

Zur eindeutigen Kristallstrukturanalyse. II. Die Separation der Q_0 -Funktion

VON R. HOSEMANN UND S. N. BAGCHI

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Faradayweg 4-6, Berlin-Dahlem und Röntgenlaboratorium der AEG, Berlin, Sickingenstr. 71, Deutschland

(Eingegangen am 21. Juli 1952)

The Q -function, as obtained by inverse Fourier transformation from the continuous intensity distribution of crystal diffraction is, in contrast to the Patterson-function, always a 'quasi-periodic' function. It is generated by a special type of superposition of the Q_0 -functions, i.e. Q -functions of a single crystal cell, each of which is shifted against the other in a manner somewhat similar to the arrangement of the tiles on a roof ('tile-structure', *Dachziegelstruktur*). The Q_0 -functions can be calculated as the quotient of two determinants whose terms are obtained uniquely from the quasi-periodic Q -function. The Q_0 -function is the square of convolution (*Faltungsquadrat*) of the electron-density distribution ρ_0 in a lattice cell. In the case of the electron-density distribution having a centre of symmetry, ρ_0 can be uniquely calculated from the Q_0 -function with the help of a convolution polynomial, as has been shown in a previous paper. In the conventional method of classical crystallography the fine structure of the reflexions is neglected and only their integral intensities are used. The Q -function then degenerates to the well known Patterson-function which unfortunately shows no 'tile-structure'. A separation of the Q_0 -function is then impossible since both determinants become zero. Moreover, the direct analysis of the Q -function (here Patterson-function) with the help of convolution polynomials is not possible as no boundary value exists for such a Q -function.

The Q -functions of two special homometric functions consisting of a small array of two-dimensional lattice cells have been successfully analyzed.

1. Einleitung und Problemstellung

In einer früheren Untersuchung (Hosemann & Bagchi, 1952) ist ein grundsätzlicher Weg gezeigt worden, auf dem man aus der experimentell beobachteten Röntgenstreuintensität irgendeines begrenzten Stoffes mit der Elektronendichte-Verteilung $\rho(x)$ eindeutig diese Ortsfunktion $\rho(x)$ bestimmen kann. Notwendig und hinreichend hierzu waren die folgenden drei Voraussetzungen: (1) $\rho(x)$ ist eine stückweise stetige Ortsfunktion ohne Singularitäten, die nur in einem begrenzten Volumen v des physikalischen Raumes von Null verschiedene Werte hat; (2) $\rho(x)$ hat ein Symmetrie- bzw. Antisymmetriezentrum; (3) es ist eine exakte Inversfouriertransformation der vom Thomson-, Polarisations- und anderen Korrekturfaktoren befreiten Streuintensität möglich.

Bezeichnet b den reziproken Ortsvektor im Fourierraum, $J(b)$ die experimentell gefundene Streuintensität und $\beta(b)$ diese Korrekturfaktoren, das Symbol \mathfrak{F} und \mathfrak{F}^{-1} die Operation der Fouriertransformation und ihrer Inversen, ist schliesslich $\sqrt{\quad}$ das Symbol für die 'eigentliche Faltungswurzel', so gilt

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

Es wurde ferner gezeigt, wie man diese Faltungswurzel der Q -Funktion durch Rasterung von Q mittels eines Faltungspolynoms berechnen kann. Dazu musste aber die Mess- und Auswertegenauigkeit so gross sein,

dass die Randwerte der Q -Funktion mit genügender Genauigkeit erfasst werden konnten.

In den folgenden Betrachtungen wird gezeigt, wie man auch ohne Kenntnis der Randwerte von Q zu eindeutigen Strukturaussagen kommen kann, wenn man sich vereinfachenderweise nur mit Kristallstrukturen beschäftigt. Es besteht dann die Möglichkeit, aus der Q -Funktion eine sogenannte Q_0 -Funktion zu separieren. Ist $\rho_0(x)$ die Elektronenverteilung in einer Gitterzelle und bezeichnet das Symbol $\overset{2}{\sqrt{\quad}}$ das Faltungsquadrat, die zur Faltungswurzel inverse Operation, so ist Q_0 definiert durch

$$Q_0(x) = \overset{2}{\sqrt{\rho_0}} = \int \rho_0(y)\rho_0(x+y)dv_y, \quad (2)$$

wobei y ein bei der Integration über den ganzen physikalischen Raum zu variierender Ortsvektor mit dem Volumenelement dv_y ist. Eine Kristallstrukturanalyse stellt also die Aufgabe, aus dem experimentell beobachteten Intensitätsverlauf $J(b)$ durch Inversfouriertransformation entsprechend (1) die Q -Funktion zu gewinnen, aus dieser mittels einer noch unbekannt Operation die Q_0 -Funktion zu separieren und von dieser die eigentliche Faltungswurzel zu bilden:

$$\rho_0 = \sqrt{Q_0}. \quad (3)$$

Gelingt auch dieser letzte Prozess eindeutig, so ist damit die Kristallstrukturanalyse beendet. Die fol-

gende Untersuchung zeigt, wie man die Q_0 -Funktion aus der Q -Funktion separieren kann. Dazu werden zunächst in § 2 einige allgemeine Eigenschaften von Q und Q_0 festgestellt, die sofort auf die gesuchte Lösung führen. In § 3 wird gezeigt, dass zur Berechnung der Q -Funktion die Kenntnis der Feinstruktur der Reflexe notwendig ist. Vernachlässigt man diese wie bei der üblichen Kristallstrukturanalyse, so gewinnt man statt der Q -Funktion nur die Patterson-Funktion (§ 4). In § 5 schliesslich werden zwei zweidimensionale homometrische Strukturen analysiert.

2. Die Funktionen Q und Q_0 von Kristallen

a_k seien die drei Kantenvektoren einer Gitterzelle, p_k ganze Zahlen. Ein Gitterpunkt des Kristallgitters ist definiert durch

$$x_p = \sum_{k=1}^3 p_k a_k. \quad (4)$$

Im Fourierraum ist der Gittervektor

$$b_h = \sum_{k=1}^3 h_k b_k \quad (h_k = \text{Millersche Indices}). \quad (4a)$$

Ist $P^1(x-x_a)$ bzw. $P^1(b-b_a)$ eine 'Punktfunktion', die überall ausserhalb des Ortes $x = x_a$ bzw. $b = b_a$ verschwindet und ein Volumintegral vom Werte 1 hat, so kann mit Ewald (1940) der unbegrenzt grosse Kristall beschrieben werden durch

$$\varrho = \widehat{\varrho_0 z^1}. \quad (5)$$

Dabei ist

$$z^1(x) = \sum_{p_1}^{\infty} \sum_{p_2}^{\infty} \sum_{p_3}^{\infty} P^1(x-x_p) \quad (6)$$

die 'Gitterpunktfunktion' (*lattice-peak function*) im physikalischen Raum und $\widehat{\varrho_0 z^1}$ bzw.

$$\widehat{g_1 g_2} = \int g_1(y) g_2(x-y) dv_y \quad (7)$$

das 'Faltungsprodukt' der Ortsfunktionen z^1 mit ϱ_0 bzw. g_1 mit g_2 , wobei wieder wie in (2) der Ortsvektor y bei der Integration über den ganzen physikalischen Raum läuft.

Es sei ferner $s_1(x)$ eine 'Gestaltfunktion' (*shape function*), die innerhalb eines beliebig vorgegebenen Bereiches mit dem Volumen v_1 im physikalischen Raum den Wert 1 hat, ausserhalb dieses Bereiches aber identisch in x verschwindet. Die Funktion

$$s_1 z^1 \quad (8)$$

umfasst dann nur noch die N Gitterpunkte x_p , die innerhalb dieses Volumens v_1 liegen. Die Elektronendichteverteilung eines begrenzten Kristalls lässt sich also mit Ewald (1940) beschreiben durch

$$\varrho = \widehat{\varrho_0(z^1 s_1)}. \quad (9)$$

Es sei ferner s_0 die Gestaltfunktion der bei $x_p = 0$ liegenden Gitterzelle. Sie hat innerhalb des von den Kantenvektoren a_k gebildeten Parallelepipedes den Wert 1 und verschwindet überall ausserhalb. Somit ist die 'reguläre Gestaltfunktion' $s(x)$

$$s(x) = \widehat{s_0(z^1 s_1)} \quad (10)$$

innerhalb der N Gitterzellen des begrenzten Kristalls vom Werte 1, ausserhalb dieser N Gitterzellen aber identisch vom Werte 0. Um aus (9) die Q -Funktion des begrenzten Kristalls zu berechnen, muss man zunächst das Faltungsquadrat von $z^1 s_1$ kennen. Dieses verschwindet, wie in der Rechnung im Anhang I gezeigt wird, sicher ausserhalb jedes durch (4) gegebenen Gitterpunktes. Eine einfache Rechnung führt auf das Ergebnis

$$\widehat{(z^1 s_1)^2} = \frac{1}{v_r} z^1 \widehat{s^2}. \quad (11)$$

Dabei ist

$$v_r = (a_1 a_2 a_3) \quad (12)$$

das Volumen einer Gitterzelle. Da nach (2) das Faltungsquadrat von ϱ_0 durch Q_0 gegeben ist und die Reihenfolge, in der man die Faltungen in einem mehrfachen Faltungsprodukt vornimmt, beliebig ist, so folgt aus (2), (9) und (11):

$$Q = \widehat{\varrho^2} = \frac{1}{v_r} \widehat{Q_0(z^1 s^2)}. \quad (13)$$

Dieser Ausdruck lässt sich unter Benutzung von (40) auch in der Form anschreiben:

$$Q(x) = \sum_p M(x_p) Q_0(x-x_p), \quad (14)$$

wobei $M(x_p)$ eine ganze positive Zahl einschliesslich Null ist und durch Gleichung (37) definiert wird (siehe Anhang 1). $Q_0(x)$ weist nur in einem Volumen der Grösse $8v_r$ von Null verschiedene Werte auf (Beweis hierzu ist in Anhang 2 gegeben), das die Gestalt eines Parallelepipedes mit den Kantenvektoren $2a_1, 2a_2, 2a_3$ hat, wobei sein Mittelpunkt bei $x = 0$ liegt. Deshalb stellt (13) und (14) ein Haufwerk sich gegenseitig überlappender Q_0 -Funktionen dar, deren jede einzelne mit dem Gewicht $M(x_p)$ versehen, um den Gitterpunkt x_p sich erstreckt und dabei allein die diesem Gitterpunkte benachbarten acht Gitterzellen überdecken kann. Da diese einzelnen sich gegenseitig überlappenden Q_0 -Funktionen jeweils ein verschiedenes, durch M gegebenes Gewicht haben, so muss die aus (13) und (14) resultierende Q -Funktion von Gitterzelle zu Gitterzelle mit wachsenden $|x_p|$ in charakteristischer Weise sprunghaft kleiner werden. Wir sagen, die Q -Funktion eines Kristalls habe eine 'Dachziegelstruktur'. Wäre die Q_0 -Funktion z. B. (was allerdings bei Kristallstrukturen niemals möglich ist) innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches mit dem Volumen $8v_r$ von konstantem Werte, so gliche die Q -Funktion einem dreidimensionalen Treppenwerke, das nach allen drei

Richtungen in jeweils gleich breiten und hohen Stufen mit wachsender Entfernung vom Punkt $x = 0$ aus abfällt.

Wie man weiterhin aus Anhang 2 ersieht, gilt für die Q_0 -Funktion allgemein die folgende Beziehung:

$$Q_0(x_p) = \begin{cases} Q_0(0) & \text{für } x_p = 0 \\ 0 & \text{für } x_p \neq 0. \end{cases} \quad (15)$$

Somit vereinfacht sich in (14) die Q -Funktion in allen Gitterpunkten x_p zu

$$Q(x_p) = Q_0(0)M(x_p) = \frac{1}{v_r} Q_0(0) \overset{2}{s}(x_p) \quad (16)$$

Denn die von den benachbarten Gitterpunkten sich erstreckenden Q_0 -Funktionen haben im Gitterpunkte x_p alle stets den Wert Null. An jedem anderen Orte x aber genügt es, wenn man in (14) die Summation über höchstens 8 dem Punkte x in den drei Achsenrichtungen benachbarte Gitterpunkte x_p erstreckt. Dies kennzeichnen wir in folgender Weise:

$$Q(x) = \frac{1}{v_r} \sum_p^8 Q_0(x-x_p) \overset{2}{s}(x_p). \quad (17)$$

Es sei y_q irgendein weiterer, durch (4) definierter Gitterpunkt. Dann gilt

$$Q(x+y_q) = \frac{1}{v_r} \sum_p^8 Q_0(x-x_p+y_q) \overset{2}{s}(x_p).$$

Es treten hier also dieselben acht Grössen $Q_0(x-x_p)$ auf, gleichgültig, welchen Wert man dem Gitterpunkt y_q gibt. Substituiert man hier

$$x_s = x_p - y_q,$$

wobei x_s selbst wieder ein Gitterpunkt ist, so folgt

$$Q(x+y_q) = \frac{1}{v_r} \sum_s^8 Q_0(x-x_s) \overset{2}{s}(x_s+y_q). \quad (18)$$

Einsetzung von (16) führt sodann auf:

$$Q(x+y_q) = \sum_s^8 \frac{Q_0(x-x_s)}{Q_0(0)} Q(x_s+y_q). \quad (19)$$

Stellt man diese Gleichung für acht verschiedene Gitterpunkte y_q auf, so erhält man acht Gleichungen mit acht Unbekannten $Q_0(x-x_s)/Q_0(0)$ und den aus dem Experiment bekannten Grössen $Q(x+y_q)$ und $Q(x_s+y_q)$.

$$\left. \begin{aligned} Q_0(0)Q(x+y_1) &= \\ Q_0(x-x_1)Q(x_1+y_1) + \dots + Q_0(x-x_8)Q(x_8+y_1), \\ Q_0(0)Q(x+y_2) &= \\ Q_0(x-x_1)Q(x_1+y_2) + \dots + Q_0(x-x_8)Q(x_8+y_2), \\ &\vdots \\ Q_0(0)Q(x+y_8) &= \\ Q_0(x-x_1)Q(x_1+y_8) + \dots + Q_0(x-x_8)Q(x_8+y_8). \end{aligned} \right\} (20)$$

Hieraus folgt, da D im allgemeinen nicht verschwindet, die eindeutige Lösung:

$$\frac{Q_0(x-x_1)}{Q_0(0)} = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} Q(x+y_1) & Q(x_2+y_1) & Q(x_3+y_1) \dots Q(x_8+y_1) \\ Q(x+y_2) & Q(x_2+y_2) & Q(x_3+y_2) \dots Q(x_8+y_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ Q(x+y_8) & Q(x_2+y_8) & Q(x_3+y_8) \dots Q(x_8+y_8) \end{vmatrix}, \quad (21)$$

wobei die Determinante D gegeben ist durch

$$D = \begin{vmatrix} Q(x_1+y_1) & Q(x_2+y_1) & Q(x_3+y_1) \dots Q(x_8+y_1) \\ Q(x_1+y_2) & Q(x_2+y_2) & Q(x_3+y_2) \dots Q(x_8+y_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ Q(x_1+y_8) & Q(x_2+y_8) & Q(x_3+y_8) \dots Q(x_8+y_8) \end{vmatrix}. \quad (21a)$$

3. Die Feinstruktur der Reflexe

Die Fouriertransformierte von ϱ_0 wird Strukturamplitude $f(b)$ genannt:

$$\mathfrak{F}(\varrho_0) = f(b). \quad (22)$$

Nach dem Faltungstheorem der Fouriertransformation ist dann die Fouriertransformierte von Q_0 der Strukturfaktor:

$$\mathfrak{F}(Q_0) = |f(b)|^2. \quad (23)$$

Die Fouriertransformierte von ϱ sei R genannt:

$$\mathfrak{F}(\varrho) = R(b). \quad (24)$$

Nach dem Faltungstheorem ist dann die Fouriertransformierte von Q gegeben durch

$$\mathfrak{F}(Q) = |R(b)|^2 = J/\beta. \quad (25)$$

Die Fouriertransformierte der durch (10) definierten regulären Gestaltfunktion sei Gestaltamplitude S genannt:

$$\mathfrak{F}(s) = S(b). \quad (26)$$

Nach demselben Faltungstheorem ist dann die Transformierte von $\overset{2}{s}$ gegeben durch den regulären Gestaltfaktor $|S(b)|^2$:

$$\mathfrak{F}(\overset{2}{s}) = |S(b)|^2. \quad (27)$$

Wendet man das Faltungstheorem nochmals an auf Gleichung (13), so ergibt sich für die korrigierte Streuintensität einfach:

$$J/\beta = \frac{1}{v_r} |f|^2 \sum_h |S(b-b_h)|^2. \quad (28)$$

Zunächst erstreckt sich also um jeden Gitterpunkt b_h des reziproken Gitters der reguläre Gestaltfaktor, so dass an sich jeder Reflex die gleiche Gestalt hat. Da

bei begrenzten Kristallen aber der Gestaltfaktor selbst von endlicher Ausdehnung ist, so ändert sich der Strukturfaktor selbst im Bereich seines Beugungshauptmaximums in merklicher Weise. Da diese Änderung des Gestaltfaktors im allgemeinen im Bereich jeden Reflexes b_h eine andere ist, so zeigt insgesamt die in jedem Reflex gestreute Intensität J eine andere, als 'Feinstruktur' bezeichnete Gestalt. Gelingt es, dieser Feinstruktur in ausreichender Weise Rechnung zu tragen, so gewinnt man durch Inverstransformation aus J/β eine Q -Funktion mit der oben beschriebenen Dachziegelstruktur. Aus dieser lässt sich dann mittels der Gleichungen (21) die Q_0 -Funktion eindeutig separieren.

4. Die klassische Kristallstrukturanalyse als entartetes Problem

Bei der üblichen Kristallstrukturanalyse erfasst man nur die Integralintensität jedes Reflexes und fixiert diese an dem Orte b_h . Damit entarten alle in den vorangegangenen Gleichungen (13)–(28) beschriebenen Funktionen in der folgenden Weise:

Zunächst ist das Integral des regulären Gestaltfaktors, wie in Anhang 3 bewiesen, gegeben durch:

$$\int |S(b)|^2 dv_b = N v_r, \quad (29)$$

wobei dv_b ein Volumenelement im Fourierraum und N die Zahl der Gitterzellen des Kristalles ist. Bei der üblichen Kristallstrukturanalyse nimmt man vereinfachend an, dass der Strukturfaktor innerhalb des Bereiches eines Reflexes konstant ist vom Werte $|f(b_h)|^2$. Es ergibt sich also für die Integralintensität des Reflexes einfach:

$$\int_{\text{Reflex } h} J/\beta dv_b = N |f(b_h)|^2. \quad (30, 31)$$

Bei der üblichen Kristallstrukturanalyse diskutiert man dabei allein den Wert von $|f(b)|^2$ in den Gitterpunkten b_h . Dieses bedeutet streng genommen, dass man auf den unbegrenzt grossen Kristall abstrahiert. Das Faltungsquadrat seiner regulären Gestaltfunktion $s(x)$ ist damit für endliche x von konstantem (unendlich grossem) Werte. Die Q -Funktion in (13) entartet damit in die Patterson-Funktion $\text{Patt}(x)$, die man gebräuchlicherweise, ohne dass hierzu eine mathematische oder physikalische Notwendigkeit besteht, statt im physikalischen Raum im 'Patterson-Raum' (*vector-space*) darzustellen pflegt:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Q(x) = \text{Patt}(x) = N \widehat{Q_0 z^1}. \quad (32)$$

Diese Funktion ist idealperiodisch und hat wieder eine Gitterzelle vom Volumen v_r . Bedauerlicherweise ist bei ihr die in den Gleichungen (13), (14) und (17) ausgedrückte Dachziegelstruktur verloren gegangen. Insbesondere haben alle in (16) berechneten $Q(x_p)$ nun die gleiche Grösse:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Q(x_p) = \text{Patt}(x_p) = N Q_0(0). \quad (33)$$

Aber auch alle durch (19) ausgedrückten $Q(x+y_q)$ haben nun denselben Wert:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Q(x+y_q) = \text{Patt}(x+y_q) = N \sum_s^8 Q_0(x-x_s). \quad (34)$$

Eine Separation der Q_0 -Funktion ist darum nicht mehr möglich, da die Determinante $D = 0$ und die Gleichungen (21) eine unbestimmte Form annehmen. Es entstehen dadurch die bei der Analyse der Patterson-Funktion hinlänglich bekannten mannigfachen Schwierigkeiten, die ohne Hinzunahme irgendwelcher Zusatzhypothesen nur in ganz besonders gelagerten, in der Natur meist nicht streng realisierten Fällen zu umgehen sind. Hier treten dann auch die Mehrdeutigkeiten homometrischer Strukturen, insbesondere die der oft zitierten homometrischen Punktstrukturen auf (Patterson, 1939, 1944).

Auch die in § 1 erwähnte direkte Analyse der Q -Funktion mittels Faltungspolynomen, wie sie an anderer Stelle dargestellt wurde (Hosemann & Bagchi, 1952) verbietet sich nun, weil die Q -Funktion, jetzt Patterson-Funktion, in Endlichen keine Randwerte mehr hat.

5. Eindeutige Analyse homometrischer Funktionen

Nach dem Vorangegangenen leuchtet es ein, dass eine eindeutige Analyse homometrischer Funktionen möglich sein muss, falls man nur die Feinstruktur der Reflexe in ausreichender Weise mit in Rechnung stellt. Um das Wesentliche der oben angestellten Betrachtungen herauszuschälen und um die Rechenarbeit nicht unnötig zu erschweren, wurde das folgende Gedankenexperiment durchgeführt:

Einer von uns setzte mehrere Gitterzellen zweier zueinander homometrischer zweidimensionaler Punktstrukturen zusammen und bildete daraus entsprechend Gleichung (13) in einfacher Rechenarbeit die Q -Funktion. Diese Q -Funktionen wurden nicht eingeweichten Bearbeitern zur Auswertung übergeben*. Entweder wurde aus ihnen nach Gleichung (21) die Q_0 -Funktion separiert oder es wurde aus der Q -Funktion selbst, bzw. aus den so erhaltenen Q_0 -Funktionen, die eigentliche Faltungswurzel mittels eines einfachen Rekursionsverfahrens errechnet.

Die Entwicklung nach Faltungspolynomen war deshalb möglich, weil beide Strukturen ein Symmetriezentrum hatten. Die Separation der Q_0 -Funktion aus der Q -Funktion gelingt aber auch für unsymmetrische Strukturen.

* Frau Dr Meisinger u. Herrn cand.-phys. G. Henze danken wir für die Durchführung dieser Test-Experimente. Herr Prof. C. Hermann hatte uns auf die gewählten Punktstrukturen aufmerksam gemacht.

Fig. 1 und 2 stellen jeweils die Hälfte der in den Versuch gegebenen Q -Funktionen dar. Da das bei $x = 0$ liegende Zentrum O stets ein Inversionszentrum ist, brauchen die übrigen Werte nicht angegeben zu werden. Fig. 3 und 4 stellen die hieraus separierten beiden Q_0 -Funktionen dar. Dabei bedeuten die eingetragenen Zahlen jeweils das Gewicht (Volumenintegral) des betreffenden Strukturpunktes. Fig. 5 zeigt die aus ihnen mittels Gleichung (32) berechnete Patterson-Funktion in einer Gitterzelle; sie ist die gleiche für beide Strukturen. Fig. 6 und 7 schliesslich zeigen die

mittels Faltungspolynomen aus Fig. 3 und 4 errechneten Q_0 -Verteilungen, die zueinander homometrischen Punktstrukturen.

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | 2 | 2 | 1 | 4 | 1 | 2 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 2 | 0 | 2 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 2 | 0 | 5 | 4 | 2 | 8 | 2 | 4 | 4 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 0 | 2 | 2 | 4 | 6 | 4 | 8 | 4 | 4 | 4 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 2 | 2 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 0 | 4 | 0 | 8 | 8 | 4 | 18 | 4 | 8 | 8 | 0 | 4 | 0 | 0 |

Fig. 3. Die mittels Gleichung (21) aus der in Fig. 1 dargestellten Q -Funktion separierte Q_0 -Funktion. Ihr bei Punkt 18 liegendes Symmetriezentrum ist wieder durch einen Kreis gekennzeichnet, wobei ihre untere Hälfte wieder weggelassen ist.

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 2 | 5 | 4 | 3 | 8 | 3 | 2 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 2 | 4 | 2 | 4 | 6 | 4 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 4 | 3 | 4 | 8 | 6 | 8 | 4 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 2 | 2 | 8 | 6 | 6 | 18 | 6 | 6 | 8 | 2 | 2 | 0 | 0 |

Fig. 4. Die mittels Gleichung (21) aus Fig. 2 separierte Q_0 -Funktion.

| | | | | | | |
|----|---|---|----|---|---|----|
| 18 | 8 | 8 | 16 | 8 | 8 | 18 |
| 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 16 | 8 | 8 | 18 | 8 | 8 | 16 |
| 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 18 | 8 | 8 | 16 | 8 | 8 | 18 |

Fig. 5. Die aus Fig. 3 oder Fig. 4 mittels Gleichung (32) berechnete Patterson-Funktion, über den Bereich einer ihrer Gitterzellen dargestellt. Die Patterson-Funktion ist im Gegensatz zu den in Fig. 1 und 2 dargestellten Q -Funktionen idealperiodisch und weist im Zweidimensionalen je Gitterzelle stets 4 Symmetriezentren auf, die wieder durch Kreise markiert sind.

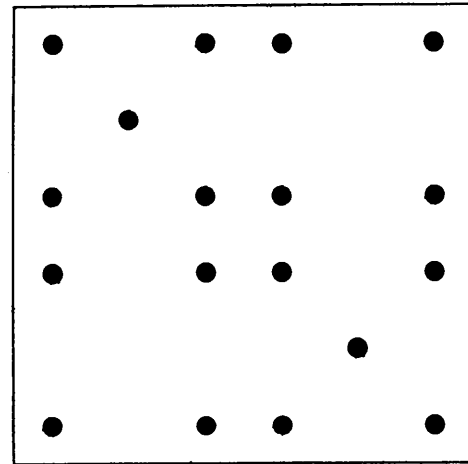


Fig. 6. Die mittels des Verfahrens nach Faltungspolynomen aus Fig. 3 errechnete Q_0 -Verteilung. Sie hat eine Punktstruktur. Jeder durch einen gefüllten Kreis markierte Strukturpunkt hat das Gewicht 1.

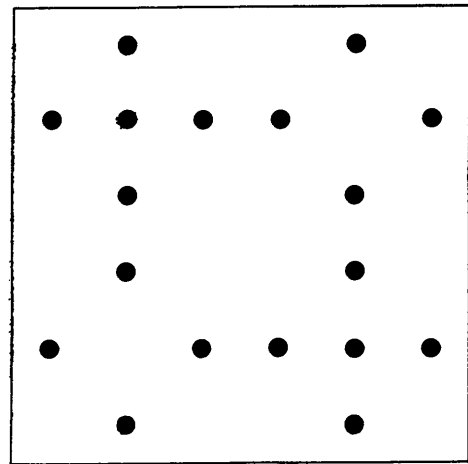


Fig. 7. Die mittels des Verfahrens nach Faltungspolynomen aus Fig. 4 errechnete Q_0 -Verteilung. Ihre Strukturpunkte haben gleichfalls alle das Gewicht 1 und führen auf dieselbe Patterson-Funktion wie die Punktstruktur der Fig. 6 (homometrische Strukturen).

ANHANG 1

Zur Berechnung von $\overline{(z^1 s_1)^2}$

Es ist

$$\overline{(z^1 s_1)^2} = \int z^1(y) s_1(y) z^1(x+y) s_1(x+y) dv_y \quad (36)$$

Dieses Integral ist höchstens dann von Null verschieden, wenn x auf einem Gitterpunkt x_p (vergl. Gleichung (4)) liegt, sonst hat im Integranden für alle y entweder $z^1(y)$ oder $z^1(x+y)$ den Wert Null, so dass der Integrand

insgesamt identisch in y verschwindet. Andernfalls aber liegen genau $M(x_p)$ Gitterzellen der Ortsfunktionen $z^1(y)s_1(y)$ und des um den Vektor $-x$ gegen sie parallel verschobenen 'Geistes' $z^1(x+y)s_1(x+y)$ aufeinander, wobei $M(x_p)$ eine ganze Zahl ist. Vergleiche hierzu u. a. die Berechnungen des Gestaltfaktors von Stokes & Wilson (1942). Um die Zahl der koinzidierenden Gitterzellen von Original und Geist einfach zu berechnen, führt man die durch (10) definierte reguläre Gestaltfunktion ein. Sicher ist nämlich

$$\overline{s}(x_p) = M(x_p)v_r \quad (37)$$

das dem Original und dem dagegen um den Vektor $-x_p$ verschobenen Geist gemeinsame Volumen, das gleich sein muss dem M -fachen des Volumens v_r einer Gitterzelle. Definiert man weiterhin die Punktfunktion etwa mit Ewald (1942) durch den Grenzwert

$$P^1(x-x_a) = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{(\pi c^2)^{3/2}} \exp[-\{(x-x_a)/c\}^2], \quad (38)$$

so hat der Integrand von (36) dann und nur dann von Null merklich verschiedene Werte, wenn sowohl $|y-x_p|$ als auch $|y-x_p+x-x_q|$ einen die Grösse c nicht merklich übersteigenden Wert aufweisen und x_p und x_q zwei Gitterpunkte sind. Führt man die Integration in (36) über einen derartigen Bereich um den Gitterpunkt x_p mit einem Radius in der Grössenordnung von c durch, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \int_c z^1(y)z^1(x+y)dv_y = \int P^1(y-x_p)P^1(y-x_p+x)dv_y \\ &= \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{(\pi c^2)^3} \int \exp[-\{(y-x_p)/c\}^2 - \{(y-x_p+x)/c\}^2] dv_y \\ &= \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{(\pi 2c^2)^{3/2}} \exp[-\{(x-x_q)/\sqrt{2} \cdot c\}^2] = P^1(x-x_q). \end{aligned} \quad (39)$$

Also ist insgesamt

$$\overline{z^1 s_1} = \sum_q M(x_q)P^1(x-x_q) = \frac{1}{v_r} \overline{z^1 s}, \quad (40)$$

indem man bedenkt, dass bei dem ganz rechts stehenden Faltungsprodukt nur die Werte von \overline{s} in Erscheinung treten, die an einem Gitterpunkt x_p vorhanden sind, somit also Gleichung (37) eingesetzt werden darf.

ANHANG 2

Die Ausdehnung der Q_0 -Funktion im physikalischen Raum

ρ_0 ist als Elektronendichte innerhalb einer Gitterzelle definiert und ist somit eine stetige Ortsfunktion, die aber auch auf der Oberfläche des Gitterzellen-Parallelepipedes noch von Null verschiedene Werte haben kann. Ist A der grösste Wert, den ρ_0 innerhalb einer Gitterzelle annehmen kann, so lässt sich Q_0 nach oben hin abschätzen durch die folgende Ungleichung:

$$Q_0 \leq A^2 \int s_0(y)s_0(x+y)dv_y = A^2 \overline{s_0^2}, \quad (41)$$

wobei s_0 die schon in (10) definierte Gestaltfunktion einer Gitterzelle ist. Der Integrand von (41) hat innerhalb des gemeinsamen Volumen v_s der Gestaltfunktion s_0 und ihres um den Vektor $-x$ parallel verschobenen Geistes den Wert 1, ausserhalb aber den Wert Null.

Dies gemeinsame Volumen v_s hat wieder die Gestalt eines Parallelepipedes. Seine zu a_1 parallele Kante a_{s1} ergibt sich, indem man das Volumen des von den drei Vektoren x, a_2, a_3 aufgespannten Parallelepipedes in der folgenden Weise mit dem Volumen v_r der Gitterzelle in Verbindung bringt:

$$|a_{s1}| = |a_1| \cdot \{1 - \{|(xa_2a_3)|/v_r\}\},$$

wobei $|(xa_2a_3)| \leq v_s$ sein muss. Andernfalls koinzidieren Geist und Original sicherlich nicht mehr miteinander. Da a_{s1} parallel ist zu a_1 , berechnet man das Volumen v_s leicht wie folgt:

$$v_s(x) = \begin{cases} v_r \left(1 - \frac{|(xa_2a_3)|}{v_r}\right) \left(1 - \frac{|(xa_3a_1)|}{v_r}\right) \left(1 - \frac{|(xa_1a_2)|}{v_r}\right), \\ \text{falls jeder Faktor dieses Produktes grösser als} \\ \text{Null ist, 0 für alle anderen Vektoren } x. \end{cases} \quad (42)$$

Und es gilt für Q_0 die Abschätzung:

$$Q_0(x) \leq A^2 v_s. \quad (43)$$

Nähert sich der Vektor x von innen der Oberfläche des zum Punkte $x=0$ konzentrisch angeordneten Parallelepipedes mit den Kantenvektoren $2a_1, 2a_2, 2a_3$, so geht damit $Q_0(x)$ zumindest linear gegen Null. Es ist somit bewiesen, dass die Funktion $Q_0(x-x_p)$ höchstens die im Gitterpunkt x_p zusammentreffenden acht Gitterzellen überlappen kann und schon in den dem Gitterpunkt x_p benachbarten Gitterpunkten den Wert Null erreicht hat.

ANHANG 3

Die Integration des regulären Gestaltfaktors

Allgemein ist

$$\begin{aligned} \int |S(b)|^2 dv_b &= \lim_{x \rightarrow 0} \zeta^{-1} |S|^2 = \lim_{x \rightarrow 0} \overline{s^2} \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \int s(y)s(x+y)dv_y = \int s^2(y)dv_y. \end{aligned} \quad (44)$$

Da die durch (10) definierte reguläre Gestaltfunktion ein Volumen Nv_r erfüllt, wo N die Zahl der Gitterzellen und v_r das Volumen einer einzelnen Gitterzelle ist, und da s ebenso wie s^2 innerhalb dieses Volumens den Wert 1 hat und ausserhalb verschwindet, so ergibt sich aus (44), was zu beweisen war:

$$\frac{1}{v_r} \int |S(b-b_h)|^2 dv_b = N. \quad (45)$$

Literatur

EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc.* **52**, 167.

HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 749.

LAUE, M. VON (1948). *Röntgenstrahl-Interferenzen*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.

PATTERSON, A. L. (1939). *Nature, Lond.* **143**, 939.

PATTERSON, A. L. (1944). *Phys. Rev.* **65**, 195.

STOKES, A. R. & WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38**, 313.

Acta Cryst. (1953). **6**, 325

A Method of Fourier Synthesis Using a Standard Hollerith Senior Rolling Total Tabulator

BY N. KITZ* AND B. MARCHINGTON†

Birkbeck College Physics Research Department, 21 Torrington Square, London W.C. 1, England

(Received 4 November 1952 and in revised form 1 December 1952)

This paper describes a method of setting up a Hollerith Senior Rolling Total Tabulator for the calculation of Fourier synthesis in which the tabulator runs at its maximum tabulating speed and with which no auxiliary Hollerith machinery is required.

During the last few years Hollerith accounting machines have been used increasingly for the computation of Fourier synthesis and several papers, describing various methods of operation, have appeared (Hodgson, Clews & Cochran, 1949; Cox & Jeffrey, 1949; Cox, Gross & Jeffrey, 1949; Greenhalgh & Jeffrey, 1950). At Birkbeck College a technique has been devised for using a standard Hollerith Senior Rolling Total Tabulator having no special adaptations. In this scheme the machine has been made to operate throughout at its maximum tabulating speed and it has also been found possible to perform the entire calculation with one fixed set of plugboards. The method requires a minimum number of card passages and, since only one pack of cards is used, it is essentially inexpensive to run. The mode of operation is so simple that a trained operator is not required.

The pack of cards in use has been kindly supplied by Mr T. B. Boss of the National Physical Laboratory. Each card is double-punched (Greenhalgh, 1950) with sixteen values of the function $A \frac{\cos}{\sin}(fx)$ to one decimal place, a negative number ($-y$) being punched as (10,000- y); values of the argument (x) range from 0° to 90° at 6° intervals. The present pack contains amplitudes (A) from 1-5, 10-50, and 100-400, i.e. fourteen cards in all for each frequency (f), which has values in the range 0-59. An extension of the pack to much higher values of (f) is contemplated.

The method of computation is the same as that used

* Now at: Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo, Piazzale delle Scienze 7, Rome, Italy.

† Now at: Royal Naval Scientific Service, Queen Anne's Mansions, London S.W. 1, England.

with Beevers-Lipson strips. Cards of the required amplitude and frequency are picked out from the main pack and the sums of the sixteen fields are obtained in separate counters. Since there are only six counters and six numerical print banks in a standard Senior Rolling Total Tabulator, not more than six fields can be summed at any one time and three passages of the cards through the machine are necessary.

To avoid changing plugboards, the four multipoint relays (known as selectors) are used to determine the group of fields being summed. These selectors, which are switchable, have eleven positions on both the 'on' and 'off' sides. If they are paired and connected to form a 'tree', it becomes possible to select any group of 22 columns on the card out of a total of 66 input columns.

The first field on the card (i.e. the amplitude) is always summed and printed to check that no cards have been lost between successive insertions of the pack. Hence this particular field need not be selected and the card columns corresponding to it are connected directly into a counter. A group of 25 columns out of the remaining 75 is still to be selected; this exceeds the capacity of the selector 'tree' and therefore a modified method has been adopted.

The most significant digit in each field is always '0' if the field is positive and '9' if it is negative; the next most significant digit has a maximum value of '4' if the field is positive and a minimum value of '5' if it is negative. This distinction is used to determine the signs of the fields, without having to transmit their most significant digit, in the following way.

A normal Senior Rolling Total Tabulator has sixteen inner control relays, connected in series. This chain is broken into groups of four relays by supplying an