

## Die Berechnung der $Q_0$ -Funktion aus dem experimentell gewonnenen Intensitätsverlauf eines begrenzten Kristalles

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 9. August 1952)

It is proved that the knowledge of the structure factor and of its gradient in each point of the reciprocal lattice is sufficient to calculate exactly the  $Q_0$ -function of a crystal in its dependence on the respective Fourier coefficients. The  $Q_0$ -function is defined as the square of folding (*Faltungsguadrat*) of the electron-density distribution in a single lattice cell of the crystal. It is further shown how the gradient of the structure factor can be calculated from experimental data. For this purpose it is sufficient to use an approximate representation of the shape of the principal diffraction maximum of each reflexion by ten parameters. These parameters are: maximum (not integral) intensity of a reflexion and its displacement from the corresponding point of the reciprocal lattice and six components of a symmetrical tensor of the 'effective' shape factor. It is also shown that for a not too small crystal and for reflexions which are not too weak this tensor of the 'effective' shape factor is practically the same as that obtained in Guinier's approximation. Two two-dimensional homometric structures of 'point atoms' are discussed from this point of view.

### I. Einleitung und Problemstellung

In einer früheren Untersuchung (Hosemann & Bagchi, 1953) ist die Inversfouriertransformierte der experimentell gewonnenen Intensitätsverteilung  $J(b)$  nach Division durch den Polarisations-, Thomson- und andere Korrekturfaktoren  $\beta$  als  $Q$ -Funktion eingeführt worden:

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

Das Symbol  $\mathfrak{F}$  bzw.  $\mathfrak{F}^{-1}$  bezeichnet wie üblich die Operation der Fouriertransformation:

$$\mathfrak{F} = \int \exp[-2\pi i(bx)] dv_x; \quad \mathfrak{F}^{-1} = \int \exp[2\pi i(bx)] dv_b, \quad (2)$$

wobei

$$b = (s_g - s_0)/\lambda \quad (3)$$

der reziproke Ortsvektor im Fourierraum,  $s$  und  $s_0$  Einheitsvektoren in Richtung der gestreuten und auf den Kristall auffallenden Röntgenstrahlung und  $\lambda$  die Röntgenwellenlänge ist.  $dv_x, dv_b$  sind Volumenelemente im physikalischen Raum bzw. im Fourierraum und  $(bx)$  ist das skalare Produkt des Ortsvektors  $b$  mit dem Ortsvektor  $x$  im physikalischen Raum. Ist  $\rho(x)$  die Elektronendichte-Verteilung des gesamten Kristalls

und  $\rho_0(x)$  diejenige einer Gitterzelle und bezeichnet  $\overline{g}$  das Faltungsguadrat der Ortsfunktion  $g(x)$

$$\overline{g}(x) = \int g(y)g(x+y)dv_y, \quad (4)$$

wobei  $y$  ein bei der Integration über den ganzen

physikalischen Raum zu variierender zweiter Ortsvektor mit dem Volumenelement  $dv_y$  ist, so gilt für die  $Q$ -Funktion auch die Gleichung:

$$Q(x) = \overline{g}^2. \quad (5)$$

Ist ferner  $Q_0$  das Faltungsguadrat von  $\rho_0$  und  $z^1(x)$  die Gitterpunktfunktion, so zeigte für den idealen Kristall die  $Q$ -Funktion eine sogenannte 'Dachziegelstruktur'

$$Q(x) = \frac{1}{v_r} \overline{Q_0(z^1 s)}^2, \quad (6)$$

$$Q_0(x) = \overline{\rho_0}^2; \quad z^1(x) = \sum_p P^1(x-x_p). \quad (7)$$

Dabei ist  $s(x)$  die 'reguläre' Gestaltfunktion, die innerhalb der  $N$  Gitterzellen des Kristalles den Wert 1 hat und ausserhalb verschwindet.  $v_r$  ist das Volumen einer Gitterzelle und

$$\overline{g_1 g_2} = \int g_1(y)g_2(x-y)dv_y$$

das Faltungsprodukt der Ortsfunktionen  $g_1$  und  $g_2$ . Es wurde ferner gezeigt, dass die  $Q_0$ -Funktion von 0 verschiedene Werte in einem Volumen hat, das das Achtefache von  $v_r$  beträgt und symmetrisch um den Punkt  $x = 0$  liegt. Also vereinfachte sich (6) zu einer Summe aus höchstens acht Summanden:

$$Q(x) = \frac{1}{v_r} \sum_{p=1}^8 Q_0(x-x_p) \overline{s}(x_p)^2. \quad (8)$$

Berechnet man nun  $Q(x)$  mittels (1) an acht verschiedenen Stellen  $x+y_q$  bei konstantem  $x$ , wobei  $y_q$  ebenso wie  $x_p$  die Lage der Ecke einer Gitterzelle ist, so konnte man damit aus acht Gleichungen (8) mit den gleichen acht Unbekannten  $Q_0(x-x_p)$  diese  $Q_0(x-x_p)$  eindeutig ausrechnen:

$$\frac{Q_0(x-x_1)}{Q_0(0)} = \frac{1}{|D|} \begin{vmatrix} Q(x+y_1)Q(x_2+y_1)\dots Q(x_8+y_1) \\ Q(x+y_2)Q(x_2+y_2)\dots Q(x_8+y_2) \\ \vdots \\ Q(x+y_8)Q(x_2+y_8)\dots Q(x_8+y_8) \end{vmatrix}. \quad (9)$$

Dabei ist auch  $|D|$  eine achtreihige Determinante der berechenbaren  $Q(x_i+y_k)$ :

$$|D| = |Q(x_i+y_k)|. \quad (10)$$

Im folgenden soll nun ein Näherungsverfahren angegeben werden, mittels dessen man die Fouriertransformation (1) ohne nennenswerte Schwierigkeiten durchführen kann. Dabei wird sich zeigen, dass die nun auch nur in Näherung erhaltene  $Q$ -Funktion an sich mit der wahren  $Q$ -Funktion nicht sonderlich gut übereinzustimmen braucht. Das Ziel der Strukturbestimmung ist aber lediglich die genaue Ermittlung von  $Q_0$ . Wenn nun die Näherung für  $Q$  vom Typ einer 'Dachziegelstruktur' ist:

$$Q(x) = \sum_{p=1}^8 Q_0(x-x_p) \cdot M_p, \quad (11)$$

wobei die achtreihige Determinante der  $M_p$  nicht verschwinden darf, so kann man offensichtlich hieraus wieder mittels (9) und (10)  $Q_0(x)/Q_0(0)$  gewinnen, ohne dass dabei die Gewichte  $M_p$  absonderlich gut mit den durch die exakte Gestaltfunktion gegebenen Werten  $\tilde{s}(x_p)/v_r$  übereinzustimmen brauchen.

Hat man aber  $Q_0(x)$  wirklich recht genau auf diese Weise aus dem an sich ungenauen  $Q(x)$  separiert, so gibt es, wie Hosemann & Bagchi (1952) zeigten, beim Vorliegen eines Symmetriezentrums von  $\varrho_0$  die Möglichkeit, aus  $Q_0$  die gesuchte Elektronendichte-Verteilung einer Gitterzelle mittels des Verfahrens nach Faltungspolynomen zu berechnen. Noch leichter kann durch ein einfaches Rekursionsverfahren aus der gerasterten  $Q_0$ -funktion die gesuchte Elektronendichte verteilung gewonnen werden. Oder man transformiert  $Q_0$  in den Fourierraum und erhält damit den Strukturfaktor  $|f(b)|^2$  in seinem gesamten Verlauf als analytische Funktion

$$\mathfrak{F}(Q_0) = |f(b)|^2. \quad (12)$$

Durch Studium seiner Nullstellen kann man den Vorzeichenwechsel der Strukturamplitude  $f$  bestimmen und findet damit die richtigen Vorzeichen der Fourierkoeffizienten  $f(b_h)$  des in eine Fourierreihe entwickelten Elektronendichteverlaufes des unbegrenzt grossen Kristalles.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, die notwendigen und hinreichenden Details jedes Kristall-

reflexes aufzufinden, die zu einer derartigen Separation von  $Q_0$  ausreichend sind, wobei man mit möglichst wenigen Strukturparametern auszukommen trachtet, um dadurch die Rechenarbeit möglichst gering zu machen. Es wird sich im folgenden § II zeigen, dass dazu neben der Kenntnis des Strukturfaktors diejenige seines Gradienten an jedem reziproken Gitterpunkt  $b_h$  in gewissen Fällen ausreicht. Die weiteren Abschnitte beschäftigen sich mit der Frage, wie man diese Gradienten experimentell bestimmen kann. Dazu wird zunächst in § III aus einer von Guinier (1939a, b) für amorphe Haufwerke gegebenen Näherung die Beschreibung des Beugungshauptmaximums jedes Kristallreflexes durch einen Gestaltensor abgeleitet. In § IV wird der Strukturfaktor in jedem reziproken Gitterpunkt in eine dreidimensionale Taylor'sche Reihe entwickelt und gezeigt, in welchen Fällen schon das quadratische Glied dieser Potenzreihe zu vernachlässigen ist. Damit bestätigt sich dann umgekehrt ein schon in § II gefundener Sachverhalt. In § V wird zunächst jeder Reflex durch zehn Parameter festgelegt, von denen die drei Parameter der Reflexverschiebung von besonderer Wichtigkeit sind.\* Die Formeln werden angegeben, mittels derer man aus dieser Reflexverschiebung den Gradienten des Strukturfaktors berechnen kann. In § VI werden zwei zweidimensionale, zueinander homometrische Punktstrukturen berechnet. Während ihre Strukturaktoren in allen reziproken Gitterpunkten einander völlig gleich sind, unterscheiden sich die Gradienten der Strukturaktoren in den einzelnen reziproken Gitterpunkten ganz wesentlich. Damit zeigen auch die Feinheiten des Streudiagrammes, vor allem die drei Parameter der Reflexverschiebung experimentell zugängliche Abweichungen.

In § VII wird die experimentelle Verwirklichung der hier entwickelten Methode besprochen.

## II. Die Dachziegelstruktur der $Q$ -Funktion ist durch die Werte des Strukturfaktors und seines Gradienten in jedem zur Beobachtung gelangenden Reflex exakt festgelegt

Es soll bewiesen werden, dass sich bei Kenntnis des Strukturfaktors und seines Gradienten in jedem zur Beobachtung gelangenden reziproken Gitterpunkt eine  $Q$ -Funktion berechnen lässt, aus der die exakte  $Q_0$ -Funktion mittels des Determinantenquotienten (9) gewonnen werden kann.

Es sei  $|S(b)|^2$  der Gestaltfaktor des Kristalles. Er ergibt sich durch Fouriertransformation des schon in (6) eingeführten Faltungsquadrates der Gestaltfunktion  $s(x)$  des Kristalles zu:

\* Schon Wallner (1948) hat an den Kleinwinkelmeridianreflexen synthetischer Eiweisse mit einfachen experimentellen Mitteln derartige Reflexverschiebungen festgestellt. Er ging in seiner Untersuchung allerdings den umgekehrten Weg, setzte den Strukturfaktor und seinen Gradienten als bekannt voraus und errechnete die Kristallitgrösse bzw. den Gestaltensor aus der beobachteten Reflexverschiebung.

$$|S(b)|^2 = \mathfrak{F}(\overset{2}{s}). \quad (13)$$

Es sei ferner

$$Z^{1/v_r}(b) = \frac{1}{v_r} \sum_h P^1(b-b_h) \quad (14)$$

der Gitterfaktor des Kristalles, der ganz entsprechend (7) wieder eine Gitterpunktfunktion ist, die allein an den Orten  $b_h$  des reziproken Gitters von Null verschiedene Werte hat. Die Punktfunktion ist in beiden Räumen definiert durch

$$P^1(b-b_h) = 0 \quad \text{für } b \neq b_h, \quad (15)$$

$$P^1(x-x_p) = 0 \quad \text{für } x \neq x_p, \quad (16)$$

mit

$$\int P^1(b-b_h)dv_b = \int P^1(x-x_p)dv_x = 1.$$

Mittels des Faltungstheorems der Fouriertransformation folgt durch Fouriertransformation aus (6) entsprechend (1) für die gestreute Intensität:

$$J(b)|\beta = \frac{1}{v_r} |f(b)|^2 \cdot \widehat{Z^{1/v_r}|S|^2}. \quad (17)$$

An sich weist die Ortsfunktion

$$\widehat{Z^{1/v_r}|S|^2} = \frac{1}{v_r} \sum_h |S(b-b_h)|^2 \quad (18)$$

im Fourierraum um jeden Ort  $b_h$  herum den gleichen, durch den Gestaltfaktor (13) gegebenen Verlauf auf. Da diese Funktion aber entsprechend (17) mit dem durch (12) definierten, in jedem Orte stetigen Strukturfaktor multipliziert werden muss, so hat insgesamt die gestreute Intensität  $J(b)$  in jedem Reflex einen anderen Verlauf, der in charakteristischer Weise durch die Struktur einer Gitterzelle des Kristalles bestimmt ist.

Es seien  $x_1, x_2, x_3$  und  $b_1, b_2, b_3$  orthogonale, zueinander parallele Koordinaten der Ortsvektoren  $x$  und  $b$  und  $s_1, s_2, s_3$  Einheitsvektoren in Richtung der drei Koordinatenachsen.\*

$$\left. \begin{aligned} x &= x_1 s_1 + x_2 s_2 + x_3 s_3, \\ b &= b_1 s_1 + b_2 s_2 + b_3 s_3. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Der Gradient des Strukturfaktors ist definiert durch

$$\text{Grad } |f|^2 = \frac{\partial |f|^2}{\partial b_1} s_1 + \frac{\partial |f|^2}{\partial b_2} s_2 + \frac{\partial |f|^2}{\partial b_3} s_3. \quad (20)$$

\* Von einer Kennzeichnung der Vektoren durch kursive Schrift kann hier abgesehen werden, ohne dass dadurch Verwechslungen mit skalaren Grössen zu befürchten sind. Als

Vektoren treten aus:  $x, y, b, c, s_1, s_2, s_3, \text{Grad } f_h^2, p, \text{Grad } \overset{2}{s}$ , ferner der Verschiebungsvektor  $d$  bzw.  $\delta h$  im normierten, durch den Ortsvektor  $h$  gekennzeichneten Fourierraum sowie die Eigenvektoren  $T_i, K_i, G_i$  der Tensoren  $\mathfrak{X}, \mathfrak{R}, \mathfrak{G}$ . Ein weiterer, an diese Zeichen gehängter Index 1, 2, 3,  $i$  oder  $k$  kennzeichnet die Komponente des Vektors in Richtung des Einheitsvektors  $s_1, s_2, s_3, s_i, s_k$ .

Es soll nun untersucht werden, in welchen Fällen der Ansatz

$$|f(b)|^2 = |f(b_h)|^2 + (b-b_h, \text{Grad } |f(b_h)|^2) \quad (21)$$

die sogenannte 'Feinstruktur' jedes Reflexes in ausreichender Weise für die oben umrissene Problemstellung berücksichtigt. Setzt man nun

$$J|\beta = J_1 + J_2, \quad (22)$$

so folgt dann aus den Gleichungen (17)–(22):

$$J_1 = \frac{1}{v_r^2} \sum_h |f(b_h)|^2 |S(b-b_h)|^2 = \frac{1}{v_r} (|f|^2 \widehat{Z^{1/v_r}|S|^2}), \quad (23)$$

$$J_2 = \frac{1}{v_r^2} \sum_h (b-b_h, \text{Grad } |f(b_h)|^2) |S(b-b_h)|^2 = \frac{1}{v_r} (\text{Grad } |f|^2 \widehat{Z^{1/v_r}}(b) |S(b)|^2). \quad (24)$$

Hieraus erhält man durch Inversfouriertransformation wieder unter Benutzung des Faltungstheorems die genäherte  $Q$ -Funktion, wenn man die folgenden Relationen beachtet (Beweis s. Anhang I):

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{F}^{-1}(\text{Grad } |f|^2) &= -2\pi i x Q_0, \\ \mathfrak{F}^{-1}(b |S|^2) &= \frac{1}{2\pi i} \text{Grad } \overset{2}{s}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Es ist also

$$\mathfrak{F}^{-1}(J_1) = \frac{\overset{2}{s}}{v_r} \cdot (\widehat{z^1 Q_0}) = \frac{\overset{2}{s}}{v_r} \sum_p^8 Q_0(x-x_p). \quad (26)$$

$\widehat{z^1 Q_0}$  entspricht bis auf einen Proportionalitätsfaktor völlig der Patterson-Funktion, wie an anderer Stelle gezeigt wurde (Hosemann & Bagchi, 1953). Diese ist aber in (26) mit der stetig mit wachsendem  $|x|$  ab-

nehmenden Ortsfunktion  $\overset{2}{s}(x)$  zu multiplizieren. Ferner ist unter Beachtung von (25)

$$\mathfrak{F}^{-1}(J_2) = -\frac{\text{Grad } \overset{2}{s}}{v_r} \cdot (\widehat{z^1(x) Q_0}). \quad (27)$$

Ebenso wie man aus (6) in (8) eine Summe mit acht Summanten erhält, so gewinnt man aus (27):

$$\mathfrak{F}^{-1}(J_2) = -\frac{1}{v_r} \sum_p^8 (x-x_p, \text{Grad } \overset{2}{s}(x)) Q_0(x-x_p). \quad (28)$$

Entwickelt man nun auch  $\overset{2}{s}$  im Punkte  $x$  in eine Taylor'sche Reihe, so erhält man ganz entsprechend (21):

$$\overset{2}{s}(x_p) = \overset{2}{s}(x) + (x_p-x, \text{Grad } \overset{2}{s}(x)) + \text{Summanten in } (x_p-x)^2 \text{ usf.} \quad (29)$$

Dann und immer nur dann, wenn alle Summanten höheren Grades als Eins vernachlässigbar sind, folgt somit aus (26)–(29)

$$\mathfrak{F}^{-1}(J_1 + J_2) = \frac{1}{v_r} \sum_p \tilde{s}(x_p) Q_0(x - x_p) = \frac{1}{v_r} \widehat{Q_0(z^1 \tilde{s})}^2. \quad (30)$$

Dieses ist offensichtlich nichts anderes als die schon in (6) und (8) dargestellte  $Q$ -Funktion. Wie ferner in (9)–(11) gezeigt wurde, kommt es bei der Berechnung von  $Q_0$  aus  $Q$  gar nicht an auf die besonderen Werte

von  $M_p \sim \tilde{s}(x_p)/v_r$ . Man wird also irgend eine Gestaltfunktion  $s(x)$  wählen, die einen Kristall mit aus-

reichend vielen Gitterzellen umfasst. Dann ist  $\tilde{s}$  im Bereich einer Gitterzelle in jedem Falle schon durch die ersten beiden Summanten der Taylor'schen Reihe (29) genügend genau wiedergegeben. Man erhält damit das folgende Resultat:

Sind in den zur Beobachtung gelangenden Reflexen die Maximalintensitäten  $J(b_h)$  und ihre Gradienten  $\text{Grad } J(b_h)$  bekannt, so lässt sich bei Wahl eines genügend schmalen, sonst aber beliebig gewählten Gestaltfaktors die gestreute Intensität durch den Ansatz (21)–(24) in einer Weise darstellen, dass die aus ihr gewonnene  $Q$ -Funktion mit ausreichender Genauigkeit die Dachziegelstruktur der Gleichung (11) zeigt und damit eine Berechnung von  $Q_0$  nach Gleichung (9) und (10) möglich ist.

Es ist eine andere, weiter unten zu klärende Frage, auf welche Weise und mit welcher Genauigkeit man die Gradienten des Strukturfaktors in den reziproken Gitterpunkten berechnen kann. Hier sollte allein bewiesen werden, dass man bei ihrer genauen Kenntnis ein Verfahren angeben kann, mittels dessen die  $Q_0$ -Funktion exakt berechenbar ist.

### III. Der Gestalttensor $\mathfrak{F}$ als Näherung für das Beugungshauptmaximum eines Kristallreflexes

Ist  $v$  das Volumen eines Kristalles, so ist die Gestaltamplitude  $S(b)$  definiert durch

$$\begin{aligned} S(b) &= \int_v \exp[-2\pi i(bx)] dv_x \\ &= \int s(x) \exp[-2\pi i(bx)] dv_x = \mathfrak{F}(s). \end{aligned} \quad (31)$$

Entwickelt man mit Guinier (1939a, b) die Exponentialfunktion in eine Potenzreihe und definiert mit

$$\bar{x} = \frac{1}{v} \int_v x dv_x$$

die Lage des Schwerpunktes des Kristalles, mit

$$A_{2b}^2 = \bar{x}_b^2 - \bar{x}_b^2 = \frac{1}{v} \int_v (x - \bar{x})^2 dv_x; \quad x_b = \frac{(bx)}{|b|} \quad (32)$$

das Schwankungsquadrat der Projektion von  $x - \bar{x}$  auf die Richtung von  $b$ , so folgt aus (31)

$$\begin{aligned} S(b) &= v \exp[-2\pi i(b\bar{x})] (1 - 2\pi^2 b^2 A_{2b}^2 \\ &\quad + \text{Summanten höheren Grades in } b). \end{aligned} \quad (33)$$

Da in der Intensitätsformel (17) nur der Betrag von  $S$  auftritt, so genügt es, wenn im folgenden der Fall  $\bar{x} = 0$  allein diskutiert wird. Hat die Kristallform insbesondere bei  $x = 0$  ein Symmetriezentrum, so verschwinden in (33) alle Summanten ungeraden Grades von  $b$ . Die Summanten vierten, sechsten, achten usw. Grades lassen sich mit Guinier annähern durch

$$\begin{aligned} S(b) &= v \exp[-2\pi^2 A_{2b}^2 b^2]; \quad |S(b)|^2 \\ &= v^2 \exp[-4\pi^2 A_{2b}^2 b^2]. \end{aligned} \quad (34)$$

Dabei ist der in  $b$  quadratische Summant der Potenzreihe (33) stets exakt wiedergegeben. In der eigentlichen Guinier'schen Näherung wird  $S$  noch über alle Raumwinkel gemittelt. Da der räumliche Mittelwert  $x_b^2$  der Projektion von  $x^2$  auf die Richtung von  $b$  gegeben ist durch  $x^2/3$ , so lautet die eigentliche Guinier'sche Näherung

$$\begin{aligned} S(b) &= v \exp[-2\pi^2 A^2/3]; \\ |S(b)|^2 &= v^2 \exp[-4\pi^2 A^2/3], \end{aligned} \quad (35)$$

wobei

$$A^2 = \frac{1}{v} \int_v x^2 dv_x$$

und  $A$  dem Trägheitsradius der Kristallform entspricht, falls die Dichte den Wert 1 hat (Rayon de gyration). Die Gleichung (35) stellt eine kugelsymmetrische Ortsfunktion dar und eignet sich im Gegensatz zu (34) nur für fast globuläre Partikel (vergl. hierzu z. B. Hosemann (1951) und Porod (1948, 1949)). Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen sind darum die allgemeiner gültigen Gleichungen (34). Da in ihnen  $S^2$  monoton mit wachsendem Streuwinkel gegen Null geht, werden durch diese Näherung die Beugungsnebenmaxima eines Kristallreflexes nicht wiedergegeben. Dieses ist insofern kein Schaden, als diese Nebenmaxima nur in ganz aussergewöhnlichen Fällen experimentell beobachtbar sind (vergl. z. B. Yudowitch (1949)). Ausserdem mittelt (34) in sehr befriedigender Weise über die Integralintensität all dieser Beugungsnebenmaxima. Führt man nun auch hier die durch (19) gegebenen orthogonalen Koordinaten ein und definiert

$$A_{ik} = \frac{1}{v} \int_v x_i x_k dv_x, \quad (36)$$

wobei  $x_i, x_k$  die Komponenten von  $x$  in Richtung  $s$  und  $s_k$  sind, so folgt

$$b^2 A_{2b}^2 = \sum_i \sum_k A_{ik} b_i b_k. \quad (37)$$

Die Grössen  $vA_{12}, vA_{13}, vA_{23}$  entsprechen den Deviationsmomenten eines starren Körpers mit der Dichte 1, der die Gestalt des Kristalles hat. Und es gilt stets

$$A_{ik} = A_{ki}. \quad (38)$$

Die Doppelsumme (37) hat darum einen konstanten Wert für alle Ortsvektoren  $b$ , die auf einer Fläche zweiten Grades im Fourierraum endigen. Diese hat

wegen  $A_{ii} > 0$  die Gestalt eines Rotationsellipsoides, dessen Mittelpunkt bei  $b = 0$  liegt. Man definiere weiterhin einen symmetrischen Tensor  $\mathfrak{X}$

$$\mathfrak{X} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}, \quad T_{ik} = T_{ki}. \quad (39)$$

Dieser lässt sich auch als Summe von drei dyadischen Vektorprodukten anschreiben:

$$\mathfrak{X} = T_1 \cdot s_1 + T_2 \cdot s_2 + T_3 \cdot s_3, \quad (40)$$

wobei jeder Eigenvektor  $T_i$  gegeben ist durch

$$T_i = T_{i1}s_1 + T_{i2}s_2 + T_{i3}s_3 \quad (41)$$

und  $T_{ik}$  die Komponente des Vektors  $T_i$  in Richtung des Einheitsvektors  $s_k$  ist. Multipliziert man den Postzedenten oder Antezedenten von  $\mathfrak{X}$  skalar mit  $b$ , so erhält man wegen der Symmetrie des Tensors in beiden Fällen das gleiche Resultat. Dieses quadriert ergibt

$$(b\mathfrak{X})^2 = (\mathfrak{X}b)^2 = b_1^2(T_{11}^2 + T_{21}^2 + T_{31}^2) + \dots + 2b_1b_2(T_{11}T_{12} + T_{21}T_{22} + T_{31}T_{32}) + \dots \quad (42)$$

Der Koeffizientenvergleich mit (37) führt auf die folgenden Bedingungsgleichungen für den durch sie als Gestaltstensor definierten Tensor  $\mathfrak{X}$ :

$$A_{ik} = (T_i T_k). \quad (43)$$

Dabei ist wieder  $(T_i T_k)$  das skalare Produkt der Eigenvektoren  $T_i$  und  $T_k$ . Die Näherung für den Gestaltfaktor lautet also einfach

$$|S(b)|^2 = v^2 \exp[-4\pi^2(b\mathfrak{X})^2]. \quad (44)$$

Für einen Kristall vorgegebener Gestalt sind durch (36) die neun Größen  $A_{ik}$  eindeutig festgelegt. Dadurch wird durch das Gleichungssystem (43) gleichfalls der Gestaltstensor mit seinen neun Komponenten  $T_{ik}$  eindeutig definiert. Zu jeder Gestalt gehört also ein und nur ein Gestaltstensor. Doch gibt es für einen vorgegebenen Gestaltstensor eine unendliche Mannigfaltigkeit von Kristallen unterschiedlicher Gestalt. Hierfür gibt Fig. 1 im Fall eines zweidimensionalen Kristalles ein Beispiel. Dabei ist vereinfachend das Koordinatensystem  $s_1, s_2$  in die Richtung der Hauptachsen von  $\mathfrak{X}$ , in der Fig. 1 mit  $T_1$  und  $T_2$  bezeichnet gelegt.

Es ist also  $A_{12} = (T_1 T_2) = 0$ , so dass in diesem Falle beide Eigenvektoren senkrecht aufeinander stehen. In Anhang II wird bewiesen, dass alle Parallelepipede, die zu diesem Gestaltstensor gehören, eine Ellipse mit den Achsendurchmessern  $|T_1|2/\sqrt{3}$  und  $|T_2|2/\sqrt{3}$  von aussen mit allen vier Seiten berühren müssen. Aber auch ein elliptischer Kristall mit den Hauptachsendurchmessern  $4|T_1|$  und  $4|T_2|$ , gleichfalls in Fig. 1 eingezeichnet, führt auf denselben Gestaltstensor ebenso wie unzählige andere Kristalle

gewisser anderer Gestaltformen.\* Diese Vieldeutigkeiten werden bei den folgenden Betrachtungen jedoch keinerlei Bedeutung haben, weil allein die Frage ge-

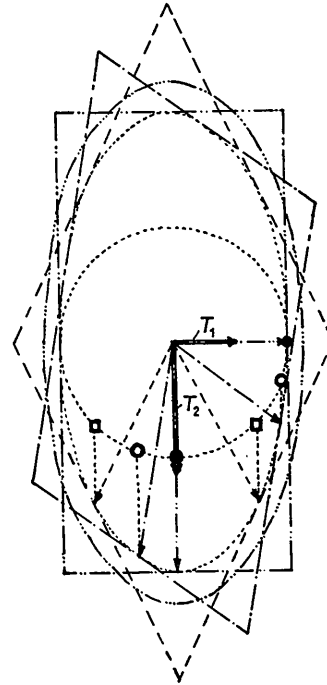


Fig. 1. Die Eigenvektoren  $T_1$  und  $T_2$  eines zweidimensionalen Gestalttensors und verschiedene zweidimensionale Kristallgestalten, die alle diesen gleichen Gestaltstensor haben. ——— Rechteck, ——— Parallelogramm, ——— Rhombus, ——— Ellipse. Weitere Erklärungen s. Anhang II.

stellt ist,  $Q_0$  eindeutig zu bestimmen, und dieses nach Voraussetzung unabhängig sein muss von der äusseren Kristallform.

#### IV. Gradient und Krümmungstensor des Strukturfaktors

Neben dem schon in (20) definierten Gradienten des Strukturfaktors interessiert hier auch sein Krümmungstensor  $\mathfrak{R}$ . Insbesondere ist zu untersuchen, in welchen Fällen die Taylor'sche Reihenentwicklung des Strukturfaktors in einem reziproken Gitterpunkt  $b_h$  schon bei dem in  $b$  quadratischen Summanten abgebrochen werden darf, der Krümmungstensor also in die Auswertung nicht mit eingeht. Es seien

$$B_{ik} = \frac{\partial^2 |f(b_h)|^2}{\partial b_i \partial b_k} \quad (45)$$

die partiellen Ableitungen zweiter Ordnung des Strukturfaktors am Orte  $b_h$ . Da  $|f(b)|^2$  als Fouriertransfor-

\* Für einen Kreis mit dem Radius  $R$  ist nämlich  $A_{11} = A_{22} = R^2/4$ . Für eine Kugel mit dem Radius  $R$  ist  $A_{11} = A_{22} = A_{33} = R^2/5$ . Für eine Ellipse mit den Hauptachsendurchmessern  $2R_1, 2R_2, 2R_3$  ist  $A_{ii} = R_i^2/5$  und stets  $A_{12} = A_{13} = A_{23} = 0$ .

mierte der im physikalischen Raum begrenzten Ortsfunktionen  $Q_0$  analytisch ist, ist stets

$$B_{ik} = B_{ki}. \quad (46)$$

Der symmetrische Krümmungstensor  $\mathfrak{R}_h = \mathfrak{R}(b_h)$  am Orte  $b_h$  ist definiert durch

$$\mathfrak{R}_h = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{pmatrix}; \quad K_{ik} = K_{ki}. \quad (47)$$

Auch hier kann man, analog (43), seine drei Eigenvektoren  $K_1, K_2, K_3$  eindeutig definieren durch die neun Bestimmungsgleichungen

$$B_{ik} = (K_i K_k). \quad (48)$$

Entwickelt man nun den Strukturfaktor am Orte  $b_h$  in eine Taylor'sche Reihe, so ergibt sich:

$$|f(b_h+c)|^2 = |f(b_h)|^2 + (c \text{ Grad } |f(b_h)|^2) + \frac{1}{2}(c \mathfrak{R}_h)^2 + \text{Summanten höheren Grades in } c. \quad (49)$$

Dabei ist der Vektor  $c$  gegeben durch

$$c = b - b_h. \quad (50)$$

Zur Abkürzung führt man den Vektor  $p$  und die skalare Grösse  $f_h^2$  sowie die Tensorkomponenten  $k_{ik}$  ein:

$$p = \text{Grad } |f(b_h)|^2 / |f(b_h)|^2; \quad f_h^2 = |f(b_h)|^2, \quad (51)$$

$$k_{ik} = A_{ik} - \frac{B_{ik}}{8\pi^2 |f(b_h)|^2}. \quad (52)$$

Entwickelt man nun die durch (17) gegebene Intensitätsverteilung in einem Reflex unter Substitution von (34)–(37) sowie (45)–(52) in eine Potenzreihe von  $c$ , so folgt

$$J(b_h+c)/\beta = v^2 f_h^2 (1 + (cp) + \frac{1}{2} f_h^2 (\sum_{ik} c_i c_k B_{ik}) + \dots) \cdot (1 - 4\pi^2 (\sum_{ik} c_i c_k A_{ik}) + \dots) = v^2 f_h^2 (1 + (cp) - 4\pi^2 \sum_{ik} c_i c_k k_{ik} + \dots). \quad (53)$$

Man sieht aus (52), dass der Krümmungstensor immer dann vernachlässigbar ist, wenn für alle neun Komponenten gilt

$$\left| \frac{B_{ik}}{8\pi^2 f_h^2 (T_i T_k)} \right| \ll 1. \quad (54)$$

Anderenfalls verkleinert ein positiver Krümmungstensor die Tensorkomponenten  $k_{ik}$ , lässt also den Reflex verbreitert erscheinen, während ein negativer Krümmungstensor ihn schmaler macht.

Die Bedingungsgleichung (54) für die Vernachlässigbarkeit des Krümmungstensors kann man auch noch in einer anderen Form schreiben. Dazu führt man die Miller'schen Indices  $h_1, h_2, h_3$  und die Kantenvektoren  $a_1, a_2, a_3$  einer Kristallgitterzelle ein. Beachtet man ferner, dass bis auf einen in der Nähe von 1 liegenden

Zahlenfaktor der Quotient  $|T_i|/|a_i|$  die mittlere Zahl der Gitterzellen  $N_i$  des Kristalles in der Richtung  $s_i$  angibt, so folgt aus (54)

$$\left| \frac{\partial^2 f_h^2 / \partial h_i \partial h_k}{8\pi^2 N_i N_k f_h^2} \right| \ll 1. \quad (55)$$

Diese Bedingung ist für nicht zu schwache Reflexe und für Kristalle, die linear aus jeweils mindestens  $N_i \sim 5$  Gitterzellen bestehen, sicherlich erfüllt. Nur besonders schwache Reflexe werden dieser Ungleichung nicht gehorchen. Ihre Fourierkoeffizienten  $f_h^2$  verändern aber infolge ihrer Kleinheit den Verlauf der  $Q_0$ -Funktion so wenig, dass man von dieser Anomalie absehend für

$$N_i \gtrsim 5 \quad (56)$$

sicher in den meisten Fällen die Taylor'sche Reihe (49) schon nach dem zweiten Summanten abbrechen darf.

Ist dagegen der Krümmungstensor  $\mathfrak{R}$  in gewissen, vor allem schwachen Reflexen nicht gegenüber dem Gestaltstensor  $\mathfrak{G}$  vernachlässigbar, so zeigen diese Reflexe schon in der Guinier'schen Näherung eine andere Gestalt, was im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll. Man hat also grundsätzlich stets die Möglichkeit, die Gültigkeit von (55) rein aus experimentellen Daten zu überprüfen. Diese Bedingungsgleichung, insbesondere aber Ungleichung (56), steht in engem Zusammenhang damit, dass in (29) die in  $x$  quadratischen Glieder vernachlässigbar sind, denn auch dort wurde ganz entsprechend (56) gefunden, dass für einen aus genügend vielen Gitterzellen bestehenden Kristall die Ortsfunktion  $\overset{2}{s}(x)$  innerhalb einer Gitterzelle linear angenähert werden darf.

### V. Die Näherungsgleichung für einen Reflex

In Erinnerung an das in § III Gesagte sind die experimentell zugänglichen Daten eines Kristallreflexes vor allem gegeben durch:

- (a) einen Parameter seines Maximalwertes  $J_{h, \max.}$ ,
- (b) drei Parameter seiner Lage  $b_h + d$ ,
- (c) sechs Parameter seines nach der Näherung (44) berechneten 'effektiven' Gestaltstensors  $\mathfrak{G}$ .

Dabei ist  $d$  der Verschiebungsvektor, der die Verschiebung des Maximums des Reflexes aus dem Gitterpunkt  $b_h$  des reziproken Gitters kennzeichnet. Man macht nun zweckmässig für den in der Nähe von  $b_h$  liegenden Reflex den Ansatz

$$J(b-b_h)/\beta = v^2 \alpha f_h^2 \exp[-4\pi^2(c-d, \mathfrak{G})^2]. \quad (57)$$

Dabei ist  $\alpha$  eine noch näher zu bestimmende skalare Grösse. Der Reflex hat am Orte

$$b = b_h + d \quad (58)$$

seinen Maximalwert

$$J_{h,\max.}/\beta = v^2 \alpha f_h^2. \quad (59)$$

Die neun Komponenten des effektiven, symmetrischen Gestalttensors  $\mathcal{G}$  seien:

$$\mathcal{G} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix}; \quad G_{ik} = G_{ki}. \quad (60)$$

Seine drei Eigenvektoren  $G_i$  sind wieder entsprechend (43) und (48) definiert durch

$$(G_i G_k) = G_{ik}. \quad (61)$$

Entwickelt man nun (57) in eine Potenzreihe, so ergibt sich

$$J_h/\beta = v^2 \alpha f_h^2 (1 - 4\pi^2 \sum_{ik} d_i d_k G_{ik} + 8\pi^2 \sum_{ik} c_i d_k G_{ik} - 4\pi^2 \sum_{ik} c_i c_k G_{ik}).$$

Der Koeffizientenvergleich mit (53) ergibt die folgenden zehn Gleichungen:

$$1 = \alpha (1 - 4\pi^2 \sum_{ik} d_i d_k G_{ik}), \quad (62)$$

$$p_i = 8\pi^2 \alpha \sum_k d_k G_{ik}, \quad (63)$$

$$k_{ik} = \alpha G_{ik}. \quad (64)$$

Aus (62) errechnet sich die unbekannte Grösse  $\alpha$  zu

$$\alpha = \exp [4\pi^2 \cdot \sum_{ik} d_i d_k G_{ik}] = \exp [4\pi^2 (d\mathcal{G})^2]. \quad (65)$$

Damit ist auch aus  $J_{h,\max.}$  entsprechend (59)  $f_h^2$  bestimmbar. Der allen Reflexen gemeinsame Proportionalitätsfaktor  $v^2$  stört bei der weiteren Strukturbestimmung nicht. Aus (63) lassen sich sodann die drei Unbekannten  $p_i$  und damit auch der gesuchte Gradient des Strukturfaktors berechnen. Die Gleichung (64) schliesslich lehrt, dass der effektive Gestalttensor proportional ist zu der durch (52) gegebenen Differenz von Gestalttensor und Krümmungstensor. Da ersterer für alle Kristallreflexe gleich ist, und  $\alpha$  durch (65) berechnet wurde, kann man durch Vergleich der einzelnen Reflexe den Krümmungstensor separieren. Ist dieser insbesondere bei Gültigkeit von (54)–(56) vernachlässigbar und  $\alpha$ , wie meist im Experiment, sehr nahe bei 1, so haben alle Reflexe praktisch die gleiche Gestalt. Legt man das Koordinatensystem in die Richtung der Hauptachsen von  $\mathcal{G}$ , so folgt dann einfach aus (63) für alle drei Komponenten

$$\partial f_h^2 / \partial b_k = 8\pi^2 d_k T_k^2 f_h^2. \quad (66)$$

Führt man insbesondere im Fourierraum orthogonale und normalisierte Koordinaten  $h_1, h_2, h_3$  ein derart, dass jeder reziproke Gitterpunkt einem ganzzahligen Wertetripel  $h_1, h_2, h_3$  zugeordnet ist, und ist

$$\text{Grad}_h f_h^2 = \frac{\partial f_h^2}{\partial h_1} s_1 + \frac{\partial f_h^2}{\partial h_2} s_2 + \frac{\partial f_h^2}{\partial h_3} s_3 \quad (67)$$

der Gradient des Strukturfaktors in diesem normalisierten Raum, so folgt für den Verschiebungsvektor  $\delta h$  eines Reflexes nun bis auf einen nahe bei 1 liegenden Zahlenfaktor

$$\delta h = \frac{1}{8\pi^2 N_k^2} \cdot \frac{\text{Grad}_h f_h^2}{f_h^2}. \quad (68)$$

Führt man weiterhin die Halbwertsbreite  $\Delta_k$  des Reflexes in Richtung  $k$  im  $b$ - oder  $h$ -Raum ein, für die entsprechend (44) gilt

$$\Delta_k = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi T_k} = \frac{0,26}{T_k} \text{ bzw. } = \frac{0,26}{N_k}, \quad (69)$$

so ergeben sich die Komponenten des Verschiebungsvektors  $d$  im  $b$ -Raum bzw. des Verschiebungsvektors  $\delta h$  im  $h$ -Raum zu

$$d = 0,2 \Delta_k^2 \cdot \frac{\text{Grad}_b f_b^2}{f_b^2} \text{ bzw.}$$

$$\delta h = 0,2 \Delta_k^2 \cdot \frac{\text{Grad}_h f_h^2}{f_h^2}. \quad (70)$$

Die Verschiebung erfolgt also proportional zum Quadrat der Reflexbreite. Für den Komponentenquotienten  $d_k/\Delta_k$  aber gilt

$$d_k/\Delta_k = 0,06 \frac{\partial f_b^2}{\partial h_k} \cdot \frac{1}{T_k f_b^2} \text{ bzw.}$$

$$\delta h_k/\Delta_k = 0,06 \frac{\partial f_h^2}{\partial h_k} \cdot \frac{1}{N_k f_h^2}. \quad (71)$$

Die Verschiebungskomponenten sind im Vergleich zu den Reflexbreiten also umso kleiner je grösser  $T_k$  bzw.  $N_k$  ist. Ein an sich breiter Reflex verschiebt sich *ceteris paribus* stärker als ein von einem grösseren Kristall erzeugter schmalerer Reflex. Streukammern mit merklichem Kollimationsfehler erzeugen dagegen statt der an sich scharfen Reflexe mit den relativ geringen Verschiebungen weit breitere Reflexe der gleich geringen Verschiebung und machen damit die Berechnung des Gradienten aus Gleichung (66) ungenau, wenn nicht sogar unmöglich.

Um also nach dem hier angegebenen Verfahren Kristallstrukturen zu bestimmen, sind Streukammern mit genügend hoher Zeichenschärfe erforderlich. Diese Anforderung an die Zeichenschärfe ist umso grösser, je grösser die zu analysierenden Kristallite sind. Die experimentellen Untersuchungen von Wallner (vergl. Fussnote S. 405) zeigen jedoch, dass eine Verwirklichung der vorgeschlagenen Methode für eine grössere Stoffgruppe möglich sein wird.

## VI. Homometrische Strukturen

Zwei bereits früher diskutierte homometrische Punktstrukturen (Hosemann & Bagchi, 1953) sind nochmals in Fig. 2 dargestellt. Fig. 3 zeigt die daraus errechneten Strukturamplituden an den einzelnen

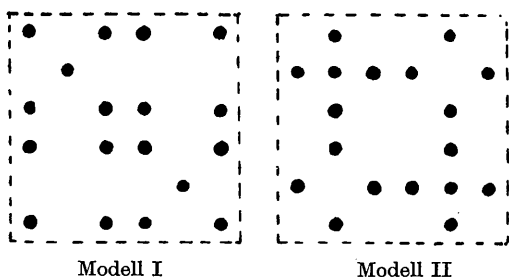


Fig. 2. Die Gitterzellen von zwei zueinander homometrischen zweidimensionalen Punktstrukturen (Beispiel nach C. Hermann). Jeder Punkt hat das Gewicht 1.

Gitterpunkten  $b_h$ . Da  $f(b_h) = f^*(-b_h)$ , genügt die Darstellung von zwei Quadranten. Die Strukturamplitude ergibt sich für das eine Modell zu

$$f(b) = 2 \cos \frac{1}{4}h_1 \cos \frac{1}{4}h_2 (1 + 8 \cos \frac{1}{8}h_1 \cos \frac{1}{8}h_2) + 2 \sin \frac{1}{4}h_1 \sin \frac{1}{4}h_2,$$

für das andere Modell folgt

$$f(b) = 2 \cos \frac{1}{4}h_1 \cos \frac{1}{4}h_2 (1 + 4 \cos \frac{1}{8}h_1 + 4 \cos \frac{1}{8}h_2) + 2 \sin \frac{1}{4}h_1 \sin \frac{1}{4}h_2.$$

Man sieht, dass alle Reflexe aus gemischt geraden und ungeraden Indices  $h_1, h_2$  verschwinden und die Strukturamplitude wegen des Symmetriezentrums der Gitterzelle überall reell ist. Die Strukturamplituden beider Modelle unterscheiden sich nur in einigen Reflexen im Vorzeichen, die Strukturfaktoren sind also in allen reziproken Gitterpunkten von Modell zu Modell identisch. Darum liegt, wie bekannt, eine Mehrdeutigkeit vor, die sich nur bei Diskussion auch des Gradienten vom Strukturfaktor beheben lässt. Es ist hier einfach

$$\text{Grad}_h f^2/f^2 = 2 \text{Grad}_h f/f. \quad (72)$$

Die beiden Komponenten dieses Vektors sind, jeweils untereinander geschrieben, für alle von Null verschiedenen Reflexe in Fig. 4 dargestellt. Auch hier genügt wieder die Darstellung in zwei Quadranten, da das Gradientenfeld bei  $b = 0$  ein Antisymmetriezentrum hat. Die Unterschiede zwischen beiden Strukturen sind deutlich zu erkennen. Demnach müssen nach (68)–(70) auch die Reflexverschiebungen für beide Modelle merklich verschieden sein, falls man nur Streukammern mit genügend hohem Auflösungsvermögen benutzt. Es ist wieder nur eine Frage der Messgenauigkeit, ob diese Gradienten der Strukturfaktoren

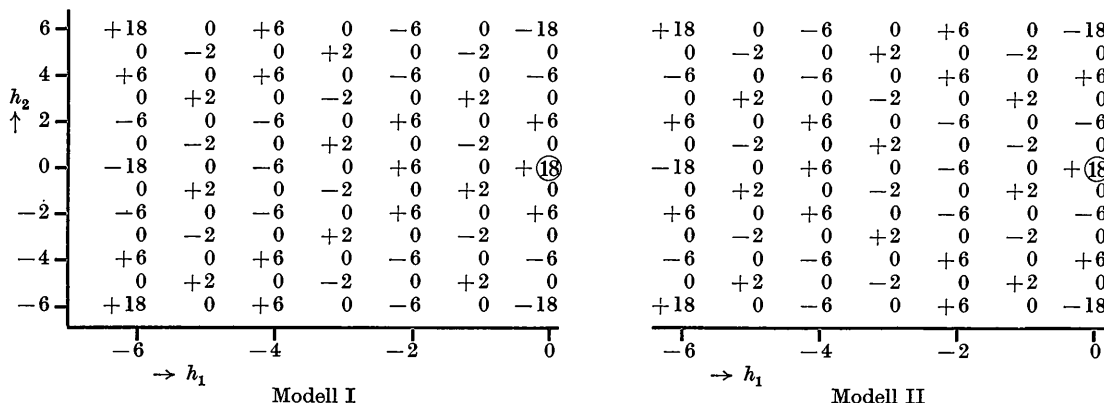


Fig. 3. Die Strukturamplituden  $f(b_h)$  in den Gitterpunkten  $b_h$  des reziproken Gitters. Sie unterscheiden sich in entsprechenden Gitterpunkten von Modell zu Modell höchstens um das Vorzeichen. Der Kreis umrandet den Gitterpunkt  $b = 0$ .

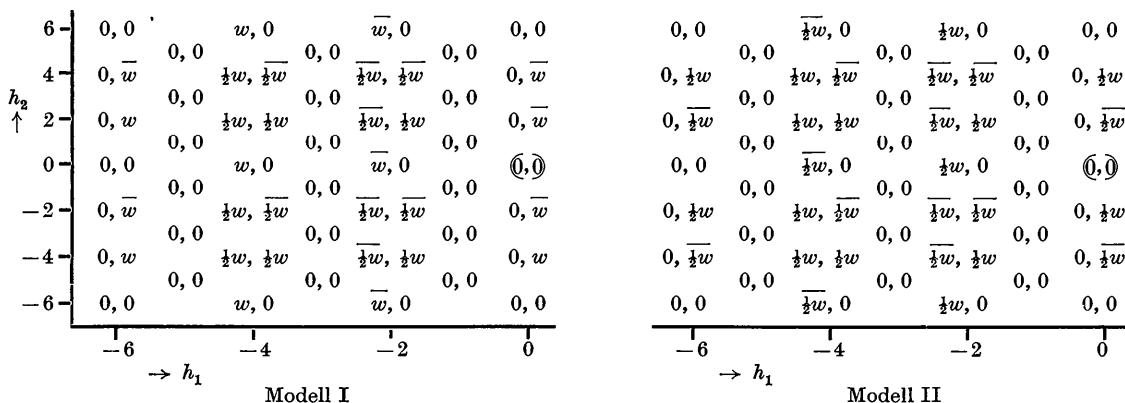


Fig. 4. Die beiden Komponenten des Vektors  $\text{Grad}_h f_h^2/f_h^2$  in jedem von Null verschiedenen Reflex, jeweils durch zwei nebeneinanderstehende Zahlen dargestellt (vgl. Gleichungen (67) und (72)). Die experimentell beobachtbare, durch Gleichung (66) oder (68) gegebene Reflexverschiebung  $d$  ist proportional zu diesen Zahlen und darum für beide Modelle verschieden.  $w = 8\pi/3/3$ .



aus dem Experiment genau genug ermittelt werden können. Ist dieses der Fall, so bietet es keine Schwierigkeit, etwa nach dem in § II gegebenen Verfahren die Strukturanalyse eindeutig und hypothesenfrei durchzuführen.

### VII. Zur experimentellen Verwirklichung des Verfahrens

Es besteht kein Zweifel, dass eine mit ausreichender Genauigkeit vorzunehmende Bestimmung der Gradienten des Strukturfaktors in den einzelnen reziproken Gitterpunkten immer dann auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stossen wird, wenn die untersuchten Kristallite aus einer grossen Zahl von Gitterzellen bestehen. Abgesehen hiervon kann man aus einer Röntgenaufnahme aber stets nur die Komponenten dieses Gradienten in derjenigen Ebene bestimmen, die die Ewald'sche Ausbreitungskugel in dem betrachteten reziproken Gitterpunkt tangiert. Bei Pulveraufnahmen kann man hiervon sogar nur die Komponente senkrecht zum jeweiligen Debyekreis erfassen. Indem man aber mindestens zwei (bzw. bei Pulveraufnahmen drei) Aufnahmen mit verschiedener Röntgenwellenlänge macht, gewinnt man schliesslich doch den gesuchten Gradienten. Es sind auch Verfahren denkbar, wo man aus mehreren derartigen Aufnahmen allein die Komponente des Gradienten in einer durch  $b = 0$  gehenden Ebene oder Geraden zusammen mit den betreffenden in dieser Ebene oder Geraden liegenden Strukturfaktoren zur Auswertung benutzt und damit die Projektion von  $Q_0$  auf diese Ebene oder Gerade allein weiter diskutiert und ausgewertet. Vereinfachend ist bei einem derartigen Verfahren in dem Determinantenquotienten (9) nur mit vierreihigen bzw. zweireihigen Determinanten zu rechnen.

Diese erheblichen experimentellen Schwierigkeiten dürften vor allen bei komplizierten Strukturen nicht so sehr ins Gewicht fallen, wenn man die grosse und in vielem unsichere Auswertungsarbeit nach den alten Verfahren dadurch vereinfachen kann. Bei den bisherigen Strukturanalysen benötigt man zu einer Röntgenaufnahme kaum einen Tag und hat sodann über Wochen und Monate auszuwerten. Benutzt man dagegen Streukammern weit höherer Zeichenschärfe, die unter Benutzung von Schmalfokusröhren und gebogenen Kristallen durchaus mit ausreichender Bildhelligkeit gebaut werden können, so vereinfacht sich die Gesamtaufwendung dennoch, selbst wenn zur Herstellung einer Röntgenaufnahme nun längere Zeiträume benötigt werden. Während dieses an sich langwierigen Belichtungsprozesses ist sozusagen schon ein grosser Teil der späteren Auswertungsarbeit vorweggenommen werden und die Voraussetzung zu einer hypothesenfreien und direkt zum Ziel führenden Auswertung etwa nach § II vorbereitet werden. Grundsätzliche Schwierigkeiten sind allein dann noch zu erwarten, wenn das Kristallgitter kein Symmetriezentrum hat.

## ANHANG I

### Zur Berechnung von $\mathfrak{F}(xg)$

Ist  $G(b) = \mathfrak{F}(g)$  die Fouriertransformierte der Ortsfunktion  $g(x)$ , so gilt für zwei beliebige Punkte  $b_r, b_s$  des Fourierraumes

$$G(b_r) = \int g(x) \exp[-2\pi i(b_r x)] dv_x,$$

$$G(b_s) = \int g(x) \exp[-2\pi i(b_s x)] dv_x.$$

Führt man im physikalischen und im Fourierraum wieder das orthogonale Koordinatensystem (19) ein, so ist z. B.

$$\frac{G(b_r) - G(b_s)}{b_{r1} - b_{s1}} = \int g(x) \frac{\exp[-2\pi i(b_r x)] - \exp[-2\pi i(b_s x)]}{b_{r1} - b_{s1}} dv_x.$$

Beim Grenzübergang  $|b_r - b_s| \rightarrow 0$  folgt hieraus, falls  $G$  analytisch ist:

$$\frac{\partial G(b)}{\partial b_1} = -2\pi i \int x_1 \cdot g(x) \exp[-2\pi i(bx)] dv_x.$$

Führt man hier den durch (20) definierten Gradienten von  $G$  im Fourierraum ein, so folgt, was zu beweisen war:

$$\text{Grad } G = -2\pi i \cdot \mathfrak{F}(xg).$$

Entsprechend findet man in gleicher Weise

$$\text{Grad } g = 2\pi i \cdot \mathfrak{F}^{-1}(bG).$$

## ANHANG II

### Zur Berechnung des Gestaltensors eines Parallelogramms

Gegeben ein Parallelogramm mit den Kantenvektoren  $2L_1, 2L_2$  und ein schiefwinkliges Koordinatensystem  $x'_1, x'_2$  parallel zu diesen Kanten, die den Winkel  $\alpha$  einschliessen mögen, wobei der Mittelpunkt des Parallelogramms bei  $x'_1 = x'_2 = 0$  liegt. Gegeben weiterhin ein rechtwinkliges Koordinatensystem  $x_1, x_2$ , dessen  $x_1$ -Achse mit  $x'_1$  den Winkel  $\beta$  und dessen  $x_2$ -Achse mit  $x'_2$  den Winkel  $\gamma$  einschliesst. Dann ist

$$x_1 = x'_1 \cos \beta + x'_2 \sin \gamma,$$

$$x_2 = x'_1 \sin \beta + x'_2 \cos \gamma.$$

Berücksichtigt man, dass die Fläche des Parallelogramms gegeben ist durch  $|4[L_1 L_2]| = 4|L_1||L_2| \sin \alpha$  und dass gilt

$$\int x_1 x_2 df = \sin \alpha \int_{-|L_1|}^{|L_1|} \int_{-|L_2|}^{|L_2|} x_1 x_2 dx'_1 dx'_2,$$

so folgt sofort

$$A_{12} = (L_{11}L_{12} + L_{21}L_{22})/3, \\ A_{11} = (L_{11}^2 + L_{21}^2)/3, A_{22} = (L_{12}^2 + L_{22}^2)/3.$$

Dabei ist z. B.  $L_{12}$  die Komponente von  $L_1$  in Richtung  $x_2$ . Liegen die Hauptachsen des Gestalttensors parallel zu  $x_1, x_2$ , so ist  $A_{12} = 0$ , also

$$L_{11}L_{12} + L_{21}L_{22} = 0.$$

Führt man als neue Variable die Koordinaten  $\xi_1, \xi_2$  eines Punktes  $\xi$  und  $\eta_1, \eta_2$  eines Punktes  $\eta$  ein:

$$\xi_1 = L_{11}/\sqrt{3A_{11}}; \xi_2 = L_{12}/\sqrt{3A_{22}}; \eta_1 = L_{21}/\sqrt{3A_{11}}; \\ \eta_2 = L_{22}/\sqrt{3A_{22}},$$

so gelten für die vier Unbekannten  $\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2$  die drei Gleichungen

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 = 1; \xi_2^2 + \eta_2^2 = 1; \xi_1\xi_2 + \eta_1\eta_2 = 0.$$

Offensichtlich führt hier der Ansatz

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = 1; \eta_1^2 + \eta_2^2 = 1$$

zum Ziel, wobei die auf dem Einheitskreis liegenden Punkte  $\xi$  und  $\eta$  durch die Nebenbedingung  $\xi_1\xi_2 + \eta_1\eta_2 = 0$  an einander gekoppelt sind. In Fig. 1 sind derartige zusammengehörige Punktpaare durch ●●

bezw. ○○ bzw. □□ gekennzeichnet. Sie entsprechen den auf einer punktiert eingetragenen Ellipse liegenden Endpunkten der bei  $x = 0$  beginnenden Kantenvektoren  $L_1, L_2$  und sind in Fig. 1 gleichfalls als Pfeile eingezeichnet, wobei die Pfeilspitzen durch punktierte Linien mit den entsprechenden Punkten  $\xi, \eta$  verbunden sind. Es ergibt sich hieraus das schon im Text erwähnte Resultat, dass alle Parallelogramme, die den gleichen Gestalttensor haben, mit allen vier Seiten eine Ellipse von aussen berühren müssen, deren Hauptachsendurchmesser gegeben sind durch  $2/\sqrt{3}|T_1|$  und  $2/\sqrt{3}|T_2|$ .

### Literatur

- GUINIER, A. (1939a). Thèse, Ser. A. Nr. 1854.  
 GUINIER, A. (1939b). Thèse, Ser. A. Nr. 2721.  
 HOSEMANN, R. (1951). *Ergebn. exakt. Naturw.* **24**, 142.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 749.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 318.  
 POROD, G. (1948). *Acta Phys. Austriaca*, **2**, 255.  
 POROD, G. (1949). *Acta Phys. Austriaca*, **3**, 66.  
 WALLNER, L. G. (1948). *Mh. Chem.* **79**, 280.  
 YUDOWITZ, K. L. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 174.

*Acta Cryst.* (1953). **6**, 413

## The Structures of the Plagioclase Felspars. II

BY H. SÖRUM

*Fysisk Institutt, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norway*

(Received 27 August 1952 and in revised form 19 February 1953)

The atomic coordinates for body-centred anorthite (72%) have been refined by the method of least squares. The interatomic distances are recalculated and discussed. The results confirm that the fine-structure of body-centred anorthite is mainly due to a segregation of aluminium and silicon atoms into definite positions in the crystal lattice.

### 1. Introduction

The structure of albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), according to Taylor, Darbyshire & Strunz (1934), is essentially similar to that of orthoclase. The other component of the plagioclase series, anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), has also a similar structure, but weak subsidiary layer lines in X-ray oscillation photographs around the  $c$  axis indicate a duplication of the  $c$  axis length for that component. Chao & Taylor (1940) reported that X-ray oscillation photographs around the  $c$  axis of a plagioclase crystal of intermediate composition (60% An) show *pairs* of weak subsidiary layer lines, located symmetrically about the positions of the single ones in a corresponding anorthite pattern. Cole, Sörum & Taylor (1951, here referred to as paper I) have de-

scribed these subsidiary spectra in more detail. From oscillation photographs of a large number of plagioclase crystals of known composition, varying from nearly pure albite to nearly pure anorthite, they concluded that the ranges of true isomorphism at either end of the series extend to about 15% An and 85% An respectively, that an intermediate superstructure range exists between the limits 30% An to 72% An, whereas the remaining ranges from 15% to 30% An and from 72% to 85% An can be interpreted as disorder ranges. The results of preliminary heat-treatment experiments were discussed and related to recent optical investigations on high-temperature and low-temperature plagioclases (see for example Köhler, 1949).

A detailed investigation on the structure of the