

- MATTHIAS, B. T. & WOOD, E. A. (1951). *Phys. Rev.* **84**, 1255.
- MEGAW, H. D. (1947). *Proc. Roy. Soc. A*, **189**, 261.
- MERZ, W. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1221.
- PEPINSKY, R. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 288.
- RHODES, R. G. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 417.
- ROBERTS, S. (1950). *J. Amer. Ceram. Soc.* **33**, 63.
- SAWAGUCHI, E., MANIWA, H. & HOSHINO, S. (1951). *Phys. Rev.* **83**, 1078.
- SAWAGUCHI, E., SHIRANE, G. & TAKAGI, Y. (1951). *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 334.
- SHIRANE, G. (1951). *Phys. Rev.* **84**, 854.
- SHIRANE, G., HOSHINO, S. & SUZUKI, K. (1950). *Phys. Rev.* **80**, 1105.
- SHIRANE, G., SAWAGUCHI, E. & TAKAGI, Y. (1951). *Phys. Rev.* **84**, 476.
- SLATER, J. C. (1950). *Phys. Rev.* **78**, 478.
- SMOLENSKII, G. A. & KOZHEVNIKOVA, N. V. (1951). *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **76**, 519.
- THOMAS, L. A. & WOOSTER, W. A. (1951). *Proc. Roy. Soc. A*, **208**, 43.
- THOMSON, W. (1860). *Nichol's Cyclopaedia of the Physical Sciences*, 2nd ed. London: Griffin; quoted W. THOMSON, (1882). *Collected Papers*, Vol. 1, p. 315–6. Cambridge: University Press.
- VOUSDEN, P. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 373.
- VOUSDEN, P. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 545.
- VOUSDEN, P. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 690.
- WEI, P.-H. (1935). *Z. Krystallogr.* **92**, 355.
- WOOD, E. A. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 353.
- WOOSTER, W. A. (1947). *Nature, Lond.* **159**, 94.

*Acta Cryst.* (1952). **5**, 749

## Existenzbeweis für eine eindeutige Röntgenstrukturanalyse durch Entfaltung. I. Entfaltung zentrosymmetrischer endlicher Massenverteilungen

VON R. HOSEMANN

*AEG - Röntgenlaboratorium, Sickingenstrasse 71, Berlin N.W. 87, Deutschland*

UND S. N. BAGCHI

*Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie, Berlin, Deutschland*

(Eingegangen am 25. Februar 1952)

With the help of the folding (*Faltung*) theorem of Fourier transformation a proof is given that the electron-density distribution in matter of *finite size* and *having a centre of symmetry* (or *anti-symmetry*) can be calculated from the X-ray diffraction data alone. For this the fine structure of reflexions, i.e. the general distribution of the scattered intensity in Fourier space and not the integral intensities of reflexions only, must be known.

After elimination of Thomson and polarization factors as well as collimation and other relevant experimental errors, the corrected intensity is transformed through inverse Fourier transformation to the so called *Q*-function of physical space. This continuous *Q*-function is then transformed into a lattice-peak-function having sufficiently small cell dimensions (*Rasterung der Q-Funktion*). From this 'latticed' *Q*-function the required electron-density distribution can be obtained through a folding (*Faltung*) polynomial of finite degree. The electron-density distribution is obtained automatically as a lattice-peak-function having the same cell as that of the *Q*-function. This process gives the solution of an integral equation of the second degree from any one of its boundary values. For the limiting case of infinitely small cells of the lattice, the folding polynomial of infinite degree in Fourier space reduces to a special polynomial of degree  $\frac{1}{2}$ , which is identical with the Fourier transform of the required continuous electron-density distribution. This proves the inherent consistency of this method.

It is to be noted that for matter of infinite size, such a method of evaluation of necessity fails since the *Q*-function is then infinitely extended and consequently has no boundary values.

### I. Einleitung und Problemstellung

Wenn man aus dem an einem Stoff gewonnenen Röntgenbeugungsbild eindeutige Rückschlüsse auf die atomare Struktur des untersuchten Stoffes machen will, stösst man bekanntlich auf einige grundsätzliche Schwierigkeiten. Ist nämlich  $2\theta$  der Streuwinkel,  $\lambda$  die benutzte Röntgenwellenlänge,  $s_0$  ein Einheitsvektor in Richtung der einfallenden,  $s$  in Richtung der gestreuten Röntgenstrahlung, also

$$b = \frac{s-s_0}{\lambda}; \quad |b| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

der reziproke Ortsvektor im Fourerraum,  $x$  der Ortsvektor im physikalischen Raum und  $\rho(x)$  die gesuchte Elektronendichteverteilung im Stoff, so ergibt sich die gestreute Intensität bekanntlich zu

$$J(b) = \beta(b)|R(b)|^2, \quad (2)$$

wobei  $\beta(b)$  den Thomsonfaktor, Polarisationsfaktor und andere streuwinkel-abhängige Korrekturgrößen enthält und proportional ist zur auffallenden Primärintensität. Die dimensionslose, im allgemeinen Fall komplexe Grösse  $R(b)$  ist eine Ortsfunktion im Fourierraum und mit Ewald (1940) als Fouriertransformierte von  $\varrho(x)$  definiert zu:

$$R(b) = \mathfrak{F}(\varrho) = \int \varrho(x) \exp[-2\pi i(bx)] dv_x. \quad (3)$$

Wäre  $R$  dem Vorzeichen und der Phase nach überall im Fourierraum bekannt, so könnte man hieraus eindeutig durch Inversfouriertransformation die gesuchte Elektronenverteilung gewinnen:

$$\varrho(x) = \mathfrak{F}^{-1}(R) = \int R(b) \exp[2\pi i(bx)] dv_b. \quad (4)$$

Dabei ist  $dv_x$  ein Volumenelement im physikalischen Raum am Orte  $x$ ,  $dv_b$  ein solches im Fourierraum am Orte  $b$ ,  $(bx)$  das dimensionslose skalare Produkt beider Ortsvektoren und die Integration in (3) und (4) über die Argumentmenge aller  $x$  bzw.  $b$  zu erstrecken.

Leider liefert der Streuversuch jedoch experimentell nur die Intensitätsverteilung  $J(b)$ , so dass nach (2)  $R(b)$  nur dem Betrage nach bekannt ist und dem Vorzeichen und der Phase nach unbestimmt bleibt.† Hieraus resultiert die als 'Phasenproblem' hinreichend bekannte Schwierigkeit, eine eindeutige Röntgenstrukturanalyse zu bewerkstelligen. Selbst wenn diese Schwierigkeit in gewissen, nachher zu behandelnden Fällen zu beheben ist, bleibt die gesuchte  $\varrho(x)$ -Verteilung stets in bezug auf die drei Freiheitsgrade einer Parallelverschiebung um den Vektor  $x'$  unbestimmt. Ist nämlich

$$\mathfrak{F}(\varrho') = R'(b) \quad \text{mit} \quad \varrho'(x) = \varrho(x-x'), \quad (5)$$

so ist stets

$$R'(b) = R(b) \exp[-2\pi i(bx')], \quad (6)$$

also

$$J(b) = \beta(b)RR^* = \beta(b)R'R'^*, \quad (7)$$

wobei  $R^*$  konjugiert komplex ist zu  $R$ . Dieser Verschiebungsvektor  $x'$  geht also ebenso wie das Vorzeichen von  $\varrho$  in die Streuintensität nicht mit ein. Es ist dieses für die spätere Untersuchung von einem gewissen theoretischen Interesse. Weiterhin gilt bei reellem Streuvermögen, also nicht absorbierenden Präparaten, stets:

$$R(-b) = R^*(b). \quad (8)$$

Hat im speziellen Falle die Streudichtevertellung ein Symmetriezentrum bei  $x = x_0$ , ist also

$$\varrho(x) = \varrho(2x_0 - x), \quad (9)$$

† Bemerkenswerterweise besteht dagegen grundsätzlich bei dem nach Kossel, Loeck & Voeges (1935) benannten, hier nicht weiter behandelten Streueffekt die Möglichkeit, die Phasenverschiebung gegenüber derjenigen der Primärstrahlung zu erkennen.

so ist  $R(b) \exp[2\pi i(bx_0)]$  identisch in  $b$  reell (siehe jedoch § VI). Die Phase von  $R$  beträgt nun also entweder  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  oder es ist m.a.W. allein das Vorzeichen der reellen Grösse  $R$  unbestimmt. Da stets entsprechend (3)

$$R(0) = \int \varrho(x) dv_x$$

die Gesamtzahl der Elektronen im Stoff darstellt,  $R(b)$  im Gebiet der Kleinwinkelstreuung also stets positiv ist, so kommt es in diesem Fall allein darauf an, aus dem Röntgendiagramm zu erkennen, wo  $|R|^2$  Nullstellen hat, denn in diesen allein kann sich das Vorzeichen von  $R$  ändern. Bei der Röntgenstreuung an monatomaren Gasen treten derartige Nullstellen bekanntlich überhaupt nicht auf, bei der Streuung an Molekeln im Dampf- oder flüssigen Zustand in geringer Zahl, so dass hier im allgemeinen das Phasenproblem zu lösen ist. Bei Kristallen dagegen erstrecken sich im Fourierraum mit wachsender Zahl der Gitterzellen zwischen den einzelnen Reflexen immer grössere Bereiche, in denen  $R$  innerhalb der Messfehler Null ist. Sind  $2n$  Reflexe ausserhalb des Zentralfleckes  $b = 0$  registriert, so bestehen wegen (8) dann  $2^n$  Möglichkeiten, die Vorzeichen der  $R$  in den einzelnen Reflexen zu kombinieren.

Dieses Dilemma lässt sich nun in gewissen Fällen zumindest grundsätzlich dadurch umgehen, dass man zunächst die Inversfouriertransformierte aus der experimentell gewonnenen Ortsfunktion  $J(b)/\beta(b)$  berechnet:

$$Q(x) = \mathfrak{F}^{-1}(J/\beta). \quad (10)$$

Diese Ortsfunktion  $Q$  von  $x$  im physikalischen Raum lässt sich mittels des Faltungstheorems der Fouriertransformation weiter analysieren. Nach diesem Theorem ist ja für zwei beliebige Ortsfunktionen  $g_1(x)$  und  $g_2(x)$  und ihre Transformierten  $G_1(b)$  und  $G_2(b)$ :

$$\mathfrak{F}^{-1}(G_1 G_2) = \widehat{g_1 g_2}; \quad G_1 = \mathfrak{F}(g_1); \quad G_2 = \mathfrak{F}(g_2), \quad (11)$$

wobei das Symbol  $\widehat{\quad}$  die 'Faltung' oder das 'Faltungsprodukt' von  $g_1$  mit  $g_2$  kennzeichnet:

$$\widehat{g_1 g_2} = \int g_1(y) g_2(x-y) dv_y. \quad (12)$$

Das Integral ist bei konstantem Vektor  $x$  über alle Orte  $y$  mit dem Volumenelement  $dv_y$  zu erstrecken. Setzt man in (11) speziell  $G_1 = R$ ,  $G_2 = R^*$ , beachtet, dass

$$\mathfrak{F}^{-1}(R^*) = \varrho(-x) \quad (13)$$

und definiert das 'Faltungsquadrat' (Symbol  $\overset{2}{\sim}$ ) der Ortsfunktion  $g$  durch

$$g \overset{2}{\sim} g(-y) = \overset{2}{g}(x) = \int g(y) g(y-x) dv_y, \quad (14)$$

so lässt sich die in (10) definierte  $Q$ -Funktion mit der gesuchten  $\varrho$ -Verteilung durch eine in  $\varrho$  quadratische Integralgleichung verbinden:

$$Q(x) = \int_{\tilde{\rho}}^2 \rho(y)\rho(y-x)dv_y. \quad (15)$$

Substituiert man hier  $y-x = z$ , so erkennt man, dass identisch in  $x$  gilt:

$$Q(x) = Q(-x). \quad (16)$$

So wie nach (7) und (8)  $J(b)$  bei  $b = 0$  ein Symmetriezentrum hat, so hat auch die  $Q$ -Funktion ein solches bei  $x = 0$ , wie beschaffen auch immer  $\rho$  sein mag. Man erkennt ferner, dass die  $Q$ -Funktion für den unbegrenzt grossen Kristall, und nur für diesen, bis auf einen Zahlenfaktor in die 'Patterson-Funktion' entartet (Patterson, 1935a, b):

$$P(x) = \int_{\text{Gitterzelle}} \rho(y)\rho(y+x)dv_y. \quad (17)$$

Im Gegensatz zu (15) ist hier das Integral nur über eine Gitterzelle zu erstrecken.

Die  $Q$ -Funktion ist bei Streukörpern endlicher Ausdehnung nur in einem begrenzten Bereich im physikalischen Raume von Null verschieden. Auf diesen bedeutsamen Unterschied der vorliegenden Untersuchung zu den bekannten, auf das Patterson-Verfahren aufgebauten Strukturbestimmungen nach Wrinch (1939), Buerger (1950a, b, c) McLachlan (1951), Clastre, Garrido & Gay (1952), Clastre & Gay (1950) und Pisot, Clastre & Gay (1952) soll an anderer Stelle näher eingegangen werden. Hier lautet die Aufgabenstellung festzustellen, unter welchen Bedingungen eine eindeutige Bestimmung von  $\rho$  aus der durch die Experimente errechneten  $Q$ -Funktion möglich ist und welches die Lösung dieser in  $\rho$  quadratischen Integralgleichung (15) ist. Dazu werden in § II zunächst einige spezielle Faltungsoperationen entwickelt, in § III notwendige und hinreichende Voraussetzungen für die Existenz einer eindeutigen Lösung gesucht und in § IV eine Methode beschrieben, diese Lösung hypothesenfrei durch Rasterung der  $Q$ -Funktion zu gewinnen. § V befasst sich mit den für eine derartige Lösung notwendigen und hinreichenden inneren Eigenschaften der  $Q$ -Funktion, während § VI den Fall eines Antisymmetriezentrums umreißt. § VII bringt die Zusammenfassung der Ergebnisse. In einem Anhang I wird der Beweis der in § IV gegebenen Lösung durchgeführt, während sich Anhang II mit der mathematisch besonders einfachen Entartung dieser Lösung bei beliebig feiner Rasterung der  $Q$ -Funktion beschäftigt.

## II. Einige Faltungsoperationen

Neben dem in § I in Gleichung (11) und (12) behandelten Faltungsprodukt und dem in Gleichung (14) und (15) behandelten Faltungsquadrat interessiert uns die Faltungspotenz und die Faltungswurzel:

### (1) Das Faltungsquadrat

Substituiert man in (14) oder (15)  $x = y-x'$ , so erkennt man, dass das Faltungsquadrat der um den Vektor  $x'$  gegenüber  $\rho$  parallel verschobenen Ortsfunktion  $\rho'$  wieder zu derselben  $Q$ -Funktion führt. Genau so wie in (5)-(7)  $J(b)$  vom Verschiebungsvektor  $x'$  und vom Vorzeichen von  $\rho$  unabhängig war, so ist dieses also auch  $Q(x)$ , die Inverstransformierte von  $J/\beta$ . Dieses ist auch nicht anders zu erwarten. Es ist also

$$Q(x) = \int_{\tilde{\rho}}^2 = \int_{\tilde{\rho}'}^2. \quad (18)$$

### (2) Die Faltungspotenz

Man definiert sie durch:

$$\underbrace{g}_{2m} = \underbrace{\underbrace{\underbrace{g}_{2} \underbrace{g}_{2} \dots \underbrace{g}_{2}}_{2} \dots \underbrace{g}_{2}}_{2}; \quad (m-1) \text{ mal gefaltet}, \quad (19)$$

wobei

$m$  eine ganze Zahl  $m \geq 1$  ist.

Hat speziell  $g(x)$  bei  $x = 0$  ein Symmetriezentrum, so lassen sich eindeutig auch Faltungspotenzen mit ungeradzahligem Exponenten  $m$  definieren:

$$\underbrace{g}_m = \underbrace{\underbrace{\underbrace{g}_{2} \underbrace{g}_{2} \dots \underbrace{g}_{2}}_{2} \dots \underbrace{g}_{2}}_{2} \quad (m-1) \text{ mal gefaltet} \quad (20)$$

mit

$$g(x) = g(-x)$$

und

$m$  ganze positive Zahl  $m \geq 1$ .

Für  $g$ -Funktionen ohne Symmetriezentrum bei  $x = 0$  und ungeraden Exponenten dagegen ist die Faltungspotenz zweideutig. Dieser Fall wird in den späteren Abschnitten nicht auftreten.

### (3) Die allgemeine Faltungswurzel

Die Umkehrung von (18) führt auf die Definitionsgleichung der allgemeinen Faltungswurzel (Symbol  $\sqrt[a]{\quad}$ ):

$$\rho_a = \sqrt[a]{Q}, \quad \text{wenn} \quad \int_{\tilde{\rho}_a}^2 = Q. \quad (21)$$

Natürlich ist diese Faltungswurzel entsprechend (18) stets inbezug auf ihr Vorzeichen und den Verschiebungsvektor  $x'$  unbestimmt. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass ausser diesen Freiheitsgraden noch eine unendliche Mannigfaltigkeit verschiedener derartiger allgemeiner Faltungswurzeln möglich ist. Aus dieser Mannigfaltigkeit nun lässt sich immer dann, wenn  $Q$  im physikalischen Raum begrenzt ist, in gewissen Fällen eine spezielle, für die folgenden Betrachtungen wichtige Faltungswurzel, die 'eigentliche Faltungswurzel' definieren:

### (4) Die eigentliche Faltungswurzel

Sie ist durch das Symbol  $\sqrt{\quad}$  gekennzeichnet und folgendermassen definiert:

$$\varrho = \sqrt{\tilde{Q}}, \quad \text{wenn} \quad \tilde{\varrho}^2 = Q \quad (22)$$

und  $Q$  nur in einem begrenzten Bereich von Null verschieden ist.

Es wird im folgenden Abschnitt bewiesen werden, dass sie dann und immer dann existiert, wenn  $Q$  neben seiner räumlichen Begrenzung gewisse innere Eigenschaften hat derart, dass seine Faltungswurzel ein Symmetriezentrum oder ein Antisymmetriezentrum aufweist. Unter Benutzung von (10) folgt dann für die gesuchte Elektronendichteverteilung die fundamentale Beziehung:

$$\varrho(x) = \sqrt{\mathfrak{F}^{-1}(J/\beta)}. \quad (23)$$

Natürlich ist auch diese eigentliche Faltungswurzel unbestimmt in bezug auf ihr Vorzeichen und auf den durch (5) definierten Verschiebungsvektor  $x'$ . Die Unbestimmtheit nach  $x'$  ist physikalisch bedeutungslos, die Unbestimmtheit nach dem Vorzeichen aber zumindest im Fall der Röntgenstrukturanalyse unbedenklich, da  $\varrho(x)$  überall positiv sein muss. Von dieser Art der Mehrdeutigkeiten sehen wir darum im folgenden ab.

Gewöhnlich wird bei der Strukturbestimmung die Reihenfolge von Wurzelziehen und Inverstransformationen im algebraischen Sinne vertauscht. Man geht dann von der Gleichung aus

$$\varrho(x) = \mathfrak{F}^{-1}(\sqrt{J/\beta} \exp[i\varphi]). \quad (24)$$

Es treten dann vor allem bei Kristallen mit vielen Elementarzellen die bereits erwähnten Schwierigkeiten auf, die Phase  $\varphi$  richtig festzulegen. Im Gegensatz dazu liefert (23) unter Umständen ein eindeutiges Ergebnis.

### III. Existenzbeweis für die eigentliche Faltungswurzel begrenzter Elektronenverteilungen mit Symmetriezentrum

Es seien  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  zwei allgemeine oder eigentliche, stückweise glatte Faltungswurzeln von  $Q$  ohne Singularitäten. Es ist also entsprechend (21):

$$\tilde{\varrho}_1(x) = \tilde{\varrho}_2(x) = Q(x)$$

identisch in allen  $x$  erfüllt. Ihre Fouriertransformierten seien gegeben durch

$$\mathfrak{F}(\varrho_1) = R_1; \quad \mathfrak{F}(\varrho_2) = R_2.$$

Die Fouriertransformierte von  $Q$  ist nach (2) und (10) gegeben durch

$$\mathfrak{F}(Q) = |R|^2$$

und eindeutig durch das Experiment vorgegeben. Um zu prüfen, welche Eigenschaften die beiden hypothetischen Lösungen  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  haben müssen, führt man zweckmässig das arithmetische Mittel und die halbe

Differenz dieser beiden Ortsfunktionen ein:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_s &= \frac{1}{2}(\varrho_1 + \varrho_2); \quad \mathfrak{F}(\varrho_s) = R_s, \\ \varrho_d &= \frac{1}{2}(\varrho_1 - \varrho_2); \quad \mathfrak{F}(\varrho_d) = R_d. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Es ist also

$$\varrho_1 = \varrho_s + \varrho_d, \quad \varrho_2 = \varrho_s - \varrho_d.$$

Da das Faltungsquadrat einer Summe gleich ist der Summe der Teilfaltungsprodukte, so muss für diese beiden Lösungen (25) zur Erfüllung von (23) identisch in  $x$  gelten:

$$\begin{aligned} \tilde{\varrho}_s + \tilde{\varrho}_d + \widehat{\varrho_s(x)\varrho_d(-x)} + \widehat{\varrho_s(-x)\varrho_d(x)} = \\ \tilde{\varrho}_s + \tilde{\varrho}_d - \widehat{\varrho_s(x)\varrho_d(-x)} - \widehat{\varrho_s(-x)\varrho_d(x)}. \end{aligned} \quad (25a)$$

Dies ist dann und dann nur möglich, wenn identisch in  $x$  gilt:

$$\widehat{\varrho_s(x)\varrho_d(-x)} + \widehat{\varrho_s(-x)\varrho_d(x)} = 0. \quad (26)$$

Nach dem Eindeutigkeitssatz der Fouriertransformation muss auch die Transformierte der Summe dieser beiden Faltungsprodukte identisch in  $b$  verschwinden:

$$R_s R_d^* + R_s^* R_d = 2\Re(R_s R_d^*) = 0. \quad (27)$$

Durch Fouriertransformation ergibt sich nach (14) aus (25a) und (27):

$$|R|^2 = |R_s|^2 + |R_d|^2. \quad (28)$$

Wie beschaffen auch immer die Summanten  $\varrho_s$  und  $\varrho_d$  der Faltungswurzeln (25) sein mögen, stets haben ihre Transformierten die Bedingungsgleichungen (27) und (28) identisch in  $b$  zu erfüllen. Bei der weiteren Diskussion unterscheidet man zweckmässig eine Reihe von Einzelfällen:

*Fall (1):*  $Q(x)$  ist das Faltungsquadrat einer  $\varrho$ -Verteilung ohne Symmetrieeigenschaften.

Die Bedingungsgleichung (27) ist sicher erfüllt, wenn  $R_s$  im ganzen Fourierraum reell und  $R_d$  im ganzen Fourierraum imaginär ist (oder umgekehrt). Entsprechend (8) enthält somit der Summand  $\varrho_s$  der Faltungswurzeln (25) den zu  $x = 0$  zentrosymmetrischen, der Summand  $\varrho_d$  den zu  $x = 0$  antisymmetrischen Anteil der Lösungen (bzw. umgekehrt). Da man bekanntlich jede beliebige  $\varrho$ -Verteilung jeweils durch eine und nur eine Summe aus zwei Summanten darstellen kann, deren einer in bezug auf  $x = 0$  symmetrisch, deren anderer in bezug auf  $x = 0$  antisymmetrisch ist, und da (28) ausserdem eine unendliche Mannigfaltigkeit derartiger Kombinationen von symmetrischen und antisymmetrischen Lösungsanteilen zulässt, so ist in diesem allgemeinen Fall (1) eine eindeutige Lösung der Faltungswurzel keinesfalls zu erwarten.†

† Anders ist es allein bei gewissen 'Punktstrukturen'. Bei ihnen setzt sich  $|R|^2$  aus einer endlichen Zahl von cos-Fouriersummanten zusammen und kann so auch im Fourierraum zu eindeutigen Lösungen führen wie sie etwa von Buerger und

*Fall (2):*  $Q$  ist das Faltungsquadrat einer in bezug auf  $x = x_0$  symmetrischen  $\varrho$ -Verteilung.

Es genügt nun in (25) Summanten  $\varrho_s$  und  $\varrho_d$  zu diskutieren, die in bezug auf denselben Punkt  $x_0$  beide symmetrisch sind. Andernfalls enthalten diese Summanden einen in bezug auf  $x = x_0$  antisymmetrischen Anteil, der zur Erfüllung der beiden Gleichungen (25) aber identisch in  $x$  verschwinden muss. Also sind bei dem hier behandelten Fall (2) die Transformierten  $R_s$  und  $R_d$  stets im ganzen Fourierraum reell. Man unterscheidet nun zweckmässig drei verschiedene Möglichkeiten:

*Fall (2a):*  $R_s$  verschwindet nur dort, wo auch das experimentell beobachtete  $|R|^2$  verschwindet.

Dann sind (27) und (28) dann und nur dann erfüllt, wenn  $R_d = 0$  für alle  $b$ . Die Lösungen (25) lauten somit:

$$\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho_s; \varrho_d = 0. \quad (29)$$

*Fall (2b):*  $R_d$  verschwindet nur dort, wo auch das experimentell beobachtete  $|R|^2$  verschwindet.

In ähnlicher Weise muss nun  $R_s = 0$  sein für alle  $b$ -Werte. Die beiden Lösungen (25) lauten somit:

$$\varrho_1 = -\varrho_2 = \varrho_d; \varrho_s = 0. \quad (30)$$

*Fall (2c):*  $R_s$  verschwindet in einem gewissen zusammenhängenden oder nicht zusammenhängenden Gesamtbereich  $B$  im Fourierraum, obwohl dort  $|R|^2$  von Null verschieden ist.

Man hat nun eine Mischung der beiden eben besprochenen Fälle (2a) und (2b) vor sich: Ausserhalb des  $B$ -Bereiches ist, wie in Fall (2a),  $R_d = 0$ . Dort ist also  $|R|^2 = R_s^2$ . Innerhalb des  $B$ -Bereiches aber ist entsprechend Fall (2b) nun  $R_s = 0$  und somit  $|R|^2 = R_d^2$ . Obwohl  $R_s$  und  $R_d$ , also in gewissen Bereichen von Null verschieden und für alle  $b$ -Werte reell sind, ist dennoch (27) erfüllt. Denn die beiden Existenzbereiche von  $R_s$  und  $R_d$  überlappen einander nicht. Die beiden Faltungswurzelsummanten  $\varrho_s$  und  $\varrho_d$  nennt man darum 'im Fourierraum nicht miteinander koinzidierend'. Die Gesamtlösung lautet entsprechend (25):

$$\varrho_1 = \varrho_s + \varrho_d; \varrho_2 = \varrho_s - \varrho_d. \quad (31)$$

Wegen der Nichtkoinzidenz im Fourierraum, ausgedrückt durch (27), ist dabei trotzdem (28) identisch in  $b$  erfüllt. Aus (31) erkennt man darum, dass die zu den beiden Faltungswurzeln  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  gehörigen Transformierten  $R_1$  und  $R_2$  dem Betrage nach wohl überall gleich sind, dem Vorzeichen nach aber innerhalb des  $B$ -Bereiches zueinander entgegengesetzt sind:

Claire und Mitarbeitern aus der  $Q$ -Funktion bestimmt worden sind. Es widerspricht darum dem Fall (1) nicht, wenn auf diese Weise auch gewisse Punktstrukturen ohne Symmetriezentrum eindeutig bestimmbar sind. Auch Strukturen aus sehr locker gepackten Atomen, deren jedes einzelne ein individuelles Symmetriezentrum hat, lassen sich unter Umständen beim Fehlen einer Gesamtsymmetrie durch 'individuelle' Patterson-Funktionen lösen. Doch sind derartige Analysen dann natürlich nicht hypothesenfrei.

$$R_1 = R_s + R_d, R_2 = R_s - R_d,$$

wobei im  $B$ -Bereich  $R_s = 0$ , ausserhalb des  $B$ -Bereiches  $R_d = 0$ .

Man sagt,  $R_1$  ist gegenüber  $R_2$  im  $B$ -Bereich 'umgeklappt'. Die Kristallfourierstrukturanalyse, die nur die Integralintensitäten der einzelnen Reflexe benutzt und diese einzeln transformiert, bedient sich bei  $2n$  Reflexen also  $n$  derartiger, im Fourierraum nicht-koinzidierender Teilbereiche und muss darum notwendigerweise entsprechend (31) zu  $2^n$  verschiedenen Lösungen führen, wenn man den Gesamtvorzeichenwechsel von  $\varrho$  hierbei mit einrechnet. Darum ist auf diesem klassischen Wege eine eindeutige Strukturanalyse unmöglich.

Ganz anders sieht die Sachlage aber aus, wenn es gelingt, den Fall (2a) oder (2b) zu verwirklichen und entsprechend (29) und (30) eine nur aus einem Summanten bestehende Faltungswurzel zu finden. Dann existieren die Ungewissheiten der Vorzeichen der Summanten  $\varrho_s, \varrho_d$  in (31) nicht mehr. Es muss allerdings ein Kriterium gefunden werden, um eindeutig aus der unendlichen Mannigfaltigkeit der allgemeinen Faltungswurzeln (21) die eigentliche Faltungswurzel zu finden, wie sie durch die Zusatzbedingung (22) definiert wurde. Mit dieser Frage beschäftigt sich der folgende Fall:

*Fall (3):*  $Q$  ist das Faltungsquadrat einer räumlich begrenzten  $\varrho$ -Verteilung mit Symmetriezentrum bei  $x = x_0$ .

Offensichtlich ist nun

$$R(b) \exp [2\pi i(bx_0)]$$

im ganzen Fourierraum reell und von endlichem Wert, falls auch  $\varrho(x)$  überall endlich und reell ist. Führt man rechtwinklige Koordinaten  $x_1, x_2, x_3$  (kurz  $x_k$ ) und  $b_1, b_2, b_3$  (kurz  $b_k$ ) ein, so folgt für das skalare Produkt

$$(bx) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3.$$

Es ist dann z.B.

$$\frac{\partial R(b)}{\partial b_r} = -2\pi i \int x_r \varrho(x) \exp [-2\pi i(bx)] dv_x, \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 R(b)}{\partial b_r \partial b_s} = (-2\pi i)^2 \int x_r x_s \varrho(x) \exp [-2\pi i(bx)] dv_x \quad (34)$$

usf. Alle diese partiellen und höheren Ableitungen von  $R(b)$  sind im ganzen Fourierraum von endlichem Wert. Es ist also  $R(b)$  in jedem Fall eine analytische Funktion, die man in jedem beliebigen Punkt  $b_0$  eindeutig in eine Taylor'sche Reihe entwickeln kann. Eine derartige Funktion zeichnet sich u.a. dadurch aus, dass es keinen Punkt im Fourierraum gibt, in dem alle ihre Ableitungen verschwinden. Darum sind die in Fall (2c) besprochenen, nicht koinzidierenden Teillösungen  $R_s$  und  $R_d$  nicht analytisch. Da sie aber jeweils in einem begrenzten Bereich existieren und dort nur endliche Werte haben, sind umgekehrt ihre

Invertransformierten  $\rho_s$  und  $\rho_d$  im physikalischen Raum analytisch, also unbegrenzt. Welchen Bereich  $B$  man auch immer im Fourierraum wählen mag, um in ihm  $R$  umzuklappen und somit eine falsche Lösung  $R_1, R_2, \dots$  zu erzeugen, stets entstehen dadurch räumlich unbegrenzte  $\rho_1, \rho_2, \dots$ -Verteilungen. Es gibt nur zwei räumlich begrenzte Lösungen, und diese unterscheiden sich lediglich in ihrem Vorzeichen. Sie sind nach (22) die 'eentlichen' Faltungswurzeln; bis auf das Vorzeichen und den Verschiebungsvektor  $x_0$  sind sie eindeutig durch  $|R|^2$  bestimmt, wenn sie entsprechend dem oben behandelten Fall (2c) ein Symmetriezentrum haben. Es wird weiter unten gezeigt, dass dies nur möglich ist, wenn die  $Q$ -Funktion gewisse innere Eigenschaften besitzt. Eine weitere notwendige Eigenschaft für die Existenz der eigentlichen Faltungswurzel ist sodann entsprechend Fall (3), dass die  $Q$ -Funktion selbst begrenzt ist.

Diese Beschränkung der allgemeinen Theorie auf begrenzte  $Q$ -Funktionen und damit auch auf begrenzte Elektronenverteilungen bedeutet physikalisch keine Einschränkung, da es unendlich ausgedehnte Streukörper nur in der Abstraktion gibt. Für die Auswertungsmethodik bedeutet diese Einschränkung allerdings eine wesentliche Umstellung gegenüber den meisten, heute bekannten und verwandten Auswertungsverfahren.\*

#### IV. Die eigentliche, zentrosymmetrische Faltungswurzel, durch Rasterung der $Q$ -Funktion als Faltungspolynom dargestellt

Nach dem im § III Gesagten besteht die Aufgabe darin, die in  $\rho$  quadratische Integralgleichung (15) mit der Nebenbedingung (9) eines bei  $x_0$  liegenden Symmetriezentrums zu lösen, wobei die aus den Experimenten vorgegebenen  $Q$ -Funktion von begrenzter Ausdehnung ist. Dabei ist der Ort  $x_0$  des Symmetriezentrums der gesuchten Ortsfunktion  $\rho$  ebenso wie ihr Vorzeichen nach den oben erworbenen Kenntnissen grundsätzlich nicht bestimmbar (siehe (5) und (18)).

Es ist zweckmässig, dazu die Integralgleichung (15) in ein Stieltjes-Integral zu überführen. Dazu wird die vorgegebene Ortsfunktion  $Q(x)$  in der folgenden Weise gerastert:†

Es seien  $d_1, d_2, d_3$  drei nicht komplanare genügend klein gewählte Vektoren, die folgendes Raumgitter  $x_m$  ausspannen:

$$x_m = m_1 d_1 + m_2 d_2 + m_3 d_3. \quad (35)$$

Dabei sind die  $m_1, m_2, m_3$  ganze positive oder negative

\* Es ist darauf hinzuweisen, dass die bei Abstraktion auf den unbegrenzten Kristall mit Symmetriezentrum nach Patterson (1939, 1944) möglichen Mehrdeutigkeiten durch homometrische und zyklometrische Strukturen bei den Gegebenheiten von Fall (3) nicht auftreten können.

† Pisot und Mitarbeiter diskutieren statt einer Rasterung eine Überführung von  $\rho$  in eine Stufenfunktion.  $Q$  ist dann entsprechend (15) aber keine Stufenfunktion. Eine quantitative Untersuchung stösst somit auf gewisse Schwierigkeiten.

reelle Zahlen. Eine Zelle dieses 'Rastergitters' hat also das Volumen

$$v_d = (d_1 d_2 d_3). \quad (36)$$

Wird dieses Gitter genügend fein gewählt, so ändert sich  $Q(x)$  innerhalb einer solchen Zelle nicht merklich. Weiterhin führt man die dimensionslosen Volumintegrale von  $Q(x)$  und  $\rho(x)$  über eine derartige Gitterzelle ein:

$$q(x_m) = \int_{\text{Zelle } m} Q(x) dv_x; \quad r(x_m) = \int_{\text{Zelle } m} \rho(x) dv_x. \quad (37)$$

$r(x_m)$  gibt also die Zahl der Elektronen in der Rasterzelle  $m$  mit dem Zahlentripel  $m_1, m_2, m_3$ . Weiterhin wird eine 'fast-Punktfunktion'  $P^1(x-x_q)$  im Punkte  $x_q$  in der folgenden Weise definiert‡:

$$P^1(x-x_q) = \frac{1}{(\pi\gamma^2)^{\frac{3}{2}}} \exp[-(x-x_q)^2/\gamma^2]; \quad \gamma^3 \ll v_d. \quad (38)$$

Wenn man will, kann man hierbei  $\gamma$  gegen Null gehen lassen und erhält dann als Grenzfall die normierte exakte Punktfunktion (Diracs Delta)

$$\left. \begin{aligned} P^1(x-x_a) &= 0 \text{ für alle } x \neq x_a, \\ \int P^1(x-x_a) dv_x &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Aber auch schon die durch (38) dargestellte Funktion wirkt gegenüber der Feinheit der Rasterung praktisch als punktförmig und bietet den Vorteil, wirklich analytisch zu sein. Für die weitere Rechnung ist es ohne Belang, ob man sich der Gleichung (38) oder (39) bedient. Die gerasterten  $Q$ - und  $\rho$ -Funktionen, genannt  $Q_g$  und  $\rho_g$ , sind nun definiert durch:

$$\left. \begin{aligned} Q_g(x) &= \sum_m q(x_m) P^1(x-x_m), \\ \rho_g(x) &= \sum_m r(x_m) P^1(x-x_m). \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Weiterhin hat man zu beachten, dass durch die Faltung von zwei auf den Gitterpunkten  $x_m$  und  $x_n$  des Rasters liegenden Punktfunktionen stets wieder eine Punktfunktion entsteht, die auf einem Rastergitterpunkt  $x_m + x_n$  liegt.

$$P^1(x-x_m) P^1(x-x_n) = P^1(x-x_m-x_n). \quad (41)$$

Folglich muss das Faltungsquadrat des gerasterten  $\rho$  stets eine gerasterte  $Q$ -Funktion ergeben, die dasselbe Rastergitter besitzt; oder umgekehrt: die Faltungswurzel von  $Q$  hat dasselbe Rastergitter wie  $Q$  selbst. Statt (15) entsteht mittels (40) ein algebraisches Gleichungssystem:

‡ Statt einer dreidimensionalen Gauss'schen Glockenfunktion (38) kann man auch irgendeine beliebige andere 'Gestaltfunktion'  $S$  nehmen. Wesentlich ist allein, dass ihre integrale Breite klein ist gegenüber einer Rasterzellenkante und ihr Volumintegral den Wert 1 hat. Jede derartige 'fast-Punktfunktion' hat die Dimension  $l^{-3}$ .



man in (45b)  $x_0 = 0$  setzt und statt des Randpunktes  $x_r$  auf der rechten Seite dieser Gleichung den Randpunkt  $x_q$  der  $Q$ -Funktion einsetzt. Also folgt ganz entsprechend (46) wegen der Zentrosymmetrie von  $q$  um  $x = 0$ , wenn man dort rechts statt  $r$  nun  $q$  und links

statt  $q$  nun  $\overset{2}{q}$  einsetzt:

$$\overset{2}{q}(2x_q + x) = \sum_u q(x_q + x_u) \cdot q(x_q + x - x_u).$$

Für eine beliebige Faltungspotenz mit ganzzahligem positiven  $n$  gilt ganz entsprechend (19):

$$\overset{n}{q}(nx_q + x) = \sum_{x_v} \prod_{v=1}^n q(x_q + x_v), \quad (48)$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_{v=1}^n x_v = x. \quad (48a)$$

Dabei treten  $n$  Vektor-Variable  $x_1, x_2, \dots, x_v, \dots, x_n$  auf, deren vektorielle Summe stets konstant und durch (48a) gegeben ist, insgesamt also  $n-1$  unabhängige Variable. Diese laufen unabhängig voneinander über alle möglichen Rastergitterpunkte.

Der durch (48a) dargestellte Polygonzug aus  $n$  Teilvektoren  $x_v$  zeichnet sich also dadurch aus, dass er stets die Gesamtvektoralänge  $x$  hat und alle Teilvektoren  $x_v$  in denselben Raumhalbwinkel auf das Innere des Rastergitters zuweisen müssen, damit das Gesamtprodukt nicht verschwindet. Das ist gleichbedeutend damit, dass alle Eckpunkte des Polygonzuges innerhalb des in Fig. 2 dargestellten Parallelogramms (im dreidimensionalen Fall ist es ein Parallelepipid) liegen müssen.

Die Gleichung (48) gestattet, in einfacher Weise mit höheren Faltungspotenzen von  $q$  zu arbeiten. Das Gleichungssystem (42) mit der Maximalzahl (43) von Gleichungen und der Nebenbedingung (44) lässt sich mittels des Ansatzes (45) dann von irgendeinem beliebigen Randpunkt  $x_q$  aus lösen:

$$\begin{aligned} r(x_r + x) &= \sqrt{\overset{n}{q}(x_r + x)} \\ &= \pm \sqrt{q(x_q)} \sum_{n=0}^N \varphi(N, n) \frac{\overset{n}{+q}(nx_q + x)}{q^n(x_q)}, \end{aligned} \quad (49)$$

mit

$$\begin{aligned} x &= m_1 d_1 + m_2 d_2 + m_3 d_3, \quad x_q = 2(x_r - x_0), \\ N &= |m_1| + |m_2| + |m_3|, \\ \varphi(N, n) &= (-1)^{n-1} \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} \left| \binom{\frac{1}{2}}{s} \right|. \end{aligned} \quad (50)$$

Dabei bedeutet hier und im folgenden  $\overset{n}{q}(x_a)$  den Wert

der Faltungspotenz  $\overset{n}{q}$  im Rasterpunkt  $x_a$ .  $m_1, m_2, m_3$  sind wieder ganze positive oder negative Zahlen einschliesslich Null. Rechts in Gleichung (49) steht eine Faltungspotenzreihe mit den durch (50) gegebenen

Koeffizienten. Je grösser die Zahl der Rastergitterzellen ist, die zwischen dem zu berechnenden Rasterpunkt  $x_r + x$  und dem Randpunkt  $x_q$  bzw.  $x_r$  liegen, umso grösser ist  $N$ , umso später bricht also die Potenzreihe ab. Die Darstellung der Faltungswurzel durch das Faltungspolynom (49) hat eine sehr anschauliche

Bedeutung: Man bilde alle Faltungspotenzen  $\overset{n}{q}$  von der nach Rasterung aus dem Experiment berechneten  $q$ -Funktion, wähle irgendeinen beliebigen ihrer gleichfalls experimentell feststellbaren Randpunkte  $x_q$  und verschiebe alle Faltungspolynome parallel zu sich so gegeneinander, dass ihre jeweiligen Randpunkte  $nx_q$  aufeinander liegen. Sodann multipliziere man jede

Faltungspotenz  $\overset{n}{q}$  mit dem Faktor  $\varphi(N, n)/q^n(x_q)$  irgendeines beliebigen, aber für alle Potenzen konstanten Wertes  $N$ . Addiert man nun alle die so entstandenen Ortsfunktionen, so gibt ihre Summe, multipliziert mit  $\sqrt{q(x_q)}$  den Wert des gesuchten  $r(x_r + x)$  in allen Rasterpunkten, für die

$$x = m_1 d_1 + m_2 d_2 + m_3 d_3 \quad \text{mit} \quad |m_1| + |m_2| + |m_3| = N$$

ist. Der geometrische Ort aller so erfassten Rasterpunkte  $r(x_r + x)$  bei gegebenem  $N$  ist die Oberfläche einer tetragonalen Bipyramide, deren Mittelpunkt im Rand-Rasterpunkt  $x_r$  der zu berechnenden  $r$ -Funktion liegt und deren drei Raumdiagonalen, parallel zu den Rastergitterkanten  $d_k$  liegend, die Längen  $2|m_k d_k|$  haben. Indem man  $N$  variiert, kann man sodann den ganzen physikalischen Raum abtasten.

In Tabelle 1 sind einige Werte von  $\varphi(N, n)$  dargestellt. Ihr Betrag nimmt zwar mit wachsendem  $N$  bei konstantem  $n$  monoton zu, doch konvergiert in jedem Fall die Summe der  $\varphi(N, n)$  über alle  $n$  bei konstantem  $N$ , ist positiv und kleiner als 1:

$$0 < \sum_{n=1}^N \varphi(N, n) = \sum_{n=1}^N (-1)^n \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} \binom{\frac{1}{2}}{s} (-1)^s \leq 1.$$

Zum Beweis vertauscht man die Reihenfolge der Summationen. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} &= \sum_{s=1}^N (-1)^s \binom{\frac{1}{2}}{s} \sum_{n=1}^s \binom{s}{n} (-1)^n \\ &= \sum_{s=1}^N (-1)^s \binom{\frac{1}{2}}{s} [(1-1)^s - 1]. \end{aligned}$$

Es gilt also:

$$\sum_{n=1}^N \varphi(N, n) = \sum_{s=1}^N \left| \binom{\frac{1}{2}}{s} \right|. \quad (51)$$

Zunächst sieht man aus (51), dass die Summe stets positiv sein muss und mit wachsendem  $N$  monoton zunimmt. Dass sie dabei für  $N \rightarrow \infty$  gegen 1 konvergiert, beweist man auf die folgende einfache Weise:

Es sei

$$h_g(x) = \sum_{w=1}^{\infty} |\psi(w)| \cdot P^1(x-w); \quad |\psi(w)| = \left| \binom{\frac{1}{2}}{w} \right|$$

eine eindimensionale Rasterfunktion. Ihre Transformierte ist:

$$H_g(b) = \mathfrak{F}(h_g) = \sum_{w=1}^{\infty} |\psi(w)| \exp[-2\pi i(wb)] = 1 - \sqrt{1 - \exp[-2\pi ib]}$$

wie man sofort mittels des binomischen Satzes nachrechnen kann. Also ist

$$\sum_{w=1}^{\infty} |\psi(w)| = \sum_{w=1}^{\infty} \left| \left( \frac{1}{2} \right) \right| = \lim_{b \rightarrow 0} H_g(b) = 1, \quad (52)$$

was zu beweisen war; für  $N = 9$  hat die Summe beispielsweise den Wert  $53381/65536 \sim 0,813$  erreicht.

Tabelle 1. Werte der Koeffizienten  $\varphi(N, n)$ .

$N \setminus n =$	1	2	3	4	5	6
1	$\frac{1}{2}$					
2	$\frac{6}{8}$	$-\frac{1}{8}$				
3	$\frac{15}{8}$	$-\frac{5}{16}$	$\frac{1}{16}$			
4	$\frac{140}{128}$	$-\frac{70}{128}$	$\frac{20}{128}$	$-\frac{5}{128}$		
5	$\frac{315}{256}$	$-\frac{210}{256}$	$\frac{126}{256}$	$-\frac{45}{256}$	$\frac{7}{256}$	
6	$\frac{1880}{1024}$	$-\frac{1155}{1024}$	$\frac{324}{1024}$	$-\frac{405}{1024}$	$\frac{154}{1024}$	$\frac{1}{1024}$

Neben dem Faltungspolynom (49) kann man ebenso gut und in manchen Fällen vorteilhafter die folgenden Gleichungen zur Berechnung der eigentlichen Faltungswurzel benutzen:

$$r(x_r+x) = \pm \sqrt{q(x_q)} \sum_{w=1}^N \left( \frac{1}{w} \right) \psi(w; m_k),$$

mit

$$x = \sum_{k=1}^3 m_k d_k; N = \sum_{k=1}^3 |m_k|; x_q = 2(x_r - x_0), \quad (53)$$

wobei

$$\psi(w; m_k) = \sum_{(q_j)} \prod_j \frac{+q^{s_j}(x_q+x_j)}{q^w(x_q)} \gamma(w)$$

die  $N$ . te Potenz des vom 1. Grade homogenen Polynoms  $\sum_j s_j x_j = x$ ; mit der Nebenbedingung  $\sum_j s_j = w$ ;

und dem Polynomkoeffizienten  $\gamma(w) = \frac{w!}{\prod_j s_j!}$ , ist

und alle  $x_j \neq 0$  sind.

Dabei sind die  $w, s_j$  stets ganze positive Zahlen und die 'Teilvektoren'  $x_j$  alle von Null und untereinander verschieden. Die Produktsumme  $\psi$  besteht aus lauter voneinander verschiedenen  $f$ -Produkten aus je  $w$  Faktoren, von denen jeweils  $s_j$  zum Teilvektor  $x_j$  gehörige Faktoren den Wert desselben Rasterpunktes haben. Die anschauliche Bedeutung der Gleichungen (53) ergibt sich aus dem im Anhang beschriebenen Beweisgang.

In allen Gleichungen (49) bis (53) ist wieder in Übereinstimmung mit (5) bis (7) und (21) und (22) das Vorzeichen der eigentlichen Faltungswurzel und die Lage des Randpunktes  $x_r$  im physikalischen Raum

unbestimmt. Den allgemeinen Beweis dieser Gleichungen aber findet man im Anhang.

### V. Innere Eigenschaften der $Q$ -Funktion

Damit von irgendeinem vorgegebenen  $Q(x)$  wirklich eine eigentliche Faltungswurzel existiert, muss diese  $Q$ -Funktion neben der ihr stets innewohnenden Zentrosymmetrie bei  $x = 0$  (Gleichung (16)) auch noch weitere Eigenschaften aufweisen, die man sofort aus (49) oder (53) ableiten kann. Welchen ihrer Eckpunkte  $x_{qe}$  man nämlich zur Berechnung von  $r(x_{re}+x_e)$  benutzen mag, stets muss das gleiche Resultat erhalten werden, wenn nur

$$x_{re}+x_e = x_a$$

dieselbe Lage des Aufpunktes  $x_a$  liefert. Substituiert man hier (45b), so folgt

$$x_{qe}+x_e = x_a - x_0 + \frac{1}{2}x_{qe}. \quad (54)$$

Dabei ist  $x_a - x_0$  der Vektor vom Symmetriezentrum zum Aufpunkt  $x_a$ , in dem  $r(x_a)$  berechnet wird. In Fig. 3 ist schematisch der Bereich, in dem  $Q$  nicht verschwindet, mit einigen seiner Randpunkte  $x_{qe}$  dargestellt, die naturgemäss nur auf konvexen Oberflächenpartien liegen können. Gleichung (54) stellt Punkte auf einer linear halb so grossen Oberfläche dar, die um den Vektor  $x_a - x_0$  gegenüber der  $Q$ -Oberfläche verschoben ist. Die in Fig. 3(a) dargestellten Vektoren  $x_e$  mit ihren Randpunkten  $x_{qe}$  führen also stets auf ein Faltungspolynom (43) oder (53) des gleichen Wertes. Damit besteht ein ausgedehntes Gleichungssystem zwischen den Rasterwerten  $q(x)$  der  $Q$ -Funktion. Sobald die verschobene halb so kleine Oberfläche die

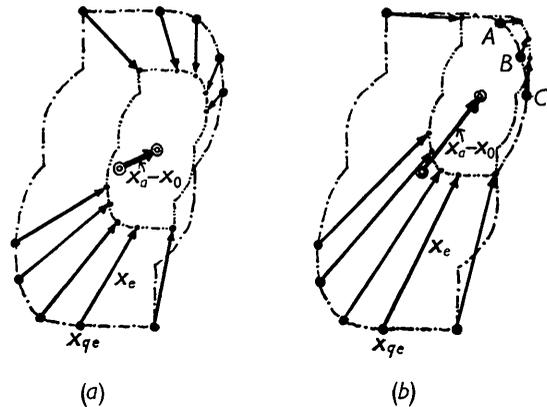


Fig. 3. Darstellung der Vektorgleichung (54) für den zwei-dimensionalen Fall. --- der Bereich, ausserhalb dessen die  $Q$ -Funktion verschwindet. ---- die um den Faktor 2 linear verkleinerte und um den Vektor  $x_a - x_0$  dagegen verschobene Bereichsgrenze.  $x_{qe}$  ein Randpunkt von ---- mit dem Vektor  $x_e$  des Polygonzuges (48) bzw. (54) (dort  $x$  genannt), der von  $x_{qe}$  zum entsprechenden Randpunkt des Bereiches ---- ausgespannt ist. (a) Alle Faltungspolynome  $(x_{qe}, x_e)$  haben den gleichen, von Null verschiedenen Wert  $r(x_a)$ . (b) Alle Faltungspolynome  $(x_{qe}, x_e)$  sind identisch Null.

Oberfläche der  $Q$ -Funktion an irgend einer Stelle durchdringt, damit also automatisch den  $x=0$ -Punkt nicht mehr mit enthält, verschwinden alle diese Polynome identisch (Fig. 3(b)). Dieses ist für die Polynome der Gesamtvektorlänge  $A, B$  oben rechts in Fig. 3(b) trivial, da in ihnen ja alle Teilvektoren  $x_i$  in falscher Richtung liegen, notwendigerweise also zu verschwindenden Produkten in (53) führen müssen. Für die übrigen Polynome mit innerhalb der  $Q$ -Funktion endigenden Vektoren  $x_e$  stellt dieses Nullwerden eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der  $Q$ -Funktion dar.

Damit die  $Q$ -Funktion also eine eigentliche Faltungswurzel mit Symmetriezentrum hat, gelten unter Zusammenfassung dieser beiden Eigenschaften die folgenden Bedingungen für alle beliebigen Randpunkte  $x_q, x_s$  von  $q$  identisch in  $x_a - x_0$ :

$$0 = \sum_n \varphi(N_r, n) \sqrt{q(x_q)} \frac{\overset{n}{+} q(x_a - x_0 + \frac{1}{2}[2n-1]x_q)}{q^n(x_q)} - \varphi(N_s, n) \sqrt{q(x_s)} \frac{\overset{n}{+} q(x_a - x_0 + \frac{1}{2}[2n-1]x_s)}{q^n(x_s)}, \quad (55)$$

oder unter Benutzung von (53):

$$\sum_w \left(\frac{1}{w}\right) [\sqrt{q(x_q)} \psi(w; m_{qk}) - \sqrt{q(x_s)} \psi(w; m_{sk})] = 0,$$

wobei  $x_q, x_s$  zwei beliebige Randpunkte der  $Q$ -Funktion sind mit

$$N_q = \sum_k^3 |m_{qk}|; \quad N_s = \sum_k^3 |m_{sk}|$$

und ausserdem die Nebenbedingung (54) erfüllt sein muss,  $x_a - x_0$  aber irgend ein beliebiger Vektor sein kann.

Diese Gleichung (55) stellt das notwendige und hinreichende Kriterium dar dafür, dass die eigentliche Faltungswurzel von  $Q$  ein Symmetriezentrum aufweist. Man ist somit grundsätzlich in die Lage gesetzt zu prüfen, in welchen Fällen die Anwendung des Faltungspolynomes (49) bzw. (53) erlaubt ist, ohne irgend welche Vorkenntnisse von der zu analysierenden Elektronendichteverteilung zu besitzen.

## VI. Die eigentliche Faltungswurzel mit Antisymmetriezentrum

Der in § III dargestellte Existenzbeweis galt auch für die eigentliche Faltungswurzel mit einem bei  $x=x_0$  liegenden Antisymmetriezentrum. Statt (9) besteht dann die Symmetriebeziehung:

$$\rho(x) = -\rho(2x_0 - x). \quad (56)$$

Für die Röntgenstrukturforschung ist dieser Fall uninteressant, bei Neutroneninterferenzen hingegen vielleicht einmal gegeben. Da er sich leicht behandeln lässt, soll er kurz besprochen werden. Man hat dazu

einfach in den Gleichungen (9), (34), (44), (46), (47), (49), (53) und (55) alle dort vor dem  $\rho$ -,  $q$ - und  $r$ -Zeichen stehenden + Vorzeichen durch eine negatives Vorzeichen zu ersetzen, während man alle übrigen  $\pm$  Vorzeichen stehen lässt. Weiterhin ist im Text hinter Gleichung (9) nun zu schreiben, dass  $R(b) \exp[2\pi i(bx_0)]$  identisch in  $b$  imaginär ist, falls bei  $x=x_0$  ein Antisymmetriezentrum liegt.

## VII. Zusammenfassung

1. Für begrenzte Streudichteverteilungen  $\rho(x)$  mit Symmetrie- oder Antisymmetriezentrum ist grundsätzlich eine eindeutige Strukturanalyse ohne Zusatzhypothesen allein aus den Daten der Streuintensität des Interferenzbildes ohne jede Kenntnis des untersuchten Stoffes möglich. Der Eindeutigkeitsbeweis hierfür wird in allgemeiner Form mittels des Faltungstheorems der Fouriertransformation erbracht.

2. Da es unbegrenzte Streudichteverteilungen in der Natur nicht gibt, so ist das Phasenproblem für rein reelle oder rein imaginäre Streuamplituden damit grundsätzlich gelöst. An sich könnte man aus der Diskussion sämtlicher Nullstellen der Streuintensitätsverteilung das Vorzeichen der Streuamplitude dann auch berechnen. Dieses ist aber bei Interferenzen von Kristallen aus vielen Gitterzellen praktisch nicht durchführbar.

3. Die vor allem bei der Analyse von Kristallen im Fourierraum daher unvermeidliche Unsicherheit des Vorzeichens der reellen bzw. imaginären Streuamplitude, die zu den bekannten mehr oder weniger vieldeutigen Auswertungsverfahren nach 'trial-and-error' führt, wird dadurch umgangen, dass man die vom Polarisationsfaktor, Thomson-Faktor und anderen Korrekturfaktoren befreite experimentell gewonnene Streuintensität in ihrem *gesamten* Verlauf in den physikalischen Raum zurücktransformiert und aus dieser 'Q-Funktion' (Gleichung (10)) die 'eigentliche Faltungswurzel' bildet (Gleichung (22)). Bei diesem letzten Prozess werden automatisch alle falschen Vorzeichen-Kombinationen ausgeschaltet, da sie zu räumlich unbegrenzten Lösungen führen.

4. Die in  $\rho(x)$  quadratische Integralgleichung (15) mit bekannter Integralfunktion  $Q(x)$  lässt sich dadurch lösen, dass man die  $Q$ -Funktion in eine Rasterpunktfunktion überführt (Gleichung (40)). Es entsteht dadurch ein quadratisches Gleichungssystem (42) für die Werte der mit der gleichen Rasterung gerasterten  $\rho$ -Verteilung (Gleichung (40)). Dieses Gleichungssystem lässt sich in einfacher und eindeutiger Weise in ein Faltungspolynom der gerasterten  $Q$ -Funktion überführen (Gleichung (49)), das die Rasterfunktion der gesuchten  $\rho$ -Verteilung darstellt und von einem beliebigen Rasterrandpunkt von  $Q$  aus entwickelt werden kann.

5. Zur bequemen analytischen Darstellung werden hierzu Faltungspotenzen und die eigentliche Faltungswurzel definiert und eingeführt. Sie stellen eine Er-

weiterung des aus der Theorie der Laplace- und Fouriertransformation bekannten Faltungspolynoms dar (Gleichung (12)).

6. Innere Eigenschaften der  $Q$ -Funktion werden in Form von Faltungspolynomen aufgestellt. Sie liefern das hinreichende und notwendige Kriterium dafür (Gleichung (55)), wann für eine beliebig vorgegebene begrenzte  $Q$ -Funktion eine gleichfalls begrenzte Faltungswurzel mit Symmetriezentrum, bzw. Antisymmetriezentrum, und wann überhaupt keine derartige Lösung vorliegt. Im Falle einer Lösbarkeit spricht man von einer 'eigentlichen Faltungswurzel' der  $Q$ -Funktion und bestimmt durch sie das gesuchte  $\rho(x)$  mit beliebiger Genauigkeit bis auf sein Vorzeichen und die drei Freiheitsgrade einer Parallelverschiebung um den Vektor  $x'$ .

7. Die als Faltungspolynom dargestellte eigentliche Faltungswurzel der  $Q$ -Funktion konvergiert auch bei beliebig feiner Rasterung. Der Konvergenzbeweis für gegen Null strebende Rastergitterkonstanten wird im Fourierraum durchgeführt und zeigt, dass dann die eigentliche Faltungswurzel identisch gleich  $\pm \rho(x-x')$  ist (Gleichung (80)).

8. Nur bei oberflächlicher Betrachtung erscheint es paradox, dass allein die Kenntnis des Amplituden-Betrages ohne Kenntnis des Amplituden-Vorzeichens bei Elektronenverteilungen mit Symmetrie- bzw. Antisymmetriezentrum dazu ausreicht, eine Struktur eindeutig zu bestimmen. Durch das Faltungspolynom der Gleichung (49) oder (53) werden vielmehr alle falschen Vorzeichen-Kombinationen automatisch ausgeschaltet, da sie zu unbegrenzten  $\rho$ -Verteilungen führen. Darum versagt das Verfahren notwendigerweise bei unendlich ausgedehnten Streukörpern, ganz abgesehen davon, dass deren  $Q$ -Funktion keine Randwerte hat.

9. Das Verfahren nach Faltungspolynomen arbeitet hypothesenfrei für beliebige Streukörper und gestattet darum, angewandt auf Kristalle, auch die eindeutige Analysierung von  $Q$ -Funktionen, die neben Inseln hohen Gewichtes solche geringsten Gewichtes aufweisen, wobei diese Inseln unbeschadet zu diffusen Inselgruppen zusammenfließen dürfen.

10. Die  $Q$ -Funktion des unendlich grossen Kristalls, allgemein bekannt als Patterson-Funktion, stellt einen entarteten Sonderfall des hier dargestellten allgemeinen Problems dar. Sie spielt in der praktischen Kristallstrukturanalyse bekanntlich deshalb eine grosse Rolle, weil man zu ihrer Berechnung nur der Kenntnis der Integralintensitäten der einzelnen Reflexe bedarf und weil daher eine harmonische Fourierstrukturanalyse ausreicht. Nur in diesem entarteten, in der vorliegenden Untersuchung nicht diskutierten Sonderfall treten die bekannten Mehrdeutigkeiten homometrischer und zyklometrischer Lösungen auf.

11. Aber auch gewisse 'Punkturstrukturen' stellen einen entarteten Sonderfall dar, der sich im Gegensatz zu dem eben genannten Entartungsfall in vielen Fällen bekanntlich leichter als der allgemeine Fall analysieren

lässt. Es widerspricht dem Ergebnis der hier dargelegten allgemeinen Theorie darum keinesfalls, wenn im Fall dieser besonderen Entartung eindeutige Strukturanalysen auch beim Fehlen eines Symmetriezentrums und bei unbegrenzten Streukörpern gelegentlich möglich sind.

12. Die Beschränkung der hier dargelegten Theorie auf begrenzte Streukörper stellt physikalisch keine Einschränkung dar und eröffnet zunächst rein grundsätzlich die Möglichkeit einer rein mechanischen Auswertung ohne willkürliche Interpretationsversuche oder zusätzliche Modellvorstellung. Sie verlangt aber eine ausreichende Zeichenschärfe und Monochromasie der benutzten Streuanordnung und eine exakte Fouriertransformation nichtharmonischer dreidimensionaler Ortsfunktionen.

13. Die dargelegte Theorie bietet den Vorteil auch Haufwerke mit Streudichten beiderlei Vorzeichens eindeutig zu analysieren, sofern sie nur ein Symmetrie- oder Antisymmetriezentrum haben. Dieses ist vielleicht im Hinblick auf Neutroneninterferenzen bedeutungsvoll.

14. Die Beschränkung der dargelegten Theorie auf Interferenzeffekte begrenzter Streudichte-Verteilungen lässt erwarten, dass ihre Anwendung vor allem auf parakristalline Strukturen gewisse Aussichten bietet.

Herrn Prof. M. v. Laue danken wir für sein stetiges Interesse an dieser Untersuchung. Der eine von uns ist der AEG-Fabrikenleitung in Berlin, der andere der deutschen Forschungsgemeinschaft und der Universität von Calcutta für ihr förderndes Interesse verbunden.

## ANHANG I

### Beweis der Gleichungen (49) bis (55)

Die Richtigkeit der Gleichungen (49) bis (55) beweist man etwa auf die folgende Weise: Zunächst ordnet man jede Faltungspotenz (48) und (49) in eine Potenzreihe nach wachsenden  $q^p(x_q)$  und beachtet, dass jeder derartige Summant  $\binom{n}{p}$  mal vorkommt. Es ist also für  $x \neq 0$ :

$$\tilde{q}(nx_q+x) = \sum_{p=0}^{n-1} \binom{n}{p} q^p(x_q) \sum_{x_j \neq 1}^{n-p} q(x_q+x_j). \quad (57)$$

Für  $x = 0$  aber folgt aus (48) in trivialer Weise:

$$\tilde{q}(nx_q) = q^n(x_q). \quad (57a)$$

Die in (57) hinter jeder Potenz  $q^p$  auftretende Produktschritte umfasst alle möglichen Permutationen von Teilvektoren  $x_j$  (dies soll der Index  $x_j$  unter dem  $\Sigma$ -Zeichen kennzeichnen) mit der konstanten Vektorsumme  $\Sigma x_j = x$ , unterscheidet sich aber von der in (48) dargestellten Produktschritte dadurch, dass alle  $x_j$  von Null verschieden sind. Anschaulich bedeutet dies, dass der in Fig. 2 dargestellte  $x_j$ -Polygonzug

stets vom Randpunkt  $x_q$  zum Rastergitterpunkt  $x_q+x$  ausgespannt und aus  $n-p$  Teilvektoren  $x_j$  ("Teilschritten") zusammengesetzt ist. Fasst man nun alle gleichen Teilvektoren  $x_j$ , deren Zahl  $s_j$  sein möge, jeweils zusammen und ordnet diese nach irgendeinem Schema innerhalb jeden  $f$ -Produktes, so treten dabei jeweils

$$\gamma(f) = \frac{(n-p)!}{\prod s_j!} \quad (58)$$

gleiche Kombinationen von  $x_j$  auf. Man erhält dann:

$$\frac{\tilde{q}^n(x_q+x)}{q^n(x_q)} = \sum_{p=0}^{n-1} \binom{n}{p} \psi(n-p; m_1, m_2, m_3) \quad (59)$$

mit

$$\psi(n-p; m_k) = \sum_{(x_f) j} \prod \frac{q^{s_j}(x_q+x_j)}{q^{n-p}(x_q)} \gamma(f), \quad (60)$$

wobei die Nebenbedingungen lauten:

$$\sum f s_j = n-p; \quad \sum f s_j x_j = x; \quad \text{alle } x_j \neq 0. \quad (61)$$

Im Gegensatz zur Produktsuppe (57) ist in der Produktsuppe (60) jede  $x_j$ -Kombination eine andere. Dieses soll durch den eingeklammerten Index  $x_j$  unter dem  $\Sigma$ -Zeichen gekennzeichnet sein. Der letzte Summand  $p = n-1$  in (59) lautet z.B. stets:

$$\psi(1; m_k) = q(x_q+x)/q(x_q), \quad (62)$$

der erste Summand  $p = 0$  aber, falls  $n = N$  ist:

$$\psi(N; m_k) = \frac{N!}{q^N(x_q)} \prod_{k=1}^3 \frac{q^{|m_k|}(x_q \pm d_k)}{|m_k|!}. \quad (63)$$

Für ein eindimensionales Rastergitter  $m_2 = m_3 = 0$  ist z.B.:

$$\psi(4; 6, 0, 0) = \frac{4!}{q^4(x_q)} \left[ \frac{1}{3!1!} q^3(x_q+d_1)q(x_q+3d_1) + \frac{1}{2!2!} q^2(x_q+d_1)q^2(x_q+2d_1) \right].$$

Denn es gibt keine andere Kombinationsmöglichkeit, in  $n-p = 4$  von Null verschiedenen Teilschritten  $m_1 = 6$  Rastergittereinheiten  $d_1$  zurückzulegen. Setzt man nun (57) und (60) in (49) ein, so lässt sich das Faltungspolynom folgendermassen anschreiben:

$$r(x_r+x) = \sqrt{q(x_q)} \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^{n-1} \psi(n-p; m_k) \binom{n}{p} \varphi(N, n). \quad (64)$$

Da

$$\binom{n}{p} = \binom{n}{n-p} = \binom{n}{w} \quad \text{mit } n-p = w \geq 1,$$

so folgt hieraus,

$$r(x_r+x) = \sqrt{q(x_q)} \sum_{n=0}^N \sum_{w=1}^n \psi(w; m_k) \binom{n}{w} \varphi(N, n).$$

Vertauscht man hier die Reihenfolge der Summationen (Fig. 4), so folgt:

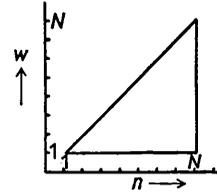


Fig. 4. Zur Vertauschung der Summationsreihenfolge in (65).

$$r(x_r+x) = \sqrt{q(x_q)} \sum_{w=1}^N \psi(w; m_k) \chi(w) \quad (65)$$

mit

$$\chi(w) = \sum_{n=w}^N \binom{n}{w} \varphi(N, n).$$

Der nächste Schritt der Beweisführung besteht darin, in (49) die Identitäten (42) und (47) einzuführen (vgl. auch (19)). Ist zur Vereinfachung  $x_0 = 0$ , so folgt:

$$r(x_r+x) = r(x_r) \sum_{n=0}^N \varphi(N, n) \frac{\tilde{r}^{2n}(2nx_r+x)}{r^{2n}(x_r)}. \quad (66)$$

Für jedes Faltungsguardat ergibt sich nach Sortieren der Potenzen von  $r^p(x_r)$  ganz analog (57) bis (61), wobei  $\psi_0$  ein Polynom (60) von  $r$  ist:

$$\frac{\tilde{r}^{2n}(2nx_r+x)}{r^{2n}(x_r)} = \sum_{p=0}^{2n-1} \binom{2n}{p} \psi_0(2n-p; m_k).$$

Dieses wird ganz analog (64) in (66) eingesetzt:

$$r(x_r+x) = r(x_r) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^{2n-1} \psi_0(2n-p; m_k) \binom{2n}{p} \varphi(N, n).$$

$2n-p$  ist auch hier wieder die Zahl der von Null verschiedenen Teilvektoren, die in jedem Fall kleiner gleich  $N$  sein muss, da sonst rückläufige Teilschritte auftreten, die das Produkt verschwinden lassen:

$$1 \leq 2n-p = v \leq (N \text{ bzw. } 2n).$$

Also ist:

$$r(x_r+x) = r(x_r) \sum_{n=0}^N \sum_{v=1}^{N(N; 2n)} \psi_0(v; m_k) \binom{2n}{v} \varphi(N, n). \quad (67)$$

Nun ist entsprechend (62) für  $v = 1$ :

$$\psi_0(1; m_k) = \frac{r(x_r+x)}{r(x_r)}.$$

Für  $v > 1$  weist  $\psi_0$  stets mehrere Faktoren  $r(x_r+x_j)$  mit  $x_j \neq 0$  auf. Die Gleichung (67) stimmt also dann und nur dann, wenn die folgenden Nebenbedingungen erfüllt sind:

$$\sum_{n \geq v/2}^N \binom{2n}{v} \varphi(N, n) = \begin{cases} 1 & \text{für } v = 1 \\ 0 & \text{für } v > 1. \end{cases} \quad (68)$$

Wenn es gelingt, diese Funktionalgleichungen nach den unbekanntenen Koeffizienten  $\varphi(N, n)$  allgemein aufzulösen, ist damit die Richtigkeit des Ansatzes (49)

bewiesen. Zweckmässig führt man dazu die folgende Identität ein:

$$\sum_{n=w}^s \binom{n}{w} \binom{s}{n} (-1)^n = \begin{cases} (-1)^w & \text{für } w = s \\ 0 & \text{für } w < s. \end{cases} \quad (69)$$

Diese wendet man auf die gleichfalls unbekanntem Koeffizienten  $\chi(w)$  von (65) an:

$$\chi(w) = \sum_{s=w}^N \chi(s) (-1)^s \sum_{n=w}^s \binom{n}{w} \binom{s}{n} (-1)^n. \quad (70)$$

Diese Gleichung ist wegen (69) und  $(-1)^{2w} = 1$  ja gleichfalls eine Identität. Vertauscht man in ihr die Reihenfolge der Summationen (Fig. 5), so erhält man:

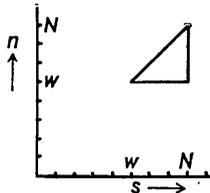


Fig. 5. Zur Vertauschung der Summationsreihenfolge in (70).

$$\chi(w) = \sum_{n=w}^N \binom{n}{w} (-1)^n \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} (-1)^s \chi(s).$$

Der Vergleich mit (65) führt auf die Umkehrgleichung von (65):

$$\varphi(N, n) = (-1)^n \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} (-1)^s \chi(s). \quad (71)$$

Speziell ist stets

$$\varphi(N, N) = \chi(N).$$

Setzt man (71) in die Funktionalgleichung (68) ein, so ergibt sich

$$\sum_{n \geq v/2}^N \binom{2n}{v} (-1)^n \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} (-1)^s \chi(s).$$

Vertauscht man auch hier die Reihenfolge der Summationen (Fig. 6), so erhält man die Funktionalgleichung für  $\chi(s)$ :

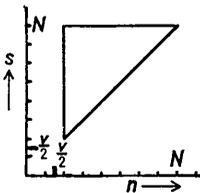


Fig. 6. Zur Vertauschung der Summationsreihenfolge in (63).

$$\sum_{s \geq v/2}^N \chi(s) (-1)^s \chi_0(v, s) = \begin{cases} 1 & \text{für } v = 1 \\ 0 & \text{für } v > 1 \end{cases}$$

mit

$$\chi_0(v, s) = \sum_{n \geq v/2}^N \binom{2n}{v} \binom{s}{n} (-1)^n. \quad (72)$$

Hieraus nun lässt sich  $\chi(s)$  leicht ausrechnen. Es ist z.B.:

$$\chi_0(1, 1) = -2; \chi_0(1, s) = 0 \quad \text{für } s > 1.$$

Also ergibt sich aus allen Funktionalgleichungen (72) mit  $v = 1$

$$\chi(1) = \frac{1}{2}.$$

In gleicher Weise erkennt man, dass

$$\chi_0(2, 1) = -1; \chi_0(2, 2) = 4; \chi_0(2, s) = 0 \quad \text{für } s > 2.$$

Also folgt für alle Funktionalgleichungen (72) mit  $v = 2$ :

$$\chi(1) + 4\chi(2) = 0, \text{ d.h. } \chi(2) = -\frac{1}{8}.$$

Oder es ist

$$\chi_0(3, 1) = 0; \chi_0(3, 2) = 4; \chi_0(3, 3) = -8; \\ \chi_0(3, s) = 0 \quad \text{für } s > 3.$$

Alle Funktionalgleichungen mit  $v = 3$  sind somit identisch erfüllt, wenn

$$\chi(3) = -\frac{1}{2}\chi(2), \text{ d.h. } \chi(3) = \frac{1}{16}.$$

Rechnet man in gleicher Weise für  $v = 4, 5, 6, \dots$  weiter, so erhält man das einfache Ergebnis:

$$\chi(w) = \left(\frac{1}{2}\right)^w. \quad (73)$$

Unter Benutzung von (71) findet man so die in (50) angegebene Gleichung für die gesuchten Koeffizienten  $\varphi(N, n)$ :

$$\varphi(N, n) = (-1)^n \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} \left(\frac{1}{2}\right)^s (-1)^s \\ = (-1)^{n-1} \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} \left|\left(\frac{1}{2}\right)^s\right|, \quad (74)$$

was zu beweisen war. Gleichzeitig ist damit überhaupt die Richtigkeit des Ansatzes (49) bewiesen. Setzt man schliesslich (73) in (65) ein, so ist damit auch die Richtigkeit von (53) bewiesen.

## ANHANG II

### Identitätsbeweis für den Grenzfall unendlich feiner Rasterung

Wenn man die in (40) vorgenommene Rasterung der  $Q$ -Funktion immer feiner macht derart, dass die Zellenkanten  $d_k$  in (35) dem Betrage nach kleiner werden als jede vorgegebene beliebig kleine Zahl, so entartet die Rasterfunktion  $Q$  bzw.  $q_g$  wieder in die ursprüngliche  $Q$ -Funktion und  $q$ -Verteilung. Dies erkennt man am besten an der Fouriertransformierten von  $Q_g$ . Da letzteres entsprechend (16) bei  $x = 0$  ein Symmetriezentrum hat, so ergibt sich hierfür:

$$\lim_{d_k \rightarrow 0} \mathfrak{F}(Q_g) = \lim_{d_k \rightarrow 0} \sum g(x_m) \cos 2\pi(bx_m) = \mathfrak{F}(Q) = |R|^2. \quad (75)$$

In diesem Grenzfall unendlich feiner Rasterung stellt Gleichung (49) nichts anderes als eine Identität dar.

Dies soll im folgenden bewiesen werden, woraus sich dann auch aufs Neue die Richtigkeit von (53) ergibt:

Nach dem Faltungstheorem (11) und den Definitionsgleichungen (7) und (10) ist

$$\mathfrak{F}(\overline{Q(x)}) = |R|^{2n}.$$

Nach dem Verschiebungssatz (shift theorem) der Fouriertransformation ist ferner entsprechend (5) und (6)

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(\overline{Q(nx_q+x)}) &= |R|^{2n} \exp [2\pi i n(bx_q)] \\ &= (|R|^2 \exp [2\pi i(bx_q)])^n \end{aligned} \quad (76)$$

und

$$\mathfrak{F}(\rho(x_r+x)) = |R| \exp [2\pi i(bx_r)].$$

Folglich lautet (49) im Fourierraum bei genügend feiner Rasterung.

$$\begin{aligned} &R \exp [+2\pi i(bx_r)] \\ &= \pm \sqrt{q(x_q)} \sum_{n=0}^N \varphi(N, n) \left\{ \frac{\pm |R|^2 \cdot \exp [+2\pi i(bx_q)]}{q(x_q)} \right\}^n. \end{aligned}$$

Dabei gilt das positive (negative) Vorzeichen in der geschweiften Klammer für  $\rho$ -Verteilungen mit Symmetriezentrum (Antisymmetriezentrum). Setzt man hier nun (74) ein, und vertauscht wieder die Reihenfolge der Summationen, so ergibt sich

$$\begin{aligned} &R \exp [+2\pi i(bx_r)] = \pm \sqrt{q(x_q)} \times \\ &\sum_{s=1}^N (-1)^s \binom{\frac{1}{2}}{s} \sum_{n=1}^s \left\{ \frac{\pm |R|^2 \exp [+2\pi i(bx_q)]}{q(x_q)} \right\}^n \binom{s}{n} (-1)^n. \end{aligned} \quad (77)$$

Unter Benutzung des binomischen Satzes lässt sich die letzte Summe umformen. Es folgt dann:

$$\begin{aligned} &R \exp [+2\pi i(bx_r)] = \pm \sqrt{q(x_q)} \times \\ &\sum_{s=1}^N (-1)^s \binom{\frac{1}{2}}{s} \left\{ \left[ 1 - \frac{\pm |R|^2 \exp [+2\pi i(bx_q)]}{q(x_q)} \right]^s - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (78)$$

Mit zunehmender Feinheit der Rasterung wird bei konstantem  $x$  entsprechend (50)  $N$  immer grösser. Mit  $N \rightarrow \infty$  kann man auch für die erste Summe den binomischen Satz anwenden und erhält dann aus (78) unter Berücksichtigung von (52):

$$\begin{aligned} &R \exp [+2\pi i(bx_r)] \\ &= \pm \sqrt{q(x_q)} \left\{ \sqrt{1 - \left[ 1 - \frac{\pm |R|^2 \exp [+2\pi i(bx_q)]}{q(x_q)} \right]} \right\} \\ &= \pm \sqrt{\pm |R|^2 \exp [+2\pi i(bx_q)]}. \end{aligned} \quad (79)$$

Liegt das Symmetriezentrum (Antisymmetriezentrum) bei  $x = x_0$ , so ist entsprechend (9):

$$\begin{aligned} &R \exp [2\pi i(bx_0)] \\ &= \begin{cases} \pm |R| & \text{für } x_0 \text{ Symmetriezentrum} \\ \mp i|R| & \text{für } x_0 \text{ Antisymmetriezentrum.} \end{cases} \end{aligned}$$

Substituiert man auf der rechten Seite von (79) weiterhin (45b), so folgt schliesslich

$$|R| \exp [+2\pi i(b, x_r - x_0)] = \pm |R| \exp [+2\pi i(b, x_r - x_0)]$$

bzw.

$$\begin{aligned} &i|R| \exp \{+2\pi i(b, x_r - x_0)\} \\ &= \pm i|R| \exp [+2\pi i(b, x_r - x_0)]. \end{aligned} \quad (80)$$

Bis auf das Vorzeichen erhält man also sowohl für den Fall eines Symmetriezentrums als auch für den Fall eines Antisymmetriezentrums eine Identität, was zu beweisen war. Es ist damit bewiesen, dass das Faltungspolynom (49) bzw. (53) auch bei sehr feiner Rasterung und beliebig hohen Faltungspotenzen konvergiert.

Im praktischen Fall wird man die Rasterung der  $Q$ -Funktion nur so fein machen, dass die experimentell gewonnenen Feinheiten in  $Q$  noch gerade mit genügender Genauigkeit wiedergegeben werden. In ähnlicher Weise mag bei der Bildreproduktion mittels eines Offsetdruckes ein Objekt, das etwa eine Wolkenlandschaft darstellt, durch eine vorgegebene Zellen-grösse des Rastergitters durchaus formgetreu darstellbar sein, während man zur Vervielfältigung etwa eines sehr feinen Schriftsatzes einer weit kleineren Rasterung bedarf. Die in der Natur vorkommenden Elektronendichteverteilungen gleichen nach unseren heutigen Kenntnissen weit mehr derartigen Wolkengebilden, so dass eine Rasterkantenlänge von etwa 0,1 Å bis 0,01 Å in den meisten Fällen völlig genügen wird. Der Grenzfall beliebig feiner Rasterung ist deshalb zumindest für die Röntgenstrukturanalyse ohne praktische Bedeutung.

## Literatur

- BUERGER, M. J. (1950a). *Acta Cryst.* **3**, 87.  
 BUERGER, M. J. (1950b). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **30**, 376.  
 BUERGER, M. J. (1950c). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **30**, 738.  
 CLASTRE, J., GARRIDO, J. & GAY, R. (1952). Im Druck.  
 CLASTRE, J. & GAY, R. (1950). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 1876.  
 EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc.* **52**, 167.  
 KOSSEL, W., LOECK, H. & VOEGES, H. (1935). *Z. Phys.* **94**, 139.  
 McLAHLAN, D. (1951). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **37**, 115.  
 PATTERSON, A. L. (1935a). *Z. Krystallogr.* **90**, 517.  
 PATTERSON, A. L. (1935b). *Z. Krystallogr.* **90**, 543.  
 PATTERSON, A. L. (1939). *Nature, Lond.* **143**, 939.  
 PATTERSON, A. L. (1944). *Phys. Rev.* **65**, 195.  
 PISOT, C. H., CLASTRE, J. & GAY, R. (1952). Im Druck.  
 WRINCH, D. M. (1939). *Phil. Mag.* (7), **27**, 98.