

SUOMALAISEN TIEDEAKATEMIAN TOIMITUKSIA
ANNALES ACADEMIÆ SCIENTIARUM FENNICÆ

SARJA
SERIES A

VI. PHYSICA

31

ZUR BESTIMMUNG
DER ATOMFORMAMPLITUDEN DER ATOME
IN KRISTALLEN
AUF GRUND DER EXPERIMENTELLEN
STRUKTURAMPLITUDEN

VON

KAARLE KURKI-SUONIO

HELSINKI 1959
SUOMALAINEN TIEDEAKATEMIA

Vorwort

Ich habe die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. U. KORHONEN sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für die unermüdliche Hilfsbereitschaft, die er mir erwiesen hat, meinen tief empfundenen Dank auszusprechen.

Desgleichen bin ich Herrn Prof. Dr. P. TAHVONEN für viele anregende Ratschläge, die er mir schon seit dem Anfang meiner Arbeit erteilt hat, in grosser Dankbarkeit verbunden.

Besonders bin ich Herrn Prof. Dr. R. NIINI für wertvolle Hinweise und Verbesserungen zu grossem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. N. FONTELL möchte ich für sein stetiges Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen besten Dank sagen.

Der Finnischen Akademie der Wissenschaften bin ich für die Aufnahme dieser Abhandlung in ihre Annalen Dank schuldig. Ein Stipendium des Finnischen Staates für junge Wissenschaftler trug zur Durchführung dieser Arbeit bei, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Herr Dr. H. KRIEGER hat freundlicherweise die deutschsprachliche Fassung durchgesehen.

Im Mai 1959

KAARLE KURKI-SUONIO

Inhalt

	Seite
I. <i>Grundlegende Definitionen und Formeln</i>	7
§ 1. Die Strukturamplitude	7
§ 2. Eigenschaften der Strukturamplitude	8
§ 3. Die Koordinatendarstellung	9
§ 4. Das Gitter	10
§ 5. Der Kristall	11
§ 6. Die Strukturamplitude des Kristalls	12
II. <i>Frühere Verfahren zur Bestimmung der Atomformamplituden der Atome in einem Kristall</i>	13
§ 7. Ein graphisches Näherungsverfahren	13
§ 8. Das KORHONENSche Verfahren	14
III. <i>Die Berechnung der Strukturamplitude einer Teilverteilung</i>	15
§ 9. Das Prinzip des Verfahrens	15
§ 10. Über die Formtransformierten	16
§ 11. Zusammenhang mit dem KORHONENSchen Verfahren	17
IV. <i>Zuverlässigkeit und Auflösungsvermögen des Verfahrens</i>	18
§ 12. Theoretische Genauigkeit	18
§ 13. Über die grundsätzliche Anwendbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung der Atomformamplituden	18
§ 14. Messwerttreue Atomformamplituden und das Konstruieren eines messwerttreuen Kristallmodells	20
§ 15. Zur Bestimmung der Deformationen der Atome	22
V. <i>Rechentechisches</i>	24
§ 16. Das Parallelepipet	24
§ 17. Das Ellipsoid	25
§ 18. Vereinfachungsmöglichkeiten der Berechnungen	27
<i>Zusammenfassung</i>	29
<i>Anhang</i>	31
<i>Literatur</i>	33

I. Grundlegende Definitionen und Formeln

Dieses Kapitel ist eine kurze Übersicht über die nötigen Grundbegriffe und Bezeichnungen. Eingehender werden sie in vielen Spezialwerken behandelt, z.B. [5, 16, 22; bes. *App. V*, 34, 36]. Für ihre exakte Begründung sei auch auf einige mathematische Werke hingewiesen, z.B. [2, 3, 8, 35, 42] sowie [7 : I] besonders für § 4 und [20] für § 6.

§ 1. Die Strukturamplitude.

Für die röntgenographische Strukturanalyse hat EWALD [13] den einfachen Formalismus durch Fouriertransformationen beschrieben. $\varrho(\mathbf{r})$ bezeichne die Dichte einer Elektronenverteilung im \mathbf{r} -Raum als Ortsfunktion. Ihre Fouriertransformierte

$$(1) \quad f(\mathbf{h}) = \mathfrak{F}\varrho(\mathbf{r}) = \int \varrho(\mathbf{r})e^{2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{v}_{\mathbf{r}} \text{ } ^1)$$

wird die Strukturamplitude (=Stra²) der Verteilung genannt. Die Verteilung wird von ihrer Stra auf Grund des FOURIERSchen Integraltheorems durch die Inverstransformation erhalten:

$$(2) \quad \varrho(\mathbf{r}) = \mathfrak{F}^{-1}f(\mathbf{h}) = \int f(\mathbf{h})e^{-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{v}_{\mathbf{h}} \text{ } ^2)$$

Die physikalische Bedeutung von (1) wird ersichtlich, wenn man die von einer gegebenen Elektronenverteilung erzeugte klassische Streuung einer monochromatischen ebenen Röntgenwelle betrachtet und setzt

$$(3) \quad \mathbf{h} = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1)$$

wo λ die Wellenlänge, \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 Einheitsvektoren in der Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Strahls sind. Dann wird eben von der Formel (1) das Verhältnis der erhaltenen Streuwelle zu der von einem Elektron am Nullpunkt gelieferten dargestellt. Ihr absoluter Betrag $|f(\mathbf{h})|$ ist gleich dem Verhältnis der Amplituden und ihr Phasenwinkel $\delta(\mathbf{h})$, vgl. (6),

¹⁾ Wir werden das Volumenelement immer mit dv bezeichnen, mit einem unteren Index, der den zugehörigen Vektorraum ausdrückt. Wenn kein Integrationsbereich besonders angegeben ist, handelt es sich um eine Integration über den ganzen Raum.

²⁾ Im Folgenden wird diese verkürzte Form gebraucht.

gleich der Phasendifferenz dieser beiden Streuwellen. Der Beobachtungspunkt muss dabei jedoch so weit entfernt sein, dass die Strahlen von verschiedenen Teilen der Verteilung dort als parallel (Richtung \mathbf{S}_2) betrachtet werden können.

§ 2. Eigenschaften der Strukturamplitude.

Die Fouriertransformierte einer Summe ist die Summe der Transformaten ihrer Summanden, d.h. die Stra einer Verteilung ist die Summe der Stra:n von ihren Teilen:

$$(4) \quad \mathfrak{F} \sum_r \varrho_r(\mathbf{r}) = \sum_r \mathfrak{F} \varrho_r(\mathbf{r}) = \sum_r f_r(\mathbf{h})$$

Die Transformierte eines Produkts ist das Faltungsprodukt (Konvolution) der Transformaten der Faktoren. Wenn wir mit EWALD [13] das Faltungsprodukt kurz bezeichnen:

$$\int f(\mathbf{s})g(\mathbf{r} - \mathbf{s})d\mathbf{v}_s = \widehat{fg}$$

und wenn $\mathfrak{F}f(\mathbf{r}) = F(\mathbf{h})$ und $\mathfrak{F}g(\mathbf{r}) = G(\mathbf{h})$, so ergibt sich

$$(5) \quad \mathfrak{F}fg = FG \quad \mathfrak{F}^{-1}FG = \widehat{fg}$$

Die Stra ist eine komplexe Funktion und kann also in der Form

$$(6) \quad f(\mathbf{h}) = |f(\mathbf{h})| e^{i\delta(\mathbf{h})}$$

dargestellt werden. Ihre Grösse wird von den Bedingungen

$$|f(\mathbf{h})| \leq \int |\varrho(\mathbf{r})| d\mathbf{v}_r \quad f(0) = \int \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{v}_r$$

begrenzt. Überdies nimmt $|f(\mathbf{h})|$ bei der Zunahme von $|\mathbf{h}|$ um so rascher ab, je gleichmässiger und flacher die Verteilung ist; gerade so bestimmen die Regelmässigkeitseigenschaften von ϱ das asymptotische Verhalten von f .

Im Normalfall ist ϱ reell, woraus folgt: $f(\mathbf{h}) = f(-\mathbf{h})$. Umgekehrt ist die Stra dann und nur dann reell, wenn $\varrho(\mathbf{r}) = \varrho(-\mathbf{r})$. Dann ist entweder $\delta = 0$ und $f = |f(\mathbf{h})|$ oder $\delta = \pi$ und $f = -|f(\mathbf{h})|$. Wichtige Eigenschaften der Stra folgen auch daraus, dass ϱ in der Natur immer positiv ist.

Praktisch ist es oft nützlich, die Stra in den räumlichen Polarkoordinaten auszudrücken. Eine reelle Stra (den Real- und Imaginärteil einer komplexen Stra) kann man dann graphisch als Funktion von $|\mathbf{h}|$ mit einer Kurvenschar $f = f(|\mathbf{h}|; \varphi, \psi)$ darstellen, wo die passend gewählten Richtungszahlen φ, ψ von \mathbf{h} als Parameter betrachtet werden. Gewöhnlich

benutzt man dabei als Variable statt $|\mathbf{h}|$ die Grösse $z = \frac{\sin \Theta}{\lambda} = \frac{1}{2} \mathbf{h}$, wo Θ der BRAGGSche Reflexionswinkel, d.h. 2Θ der Beugungswinkel ist; vgl. (3).

Eine kugelsymmetrische Verteilung hat eine kugelsymmetrische Stra. Die entsprechende Kurvenschar wird zu einer einzigen Kurve $f = f(z)$ reduziert.

Falls die Funktion $\rho(\mathbf{r})$ nicht viel von der Kugelsymmetrie abweicht, kann sie in eine mittlere kugelsymmetrische Verteilung $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ und einen geringen Deformationsteil $\Delta\rho(\mathbf{r})$ zerlegt werden. Ihre Stra f ist dann auch beinahe kugelsymmetrisch, denn die Stra $\bar{f}(\mathbf{h})$ des ersteren Teils ist kugelsymmetrisch und diejenige $\Delta f(\mathbf{h})$ des letzteren überall klein, und gemäss (4) ist $f = \bar{f} + \Delta f$. Die entsprechende Kurvenschar

$$(7) \quad f = \bar{f}(z) + \Delta f(z; q, \psi)$$

wird somit beschränkt gestaltet.

Die Stra eines Atoms in Bezug auf seinen Mittelpunkt wird Atomformamplitude (= Afa^1) genannt.

Wenn die Verteilung aus Atomen besteht, deren Mittelpunkte \mathbf{r}_r und Afa f_r , ($r = 1, 2, \dots, n$) sind, kann man ihre Stra gemäss (4) in der Form

$$(8) \quad f(\mathbf{h}) = \sum_{r=1}^n f_r(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_r}$$

ausdrücken.

§ 3. Die Koordinatendarstellung.

Man nimmt im \mathbf{r} -Raum ein xyz -Koordinatensystem mit den beliebigen linear unabhängigen Einheitsvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ und wählt zum hkl -Koordinatensystem des \mathbf{h} -Raums sein reziprokes Koordinatensystem mit den Einheitsvektoren

$$(9) \quad \mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}$$

Man setzt also $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ und $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ und findet

$$(10) \quad h = \mathbf{h} \cdot \mathbf{a} \quad k = \mathbf{h} \cdot \mathbf{b} \quad l = \mathbf{h} \cdot \mathbf{c} \quad x = \mathbf{r} \cdot \mathbf{a}^* \quad y = \mathbf{r} \cdot \mathbf{b}^* \quad z = \mathbf{r} \cdot \mathbf{c}^*$$

Die Grundgleichungen (1) und (2) lauten dann

$$(11) \quad f(h, k, l) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} \, dx dy dz$$

¹⁾ Im Folgenden wird diese verkürzte Form gebraucht.

$$(12) \quad \varrho(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(h, k, l) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* dhdkdl$$

Es seien $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1$ die Einheitsvektoren eines auf irgendeine andere Weise gewählten $x_1 y_1 z_1$ -Koordinatensystems im \mathbf{r} -Raum und $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{b}_1^*, \mathbf{c}_1^*$ diejenigen des entsprechenden reziproken $h_1 k_1 l_1$ -Koordinatensystems. Der Zusammenhang mit dem vorigen System ergibt sich in der Form folgender linearer Gleichungen:

$$(13) \quad \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a_{11}\mathbf{a} + a_{12}\mathbf{b} + a_{13}\mathbf{c} & x &= a_{11}x_1 + a_{21}y_1 + a_{31}z_1 \\ \mathbf{b}_1 &= a_{21}\mathbf{a} + a_{22}\mathbf{b} + a_{23}\mathbf{c} & y &= a_{12}x_1 + a_{22}y_1 + a_{32}z_1 \\ \mathbf{c}_1 &= a_{31}\mathbf{a} + a_{32}\mathbf{b} + a_{33}\mathbf{c} & z &= a_{13}x_1 + a_{23}y_1 + a_{33}z_1 \\ \mathbf{a}^* &= a_{11}\mathbf{a}_1^* + a_{21}\mathbf{b}_1^* + a_{31}\mathbf{c}_1^* & h_1 &= a_{11}h + a_{12}k + a_{13}l \\ \mathbf{b}^* &= a_{12}\mathbf{a}_1^* + a_{22}\mathbf{b}_1^* + a_{32}\mathbf{c}_1^* & k_1 &= a_{21}h + a_{22}k + a_{23}l \\ \mathbf{c}^* &= a_{13}\mathbf{a}_1^* + a_{23}\mathbf{b}_1^* + a_{33}\mathbf{c}_1^* & l_1 &= a_{31}h + a_{32}k + a_{33}l \end{aligned}$$

Besonders ist somit

$$\frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 \times \mathbf{c}_1}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{b}_1^* \times \mathbf{c}_1^*} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \Delta$$

§ 4. Das Gitter.

Es seien $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ linear unabhängige Vektoren im \mathbf{r} -Raum. Unter dem von ihnen aufgespannten Gitter versteht man die Gesamtheit der Punkte $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$; $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Die Vektoren zu den einzelnen Gitterpunkten heissen Gittervektoren. Jedes Koordinatensystem, dessen Einheitsvektoren Gittervektoren sind, heisst Gitterkoordinatensystem.

Der Bereich $0 \leq x, y, z < 1$ wird die Einheitszelle des xyz -Koordinatensystems genannt. Die kleinste Einheitszelle aller verschiedenen Gitterkoordinatensysteme ist die sog. Elementarzelle des Gitters. Ihr Volumen ist $V_0 = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$.

Man kann mit dem Gitter ein reziprokes Gitter verbinden, das von $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$, (9) aufgespannt wird. Seine Elementarzelle hat das Volumen $V_0^* = 1/V_0$.

Für ein beliebiges Gitterkoordinatensystem gelten die Gleichungen (13), mit ganzzahligen Koeffizienten a_{ij} . Das Volumen V_1 seiner Einheitszelle ist somit ein ganzes Vielfaches von V_0 ; $V_1 = \Delta V_0$, dasjenige des entsprechenden reziproken Koordinatensystems ist dagegen $V_1^* = 1/V_1$

$$= \frac{1}{|\Delta|} V_0^*.$$

Das von $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1$ aufgespannte Gitter ist immer ein Teil des ursprünglichen Gitters, während sein reziprokes Gitter das ursprüngliche reziproke Gitter enthält. In jedem Gitterkoordinatensystem des reziproken Gitters haben so die reziproken Gitterpunkte ganzzahlige Koordinaten. Nur wenn $|\Delta| = 1$ fallen die Gitter zusammen. Dann können auch die Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1$ als erzeugende Vektoren des Gitters aufgefasst werden. Die Form der Elementarzelle kann man also in unendlich vieler verschiedener Weise wählen.

§ 5. Der Kristall.

Als Grundlage der Betrachtungen wird der unendliche Idealkristall gewählt und die folgende Definition gesetzt: Der Kristall ist eine 3-dimensionale periodische Struktur, deren Perioden ein Gitter bilden. Wenn man die Perioden mit $\mathbf{R}_i, (i = 0, 1, 2, \dots)$ bezeichnet, wird somit

$$(14) \quad \varrho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = \varrho(\mathbf{r})$$

mit einem beliebigen \mathbf{r} und mit jeder Periode \mathbf{R}_i .

Ein gegebenes Periodengitter und eine gegebene Struktur der Elementarzelle definieren eindeutig den Kristall.

Eine solche periodische Verteilung kann man immer durch eine Fourierreihe darstellen:

$$(15) \quad \varrho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} A_{\mu} e^{-2\pi i \mathbf{h}_{\mu} \cdot \mathbf{r}}$$

wo die Vektoren \mathbf{h}_{μ} das reziproke Gitter des Periodengitters bilden. Die Kristallstruktur wird auch durch das \mathbf{h}_{μ} -Gitter und die Koeffizienten A_{μ} eindeutig definiert. Die Reziprozität der Gitter \mathbf{R}_i und \mathbf{h}_{μ} und die gewöhnliche Rechenregel der Fourierkoeffizienten

$$A_{\mu} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \varrho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h}_{\mu} \cdot \mathbf{r}} dV_{\mathbf{r}}$$

drücken die Wechselbeziehung der Definitionen gemäss (14) und (15) vollständig aus.

Für die Koordinatendarstellung des Kristalls wird gewöhnlich eins von seinen Gitterkoordinatensystemen angewandt. Die Fourierreihe (15) erhält dann die Form

$$(16) \quad \varrho(x, y, z) = \sum_{hkl} A_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

wo h, k, l ganze Zahlen sind, die Koordinaten sämtlicher \mathbf{h}_{μ} -Gitterpunkte durchlaufend, und wo

$$A_{hkl} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \varrho(x, y, z) e^{2\pi i (hx + ky + lz)} dx dy dz$$

§ 6. Die Strukturamplitude des Kristalls.

Die Stra jedes endlichen Kristalls ergibt sich aus der ursprünglichen Definition (1), (11). Für einen unendlichen Idealkristall dagegen lässt sich die Fouriertransformation nicht unmittelbar ausführen. Die Grenzwertbetrachtungen aber berechtigen uns doch zu folgenden Definitionen.

Die EWALDSche Gitterpunktfunktion $z^1(\mathbf{r})$, [13], ist überall Null ausser an jedem Gitterpunkt \mathbf{R}_i , wo

$$\int_{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i| \leq \varepsilon^1} z^1(\mathbf{r}) d\mathbf{v}_\mathbf{r} = 1$$

Ihre Fouriertransformierte ist die Gitterpunktfunktion $Z^{1/V_0}(\mathbf{h})$ mit

$$\int_{\mathbf{h}-\mathbf{h}_\mu \leq \varepsilon} Z^{1/V_0}(\mathbf{h}) d\mathbf{v}_\mathbf{h} = \frac{1}{V_0}$$

Es sei $\varrho_0(\mathbf{r})$ die Elektronenverteilung einer Elementarzelle des Kristalls und $f_0(\mathbf{h})$ ihre Stra. Dann lässt sich für die Verteilung des ganzen Kristalls schreiben (vgl.(5)):

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_i \varrho_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = z^1 \widehat{\varrho}_0$$

und für seine Stra

$$(17) \quad f(\mathbf{h}) = \mathfrak{F}\varrho(\mathbf{r}) = \mathfrak{F}z^1 \widehat{\varrho}_0 = Z^{1/V_0}(\mathbf{h}) f_0(\mathbf{h})$$

Diese ist nur in den Gitterpunkten \mathbf{h}_μ des reziproken Gitters von Null verschieden und zwar

$$(18) \quad V_0 \int_{|\mathbf{h}-\mathbf{h}_\mu| \leq \varepsilon} f(\mathbf{h}) d\mathbf{v}_\mathbf{h} = V_0 \int_{|\mathbf{h}-\mathbf{h}_\mu| \leq \varepsilon} Z^{1/V_0}(\mathbf{h}) f_0(\mathbf{h}) d\mathbf{v}_\mathbf{h} = f_0(\mathbf{h}_\mu) = F_{\mathbf{h}_\mu}$$

Die Stra des Kristalls wird so zu einzelnen Werten $F_{\mathbf{h}_\mu}$ reduziert. Sie werden Stra:en des Kristalls genannt und bei der Koordinatendarstellung mit F_{hkl} bezeichnet. Sie bestimmen eindeutig die Elektronenverteilung des Kristalls, denn durch die Inverstransformation (2) erhält man aus (17) den Ausdruck

$$(19) \quad \varrho(\mathbf{r}) = \mathfrak{F}^{-1} Z^{1/V_0} f_0 = \int Z^{1/V_0} f_0 e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v}_\mathbf{h} = \frac{1}{V_0} \sum_{\mu} F_{\mathbf{h}_\mu} e^{-2\pi i \mathbf{h}_\mu \cdot \mathbf{r}}$$

$$\text{bzw. } \varrho(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$$

der identisch mit der Fourierreihe (15) bzw. (16) ist, mit

¹⁾ = eine beliebig enge Umgebung des Punktes \mathbf{R}_i .

$$(20) \quad F_{\mathbf{h}_\mu} = V_0 A_{\mathbf{h}_\mu} = \int_{V_0} \varrho e^{2\pi i \mathbf{h}_\mu \cdot \mathbf{r}} dV_{\mathbf{r}}$$

$$\text{bzw. } F_{hkl} = V_0 A_{hkl} = V_0 \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \varrho e^{2\pi i (hx + ky + lz)} dx dy dz$$

II. Frühere Verfahren zur Bestimmung der Atomformamplituden der Atome in einem Kristall

§ 7. Ein graphisches Näherungsverfahren.

Weil jeder Kristall aus Atomen besteht, kann die Stra f_0 seiner Elementarzelle in der Form (8) dargestellt werden, wo f_1, f_2, \dots, f_n die Afa:m der Atome in der Elementarzelle und $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ die Orte ihrer Mittelpunkte sind. Dann folgt somit für die Stra:m (18) des Kristalls

$$(21) \quad F_{\mathbf{h}_\mu} = \sum_{r=1}^n f_r(\mathbf{h}_\mu) e^{2\pi i \mathbf{h}_\mu \cdot \mathbf{r}_r}$$

Wenn das reziproke Gitter und die Lagen der Atome in der Elementarzelle bekannt sind, erhält man somit für jede Stra $F_{\mathbf{h}_\mu}$ eine lineare Gleichung (21), welche von den am Punkte \mathbf{h}_μ genommenen Afa:m-werten erfüllt wird. Eine annähernde Lösung der Afa:m $f_r(\mathbf{h})$ aus den Gleichungen (21) gelingt in gewissen Fällen, vgl. [15, 27].

Wenn die Atomkoordinaten einfache rationale Zahlen sind, vereinfachen sich die Stra:m (21) zu gewissen verschiedenen Typen:

$$(22) \quad F_i = \sum_{r=1}^n c_{ir} f_r, \quad i = 1, \dots, m$$

Die Anzahl m der Typen hängt von der »Irrationalitätszahl«, [12], der Zelle ab.

Sind alle Atome kugelsymmetrisch, so entspricht jedem reellen Typ F_i (dem Real- und Imaginärteil eines komplexen Typs) eine Kurve $F_i = F_i(z)$. Jede Stra kann je nach ihrem Typ an einer von diesen Kurven abgelesen werden.

Wenn man genügend viele Stra:m von einem Typ F_i kennt, kann die ihm entsprechende Kurve approximativ ausgezogen werden. Für einen gegebenen Wert z kann man an den gezeichneten Kurven für F_i die approximativen Werte $\bar{F}_i(z)$ ablesen. Aus dem Gleichungssystem

$$\bar{F}_i(z) = \sum_{r=1}^n c_{ir} f_r(z), \quad i = 1, \dots, m$$

erhält man dann die approximativen Afa:m-werte für diesen Wert z .

Wenn die Atome eines Kristalls nicht viel von der Kugelsymmetrie abweichen, entspricht einem jeden von ihnen eine beschränkte Kurvenschar (7). Die Kurvenscharen, die den verschiedenen Typen (22) entsprechen, sind dann auch beschränkt. Die experimentellen Strahlwerte scheinen darum auch jetzt auf einzelne Kurven konzentriert zu werden, so dass das Verfahren berechtigt zu sein scheint. Durch die Ausgleichung der Werte zu bestimmten Kurven verschwinden jedoch neben den zufälligen Fehlern auch jede im Versuchsmaterial enthaltene Auskunft über mögliche Asymmetrien [27, 30, 44].

Um die gewonnenen Werte der Afa:n den Beobachtungswerten besser anzupassen, sind die Abweichungen der bekannten Strahl von den gezeichneten F_i -Kurven mitzubersichtigen. Falls das bezügliche Material überhaupt Auskunft über eine Asymmetrie enthält, müssen systematische Abweichungen zum Vorschein kommen. Dann ist es aber bereits wegen zufälliger Fehler sehr schwer zu ersehen, wann alle in den experimentellen Werten enthaltenen Auskünfte berücksichtigt worden sind.

Mit dieser Methode hat man die experimentellen Afa:n einer grossen Reihe von Ionen in einfachen Kristallen bestimmt. Ihre praktische Bedeutung liegt darin, dass sie ohne grossen Arbeitsaufwand zu dem besten aus kugelsymmetrischen Atomen aufgebauten Kristallmodell führt. Ihre Anwendbarkeit ist allerdings auf die einfachsten Kristalle beschränkt.

§ 8. Das KORHONENSche Verfahren.

Grundsätzlich enthält die nach den gemessenen Strahl aufgebaute Fourierreihe (19) alles, was in den Messwerten überhaupt steckt. Mit ihrer Hilfe sollte es somit möglich sein, auch die richtigen Korrekturen an den erreichten Afa:n aufzufinden. Eine vollständige 3-dimensionale Fourieranalyse von $\varrho(\mathbf{r})$ ist jedoch sehr mühsam; dazu macht ihre Unanschaulichkeit es schwierig, exakte Schlüsse auf ihrem Grund zu ziehen [24]. Die viel verwendeten, mehr anschaulichen 2-dimensionalen Analysen geben ihrerseits ein zu unvollständiges Bild des Kristalls.

KORHONEN hat für die Berechnung der Afa:n ein Rechenverfahren angegeben, das sich auf die vollständige 3-dimensionale Fourierreihe gründet [24, 27]. Dabei werden die bekannten Strahl als solche, ohne Ausgleichung, angewandt, und es hat somit wenigstens grundsätzlich die Voraussetzung, alle im Versuchsmaterial enthaltenen Auskünfte zu berücksichtigen. KORHONEN hat festgestellt [25, 28, 29], dass durch dieses Verfahren zumindest in einfachen Fällen die früheren Kristallmodelle verbessert werden können. Die Genauigkeit des Verfahrens ist durch Beispiele geprüft worden [26, 27, 29].

Der Grundgedanke des KORHONENSchen Verfahrens ist, sich direkt

auf die Definition gründend, die Strahl $F'_{\mathbf{h}_\mu}$ eines solchen Kristalls auszurechnen, dessen Einheitszelle nur das zu untersuchende Atom enthält, von seiner Umgebung durch eine Kugelfläche abgesondert. Setzt man in der Formel

$$F'_{\mathbf{h}_\mu} = \int_{\text{Kugel}} \varrho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h}_\mu \cdot \mathbf{r}} dV_{\mathbf{r}}$$

für ϱ die Fourierreihe (19) ein und integriert man gliedweise, so ergibt sich das Resultat in der Form einer Reihe [24: Gl. (10)].

Im Folgenden wird, auf allgemeinere Resultate und weitere Anwendungsmöglichkeiten zielend, dieser Gedanke weiter entwickelt, um auch solche Objekte untersuchen zu können, die sich nicht mit einer Kugelfläche von ihren Umgebungen absondern lassen, vgl. [27: S. 6]. Zugleich wird versucht, die Frage nach der Genauigkeit und dem Auflösungsvermögen solcher Methoden zu klären.

III. Die Berechnung der Strukturamplitude einer Teilverteilung

§ 9. Das Prinzip des Verfahrens.

Es sei $\varrho = \varrho(\mathbf{r})$ eine beliebige Elektronenverteilung, für welche die durch (1) definierte Strahl $f = f(\mathbf{h})$ existiert, und T ein Bereich im \mathbf{r} -Raum. Unsere Aufgabe ist die Strahl $f_T(\mathbf{h})$ desjenigen Teils von ϱ zu bestimmen, der sich in T befindet, d.h. die der Verteilung

$$(23) \quad \varrho_T(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varrho(\mathbf{r}) & \text{in } T \\ 0 & \text{ausserhalb von } T \end{cases}$$

Nach der Definition (1) erhält man

$$(24) \quad f_T(\mathbf{h}) = \int_T \varrho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} dV_{\mathbf{r}}$$

Für die Berechnung bedienen wir uns eines Verfahrens, das in der Theorie über den Einfluss der Teilchengrösse und -form auf die Streuung angewandt worden ist. Wir machen mit EWALD [13] und PATTERSON [38] Gebrauch von der Formfunktion des Bereichs

$$(25) \quad s_T(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{in } T \\ 0 & \text{ausserhalb von } T \end{cases}$$

Ihre Fouriertransformierte ist die sog. Formtransformierte des Bereichs

$$(26) \quad \sigma_T(\mathbf{h}) = \tilde{\mathcal{F}} s_T(\mathbf{r}) = \int_T e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} dV_{\mathbf{r}}$$

Jetzt gilt $q_T = q_{s_T}$, woraus gemäss (5) folgt

$$(27) \quad f_T(\mathbf{h}) = \widehat{f\sigma_T} = \int f(\mathbf{k})\sigma_T(\mathbf{h} - \mathbf{k})d\nu_{\mathbf{k}}$$

Wird die Formel (17) der Stra des Kristalls in dieses Resultat eingesetzt, so ergibt sich

$$(28) \quad f_T(\mathbf{h}) = \int Z^{1/T_0}(\mathbf{k})f_0(\mathbf{k})\sigma_T(\mathbf{h} - \mathbf{k})d\nu_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V_0} \sum_{\mathbf{h}_\nu} F_{\mathbf{h}_\nu} \sigma_T(\mathbf{h} - \mathbf{h}_\nu)$$

Dasselbe Resultat erhält man natürlich auch direkt, wenn man die Fourierreihe (19) in (24) einsetzt und gliedweise integriert.

§ 10. Über die Formtransformierten.

Bei praktischen Anwendungen des Verfahrens kommen nur einfache endliche Bereiche in Frage, deren Formtransformierte (26) immer numerisch beherrschbar sind. Wenn T unendlich ist und (26) nicht konvergiert, gibt es keine Formtransformierte in diesem Sinne. Man kann aber auch in diesem Falle den Formalismus bewahren, indem man die Funktion σ_T folgendermassen definiert:

$$\int_T q(\mathbf{r})e^{2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}}d\nu_{\mathbf{r}} = \widehat{f\sigma_T}$$

wo $q(\mathbf{r})$ eine beliebige Funktion sei, deren Fouriertransformierte (1) existiert. In dieser Weise wird z.B. die allgemein bekannte DIRACsche Deltafunktion δ definiert, welche gemäss ihrer Definition: $\widehat{f\delta} = f$, die Formtransformierte des ganzen \mathbf{r} -Raums ist.

In der Theorie über den Einfluss der Teilchengrösse und -form erhalten die Bereiche T immer eine sehr grosse Anzahl von Elementarzellen. Folglich sind ihre Formtransformierten σ_T , vom Standpunkt der Berechnungen aus gesehen, der DIRACschen Deltafunktion in beträchtlichem Grade ähnlich; vgl. [20]. Das bedeutet, dass sie beachtliche Werte nur in der unmittelbaren Umgebung des Ursprungs erhalten und sonst überall sehr klein sind. Praktisch betrachtet verschwindet die Reihe (28) somit überall ausser in einer engen Umgebung von jedem Gitterpunkt \mathbf{h}_ν , wo sie übrigens auf je ein einziges Glied reduziert wird [13, 32, 33, 38].

Hier brauchen wir dagegen in erster Linie Bereiche T , die kleiner als die Elementarzelle sind, weil wir die Reihe (28) zur Bestimmung der Strahl von Atomen und Atomgruppen anwenden wollen. Die Abnahme der Funktion σ_T bei wachsenden grossen Werten von \mathbf{h} ist auch jetzt evident und verstärkt deutlich die Konvergenz der Reihe (28). Man muss jedoch wie bei einer Fouriersumme viele Glieder in die Teilsumme einschliessen.

bevor das Restglied als bedeutungslos anzusehen ist (vgl. [27], § 14), und die Werte von f_T sind in einem weiten Gebiet des \mathbf{h} -Raums beachtlich.

Wir sehen, dass bereits wegen der Grössenordnung der Bereiche T das Rechnen sich anders gestaltet als in den bisherigen Anwendungen. Natürlich bringt auch der neue Zweck neue Probleme mit sich. In der Theorie über den Einfluss der Teilchengrösse und -form waren die Formtransformierten der verschiedenen geformten Bereiche und ihre allgemeine Eigenschaften von Interesse [13, 32, 38]. Uns aber ist es vonnöten, ausdrücklich die numerischen Werte der Funktion σ_T genau zu kennen; die Durchführbarkeit des Verfahrens hängt in hohem Grade davon ab, ob diese Werte sich in einfacher Weise berechnen lassen.

Die Formtransformierten einiger einfacher Bereiche sind auch in analytischer Form ausdrückbar. Dies ist wenigstens immer dann der Fall, wenn die Grenzfläche des Bereichs aus lauter Ebenenstücken besteht [32, 33, 41]. PATTERSON [38] hat Formtransformierte von einigen der einfachsten Bereiche angegeben.

Mit Hinsicht auf die Anwendung des Verfahrens sind im Kapitel V dieser Abhandlung eingehend die Fälle behandelt worden, wo der Bereich T ein Parallelepipet bzw. ein Ellipsoid ist.

§ 11. Zusammenhang mit dem KORHONENSchen Verfahren.

Zum KORHONENSchen Verfahren [24] gelangt man, wenn man den zu betrachtenden Bereich T , bei KORHONEN eine Kugel, von sämtlichen Einheitszellen des Kristalls gleichzeitig absondert. Auch der abgesonderte Teil als Ganzes ist dann ein Kristall, ebenfalls seine Formfunktion (25), vgl. § 5.

Besonders ist es nützlich zu beachten, dass man beim KORHONENSchen Verfahren nicht unbedingt eine Elementarzelle des Kristalls zum Ausgangspunkt nehmen muss, vgl. [29]. Man kann dafür ebenso gut die Einheitszelle eines beliebigen Gitterkoordinatensystems wählen, die dann zur Elementarzelle des abgesonderten Kristalls und seiner Formfunktion wird.

Die Strahlen $F'_{\mathbf{k}_j}$ des abgesonderten Kristalls sind nach (18) gleich mit den Werten des Ausdrucks (28) an den Gitterpunkten \mathbf{k}_j seines reziproken Gitters:

$$(29) \quad F'_{\mathbf{k}_j} = f_T(\mathbf{k}_j) = \frac{1}{V_0} \sum_{\mathbf{h}_\mu} F_{\mathbf{h}_\mu} \sigma_T(\mathbf{k}_j - \mathbf{h}_\mu)$$

Diese Gleichung ist grundsätzlich dieselbe wie die von KORHONEN mit einer Kugel als T entwickelte Gleichung. [24: Gl. (10)].

Die Gleichung (28) wirkt vollständiger als (29), weil sich mit dieser die Werte von f_T nur an einzelnen Punkten \mathbf{k}_j berechnen lassen. Der Unter-

schied ist praktisch bloss scheinbar, denn, wenn man eine genügend grosse Einheitszelle wählt, so wird die Punktmenge \mathbf{k}_j , $j = 0, 1, \dots$ beliebig dicht, vgl. § 4.

IV. Zuverlässigkeit und Auflösungsvermögen des Verfahrens

§ 12. Theoretische Genauigkeit.

Das vorgelegte Verfahren ist rein mathematisch und als solches auch exakt. Wenn eine Stra $f(\mathbf{h})$, bzw. einige Strahlen $F_{\mathbf{h}_\mu}$, gegeben sind, erhält man die genau entsprechende Verteilung $\varrho(\mathbf{r})$ durch das Fourierintegral (2), bzw. die Fourierreihe (19). Gleicherweise sind die Werte von (27), bzw. (28), die genau richtigen Werte der Stra des aus dieser Verteilung abgesonderten Teilbereichs T .

Dies bedeutet, dass man immer zur Ausgangsfunktion $f(\mathbf{h})$ zurückgelangt, wenn man die Strahlen (27) aller Teilbereiche summiert. Wenn man nämlich den \mathbf{r} -Raum beliebig in die Teile T_1, T_2, \dots, T_n eingeteilt hat, gilt $\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{r=1}^n \varrho_{T_r}(\mathbf{r})$ identisch, woraus folgt

$$(30) \quad f(\mathbf{h}) = \sum_{r=1}^n f_{T_r}(\mathbf{h}) = \sum_{r=1}^n \widehat{f}_{\sigma_{T_r}}$$

Beim Kristall kann man gleicherweise die Elementarzelle in die Teile T_1, T_2, \dots, T_n einteilen, und man erhält dann die identische Gleichung

$$f_0(\mathbf{h}) = \sum_{r=1}^n f_{T_r}(\mathbf{h})$$

und somit besonders

$$(31) \quad F_{\mathbf{h}_\mu} = \sum_{r=1}^n f_{T_r}(\mathbf{h}_\mu) = \frac{1}{V_0} \sum_{r=1}^n \sum_j F_{\mathbf{h}_j} \sigma_{T_r}(\mathbf{h}_\mu - \mathbf{h}_j)$$

für beliebige Ausgangswerte $F_{\mathbf{h}_\mu}$.

Durch das Verfahren können wir keine solchen Resultate hervorbringen, die nicht schon in der entsprechenden Fourierreihe enthalten wären, aber es geht auch nichts verloren. Die Resultate sind also ebenso gut wie die benutzten Strahlenwerte.

§ 13. Über die grundsätzliche Anwendbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung der Atomformamplituden.

Wenn die Strahlen des Kristalls bekannt sind, führt unser Verfahren zur detaillierten Analyse seiner Struktur. Es ist aber nicht ohne weiteres klar, dass es dann auch die Atome lösen könnte. Es gibt ja einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den Resultaten der Reihe (28) und den Atomen. Die

Reihe ergibt die Stra eines begrenzten Bereichs, während die Afa die Stra eines Atoms ist. Sie fallen nur dann zusammen, wenn die Verteilung des Atoms sich gänzlich und allein in dem Bereich befindet [27]. Für das zu betrachtende Atom muss der Bereich T immer so gewählt werden, dass diese Bedingung möglichst gut erfüllt wird.

Wenn ϱ im Zwischenraum der Atome merklich von Null verschieden ist, hat ϱ_T selbstverständlich einen Unstetigkeitssprung am Rande von T . In f_T kommen dann gewisse zusätzliche Wellungen vor (das GIBBSsche Phänomen, vgl. § 14). Dies ist aber eine völlig mathematische Erscheinung und kann physikalisch betrachtet ohne weiteres ausgeglichen werden. Was das für ϱ_T bedeutet, ist offenbar. Im Falle eines nichtverschwindenden ϱ am Rande gibt es im Randgebiet eine Verteilung $\Delta\varrho$, die man dem betrachteten Atom weder unbedingt zu- noch abrechnen kann. Die Ausgleichung von f_T bedeutet eine solche Teilung von $\Delta\varrho$ zwischen dem Atom und seiner Umgebung, dass die Verteilung des Atoms in der Nähe des Randes von T regelmässig bis auf Null herabsinkt, d.h. eine Glättung der Sprungstelle von ϱ_T .

Die Werte von ϱ am Rande von T zeigen uns qualitativ, inwieweit die Teilung von $\Delta\varrho$ willkürlich ist, und geben dadurch eine Schätzung für die Ungenauigkeit oder Unbestimmtheit des Resultats. Die Differenz zweier möglicher Teilungen von $\Delta\varrho$ muss offenbar immer klein und ziemlich flach sein, und die verschiedenen Schätzungen für die Afa können darum nur bei kleinen Werten von $|\mathbf{h}|$ merklich voneinander abweichen. Wenn wir aber annehmen können, dass T die richtige Elektronenzahl für das Atom abtrennt, gilt die durch unser Verfahren erhaltene Schätzung direkt auch bei kleinen Werten von $|\mathbf{h}|$.

Die Voraussetzungen für das zuverlässige Berechnen einer Afa können in dieser Hinsicht sehr verschieden sein. In den Ionenkristallen kann jedes Ion von einem sogar verhältnismässig weiten, nahezu leeren Raum umgeben sein, so dass die brauchbaren Bereiche T innerhalb weiter Grenzen wählbar sind, vgl. [26, 27, 30]. Auch erscheinen dann keine Wellungen in f_T . Andererseits gibt es sehr dichte Atomgruppen, deren Atome sich nicht getrennt untersuchen lassen. Doch kann eine solche Gruppe als ein Ganzes von ihrer Umgebung abgesondert sein und sich dadurch als ein günstiges Untersuchungsobjekt darbieten.

Wir können zwei verschiedene Faktoren unterscheiden, die veranlassen, dass die Atome nicht scharf getrennt erscheinen. Es kann sich um eine homöopolare oder metallische Bindung zwischen den Atomen handeln. Dann gibt es ein statisches $\Delta\varrho$, und genaue Afa:n existieren gar nicht. Die Ungenauigkeit des Resultats ist dann ein Ausdruck für die Ungenauigkeit der Definition der Afa. Andererseits bewirkt die Wärmebewegung eine teilweise statistische Überlappung auch der Verteilungen getrennter

Atome. Für jedes einzelne Atom könnte dann die Afa wohl definiert sein, man vermag sie aber nicht experimentell zu bestimmen. Der Umfang der Ungenauigkeit ergibt in diesem Fall die wirklichen Fehlergrenzen.

Diese zwei Faktoren lassen sich indessen nicht voneinander trennen. Eine Bindung kann man jedoch (jedenfalls bei nicht sehr hohen Temperaturen) als einen so viel stärkeren Faktor ansehen, dass die Grössenordnung der Ungenauigkeit meistens dadurch bestimmt wird. Darum gilt qualitativ folgendes: Wenn die Strahl des Kristalls bekannt sind, so ergibt unser Verfahren die Afa mit der Genauigkeit, mit der sie überhaupt definierbar sind.

§ 14. Messwerttreue Atomformamplituden und das Konstruieren eines messwerttreuen Kristallmodells.

Um die Afa eines Kristalls untersuchen zu können, müssten wir die Strahl $F_{\mathbf{h}}$ kennen. Wir kennen sie aber höchstens im Messbereich $|\mathbf{h}| \leq 2/\lambda$ mit einer gewissen Genauigkeit, die von der Genauigkeit der Streuungsmessungen und der Lösung des Phasenproblems abhängt. Jede Strahlfolge, die im Messbereich mit dieser Genauigkeit mit den experimentellen Werten zusammenfällt, ist somit völlig messwerttreu. Wenn nur die experimentellen Werte genügend gut sind, beruhen die Aussagen über den Kristall zunächst darauf, welche Bedingungen wir für die Werte $F_{\mathbf{h}}$ für $|\mathbf{h}| > 2/\lambda$ aufstellen können. (Die Ungenauigkeit des Gitters lassen wir hier ausser acht. Ihre Einwirkung ist jedoch offenbar, weil jede Veränderung am Gitter bestimmten Lineartransformationen vom \mathbf{r} - und \mathbf{h} -Raum entspricht.)

Wir wissen, dass ρ reell und nicht-negativ ist. Es ist ferner eine mit ihren Ableitungen stetige Funktion und erfüllt in jedem Einzelfall gewisse Symmetriebedingungen, (vgl. § 2).

Eine mehr eingehende Bedingung bedeutet die Kenntnis, dass der Kristall aus Atomen aufgebaut ist, die aber sich nicht scharf mathematisch ausdrücken lässt. Das bedeutet, dass ρ an den Stellen der Atomzentren Maxima hat und im Zwischenraum der Atome flach ist, und dass die Strahl von der Form (21) sind. Über seine Afa wissen wir, dass sie sehr regelmässig sind und einen recht einfachen allgemeinen Verlauf haben. Asymptotisch verhalten sie sich wie $e^{-c|\mathbf{h}|^2}$ ($c =$ eine Konstante, die von der Richtung von \mathbf{h} abhängen kann). Daher kommt es, dass die theoretischen und früheren experimentellen Werte im allgemeinen eine verhältnismässig gute Schätzung für jede Afa ergeben. Die gemessenen Strahl kann man dann approximativ mit den Werten eines so konstruierten Hilfsmodells weiter fortsetzen. Die entsprechenden Funktionen ρ und f_T erhält man dann durch die sog. Differenzenreihen [10, 27, 34, 39].

Bei der Untersuchung der Gültigkeit des erhaltenen Modells können

wir auf eine wichtige Eigenschaft, die örtliche Konvergenz, der Fourierreihen hinweisen [3, 8]. Qualitativ genommen bedeutet sie, dass die Schnelligkeit der Konvergenz in einem Bereich nur von denjenigen Eigenschaften der darzustellenden Funktion abhängen, die sie in diesem Bereich und in seiner unmittelbaren Umgebung hat. Sie ist am grössten dort, wo die Funktion am flachsten ist. Ein Unstetigkeits- oder sonst sehr steiler Sprung veranlasst das sog. GIBBSsche Phänomen: in den Teilsummen kommen in der Nähe der Sprungstelle Wellen vor, die um so höher sind und um so weiter reichen, je grösser und steiler der Sprung ist, und deren Wellenlänge ungefähr die des ersten vernachlässigten Glieds ist [8, 17, 35].

Die abgebrochene Fourierreihe (19) ergibt so um die Atome konzentrische Minima und Maxima mit einer Wellenlänge $\approx \lambda/2$ [4, 19, 23, 34, 36: A I 8] analog zu den Diffraktionserscheinungen in der Optik [6]. Sie sind bei den schweren Atomen am stärksten und reichen am weitesten, hängen aber auch vom Atomvolumen ab. Mit zunehmender Temperatur werden sie niedriger, indem die Maxima breiter und flacher werden [17]. Weil es sich jedoch nicht um eine eigentliche Unstetigkeit handelt, verschwinden sie, wenn man in der Teilsumme genügend viele Glieder einschliesst [36: S. 60].

Wenn wir für die Fortsetzung der Strahl $F_{\mathbf{h}''}$ ein Modell mit der Verteilung ϱ' und mit den Strahl $F'_{\mathbf{h}''}$ anwenden, so erhalten wir als Resultat die Verteilung $\varrho' + \frac{1}{V_0} \sum_{\mathbf{h}''} (F_{\mathbf{h}''} - F'_{\mathbf{h}''}) e^{-2\pi i \mathbf{h}'' \cdot \mathbf{r}}$, deren letzterer Teil die abgebrochene Fourierreihe, entsprechend der Verteilung $\varrho - \varrho'$, ist. Sie gibt also ein gutes Bild von der wirklichen Verteilung ϱ überall, wo $\varrho - \varrho'$ flach ist, somit auch bei den Atomen, die durch ϱ' gut dargestellt werden. Ein grosser Fehler in einem Atommodell erzeugt Diffraktionswellen um das entsprechende Maximum und wird dadurch erkennbar. Bei kleineren Fehlern wird diese Erscheinung undeutlich und kann nicht mehr die Fehler offenbaren. Weil wir nicht wissen können, wann das Modell genügend gut ist, bleibt das Bild somit in der Nähe der Maxima gewissermassen unbestimmt, vgl. [1, 19, 21, 30, 39, 40, 44].

Im Zwischenraum, wo bereits ϱ selbst flach ist, wird das Bild auch mit einem weniger guten Modell recht gut. Die Atome treten somit schon dann getrennt hervor und müssen bestimmte Afsatz haben und zwar mit derselben Genauigkeit wie beim wirklichen ϱ , (vgl. § 13). Unser Verfahren liefert eine Möglichkeit, den Verlauf dieser Afsatz direkt zu prüfen, und dadurch die anschaulichste und genaueste Methode zur Beurteilung der Annehmbarkeit des Modells.

Die messwerttreuen Afsatz sind natürlich von der Fortsetzung der Strahl abhängig. Die Kenntnis der Elektronenzahl der Atome und die Bedingung

(31), die besagt, dass die erzielten Afa:n immer die Gleichungen (21) erfüllen, vgl. [26], bedeuten jedoch eine recht starke Begrenzung, von welcher die möglichen Variationen der messwerttreuen Afa:n im Messbereich zwischen enge Grenzen reduziert werden. (Dies ist auch der Grundgedanke des Näherungsverfahrens in § 7.) So können wir sagen, dass das Fortsetzen der Stra:n in einem gewissen Sinne auch ein Fortsetzen der Afa:n bedeutet, und eine schlechte Fortsetzung der Stra:n eine schlechte Fortsetzung der Afa:n liefert [27]. Einer solchen Afa, deren Fortsetzung sich nicht an das Anfangsteil ganz regelmässig anschliesst, entspricht eine Verteilung mit Diffraktionswellen ringsherum [11, 15, 40], während eine gute Fortsetzung keine Wellungen veranlasst. (Diese sind dieselben Wellen, von welchen zuvor die Rede war, nur von einem anderen Standpunkt aus gesehen.)

Wir müssten demgemäss auch imstande sein, mit unserem Verfahren ein annehmbares Modell ohne Diffraktionswellen zu konstruieren. Wir haben lediglich jedes Atom im Hilfsmodell so zu berichtigen, dass es mit der durch das Verfahren berechneten Afa im Bereich $|\mathbf{h}| \leq 2/\lambda$ zusammenfällt. Jedenfalls ist es sicher, dass wir durch unser Verfahren die Art der zu fordernden Korrekturen viel anschaulicher erkennen, als es bloss mit Hilfe der Fourierreihe möglich ist.

§ 15. Zur Bestimmung der Deformationen der Atome.

Die Abweichungen von der Kugelsymmetrie bei der einem Atom entsprechenden Verteilung können von der Wärmebewegung oder von den Deformationen der Elektronenschalen herrühren. Die Wärmebewegung betrifft das ganze Atom, während die denkbaren Deformationen sich auf die äusseren Elektronenschalen beschränken, vgl. [9: *Discussion*].

Die rasche Konvergenz der Fourierreihe zwischen den g -Gipfeln bedeutet, dass der Anteil der äusseren Elektronenschalen an den Stra:n rasch bis zur Bedeutungslosigkeit abnimmt, vgl. [14]. Die Auskünfte über die Deformationen sind somit praktisch gesehen vollständig in einem genügend genauen Messmaterial enthalten; die Wahl seiner Fortsetzung ausserhalb des Messbereichs wirkt nur auf die Form der Maxima selbst, vgl. § 14.

Falls wir wissen, dass die Wärmebewegung eines Atoms kugelsymmetrisch ist, dürfen wir nur solche Hilfsmodelle akzeptieren, wo die Afa dieses Atoms ausserhalb des Messbereichs kugelsymmetrisch ist. So erhalten wir für die entsprechende Verteilung einen völlig kugelsymmetrischen Innenteil. Wenn man die Afa dieser Verteilung gemäss (7) teilt, so ist die Wirkung des Innenteils gänzlich in dem kugelsymmetrischen Teil enthalten. Die Wahl der Fortsetzung der Stra:n wirkt somit dann nur auf den Innenteil des Atoms (vgl. § 14), d.h. auf den durchschnittlichen Verlauf der Kurvenschar, die der Afa entspricht. Der Deformationsteil, d.h. die gegenseitigen Unterschiede zwischen den Kurven der Schar, ist davon unabhängig

und wird darum durch unser Verfahren zuverlässig zum Vorschein gebracht. Nicht einmal ein regelmässiger Anschluss der Fortsetzung ist dabei notwendig. Die Modelle der Nachbaratome müssen allerdings genügend gut sein, damit ihre Diffraktionswellen nicht bis in den gebrauchten Bereich T hineinreichen, denn ihre Wirkung würde ausdrücklich auf den Deformationsteil gerichtet sein.

Diejenigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kurven der Schar, die von der Deformation der äusseren Elektronenschalen herrühren, sollen ihrer Natur gemäss rasch mit der Zunahme von $|\mathbf{h}|$ abnehmen. Falls sie nicht einmal bei grossen Werten von $|\mathbf{h}|$ verschwunden sind, ist die Vermutung einer Kugelsymmetrie der Wärmebewegung offenbar nicht vollständig stichhaltig. Dies alles gilt unter der wohlbegründeten Voraussetzung, dass der Deformationsteil dieses Atoms keine steilen Sprünge enthält.

Diese Betrachtungsweise kann man augenscheinlich auch für andersartige Fälle verallgemeinern. Die Kenntnis der Form, die der Innenteil des Atoms infolge der Wärmebewegung annimmt, gibt offenbar den Grund für die Bestimmung der Abweichungen der äusseren Elektronenschalen von der Symmetrie des Innenteils.

Man kann z.B. von der Wärmebewegung eines Atoms annehmen, dass der Innenteil, der sonst kugelsymmetrisch wäre, durch ihre Einwirkung in bekannter Weise ellipsoidsymmetrisch wird [10]. Dann kann man diejenige Lineartransformation des \mathbf{r} -Raums bestimmen, die ihn kugelsymmetrisch macht. Die entsprechende Lineartransformation des \mathbf{h} -Raums transformiert die diesem Innenteil entsprechende Stra gleicherweise in eine kugelsymmetrische. (Eine Lineartransformation des \mathbf{h} -Raums bedeutet für jede Kurve der Afa:nkurvenschar eine bestimmte affine Transformation in der Richtung der z -Achse, und zugleich eine Änderung ihrer Parameter φ, ψ nach einer bestimmten Regel.)

Durch die Transformation sind wir auf den vorigen kugelsymmetrischen Fall zurückgekehrt, wo die Afa nach (7) zerteilt werden kann. Die Unterschiede der Kurven der transformierten Afa:nkurvenschar rühren nur von den Aussenteilen des transformierten Atoms her und sind von der Art der Fortsetzung der Stra:n unabhängig, vorausgesetzt, dass dabei die Einwirkung der Wärmebewegung berücksichtigt wird. Für das reale Atom bedeuten sie die Abweichungen des Aussenteils seiner Verteilung von der Symmetrie des Innenteils.

Als alleinige Abweichung von der durch diese Transformation erreichten Kugelsymmetrie sei angeführt, dass der Messbereich $|\mathbf{h}| \leq 2/\lambda$ in ein Ellipsoid verwandelt wird. Daher ist die Kenntnis der Stra:n in den verschiedenen Richtungen des transformierten \mathbf{h} -Raums verschieden. Die dadurch möglicherweise bewirkten Veränderungen sind gering, abhängig bloss von einer geringen Menge von Gliedern und somit leicht abzuschätzen.

V. Rechentechnisches

§ 16. Das Parallelepipid.

Als erstes Beispiel betrachten wir den Fall, wo der Teilbereich ein beliebiges Parallelepipid P ist. Seine Kanten seien $2\mathbf{A}$, $2\mathbf{B}$, $2\mathbf{C}$. Wir wählen den Mittelpunkt als Ursprung und die Vektoren \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} als Einheitsvektoren des XYZ -Koordinatensystems. Die Veränderlichen des entsprechenden reziproken Koordinatensystems werden mit H , K , L bezeichnet.

Für die Formtransformierte σ_P des Parallelepipeds erhält man nach (26) den Ausdruck

$$\begin{aligned}\sigma_P(\mathbf{h}) &= \int_P e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} dv_{\mathbf{r}} = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 e^{2\pi i (HX + KY + LZ)} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C} dXdYdZ = \\ &= V_P \frac{\sin 2\pi H}{2\pi H} \frac{\sin 2\pi K}{2\pi K} \frac{\sin 2\pi L}{2\pi L}\end{aligned}$$

vgl. [31, 37, 38]. Hierin ist das Volumen des Parallelepipeds $V_P = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}$. Die Formel gilt deutlich auch für $\mathbf{h} = 0$, denn $\sigma_P(0) = V_P$.

Wenn man das Parallelepipid P aus einer Verteilung absondert, deren Stra f ist, erhält man für seine Stra in diesem Koordinatensystem gemäss (27) die Formel

$$\begin{aligned}(32) \quad f_P(H, K, L) &= \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(H', K', L') \frac{\sin 2\pi(H-H')}{2\pi(H-H')} \frac{\sin 2\pi(K-K')}{2\pi(K-K')} \frac{\sin 2\pi(L-L')}{2\pi(L-L')} dH' dK' dL'\end{aligned}$$

und wenn es sich um einen Kristall handelt, gemäss (28) die Formel

$$(33) \quad f_P(H, K, L) = \frac{V_P}{V_0} \sum_{H'K'L'} F_{H'K'L'} \frac{\sin 2\pi(H-H')}{2\pi(H-H')} \frac{\sin 2\pi(K-K')}{2\pi(K-K')} \frac{\sin 2\pi(L-L')}{2\pi(L-L')}$$

Hier durchlaufen H' , K' , L' die Koordinaten von allen reziproken Gitterpunkten, ausgedrückt im HKL -Koordinatensystem, so dass sie nur in Sonderfällen sämtlich ganze Zahlen sind.

Es sei bemerkt, dass man hieraus als Spezialfall die gewöhnliche Rechenregel für die Fourierkoeffizienten (20) erhält. Wenn nämlich das betreffende Parallelepipid mit der Elementarzelle des Kristalls zusammenfällt, durchlaufen H' , K' , L' alle ganzen Zahlen, und mit ganzen Werten von H , K , L erhält man dann aus (33): $f_P(H, K, L) = F_{HKL}$.

Wenn man das Resultat (32), (33) in einem anderen Koordinatensystem ausdrücken will, z.B. beim Kristall in einem gewählten Gitterkoordinatensystem, so ist dazu nur die entsprechende Koordinatentransformation (13)

auszuführen. Dabei muss man natürlich die Vektoren \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} als Linear-
ausdrücke der Einheitsvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} kennen:

$$(34) \quad \mathbf{A} = L_1(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \quad \mathbf{B} = L_2(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \quad \mathbf{C} = L_3(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$$

Mit Hilfe von (13) erhält man

$$(35) \quad H = L_1(h, k, l) \quad K = L_2(h, k, l) \quad L = L_3(h, k, l)$$

Im allgemeinen Fall geht (32) über in

$$(36) \quad f_P(h, k, l) = \frac{V_P}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(h', k', l') \prod_{i=1}^3 \frac{\sin 2\tau L_i(h - h', k - k', l - l')}{2\tau L_i(h - h', k - k', l - l')} dh' dk' dl'$$

wo $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, und beim Kristall die Formel (33) über in

$$(37) \quad f_P(h, k, l) = \frac{V_P}{V_0} \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \prod_{i=1}^3 \frac{\sin 2\tau L_i(h - h', k - k', l - l')}{2\tau L_i(h - h', k - k', l - l')}$$

(Hier sind die Bezeichnungen so zu verstehen, dass $f_P(H, K, L)$ und $f_P(h, k, l)$, bzw. $f(H, K, L)$ und $f(h, k, l)$, dieselbe Funktion $f_P(\mathbf{h})$, bzw. $f(\mathbf{h})$, darstellen. Wenn man die Aufmerksamkeit besonders auf ihre Abhängigkeit von den Argumenten richten will, so erhält man die letztere aus der ersteren durch die Substitution (35). Dasselbe gilt auch für die Strahl F_{HKL} und F_{hkl} ; nach der letzteren Indizierung ist F_{hkl} dasselbe wie $F_{L_1(h, k, l)L_2(h, k, l)L_3(h, k, l)}$ nach der ersteren.)

§ 17. Das Ellipsoid.

Als zweites Beispiel betrachten wir ein beliebiges Ellipsoid E . Bei einem gegebenen Wert von $\mathbf{h} = 0$ wählen wir das $x_{\mathbf{h}}y_{\mathbf{h}}z_{\mathbf{h}}$ -Koordinatensystem so, dass sein Ursprung im Mittelpunkt von E ist und dass zu seinen Einheitsvektoren die konjugierten Halbmesser $\mathbf{A}_{\mathbf{h}}$, $\mathbf{B}_{\mathbf{h}}$, $\mathbf{C}_{\mathbf{h}}$ werden, von welchen $\mathbf{B}_{\mathbf{h}}$ und $\mathbf{C}_{\mathbf{h}}$ in der Ebene $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = 0$ liegen. Zu den Komponenten des Vektors \mathbf{h} in dem entsprechenden reziproken Koordinatensystem erhält man dann aus (10)

$$h_{\mathbf{h}} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}} \quad k_{\mathbf{h}} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{h}} = l_{\mathbf{h}} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{h}} = 0$$

Die Formtransformierte des Ellipsoids ist nach (26)

$$\begin{aligned} \sigma_E(\mathbf{h}) &= \iiint_{x_{\mathbf{h}}^2 + y_{\mathbf{h}}^2 + z_{\mathbf{h}}^2 \leq 1} e^{2\tau i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}})x_{\mathbf{h}}} \mathbf{A}_{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{h}} dx_{\mathbf{h}} dy_{\mathbf{h}} dz_{\mathbf{h}} = \\ &= \frac{3V_E}{4\tau} \int_{-1}^{+1} e^{2\tau i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}})x_{\mathbf{h}}} (1 - x_{\mathbf{h}}^2) dx_{\mathbf{h}} = \\ (38) \quad \sigma_E(\mathbf{h}) &= 3V_E \frac{\sin 2\tau(\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}}) - 2\tau(\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}})\cos 2\tau(\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}})}{[2\tau(\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}})]^3} \end{aligned}$$

wo das Volumen des Ellipsoids $\frac{4\pi}{3} \mathbf{A}_h \cdot \mathbf{B}_h \times \mathbf{C}_h = V_E$ bezeichnet wird. [38]. Durch den Grenzübergang $\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h \rightarrow 0$ wird festgestellt, dass (38) auch für $\mathbf{h} = 0$ gültig ist und zwar $\sigma_E(0) = V_E$.

Obwohl anfangs eine Koordinatendarstellung benutzt wurde, ist das Resultat (38) vom Koordinatensystem unabhängig. Dabei bedeutet \mathbf{A}_h denjenigen Halbmesser von E , dessen konjugierte Diametraebene eine Normalebene von \mathbf{h} ist. Man kann so (38) direkt in (27) und (28) einsetzen. Für praktische Berechnungen ist es natürlich notwendig in eine Koordinatendarstellung überzugehen.

Die Koordinatendarstellung der Funktion $\sigma_E(\mathbf{h})$ betrifft ausschliesslich den Ausdruck $\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h$, den wir auch anders schreiben können:

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h = \frac{U_h}{d_h}$$

Hier ist U_h die Entfernung der Tangentialebene von E

$$(39) \quad \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h$$

und d_h die Entfernung der parallelen Ebene

$$(40) \quad \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = 1$$

vom Ursprung. Speziell für eine Kugel mit dem Radius R ist somit $\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h = \frac{R}{d_h}$, [24] s. auch z.B. [19; Gl. (29)].

Will man diesen Ausdruck in einem anderen Koordinatensystem mit Einheitsvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ausdrücken, z.B. in einem Gitterkoordinatensystem des Kristalls, so muss man ein Tripel von konjugierten Halbmessern $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ als Linearkombinationen (34) von $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ kennen.

Wir wählen zuerst das XYZ -Koordinatensystem, in welchem die bekannten Halbmesser $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ Einheitsvektoren sind, sowie das entsprechende reziproke HKL -Koordinatensystem. Die Gleichung des Ellipsoids E wird dann

$$X^2 + Y^2 + Z^2 = 1$$

und für die Ebenen (39) und (40)

$$\begin{aligned} HX + KY + LZ &= \mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h \\ HX + KY + LZ &= 1 \end{aligned}$$

Da die Ebene (39) das Ellipsoid berührt, folgt nun

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h = (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}$$

oder im gewünschten Koordinatensystem ausgedrückt

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{A}_h = [L_1^2(h, k, l) + L_2^2(h, k, l) + L_3^2(h, k, l)]^{1/2}$$

Wenn dies in (38) und ferner in die Gleichungen (27), (28) eingesetzt wird, erhält man für die Stra des von E begrenzten Bereichs im allgemeinen Fall den Ausdruck

$$(41) \quad f_E(h, k, l) = \frac{3\Gamma_E}{V} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} f(h', k', l') \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} dh' dk' dl'$$

wo $\Gamma = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, und für einen Kristall

$$(42) \quad f_E(h, k, l) = \frac{3\Gamma_E}{\Gamma_0} \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \frac{\sin u - u \cos u}{u^3}$$

mit $u = 2\pi \left[\sum_{i=1}^3 L_i^2(h - h', k - k', l - l') \right]^{1/2}$

§ 18. Vereinfachungsmöglichkeiten der Berechnungen.

Bei der Berechnung der Reihen (37), (42) bildet die Bestimmung der Werte der Formtransformierten die hauptsächliche Arbeit. In jedem Punkt h, k, l wo wir die Stra des Bereichs ausrechnen wollen, brauchen wir für jede bekannte Stra $F_{h'k'l'}$ (vgl. Differenzenreihenverfahren, § 14) den entsprechenden Wert der Formtransformierten. Beim Parallelepiped, (37), brauchen wir also die Werte der Funktion

$$\frac{\sin 2\pi x}{2\pi x} \text{ für die Argumentenwerte } x = L_i(h - h', k - k', l - l'),$$

beim Ellipsoid, (42), die Werte von

$$\frac{\sin 2\pi\sqrt{x} - 2\pi\sqrt{x} \cos 2\pi\sqrt{x}}{(2\pi\sqrt{x})^3}$$

für die Argumentenwerte $x = \sum_{i=1}^3 L_i^2(h - h', k - k', l - l')$.

Um numerische Berechnungen zu erleichtern, ist es zweckmässig, die Werte der Formtransformierten im voraus als Zahlentafeln darzustellen. Für das Ellipsoid ist hier im Anhang (S. 31) eine Zahlentafel vorgelegt.

Wenn nämlich geeignete Funktionentabellen zur Verfügung stehen, bleibt nur noch die Bestimmung der nötigen Argumentenwerte L_i oder $\sum L_i^2$ übrig. Der Rechenaufwand ist dann keineswegs übermässig. Er hängt jedoch bedeutend von der Form des Arguments, d.h. von der Wahl des Koordinatensystems, ab (vgl. (34), (35)).

Beim Ellipsoid wird die einfachste Form des Arguments durch ein Koordinatensystem erzielt, dessen Einheitsvektoren einem Tripel von konjugierten Halbmessern ähnlich sind. Die Gleichungen (34) lauten dann

$$(43) \quad \mathbf{A} = qa \quad \mathbf{B} = qb \quad \mathbf{C} = qc. \quad \text{woraus folgt} \\ L_i^2(h - h', k - k', l - l') = q^2[(h - h')^2 + (k - k')^2 + (l - l')^2]$$

Weil die Grösse und die Form des Ellipsoids praktisch willkürlich innerhalb gewisser Grenzen sind, ist es immer möglich, auch ein solches Gitterkoordinatensystem aufzufinden, dass (43) erfüllt wird.

Betrachten wir z.B. die Nitratgruppe im NaNO_3 -Kristall, deren Untersuchung mittels des Verfahrens z.Z. im Gang ist. Dieser Kristall hat bei Zimmertemperatur eine trigonale Elementarzelle mit den Kanten $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$:

$$r_i = 6,31 \text{ \AA} \quad \cos(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0,679, \quad [43].$$

Die Atomzentren der Gruppe liegen in einer Fläche senkrecht zu der hexagonalen Hauptachse des Kristalls, d.h. zu der Diagonale der Elementarzelle. Um auch die Kristallsymmetrie zwecks Erleichterung der Berechnungen möglichst gut zu berücksichtigen, beschränken wir uns auf Rotationsellipsoide mit der Hauptachse des Kristalls als Rotationsachse und auf trigonale Koordinatensysteme.

Es seien

C_0 der Radius des Ellipsoids parallel mit der Rotationsachse.

A_0 der Radius senkrecht zur Rotationsachse, sowie

$\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ »trigonale« konjugierte Halbmesser und

ϑ der Winkel zwischen \mathbf{A}_i und der Rotationsachse.

Wir haben dann:

$$(44) \quad \cos \vartheta = [1 + 2(A_0/C_0)^2]^{-1/2}; \quad \frac{A_0}{C_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} \vartheta; \quad A_i = \frac{C_0}{\sqrt{3} \cos \vartheta}$$

Wie es sich erwiesen hat, liegen die möglichen Ellipsoide innerhalb ungefähr folgender Grenzen:

$$A_0 = 2,10 \text{ bis } 2,25 \text{ \AA} \quad C_0 = 1,35 \text{ bis } 1,55 \text{ \AA}, \text{ d.h.} \\ \cos \vartheta = 0,391 \text{ bis } 0,463$$

Für (43) müssen die neuen Einheitsvektoren eben diesen Winkel ϑ mit der Hauptachse des Kristalls bilden. Ganz leicht lassen sich nun sogar zwei solche Koordinatensysteme wählen, und zwar mit den Einheitsvektoren:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= 3\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3 & \mathbf{a}_2 &= 3\mathbf{r}_1 - 2\mathbf{r}_2 \\ \mathbf{b}_1 &= -\mathbf{r}_1 + 3\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3 & \mathbf{b}_2 &= 3\mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_3 \\ \mathbf{c}_1 &= -\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + 3\mathbf{r}_3 & \mathbf{c}_2 &= -2\mathbf{r}_1 + 3\mathbf{r}_3 \\ a_1 = b_1 = c_1 &= 12,95 \text{ \AA} & a_2 = b_2 = c_2 &= 13,90 \text{ \AA} \end{aligned}$$

und mit

$$\cos \vartheta_1 = 0,432 \quad \cos \vartheta_2 = 0,402$$

Durch die Gleichungen (44) ersehen wir, dass die Ellipsoide dann entsprechend so zu wählen sind dass

$$\begin{array}{ll} A_0/C_0 = 1,477 & A_0/C_0 = 1,608 \\ A_0 = 2,10 \text{ bis } 2,25 \text{ \AA} & A_0 = 2,17 \text{ bis } 2,25 \text{ \AA} \\ C_0 = 1,42 \text{ bis } 1,53 \text{ \AA} & C_0 = 1,35 \text{ bis } 1,40 \text{ \AA} \end{array}$$

und in (43) haben wir somit

$$q = 0,147 \text{ bis } 0,157 \qquad q = 0,140 \text{ bis } 0,145$$

Natürlich könnten wir viele weitere passende Koordinatensysteme finden, die aber bedeutend grössere Einheitszellen haben und darum zu etwas unhandlicheren Indizes h, k, l führen.

Durch die beschriebene, gleichzeitige Wahl des Koordinatensystems und des Ellipsoids wird der Rechenaufwand des Verfahrens ebenso gross wie beim KORHONENSCHEN Verfahren für kubische Kristalle, vgl. [24, 25, 27, 28].

Beim Parallelepiped hat die Form des Arguments keine so grosse Bedeutung, weil sie jedenfalls recht einfach ist. Zu der einfachsten Form: $L_1 = q(h - h')$, $L_2 = q(k - k')$, $L_3 = q(l - l')$, gelangt man, indem man eine dem Parallelepiped ähnliche Einheitszelle wählt.

Zusammenfassung

Die aus einer gegebenen Elektronenverteilung $\varrho(\mathbf{r})$ mit einem beliebigen Bereich T abgesonderte Teilverteilung kann in der Form $\varrho_T = \varrho s_T$ dargestellt werden, wenn s_T die Formfunktion des Bereichs ist. Ihre Strukturamplitude (= Stra) ist folglich

$$f_T = \int f(\mathbf{k}) \sigma_T(\mathbf{h} - \mathbf{k}) dv_{\mathbf{k}}$$

wo f die Strukturamplitude der ganzen Verteilung und σ_T die Formtransformierte des Bereichs ist. Für einen Kristall mit den Strukturamplituden $F_{\mathbf{h}_\mu}$ erhält man daraus

$$f_T = \frac{1}{V_0} \sum_{\mu} F_{\mathbf{h}_\mu} \sigma_T(\mathbf{h} - \mathbf{h}_\mu)$$

Mittels dieser Formel können wir die Strukturamplitude eines beliebigen Bereichs im Kristall berechnen, wenn die Strukturamplituden des Kristalls bekannt sind (§ 9). Die erhaltenen Werte entsprechen völlig den als Ausgangspunkt angenommenen Strukturamplituden des Kristalls und der mit ihnen übereinstimmenden Elektronenverteilung (§ 12). Als Spezialfälle erhält man sowohl das bekannte Verfahren zur Untersuchung der

Wirkungen der Kristallgrösse und -form auf die Streuung (§ 10) als auch das KORHONENSche Verfahren zur Berechnung der Atomformamplituden (= Afa). (§§ 8. 11).

Grundsätzlich eignet das neue Verfahren sich gut zur Bestimmung der Atomformamplituden der Atome eines Kristalls oder der Strukturamplituden seiner Atomgruppen aus den bekannten Strukturamplituden des Kristalls. Die Atomformamplitude kann von den Resultaten um so genauer dargestellt werden, je schärfer das betreffende Atom örtlich abgesondert werden kann. Das Verfahren kann die Atomformamplitude im allgemeinen mit beinahe der gleichen Genauigkeit ergeben, mit der ihre Definition praktisch möglich ist. Vom Mass der Ungenauigkeit gibt der Wert der Elektronendichte am Rand des erwählten Bereichs ein gutes qualitatives Bild (§ 13).

Jede messwerttreue Strukturamplitudenfolge $F_{h\mu}$, $\mu = 0, 1, \dots$, führt hier zu völlig messwerttreuen Atomformamplituden. Diese sind somit nicht präzis bestimmt; doch können sie im Bereich $|\mathbf{h}| \leq 2/\lambda$ nur innerhalb enger Grenzen variieren. Das Kristallmodell ist nur dann annehmbar, wenn diese Atomformamplituden allen geforderten Bedingungen genügen. Aus den durch das Verfahren berechneten Atomformamplituden ersieht man die nötigen Korrekturen für jedes Atommodell, wenigstens leichter als direkt aus den Fourierreihen. So haben wir hier auch einen Weg zum Ausbau eines messwerttreuen annehmbaren Modells (§ 14).

Wenn die mittlere Wärmebewegung des Atoms kugelsymmetrisch ist, treten die gegenseitigen Unterschiede zwischen den Kurven der Atomformamplitudenkurvenschar recht genau in Erscheinung und können als Deformationen der äusseren Elektronenschalen gedeutet werden. Mehr allgemein: es ist möglich, die Deformationen der äusseren Elektronenschalen zu bestimmen, wenn die Einwirkung der Wärmebewegung auf die Form der Verteilung bekannt ist (§ 15).

Für praktische Anwendungen des Verfahrens sind die Ausdrücke der Strukturamplituden eines abgesonderten Parallelepipeds (§ 16) und eines Ellipsoids (§ 17) abgeleitet und einige rechentechnische Gesichtspunkte angeführt worden. Insbesondere wurde festgestellt, dass man durch geeignete gleichzeitige Wahl des Koordinatensystems und des Bereichs die Berechnungen wesentlich vereinfachen kann. Speziell kann man beim Ellipsoid das Resultat immer in der Form

$$f_E(h, k, l) = \frac{3V_E}{V_0} \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \frac{\sin 2\pi \sqrt{x} - 2\pi \sqrt{x} \cos 2\pi \sqrt{x}}{(2\pi \sqrt{x})^3}$$

schreiben, wo $x = q^2[(h - h')^2 + (k - k')^2 + (l - l')^2]$ und q eine Konstante ist (§ 18).

Anhang

Tabelle für die Funktion $y = \frac{\sin 2\pi \sqrt{x} - 2\pi \sqrt{x} \cos 2\pi \sqrt{x}}{(2\pi \sqrt{x})^3}$.

Die Tabelle ist in einer von HIRVONEN [42] vorgeschlagenen Weise konstruiert. Die Funktionswerte und die Interpolationskoeffizienten A, B, C, D sind für die Werte $x = a$ mit der Differenz $= 2h$ angegeben, und zwar mit $h = 0.1$ im Bereich $0 \leq x \leq 13$ und $h = 1$ bei $x > 13$. Für die Interpolation gilt die Formel

$$y(a + th) = y(a) + t\{A + t[B + t(C - tD)]\}, \quad -1 \leq t \leq 1$$

die sich gut für Maschinenrechnungen eignet.

Die Einheit aller Funktionswerte ist 10^{-5} . Die Genauigkeit der Tabelle ist im Hinblick auf die für experimentelle Strahl erreichbare Genauigkeit ausreichend.

Tabelle

a	$g(a)$	A	B	C	D	a	$g(a)$	A	B	C	D
0	33333	-13160	1855	-136	6	8,0	-165	-28	1		
0,2	13443	-7185	1174	-94	4	8,2	-215	-22	2		
0,4	3085	-3483	708	-63	3	8,4	-252	-15	2		
0,6	-1507	-1315	398	-41	2	8,6	-275	-8	2		
0,8	-2842	-152	199	-26	2	8,8	-285	-2	2		
1,0	-2533	380	78	-15	1	9,0	-281	5	1		
1,2	-1569	538	9	-8	1	9,2	-266	10	1		
1,4	-514	494	-26	-4		9,4	-241	15	1		
1,6	346	359	-39	-1		9,6	-207	19	1		
1,8	906	201	-39	1		9,8	-167	22	1		
2,0	1160	57	-32	1		10,0	-122	23	0		
2,2	1158	-53	-23	2		10,2	-74	24	0		
2,4	972	-126	-13	2		10,4	-26	24	0		
2,6	679	-162	-5	1		10,6	20	23	0		
2,8	343	-169	1	1		10,8	64	21	-1		
3,0	18	-153	6	1		11,0	104	19	-1		
3,2	-260	-123	9			11,2	138	16	-1		
3,4	-468	-85	10			11,4	166	12	-1		
3,6	-598	-45	10			11,6	187	9	-1		
3,8	-650	-8	9			11,8	201	5	-1		
4,0	-633	24	7			12,0	208	2	-1		
4,2	-560	48	5			12,2	208	-2	-1		
4,4	-446	65	3			12,4	201	-5	-1		
4,6	-306	74	1			12,6	189	-8	-1		
4,8	-156	75	0			12,8	171	-10	-1		
5,0	-8	71	-2			13,0	148	-12	0		
5,2	126	62	-3			14	2	-152	13	17	-2
5,4	239	50	-3			16	-158	15	48	-5	-2
5,6	325	36	-4			18	-1	104	-7	9	0
5,8	382	21	-4			20	126	6	-31	1	1
6,0	410	7	-4			22	38	-74	-4	6	0
6,2	409	-7	-3			24	-87	-35	20	1	-1
6,4	384	-18	-3			26	-77	39	13	-3	
6,6	338	-27	-2			28	26	51	-7	-3	
6,8	276	-34	-1			30	84	3	-14	0	
7,0	203	-38	-1			32	42	-39	-5	2	
7,2	124	-40	0			34	-38	-33	7	1	
7,4	44	-40	0			36	-70	1	10	0	
7,6	-33	-37	1			38	-33	30	3	-1	
7,8	-104	-33	1			40	30	27	-5	-1	

Literatur

- [1] AGEJEV, N. W. und AGEJEWA, D. L., Bull. Acad. Sci. USSR. Cl. Sci. Chim. (1948), 17. (Chem. Zentralbl. (1948), II, 562; Chem. Abstr. 42, 5332d.)
- [2] BOCHNER, S., Vorlesungen über Fouriersche Integrale. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1932).
- [3] BOCHNER, S. und CHANDRASEKHARAN, K., Fourier Transforms. Ann. Math. Stud. 19, Princeton (1949).
- [4] BOOTH, A. D., Proc. Roy. Soc. London A, 188, 77 (1946).
- [5] BOUMAN, J., Theoretical Principles of Structural Research by X-rays. Handbuch der Physik XXXII (S. Flügge) Springer-Verlag, Berlin (1957).
- [6] BRAGG, W. L. und WEST, J., Phil. Mag. 10, 823 (1930).
- [7] BURCKHARDT, J. J., Die Bewegungsgruppen der Kristallographie. Verlag Birkhäuser, Basel (1947).
- [8] CARSLAW, H. S., Introduction to the Theory of Fourier's Series and Integrals. 3rd.ed., Dover. Publications Inc., New York (1930).
- [9] COCHRAN, W., Acta Cryst. 1, 138 (1948).
- [10] —»— Acta Cryst. 4, 408 (1951).
- [11] CRUICKSHANK, D. W. J., Acta Cryst. 2, 65 (1949).
- [12] EWALD, P. P., ZS. f. Krist. 56, 129 (1921).
- [13] —»— Proc. Phys. Soc. London 52, 167 (1940).
- [14] —»— und HÖNL, H., Ann. Phys. Lpz. 25, 281 (1936).
- [15] FINBACK, CHR. und NORMAN, N., Acta Chem. Scand. 2, 813 (1948).
- [16] GARRIDO, J., Mem. Real. Acad. Cie. exact. Madrid, Ser. Cie. Fis., Tomo II, Mem. No. 1 (1947).
- [17] HERMANN, C., ZS. f. Elektrochemie 46, 425 (1940).
- [18] HIRVONEN, R. A., Nutshell Tables of Mathematical Functions. Bull. géodésique 30, 369 (1953).
- [19] HOSEMANN, R. und BAGCHI, S. N., Nature 171, 785 (1953).
- [20] —»— ZS. f. Physik 135, 50 (1953).
- [21] HOSEMANN, R. und SCHOKNECHT, G., ZS. f. Naturforsch. 12 a, 932 (1957).
- [22] JAMES, R. W., The Crystalline State, Vol. II, G. Bell and Sons, London (Reprint 1954.)
- [23] —»— Acta Cryst. 1, 132 (1948).
- [24] KORHONEN, U., Ann. Acad. Scient. Fenn. A 1 152 (1953).
- [25] —»— Acta Metallurgica 2, 713 (1954).
- [26] —»— Ann. Acad. Scient. Fenn. A I 182 (1955).
- [27] —»— Ann. Acad. Scient. Fenn. A I 188 (1956).
- [28] —»— Ann. Acad. Scient. Fenn. A I 221 (1956).
- [29] —»— Acta Cryst. 10, 457 (1957).
- [30] KRUG, J., WAGNER, B., WITTE, H. und WÖLFEL, E., Die Naturw. 40, 599 (1953).
- [31] LAUE, M. v., ZS. f. Krist. 64, 115 (1926).
- [32] —»— Ann. Phys. 26, 55 (1936).
- [33] —»— und RIEWE, K. H., ZS. f. Krist. 95, 408 (1936).

- [34] LIPSON, H. und COCHRAN, W., *The Crystalline State*, Vol. III. G. Bell and Sons. London (1953).
- [35] MORSE, PH. M. und FESBACH, H., *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York (1953).
- [36] NOWACKI, W., *Fouriersynthese von Kristallen*. Verlag Birkhäuser, Basel (1952).
- [37] PATTERSON, A. L., *ZS. f. Physik* 44, 596 (1927).
- [38] —»— *Phys. Rev.* 56, 972 (1939).
- [39] REIJEN, L. L. VAN, *Physica* 9, 461 (1942).
- [40] —»— *Selected Topics in X-ray Crystallography* (Editor J. Bouman). Chapt. III. Amsterdam (1951).
- [41] RIEWE, K. H., *ZS. f. Krist.* 96, 85 (1937).
- [42] TITCHMARSH, E. C., *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*. 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford (1948).
- [43] WEIGLE, J., *Helv. Phys. Acta* 7, 46 (1934).
- [44] WITTE, H. und WÖLFEL, E., *ZS. f. phys. Chem.* 3, 296 (1955).