

# Möglichkeiten für die Gewinnung röntgenographisch gesicherter Informationen über die Struktur von Atomen bei anomaler Dispersion

VON ROLF HOSEMANN

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4-6, Deutschland

(Eingegangen am 1. August 1959)

Expressions are given of the observable diffracted intensity for a sample producing anomalous dispersion. From the intensities two structure-describing functions of  $\mathbf{x}$ , the coordinate in crystal-space, can in many cases be obtained, viz.  $a\rho(\mathbf{x})$  and  $\delta(\mathbf{x})$ , where  $\rho$  is the actual electron density,  $a(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x})$  the effective scattering density, and  $\delta(\mathbf{x})$  the scattering phase ( $a=1$ ,  $\delta=0$  when dispersion effects may be neglected). The complex scattering coefficients necessitate the introduction of two  $Q(\mathbf{x})$  functions,  $Q_\alpha$  even and  $Q_\beta$  odd in  $\mathbf{x}$ , which are both obtainable by Fourier transformation of the intensities and expressible in terms of  $a\rho$  and  $\delta$ . For the case of a non-absorbing and unbounded crystal the  $Q_\alpha$  function goes over into the Patterson function of the crystal structure, whilst  $Q_\beta$  degenerates to the  $P_s(u)$ -function of Okaya, Saito and Pepinsky (1955).

Zwei Strukturgrößen  $a\rho(\mathbf{x})$  und  $\delta(\mathbf{x})$  (Gleich. (17)) lassen sich in vielen Fällen aus einer auch bei anomaler Dispersion vollgültigen Intensitätsfunktion (Gleich. (18)–(21)) extrahieren. Dies wird an speziellen Beispielen demonstriert. Die allgemeine Lösung findet man oftmals aber nur über zwei neuartige  $Q$ -Funktionen (Gleich. (62)), die für unbegrenzt grosse Kristalle bei normaler Dispersion in die Pattersonfunktion entarten.

## 1. Einleitung

Die Genauigkeit der Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen ist heute so gross, dass die aus ihr errechenbare  $Q$ -Funktion eine gute Ausgangsbasis schafft, oftmals hypothesenfrei zu gesicherten Informationen über die untersuchte Struktur zu gelangen, die die vorhandenen theoretischen Berechnungen zur Zeit nicht liefern†. Es soll gezeigt werden, dass dieses auch für die Erscheinungen bei anomaler Dispersion gilt. Anstatt wie bei der üblichen Behandlung von vornherein in die Intensitätsfunktion Aussagen der Wellenmechanik einzubauen (Kapitel 2), wird hier in Kapitel 3 zunächst eine allgemeingültige Intensitätsfunktion aus den Maxwell'schen Gleichungen abgeleitet, die gewisse Strukturparameter explizite enthält. Dieser Weg ist deshalb gangbar, weil auch die Wellenmechanik an der Tatsache nichts zu ändern

† Vgl. hierzu den an den Ionen im Kochsalz beobachteten Deformationseffekt (Hosemann & Schoknecht (1957)). Herr M. Balarin (Zentralinstitut für Kernphysik, Rossendorf bei Dresden) machte mich in freundlicher Weise darauf aufmerksam, dass dieser für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  experimentell gefundene Deformationseffekt von M. I. Petrashen, A. V. Iwanowa & H. Wolf (Nachr. Leningr. Univ. No. 10.29 (1956)) mittels der Hartree-Fock-Methode theoretisch berechnet wurde. Sie fanden in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, dass ganz allgemein in Ionenkristallen die äusseren Elektronenschalen der Anionen zusammengedrängt, diejenigen der Kationen aufgelockert werden.

vermochte, dass der von J. J. Thomson (1898) errechnete Elementarakt zwischen Primärwelle und streuendem Elektron im Wesentlichen zutrifft. Die Analyse der experimentell gewonnenen Intensitätsfunktion bei Comptonstreuung beweist z.B., dass die Elektronen zwar nicht wie bei Thomson Ladungspunkte sind, aber doch einen zum Radius der Atomschalen kleinen Durchmesser haben‡. Im Unterschied zu Thomson braucht man also lediglich in Form eines Elektronenfaktors die Interferenzwirkungen innerhalb eines einzelnen Elektrons und in Form eines geeignet gewählten Atomfaktors die Interferenzwirkungen zwischen den Elektronen in Rechnung zu stellen. Da hier nur das Streuwinkelgebiet der Atominterferenzen interessiert, ist der Elektronenfaktor praktisch vom Wert 1. Der Atomfaktor wird durch drei vom Ortsvektor  $\mathbf{x}$  abhängige Strukturgrößen  $a(\mathbf{x})$ ,  $\rho(\mathbf{x})$  und  $\delta(\mathbf{x})$  definiert werden. Aufgabe der Analyse der experimentell beobachteten Intensitätsfunktion  $J(\mathbf{b})$  ist es, diese drei

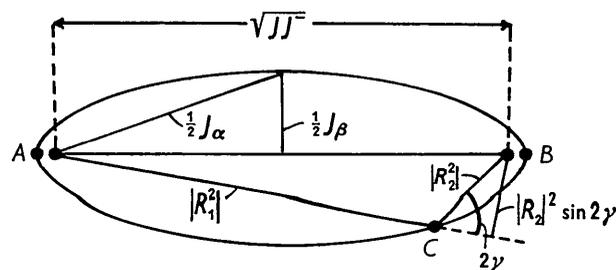


Fig. 1. Die für jeden Messort  $\mathbf{b}$  eindeutig aus Observablen konstruierbare Ellipse, die den geometrischen Ort für alle möglichen Werte der komplexen Zahlen  $R_1^2$  und  $R_2^2$  liefert. Bei normaler Dispersion oder bei Strukturen mit Symmetriezentrum ist  $J_\beta=0$ , die Ellipse also in eine Strecke entartet. Der Punkt  $C$  liegt bei Atomen höherer Ordnungszahl ( $Z > 2$ ) stets in der Nähe der Ellipsenspitze  $B$ . Dann gilt die bequeme Näherungsformel (57).

‡ Siehe hierzu Hosemann (1959).

Größen möglichst hypothesenfrei zurückzugewinnen. Dann erst wird man die so gewonnenen Ergebnisse mit den Aussagen der Theorie vergleichen.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich nur mit der Definition dieser Größen  $a$ ,  $\varrho$  und  $\delta$ , der Berechnung der Intensitätsfunktion und der Extraktion dieser Größen aus der Intensitätsfunktion.

## 2. Die wellenmechanische Dispersionstheorie

Die konventionale Dispersionstheorie der Atome baut sich auf den integrierten Maxwell'schen Gleichungen auf. Ist  $\Phi$  (Voltsek. cm.<sup>-1</sup>) der Vektor des elektrodynamischen Potentials,  $\Phi_0$  (Volt) das skalare elektrostatische Potential,  $e$  (Amp. sek.) die Elementarladung,  $\varrho(x)$  (cm.<sup>-3</sup>) die Dichteverteilung der Ladungsträger und  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  ihre Geschwindigkeit (cm. sek.<sup>-1</sup>), so gilt für monochromatische Wellenfelder der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/k$  bekanntlich:

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0 e}{4\pi} \int \frac{\varrho(\mathbf{y}) \mathbf{v}(\mathbf{y}) \exp(ikr)}{r} dv_{\mathbf{y}};$$

$$\Phi_0(\mathbf{x}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varrho(\mathbf{y}) \exp(ikr)}{r} dv_{\mathbf{y}}; \quad \mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1. \quad (1)$$

Dabei ist  $\mu_0$  (Volt sek. Amp.<sup>-1</sup> cm.<sup>-1</sup>) die Induktionskonstante des Vakuums,  $\epsilon_0$  (Amp. sek. Volt<sup>-1</sup> cm.<sup>-1</sup>) die Influenzkonstante des Vakuums,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. In Fraunhofer'scher Näherung gilt für  $r$

$$r = r_0 - (\mathbf{y}\mathbf{s}). \quad (2)$$

$r_0$  ist der Abstand des Aufpunktes  $\mathbf{x}$  von irgendeinem Bezugspunkt  $\mathbf{y}=0$ , die Integration läuft über alle  $\mathbf{y}$ .  $dv_{\mathbf{y}}$  ist ein Volumelement im Integrationspunkt  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{s}$  ist ein Einheitsvektor in Richtung der gestreuten Strahlung. Quantenmechanisch ersetzt man  $\varrho$  durch

$$\varrho = \psi\psi^* \quad (3)$$

und  $\varrho\mathbf{v}$  durch

$$\varrho\mathbf{v} = \frac{\hbar}{2im_0} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) - \frac{e}{m_0} \psi^* \Phi \psi. \quad (4)$$

( $2\pi\hbar = h$  Planck'sches Wirkungsquantum,  $m_0$  Ruhmasse des Elektrons,  $i = \sqrt{-1}$ ).

Benutzt man als Primärstrahlung eine Planwelle in Richtung des Einheitsvektors  $\mathbf{s}_0$

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \Phi_p \exp(ik[(\mathbf{x}\mathbf{s}_0) - ct]) \quad (5)$$

und liegt die Wellenlänge  $2\pi/k$  genügend weit unterhalb von einer Absorptionskante des Streustrahlers  $\varrho$ , so ist der Klammerausdruck in (4) nach Integration vernachlässigbar klein und man errechnet aus (1) bis (5) bei Einfachbeugung und in Fraunhofer'scher Näherung für das Potential der gestreuten Strahlung

$$\Phi_u(\mathbf{x}) = -f_e \Phi_p \frac{\exp(ik[r_0 - ct])}{r_0} R_0(\mathbf{b}), \quad f_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2}. \quad (6)$$

$$R_0(\mathbf{b}) = \mathfrak{F}(\psi\psi^*);$$

$$\mathfrak{F} = \int \exp(-2\pi i(bx)) dv_x; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}. \quad (7)$$

$R_0$  ist die dreidimensionale Fouriertransformierte (Symbol  $\mathfrak{F}$ ) von  $\psi\psi^*$ , wobei  $\mathbf{b}$  den Fourierraum aufspannt. Die Gleichung rechts in (7) ist in der Kristallographie bekannt als Konstruktion von Ewald (1913).

Nähert man sich aber einer Absorptionskante, so liefert der erste Summand von (4) einen weiteren Beitrag zum gestreuten Wellenfeld:

$$\Phi_s(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0 e \hbar}{8\pi i m_0} \frac{\exp(ikr_0)}{r_0} \times \int (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) \exp(-ik(\mathbf{y}\mathbf{s})) dv_{\mathbf{y}}. \quad (8)$$

Mittels der sog. zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + H_{op} \psi = 0 \quad (9)$$

mit dem Hamiltonoperator  $H_{op}$

$$H_{op} = H_u + H_s; \quad (10)$$

$$H_u = e\Phi_0 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \text{div grad}; \quad H_s = \frac{(e\Phi)^2}{2m_0} + \frac{i\hbar e}{m_0} (\Phi \text{grad}) \quad (11)$$

lassen sich dann in einer quantenmechanischen Störungsrechnung die  $\psi$ -Funktionen einzelner Atome berechnen. Liegt die Wellenlänge unterhalb jeder Absorptionskante, ist  $H_s$  vernachlässigbar und  $H_u$  liefert über (9) die Streustrahlung (6) des ungestörten Falles (Index  $u$ ). Andernfalls errechnet sich über  $H_s$  der Störterm (8), der entsprechend umgeformt in (6) zu  $R_0$  den Zusatz  $\Delta R$  liefert, der durch folgenden Tensor gegeben ist. (Der Punkt  $\cdot$  kennzeichnet das dyadische Produkt beider Vektorgrößen):

$$\Delta R = \frac{i\hbar}{2e|\Phi_p|} \mathbf{s}_\phi \cdot \int (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) \exp(ik(ct - (\mathbf{y}\mathbf{s}))) dv_{\mathbf{y}}. \quad (12)$$

( $\mathbf{s}_\phi$  Einheitsvektor parallel zu  $\Phi_p$ ). Ähnliche Gleichungen wie (6), (8) und (12) gelten auch für das elektrostatische Potential. Berechnet man hieraus die elektrische und magnetische Feldstärke und den Poynting'schen Vektor der gebeugten Strahlung, so findet man für ihre Intensität  $J_g$ , falls  $J_0$  die Intensität der Primärstrahlung ist:

$$J_g(\mathbf{b}) = f_e^2 f_\delta^2 \frac{J_0}{r_0^2} J(\mathbf{b}); \quad J = |R_0 + \Delta R|^2. \quad (13)$$

$J$  ist die sog. Intensitätsfunktion,  $f_\delta^2$  der vom Polarisationszustand der Primärwelle abhängige Polarisationsfaktor und  $f_e^2$  der Thomsonfaktor. Er errechnet sich aus (6) für Elektronen zu

$$f_e^2 = 8,06 \cdot 10^{-26} \text{ cm.}^2. \quad (14)$$

Für eine in Richtung  $z$  elektrisch polarisierte Primärwelle errechnete Schrödinger (1926) durch Entwicklung in Eigenfunktionen für ein einzelnes Atom (12) zu†

$$\Delta R \rightarrow \Delta f = -\frac{\hbar}{\pi m_0} \sum_n \frac{\nu_{no}}{\nu_{no}^2 - \nu^2} \left| \int \psi_n \frac{\partial \psi_0}{\partial z} dv_x \right|^2. \quad (15)$$

Dabei ist  $\psi_0(\psi_n)$  die Eigenfunktion des Grundzustandes (der übrigen Zustände) mit dem Energie-Eigenwert  $h\nu_{00}(h\nu_{no})$  und  $\nu$  die Frequenz der Primärstrahlung. Waller (1928, 1930) hat eine ähnliche Gleichung errechnet, die von Hönl (1933) mittels *Kugelfunktionen für eine Reihe von Atomen unter verschiedenen Hilfsannahmen* (z.B. Abschirmungszahlen) ausgewertet wurde. Vgl. hierzu auch Eisenlohr & Müller (1954).

### 3. Der informationstheoretische Ansatz

Bedenkt man, dass schon die mittels  $H_u$  aus (9) bis (11) errechenbaren ungestörten Eigenfunktionen einen ausserordentlichen Rechenaufwand erfordern (vgl. z.B. die self consistent field-Methode von Hartree (1928)), so wird man es vorziehen, nach einem allgemeingültigen Ausdruck für die Intensitätsfunktion zu suchen, der zunächst nur die aus dem Experiment gewinnbaren Beobachtungsgrössen enthält und von den Aussagen der Wellenmechanik unabhängig ist. Im Fall normaler Absorption setzt man dazu statt (3) in (7) links wieder die beliebige, aber feste Dichtefunktion  $\varrho(\mathbf{x})$  der ungestörten Struktur ein. Beispielsweise entartet (13) für ein einzelnes freies Elektron, d.h.  $J=1$  wieder in die von Thomson (1898) gegebene Streuformel. Wichtig ist für das Folgende die Tatsache, dass die auch im wellenmechanischen Endergebnis (13) auftretenden Faktoren  $f_z^2, f_\theta^2$  die Gültigkeit des klassisch berechneten Elementaraktes zwischen Photon und Elektron (bis auf hier unwesentliche Spinkorrekturen) beweisen. Darüber hinaus sind nun aber die Bindungskräfte und die Strahlungsdämpfung des Elektrons beim Quantensprung zu berücksichtigen. Man hat dazu im Fall anomaler Dispersion lediglich in (6) den Faktor  $-f_e$  durch

$$-f_e \rightarrow -f_e a \exp(i\delta) \quad (16)$$

zu ersetzen und bei einem Kollektiv von Ladungsträgern auch  $a(\mathbf{x})$  und  $\delta(\mathbf{x})$  als Funktionen von  $\mathbf{x}$  einzuführen. Im Fall normaler Dispersion ist wie in (6)  $a=1$  und  $\delta=0$ . Andernfalls gibt der dimensionslose Faktor  $a(\mathbf{x})$  an, umwieviel stärker die am Ort  $\mathbf{x}$  befindlichen Elektronen gegenüber dem Normalfall schwingen, während  $\delta(\mathbf{x})$  die Phasenverschiebung dieser Schwingung gegenüber dem ungebundenen und ungedämpften Fall kennzeichnet. Ist  $\lambda_0$  die Wellenlänge einer Absorptionskante eines der betrachteten Elektronen des Kollektivs, so liefert die auf Darwin (1914) fussende, von Kramers (1924) und Kallmann &

† Vgl. hierzu die bei M. v. Laue (1948) gegebene Ableitung.

Mark (1927) vervollkommnete Dispersionstheorie bekanntlich

$$a = Re \frac{1}{\eta^2} \left[ 1 + \frac{1}{\xi} \ln(1 - \xi) \right];$$

$$\cos \delta = a \left| \frac{1}{\eta^2} \left[ 1 + \frac{1}{\xi} \ln(1 - \xi) \right] \right|^{-1}; \quad \eta^2 = 1 - i \frac{2}{3} f_e k;$$

$$\xi = \eta^2 (\lambda_0/\lambda)^2; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Freilich gibt diese halbklassische Dispersionstheorie die experimentell beobachtbaren Werte für die Dielektrizitätskonstante, den Absorptionskoeffizienten, die Phasengeschwindigkeit und die Atomfaktoren nur in erster (meist sehr guter!) Näherung wieder. Wir werden deshalb die Grössen  $a(\mathbf{x})$  und  $\delta(\mathbf{x})$  genau so wie  $\varrho(\mathbf{x})$  frei von jeder Theorie explizite als Strukturgrössen in die Rechnung einführen und studieren, welche Informationen der Interferenzversuch über sie liefert. Setzt man also (16) in (6) ein, so erhält man für die gestreute Intensität bei Einfachbeugung und in Fraunhofer'scher Näherung wieder einen Ausdruck (13), in dem statt der wellenmechanischen Zerlegung  $R_0 + \Delta R = R$  der folgende Ausdruck auftritt:

$$R(b) = \mathfrak{F}[a(\mathbf{x})\varrho(\mathbf{x}) \exp(i\delta(\mathbf{x}))] = \widehat{A} R_0;$$

$$A(b) = \mathfrak{F}[a \exp(i\delta)]; \quad A R_0 = \int A(c) R_0(\mathbf{b}-c) dv_c. \quad (17)$$

Während nach der wellenmechanischen Berechnung also  $R$  als Summe von ungestörtem Term  $R_0$  und Zusatzterm  $\Delta R$  darstellbar ist, wird  $R$  hier durch das dreidimensionale Faltungsprodukt† der ungestörten Amplitude  $R_0$  mit einem Amplitudenfaktor  $A(\mathbf{b})$  gebildet.  $a(\mathbf{x})\varrho(\mathbf{x}) \exp(i\delta(\mathbf{x}))$  besagt, dass im Mittel am Ort  $\mathbf{x}$  im Volumelement  $dv_x$  zwar  $\varrho(\mathbf{x})dv_x$  Elektronen vorhanden sind, diese aber eine im Mittel um den Faktor  $a(\mathbf{x})$  grössere Amplitude als durch (16) gegeben aufweisen und gegenüber ungebundenen Elektronen im Mittel um  $\delta(\mathbf{x})$  verzögert schwingen.

Bezeichnet man nun mit

$$R_1(\mathbf{b}) = \mathfrak{F}(\varrho_1); \quad \varrho_1(\mathbf{x}) = a(\mathbf{x})\varrho(\mathbf{x}) \cos \delta(\mathbf{x})$$

$$R_2(\mathbf{b}) = \mathfrak{F}(\varrho_2); \quad \varrho_2(\mathbf{x}) = a(\mathbf{x})\varrho(\mathbf{x}) \sin \delta(\mathbf{x}), \quad (18)$$

so ergeben sich für die Amplituden- und Intensitätsfunktion die folgenden Ausdrücke:‡

$$R = R_1 + iR_2; \quad (19)$$

$$J = RR^* = J_\alpha + J_\beta; \quad (20)$$

$$J_\alpha = R_1 R_1^* + R_2 R_2^*; \quad J_\beta = i(R_2 R_1^* - R_1 R_2^*). \quad (21)$$

Die im allgemeinen Fall komplexen Funktionen  $R_1, R_2$  lassen sich in der Form anschreiben  $R_1 = |R_1| \exp(i\alpha)$ ;

† Das Faltungsprodukt (siehe auch Gl. (59)) wird entweder durch den Faltungsbogen (wie in (17)) oder, bei Klammer ausdrücken durch den Faltungsstern bezeichnet (vgl. etwa (24) und (71)).

‡ Okaya und Pepinsky (1956) benutzen statt dessen den Ansatz  $R = A + iB$ , wobei  $A$  und  $B$  reelle Grössen sind.

$R_2 = |R_2| \exp(i\beta)$ . Dann folgt für die Intensitätskomponente  $J_\beta$ :

$$J_\beta = 2|R_1||R_2| \sin \gamma; \quad \gamma = \alpha - \beta. \quad (22)$$

Die Phasendifferenz  $\gamma(\mathbf{b})$  zwischen  $R_1$  und  $R_2$  ist im allgemeinen Fall auch eine Funktion von  $\mathbf{b}$ . Der quantenmechanisch ungestörte Fall  $\Delta R = 0$  ist hier also gegeben durch (vgl. (16))

$$a(\mathbf{x}) = 1; \quad \delta(\mathbf{x}) = 0 \text{ für alle } \mathbf{x}. \quad (23)$$

Dann entartet der in (17) definierte Amplitudenfaktor  $A$  in eine Punktfunktion  $P(\mathbf{b} = 0)$ . Aus (13) und (17) findet man für den quantenmechanischen Störungsterm  $\Delta R$  nun den Ausdruck

$$\Delta R = \mathfrak{F}[(a \exp(i\delta) - 1)\varrho] = [A(\mathbf{b}) - P(\mathbf{b} = 0)]^* R_0(\mathbf{b}). \quad (24)$$

Es ist bemerkenswert, dass der Ausdruck (24) nur dann reell ist, wenn  $[a(-\mathbf{x}) \exp(i\delta(-\mathbf{x})) - 1]\varrho(-\mathbf{x})$  konjugiert komplex ist zu  $[a(\mathbf{x}) \exp(i\delta(\mathbf{x})) - 1]\varrho(\mathbf{x})$ . Da die Grössen  $a, \delta, \varrho$  definitionsgemäss reell sind, muss hierzu notwendig

$$\varrho(\mathbf{x}) = \varrho(-\mathbf{x}) \text{ und } \delta(\mathbf{x}) = \delta(-\mathbf{x}) \text{ und } a(\mathbf{x}) = a(-\mathbf{x}) \quad (25)$$

sein. Alle drei Funktionen müssen also ein am selben Ort  $\mathbf{x} = 0$  liegendes Symmetriezentrum haben. Das gilt auch für ein einzelnes Atom. Die wellenmechanische Näherung (15) vermag also Atome ohne Symmetriezentrum, wie sie etwa bei tetraedrisch gebundenem Kohlenstoff (Diamant), Silizium oder Germanium vorliegen, sicher nicht wiederzugeben. Darüber hinaus liefert Gleichung (17) und (20) die Observable

$$J = |\widehat{AR}_0|^2, \quad (26)$$

die sich in anschaulicher Weise aus den Strukturfunktionen  $\varrho, a, \delta$  aufbaut und dem Experimentator Fingerzeige gibt, wie er diese Grössen messtechnisch fassen kann.

#### 4. Analyse der Intensitätsfunktion

Da die Ortsfunktionen  $a\varrho \cos \delta$  und  $a\varrho \sin \delta$  definitionsgemäss reell sind, folgt für ihre Fouriertransformierten  $R_1, R_2$  aus (18)

$$R_1(-\mathbf{b}) = R_1^*(\mathbf{b}); \quad R_2(-\mathbf{b}) = R_2^*(\mathbf{b}). \quad (27)$$

Aus (21) beweist man damit, dass

$$J_\alpha(-\mathbf{b}) = J_\alpha(\mathbf{b}); \quad J_\beta(-\mathbf{b}) = -J_\beta(\mathbf{b}). \quad (28)$$

$J_\alpha$  hat also bei  $\mathbf{b} = 0$  ein Symmetriezentrum und gehorcht darum der Friedel'schen Regel.  $J_\beta$  aber hat bei  $\mathbf{b} = 0$  ein Antisymmetriezentrum. Die Intensitätsfunktion (20) genügt also für  $J_\beta \neq 0$  der Friedel'schen Regel nicht. Dass diese Regel für Strukturen ohne Symmetriezentrum im Fall anomaler Dispersion, d.h.  $\delta \neq 0$  durchbrochen wird, ist aus der Literatur wohl-

bekannt†. Weniger bekannt aber ist, dass auch Kristalle mit Symmetriezentrum bei geeigneter Wellenlänge der Friedel'schen Regel widersprechen können‡. Ja sogar bei einzelnen Atomen oder Kristallgittern aus nur einer Atomsorte ist dieser Fall denkbar, sobald nur eine der drei Bedingungen in (25) durchbrochen ist und  $\delta(\mathbf{x})$  nicht überall  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  ist. Denn dann ist nach (18)  $R_1$  und  $R_2$  von Null verschieden und der Phasenwinkel  $\gamma(\mathbf{b})$  kann nicht überall verschwinden, sodass  $J_\beta$  gemäss (22) nicht identisch Null sein kann.

Die Funktion  $J$  vermittelt im Gebiet anomaler Dispersion also interessante Einblicke in die Eigenschaften der Atomschalen. Bezeichnen wir schliesslich mit

$$J^-(\mathbf{b}) = J(-\mathbf{b}) \quad (29)$$

die in Bezug auf  $\mathbf{b} = 0$  zu  $J(\mathbf{b})$  inversionssymmetrische Intensitätsfunktion, die natürlich ebenso wie  $J(\mathbf{b})$  eindeutig durch die Experimente gegeben ist, so errechnet sich der gerade (ungerade) Anteil  $J_\alpha(J_\beta)$  der Intensitätsfunktion zu

$$J_\alpha = \frac{1}{2}(J + J^-); \quad J_\beta = \frac{1}{2}(J - J^-). \quad (30)$$

Aus (21) und (22) folgt

$$J_\alpha = |R_1|^2 + |R_2|^2; \quad J_\beta = 2|R_1||R_2| \sin \gamma. \quad (31)$$

Im allgemeinen kann man aus diesen beiden Gleichungen nicht alle drei Unbekannte  $|R_1|, |R_2|$  und  $\gamma$  berechnen. Bildet man aus (31) den Quotienten  $(|R_1|^2 + |R_2|^2)/2|R_1||R_2|$ , so ist dieser stets grösser gleich 1. Also folgt

$$|\sin \gamma| \geq |J_\beta/J_\alpha| = \left| \frac{J - J^-}{J + J^-} \right|. \quad (32)$$

Nur für den experimentell prüfbareren Spezialfall  $|J_\beta| = J_\alpha$  folgt hieraus eindeutig  $\gamma = \pm 90^\circ$ . Leider ist ein derartiger Fall, bei dem die Intensitätsfunktion also in einer Hälfte des Fourierraums verschwindet, in der Natur nicht realisierbar. Wir diskutieren im Folgenden darum einige einfache Spezialfälle, um erst im folgenden Abschnitt eine allgemeingültige Analyse der  $Q$ -Funktion zu versuchen.

(1)  $\gamma = 0$  für alle  $\mathbf{b}$

Nach (22) muss  $R_1$  nun für alle  $\mathbf{b}$  die gleiche Phase haben wie  $R_2$ . Nach (18) ist dieser Fall z.B. für  $\delta = \text{const.}$  verwirklicht und kennzeichnet damit im Spezialfall  $\delta = 0^\circ$  oder  $\delta = 180^\circ$  das Fehlen jeglicher anomalen Dispersion. Der Fall eines konstanten von Null oder  $180^\circ$  verschiedenen Phasenwinkels  $\delta$  ist nur im Gebiet anomaler Dispersion und dann auch nur dann verwirklicht, wenn die bestrahlten Atome nur Elektronen in der  $K$ -Schale aufweisen, ihre Ordnungszahl  $Z$

† Hierauf machte zuerst M. v. Laue (1916) aufmerksam. Den experimentellen Beweis erbrachten Nishikawa & Matukawa (1928) und Coster, Knol & Prins (1930) unter anderem an ZnS-Kristallen, die ja kein Symmetriezentrum haben.

‡ Vgl. die in IV.3 gegebenen Beispiele.

also kleiner gleich 2 ist. Aber auch die in Gleichung (25) zusammengestellten Bedingungen sorgen für  $\gamma=0$ , sofern sie alle drei erfüllt sind†. Dann folgt aus (30) und (31)

$$J_\beta=0; J_\alpha=J^-=J=|R_1|^2+|R_2|^2. \quad (33)$$

Hier gilt also die Friedel'sche Regel. Die Intensitätsfunktion ist nun als Quadratsumme gegeben. In Abschnitt 5.1 wird an einem Beispiel gezeigt, dass sich über die  $Q$ -Funktion bisweilen die Summanden  $R_1$  und  $R_2$  trennen lassen, sodass sich dann mittels (18) die beiden Strukturgrößen

$$a_\rho=(\rho_1^2+\rho_2^2)^{\frac{1}{2}}; \quad \delta=\arctg(\rho_2/\rho_1) \quad (34)$$

separieren lassen. Beim wellenmechanischen Ausdruck (13) dagegen liegt das Quadrat einer Summe vor und eine Separation der Terme  $\rho$  und  $\Delta\rho$  ist auch über die  $Q$ -Funktion nicht möglich. Hier helfen dann nur Messungen bei verschiedenen Wellenlängen weiter.

### (2) $\gamma=\pm 90^\circ$ für alle $\mathbf{b}$

Dies ist z.B. realisiert, wenn  $a_\rho$  ein Symmetriezentrum,  $\delta$  am gleichen Ort aber ein Antisymmetriezentrum hat. Es folgt dann aus (30) und (31)

$$J_\alpha=|R_1|^2+|R_2|^2; \quad J_\beta=\pm 2|R_1||R_2|; \quad (35)$$

$$J=(|R_1|\pm|R_2|)^2; \quad J^-=(|R_1|\mp|R_2|)^2; \quad (36)$$

$$|R_1|=\frac{1}{2}(\sqrt{J}+\sqrt{J^-}); \quad |R_2|=\frac{1}{2}(\sqrt{J}-\sqrt{J^-}). \quad (37)$$

Aus diesen eindeutig aus dem Experiment bestimmbaren Größen lassen sich dann durch Fourier-Involvertransformation die mit einem Symmetriezentrum (Antisymmetriezentrum) versehenen Funktionen

$$a_\rho \cos \delta(a_\rho \sin \delta)$$

errechnen und aus diesen wieder mittels (34) die Strukturgrößen  $a_\rho$  und  $\delta$ . Leider ist dieser Fall aber nach dem zu (32) Gesagten in der Natur nicht verwirklichtbar.

### (3) Endlicher Kristall vom NaCl-Typ

Bezeichnen wir analog (18) die mit

$$a_m \cos \delta_m (a_m \sin \delta_m)$$

multiplizierte Dichteverteilung  $\rho_m$  der Ionen der Sorte  $m$  mit  $\rho_{m1}(\rho_{m2})$ , so liegen die Schwerpunkte der Ionen  $m$  im Gitter vom NaCl-Typ beispielsweise bei  $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0, 0$  u.s.f., während Ionen der Sorte  $n$  bei  $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ihre Schwerpunktlagen haben. Ist  $f_{m1}, f_{m2}, f_{n1}, f_{n2}$  die Fouriertransformierte von  $\rho_{m1}, \rho_{m2}, \rho_{n1}, \rho_{n2}$ , und führt man zur Abkürzung ein

† Der gleichfalls mögliche Fall, dass  $a$  oder  $\rho$  oder beide gleichzeitig ein Antisymmetriezentrum haben und  $\delta$  sein Symmetriezentrum behält braucht nicht diskutiert zu werden, da  $a$  und  $\rho$  definitionsgemäss überall positive Funktionen sind.

$$f_a=\frac{1}{2}(f_{m1}+f_{n1}); \quad \Delta f_a=\frac{1}{2}(f_{m1}-f_{n1}); \\ \Delta f_i=\frac{1}{2}(f_{m2}+f_{n2}); \quad f_i=\frac{1}{2}(f_{m2}-f_{n2}), \quad (38)$$

so erhält man für die Größen  $R_1, R_2$  die Beziehung

$$R_1=8[(f_a \widehat{Z_g})S + (\Delta f_a \widehat{Z_u})S]; \\ R_2=8[(\Delta f_i \widehat{Z_g})S + (f_i \widehat{Z_u})S]. \quad (39)$$

Dabei ist  $Z_g$  eine Gitterpunktfunktion, die nur an den  $\mathbf{b}$ -Orten mit ungemischt geraden Miller'schen Indizes Punktfunktionen aufweist und  $Z_u$  eine solche, die nur an den Orten mit ungemischt ungeraden Indizes eine Punktfunktion hat. Die Gestaltamplitude  $S(\mathbf{b})$  ist die Fouriertransformierte einer Gestaltfunktion  $s(\mathbf{x})$ , die man so zu wählen hat, dass sie den Wert 1 innerhalb des Bereiches der  $M$  Ionen des Kristalles hat, ausserhalb aber verschwindet. Diese sog. reguläre Gestaltfunktion† hat Nullstellen in allen Gitterpunkten von  $Z_g$  ausgenommen dem bei  $\mathbf{b}=0$  liegenden. Hieraus folgt, dass

$$(\widehat{Z_g S})(\widehat{Z_g S}^*)=(1/v_r)\widehat{Z_g |S|^2}; \\ (\widehat{Z_u S})(\widehat{Z_u S}^*)=(1/v_r)\widehat{Z_u |S|^2}. \quad (40)$$

( $v_r$  Volumen einer Gitterzelle im  $\mathbf{x}$ -Raum). Hieraus folgt aber auch, dass das Produkt

$$(\widehat{Z_g S})(\widehat{Z_u S}^*)\neq 0 \quad (41)$$

für alle regulären  $S$ . Aus (21) und (39) erhält man somit

$$J_\alpha=(64/v_r)[(|f_a|^2+|\Delta f_i|^2)\widehat{Z_g |S|^2} \\ + (|\Delta f_a|^2+|f_i|^2)\widehat{Z_u |S|^2}], \quad (42)$$

$$J_\beta=i(64/v_r)[(f_i f_a^* - \Delta f_i^* \Delta f_a) \widehat{Z_u S} \cdot \widehat{Z_g S}^* \\ - (f_i^* f_a - \Delta f_i \Delta f_a^*) \widehat{Z_u S}^* \cdot \widehat{Z_g S}]. \quad (43)$$

Wenn die Messpräzision so schlecht ist, dass der Kristall wie ein ungegrenzt grosser Kristall wirkt, verschwindet (43). Dasselbe gilt, wenn die Größen (38) und  $S$  reell sind. Sobald die Zahl beider Ionensorten  $m, n$  im Kristall gleich ist, kann die reguläre Gestaltamplitude  $S$  aber nicht reell sein. Es ist somit in erster Linie eine Frage der Beobachtungsgenauigkeit, ob die Friedel'sche Regel gilt oder nicht. Bei KCl und RbBr sind jeweils die Elektronenzahlen beider Ionen gleich und somit  $\Delta f_a=f_i=0$ . Im Gebiet normaler Dispersion verschwindet darum der zweite Summand in (42), somit also die Reflexe (111), (311), (331), ... Mark & Szilard (1925) bestrahlten RbBr-Kristalle mit  $\text{Sr } K\alpha$ -Strahlung, deren Wellenlänge etwa halbwegs zwischen den  $K$ -Absorptionskanten von Br und Rb liegt. Dann liegt für die  $K$ -Elektronen des Rb also  $\delta(\mathbf{x})$  soweit oberhalb  $90^\circ$  wie es für die  $K$ -Elektronen des Br unterhalb  $90^\circ$  liegt. Für alle äusseren Schalelektronen beider Ionen aber liegt  $\delta$  praktisch bei  $0^\circ$ . Es ist des-

† Vgl. Hosemann & Bagchi (1953).

halb hier  $|f_i^2|$  besonders gross, die Reflexe 111, 311, 331, . . . also besonders stark, während  $|\Delta f_i|^2$  besonders schwach, fast vernachlässigbar klein ist. Variiert man die Wellenlänge, so ändern sich in charakteristischer Weise die 4 Grössen (38). Schon aus der Intensitätsfunktion (42) gewinnt man dann eine Reihe von Informationen über das dynamische Verhalten der Atome bei anomaler Dispersion. Benutzt man darüberhinaus genügend kleine Kristalle, so kann man bei genügender Messpräzision sogar noch den Intensitätsbeitrag (43) studieren, der weitere Informationen liefert.

#### 4. Der allgemeine Fall

In dem eben besprochenen Fall sind die Grenzfälle 4.1 und 4.2 nur genähert verwirklicht. Wir müssen darum auch den Fall beliebiger  $\gamma$ -Werte diskutieren, dürfen nach dem oben Gesagten aus der Analyse der Intensitätsfunktion allein aber nicht auf eine allgemeingültige Lösung hoffen. Dennoch ergeben sich aus dem Studium der beiden Observablen (31) einige bindende Informationen, wenn man gewisse Hilfsbetrachtungen hinzufügt.

Zunächst folgt allgemeingültig aus (19) bis (21)

$$J = J_\alpha + J_\beta = |R_1 + iR_2|^2, \quad (44)$$

$$J^- = J_\alpha - J_\beta = |R_1 - iR_2|^2. \quad (45)$$

Hieraus folgt stets

$$JJ^- = J_\alpha^2 - J_\beta^2, \quad (46)$$

$$\sqrt{JJ^-} = |R_1^2 + R_2^2|. \quad (47)$$

In Fig. 1 sind in der Gauss'schen Zahlenebene die beiden komplexen Grössen  $R_1^2, R_2^2$  als Zeiger dargestellt. Der Betrag ihrer Summe liefert die Observable (46). Die linke Gleichung in (31) beweist, dass die Summe der Beträge beider Zeiger konstant ist. Somit ist bei gegebenem  $J_\alpha, J_\beta$  der geometrische Ort des Endpunktes des Zeigers  $|R_1^2|(|R_2^2|)$  durch eine Ellipse in der Gauss'schen Zahlenebene gegeben, deren einer (anderer) Brennpunkt im Anfangspunkt des Zeigers  $|R_1^2|(|R_2^2|)$  liegt. Zur Berechnung der Hauptachsen dieser Ellipse beachten wir das Folgende:

Der Abstand zwischen beiden Brennpunkten ist nach Fig. 1 durch (47) gegeben. Der Phasenwinkel zwischen beiden Zeigern  $R_1^2$  und  $R_2^2$  ist nach (21) und (22) durch  $2\gamma$  definiert. Ist speziell  $2\gamma = 180^\circ$ , so folgt z.B.:

$$||R_1^2| - |R_2^2|| = \sqrt{JJ^-} \quad \text{für } 2\gamma = 180^\circ. \quad (48)$$

Folglich ist  $|R_1^2| + |R_2^2|$  die grosse Achse dieser Ellipse, die durch die Observable  $J_\alpha$  gegeben ist (siehe (31)). Für  $|R_1^2| = |R_2^2|$  folgt aus Symmetriegründen, dass der Winkel zwischen grosser Achse und  $R_1^2$  bzw.  $R_2^2$  durch  $\gamma$  bestimmt wird. Folglich ist die kleine Achse durch  $2|R_1^2| \sin \gamma$  oder  $2|R_2^2| \sin \gamma$  definiert, also in diesem Fall durch  $2|R_1||R_2| \sin \gamma$ . Und dies ist nach (31) rechts der Betrag der Observablen  $J$ . In Fig. 1 ist

diese Ellipse gleichfalls eingezeichnet. Mehr als diese Ellipse vermag das Experiment aus den Observablen (30) nicht zu liefern. Sie ist eine Funktion von  $\mathbf{b}$ .

Im Realversuch kann man dennoch in vielen Fällen aus physikalischen Gründen genauere Aussagen machen, wo der Endpunkt  $C$  des Zeigers  $R_1^2$  bzw.  $-R_2^2$  etwa auf dieser Ellipse liegt. Solange man sich z.B. fernab von jeder Absorptionskante des Streustrahlers befindet, ist das in (17) definierte  $\delta$  nahe bei  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  und somit die in (18) definierte Amplitude  $R_2$  dem Betrage nach klein gegenüber  $R_1$ . Man befindet sich dann in der Nähe der Spitze  $B$  der Ellipse (siehe Fig. 1). Beobachtet man nun, dass  $|J_\beta| \ll J_\alpha$ , so ist dann mit Sicherheit

$$(|R_1^2| + |R_2^2| \cos 2\gamma)^2 \gg |R_2^4| \sin^2 2\gamma. \quad (49)$$

In diesem Fall gelten die folgenden einfachen Zusammenhänge: Allgemeingültig folgt aus (31) und (46)

$$JJ^- = (|R_1^2| + |R_2^2|)^2 - 4|R_1^2||R_2^2| \sin^2 \gamma. \quad (50)$$

Multipliziert man rechts aus und ersetzt  $1 - 2 \sin^2 \gamma$  durch  $\cos 2\gamma$ , so folgt

$$JJ^- = (|R_1^2| + |R_2^2| \cos 2\gamma)^2 + |R_2^4| \sin^2 2\gamma. \quad (51)$$

Bei Gültigkeit von (49) ist der zweite Summand in (51) vernachlässigbar. Es folgt dann aus (31) und (51)

$$J_\alpha - \sqrt{JJ^-} = R_2^2(1 - \cos 2\gamma) = 2|R_2^2| \sin^2 \gamma, \quad (52)$$

$$\frac{J_\beta^2}{J_\alpha - \sqrt{JJ^-}} = 2|R_1^2|. \quad (53)$$

Bedenken wir weiterhin, dass die Intensitätsfunktionen  $J, J^-$  nirgendwo negativ sind, so existieren für alle  $\mathbf{b}$  eindeutig die Wurzeln  $\sqrt{J}, \sqrt{J^-}$ . Also können wir (30) auch in der Form schreiben:

$$J_\alpha = \frac{1}{2}(\sqrt{J^2} + \sqrt{J^{-2}}); \quad J_\beta = \frac{1}{2}(\sqrt{J^2} - \sqrt{J^{-2}}). \quad (54)$$

Dann folgt

$$J_\alpha - \sqrt{JJ^-} = \frac{1}{2}(\sqrt{J} - \sqrt{J^-})^2, \quad (55)$$

$$\frac{J_\beta^2}{J_\alpha - \sqrt{JJ^-}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{J^2} - \sqrt{J^{-2}}}{\sqrt{J} - \sqrt{J^-}} \right)^2 = \frac{1}{2}(\sqrt{J} + \sqrt{J^-})^2. \quad (56)$$

Also erhalten wir als Endresultat aus (52) bis (56), falls Ungleichung (49) erfüllt ist:

$$|R_1| = \frac{1}{2}(\sqrt{J} + \sqrt{J^-}); \quad |R_2| \sin \gamma = \frac{1}{2}(\sqrt{J} - \sqrt{J^-}). \quad (57)$$

Wie gesagt gilt (57) nur, falls sich der Endpunkt  $C$  des Zeigers  $R_1^2$  in der Nähe der Ellipsenspitze  $B$  aufhält. Dies ist im Gebiet normaler Dispersion stets der Fall. Liegt  $C$  speziell in  $B$ , so haben wir den in 4.2 behandelten Fall, während im Spezialfall 4.1 die Exzentrizität der Ellipse unmessbar gross, die Unsymmetrie  $|J_\beta|/|J_\alpha|$  unmessbar klein geworden ist, die Brennpunkte  $P$  also mit den Scheiteln  $A, B$  zusammenfallen und aus der Ellipse eine Strecke der Länge  $J$  geworden ist. Je weiter man sich dem Maximum einer Resonanzkurve nähert, um so grösser wird wegen

(18) und (31) im allgemeinen  $|J_\beta/J_\alpha|$ . Bei Atomen kleiner Ordnungszahl ( $Z \lesssim 2$ ) ist der Fall denkbar, dass alle Elektronen gleichzeitig in Resonanz gehen können. Dann wird  $|R_1^2| \ll |R_2^2|$  und die Unsymmetrie  $|J_\beta/J_\alpha|$  wird im Zentrum der Resonanzkurve wieder Null.

Da (50) symmetrisch ist in  $|R_1^2|$  und  $|R_2^2|$ , folgt also im Fall, dass sich der Endpunkt  $C$  der Ellipsenspitze  $A$  genügend nähert anstatt von (57)

$$|R_1| \sin \gamma = \frac{1}{2}(\sqrt{J} - \sqrt{J^-}); \quad |R_2| = \frac{1}{2}(\sqrt{J} + \sqrt{J^-}). \quad (58)$$

Misst man  $|J_\beta/J_\alpha|$  als Funktion der Frequenz der Primärstrahlung, so könnte man den Fall  $|R_1^2| \ll |R_2^2|$  eindeutig daran erkennen, dass  $|J_\beta/J_\alpha|$  ein Minimum bei einer gewissen Frequenz hat. Geht man nach beiden Seiten aus dieser Frequenz heraus, so müsste  $|J_\beta/J_\alpha|$  zunehmen und mit wachsender Entfernung von der Resonanzfrequenz beim Übergang ins Gebiet normaler Dispersion entsprechend (33) wieder gegen Null gehen. Dieses Minimum von  $|J_\beta/J_\alpha|$  in der Mitte der Resonanzkurve ist aber bisher nicht beobachtet worden. Somit wird die Resonanzkurve in den meisten praktischen Fällen allein von den Gleichungen (49)–(57) beherrscht.

### 5. Analyse der Pattersonfunktionen

Aus der Kristallstrukturanalyse sind die Vorteile bekannt, die die Pattersonfunktion im Gebiet normaler Dispersion bietet. Im Gebiet anomaler Dispersion spaltet sie in zwei neuartige Pattersonfunktionen auf, die hier behandelt werden sollen. Zugleich wollen wir uns hier nicht nur auf die Strukturen unmessbar grosser Kristalle beschränken† sondern allgemeingültige Zusammenhänge für alle Strukturen suchen. Statt mit Pattersonfunktionen haben wir es dann also mit den sog.  $Q$ -Funktionen zu tun‡.

Analog zu dem in (17) für den  $\mathbf{b}$ -Raum definierten Faltungsprodukt gilt für den  $\mathbf{x}$ -Raum

$$\widehat{g_1 g_2} = \int g_1(\mathbf{y}) g_2(\mathbf{x} - \mathbf{y}) d\mathbf{v}_y. \quad (59)$$

Ist speziell  $g_1$  die Strukturgrösse  $\varrho(\mathbf{x})$  und  $g_2$  die dazu inversionssymmetrische Funktion  $\varrho(-\mathbf{x})$ , so nennen wir dieses spezielle Faltungsprodukt nun 'Faltungsquadrat' (Symbol  $\underline{\varrho}$ ) von  $\varrho$  oder ' $Q$ -Funktion'.

$$Q(\mathbf{x}) = \underline{\varrho} = \widehat{\varrho \varrho^-} = \int \varrho(\mathbf{y}) \varrho(\mathbf{y} - \mathbf{x}) d\mathbf{v}_y; \quad \varrho^-(\mathbf{x}) = \varrho(-\mathbf{x}). \quad (60)$$

Bezeichnen wir die Fourierinverstransformierten von  $J_\alpha$  und  $J_\beta$  mit

† Wie Hosemann & Bagchi (1953a) zeigten, entartet die nichtperiodische  $Q$ -Funktion eines begrenzten Kristalls nur für den mit zu geringer Präzision arbeitenden Experimentator in die Pattersonfunktion. Vgl. hierzu auch Hyvärinen und Rautala (1955).

‡ Die allgemeinen Eigenschaften der  $Q$ -Funktion beliebiger statistischer Strukturen sind bei Hosemann & Bonart (1956) untersucht.

$$Q_\alpha(\mathbf{x}) = \mathfrak{F}^{-1}(J_\alpha); \quad Q_\beta(\mathbf{x}) = \mathfrak{F}^{-1}(J_\beta);$$

$$\mathfrak{F}^{-1} = \int \exp(2\pi i(\mathbf{b}\mathbf{x})) d\mathbf{v}_b, \quad (61)$$

so folgt nach dem Faltungstheorem aus (18)

$$Q_\alpha = \underline{\varrho_1} + \underline{\varrho_2}; \quad Q_\beta = i(\widehat{\varrho_2 \varrho_1^-} - \widehat{\varrho_1 \varrho_2^-}). \quad (62)$$

Aus (60) folgt sofort, dass die reelle Funktion  $Q_\alpha$  stets bei  $\mathbf{x} = 0$  ein Symmetriezentrum hat, während die rein imaginäre  $Q_\beta$ -Funktion stets bei  $\mathbf{x} = 0$  ein Antisymmetriezentrum hat:

$$Q_\alpha(-\mathbf{x}) = Q_\alpha(\mathbf{x}); \quad Q_\beta(-\mathbf{x}) = -Q_\beta(\mathbf{x}). \quad (63)$$

Die aus der Intensitätsfunktion  $J$  (siehe (20)) durch  $\mathfrak{F}^{-1}$ -Transformation erchenbare  $Q$ -Funktion

$$\mathfrak{F}^{-1}(J) = Q = Q_\alpha + Q_\beta \quad (64)$$

lässt sich wie in (30) also in den in  $x = 0$  geraden bzw. ungeraden Anteil  $Q_\alpha$  bzw.  $Q_\beta$  zerlegen

$$Q_\alpha = \frac{1}{2}(Q + Q^-); \quad Q_\beta = \frac{1}{2}(Q - Q^-). \quad (65)$$

Im Gegensatz zu der bei normaler Dispersion beobachtbaren  $Q$ -Funktion (60), die stets gerade und das Faltungsquadrat einer reellen Funktion  $\varrho$  ist, wird  $Q$  bei anomaler Dispersion oftmals unsymmetrisch und ihr gerader Anteil  $Q_\alpha$  lässt sich nur als Summe der Faltungsquadrate zweier reeller Funktionen  $\varrho_1, \varrho_2$  darstellen, während der ungerade Anteil  $Q_\beta$  nach (62) durch die Differenz der Faltungsprodukte dieser reellen Funktionen entsteht.

Die Analyse dieser neuartigen  $Q$ -Funktion stellt uns also vor neue noch nicht bearbeitete Probleme. Wir werden im Folgenden zwei spezielle Analysierungsbeispiele behandeln. Dazu gehen wir von der Tatsache aus, dass sich die experimentell gefundenen Atomfaktoren oftmals durch eine Gaussanalyse einfach berechnen lassen†.

#### (1) Ein einzelnes Atom

Wie früher gezeigt wurde‡, lässt sich bei hinreichender Messgenauigkeit die Elektronendichteverteilung in einem einzelnen Atom eindeutig allein aus den experimentellen Daten berechnen. Nennen wir sie  $\varrho$ . Bei anomaler Dispersion sind ihre beiden Komponenten (18) zu betrachten und wir nehmen an, dass auch diese einer Gauss-Analyse unterworfen werden können. Ist

$$G(a^2) = \frac{1}{(\sqrt{\pi a})^3} \exp(-(\mathbf{x}/a)^2) \quad (66)$$

† Bei genügender Messgenauigkeit lässt sich aus der experimentell gewonnenen  $Q$ -Funktion eines Kristalls z. B. das Faltungsquadrat  $Q_0$  der Elektronendichte einer Gitterzelle separieren (Hosemann & Bagchi (1953b)). Bis heute ist eine derartige Präzision leider noch nirgendwo verwirklicht worden. Dann kann man aber bei Vorliegen sog. partieller Struktur-faktoren dennoch in vielen Fällen mit Hosemann & Bagchi (1953c) die Dichteverteilungen der einzelnen Atome über eine sog. Sammelaktion errechnen. Siehe auch Hosemann (1959a), Hosemann & Schoknecht (1957) und Schoknecht (1957).

eine auf 1 normierte dreidimensionale Gauss-Funktion der  $1/e$ -Breite  $|\mathbf{x}|=a$ , so gilt dann

$$\varrho_1 = \sum_{k=1}^n A_{1k} G(a_{1k}^2); \quad \varrho_2 = \sum_{k=1}^n A_{2k} G(a_{2k}^2). \quad (67)$$

Bei normaler Dispersion gibt  $A_{1k}$  die Zahl der Elektronen in den einzelnen Summanden, während  $A_{2k}=0$ . Bei anomaler Dispersion hängen die  $A_{rk}$  zufolge (17) auch von dem Resonanzgrad der Elektronen ab.  $n$  gibt die Zahl der Gausssummanden, die nach den bisherigen Erfahrungen manchmal gleich der Hauptquantenzahl ist, manchmal aber auch von ihr abweicht. Wir betrachten den einfachen Fall  $n=2$ , wobei zugleich  $\gamma(\mathbf{b})=0$  ist. Nach 4.1 haben wir also den Fall normaler Dispersion oder für spezielle, durch (25) definierte Atomstrukturen auch den anomalen Dispersion. In jedem Fall ist nun zufolge (33) und (61)  $Q_\beta=0$ . Denn die Funktionen  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  haben beide dasselbe Symmetriezentrum. Die Wellenlänge sei so gewählt, dass nur die innere Elektronenschale  $k=1$  angeregt wird. Dann ist wegen (18)  $A_{22}=0$  und (67) vereinfacht sich stark, sodass die beiden Faltungquadrate in (62) lauten

$$\begin{aligned} \tilde{\varrho}_1^2 &= Q_1 = A_{11}^2 G(2a_{11}^2) + 2A_{11}A_{12} G(a_{11}^2 + a_{12}^2) + A_{12}^2 G(2a_{12}^2); \\ \tilde{\varrho}_2^2 &= Q_2 = A_{21}^2 G(2a_{21}^2). \end{aligned} \quad (68)$$

Wie gesagt ist ihre Summe bei Kristallstrukturen mit partiellen Struktur Faktoren eindeutig aus den experimentellen Daten errechenbar. Sind die Integralintensitäten der Kristallreflexe auf wenige Prozent genau gemessen, so kann man aus der Observablen  $Q=Q_1+Q_2$  die vier Gausssummanden (68) analysieren. Denn erfahrungsgemäss unterscheiden sich die Schalendurchmesser  $a_{1k}$  hinreichend stark von einander. Sollte speziell  $a_{11}=a_{21}$  sein, so erhält man zwar nur drei Gausssummanden, aber ihre Gewichte

$$(A_{11}^2 + A_{21}^2); \quad 2A_{11}A_{12}; \quad A_{12}^2 \quad (69)$$

lassen sich durch quadratische Ergänzung wieder in die vier Summanden zerlegen.

## (2) Unendlich grosser Kristall vom ZnS-Typ

ZnS hat schon im Gebiet normaler Dispersion kein Symmetriezentrum. Und dennoch ist bereits dort eine eindeutige Strukturanalyse über den Weg der  $Q$ -Funktion möglich†. Wir zeigen nun, dass immer dann, wenn eine Gauss-Analyse mit nicht zu grossem  $n$  eindeutig möglich ist, auch bei anomaler Dispersion die Strukturgrössen (18) eindeutig gewinnbar sind. Bezeichnen wir die Gaussparameter von Zn mit  $A_{rk}$ ,  $a_{rk}$ , diejenigen von S mit  $C_{rj}$ ,  $c_{rj}$ , so gilt für ein einzelnes ZnS-Molekül, falls der Schwerpunkt von Zn bei  $\mathbf{x}=0$  und derjenige von S bei  $\mathbf{x}=\mathbf{x}_0$  liegt:

$$\varrho_r = \sum_{k=1}^n A_{rk} G(a_{rk}^2) + \sum_{j=1}^n C_{rj} G(\widehat{c_{rj}^2}) P(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0); \quad r=1 \text{ oder } 2. \quad (70)$$

Das Faltungsquadrat hiervon liefert drei Maxima, die bei  $\mathbf{x}=-\mathbf{x}_0$ ,  $\mathbf{x}=0$  und  $\mathbf{x}=\mathbf{x}_0$  liegen. Da letzteres eine Struktur hat, die stets inversionssymmetrisch zu der bei  $\mathbf{x}=-\mathbf{x}_0$  liegenden ist, werden wir es im Folgenden nicht explizite anschreiben. Man kann beweisen, dass sich aus der Pattersonfunktion des Kristalls stets die Funktionen  $Q_1$ ,  $Q_2$  der Struktur (70) räumlich trennen lassen. Also folgt aus (64), (65) und (70) für diese Observablen:

$$\begin{aligned} Q_\alpha &= \sum_{r=1}^2 \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n [A_{rk} C_{rj} G(a_{rk}^2 + c_{rj}^2) * P(\mathbf{x} + \mathbf{x}_0) \\ &\quad + (A_{rk}^2 G(2a_{rk}^2) + C_{rj}^2 G(2c_{rj}^2)) + \dots]; \\ Q_\beta &= i \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n [\{A_{2k} C_{1j} G(a_{2k}^2 + c_{1j}^2) \\ &\quad - A_{1k} C_{2j} G(a_{1k}^2 + c_{2j}^2)\} * P(\mathbf{x} + \mathbf{x}_0) - \dots]. \end{aligned} \quad (71)$$

In gleicher Weise ist bei  $Q_\beta$  die bei  $\mathbf{x}=\mathbf{x}_0$  liegende Dichteverteilung hier nicht angeschrieben, weil  $Q_\beta$  entsprechend (63) ja bei  $\mathbf{x}=0$  ein Antisymmetriezentrum aufweist. Wenn die Messgenauigkeit gross genug ist, lassen sich aus (71) alle Gaussfunktionen der verschiedenen Breiten  $\sqrt{(a_{rk}^2 + c_{sj}^2)}$  analysieren und ihre jeweiligen Gewichte  $A_{rk} C_{sj}$  berechnen. Im praktischen Fall wird meist allerdings

$$a_{1k} = a_{2k} \quad \text{und} \quad c_{1k} = c_{2k} \quad (72)$$

sein. Die Zahl der Gleichungen für die  $4n$  Unbekannten  $A_{rk}$ ,  $C_{sj}$  reduziert sich dadurch entsprechend selbst bei hoher Messpräzision. Bei normaler Dispersion ist  $A_{2k}$  und  $C_{2k}$  für alle  $k$  null und deshalb verschwindet  $Q_\beta$  stets. Man hat nun  $2 \cdot n^2$  Gleichungen für die  $2n$  Unbekannten  $A_{1k}$ ,  $C_{1k}$ , die sich darum selbst für  $n=1$  lösen lassen. In vielen Fällen werden bei anomaler Dispersion nur jeweils die innersten Schalen beider Atome angeregt und es treten deshalb zwei Unbekannte  $A_{21}$  und  $C_{21}$  hinzu. Für sie liefert  $Q_\beta$   $2n$  weitere Nebenbedingungen. Wird nur die innerste Schale der einen Atomsorte angeregt, so tritt nur eine neue Unbekannte und  $n$  Gleichungen in  $Q_\beta$  auf. Im allgemeinsten Fall, dass alle Schalen beider Atomsorten angeregt sein sollten, stehen für  $4n$  Unbekannte  $3n^2$  Gleichungen zur Verfügung. Diese sind also nur für  $n=1$  nicht lösbar.

## 6. Zusammenfassung

Die Röntgeninterferenzen liefern bei genügend grosser Messgenauigkeit eine Fülle von Informationen über das Verhalten der Atome bei anomaler Dispersion, die sich in sehr vielen Fällen über eine neuartige Intensitätsfunktion und  $Q$ -Funktion hypothesenfrei gewinnen lassen.

† Vgl. Hosemann (1959a). Die Voraussetzung einer Gaussanalyse ist im Gebiet normaler Dispersion nicht einmal erforderlich.

## Literatur

- COSTER, D., KNOL, K. S. & PRINS, J. A. (1930). *Z. Phys.* **63**, 345.  
 DARWIN, C. G. (1914). *Phil. Mag.* **27**, 675.  
 EISENLOHR, H. & MÜLLER, G. L. J. (1954a). *Z. Phys.* **136**, 491.  
 EISENLOHR, H. & MÜLLER, G. L. J. (1954b). *Z. Phys.* **136**, 511.  
 EWALD, P. P. (1913). *Z. Phys.* **14**, 465.  
 HARTREE, J. R. (1928a). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89.  
 HARTREE, J. R. (1928b). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 426.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953a). *Acta Cryst.* **6**, 318.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953b). *Acta Cryst.* **6**, 404.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953c). *Nature*, **171**, 785.  
 HOSEMANN, R. & BONART, R. (1956). *Z. Phys.* **146**, 350.  
 HOSEMANN, R. & SCHOKNECHT, G. (1957). *Z. Naturforsch.* **12a**, 932.  
 HOSEMANN, R. (1959). *Z. Phys.* **154**, 389.  
 HOSEMANN, R. (1959a). *Freiburger Forschungshefte B*, **37**, 99.  
 HÖNL, H. (1933a). *Z. Phys.* **84**, 1.  
 HÖNL, H. (1933b). *Ann. Phys. Lpz.* **18**, 625.  
 HYVÄRINEN, L. & RAUTALA, P. (1955). *Ann. Acad. Sci. Fenn. A*, Nr. **211**.  
 KALLMANN, H. & MARK, H. (1927). *Ann. Phys. Lpz.* **82**, 385.  
 KRAMERS, H. A. (1924a). *Nature, Lond.* **113**, 673.  
 KRAMERS, H. A. (1924b). *Nature, Lond.* **114**, 310.  
 LAUE, M. v. (1916). *Ann. Phys. Lpz.* **50**, 433.  
 LAUE, M. v. (1948). *Röntgenstrahlinterferenzen*. Leipzig: Akad. Verl. Ges.  
 MARK, H. & SZILARD, L. (1925). *Z. Phys.* **33**, 688.  
 NISHIKAWA, S. & MATUKAWA, K. (1928). *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **4**, 96.  
 OKAYA, Y., SAITO, Y. & PEPINSKY, R. (1955). *Phys. Rev.* **98**, 1857.  
 OKAYA, Y. & PEPINSKY, R. (1956). *Phys. Rev.* **103**, 1645.  
 PEPINSKY, R. & OKAYA, Y. (1956). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **42**, 286.  
 SCHOKNECHT, G. (1957). *Z. Naturforsch.* **12a**, 983.  
 SCHRÖDINGER, E. (1926). *Ann. Phys. Lpz.* **81**, 109.  
 THOMSON, J. J. (1898). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **9**, 393.  
 WALLER, I. (1928). *Z. Phys.* **51**, 213.  
 WALLER, I. (1930). *Z. Phys.* **61**, 837.

*Acta Cryst.* (1960). **13**, 802

## The Temperature Factor in the Dynamical Theory of X-ray Interference for a Perfect Crystal with Heat Motion

BY R. PARTHASARATHY

*Department of Physics, University of Madras, Madras 25, India*

(Received 2 October 1959 and in revised form 13 December 1959)

The effect of thermal vibrations on the intensity of the Laue–Bragg reflection is discussed using the dynamical theory of X-ray reflection. The temperature factor for a perfect non-absorbing crystal is shown to be of the form  $\exp(-M)$  for intensity, unlike the value of  $\exp(-2M)$  for a mosaic crystal. The possibility of applying this for finding out the degree of perfection of a crystal is discussed.

### 1. Introduction

In studying the intensity of X-ray reflection from perfect crystals, two theories are used—the kinematical theory applicable to thin and mosaic crystals and the dynamical theory, which holds good for thick perfect crystals. In the former theory, the effects of the dynamical interaction of primary and diffracted waves and of multiple scattering are neglected, whereas in the dynamical theory of Darwin and in the more general theories of Ewald & Laue, these effects are taken into account. Though Darwin & Ewald have approached the problem in different ways, their theories lead essentially to the same result (Ramachandran, 1948). Reviews of these theories are avail-

able in the books by James (1954) and Zachariasen (1945).

All these theories are strictly valid for an ideal static lattice where the atoms are at rest, whereas in the actual case, the atoms are not at rest, but are undergoing thermal oscillations. The effect due to these oscillations on the intensity of X-ray reflection has been studied, chiefly by Debye, Faxén, Waller, Born, Laval, using the kinematical theory of X-ray reflection. (For a review article, see Born, 1942; also Slater, 1958). The main effect of these oscillations of the atoms on the intensity of the Laue–Bragg scattering is to reduce it by a factor—the Debye–Waller factor, which is  $\exp(-2M)$  for a mosaic crystal. However, the effect of thermal vibrations on the