

Röntgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen

I. Auswertungsverfahren und Informationsanalyse

Von R. HOSEMANN und G. SCHOKNECHT

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforschg. **12 a**, 932—939 [1957]; eingegangen am 3. September 1957)

Ein neues Auswertungsverfahren wird angegeben, welches aus den Kristallreflexen des Informationsbereiches bei Mosaikkristallen die zeitlich und räumlich gemittelte Elektronendichteverteilung bei der jeweiligen Meßtemperatur liefert. Die Meßwerte werden hypothesenfrei in den Rechengang gestellt und das Ergebnis wird in direkter Vorwärtsrechnung erhalten. Das Phasenproblem wird dabei zunächst noch als gelöst vorausgesetzt. Durch Extrapolation nach kleinen Streuwinkeln ergibt sich die Elektronenanzahl in der Kristallgitterzelle und durch Extrapolation über den Meßbereich hinaus wird der Abbrucheffect eliminiert. Die dadurch auftretende Unsicherheit hat einen merklichen Einfluß nur in unmittelbarer Nähe der Ladungsschwerpunkte. Der große Rechenaufwand, den die Berechnung der Elektronendichte mittels FOURIER-Reihe erfordert, wird bedeutend vermindert. Dagegen besteht die Möglichkeit, eine Rest-FOURIER-Synthese nach bisher üblichen Methoden durchzuführen. Es können Fehlerangaben gemacht und das Auflösungsvermögen quantitativ angegeben werden. Irgendwelche Annahmen über die Atomformfaktoren bzw. ihre wellenmechanische Berechnung nach FERMI, HARTREE usw. sind nicht erforderlich.

1. Historisches und Problemstellung

BRAGG¹ und DARWIN² haben die Methode entwickelt, mittels der in einem BRAGGSchen Spektrometer bei Schwenkaufnahmen gemessenen Integralintensitäten der einzelnen Kristallreflexe die Elektronendichteverteilung im Kristall durch FOURIER-Synthese zu errechnen. Ist I_0 die Intensität der Primärstrahlung und ist ihr Querschnitt q so klein gewählt, daß nur ein Teil der Kristalloberfläche ausgeleuchtet wird, so ist $I_0 q$ die sekundlich auf die Kristalloberfläche auffallende Primärstrahlenergie. Stellt man in Richtung der reflektierten Strahlung einen Detektor mit so großer Öffnung auf, daß die gesamte Reflexintensität eines Kristallreflexes von ihm aufgefangen wird und dreht den Kristall mit der Winkelgeschwindigkeit ω um die zur Netzebenenormale senkrechte Spektrometerachse, so ist die bei einmaligem Durchdrehen im Detektor aufgefangene Energie E proportional zu $I_0 q/\omega$. Den Proportionalitätsfaktor nennt man mit DARWIN² das integrale Reflexionsvermögen R_i der betreffenden Netzebene

$$R_i = E \omega / I_0 q. \quad (1)$$

Um diese Größe zu berechnen, führt man bekanntlich die Elektronendichteverteilung $\varrho(x)$ im Kristall ein, wobei der Vektor x den physikalischen Raum

aufspannt. Nach der MAXWELLSchen Theorie errechnet sich die gestreute Intensität I_r in FRAUNHOFERscher Näherung beim Vorliegen von Einfachbeugung zu

$$I_r = f_e^2 f_\theta^2 \frac{I_0}{r^2} I. \quad (2)$$

Dabei ist f_e^2 der THOMSON-Faktor

$$f_e^2 = (e^2/m_0 c^2)^2 = 7,95 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2; \quad (3)$$

f_θ^2 der Polarisationsfaktor, der für unpolarisierte Primärstrahlung lautet

$$f_\theta^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta). \quad (4)$$

r ist der Abstand Kristall – Detektor, 2ϑ der Streuwinkel, e die Ladung und m_0 die Ruhemasse eines Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. I , die sog. Intensitätsfunktion, ist gegeben durch

$$I = R R^*, \quad (5)$$

dabei ist die Streuamplitude R gegeben durch die FOURIER-Transformierte der Elektronendichteverteilung $\varrho(x)$

$$R(b) = \mathfrak{F}[\varrho(x)] = \int \varrho(x) e^{-2\pi i(b \cdot x)} dv_x \quad (6)$$

(dv_x Volumelement im physikalischen Raum), wobei nach der EWALDSchen Konstruktion der den dreidimensionalen FOURIER-Raum aufspannende Vektor b mit den Einheitsvektoren s_0 und s in Richtung

¹ W. H. BRAGG, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **215**, 253 [1915].

² C. G. DARWIN, Phil. Mag. **27**, 315 u. 675 [1914].



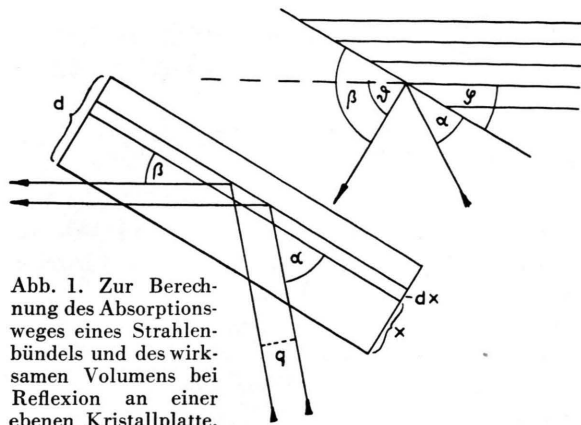


Abb. 1. Zur Berechnung des Absorptionsweges eines Strahlenbündels und des wirkenden Volumens bei Reflexion an einer ebenen Kristallplatte.

der Primärstrahlung und der beobachteten Streustrahlung zusammenhängt durch

$$b = (s - s_0)/\lambda, \quad |b| = (2 \sin \vartheta)/\lambda \quad (7)$$

und λ die Wellenlänge der benutzten RÖNTGEN-Strahlung ist.

Wenn der sog. BRAGG-Fall vorliegt, die gestreute Strahlung I_r den plattenförmigen Kristall der Dicke d also durch dieselbe Oberfläche verläßt, durch die die einfallende Primärstrahlung eintritt und dieser Kristall das gesamte Primärstrahlbündel auffängt (Abb. 1), so errechnet sich bei einem Einfallswinkel α in der Tiefe x , $x + dx$ das vom Primärstrahl beleuchtete Kristallvolumen zu

$$dv = \frac{q}{\sin \alpha} dx. \quad (8)$$

Ist β der Austrittswinkel der gestreuten Strahlung, so ist der Strahlweg L der RÖNTGEN-Strahlung im Kristall gegeben durch

$$L = x \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right). \quad (9)$$

Ist μ der lineare Absorptionskoeffizient der Strahlung im Kristall, so errechnet sich das Volumen v , das beim Fehlen von Absorption ($\mu = 0$) dieselbe Streustrahlung geben würde wie der nur teilweise durchleuchtete absorbierende Kristall, zu

$$v = q \int_0^d \frac{e^{-\mu L}}{\sin \alpha} dx. \quad (10)$$

Ist der Kristall nun so dick, daß auf seiner Rückseite merklich keine Primärintensität mehr auftritt, so liefert die Integration von (10):

$$v = \frac{q}{\mu} \frac{\sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta}. \quad (11)$$

Führt man den Winkel φ zwischen Netzebenen-normale und Oberflächennormale des Kristalls ein, so gilt $\beta = \vartheta + \varphi$; $\alpha = \vartheta - \varphi$ und es folgt (vgl. RENNINGER³)

$$v = \frac{q}{2\mu} \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta} \right). \quad (12)$$

Bei Einfachbeugung, wo der Einkristall also wie ein „Mosaikkristall“ wirkt, errechnet sich die Intensitätsfunktion zu

$$I = |\bar{f}|^2 G^2. \quad (13)$$

Dabei ist

$$f = \sum_n F_n(b) e^{-2\pi i(b x_n)} \quad (14)$$

die Strukturamplitude einer Gitterzelle, wobei F_n die Atomamplitude des bei $x = x_n$ liegenden Atoms n und x_n die Lage des Schwerpunktes dieses Atoms ist und die Summation über alle Atome einer Gitterzelle zu erstrecken ist. Der Querbalken über f in Gl. (13) bedeutet die Mittelung über sämtliche Gitterzellen des Kristalls^{3a}. G^2 ist der Gitterfaktor des Kristallgitters. Er hat Beugungsmaxima in den sog. reziproken Gitterpunkten b_h , deren Lage im FOURIER-Raum gegeben ist durch

$$b_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3, \quad (15)$$

dabei sind die h_i ganze Zahlen und kennzeichnen die Indizes des Kristallreflexes, während die Vektoren b_i die reziproke Gitterzelle aufspannen und mit den Kantenvektoren a_i der Gitterzelle des Kristalls verbunden sind durch

$$b_1 = \frac{[a_2 a_3]}{v_r}, \quad b_2 = \frac{[a_3 a_1]}{v_r}, \quad b_3 = \frac{[a_1 a_2]}{v_r}, \quad (16)$$

dabei ist

$$v_r = (a_1 a_2 a_3) = \frac{1}{(b_1 b_2 b_3)} \quad (17)$$

das Volumen einer Gitterzelle des Kristalls. Ist N die Zahl der Gitterzellen des Kristalls, so ergibt die Integration von G^2 über eine reziproke Gitterzelle den Wert

$$\int G^2 dv_b = N/v_r \quad (18)$$

(dv_b Volumelement im FOURIER-Raum).

Wenn der Kristall aus sehr vielen Gitterzellen besteht, ändert sich f^2 praktisch nicht im Bereich eines bei b_h liegenden Beugungshauptmaximums

³ M. RENNINGER, Z. Krist. **97**, 95 [1937].

^{3a} Die außerdem noch auftretende Intensitätskomponente $N(j^2 - \bar{j}^2)$ bildet einen Teil des diffusen Untergrundes und liefert zur Integralintensität der Kristallreflexe keinen Beitrag.

von G^2 . Dann folgt aus Gl. (13)

$$\int I(b) dv_b = \frac{N}{v_r} |f(b_h)|^2 = \frac{v}{v_r^2} |f(b_h)|^2, \quad (19)$$

da die Anzahl der Gitterzellen N in dem Volumen v durch v/v_r gegeben ist.

Bezeichnet jetzt α den Winkel, um den der Kristall bei senkrecht zur Spektrometerachse stehender Netzebenenormale um die Spektrometerachse verdreht wird, so ist die über den Raumwinkel Ω integrierte reflektierte Intensität I_r eine Funktion von α und von Null merklich verschieden nur, wenn der Kristall in Reflexionsstellung steht. Wenn die Eingangsöffnung zum Detektor nun so groß ist, daß gewiß der ganze Kristallreflex aufgefange wird, so ergibt sich die je Kristallumdrehung vom Detektor aufgefangene Energie zu

$$E = \frac{r^2}{\omega} \int d\alpha \int I_r(\alpha) d\Omega. \quad (20)$$

Ferner besteht nach der EWALDSchen Konstruktion der folgende Zusammenhang zwischen $d\alpha d\Omega$ und dv_b (siehe Abb. 2)

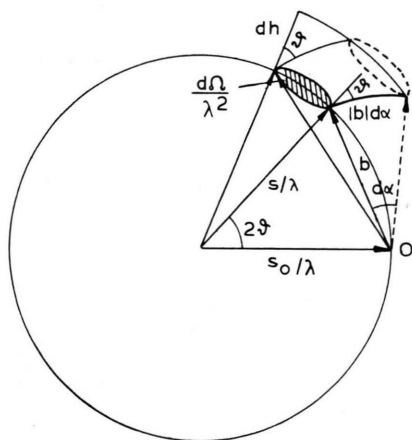


Abb. 2. Die EWALDSche Konstruktion zur Berechnung des LORENTZ-Faktors für das verwendete Untersuchungsverfahren.

$$d\alpha d\Omega = \frac{\lambda^3}{\sin 2\vartheta} dv_b, \quad (21)$$

wobei die Größe $\lambda^3/\sin 2\vartheta$ LORENTZ-Faktor heißt. Setzt man dies in Gl. (20) ein, so folgt wegen Gln. (2) und (19)

$$E = f_e^2 f_{\vartheta}^2 \frac{I_0}{\omega} \frac{\lambda^3}{\sin 2\vartheta} \frac{v}{v_r^2} |f(b_h)|^2. \quad (22)$$

Offensichtlich ist hier v das durch Gl. (12) definierte effektiv durchstrahlte Volumen des Kristalls. Setzt man dies ein, so folgt schließlich für das integrale Reflexionsvermögen R_i

$$R_i = \frac{E \omega}{I_0 q} = \frac{v}{q} Q, \quad (23)$$

dabei hat die zur Abkürzung eingeführte Größe Q die Dimension einer reziproken Länge und ist gegeben durch

$$Q = f_e^2 f_{\vartheta}^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\vartheta} \frac{1}{v_r^2} |f(b_h)|^2, \quad (24)$$

während v/q aus Gl. (12) bestimmt wird. Der hier einzusetzende Absorptionskoeffizient setzt sich aus zwei Anteilen $\mu = \mu_0 + \varepsilon$ zusammen. Hierbei bezeichnet μ_0 den normalen richtungsunabhängigen Absorptionskoeffizienten und ε den Extinktionskoeffizienten. Bei verschwindender primärer Extinktion hat es sich, wie die Messungen von BRAGG, JAMES und BOSANQUET⁴ zeigten, als sinnvoll herausgestellt, den Sekundärextinktionskoeffizienten als eine der Intensität eines Kristallreflexes proportionale Erhöhung des Absorptionskoeffizienten einzuführen

$$\mu = \mu_0 + g Q \quad (25)$$

(g Extinktionsfaktor).

Insgesamt ergibt sich damit für das integrale Reflexionsvermögen

$$R_i = \frac{Q}{2(\mu_0 + g Q)} \left(1 + \frac{\tan \varphi}{\tan \vartheta}\right). \quad (26)$$

Aus dem Meßwert (26) läßt sich also der Strukturfaktor $|f(b_h)|^2$ berechnen, da alle übrigen Größen bekannt bzw. durch andere Messungen bestimmbar sind.

Wäre das Phasenproblem gelöst, würde man also neben dem so bestimmten Betrag von $f(b_h)$ auch die Phase dieser im allgemeinen komplexen Größe kennen und hätte dieselbe für alle Kristallreflexe, so könnte man durch FOURIER-Synthese die Elektronendichteverteilung ϱ_{∞} des unbegrenzt großen Kristalls berechnen mittels der folgenden FOURIER-Summe

$$\varrho_{\infty}(x) = \frac{1}{v_r} \sum_h^{\infty} f(b_h) e^{2\pi i(b_h x)}. \quad (27)$$

Dabei treten die folgenden Schwierigkeiten auf:

a) Nach Gl. (7) kann man im FOURIER-Raum nur b -Werte abtasten, für die gilt

$$|b| \leq 2/\lambda. \quad (28)$$

Die aus den Experimenten gewinnbaren Meßwerte $f(b_h)$ sind also nicht vollständig. Statt Gl. (27) gewinnt man im günstigsten Fall nur die endliche Summe

$$\varrho_{\infty}(x) = \frac{1}{v_r} \sum_h^{|b| \leq 2/\lambda} f(b_h) e^{2\pi i(b_h x)}. \quad (29)$$

⁴ W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, Phil. Mag. 41, 309 [1921].

Diese Elektronendichteverteilung unterscheidet sich von der wahren Verteilung dadurch, daß die höheren FOURIER-Summanden fehlen. Man hat es mit dem bekannten Abbrucheffect (*termination-effect*) zu tun, der auch in der Lichtmikroskopie dadurch auftritt, daß die Austrittspupille des optischen abbildenden Systems eine begrenzte Größe hat. Durch Gl. (28) ist also das Auflösungsvermögen der FOURIER-Synthese begrenzt. Viele interessante Feinheiten von ϱ_∞ gehen verloren.

b) Meist kann man meßtechnisch auch nicht den bei $b_h = 0$ liegenden Reflex (000) erfassen, weil er infolge zu großer Primärstrahldivergenz innerhalb des Primärstrahls liegt. Da $f(b)$ die FOURIER-Transformierte der Elektronendichte einer Gitterzelle ϱ_0 ist

$$\mathcal{F}[\varrho_0(x)] = f(b) \quad (30)$$

und allgemein gilt

$$f(0) = \int \varrho_0 dv_x, \quad (31)$$

läßt sich experimentell also die Gesamtzahl der Elektronen in der Gitterzelle nicht erfassen.

c) Die Summation Gl. (27) ist für viele Orte x innerhalb einer Gitterzelle durchzuführen. Dazu teilt man eine Gitterzelle im allgemeinen in 25^3 Aufpunkte ein. Die damit verbundene immense Rechenarbeit verlangt einen hohen Aufwand und macht deshalb eine Fehlerdiskussion des erhaltenen ϱ_∞ unmöglich. Oberstes Prinzip jeder physikalischen Messung sollte es aber sein, neben der Meßfunktion $\varrho_\infty(x)$ auch Toleranzangaben $\Delta\varrho_\infty(x)$ zu liefern, die von der experimentellen Präzision abhängen. Erst durch Angabe ihres Meßfehlers wird eine physikalische Messung wertvoll.

d) Das Phasenproblem, die Gewinnung von $f(b_h)$ aus dem Meßwert $|f(b_h)|^2$ stellt ein bisher ungelöstes Problem dar. Die Verfahren, es zu meistern, sind bekannt als Methoden nach „trial and error“. Wenn gleich die HARKER-KASPER inequalities hier manche wertvolle Hilfe bringen, gelöst ist dieses Phasenproblem heute nicht. Nach HOSEMAN und BAGCHI^{5,6,7} wird es in Gänze überhaupt erst lösbar sein, wenn man aus der Intensitätsfunktion $I(b)$ noch mehr Informationen herausholt als es die hier benutzten

Integralintensitäten Gl. (19) sind, z. B. Reflexverschiebungen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Lösung der Probleme zu Punkt a), b) und c) auf Grund der Untersuchung von HOSEMAN und BAGCHI⁸ und HOSEMAN, MOTZKUS und SCHOKNECHT⁹. Das Phasenproblem wird an anderer Stelle behandelt werden.

2. Intrapolationsverfahren und Sammelaktion

Gesetzt der Fall, das Phasenproblem sei gelöst, so kann man aus den Meßwerten (26) mittels (24) die Werte der Strukturamplitude $f(b)$ an den Orten b_h des durch Gl. (15) definierten reziproken Gitters bestimmen. Informationstheoretisch bedeutet dies die Kenntnis einer Funktion

$$R_{\text{exp}}(b) = \sum_{b \neq 0}^{|b| \leq 2/\lambda} f(b_h). \quad (32)$$

Führen wir mit EWALD¹⁰ die *lattice-peak-function* des reziproken Gitters ein

$$Z^{1/\nu_r}(b) = \frac{1}{v_r} \sum_h P(b - b_h), \quad (33)$$

wobei $P(b - b_h)$ eine Punktfunktion am Orte b_h im FOURIER-Raum mit dem Gewicht 1 ist¹¹, so kann man die Details von $R(b)$, die durch die Messung im BRAGGSchen Spektrometer erschlossen wurden, mathematisch darstellen durch

$$R_{\text{exp}}(b) = f'(b) Z^{1/\nu_r}(b), \quad (34)$$

dabei kann $f'(b)$ zwischen den einzelnen reziproken Gitterpunkten b_h beliebig als stetige oder unstetige Funktion interpoliert werden und muß lediglich in den Meßpunkten b_h durch die Meßwerte gehen. Es muß also gelten

$$\begin{aligned} f'(b) &= f(b_h), \quad \text{falls } b = b_h \\ &\text{für alle } 0 < |b_h| \leq 2/\lambda. \end{aligned} \quad (35)$$

Multipliziert man Gl. (34) mit seinem konjugiert komplexen Wert, so liefert dies wieder ganz entsprechend Gl. (5) die Details der Intensitätsfunktion, die meßtechnisch erfaßt worden waren¹⁴.

⁵ R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Acta Cryst. 5, 749 [1952].

⁶ R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Acta Cryst. 6, 318 [1953].

⁷ R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Acta Cryst. 6, 404 [1953].

⁸ R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Nature, Lond. 171, 785 [1953].

⁹ R. HOSEMAN, F. MOTZKUS u. G. SCHOKNECHT, Fortschr. Phys. 2, 1 [1954].

¹⁰ P. P. EWALD, Proc. Phys. Soc., Lond. 52, 167 [1940].

¹¹ Zum Begriff der Punktfunktion siehe die Funktionsalgebra von HOSEMAN und BAGCHI^{12, 13}.

¹² R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Z. Phys. 135, 50 [1953].

¹³ R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Z. Phys. 137, 1 [1954].

¹⁴ Fußnote¹⁴ auf S. 936.

Nun ist mit EWALD¹⁰ die Inverstransformierte von Z^{1/v_r} nichts anderes als die *lattice-peak-function* z des Kristallgitters

$$\mathfrak{F}^{-1}[Z^{1/v_r}(b)] = z(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} P(x - x_p), \quad (36)$$

wobei die Gitterpunkte x_p des Kristallgitters gegeben sind durch

$$x_p = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3;$$

a_i sind die schon in Gl. (16) benutzten Kantenvektoren einer Kristallgitterzelle und die p_i ganze positive oder negative Zahlen einschließlich Null. Bezeichnen wir die Inverstransformierte von $f'(b)$ mit $\varrho_0'(x)$

$$\varrho_0'(x) = \mathfrak{F}^{-1}[f'(b)], \quad (37)$$

so folgt aus Gl. (34) durch FOURIER-Inverstransformation

$$\mathfrak{F}^{-1}(R_{\text{exp}}) = \widehat{\varrho_0' z}. \quad (38)$$

Wären alle reziproken Gitterpunkte b_h meßtechnisch erfaßbar, so ist Gl. (38) identisch mit der gesuchten Elektronendichte ϱ_{∞} des Kristalls.

Ersetzt man nämlich in Gl. (34) $f'(b)$ durch die wahre Strukturamplitude und bezeichnet deren Inverstransformierte mit $\varrho_0(x)$

$$\mathfrak{F}^{-1}[f(b)] = \varrho_0(x), \quad (39)$$

so ist analytisch $\varrho_0'(x)$ unterschiedlich von $\varrho_0(x)$. Durch Faltung mit $z(x)$ entsteht aber auch hierbei dasselbe Ergebnis, das mit EWALD¹⁰ die Elektronendichte $\varrho_{\infty}(x)$ des unbegrenzt großen Kristalls genannt wird.

$$\varrho_{\infty}(x) = \widehat{\varrho_0 z} = \widehat{\varrho_0' z}. \quad (40)$$

Diese Tatsache erscheint zunächst paradox. Aber man beachte, daß $f' Z^{1/v_r}$ wegen Gl. (35) identisch ist mit $f Z^{1/v_r}$. Nach dem Eindeutigkeitssatz der FOURIER-Transformaton folgt hieraus zwanglos Gl. (40). Umgekehrt ist $\varrho_0(x)$ im allgemeinen außerhalb einer Gitterzelle vom Wert Null, was für $\varrho_0'(x)$

durchaus nicht zuzutreffen braucht. Ausgeschrieben folgt

$$\widehat{\varrho_0' z} = \sum_p \varrho_0'(x - x_p). \quad (41)$$

Es überlappen sich im allgemeinen benachbarte ϱ_0' -Zelleninhalte. Addiert man sie im Aufpunkt x , wie es durch das Faltungsprodukt Gl. (41) vorgeschrieben wird, so entsteht dann einfach der Wert ϱ_{∞} .

Statt der mit außerordentlich vielen Summanden arbeitenden FOURIER-Reihe Gl. (29) haben wir das Problem nun wesentlich vereinfacht und haben lediglich die für alle b durch Intrapolation definierte Funktion $f'(b)$ invers zu transformieren und das Ergebnis entsprechend Gl. (41) um jeden Gitterpunkt x_p zu entfalten. Die durch Überlappung der ϱ_0' dabei auftretende Summe konvergiert im Gegensatz zur FOURIER-Summe (29) außerordentlich schnell und enthält im allgemeinen praktisch nur einen Summanden.

Wir nennen Gl. (41) die „Sammelaktion“ im physikalischen Raum. Die Funktion $f'(b)$ wählt man sich durch geeignete Intrapolation so bequem als möglich mit der einzigen Einschränkung, daß sie Gl. (35) genügen muß. Dann ist die Inverstransformation Gl. (39) in vielen Fällen mit geringstem Aufwand durchführbar. In der gleichen Weise kann man die Meßfehler $\Delta f(b_h)$ zu einer Korrekturfunktion $\Delta f'(b)$ durch Intrapolation zusammenschließen und gewinnt dann eine qualitative Angabe für den Fehler von ϱ_{∞} .

Der im Abschnitt 1 angeführte Programmpunkt c) hat hier im wesentlichen seine Erledigung gefunden.

3. Extrapolationsverfahren und Approximation durch Gauß-Kurven

Im folgenden sollen nun die in den Punkten a) und b) des Abschnittes 1 aufgeworfenen Probleme behandelt werden. Als Beispiel betrachten wir die in Teil II dieser Untersuchungen ausführlich behandelte Strukturanalyse von NaCl. Trägt man die Strukturamplituden $f(b_h)$ der sog. starken NaCl-Reflexe logarithmisch als Funktion von b_h^2 auf, so

¹⁴ Natürlich hätte man auch noch Form und Breite der Kristallreflexe meßtechnisch auswerten können. Die Intensitätsfunktion ist dann nach EWALD¹⁰ sowie HOSEMANN und BAGCHI⁶ gegeben durch

$$I(b) = (1/v_r) |f(b)|^2 Z^{1/v_r} |S|^2,$$

wobei $S(b)$ die Gestaltamplitude des Kristalls ist, und der Bogen das Zeichen für das Faltungsprodukt (allgemein

$$G_1(b) \widehat{G_2(b)} = \int G_1(c) G_2(b-c) dv_c \quad \text{bzw.}$$

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

dv_c Volumelement im FOURIER-Raum; dv_y Volumelement im physikalischen Raum) ist. Da man aber nach HOSEMANN und BAGCHI⁶ den Verlauf der stetigen Funktion $|f(b)|^2$ innerhalb eines Reflexes nach dem heutigen Stande der Experimentiertechnik nicht mit auswertet, sondern nur den Integralwert benutzt, gelangt man durch Inverstransformation von $I(b)$ zur PATTERSON-Funktion und unabhängig davon zu einer Gestaltfunktion des Kristalls, die keine weiteren Informationen zur Elektronendichteverteilung innerhalb einer Gitterzelle liefert.

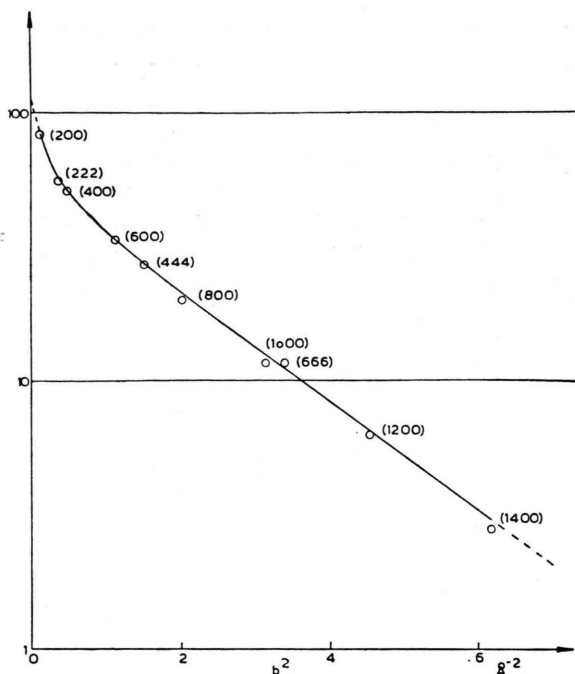


Abb. 3. Einige Strukturamplituden der „starken“ NaCl-Reflexe bezogen auf die Gitterzelle in logarithmischer Darstellung gegen b^2 . $\circ \circ \circ$ Meßpunkte; ——— Näherungsfunktion $f'(b)$ zur Interpolation der Meßpunkte, dargestellt durch eine Summe GAUSSscher Funktionen; — — — Extrapolationsfunktion, erhalten durch lineare Extrapolation für $b^2 \rightarrow 0$ bzw. durch analytische Fortsetzung von $f'(b)$ über den Meßbereich hinaus.

ergeben sich die in Abb. 3 dargestellten Meßpunkte. Es gelingt nun also in leichter Weise, mit genügender Genauigkeit innerhalb des Informationsbereiches die Meßpunkte durch eine Summe im 0-Punkt gelegener GAUSSscher Kurven zu interpolieren (ausgegener Kurventeil) und auch über den Meßbereich (hier $|b| = 2,49 \text{ \AA}$) hinaus zu extrapolieren (gestrichelter Kurventeil). In gleicher Weise gelingt die Extrapolation nach $|b| \rightarrow 0$.

Was bedeuten nun physikalisch betrachtet diese Extrapolationen? Beginnen wir mit der Extrapolation $|b| \rightarrow 0$.

¹⁵ Gewiß ist in vielen Fällen diese Gesamtzahl durch chemische Analyse wohl bekannt. Wie in Teil II gezeigt werden wird, läßt sich aber auch die Gesamtzahl der Elektronen in jedem Gitterbaustein durch Extrapolation $|b| \rightarrow 0$ bestimmen. Dieses Ergebnis ist sehr bedeutungsvoll, da es informationstheoretisch gesicherte Aussagen über die Natur der chemischen Bindung liefert.

¹⁶ Eine der Gl. (45) ähnliche Extrapolationsformel leitet auch IBERS (Fourth International Congress of Crystallography,

Die FOURIER-Transformierte von $\varrho_0(x)$ läßt sich in Form der folgenden Potenzreihe anschreiben:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(\varrho_0) &= e^{-2\pi i(b\bar{x})} \int \varrho_0(x) e^{-2\pi i(b, x-\bar{x})} dv_x \\ &= e^{-2\pi i(b\bar{x})} \int \varrho_0(x) \left(1 - \frac{2\pi i(b, y)}{1!} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{[2\pi i(b, y)]^2}{2!} - \dots \right) dv_x, \end{aligned} \quad (42)$$

(wobei $y = x - \bar{x}$).

Dabei sei

$$\bar{x} = \int x \varrho_0(x) dv_x / \int \varrho_0(x) dv_x \quad (43)$$

die Lage des Schwerpunktes der Elektronen der betrachteten Gitterzelle. Ist in gleicher Weise

$$\bar{x}_b^n = \frac{\int (b, x-\bar{x})^n \varrho_0(x) dv_x}{b^n \int \varrho_0(x) dv_x} \quad (44)$$

das n -te Moment dieser Elektronendichteverteilung in Richtung des Vektors b , so folgt für die Strukturamplitude im Hinblick auf Gl. (31)

$$\begin{aligned} f(b) &= e^{-2\pi i(b\bar{x})} f(0) (1 - 2\pi^2 b^2 \bar{x}_b^2 + \dots) \\ &\sim e^{-2\pi i(b\bar{x})} f(0) e^{-2\pi^2 b^2 \bar{x}_b^2} \quad \text{für kleine } |b|. \end{aligned} \quad (45)$$

Diese Näherung ist mit $|b| \rightarrow 0$ beliebig gut. Trägt man also $\log f'(b)$ auf gegen b^2 , so ist die Extrapolation nach $|b| \rightarrow 0$ stets als gerade Linie erlaubt, welches auch immer die Kristallstruktur sei. Damit ist man in der Lage, aus den experimentellen Daten informationstheoretisch einwandfrei die durch Gl. (31) definierte Elektronenzahl in einer Gitterzelle ohne jede Zusatzhypothese zu bestimmen^{15, 16}.

Diskutieren wir nun die Extrapolation außerhalb des Informationsbereiches $|b| \geq 2/\lambda$. Wenn wir erst nach Abb. 3 innerhalb des Meßbereiches ein Bildungsgesetz für $f(b)$ entdeckt haben derart, daß es sich additiv aus M GAUSSschen Summanden

$$f'(b) = \sum_{i=1}^M A_i e^{-\pi^2 a_i^2 b^2} \quad (46)$$

zusammensetzt, so können wir vom physikalischen Standpunkt mit an Gewißheit grenzender Sicherheit das Folgende sagen:

Montreal 1957, Abstracts of Communications, S. 127) für Elektronenstrahlinterferenzen ab. Dort ist die Strukturamplitude bekanntlich proportional zu

$$g(b) = [f(0) - f(b)]/b^2$$

und liefert nach Gl. (45) somit den Grenzwert

$$\lim_{b \rightarrow 0} g = 2\pi^2 \bar{x}_b^2.$$

Auch außerhalb des Informationsbereiches wird diese GAUSS-Summe Gültigkeit haben. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß außerhalb des Informationsbereiches noch weitere GAUSS-Summanden existieren, die im Informationsbereich unmeßbar klein waren. Welches auch immer die Summanden seien, eines wissen wir mit Sicherheit: Damit sie innerhalb des Informationsbereiches nicht merklich, außerhalb aber wesentlich sind, müssen ihre Parameter A_m weit kleiner als die bereits erfaßten A_1, A_2, \dots, A_M sein, wobei die a_{M+1}, a_{M+2}, \dots gleichfalls klein sein müssen gegenüber den gemessenen Parametern a_1, a_2, \dots, a_M . Die a_{M+1} müssen so klein sein, daß auch an der informationstheoretischen Grenze $|b| = 2/\lambda$ der Exponent $\pi^2 a_m^2 b^2$ noch klein gegenüber 1 ist, d. h.

$$a_{M+1}, a_{M+2}, \dots < \frac{\lambda}{2\pi}$$

$$|A_{M+1}|, |A_{M+2}|, \dots \ll |A_1|, \dots, |A_M|. \quad (47)$$

Durch FOURIER-Inverstransformation folgt aus (46)

$$\varrho_0'(x) = \sum_{i=1}^M \frac{A_i}{\pi^{1/2} a_i^3} e^{-(x/a_i)^2}. \quad (48)$$

Arbeitet man also z. B. mit Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$), so kann man sagen, daß man durch Analyse des Informationsbereiches $|b| < 2/\lambda$ alle GAUSS-Summanden mit $a_i \geq 0,1 \text{ \AA}$ erfaßt hat, daß es aber durchaus noch möglich ist, daß die Elektronendichteverteilung $\varrho_0(x)$ GAUSS-Summanden mit $a_i < 0,1 \text{ \AA}$ enthält. Diese sind gleichbedeutend damit, daß in der Nähe der Atomkerne (unterhalb $0,1 \text{ \AA}$) die Elektronendichteverteilung noch Abweichungen von Gl. (48) aufweist, die deshalb merklich sein können, weil die $A_{M+1} \dots$ zwar klein, die $a_{M+1} \dots$ aber auch weit kleiner sind, so daß die Faktoren A_{M+1}/a_{M+1}^3 durchaus vergleichbar werden mit den aus den Experimenten bestimmten Faktoren $A_1/a_1^3 \dots$.

Im Gebiet der Elektronenschalen aber (bei Entfernungen größer als $0,1 \text{ \AA}$ vom Atomkern) spielen diese durch mangelhafte Größe des Informationsbereiches möglichen Zusatzsummanden mit Sicherheit gar keine Rolle. Dort liegt die Elektronendichteverteilung informationstheoretisch eindeutig gesichert durch die experimentellen Daten fest.

4. Der Abbrucheffect der Fourier-Synthese

Während die Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen informationstheoretisch gesicherte Aus-

künfte liefert über die Elektronendichteverteilung im Kristall außerhalb der Atomkerne, treten dagegen bei der FOURIER-Synthese (29) z. Tl. gewaltige Fehler auch im Gebiet der Elektronenschalen auf, die als Abbrucheffect bekannt sind.

Wir können sie in einfacher Weise mittels eines Faltungsintegrals wie folgt berechnen. Es sei $F_a(b)$ die Meßbereichgestaltfunktion im FOURIER-Raum (vgl. hierzu die Funktionenalgebra HOSEMANN und BAGCHI^{12, 13} und die Beugungsmikroskopie von HOSEMANN und BONART¹⁷). Diese ist definiert durch

$$F_a(b) = \begin{cases} 1 & \text{für alle } |b| \leq 2/\lambda \\ 0 & \text{für alle } |b| > 2/\lambda \end{cases} \quad (49)$$

Ihre Inverstransformierte $f_i(x)$ wird Präzisionsfunktion genannt und lautet

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}^{-1}[F_a(x)] &= f_i(x) \\ &= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 3 \frac{\sin \frac{4\pi r}{\lambda} - \frac{4\pi r}{\lambda} \cos \frac{4\pi r}{\lambda}}{\left(\frac{4\pi r}{\lambda}\right)^3}, \end{aligned} \quad (50)$$

wobei $r = |x|$ der Betrag des Vektors x im physikalischen Raum ist. Die bei der FOURIER-Synthese erfaßte Streuamplitude lautet dann

$$R_{\text{exp}} = f(b) Z^{1/2} F_a(b). \quad (51)$$

Durch Inverstransformation folgt hieraus nach dem Faltungssatz

$$\varrho_{\infty \text{ exp}} = \widehat{\varrho_{\infty} f_i}. \quad (52)$$

Da die Halbwertsbreite von $f_i(x)$ gegeben ist durch

$$r_{1/2} = \lambda/2\pi, \quad (53)$$

werden durch die Faltungsoperation zunächst alle Feinheiten von ϱ_{∞} , die schmäler sind als $r_{1/2}$, völlig verschmiert. Wieder sind eventuelle Feinheiten von ϱ_0 in der Nähe der Atomkerne nicht mehr auflösbar. Darüber hinaus erzeugen aber die Beugungsnebenmaxima von $f_i(x)$ auch im Gebiet der Elektronenschalen eine außerordentliche Verzerrung der Elektronendichten, die in den Niveaulinien-Darstellungen zu den in der Literatur bekannten rosettenförmigen Gebilden führen (vgl. insbesondere auch NOWACKI¹⁸).

Da bei der FOURIER-Synthese (27) jeder einzelne Meßwert $f(b_h)$ als FOURIER-Summand in Rechnung gestellt werden muß, aber die $f(b_h)$ außerhalb des Informationsbereiches in keiner Weise experimentell

¹⁷ R. HOSEMANN u. R. BONART, Z. Phys. **146**, 350 [1956].

¹⁸ W. NOWACKI, FOURIER-Synthese von Kristallen, Birkhäuser-Verlag, Basel.

zugänglich sind, ganz abgesehen davon, daß ihre Zahl so groß ist, daß der rechnerische Aufwand untragbar wäre, hat man verschiedene Verfahren entwickelt (z. B. BRILL und Mitarbb.¹⁹, RENNINGER²⁰ und VAN RAIJEN²¹), diese Schwierigkeiten zu umgehen. Diese Verfahren sind aber z. Tl. mit methodischen Fehlern behaftet.

Die Rosetten, die immer dann auftreten, wenn es nicht gelang, den Abbrucheffect völlig zu unterdrücken, geben keinerlei Hinweis auf die wahre Elektronendichteverteilung im Kristall, insbesondere ist es natürlich unmöglich, daraus Feinheiten über die Bindungszustände der Kristallbausteine herleiten zu wollen.

5. Rest-Fourier-Synthese

Bei der Durchführung einer Strukturbestimmung mit Hilfe der GAUSS-Approximation wird die Übereinstimmung der Näherungsstrukturamplituden $f'(b)$ der

Gl. (46) mit den Meßwerten $f(b_h)$ nicht exakt erfüllt sein (vgl. Abb. 3). Sind die Abweichungen größer, als die Meßfehler $\Delta f(b_h)$ es zulassen, so müssen die Rest-Fourier-Koeffizienten $\delta f(b_h) = f(b_h) - f'(b_h)$ durch eine Rest-Fourier-Synthese berücksichtigt werden

$$\delta \rho_\infty(x) = \sum_h \delta f(b_h) e^{-2\pi i(b_h x)} \quad (54)$$

und die Korrekturen $\delta \rho_\infty$ der durch Inverstransformation von $f'(b)$ z^{1/v_r} erhaltenen Elektronendichte ρ_∞ hinzugefügt werden.

Im Fall komplizierterer Strukturen wird dieser Zusatzterm $\delta \rho_\infty$ in vielen Fällen zweifellos nicht vernachlässigbar klein sein. Die Auswertung wird dann also aufwendiger. Trotzdem bietet sie gegenüber der Total-Fourier-Synthese Gl. (27) den großen Vorteil stark reduzierten Rechenaufwandes, da ja wesentliche Teile der Funktion $f(b)$ bereits durch Faltungstransformation verarbeitet wurden, die Nachteile der Fourier-Synthese also nur die Restterme betreffen.

¹⁹ R. BRILL, H. C. GRIMM, C. HERMANN u. CL. PETERS, Ann. Phys., Lpz. 34, 393 [1939].

²⁰ M. RENNINGER, Acta Cryst. 5, 711 [1952].

²¹ L. V. RAIJEN, Selected Topics in X-Ray Crystallography, Editor J. Bouman, Amsterdam.

NOTIZEN

Zum Zerfall der Palladium-Isomere Pd^{105m} und Pd^{109m}

Von TH. STRIBEL *

Hochspannungslaboratorium Hechingen und Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 12 a, 939—940 [1957]; eingegangen am 10. Oktober 1957)

Die von FLAMMERSFELD¹ beschriebenen und den Massenzahlen 105 und 109 zugeordneten beiden Palladium-Isomere von 23 sec und 4,8 min Halbwertszeit wurden mittels schneller Li(d, n)-Neutronen über einen (n, 2 n)-Prozeß an Palladium-Metall erzeugt und mit einem Szintillations- γ -Spektrometer neu untersucht. Die γ -Energien wurden mit Hilfe eines 100-Kanal-Analysators vermessen und aus dem Intensitätsverhältnis der RÖNTGEN-K-Linie zur γ -Linie unter Berücksichtigung von Korrekturen für die Empfindlichkeit des NaI-Kristalls, Absorption im Präparat und in der Kristallfassung sowie für die K-Schalen-Fluoreszenzausbeute² die K-Konver-

sionskoeffizienten α_K bestimmt. Da sich die beiden γ -Peaks stark überdecken, wurde von dem sofort nach der Bestrahlung aufgenommen Spektrum das nach dem Abfallen der 21-sec-Aktivität erhaltene des reinen 4,8-min-Isomers abgezogen und so die beiden Anteile getrennt erhalten. Weiter haben wir die Halbwertszeiten der γ -Aktivitäten sowie das Verhältnis ihrer Anfangsintensitäten bei definierter Bestrahlungszeit genauer ermittelt:

Pd^{105m} : $T = 21,3 \pm 0,5$ sec

Die gemessene γ -Energie von 216 ± 5 keV stimmt mit der von FLAMMERSFELD¹ für die Konversionselektronen gemessenen Energie von etwa 200 keV gut überein. Für α_K erhalten wir den Wert von $0,30 \pm 0,05$.

Pd^{109m} : $T = 4,75 \pm 0,05$ min

Wir messen für die γ -Energie einen Wert von 188 ± 5 keV, der damit etwa 15 keV höher liegt als der von KAHN³ ebenfalls mit dem Szintillations-Spektrometer gemessene. α_K ergibt sich zu $0,60 \pm 0,1$.

* Jetzt Battelle-Institut, Frankfurt/Main, Wiesbadener Str.

¹ A. FLAMMERSFELD, Z. Naturforsch. 7 a, 296 [1952].

² I. BERGSTRÖM in: K. SIEGBAHN, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, Amsterdam 1955, S. 630.

³ J. H. KAHN, Oak Ridge National Laboratory Unclassified Report ORNL-1089 (Nov. 1951).