmetrische Strukturen bei 0.736. Durch die Summierung der Intensitäten ist dieser Wert bei (pseudo-)meroedrischen Zwillingen häufig verkleinert. Allerdings gibt es weitere Effekte, wie z.B. Pseudo-Translationsymmetrie, die auf die Intensitätsverteilung Einfluss nehmen, so dass auch bei Verzwillingung ein völlig unauffälliger Mittelwert von $|E^2-1|$ auftauchen kann. Liegt aber kein perfekter Zwilling vor, kann man durch einen Vergleich der R_{int} -Werte der unterschiedlichen Lauegruppen, in Kombination mit dem Mittelwert von $|E^2-1|$ -Wert häufig Zwillinge identifizieren. Dies ist für meroedrische Zwillinge in dem Programm XPREP (Sheldrick, 2001) implementiert.

Bei Proteinstrukturen ist der Twinning-Server von Todd Yeates (s.o.) verbreitet. Er benutzt folgende Formeln:

$$J_1 = \alpha I_1 + (1 - \alpha)I_2 \quad (3)$$

$$J_2 = \alpha I_2 + (1 - \alpha)I_1 \quad (4)$$

$$H = (J_1 - J_2)/(J_1 + J_2) \quad (5)$$

wobei I_1 und I_2 die Intensitäten zweier überlappter Reflexe und α der Volumenanteil der kleineren Domäne sind. J_i sind die gemessenen Intensitäten. Für zentrosymmetrische Strukturen gilt dann:

$$\alpha = \frac{1}{2} [1 - \langle |H| \rangle (\frac{\pi}{2})] \quad (6a)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} [1 - \sqrt{2 \cdot \langle H^2 \rangle}] \quad (6b)$$

und für nicht-zentrosymmetrische Strukturen:

$$\alpha = \frac{1}{2} (1 - 2\langle |H| \rangle) \quad (7a)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} [1 - (\sqrt{3} \cdot \langle H^2 \rangle)] \quad (7b)$$

Dies funktioniert natürlich nur für Zwillinge mit $\alpha \neq 0.5$. Außerdem kann der Server nur mit nicht-chiralen Raumgruppen arbeiten.

Für perfekte Zwillinge wird folgendes benutzt:

Für azentrische Daten gilt $\frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} = 2$ bei unverzwilligten Daten und $\frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1.5$ bei

verzwilligten Daten. Es gelten aber die gleichen Einschränkungen wie bei dem Mittelwert von $|E^2 - 1|$. Ein neuerer Test von Padilla & Yeates (2003), der in dem Programm DATAMAN (Kleywegt, 2005) implementiert ist, scheint dieses Problem zu überwinden:

Es wird die Funktion L verwendet, die auf dem ersten Blick wie H aussieht:

$$L \equiv \frac{I(h_1) - I(h_2)}{I(h_1) + I(h_2)} \quad (8)$$

allerdings werden jetzt nicht zwillingsverwandte Reflexe sondern im reziproken Raum benachbarte Reflexe benutzt. Dann ergeben sich statistisch folgende Erwartungswerte:

	$\langle L \rangle$	$\langle L^2 \rangle$
Azentrische Reflexe eines unverzwilligten Kristalls	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
zentrosymmetrische Reflexe eines unverzwilligten Kristalls	$\frac{2}{\pi}$	$\frac{1}{2}$
Azentrische Reflexe eines perfekt verzwilligten Kristalls	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{5}$

Tabelle 2: Erwartungswerte der Funktion L

4. Strukturlösung

Im Prinzip kann man alle verzwilligten Datensätze, bei denen der Volumenanteil der zweiten Domäne deutlich kleiner ist als der Hauptdomäne ($\alpha < 0.4$) entzwilligen. Aus den Formeln (3) und (4) kann man die Intensitäten der einzelnen Reflexe berechnen:

$$I_1 = \frac{(1 - \alpha)J_1 - \alpha J_2}{1 - 2\alpha} \quad (9)$$

$$I_2 = \frac{(1-\alpha)J_2 - \alpha J_1}{1-2\alpha} \quad (10)$$

Allerdings ist diese Prozedur recht grob und die entzwilligten Daten sollten nur zur Strukturlösung verwendet werden. Meistens ist es aber gar nicht nötig. Die Pattersonfunktion eines Zwillings ist ebenfalls die Überlagerung der Pattersonfunktionen beider Domänen, sollte also prinzipiell lösbar sein. Bei Kleinmolekülen funktionieren erstaunlicherweise häufig die automatischen direkten Methoden. In SHELXD (Usón & Sheldrick, 1999) gibt es auch die Möglichkeit, eine Zwillingsmatrix und einen Volumenanteil anzugeben. Es gibt sogar Beispiele in der Literatur, bei denen Strukturen ohne Entzwilligung mit verzwilligten MAD-Daten gelöst worden sind (z.B. Dauter, 2003).

5. Strukturverfeinerung

Bei der Verfeinerung sollte die Verzwilligung berücksichtigt werden. In SHELXL (Sheldrick, 1997) wird die Methode von Pratt *et al.* (1971) und Jameson (1982) verwendet.

$$(F_c^2)^* = \text{osf}^2 \sum_{m=1}^n k_m F_{c_m}^2 \quad (11)$$

Dabei wird der F_c^2 -Wert für jede Domäne berechnet, mit dem Volumenanteil skaliert und dann die Summe gebildet. Dieser neue F_c^{2*} -Wert wird dann im üblichen Least Squares Prozess mit F_o^2 verglichen und angepasst.

Die Summe der Volumenanteile ist natürlich 1. Daher kann man $n-1$ Volumenanteile verfeinern. Der Anteil der Hauptdomäne wird folgendermaßen berechnet:

$$k_1 = 1 - \sum_{m=2}^n k_m \quad (12)$$

Immer wenn alle Reflexe von der Verzwilligung betroffen sind, also bei (pseudo)-meroedrischer Verzwilligung, wird im SHELXL-Eingabe File folgender Zwillingsbefehl benötigt:

```
TWIN r11 r12 r13 r21 r22 r23 r31 r32 r33 n
BASF k2 k3 ... kn
```

r_{ij} beschreibt das Zwillingsgesetz in Matrixschreibweise und BASF verfeinert die Volumenanteile. n ist die Anzahl an Domänen (Defaultwert 2).

Wenn nur ein Teil der Reflexe aus mehreren Komponenten besteht (partielle Merohedrie bzw. nicht-meroedrische Zwillinge), ist es etwas komplizierter. Man benötigt dann ein spezielles Datenfile (HKLF5-Format), das dem Programm detailliert mitteilt, welcher Reflex Anteil an welcher Domäne hat. Dieses File wird mit

```
HKLF 5
```

eingelassen. Die Volumenanteile werden wie oben mit BASF verfeinert. Zu beachten ist, dass bei einem derartigen File Mergen nicht mehr möglich ist. Daher muss dieses erfolgen, bevor die HKLF5-Datei erzeugt wird.

Generell gilt, dass Zwillinge ein schlechteres effektives Daten-Parameter-Verhältnis haben. Daher kann der Einsatz von Restraints sehr sinnvoll sein (Watkin, 1994). Auch mit Restraints kann es passieren, dass die Auslenkungsparameter und die Restelektronendichte qualitativ nicht ganz mit den Werten einer normalen Strukturbestimmung verglichen werden können.

6. Bestimmung der absoluten Struktur

Die Definition des Flackparameters (Flack, 1983, Bernadinelli & Flack, 1985) ist ein Sonderfall von Gleichung (11)

$$\left(F_c^2\right)^* = (1-x)F_c^2(hkl) + xF_c^2(-h-k-l) \quad (13)$$

Hier ist x der Anteil der invertierten Komponente eines scheinbaren racemischen Zwillings. Wenn die absolute Struktur korrekt ist, verfeinert x auf 0. 1 sollte man bei der falschen absoluten Struktur erwarten, während Werte dazwischen für racemische Verzwilligung sprechen. Wichtig ist dabei natürlich, dass auch die Standardabweichung mit berücksichtigt wird.

Die Matrix -1 0 0 0 -1 0 0 0 -1 ist die Defaultmatrix für den TWIN-Befehl, daher werden racemische Zwillinge mit den Befehlen

TWIN

BASF $k2$

verfeinert.

7. Warnzeichen auf Verzwilligung

Es gibt eine Reihe von charakteristischen Warnzeichen, die auf eine mögliche Verzwilligung hinweisen können: (Herbst-Irmer & Sheldrick, 1998).

- Die metrische Symmetrie ist höher als die Laue Symmetrie.
- Der R_{int} -Wert für die höher symmetrische Lauegruppe ist nur wenig größer als für die niedriger symmetrische.
- Falls verschiedene Kristalle derselben Verbindung unterschiedliche R_{int} -Werte für die höher symmetrische Lauegruppe haben, zeigt das deutlich, dass die niedrigere

Lauegruppe die richtige ist und dass bei den verschiedenen Kristallen ein unterschiedlicher Grad an Verzwillingung vorliegt.

- Der Mittelwert für $|E^2-1|$ ist viel kleiner als der Erwartungswert von 0.736 für den nicht-zentrosymmetrischen Fall.
- Die Raumgruppe scheint trigonal, tetragonal oder hexagonal zu sein.
- Die systematischen Auslöschungen passen zu keiner Raumgruppe.
- Obwohl die Daten in Ordnung zu sein scheinen, kann man die Struktur nicht lösen. (Dafür gibt es natürlich eine Reihe von anderen Erklärungen, z.B. falsche Zelle oder falsche Raumgruppe!)
- Die Patterson Funktion erscheint physikalisch unsinnig.
- Man erhält hohe R -Werte, obwohl die Daten von guter Qualität zu sein scheinen. (Natürlich gibt es gerade hierfür eine Menge anderer Erklärungen!)

Die folgenden Eigenschaften sind typisch für nicht-meroedrische Zwillinge, bei denen nicht alle Reflexe von der Verzwillingung betroffen sind.

- Es scheint eine oder mehrere ungewöhnlich lange Achsen zu geben.
- Es gibt Probleme mit der Zellbestimmung bzw. -verfeinerung.
- Einige Reflexe haben sehr schöne, scharfe Profile, während andere gespalten sind.
- $K = \langle (F_o^2) \rangle / \langle (F_c^2) \rangle$ ist systematisch zu hoch für Reflexe mit niedriger Intensität. (Dies könnte auch ein Anzeichen für die falsche Raumgruppe sein!)
- Für alle Reflexe in der Liste der “most disagreeable reflections” im .lst-File ist F_o viel größer F_c .
- Man erhält merkwürdige Restelektronendichte, die weder als Lösungsmittel noch als Fehlordnung interpretiert werden kann.

8. Beispiele

8.1 Meroedrischer Zwilling

Struktur 1 ist ein typisches Beispiel für eine meroedrische Verzwillingung. Obwohl die Kristallqualität gut aussah, gab es Probleme mit der Raumgruppenbestimmung und der Strukturlösung. Die Zusammensetzung war nicht genau bekannt, aber man nahm an, dass der Kristall Osmium, einige Triphenylphosphonium- und Chloridliganden enthielt.

Der Kristall schien trigonale Symmetrie zu besitzen mit $a = b = 12.623(2)$ and $c = 26.325(5)$ Å. Es gab systematische Auslöschungen für eine 3_1 oder 3_2 Achse. Der R_{int} Wert für Lauegruppe $\bar{3}$ war ganz akzeptabel (0.067), aber der Wert für Lauegruppe $\bar{3}m$ war nur wenig höher (0.120). Der Wert für $\langle |E^2-1| \rangle$ (0.510) war deutlich kleiner als die Erwartungswerte.

Diese beiden Beobachtungen ließen Verzwillingung sehr wahrscheinlich erscheinen. Die wahre Raumgruppe war entweder $P3_1$ oder $P3_2$ (das ist nur eine Frage der absoluten Struktur) und die zusätzliche zweizählige Achse der Raumgruppen $P3_221$ oder $P3_121$ (Matrix $0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1$) war die Zwillingsachse. In Raumgruppe $P3_2$ konnte man aus der Pattersonfunktion die Koordinaten von einem Osmium und vier Phosphor- oder Chloratomen finden. Verfeinerte man diese Atome, erhielt man trotz relativ niedriger R -Werte ($wR2(\text{alle Daten}) = 0.57$, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.24$) keine leicht interpretierbare Elektronendichte. Wenn man allerdings die Verzwillingung in der Verfeinerung mitberücksichtigte (TWIN $0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1$ und BASF 0.3) wurde es deutlich besser. Die R -Werte sanken auf 0.13 ($R1$) and 0.35 ($wR2$). Außerdem konnte man in der Elektronendichte mehrere Phenylringe identifizieren. Nach und nach konnte die gesamte Struktur gefunden werden. Im Vergleich zu einem Einkristall brauchte man dazu etwas mehr Schritte, aber am Ende war die Verfeinerung vergleichbar (der Volumenanteil der kleineren Domäne k_2 verfeinerte auf 0.393(2), $R1$ auf 0.0547 und $wR2$ auf 0.1348). Abb. 5 zeigt die Struktur.

Trotz dieser guten Werte gab es noch ein weiteres Problem: SHELXL zeigte die folgende Fehlermeldung: „Possible racemic twinning, try twin refinement“. Das konnte daran liegen, dass die absolute Struktur einer (oder auch beider Domänen) falsch bestimmt war. Der Flackparameter war auf 0.54(2) verfeinert. Oder aber man hatte zusätzlich zu der merodrischen Verzwillingung eine racemische Verzwillingung. Dann gäbe es vier statt zwei Domänen. Dies konnte man in SHELXL mit folgendem Befehlen testen:

TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 -1 -4

BASF 0.2 0.2 0.2

Die 4 gab an, dass nun vier Domänen zu berücksichtigen sind. Das Minuszeichen bedeutete, dass racemische Verzwillingung zusätzlich berücksichtigt werden sollte. Für die vier Domänen brauchte man dann drei Startwerte für BASF. Die Verfeinerung ergab die folgenden Werte $BASF\ 1 = 0.32(2)$, $BASF\ 2 = 0.56(2)$ und $BASF\ 3 = 0.07(2)$.

$BASF\ 1$ war der Volumenanteil k_2 der zweiten Domäne, die durch die Matrix $0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1$ erzeugt wurde, $BASF\ 2$ der Anteil k_3 der dritten Domäne erzeugt durch das Inversionszentrum mit der Matrix $-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1$ und $BASF\ 3$ der Anteil k_4 der vierten Domäne mit der Kombination aus beiden Operationen und der Matrix $0\ -1\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1$. Die verfeinerten Werte für k_1 ($k_1 = 1 - (k_2 + k_3 + k_4)$) und k_4 waren annähernd 0. Das bedeutete, dass wir nicht die originale Domäne und auch nicht die Domäne hatten, die daraus durch den Spiegel erzeugt wurde. Dafür hatten wir die Domäne, die durch das Inversionszentrum und die zweizählige Achse erzeugt wurden. Wir hatten also die falsche absolute Struktur und damit in diesem Fall auch die falsche Raumgruppe. Sie musste in $P3_1$ geändert werden und sämtli-

che Koordinaten mussten invertiert werden. Wenn die ehemals inverse Domäne die Hauptdomäne wird, wird die zweite Domäne daraus durch einen Spiegel generiert. Die Zwillingsmatrix musste also in $0 \ -1 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1$ geändert werden. Die endgültige Verfeinerung endete nun bei $R1 = 0.049$, $wR2 = 0.122$, $k_2 = 0.394(2)$, $\text{Flack } x = 0.03(2)$, was sehr akzeptabel war, wenn man bedenkt, dass diese Daten vor Jahren bei Raumtemperatur vermessen worden sind.

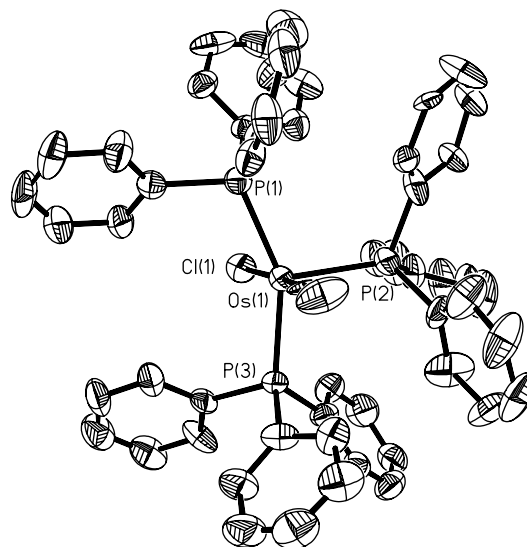


Abbildung 5: Struktur des ersten Beispiels

8.2 Pseudo-meroedrische Verzwilligung

Folgender Datensatz von Anilin wurde bei -100° gemessen. Es gab keinerlei Probleme bei der Integration und Raumgruppenbestimmung. Die Struktur ließ sich problemlos in der Raumgruppe $P2_1/c$ lösen. Aber die Verfeinerung stoppte bei einem $R1$ -Wert von 0.071, obwohl die Daten ziemlich gut aussahen. Der K -Wert ($\text{Mittelwert}(F_o^2) / \text{Mittelwert}(F_c^2)$) für die Reflexe mit der schwächsten Intensität besaß einen Wert von 6.945. Das heißt, dass entweder F_c systematisch zu klein war, also etwas am Modell fehlte - was hier ausgeschlossen werden konnte - oder aber zusätzliche Intensität vorhanden war, hervorgerufen z.B. durch eine zweite Zwillingsdomäne. Mit der Matrix $0 \ 0 \ 1 \ 2 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0$ kann man eine orthorhombische C -zentrierte Zelle aufstellen mit $a = 8.319$, $b = 42.477$ und $c = 5.833 \text{ \AA}$. Der R_{int} -Wert von 0.327 zeigte deutlich, dass die Struktur keine orthorhombische Symmetrie aufweist, allerdings konnte eine pseudo-meroedrische Verzwilligung vorliegen. Die zweizählige Achse, die im orthorhombischen, aber nicht im monoklinen Kristallsystem vorliegt, könnte als Zwillingsachse fungieren. Um die Zwillingsmatrix zu bestimmen, musste man drei Matrizen miteinander multiplizieren.

$$\begin{pmatrix} \text{orthorhombisch} \\ \downarrow \\ \text{monoklin} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{zweizählige} \\ \text{Achse} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{monoklin} \\ \downarrow \\ \text{orthorhombisch} \end{pmatrix}$$

Die letzte Matrix ist die oben genannte Matrix, die erste ihr Inverses. Bei der zweizähligen Achse muss man aufpassen, dass man nicht die monokline Achse nimmt. Es ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} -0.5 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Um zu überprüfen, ob die Matrix sinnvoll ist, sollte man folgende Tests durchführen:

- Diese Matrix sollte die Zelle in eine äquivalente überführen, d.h. bei Anwendung dieser Transformation sollte man vorher und nachher annähernd dieselben Zellkonstanten sehen.
- Die Matrix darf kein Symmetrieoperator der Lauegruppe der Struktur sein. Dies könnte bei diesem Beispiel passieren, wenn man versehentlich die monokline zweizählige Achse verwendet hätte.
- Die Verfeinerung des BASF-Faktors sollte sinnvoll sein, d.h. der Wert sollte zwischen 0 und 1 liegen und die Standardabweichung sollte möglichst klein sein.
- Diese Zwillingsverfeinerung sollte die Verfeinerung verbessern. Falls dies nicht der Fall ist und BASF auf ca. 0.5 verfeinert, könnte das bedeuten, dass keine Verzwilligung vorliegt, sondern die Zwillingsachse eine kristallographische ist und somit die Raumgruppe falsch ist.

Die Zwillingsverfeinerung brachte eine deutliche Verbesserung, obwohl der Anteil der zweiten Domäne nur bei 7.4(2) % lag ($R1 = 0.047$ und $wR2 = 0.124$, $K = 0.957$). In der Literatur gibt es eine Strukturbestimmung von Anilin (Fukuyo *et al.*, 1982), deren Gütekriterien nicht besser sind als unsere.

Dieses Beispiel zeigt, dass man immer, wenn höhere Metrik vorhanden ist, eine Zwillingsverfeinerung testen sollte, auch wenn man im Großen und Ganzen mit seiner bisherigen Verfeinerung zufrieden ist. Es bedeutet nur eine weitere Verfeinerungsrunde mit zwei zusätzlichen Befehlen und kann aber zu einer deutlichen Verbesserung führen.

8.3 Partiiell-meroedrische Verzwilligung

Die Struktur von 2,2,4,4,6,6-Hexa-*t*-butylcyclotrisiloxan (Herbst-Irmer & Sheldrick, 2002) kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Sie ließ sich ohne Probleme lösen und verfeinern, allerdings ergaben sich folgende Warnzeichen: Die R -Werte ($R1 = 0.058$ und $wR2 = 0.1684$) waren höher als man bei der Datenqualität erwartet hatte, es blieb eine Restelektronendichte von $0.95 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und es gab eine lange Liste von Reflexen, die eine – wenn auch geringe – Intensität aufwiesen, obwohl sie ausgelöscht sein sollten. Für alle Reflexe aus der Liste der „most disagreeable reflections“ galt: $F_o > F_c$ und $l = 3n$. Dies ist ein typisches Zeichen für obverse/reverse Verzwilligung. Wie oben erläutert, kommt es in den Schichten mit $l = 3n$ zu einer Überlappung, während in den anderen Schichten, die Reflexe der zweiten Domäne mit systematisch ausgelöschten der ersten zusammenfallen. Also wurde eine Verfeinerung wie oben beschrieben durchgeführt. Es wurde eine HKLF-5-Datei erzeugt und im .ins-File der Befehl BASF ergänzt. Nun lagen die R -Werte bei 0.035 ($R1$) und 0.090 ($wR2$) (s. Abb. 6). Der BASF-Wert verfeinerte auf $0.151(4)$ und der höchste Restelektronenpeak lag bei $0.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In der Literatur (Clegg, 1982) ist die Verfeinerung eines nicht verzwilligten Datensatzes beschrieben, die ähnliche Gütekriterien wie unsere Verfeinerung zeigt.

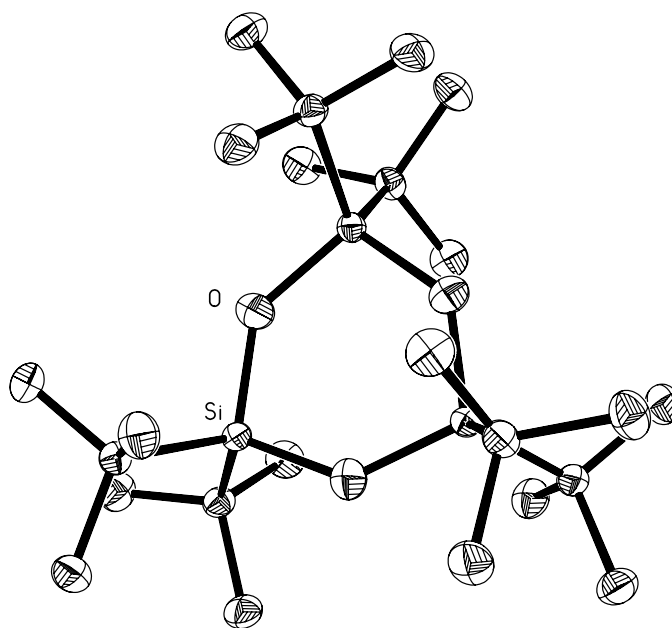


Abbildung 6: Struktur von 2,2,4,4,6,6-Hexa-*t*-butylcyclotrisiloxan

8.4 Nicht-meroedrische Verzwilligung

Die Daten der Struktur von 2-(Chloro-methyl)pyridiniumchlorid (Jones *et al.*, 2002) wurden mit einem Bruker SMART 1000 CCD Flächenzähler gemessen. Die automatische Zell-

bestimmung schlug fehl, man konnte neben schönen schlanken Reflexen gespaltene beobachten, manche Reflexe lagen sehr dicht beieinander. Mit CELL_NOW ließen sich leicht zwei Orientierungsmatrizen finden, die dieses Diffraktionsbild erklärten. Es lag eine monokline Zelle vor und das Zwillingsgesetz war eine zweizählige Achse entlang a^* . Die Daten wurden mit SAINT unter Berücksichtigung beider Orientierungsmatrizen integriert. TWINABS erzeugte eine Datei im HKLF4-Format mit entzwilligten Daten zur Strukturlösung und eine HKLF5-Datei zur Verfeinerung. Diese Datei enthielt gemergte Daten und zwar alle Reflexe, die einen Anteil der Hauptdomäne enthielten.

Die Struktur konnte problemlos in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Die Verfeinerung mit der HKLF5-Datei lieferte gute Ergebnisse: $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.027$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.071$, maximale Restelektronendichte = $0.43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, siehe Abb. 7). Allerdings war nun die Zahl der unabhängigen Reflexe (3435) deutlich höher als mit den entzwilligten Daten (2302). In der Liste der „most disagreeable reflections“ galt für die meisten $F_o > F_c$.

Wenn man diese Reflexe in der HKLF5-Datei suchte, erkannte man, dass für die meisten von ihnen zwei Einträge vorhanden waren. Einmal gab es einen nicht-überlappenden Reflex und einmal einen überlappenden. D.h. auf einem Frame hatte SAINT keine Überlappung festgestellt und auf einem zweiten Frame wurde eine Überlappung für denselben oder einen symmetrieverwandten Reflex bestimmt. Daher konnte TWINABS diese Reflexe nicht mergen. Natürlich kann man sich unterschiedliche Diffraktionsstellungen vorstellen, bei denen es bei der einen zu einer Überlappung kommt und bei der anderen bei einem symmetrieverwandten Reflex nicht, aber die Zahl dieser Paare sollte doch relativ klein sein. Daher scheint SAINT die Überlappung nicht immer richtig zu bestimmen. Als einfache Methode wurden alle diejenigen Reflexe verworfen, die als nicht-überlappend betrachtet wurden und bei denen es einen symmetrieverwandten Reflex gab, bei dem eine Überlappung angenommen wurde. Obwohl fast 30% der Daten betroffen waren, war der Einfluss auf die Verfeinerung gering: $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.027$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.071$, maximale Restelektronendichte = $0.43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die Zahl der unabhängigen Daten lag nun bei 2293. Es scheint also bei Routinebestimmungen möglich zu sein, diese „twin pairing errors“ zu ignorieren, sofern die Redundanz hoch genug ist.

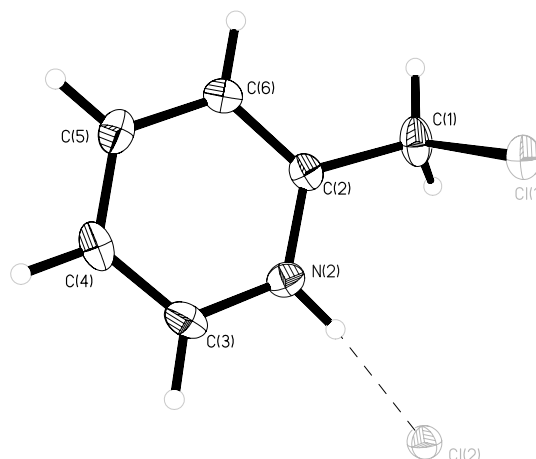


Abbildung 7: Struktur von 2-(Chloro-methyl)pyridiniumchlorid

9. Zusammenfassung

Verzwilligung erscheint aus guten strukturellen Gründen. Wenn Schweratome eine höhere Symmetrie aufweisen als der Rest der Struktur, kann es schwierig sein, zwischen Fehlordnung der Leichtatome oder Verzwilligung zu unterscheiden (Hoenle & von Schnering, 1988). Da eine Zwillingsverfeinerung normalerweise nur zwei Befehle und einen weiteren Parameter kostet, sollte es in solchen Fällen zuerst versucht werden, bevor man Stunden investiert, um eine Fehlordnung zu modellieren. Zwillingsverfeinerung erfordert häufig den Einsatz von Constraints und Restraints, da die Verfeinerung weniger stabil und das effektive Daten-Parameter-Verhältnis geringer ist. Schließlich muss am Ende chemische und kristallographische Intuition zwischen den verschiedenen Zwillings- und Fehlordnungsmo- dellern unterscheiden, wobei es schwierig sein kann, sich sicher zu sein, dass alle Interpretationsmöglichkeiten berücksichtigt worden sind.

10. Literatur:

- Bernardinelli, G. & Flack, H. D. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 500 - 511.
- Bruker (1999). GEMINI, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bruker (2001). SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Cooper, R. I., Gould, R. O., Parsons, S. & Watkin, D. J. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 168-174.
- Clegg, W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1648 - 1649.
- Cruickshank, D. W. J. & McDonald, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 91-11.
- Dauter, Z. (2003). *Acta Cryst.* **D59**, 2004 - 2016.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92 - 96.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876 - 881.

- Friedel, G. (1928). *Leçons de Cristallographie*. Paris: Berger-Levrault.
- Fukuyo, M., Hirotsu, K. & Higuchi, T. (1982), *Acta Cryst.* **B38**, 640 - 643.
- Gornitzka, H. (1997), private communication
- Herbst-Irmer, R. & Sheldrick, G. M. (1998). *Acta Cryst.* **B54**, 443 - 449.
- Herbst-Irmer, R. & Sheldrick, G. M. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 477 - 481.
- Hoenle, W. & von Schnering, H. G. (1988). *Z. Krist.* **184**, 301 - 305.
- Jameson, G. B. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 817 - 820.
- Jones, P. G., Vancea, F. & Herbst-Irmer, R. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o665-o668.
- Kahlenberg, V. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 745 - 751.
- Kahlenberg, V. & Messner, T. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 405 - 405.
- Kleywegt, G. J. (2005), DATAMAN, Uppsala.
- Padilla, J. E. & Yeates, T. O. (2003). *Acta Cryst.* **D59**, 1124-1130.
- Pratt, C. S., Coyle, B. A. & Ibers J. A. (1971). *J. Chem. Soc.* 2146 - 2151.
- Rees, D. C. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 578 - 581.
- Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL-97, University of Göttingen.
- Sheldrick, G. M. (1997). SADABS, University of Göttingen.
- Sheldrick, G. M. (2001). XPREP 6.12, SHELXTL, Bruker-AXS.
- Sheldrick, G. M. (2002). TWINABS, University of Göttingen.
- Sheldrick, G. M. (2003). CELL_NOW, University of Göttingen.
- Sparks, R. A. (1997). Abstact, Annual meeting of the American Crystallographic Association, St. Louis.
- Spek, A. L. (2003) *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- Usón, I. & Sheldrick, G. M. (1999). *Curr. Opinion in Struc. Biol.* **9**, 643 - 648.
- Yeates, T. (1997). *Methods. Enzymol.* **276**, 344-358.
- Watkin, D. (1994). *Acta Cryst.* **A50**, 411 - 437.