

Der Symmetrieeinfluss auf den allgemeinen Lösungsansatz eindimensionaler Fehlordnungsprobleme

VON HEINZ JAGODZINSKI

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, Deutschland

(Eingegangen am 8. April 1953)

X-ray intensities of one-dimensionally disordered crystals are usually calculated by the method of difference equations or the equivalent matrix-method. In this paper a new group-theoretical method is developed, which has advantages in cases where the problem is one of pure disorder of positions, or of simultaneous disorder of kinds and positions of layers. A general demonstration is given that a strict solution for the diffracted intensities can be obtained with the aid of operators reducing the secular equation to a set of equations which can be solved independently, provided the symmetry-group is cyclic. Other groups admit solutions from their representation with cyclic factor-groups, or by separation into sub-groups.

In the case of several kinds of tetragonal layers with possibilities of $(0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0)$ and $(0, \frac{1}{2})$ for their positions, we find three independently soluble equations; for hexagonal layers with $(0, 0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, and $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ as possible positions there are two equations. In both cases it is not necessary to introduce a prohibition of positions for neighbouring layers. The operators solving the secular equation may be used directly for calculating the X-ray intensities. The constants of the characteristic values may be calculated separately for each equation. Each physically significant operator describes the intensity distribution on one kind of reciprocal-lattice row.

1. Einleitung

Wir werden uns in der folgenden Arbeit mit Systemen gekoppelter eindimensionaler Arten- und Lagenfehlordnung befassen, für die es in der Kristallwelt Beispiele gibt. Gemäss einiger früherer Arbeiten des Autors (Jagodzinski, 1949a, b, c) verstehen wir darunter Kristalle, bei denen verschiedene streng geordnete Netzebenenarten einige — unter Umständen wegen der Symmetrieoperationen der Netzebenenarten gleichwertige — Lagen einnehmen können. Bisher wurden solche Probleme vornehmlich nach der von Hendricks & Teller (1942) entwickelten Matrixmethode, oder der von Wilson (1942) ausgearbeiteten Differenzenmethode behandelt. Es sind inzwischen so viele Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen, dass sich eine nähere Diskussion der beiden Verfahren erübrigt. Kakinoki & Komura (1952) haben gezeigt, dass beide Methoden äquivalent sind, und die Matrixmethode unter Umständen gegenüber der Differenzenmethode Vorzüge aufweisen kann. Wir werden weiter unten noch kurz auf diese Äquivalenz eingehen.

Die Lösung eines speziellen Problems hängt davon ab, wie weit im Kristall die Wechselwirkungsbeziehungen der einzelnen Netzebenenarten und -lagen zu erstrecken sind.

Wir wollen in dieser Arbeit die theoretische Methodik weiterentwickeln, mit deren Hilfe die Röntgenergebnisse entweder analytisch oder synthetisch gedeutet werden können, um so eine Aufklärung der zugrunde liegenden physikalischen Gesetze vorzubereiten. Wir führen deshalb bewusst für die Wechselwirkung zwischen den Netzebenen keinen speziellen Potential-

ansatz ein, sondern Wahrscheinlichkeiten, die wir für die Analyse oder Synthese des Röntgenbeugungsbildes als freie Parameter in der Hand haben. Unsere Parameter geben also an, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Netzebene bestimmter Art und Lage auf eine bestimmte Anordnung von Netzebenen folgt.

2. Matrix- und Differenzenmethode

Wir betrachten die Netzebenenarten F, F', F'', \dots , die alle die Lagemöglichkeiten 1, 2, 3, ... einnehmen können. Eine Anordnung von s Netzebenen beliebiger Art und Lage wollen wir im folgenden Komplexion vom Grad s nennen. Für die eindeutige Bezeichnung einer Netzebenenart und -lage verwenden wir die Ziffern 1, 2, 3, ..., 1', 2', 3', ..., 1'', 2'', 3'', ... usw. Zur Kennzeichnung der Komplexion wollen wir die dazugehörigen Ziffern in eine geschweifte Klammer setzen. $\{1' 3'' 4\}$ ist also eine Komplexion vom Grad 3 mit der Reihenfolge der drei Netzebenen F'' in der Lage 1, F'' in Lage 3 und F in Lage 4. Das Fehlordnungsproblem ist dann gelöst, wenn wir die nachstehend definierten *a-priori*-Wahrscheinlichkeiten p_i und *a-posteriori*-Wahrscheinlichkeiten $P_{ik}^{(m)*}$ angeben können:

p_i = Wahrscheinlichkeit, eine Netzebene der Art und Lage i zu finden,

* Wir verwenden die Indizes i, k Einfachheit halber ohne Striche, müssen also berücksichtigen, dass sie die Werte 1, 2', 3'' usw. annehmen können. Zur Erreichung der Eindeutigkeit werden wir sie gelegentlich mit i', k' usw. kennzeichnen.

$P_{ik}^{(m)}$ = Wahrscheinlichkeit, nach m Netzebenen eine Netzebene der Art und Lage k zu finden, wenn die Ausgangsnetzebene von der Art und Lage i war (Ausgangsnetzebene wird mitgerechnet).

Wir nennen das Streuvermögen der Netzebenenart F'' in der Lage 3 F_{3^*} , also allgemein F_i, F_k ; dann ist der nach Wilson (1942) für die Auswertung der Intensitätsgleichung erforderliche Mittelwert $\overline{F_j F_{j+m}^*}$ (wir nennen ihn hier $\overline{F F_m^*}$) durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\overline{F F_m^*} = \sum_i \sum_k p_i P_{ik}^{(m)} F_i F_k^* \quad (1)$$

Dabei gelten folgende Beziehungen:

$$\sum_i p_i = 1, \quad (2a)$$

$$\sum_k P_{ik}^{(m)} = 1, \quad (2b)$$

$$\sum_i p_i P_{ik}^{(m)} = p_k, \quad (2c)$$

$$p_i P_{ik}^{(m)} = p_k P_{ki}^{(-m)}, \quad (2d)$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} P_{ik}^{(m)} = p_k \quad (\text{für jedes } i). \quad (2e)$$

(2a-c) folgen bereits aus den Definitionen als Wahrscheinlichkeiten. (2d) erhält man aus der Überlegung, dass die Anzahl der m Schritte entfernten Netzebenenpaare gleich bleiben muss, wenn man Ausgangs- und Bezugsschicht vertauscht und die Schritte in umgekehrter Richtung zählt. (2e) gilt für eindimensionale Probleme, weil es keine Fernordnung gibt, solange die Wechselwirkungen auf eine endliche Schichtzahl beschränkt bleiben. Die *a-posteriori*-Wahrscheinlichkeiten müssen mit $m \rightarrow \infty$ in die *a-priori*-Wahrscheinlichkeiten übergehen. Die p_i sind also nicht frei wählbar.

Wie Hendricks & Teller (1942) gezeigt haben, wird die Berechnung der $P_{ik}^{(m)}$ durch die Aufstellung folgender Matrix gelöst:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11}^{(1)} P_{12}^{(1)} \dots P_{11}^{(1)} P_{12}^{(1)} \dots \\ P_{21}^{(1)} P_{22}^{(1)} \dots P_{21}^{(1)} P_{22}^{(1)} \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ P_{11}^{(1)} P_{12}^{(1)} \dots P_{11}^{(1)} P_{12}^{(1)} \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{pmatrix} \cdot$$

Das Element $(\mathbf{P}^m)_{ik}$ der Matrix \mathbf{P}^m ist die gesuchte Wahrscheinlichkeit $P_{ik}^{(m)}$. Dieser Ansatz gilt zunächst nur, wenn die Wahrscheinlichkeiten $P_{ik}^{(1)}$ eindeutig durch die Ausgangsschicht bestimmt sind (Wechselwirkungen der Reichweite 1); er ist aber erweiterungsfähig. Die Matrixmethode arbeitet nun nicht mit der Gleichung (1), sondern bildet weitere Matrizen mit den p_i, F_i, F_k^* und den Phasengliedern; es lässt sich dann

zeigen, dass sich die Intensität durch die Spur bestimmter Produkte dieser Matrizen und der Matrix \mathbf{P} angeben lässt. Die Spur ist aber gegenüber Ähnlichkeitstransformationen invariant und daher gleich der Summe der Eigenwerte.

Man kann nun aber auch die Elemente der Matrix \mathbf{P} als Funktionen der Eigenwerte von \mathbf{P} angeben. Bekanntlich erhält man die Diagonalform einer Matrix durch die Ähnlichkeitstransformation mit einer Matrix \mathbf{A} , deren Kolonnen die zu den Eigenwerten (das sind die Elemente der transformierten Matrix) gehörenden Eigenvektoren enthalten. Die Diagonalisierung lässt sich im allgemeinen nur dann durchführen, wenn alle Eigenwerte verschieden sind, oder die Matrix \mathbf{P} hermitisch oder unitär, in unserem Falle also symmetrisch ist (weil die $P_{ik}^{(1)}$ reell sind). Diese Bedingungen sind nicht immer erfüllt. Mit der Matrix \mathbf{A} können wir die Elemente von \mathbf{P} und damit $P_{ik}^{(m)}$ ausrechnen.

$$P_{ik}^{(m)} = \{ \mathbf{A} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{P} \mathbf{A}]^m \mathbf{A}^{-1} \}_{ik} = \left[\mathbf{A} \begin{pmatrix} \lambda_1^m & & 0 \\ & \dots & \\ 0 & & \lambda_n^m \end{pmatrix} \mathbf{A}^{-1} \right]_{ik} \\ = \sum_j C_{ik}^{(j)} \lambda_j^m \quad \text{mit} \quad C_{ik}^{(j)} = \frac{1}{|\mathbf{A}|} a_{ij} A_{kj} \quad (3)$$

a_{ij} ist das entsprechende Element der Matrix \mathbf{A} , A_{kj} die Adjunkte zu a_{kj} ; bekanntlich wird die reziproke Matrix aus den Adjunkten unter Vertauschung von Zeilen und Kolonnen gewonnen. Eine genaue Analyse zeigt nun, dass die Konstanten $C_{ik}^{(j)}$ mit den aus den Randbedingungen ermittelten Konstanten der Differenzenmethode identisch sind. Ebenso stimmen die Eigenwerte λ_j mit der Lösung der charakteristischen Gleichung überein. Die Eigenwerte ergeben sich aus der Lösung der Säkulargleichung

$$|\mathbf{P} - \lambda \mathbf{1}| = 0. \quad (4)$$

Damit wird also die Aufstellung der charakteristischen Gleichung zu einer rein schematischen Aufgabe; die Konstanten kann man gemäss Gleichung (3) oder aus den bei der Differenzenmethode üblichen Randwertgleichungen ermitteln.

3. Komplexions- und Schichtstatistik

Wollen wir zulassen, dass die *a-posteriori*-Wahrscheinlichkeiten $P_{ik}^{(m)}$ nicht nur von der benachbarten, sondern von s vorhergehenden Schichten abhängt (Reichweite der Wechselwirkungen = s), dann lässt sich die Matrixmethode am besten durch Einführung der vorhin erwähnten Komplexionen vom Grad s erweitern. Wir führen zu diesem Zweck die Nachfolgewahrscheinlichkeiten $\alpha_{\nu i}$ ein, die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Schicht i auf eine Komplexion $\{\nu\}$ folgt. Wir können die vorliegende Aufgabe aber auch als reine Komplexionsstatistik mit Nachfolgeverboten auffassen, indem wir fordern, dass auf die Komplexion $\{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_s\}$ nur die Komplexionen $\{\nu_2 \dots \nu_s i\}$ folgen dürfen. Dabei darf nur i alle Netz-

ebenenarten und -lagen durchlaufen. Man kann daraus in analoger Weise eine Matrix \mathbf{P}^m aufbauen, deren Elemente nun nicht mehr die $P_{ik}^{(m)}$ unserer Schichtstatistik, sondern die $P_{\nu\mu}^{(m)}$ unserer neuen Komplexionsstatistik sind. $P_{\nu\mu}^{(m)}$ ist wie vorhin die Wahrscheinlichkeit, nach m Schritten unserer Komplexionsabfolge die Komplexion $\{\mu\}$ zu finden, wenn die Ausgangskomplexion $\{\nu\}$ war; p_ν sei wieder die *a-priori*-Wahrscheinlichkeit der Komplexion $\{\nu\}$. Wir erkennen noch, dass die neue Matrix \mathbf{P} im allgemeinen nicht symmetrisch ist. Unsere ursprüngliche Schichtauffassung des Problems lässt sich in einfacher Weise aus der Komplexionsabfolge ableiten. Offenbar gilt folgende Beziehung:

$$p_i P_{ik}^{(m)} = \sum_{\nu} \sum_{\mu} p_{\nu} P_{\nu\mu}^{(m)}. \quad (5)$$

Die Summierung hat dabei für ν über alle Komplexionen $\{\nu_1 \dots \nu_{s-1} i\}$, für μ über alle Komplexionen $\{\mu_1 \dots \mu_{s-1} k\}$ zu erfolgen. Zum Vergleich mit unserer Schichtstatistik beziehen wir also alle Komplexionen auf das letzte Element.

Mit den vorhin erwähnten Einschränkungen gilt in Analogie zu Gleichung (3) die Beziehung

$$P_{\nu\mu}^{(m)} = \sum C_{\nu\mu}^{(j)} \lambda_j^m.$$

Aus dieser Beziehung und Gleichung (5) erkennen wir sofort, dass sich auch die Schichtstatistik aus den Eigenwerten unserer Komplexionsstatistik ableiten lässt. Es gilt

$$p_i P_{ik}^{(m)} = \sum_{\nu} \sum_{\mu} \sum_j C_{\nu\mu}^{(j)} \lambda_j^m = \sum_j C_{ik}^{(j)} \lambda_j^m \quad (6)$$

mit $C_{ik}^{(j)} = \sum_{\nu} \sum_{\mu} p_{\nu} C_{\nu\mu}^{(j)}.$

Die Summierung über ν und μ erfolgt wie in Gleichung (5) über $\{\nu_1 \dots \nu_{s-1} i\}$ und $\{\mu_1 \dots \mu_{s-1} k\}$. Aus Gleichung (6) erkennt man, dass durchaus nicht alle λ_j der Komplexionsstatistik in die Gleichung (6) unserer Schichtstatistik eingehen müssen. Wir werden später sehen, dass sie im allgemeinen bei Lagefehlordnung mit Symmetriebeziehungen nicht alle auftreten. Es wäre in diesen Fällen eine grosse Erleichterung, wenn man diese überflüssigen Eigenwerte aus der Säkulargleichung (4) auf einfache Art entfernen könnte, so wie es bei den dichtesten Kugelpackungen von Wilson (1942) mit den 'so'- oder 'nicht so'-Lagen durchgeführt wurde.

4. Die Symmetrie- und Lösungsoperatoren

Für unseren Ansatz benötigen wir nur die Bedingung, dass Symmetrieoperationen bestehen, welche die Lagen ineinander überführen, d.h. nach Ausführung der Operation muss jede Lage in eine andere oder sich selbst überführt worden sein. Ist das nicht der Fall, so kommt man um die vollständige Auswertung der Komplexionsstatistik nicht herum. Gemäss unserer

Bezeichnung der Lagen mit Ziffern lassen sich Permutationsoperatoren angeben, welche die entsprechenden Ziffernvertauschungen vornehmen. Alle Permutationsoperatoren bilden eine endliche Gruppe, d.h. jedes Element ist zyklisch; es besteht also eine Beziehung $\mathbf{a}_r^i = \mathbf{e}$, mit \mathbf{e} als Einheitsoperator. Wenn wir nun diese Operatoren als Faktoren zu den Komplexionen schreiben, wobei der Operator die in der Komplexion auszuführenden Lagenvertauschungen angibt, so gilt die Beziehung

$$\mathbf{a}_r \{ \mathbf{a}_i \{ \} \} = (\mathbf{a}_i \mathbf{a}_r) \{ \}.$$

Der Operator \mathbf{a}_i soll als erster auf die Komplexion angewendet werden und muss bei der Auffassung als Operatorenprodukt damit auch als erster Faktor erscheinen. Wir nennen die Operatoren unserer Gruppe $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_r$. Sie erzeugen die zueinander gleichwertigen Komplexionen unserer Komplexionsstatistik. Zur Durchführung des allgemeinen Lösungsansatzes benötigen wir noch einige Definitionen und Sätze:

1. Es sei eine bestimmte Komplexionsabfolge mit ihren Wahrscheinlichkeiten gegeben; wenn wir nun alle Komplexionen der Abfolge, also auch die Ausgangskomplexion, mit dem gleichen Symmetrieoperator multiplizieren, so ändern sich die Nachfolgewahrscheinlichkeiten der Abfolge nicht. Für die $P_{\nu\mu}^{(m)}, p_\nu$ gelten also die Beziehungen

$$P_{\nu\mu}^{(m)} = \mathbf{a}_1 P_{\nu\mu}^{(m)} = \mathbf{a}_2 P_{\nu\mu}^{(m)} = \dots = \mathbf{a}_r P_{\nu\mu}^{(m)};$$

$$p_\nu = \mathbf{a}_1 p_\nu = \dots = \mathbf{a}_r p_\nu. \quad (7)$$

Aus Gleichung (5) erkennt man sofort, dass die gleichen Symmetriebeziehungen auch für die Schichtstatistik gelten müssen, wenn wir die Operatoren auf die p_i und $P_{ik}^{(m)}$ mit der gleichen Vertauschungsvorschrift für die Indizes i, k anwenden. Es gilt also analog zu (7)

$$P_{ik}^{(m)} = \mathbf{a}_1 P_{ik}^{(m)} = \dots = \mathbf{a}_r P_{ik}^{(m)}; \quad p_i = \mathbf{a}_1 p_i = \dots = \mathbf{a}_r p_i. \quad (8)$$

2. Wir betrachten jetzt Randwertprobleme, d.h. Komplexionsabfolgen mit festgehaltener Ausgangskomplexion. Um die Operatoren auch dafür verwenden zu können, müssen wir ein Symbol einführen, welches andeutet, dass der Symmetrieoperator nur auf die Bezugs-, aber nicht auf die Ausgangskomplexion angewendet werden darf. Wir schreiben dafür $\mathbf{a}_r P_{\nu\mu}^{(m)}$ bzw. $\mathbf{a}_r P_{ik}^{(m)}$ und bemerken, dass die Symmetriebeziehungen (7) und (8) dann im allgemeinen ihre Gültigkeit verlieren. Für die Schichtstatistik können nur dann noch einzelne Symmetriebeziehungen (8) erhalten bleiben, wenn es Operatoren gibt, die wenigstens ein Element in sich überführen.

3. Ferner wollen wir alle gleichwertigen Komplexionen durch eine sie repräsentierende Grundkomplexion darstellen. Wenden wir auf diese unsere Symmetrieoperatoren an, so kann man alle dazu gleichwertigen Komplexionen erzeugen. Diese Festlegung ist immer — im allgemeinen sogar auf mehrere Weisen — möglich (siehe dazu die Beispiele am Schluss der Arbeit).

metriegruppe trifft bei den meisten Problemen leider nicht zu, so dass wir einen Weg finden müssen, unser Ergebnis auf nicht zyklische Gruppen anwenden zu können. Dazu muss man sich zunächst überzeugen, ob für die Lösung der Schichtstatistik die Einzeloperatoren benötigt werden, oder ob man bereits mit gewissen Operatorensummen auskommt; das ist natürlich immer dann der Fall, wenn es gleichwertige Komplexionen mit gleichem letzten Element gibt. Man muss versuchen, auf Gleichungen von möglichst niedrigem Grad zu kommen, da deren Lösung am einfachsten durchzuführen ist; es kann deshalb auch vorkommen, dass man die Einzellösungen bevorzugt, auch wenn sie für die Lösung der Schichtstatistik nicht notwendig sind. Beides muss also bei der Durchführung im Auge behalten werden.

Wir werden nun zeigen, dass sämtliche Normalteiler unserer Symmetriegruppe, soweit sie mit ihren Restklassen durch zyklische Faktorgruppen darstellbar sind, ebenfalls einen Lösungszerfall der Säkulargleichung (4) angeben. Zu diesem Zweck bezeichnen wir allgemein die zyklische Faktorgruppe mit \mathbf{e}' , \mathbf{a}' , \dots , \mathbf{a}'^{r-1} , wobei r ein Teiler der Ordnung t unserer Gruppe ist. Dem Normalteiler sind also die Elemente \mathbf{e} , \mathbf{a}_{02} , \dots , \mathbf{a}_{0r} , dem Element \mathbf{a}' die Restklasse \mathbf{a}_{11} , \mathbf{a}_{12} , \dots , \mathbf{a}_{1r} allgemein dem Element \mathbf{a}'^l die Restklassenelemente \mathbf{a}_{l1} , \dots , \mathbf{a}_{lr} zugeordnet. Wir führen nun die Lösungsoperatoren

$$\mathbf{0}'_{\sigma} = \mathbf{e} + \mathbf{a}_{02} + \dots + \mathbf{a}_{0r} + \varepsilon^{\sigma}(\mathbf{a}_{11} + \dots + \mathbf{a}_{1r}) \\ + \dots + \varepsilon^{\sigma(r-1)}(\mathbf{a}_{r-1,1} + \dots + \mathbf{a}_{r-1,r}) \quad (14)$$

ein, wobei wieder $\varepsilon = \exp 2\pi i/r$ ist, und können erkennen, dass auch für die Operatoren (14) der bei den zyklischen Gruppen durchgeführte Lösungsweg ganz analog vollzogen werden kann; denn jedes Transformationselement $\mathbf{a}'_{i,r}$, angewendet auf die Summe der Komplexionswahrscheinlichkeiten der \mathbf{a}'^l zugeordneten Restklassenelemente erzeugt, unabhängig von τ , die \mathbf{a}'^{l+i} zugeordnete Summe der Restklassenelemente. Wir erhalten also den Satz: *Hat eine Symmetriegruppe der Ordnung t einen Normalteiler vom Index r , dessen Faktorgruppe eine zyklische Gruppe ist, so sind aus der Säkulargleichung r Gleichungen abspaltbar. Man ermittelt die den Nachfolgewahrscheinlichkeiten als Faktoren zuzuordnenden Potenzen von ε aus der Darstellung des Normalteilers und seiner Restklassen durch die Faktorgruppe und gewinnt daraus die r zerlegten Teillösungen. Man hat ausserdem alle Teillösungen mit einer Auswertung der Säkulargleichung, wenn man ε als Unbekannte mitführt und nach Auflösung der Säkulargleichung ersetzt.*

Hat man auf diese Weise noch nicht die für die Lösung der Schichtstatistik benötigten Einzeloperatoren in der Hand, so bleibt nunmehr nur noch eine Zerlegung der gleichwertigen Komplexionen nach Untergruppen übrig, wobei die den Restklassen zuzuordnenden Komplexionen als neue Komplexionen anzusehen sind. Auf diese Weise gelangen wir dann suk-

zessive zur endgültigen Lösung des Problems, mit allen Möglichkeiten der Zerlegung der Säkulargleichung (4). Mit dieser gedrängten Darstellung wollen wir den allgemeinen Lösungsweg verlassen und das Abgeleitete an zwei besonders wichtigen Beispielen erläutern.

Beispiel 1: tetragonale Schichten

Wir betrachten als erstes den Fall tetragonaler Schichten mit vier-zähligen Achsen in $(0, 0)$ (damit auch in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und weiteren aus der Translation erzeugten Symmetrieelementen). Die Schichten sollen nicht horizontalsymmetrisch sein. Um nun die Symbolik nicht unnötig zu komplizieren, wollen wir nur zwei Netzebenenarten betrachten. Die untenstehenden Beziehungen sind aber ausnahmslos auf endlich viele Schichtarten anwendbar; die Zulassung von mehr als zwei Schichtarten erhöht lediglich die Anzahl der zulässigen Grundkomplexionen und Nachfolgewahrscheinlichkeiten. Als Lagemöglichkeiten werden die Lagen 1 = $(0, 0)$, 2 = $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 3 = $(\frac{1}{2}, 0)$, und 4 = $(0, \frac{1}{2})$ für beide Netzebenenarten gewählt.

Die Existenz der Translation als Symmetrieoperation für die Schichten fordert folgende Vertauschungsoperationen der Lagen:

1. (2143) Verschiebung um $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ führt die Lagen 1 in 2, 2 in 1, 3 in 4 und 4 in 3 über.
2. (3412) Verschiebung um $\frac{1}{2}, 0$ führt die Lagen 1 in 3, 2 in 4, 3 in 1 und 4 in 2 über.
3. (4321) Verschiebung um $0, \frac{1}{2}$ führt die Lagen 1 in 4, 2 in 3, 3 in 2 und 4 in 1 über.

Zusammen mit dem Einheitsoperator $\mathbf{e} = (1234)$ bilden diese Operatoren eine Gruppe. Wegen der Existenz der vier-zähligen Achse als Symmetrieoperation der Netze gibt es aber noch einen Operator $\mathbf{a} = (3421)$, der — wie man leicht einsehen kann — einer vier-zähligen Drehung entspricht. Zusammen mit den durch die Translation erzeugten Operatoren erhalten wir die bekannte Symmetriegruppe

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{e} &= (1234), \quad \mathbf{a} = (3421), \quad \mathbf{a}^2 = (2143), \quad \mathbf{a}^3 = (4312), \\ \mathbf{b} &= (3412), \quad \mathbf{ab} = (1243), \quad \mathbf{a}^2\mathbf{b} = (4321), \quad \mathbf{a}^3\mathbf{b} = (2134), \end{aligned} \right\} (15)$$

mit den Beziehungen

$$\mathbf{b}^2 = \mathbf{e}, \quad \mathbf{ab} = \mathbf{ba}^3, \quad \mathbf{a}^2\mathbf{b} = \mathbf{ba}^2, \quad \mathbf{a}^3\mathbf{b} = \mathbf{ba}, \quad \mathbf{a}^4 = \mathbf{e},$$

aus welchen sich alle Produkte ableiten lassen.

Wir definieren die Grundkomplexion folgendermassen:

(a) das letzte Element soll eine 1 (bzw. 1' für die zweite Netzebenenart) sein;

(b) wir suchen die dem letzten Element am nächsten liegende 3 oder 4 (bzw. 3', 4') auf, ist es eine 3 (3'), so haben wir bereits die Grundkomplexion, ist es aber eine 4 (4'), so müssen wir den Operator $\mathbf{ab} = (1243)$ anwenden, um die Grundkomplexion zu erhalten. Die Operatoren wirken natürlich nur auf die Ziffern, nicht auf die Striche ein, die sich ja auf die Netzebenenarten

beziehen. Die so definierte Grundkomplexion ist damit eindeutig gewählt.

Gemäss Gleichung (8) gelten für die $P_{ik}^{(m)}$ der Schichtstatistik folgende Symmetriebeziehungen (die hochgestellten Indizes m lassen wir aus Einfachheitsgründen weg):

$$\begin{aligned} \mathbf{e}P_{ik} &= \mathbf{a}P_{ik} = \mathbf{a}^2P_{ik} = \mathbf{a}^3P_{ik} = \mathbf{b}P_{ik} \\ &= \mathbf{ab}P_{ik} = \mathbf{a}^2\mathbf{b}P_{ik} = \mathbf{a}^3\mathbf{b}P_{ik}; \end{aligned}$$

diese lauten ausgeschrieben:

$$\left. \begin{aligned} P_{11} &= P_{22} = P_{33} = P_{44}, & P_{11'} &= P_{22'} = P_{33'} = P_{44'}, \\ P_{1'1} &= P_{2'2} = P_{3'3} = P_{4'4}, & P_{1'1'} &= P_{2'2'} = P_{3'3'} = P_{4'4'}, \\ P_{12} &= P_{21} = P_{34} = P_{43}, \\ P_{13} &= P_{31} = P_{14} = P_{41} = P_{23} = P_{32} = P_{24} = P_{42} \end{aligned} \right\} (16)$$

und analoge Beziehungen für $P_{i'k}, P_{ik'}, P_{i'k'}$.

Aus den Symmetriebeziehungen (16) und Gleichung (2d) folgt sofort

$$P_{ik}^{(m)} = P_{ik}^{(-m)}; \quad P_{i'k'}^{(m)} = P_{i'k'}^{(-m)} \quad \text{wegen} \quad P_{ik}^{(m)} = P_{ki}^{(m)} \quad \text{und} \quad P_{i'k'}^{(m)} = P_{k'i'}^{(m)}. \quad (17)$$

Dagegen gelten die analogen Beziehungen nicht für $P_{ik}^{(m)}$ und $P_{i'k'}^{(m)}$. Von den 64 möglichen $P_{ik}^{(m)}$ bleiben also nur noch 12 unabhängige übrig, die noch durch die 8 Bedingungsgleichungen (2d) eingeschränkt werden.

Die Symmetriegruppe (15) der Ordnung 8 besitzt folgende Untergruppen der Ordnung 4, die alle Normalteiler sein müssen:

$$\mathbf{e}, \mathbf{a}, \mathbf{a}^2, \mathbf{a}^3; \quad (18a)$$

$$\mathbf{e}, \mathbf{a}^2, \mathbf{b}, \mathbf{a}^2\mathbf{b}; \quad (18b)$$

$$\mathbf{e}, \mathbf{a}^2, \mathbf{ab}, \mathbf{a}^3\mathbf{b}. \quad (18c)$$

Alle Untergruppen sind mit ihrer Restklasse durch die zyklische Faktorgruppe \mathbf{e}', \mathbf{a}' ($\mathbf{a}'^2 = \mathbf{e}'$) darstellbar. Als weiteren Normalteiler erkennen wir noch die Untergruppe \mathbf{e}, \mathbf{a}^2 , die aber mit ihren drei Restklassen nicht durch eine zyklische Faktorgruppe dargestellt werden kann.

Gemäss unserer Festlegung der Grundkomplexion haben wir noch diejenigen Operatoren zu bestimmen, welche die Nachfolgekompexion einer Grundkomplexion in die Grundkomplexion transformieren. Die Art der Durchführung ist eindeutig dem unten stehenden Nachfolgeschema zu entnehmen:

$$\left. \begin{aligned} \times \alpha_{v_1} &= \{v_2 \dots 3 \dots 11\} = \mathbf{e} \{ \}_1, \\ \times \alpha_{v_2} &= \{v_2 \dots 3 \dots 12\} = \mathbf{a}^3\mathbf{b} \{ \}_2, \\ \times \alpha_{v_3} &= \{v_2 \dots 3 \dots 13\} = \mathbf{b} \{ \}_3, \\ \times \alpha_{v_4} &= \{v_2 \dots 3 \dots 14\} = \mathbf{a}^3 \{ \}_4, \\ \times \alpha_{v_1'} &= \{v_2 \dots 3 \dots 11'\} = \mathbf{e} \{ \}_5, \\ \times \alpha_{v_2'} &= \{v_2 \dots 3 \dots 12'\} = \mathbf{a}^3\mathbf{b} \{ \}_6, \\ \times \alpha_{v_3'} &= \{v_2 \dots 3 \dots 13'\} = \mathbf{b} \{ \}_7, \\ \times \alpha_{v_4'} &= \{v_2 \dots 3 \dots 14'\} = \mathbf{a}^3 \{ \}_8. \end{aligned} \right\} (19)$$

* Ausnahmsweise verwenden wir hier die i, k auch als gestrichene Indizes, um eine eindeutige Zuordnung der P_{ik} zu den Netzebenenarten zu erreichen.

Für die α_{vi} besteht natürlich die Beziehung

$$\sum_i \alpha_{vi} = 1.$$

Die Komplexionen $\{ \}_1, \dots, \{ \}_8$ sollen Grundkomplexionen sein.

Gemäss Gleichung (14) können wir die folgenden Lösungsoperatoren aus den Normalteilern (15a-c) bilden ($\varepsilon = \pm 1$).

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{0}_0 &= \mathbf{e} + \mathbf{a} + \mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^3 + \mathbf{b} + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^2\mathbf{b} + \mathbf{a}^3\mathbf{b}, \\ \mathbf{0}_1' &= \mathbf{e} + \mathbf{a} + \mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^3 - (\mathbf{b} + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^2\mathbf{b} + \mathbf{a}^3\mathbf{b}), \\ \mathbf{0}_1'' &= \mathbf{e} + \mathbf{a}^2 + \mathbf{b} + \mathbf{a}^2\mathbf{b} - (\mathbf{a} + \mathbf{a}^3 + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^3\mathbf{b}), \\ \mathbf{0}_1 &= \mathbf{e} + \mathbf{a}^2 + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^3\mathbf{b} - (\mathbf{a} + \mathbf{a}^3 + \mathbf{b} + \mathbf{a}^2\mathbf{b}). \end{aligned} \right\} (20)$$

Die Säkulargleichung der Komplexionsstatistik hat den Grad 8^s ; aus ihr lassen sich also gemäss (20) vier Gleichungen vom Grad 8^{s-1} abspalten, die nun aber nicht alle für die Schichtstatistik benötigt werden. Wie man unmittelbar aus dem Operatorenschema (15) entnehmen kann, brauchen wir nur die mit gleicher Ziffer (Netzebenenlage) endenden Komplexionen. In unserer Auffassung können wir uns mit der Angabe der Summen folgender Operatorenpaare begnügen: $\mathbf{e} + \mathbf{ab}$, $\mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^3\mathbf{b}$, $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{a}^3 + \mathbf{a}^2\mathbf{b}$. Diese Summen sind aber nur in den Operatoren $\mathbf{0}_0$ und $\mathbf{0}_1$ enthalten, so dass wir nur diese für die Schichtstatistik benötigen.

Die Faktoren der α_{vi} sind nun leicht zu bestimmen; für den Lösungsoperator $\mathbf{0}_0$ sind alle Faktoren $+1$ zu setzen, da $\mathbf{0}_0$ der Lösung $\varepsilon = +1$ entspricht; $\mathbf{0}_1$ gehört jedoch zur Lösung $\varepsilon = -1$, und wir haben daher bei denjenigen Nachfolgewahrscheinlichkeiten ein negatives Vorzeichen einzusetzen, bei denen einer der Restklassenoperatoren angewendet werden musste, um auf die Grundkomplexion zu gelangen. Gemäss Gleichung (19) erhalten wir also folgende Vorzeichen für die α_{vi} des Lösungsoperators $\mathbf{0}_1$:

$$+\alpha_{v_1}, +\alpha_{v_2}, -\alpha_{v_3}, -\alpha_{v_4}, +\alpha_{v_1'}, +\alpha_{v_2'}, -\alpha_{v_3'}, -\alpha_{v_4'}. \quad (21)$$

Diese Vorzeichen gelten für alle Nachfolgekompexionen.

Da es keine weitere Darstellung durch Faktorgruppen gibt, müssen wir jetzt eine Zerlegung der gleichwertigen Gruppen nach Untergruppen vornehmen; wir wählen dazu die Untergruppe (18c), da diese, wie vorhin erwähnt, die für unsere Schichtstatistik wichtige Untergruppe ist. Wir definieren die Komplexion $\mathbf{b}\{ \}$ als neue Grundkomplexion $\{ \}'$; mit dieser Umbenennung lassen sich die übrigen durch die Operatoren der Restklasse erzeugten Komplexionen mit den Elementen der Untergruppe (18c) ausdrücken:

Es gilt

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}\{ \} &= \{ \}'; \quad \mathbf{a}\{ \} = \mathbf{ba}\{ \}' = \mathbf{a}^3\mathbf{b}\{ \}' \\ \mathbf{a}^3\{ \} &= \mathbf{ba}^3\{ \}' = \mathbf{ab}\{ \}' \\ \mathbf{a}^2\mathbf{b}\{ \} &= \mathbf{ba}^2\mathbf{b}\{ \}' = \mathbf{a}^2\{ \}'. \end{aligned} \right\} (22)$$

In unserer neuen Auffassung ist jedes Element der Gruppe mit dem Einheitselement ein Normalteiler und

mit seiner Restklasse durch die Faktorgruppe \mathbf{e}' , $\mathbf{a}'(\mathbf{a}'^2 = \mathbf{e}')$ darstellbar. Wir werden nun noch zeigen, dass wir bereits mit der physikalisch wichtigen Zerlegung in den Normalteiler \mathbf{e} , \mathbf{ab} und die Restklasse \mathbf{a}^2 , $\mathbf{a}^3\mathbf{b}$, die endgültige Lösung in der Hand haben; diese liefert ja die Lösungsoperatoren

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{0}'_0 &= \mathbf{e} + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^3\mathbf{b} , \\ \mathbf{0}'_2 &= \mathbf{e} + \mathbf{ab} - (\mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^3\mathbf{b}) . \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Der Operator $\mathbf{0}'_0$ ergibt keine neuen Lösungen, da wir diesen mittels unserer Operatoren $\mathbf{0}_0$ und $\mathbf{0}_1$ durch Bildung von $\mathbf{0}_0 + \mathbf{0}_1$ und $\mathbf{0}_0 - \mathbf{0}_1$ unserer ursprünglichen Komplexionsauffassung bereits erreichen konnten*, dagegen liefert der Operator $\mathbf{0}_2$ neue Lösungen einer Säkulargleichung vom Grad $2 \cdot 8^{s-1}$. Wir müssen hier noch bemerken, dass der Operator $\mathbf{0}_2$ nur für die Komplexionen der ursprünglichen Untergruppe (18c) (also $\{\nu\}$ der neuen Auffassung) die physikalisch sinnvolle Zusammenfassung liefert. Dagegen müssten die Komplexionen der ursprünglichen Restklasse (also $\{\nu\}'$ der neuen Auffassung) mit dem Operator $\mathbf{0}'_2 = \mathbf{e} + \mathbf{a}^3\mathbf{b} - (\mathbf{ab} + \mathbf{a}^2)$ gebildet werden, den wir aus der Zusammenfassung von \mathbf{e} , $\mathbf{a}^3\mathbf{b}$ zum Normalteiler und \mathbf{ab} , \mathbf{a} zur Restklasse erhalten hätten. Es lässt sich aber leicht erkennen, dass dieser neue Lösungsoperator keine neuen Eigenwerte liefern würde, weil wir die gewünschten Lösungen für die Komplexionen $\{\nu\}'$ aus den Lösungen der Komplexionen $\{\nu\}$ unter Anwendung der Symmetrieoperatoren der ursprünglichen Restklasse erhalten können.

Zur Bestimmung der richtigen Faktoren für die Nachfolgewahrscheinlichkeiten leiten wir nun noch die Transformationsoperatoren für die Nachfolgekombination der $\{\}$ und $\{\}'$ getrennt ab. Man kann diese Beziehungen direkt aus (19) erhalten und ermittelt so folgendes Schema:

$$\left. \begin{aligned} \times \alpha_{\nu_1} &= \mathbf{e} \left\{ \right\}_1 , & \times \alpha_{\nu_1} &= \mathbf{e} \left\{ \right\}'_1 , \\ \times \alpha_{\nu_2} &= \mathbf{a}^3\mathbf{b} \left\{ \right\}_2 , & \times \alpha_{\nu_2} &= \mathbf{ab} \left\{ \right\}'_2 , \\ \times \alpha_{\nu_3} &= \mathbf{e} \left\{ \right\}'_3 , & \times \alpha_{\nu_3} &= \mathbf{e} \left\{ \right\}_3 , \\ \times \alpha_{\nu_4} &= \mathbf{ab} \left\{ \right\}'_4 , & \times \alpha_{\nu_4} &= \mathbf{a}^3\mathbf{b} \left\{ \right\}_4 . \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

In (24) wurden die Komplexionen $\left\{ \right\}'_4, \dots, \left\{ \right\}_8, \left\{ \right\}'_4, \dots, \left\{ \right\}'_8$ ausgelassen, weil diese die gleichen Transformationsoperatoren haben. Mit diesen erhalten wir in der bereits erläuterten Weise die Vorzeichen für die α_{ν_i} . Diese sind für die Nachfolgekombinationen der Komplexionen $\{\nu\}$

$$\begin{aligned} +\alpha_{\nu_1}, -\alpha_{\nu_2}, +\alpha_{\nu_3}, +\alpha_{\nu_4}, +\alpha_{\nu_1'}, -\alpha_{\nu_2'}, \\ +\alpha_{\nu_3'}, +\alpha_{\nu_4'}, \end{aligned} \quad (25a)$$

für die der $\{\nu\}'$ aber

$$\begin{aligned} +\alpha_{\nu_1}, +\alpha_{\nu_2}, +\alpha_{\nu_3}, -\alpha_{\nu_4}, +\alpha_{\nu_1'}, +\alpha_{\nu_2'}, \\ +\alpha_{\nu_3'}, -\alpha_{\nu_4'} . \end{aligned} \quad (25b)$$

* Die Darstellung von $\mathbf{0}'_0$ als $\mathbf{0}_0 + \mathbf{0}_1$ und $\mathbf{0}_0 - \mathbf{0}_1$ deutet also die Zerlegbarkeit des Lösungsoperators $\mathbf{0}'_0$ in zwei Teillösungsoperatoren und damit die gleiche Zerlegbarkeit der Säkulargleichung an.

Damit haben wir nun die vollständige Lösung der Schichtstatistik in der Hand. Von den 8^s Eigenwerten unserer Komplexionsstatistik wird also nur die Hälfte der Lösungen für unsere Schichtstatistik benötigt. Die Lösungen sind mit Hilfe der Lösungsoperatoren $\mathbf{0}_0$, $\mathbf{0}_1$ und $\mathbf{0}_2$ — mit den zusätzlichen durch die Gleichungen (21) und (25a, b) gegebenen Vorzeichen der α_{ν_i} für $\mathbf{0}_1$ und $\mathbf{0}_2$ — durch drei getrennte Gleichungen gegeben. In einer gemeinsam mit E. Hellner zu veröffentlichenden Arbeit wird die Anwendung dieser Theorie der tetragonalen Schichtstatistik auf die eindimensionale Phasenumwandlung des RhSn_2 gegeben. Dabei werden auch die eventuell bei Lageverboten auftretenden neuen Symmetriebeziehungen der $P_{ik}^{(m)}$ erörtert.

Es soll nun noch gezeigt werden, dass die Eigenwerte der durch die Lösungsoperatoren erzeugten reduzierten Säkulargleichungen direkt in das Röntgenbeugungsproblem eingehen. Wir werden dazu die Berechnung der Gleichung (1) getrennt für die Interferenzen $h, k = \text{gerade}$, $h, k = \text{ungerade}$ und $h, k = \text{gemischt}$ vornehmen. Für die Streuamplituden der beiden Netzebenenarten gelten dabei folgende Beziehungen:

(a) $h, k = \text{gerade}$:

$$F_1 = F_2 = F_3 = F_4; F_{1'} = F_{2'} = F_{3'} = F_{4'};$$

(b) $h, k = \text{ungerade}$:

$$F_1 = F_2 = -F_3 = -F_4; F_{1'} = F_{2'} = -F_{3'} = -F_{4'};$$

(c) $h, k = \text{gemischt}$:

$$(1) h = \text{gerade}: F_1 = -F_2 = F_3 = -F_4;$$

$$(2) h = \text{ungerade}: F_1 = -F_2 = -F_3 = F_4.$$

Mit diesen Beziehungen ergeben sich für den Mittelwert $\overline{FF_m^*}$ der Gleichung (1) unter Berücksichtigung der Gleichung (2a-d) und der Symmetriebeziehungen (16) und (17) folgende Werte, die nur noch für 2 Schichtarten gültig sind:

(1) $h, k = \text{gerade}$:

$$\overline{FF_m^*} = |pF_1 + (1-p)F_{1'}|^2 + p|F_1 - F_{1'}|^2 \left[\sum_{k=1}^4 P_{1k}^{(m)} - p \right],$$

wobei von den Beziehungen $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p/4$, $p_{1'} = p_{2'} = p_{3'} = p_{4'} = (1-p)/4$ Gebrauch gemacht wurde. Im obigen Ausdruck lässt sich die Summe durch den Operator $\mathbf{0}_0$ ersetzen, und wir erhalten

$$\overline{FF_m^*} = |pF_1 + (1-p)F_{1'}|^2 + p|F_1 - F_{1'}|^2 [\mathbf{0}_0 P_{11}^{(m)} - p]. \quad (26)$$

In analoger Weise erhalten wir für

(2) $h, k = \text{ungerade}$:

$$\begin{aligned} \overline{FF_m^*} &= p[|F_1|^2 \mathbf{0}_1 P_{11}^{(m)} + F_1 F_{1'}^* \mathbf{0}_1 P_{11}^{(m)}] \\ &+ (1-p)[|F_{1'}|^2 \mathbf{0}_1 P_{11}^{(m)} + |F_1|^2 \mathbf{0}_1 P_{11}^{(m)}]; \end{aligned} \quad (27)$$

und für

(3) $h, k =$ gemischt:

$$\overline{FF^*} = p[|F_{11}|^2 \mathbf{0}_2 P_{11}^{(m)} + F_{11} F_{11}^* \mathbf{0}_2 P_{11}^{(m)}] + (1-p)[|F_{11}|^2 \mathbf{0}_2 P_{11}^{(m)} + |F_{11}|^2 \mathbf{0}_2 P_{11}^{(m)}]. \quad (28)$$

Jeder der drei Symmetrieeoperatoren beschreibt für sich allein das Intensitätsverhalten einer Gitterstabsart. Die Lösungsoperatoren wählen also aus den Eigenwerten gerade die Lösungen aus, die für das Beugungsproblem benötigt werden. Da auch die Konstantenberechnung mit diesen Teillösungen durchgeführt werden kann, ergeben sich damit beträchtliche Vereinfachungen für den Lösungsweg.

Beispiel 2: hexagonale Schichten

In dem folgenden letzten Beispiel unserer Arbeit wollen wir den Fall hexagonaler Netze mit den Lagemöglichkeiten $1 = (0, 0)$, $2 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ und $3 = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ betrachten; diese geht bei Forderung des Lageverbots der gleichen Lage für benachbarte Schichten in das in der Literatur bisher fast ausschliesslich betrachtete Beispiel der dichtesten Kugelpackungen über.

Ähnliche Überlegungen führen hier auf die bekannte Symmetriegruppe

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{e} &= (123), & \mathbf{a} &= (231), & \mathbf{a}^2 &= (312), \\ \mathbf{b} &= (132), & \mathbf{ab} &= (321), & \mathbf{a}^2\mathbf{b} &= (213). \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Für unsere Schichtstatistik werden die Operatoren $\mathbf{e} + \mathbf{b}$, $\mathbf{a} + \mathbf{a}^2\mathbf{b}$ und $\mathbf{a}^2 + \mathbf{ab}$ benötigt; wir werden aber sehen, dass wir in diesem Fall die Einzellösungen vorzuziehen haben. Die Gruppe (29) besitzt den Normalteiler $\mathbf{e}, \mathbf{a}, \mathbf{a}^2$, der uns die Lösungsoperatoren

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{0}_0 &= \mathbf{e} + \mathbf{a} + \mathbf{a}^2 + \mathbf{b} + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^2\mathbf{b}, \\ \mathbf{0}'_1 &= \mathbf{e} + \mathbf{a} + \mathbf{a}^2 - (\mathbf{b} + \mathbf{ab} + \mathbf{a}^2\mathbf{b}) \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

liefert. $\mathbf{0}_0$ ergibt die Wahrscheinlichkeitssumme $P_{11}^{(m)} + P_{12}^{(m)} + P_{13}^{(m)} + P_{11'}^{(m)} + P_{12'}^{(m)} + P_{13'}^{(m)} + \dots$, und man erkennt leicht, dass bei nur einer Schichtart wegen Gleichung (2b) dieser Operator in die identische Lösung $\lambda = 1$ zerfallen muss. $\mathbf{0}'_1$ ergibt dagegen, wegen der falschen Zusammenfassung, Lösungen, die uns hier nicht interessieren. Da es keine weiteren Normalteiler gibt, müssen wir wieder die Zerlegung nach Untergruppen vornehmen. Es gibt nun hier zwei Möglichkeiten:

(a) Die Zerlegung nach der Untergruppe $\mathbf{e}, \mathbf{a}, \mathbf{a}^2$ verdoppelt die Anzahl der Grundkomplexionen.

(b) Die Zerlegung nach der physikalisch benötigten Untergruppe, \mathbf{e}, \mathbf{b} ergibt die drei-fache Zahl der Grundkomplexionen. Genau wie im tetragonalen Fall erkennt man aber, dass die Zerlegung (a) wieder zwei identische Lösungen liefern muss, weil die der Restklasse zuzuordnenden Grundkomplexionen als Ausgangskomplexionen aus der Lösung mit der ursprünglichen Grundkomplexion durch Anwendung der Symmetrieeoperatoren der Restklasse erhalten werden können. Da der Grad der Lösungsgleichungen bei der Zer-

legung (a) niedriger ist, werden wir sie bevorzugen; ausserdem lehrt die Betrachtung der Gleichung (1) bei Berücksichtigung der Streuamplituden für die drei Lagen, dass die mit (a) gewonnenen Lösungsoperatoren wieder direkt in das Beugungsproblem eingehen. Die Zerlegung (a) führt auf die zyklische Faktorgruppe $\mathbf{e}', \mathbf{a}', \mathbf{a}'^2$. Damit erhalten wir die Lösungsoperatoren

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{0}'_0 &= \mathbf{e} + \mathbf{a} + \mathbf{a}^2, \\ \mathbf{0}'_1 &= \mathbf{e} + \varepsilon\mathbf{a} + \varepsilon^2\mathbf{a}^2, \\ \mathbf{0}'_2 &= \mathbf{e} + \varepsilon^2\mathbf{a} + \varepsilon\mathbf{a}^2. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Wegen der vorhin erwähnten Gleichwertigkeit der Operatoren $\mathbf{0}_1$ und $\mathbf{0}_2$ wollen wir nur noch $\mathbf{0}_1$ berücksichtigen. Analog zum tetragonalen Fall definieren wir wieder die Grundkomplexion:

- (1) die letzte Ziffer soll eine 1 ($1' \dots$) sein,
- (2) die der letzten am nächsten stehende von 1 verschiedenen Ziffer soll eine 3 ($3' \dots$) sein.

Diese Definition ist eindeutig und gestattet nun die Bestimmung der Transformationsoperatoren der beiden durch die Zerlegung (a) definierten Grundkomplexionen. (Für die auf $1'$ usw. endenden Komplexionen erhalten wir die gleichen Transformationsoperatoren, wir führen sie deshalb nicht an.) Es gilt

$$\left. \begin{aligned} \times \alpha_{v1} &= \mathbf{e} \{ \}_1, & \times \alpha_{v1} &= \mathbf{e} \{ \}'_1, \\ \{ \nu \dots 3 \dots 1 \} \times \alpha_{v2} &= \mathbf{a} \{ \}_2, & \{ \}' \times \alpha_{v2} &= \mathbf{a}^2 \{ \}'_2, \\ \times \alpha_{v3} &= \mathbf{a}^2 \{ \}_3, & \times \alpha_{v3} &= \mathbf{a} \{ \}_3. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Damit erhalten wir die Faktoren der α_{vi} für $\{ \}$ (a) und $\{ \}'$ (b) als Vorfolgekompexionen.

$$(a) \alpha_{v1}, \varepsilon\alpha_{v2}, \varepsilon^2\alpha_{v3}; (b) \alpha_{v1}, \varepsilon^2\alpha_{v2}, \varepsilon\alpha_{v3} \quad (33)$$

und äquivalente Beziehungen für die vorhin nicht aufgeführten $\alpha_{vi}, \alpha_{vi}'$ usw.

Die vollständige Lösung der Schichtstatistik ist damit durch die beiden Operatoren $\mathbf{0}_0$ aus (30) und $\mathbf{0}_1$ aus (31) gegeben. Es soll jetzt noch an einem Beispiel gezeigt werden, wie leicht mit diesen Ergebnissen die zerlegten Säkulargleichungen eines speziellen Problems gefunden werden können.

Wir wählen nur eine Netzebenenart und fordern das für die dichtesten Kugelpackungen gültige Lageverbot der gleichen Lage für Nachbarschichten. Die Reichweite der Wechselwirkungen (= Grad der Komplexionen) soll $s = 4$ sein. Es gibt unter diesen Bedingungen folgende 4+4 Grundkomplexionen:

$$\left. \begin{aligned} 1. \{3131\} &= \{hh\}, & 1'. \{2121\} &= \{hh\}', \\ 2. \{3231\} &= \{hk\}, & 2'. \{2321\} &= \{hk\}', \\ 3. \{2131\} &= \{kh\}, & 3'. \{3121\} &= \{kh\}', \\ 4. \{1231\} &= \{kk\}, & 4'. \{1321\} &= \{kk\}'. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Die Symbole $\{hh\}$ usw. repräsentieren die Komplexionen im Sinne der zitierten Arbeit (Jagodzinski, 1949a). Die Lösung mit $\mathbf{0}_0$ liefert die identische Lösung $\lambda = 1$ und braucht daher nicht berechnet zu werden. Das

vorhin geforderte Lageverbot bedeutet, dass alle $\alpha_{\nu 1} = 0$ sein müssen. Da nur eine Netzebenenart vorhanden ist, und die Beziehung $\alpha_{\nu 2} + \alpha_{\nu 3} = 1$ gelten muss, können wir die Doppelindizierung fallen lassen; es sei:

$$\alpha_{\nu 2} = \alpha_{\nu} \quad \alpha_{\nu 3} = 1 - \alpha_{\nu} . \quad (35)$$

Mit Hilfe von (33), (34) und (35) können wir nun folgende aus dem Lösungsoperator \mathbf{O}_1 gebildete Säkulargleichung aufstellen:

	$\{hh\}$	$\{hk\}$	$\{kh\}$	$\{kk\}$	$\{hh\}'$	$\{hk\}'$	$\{kh\}'$	$\{kk\}'$	
1. $\{hh\}$	$-\lambda$	$\varepsilon\alpha_1$	0	0	$\varepsilon^2(1-\alpha_1)$	0	0	0	= 0 .
2. $\{hk\}$	0	$-\lambda$	0	$\varepsilon\alpha_2$	0	0	$\varepsilon^2(1-\alpha_2)$	0	
3. $\{kh\}$	0	$\varepsilon\alpha_3$	$-\lambda$	0	$\varepsilon^2(1-\alpha_3)$	0	0	0	
4. $\{kk\}$	0	0	0	$\varepsilon\alpha_4 - \lambda$	0	0	$\varepsilon^2(1-\alpha_4)$	0	
1'. $\{hh\}'$	$\varepsilon(1-\alpha_1)$	0	0	0	$-\lambda$	$\varepsilon^2\alpha_1$	0	0	
2'. $\{hk\}'$	0	0	$\varepsilon(1-\alpha_2)$	0	0	$-\lambda$	0	$\varepsilon^2\alpha_2$	
3'. $\{kh\}'$	$\varepsilon(1-\alpha_3)$	0	0	0	0	$\varepsilon^2\alpha_3$	$-\lambda$	0	
4'. $\{kk\}'$	0	0	$\varepsilon(1-\alpha_4)$	0	0	0	0	$\varepsilon^2\alpha_4 - \lambda$	

Bei der Auflösung dieser Säkulargleichung, die noch leicht durchzuführen ist, erhält man die $\varepsilon, \varepsilon^2$ nur als Faktoren ($\varepsilon + \varepsilon^2$); damit haben wir den nochmaligen Nachweis (wegen $\varepsilon^2 + \varepsilon^4 = \varepsilon^2 + \varepsilon$) der Gleichwertigkeit der beiden Lösungen $\mathbf{O}_1, \mathbf{O}_2$ aus (31). Die Auswertung der Säkulargleichung ergibt:

$$\begin{aligned} & \lambda^8 + \alpha_4 \lambda^7 + [\alpha_4^2 - (1 - \alpha_1)^2] \lambda^6 + [\alpha_4(1 - \alpha_2)(1 - \alpha_3) \\ & - \alpha_4(1 - \alpha_1)^2] \lambda^5 + [(\alpha_2 + \alpha_4 - 2\alpha_2\alpha_4)(1 - \alpha_3)\alpha_1 \\ & - \alpha_4^2(1 - \alpha_1)^2 - \alpha_3^2(1 - \alpha_2)^2] \lambda^4 + (\alpha_2 - \alpha_4)[\alpha_3^2(1 - \alpha_2) \\ & - \alpha_1\alpha_4(1 - \alpha_3)] \lambda^3 + [(1 - \alpha_2)^2(\alpha_1 - \alpha_3)^2 - \alpha_3^2(\alpha_2 - \alpha_4)^2] \lambda^2 \\ & - (1 - \alpha_2)(\alpha_1 - \alpha_3)^2(\alpha_2 - \alpha_4)\lambda + (\alpha_1 - \alpha_3)^2(\alpha_2 - \alpha_4)^2 = 0 . \end{aligned} \quad (36)$$

Gleichung (36) geht für $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4$ in die von Wilson (1942) nach Entfernung der Lösung $\lambda = +1$ erhaltene quadratische Gleichung über, und für $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha$ und $\alpha_2 = \alpha_4 = \beta$ in die vom Jagodzinski (1949b) erhaltene Gleichung (10) dieser Arbeit über, bis auf den Vorzeichenwechsel des linearen Gliedes, der bei der Korrektur übersehen wurde. Aus (34) kann man erkennen, dass diese beiden Spezialfälle dem Ansatz mit $s = 2$ und $s = 3$ entsprechen.

Für die Interferenzen $h - k \equiv 0 \pmod{3}$ ist die Auswertung der Gleichung (1) wegen des Zerfalls von \mathbf{O}_0 in die identische Lösung uninteressant (statistische Unabhängigkeit). Für $h - k \equiv 0 \pmod{3}$ erhalten wir

aus (1) unter Berücksichtigung der Gleichungen (2a-d) und der durch die Gruppe (29) gegebenen, durch Gleichung (8) festgelegten Symmetriebeziehungen wegen $F_2 = \varepsilon F_1, F_3 = \varepsilon^2 F_1$

$$\overline{FF_m^*} = |F_1|^2 \mathbf{O}_1 P_{11}^{(m)} = \frac{1}{2} |F_1|^2 (3P_{11}^{(m)} - 1) . \quad (37)$$

Man erkennt hier unmittelbar, dass die Darstellung mit dem Operator \mathbf{O}_1 die zweckmässigste ist, weil dieser die Lösung $\lambda = 1$ schon von sich aus ausgeschlossen hat. Bei der Darstellung mit $P_{11}^{(m)}$ ergibt erst die

Rechnung den Ausfall dieses Gliedes, da ja $P_{11}^{(m)}$ noch alle Lösungen enthält. In diesem einfachen Beispiel erkennt man den Ausfall der Lösung $\lambda = 1$ auch unmittelbar am Glied $(3P_{11}^{(m)} - 1)$, da $P_{11}^{(m)}$ immer in der Form

$$P_{11}^{(m)} = \frac{1}{3} + \sum_j C_j \lambda_j^m$$

gegeben ist.

Auf die Konstantenberechnung, die wir für den Lösungsoperator \mathbf{O}_1 getrennt von den anderen Eigenwerten durchführen können, wollen wir bei diesem Beispiel nicht eingehen, weil eine Anwendung nicht beabsichtigt ist*. In einer demnächst erscheinenden Arbeit (gemeinsam mit E. Hellner) wird die Berechnung der Konstanten an einem anderen Fall erläutert werden.

Schrifttum.

- HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 147.
 JAGODZINSKI, H. (1949a). *Acta Cryst.* **2**, 201.
 JAGODZINSKI, H. (1949b). *Acta Cryst.* **2**, 208.
 JAGODZINSKI, H. (1949c). *Acta Cryst.* **2**, 298.
 KAKINOKI, J. & KOMURA, Y. (1952). *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 30.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.

* Gemäss einer persönlichen Mitteilung wollen Kakinoki & Komura dieses Problem nach der Matrix-Methode lösen.