Neue Möglichkeiten der Kristallstruktur-
bestimmung aus Pulverdaten
durch die Nutzung resonanter Streuung
von Röntgenstrahlung
und der „Maximum Entropy“ Methode

Karsten Burger

Neue Möglichkeiten der Kristallstruktur-bestimmung aus Pulverdaten durch die Nutzung resonanter Streuung von Röntgenstrahlung und der „Maximum Entropy“ Methode

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karsten Burger

aus Mannheim

a.d. 1997

Meinen Freunden gewidmet.

Autor: K. Burger
Institut für Kristallographie der Universität
Charlottenstraße 33, D–72070 Tübingen
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1997
Dekan: Prof. Dr. D. Kern
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Prandl
2. Berichterstatter: Dr. J. Ihringer

Vorwort

Das Grundthema dieser Arbeit ist die Möglichkeit, Kristallstrukturen aus Pulvermessungen bestimmen zu können, obwohl man bei diesen Messungen mit vielen Einschränkungen leben muß, wenn man sie mit den bekannten Möglichkeiten der Einkristallmessungen vergleicht. Wie gezeigt wird, ist ein wesentlicher Fortschritt bei Strukturbestimmungen aus Pulverdaten durch die Verwendung des Effektes der resonanten Streuung von Röntgenstrahlung möglich.

Dabei nützt man aus, daß eine im Kristall enthaltene Atomsorte ihre Streubeiträge zu den Reflexintensitäten deutlich verändert, wenn man die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung nahe an einer Absorptionskante dieser Atomsorte wählt. Auf theoretischen Ideen von *W. Prandl* (1990 [1]; 1994 [2]) und den ersten experimentellen Arbeiten meines Vorgängers *W.F. Limper* (1993 [3]) aufbauend, konnten viele theoretisch und praktisch wichtige Probleme geklärt werden und die Methoden wesentlich erweitert werden, so daß man sich nun an ein „echtes“ Problem einer bisher ungelösten Kristallstruktur, an der man nur Pulvermessungen durchführen kann, wagen kann.

Wem diese Arbeit vielleicht etwas zu auführlich geraten ist, den bitte ich um Entschuldigung — ich habe nicht auf Kürze den größten Wert gelegt, die nur allzu oft auf Kosten der Transparenz und praktischen Anwendbarkeit geht, sondern darauf, einem Anwender oder einem eventuellen Nachfolger alle wichtigen Informationen in übersichtlicher Weise zu geben. Auch deshalb wurden eine Reihe von Tabellen, einige Beispiel-Eingabedateien für Rechenprogramme und zwei Programme in den Anhang aufgenommen, der dadurch etwas umfangreich geworden ist.

Sowohl die Theorie der Kristallstrukturbestimmung mittels resonanter (anomaler) Streuung als auch die praktischen Verfahren werden in ihrer Anwendung auf das Gebiet ausführlich dargestellt, ebenfalls die Maximum-Entropy Methode, die sich geradezu als „maßgeschneidert“ herausgestellt hat. Hier bin ich auch auf die theoretischen Grundlagen eingegangen, um sie über die Anwendung als reines „Kochrezept“ hinaus durchschaubar zu machen.

Ich habe versucht, mit Zusammenfassungen am Ende jedes Kapitels dem eiligen Leser zu ermöglichen, rasch einen Überblick zu gewinnen. Die verwendeten Computerprogramme sind per *Internet* erhältlich unter der Adresse ‘http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki’.

Tübingen, im August a.d. 1997.

Einleitung

In dieser Arbeit wird darüber berichtet, wie man aus Pulverbeugungsdiagrammen wertvolle Information über eine unbekannte Kristallstruktur gewinnen kann, die bisher mit keinem anderen Verfahren erhalten werden kann: man kann das **Phasenproblem der Optik** teilweise überwinden, und man kann Differenz- und partielle Pattersondichten berechnen, was bisher nur dem Einkristallfall vorbehalten war. Oft hat man aber große Schwierigkeiten, von interessanten Stoffen Einkristalle herzustellen, die die nötige Qualität für Einkristalluntersuchungen haben — dann ist man auf Pulvermessungen angewiesen.

Die Grundidee ist die **Nutzung der resonanten Streuung** einer bestimmten Sorte von im Kristall enthaltenen Atomen. Bisher wurde die resonante Streuung in Pulvermessungen im wesentlichen nur benutzt, um den Streukontrast von im Periodensystem benachbarten Atomsorten zu erhöhen und dann eine Rietveld Modellverfeinerung durchzuführen. Die prinzipielle Machbarkeit der Phasenbestimmung wurde in einer Promotionsarbeit meines Vorgängers *W. Limper* (1993 [3]) experimentell gezeigt. Dazu muß man mindestens eine Messung mit einer Photonenenergie der Röntgenstrahlung nahe und eine Messung entfernt von der Absorptionskante durchführen. Wenn man die Streuintensitäten der aus dem Pulverdiagramm eindeutig bestimmbaren Reflexe bei den verschiedenen Messungen vergleicht, so kann man Informationen über die Teilstruktur genau diese Atomsorte erhalten, wenn die restlichen Atome des Kristalls im wesentlichen unverändert streuen. Mit dieser bekannten Teilstruktur kann man dann die Phasen derjenigen eindeutigen Reflexe berechnen, zu denen die resonant streuenden Atome signifikant beitragen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Theorie von *W. Prandl* (1990 [1]) und die experimentellen Verfahren verfeinert und an realistischen Beispielen experimentell angewendet.

Wenn man außer einer kantennahen und einer kantenfernen noch eine zusätzliche Messung bei mittlerer Photonenenergie durchführt, so kann man theoretisch auch die „Pseudointensitäten“ der Teilstruktur der resonant streuenden Atomsorte alleine berechnen und damit eine **partielle Pattersondichte** bestimmen (*Prandl* 1994 [2]). Diese, aber bis zu einem gewissen Grade auch schon die einfache Differenz zweier Pattersondichten bei verschiedenen Photonenenergien (**Differenz-Pattersondichte**), sind viel leichter zu interpretieren als die mit nur einer Messung allein zugängliche gewöhnliche Pattersondichte, da eine große Zahl von Maxima in dieser wegfallen, bei denen nicht-resonant streuende Atome beteiligt sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals partielle Pattersondichten experimentell bestimmt werden.

Dazu mußte die Algebra weiterentwickelt werden, da sich manche theoretisch abgeleitete Gleichungen praktisch als nicht anwendbar erwiesen, da sie eine zu hohe Meßgenauigkeit der Intensitäten der Röntgenreflexe benötigen. Das Problem der Messung an Strukturen, die mehr als Symmetrie $P\bar{1}$ haben (also mehr als nur ein Inversionszentrum) haben, mußte gelöst werden. Auf der experimentellen Seite wurden im Synchrotron-Strahlungslabor HASYLAB (DESY, Hamburg) verschiedene Messungen am kubischen Eisengranat $Fe_2Ca_3Ge_3O_{12}$ durchgeführt, einer nicht-trivialen Kristallstruktur, bei der starke Reflexüberlappungen im Beugungsdiagramm auftreten. Zusätzlich konnten an der Kristallstruktur von $SrSO_4$ Reflexphasen bestimmt werden, nachdem *R. Papoular* (LLB, Saclay) und *D. Cox* (NSLS, Brookhaven) Meßdaten zur Verfügung gestellt hatten.

Auf der Auswertungsseite wurde die sogenannte **„Methode der maximalen Entropie"** (engl. *Maximum Entropy Method*, abgekürzt MEM oder MaxEnt) erprobt und erweitert, die zur Berechnung der Elektronendichteverteilungen im Kristall und der verschiedenen Pattersondichten verwendet werden kann. Diese ist allerdings in der Kristallographie recht neu und ist auch nicht unumstritten, wenn es um das Studium kleiner Details von Dichteverteilungen geht; sie hat sich aber im Zusammenhang mit den hier behandelten Problemen als eine sehr leistungsfähige und wichtige Methode erwiesen, wenn es um das Auffinden der Atompositionen in einer unbekannten Struktur geht. Insbesondere kann man Informationen in Form verschiedenartiger Zwangsbedingungen in die MEM-Rechnung einfließen lassen, die man bei einer konventionellen Fourier-Rechnung der Elektronendichte hätte weglassen müssen.

Im **ersten Kapitel** werden die Grundlagen der resonanten Röntgenbeugung in der Theorie behandelt: die allgemeine Beugungstheorie, die Verwendung der resonanten Streuung in Einkristallmessungen und die Anwendung auf Pulvermessungen. Im **zweiten Kapitel** wird das „Verfahren der maximalen Entropie" erläutert, wobei auch kurz auf die „Bayessche Logik" eingegangen wird, welche die Grundlage des Verfahrens ist und eine Erweiterung des üblichen durch Häufigkeiten definierten Wahrscheinlichkeitsbegriffs verwendet. Am Ende des Kapitels wird die praktische Anwendung in der Kristallographie diskutiert, bei der üblicherweise einige Näherungen gemacht werden.

Im **dritten Kapitel** wird die Wirksamkeit der neuartigen „A-Zwangsbedingungen" für die erweiterte MaxEnt-Methode mit Hilfe von Simulationen an zwei verschiedenen Substanzen gezeigt. Im letzten, dem **vierten Kapitel** werden die verschiedenen Meßtechniken und praktischen Ergebnisse präsentiert, angereichert noch um die erste Rietveld-Verfeinerung mit sechs verschiedenen Pulverdiagrammen an drei Diffraktometern verschiedenen Typs, durchgeführt mit dem institutseigenen von *H. Ritter* und *J. Ihringer* in letzter Zeit erweiterten Programm SIMREF2.4, und unter Ausnutzung des Effektes der resonanten Streuung.

Inhaltsverzeichnis

Schlußwort

Das höchste Prinzip ist ohne Worte. Gäbe es aber überhaupt keine Worte, wodurch könnte es sich dann als Prinzip offenbaren?

Inschrift auf einer chinesischen Buddha-Steinfigur aus dem Jahre 746.

In dieser Arbeit werden Methoden präsentiert, wie man aus Pulverbeugungsdiagrammen neuartige Informationen zur Strukturbestimmung unbekannter Substanzen gewinnen kann, die bisher nur in Einkristallmessungen zugänglich waren. Aufbauend auf den theoretischen Arbeiten von *Prof. Prandl* (1990 [1]; 1994 [2]) und den ersten experimentellen Versuchen von *W. Limper* (1993 [3]) konnten sowohl die theoretischen als auch praktischen Möglichkeiten soweit ausgebaut werden, daß nun der allgemeinen Anwendung keine Hindernisse mehr entgegenstehen.

Obwohl bei Pulvermessungen ein großer Informationsverlust verglichen mit dem Einkristallfall hingenommen werden muß, kann man durch die Nutzung des Effektes der resonanten Streuung von Röntgenstrahlung in gewissem Maß auch mit Pulvern entsprechende Informationen gewinnen:

- Differenz- und partielle Pattersondichten: sie sind wesentlich einfacher zu interpretieren als 'normale' Pattersondichten,
- Einen Teil der Phasen bzw. Vorzeichen von Strukturfaktoren, womit das *Phasenproblem der Optik* überwunden werden kann.

Die notwendigen theoretischen und praktischen Verfahren wurden ausführlich dargestellt, und die Methoden auf die Substanzen $SrSO_4$ und $Fe_2Ca_3Ge_3O_{12}$ angewandt. Zusätzlich konnte für die *Methode der maximalen Entropie* die Nützlichkeit in diesem Zusammenhang gezeigt werden. Diese Methode ist ein Versuch der Anwendung der *Bayesschen Wahrscheinlichkeitslogik*, welche einen erweiterten Wahrscheinlichkeitsbegriff verwendet. Diese neuen Konzepte wurden ebenfalls ausführlich diskutiert. Die Maxent-Methode hat als bisher einzige die Möglichkeit, alle in resonanten Pulvermessungen erhaltenen Informationsarten zu verwenden, (in der Reihenfolge abnehmenden Informationsgehaltes:)

- 'F-Zwangsbedingung': eindeutig phasierte Reflexe, $F = A + iB$.
- 'A-Zwangsbedingung': 'teilweise phasierte' Reflexe, $F' = A' + iB'$,
  wobei hier nur A' und $|B'|$ bekannt sind,
  mit $A' = |F|\cos(\Phi - \Psi_\sigma)$
  und $|B'| = |F|\,|\sin(\Phi - \Psi_\sigma)|$.
- 'I-Zwangsbedingung': nur Betrag $|F|$ bekannt.

- 'G-Zwangsbedingung': nur Summe der Intensitaten mehrerer im Pulverdiagramm überlagerter Reflexe bekannt.

Damit ist die MaxEnt-Methode ein sehr wichtiges Werkzeug für die praktische Durchführung von Strukturbestimmungen mittels resonanter Streuung. Im Ausblick erscheint es nicht zu gewagt, den hier vorgestellten Methoden wichtige Anwendungen bei der Aufklärung chemischer und biologischer Kristallstrukturen vorauszusagen.

Literatur

[1] W. Prandl, *Phase determination and Patterson maps from multiwavelength powder data*, Acta. Cryst. **A46**, 988 (1990).

[2] W. Prandl, *Phase determination from X-ray powder diffraction data. II. Partial Patterson maps and the localisation of anomalously scattering atoms*, Acta. Cryst. **A50**, 52 (1994).

[3] W. Limper, *Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung bei mehreren Wellenlängen simultan — Anwendungen zur anomalen Dispersion und zur Teilchengrößenbestimmung*, Doktorarbeit, Universität Tübingen, 1993.

[4] D. Cox, in *Synchrotron radiation crystallography*, herausgegeben von P. Coppens (Academic Press, London, 1992), Chap. 6, pp. 105–138.

[5] A. Kirfel, A. Petcov & K. Eichhorn, *Anisotropy of anomalous dispersion in X-ray diffraction*, Acta. Cryst. **A47**, 180 (1991).

[6] *International Tables for Crystallography, Vol. C: Mathematical, physical and chemical Tables*, herausgegeben von A. Wilson (Kluwer academic, Dordrecht: Holland, 1992).

[7] R. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays* (Oxbow Press, Woodbridge, Connecticut, 1982), reprint der Originalausgabe von 1948.

[8] G. Chapuis, D. H. Templeton & L. K. Templeton, *Solving crystal structures using several wavelengths from conventional sources. Anomalous scattering by Holmium*, Acta. Cryst. **A41**, 274 (1985).

[9] D. Cromer & D. Liberman, *Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays*, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).

[10] D. Cromer & D. Liberman, *Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of absorption edges*, Acta. Cryst. **A37**, 267 (1981).

[11] D. Cromer, *Calculation of anomalous scattering factors at arbitrary wavelengths*, J. Appl. Cryst. **16**, 437 (1983).

[12] D. Creagh, *Tables of X-ray absorption corrections and dispersion corrections: the new versus the old*, N. Instr. Meth. **A295**, 417 (1990).

[13] G. Stout & L. Jensen, *X-ray structure determination — a practical guide* (Wiley, New-York, 1989).

[14] *Fundamentals of crystallography*, herausgegeben von C. Giacovazzo (Oxford press, New-York, 1992).

[15] R. Khan, R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas & D. Andre, J. Appl. Cryst. **15**, 330 (1982).

[16] M. Ohmaasa & K. Ohsumi, *Determination of Laue Class from Diffraction Data of Polycrystalline Materials*, Acta. Cryst. **A51**, 87 (1995).

[17] M. Buerger, *Vector Space* (Wiley, New-York, 1959).

[18] S. Abrahams, *Detection of inversion centers using the Patterson function*, Z. Krist. **125**, 48 (1967).

[19] A. Mighell & J. Rodgers, *Lattice Symmetry Determination*, Acta. Cryst. **A36**, 321 (1980).

[20] A. Patterson, *A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.*, Phys. Rev. **46**, 372 (1934).

[21] R. Pepinsky & Y. Okaya, *Determination of crystal structures by means of anomalously scattered X-rays*, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. **42**, 286 (1956).

[22] R. Pepinsky, in *Patterson and Pattersons — fifty years ...*, Int. union of cryst., herausgegeben von J. Glusker, B. Patterson & M. Rossi (Oxford university press, New-York, 1987), pp. 451–481.

[23] S. Radhakrishnan, *Wissenschaft und Weisheit* (Nymphenburger, 1961).

[24] J. Karle, *Some developments in anomalous dispersion for the structural investigation of macromolecular systems in biology*, Int. J. Quant. Chem. Symp. **7**, 357 (1980).

[25] J. Karle, *Macromolecular structure from anomalous dispersion*, Physics today 356 (1989).

[26] S. Kek, K. Eichhorn & K. Fischer, *Strukturlösungstechniken mit anomaler Dispersion*, 1995, Vorträge im Kloster Hünfeld am 22./23. Februar 1995: Arbeitstagung zur anomalen Dispersion.

[27] W. Hendrickson, J. Smith, R. Phizackerley & E. Merritt, *Crystallographic structure analysis of Lamprey Hemoglobin from anomalous dispersion of synchrotron radiation*, Proteins: structure, function and genetics **4**, 77 (1988).

[28] W. Hendrickson, *Determination of Macromolecular Structures from Anomalous Diffraction of Synchrotron Radiation*, Science **254**, 51 (1991).

[29] J. Karle, *Linear algebraic analyses of structures with one predominant type of anomalous scatterer*, Acta. Cryst. **A45**, 303 (1989).

[30] G. Bodo, H. Dintzis & J. K. und H.W. Wyckoff, Proc. Roy. Soc. **253**, 91 (1959), (Struktur von Myoglobin).

[31] M. Sakata & M. Sato, *Accurate Structure Analysis by the Maximum-Entropy Method*, Acta. Cryst. **A46**, 263 (1990).

[32] W. Limper, W. Prandl & T. Wroblewski, *Sign determination from powder diffraction data of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$*, Mat. Sci. Forum **79**–**82**, 221 (1991).

[33] C. J. Gilmore, *Maximum entropy and Bayesian statistics in crystallography: a review of practical applications*, Acta. Cryst. **A52**, 561 (1996).

[34] *Papers on probability, statistics ans statistical physics*, herausgegeben von R. Rosenkrantz (Reidel, Dordrecht: Holland, 1983), Sammlung mit Wiederabdruck von Originalartikeln von Jaynes.

[35] H. Jeffreys, *Theory of probability* (Clarendon Press, Oxford, 1939).

[36] *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, *Fundamental Theories in Physics*, herausgegeben von J. Skilling (Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, London, 1989).

[37] D. Sivia, *Data analysis — a Bayesian tutorial* (Clarendon Press, Oxford, 1996).

[38] E. T. Jaynes, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, herausgegeben von J. Skilling (Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, London, 1989).

[39] S. Brandt, *Statistical and computational methods in data analysis* (North Holland, Amsterdam, 1976).

[40] M. Tribus, in *The Maximum-Entropy formalism*, herausgegeben von R. Levine & M. Tribus (MIT press, Cambridge, 1979).

[41] A. J. M. Garrett, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, herausgegeben von J. Skilling (Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, London, 1989).

[42] J. G. Cramer, Rev. Mod. Phys. **58**, 647 (1986).

[43] K. R. Popper, *Logik der Forschung*, *Die Einheit der Geisteswissenschaften* (Mohr, Tübingen, 1934).

[44] T. S. Kuhn, *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, *taschenbuch wissenschaft* (Suhrkamp, Frankfurt, 1973), engl. Originalausgabe 1962.

[45] P. Feyerabend, *Wider den Methodenzwang — Skizze einer anarchistischen Erkenntnistheorie, taschenbuch wissenschaft* (Suhrkamp, Frankfurt, 1976).

[46] Gerthsen, Kneser & Vogel, *Physik* (Springer, Berlin, 1995).

[47] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet, *Grundlagen der statistischen Physik* (de-Gruyter, Berlin, 1994).

[48] C. Shannon, *A mathematical theory of communication*, Bell System Tech. J. **27**, 379, 623 (1948).

[49] *Maximum Entropy in action — a collection of expository essays*, herausgegeben von R. Buck & V. A. Macaulay (Clarendon, Oxford, 1991).

[50] M. Sakata, R. Mori, S. Kumazawa, M. Takata & H. Toraya, *Electron density distribution from X-ray powder data by use of profile fits and the Maximum-Entropy Method*, J. Appl. Cryst. **23**, 526 (1990).

[51] M. Takata, M. Sakata, S. Kumazawa, F. Larsen & B. Iversen, *A Direct Investigation of Thermal Vibrations of Beryllium in Real Space through the Maximum-Entropy Method Applied to Single-Crystal Data*, Acta. Cryst. **A50**, 330 (1994).

[52] R. Papoular, W. Prandl & P. Schiebel, *Maximum Entropy and Bayesian Methods* (Kluwer, Dordrecht: Holland, 1992).

[53] R. Papoular, A. Zheludev, E. Ressouche & J. Schweizer, *The inverse Fourier problem in the case of poor resolution in one given direction: the Maximum-Entropy solution*, Acta. Cryst. **A51**, 295 (1995).

[54] D. Sivia & W. David, *A Bayesian approach to extracting structure-Factor amplitudes from powder diffraction data*, Acta. Cryst. **A50**, 703 (1994).

[55] T. Haibach & W. Steurer, *Five-dimensional symmetry minimum function and Maximum-Entropy method for ab initio solution of decagonal structures*, Acta. Cryst. **A52**, 277 (1995).

[56] G. Bourenkov, A. Popov & H. Bartunik, *A Bayesian approach to Laue diffraction analysis and its potential for time-resolved protein crystallography*, Acta. Cryst. **A52**, 797 (1996).

[57] B. Iversen, F. Larsen, M. Souhassou & M. Takata, *Experimental evidence for the existence of non-nuclear maxima in the electron density distribution of metallic Beryllium. A comparative study of the Maximum entropy method and the multipole refinement method*, Acta. Cryst. **B51**, 580 (1995).

[58] K. Burger, W. Prandl & S. Doyle, *Structure determination from powder data using anomalous scattering: difference and partial Patterson densities, and phases of structure factors*, Z. Kristall. **212**, 493 (1997).

[59] G. Bricogne, *A Bayesian statistical theory of the phase problem. I. A multichannel maximum-entropy formalism for constructing generalized joint probability distributions of structure factors*, Acta. Cryst. **A44**, 517 (1988).

[60] G. Bricogne & C. Gilmore, *A multisolution method of phase determination by combined maximization of entropy and likelyhood. I. Theory, algorithms and strategy*, Acta. Cryst. **A46**, 284 (1990).

[61] M. Sakata, T. Uno, M. Takata & R. Mori, *Electron density in Rutile (TiO_2) by the Maximum Entropy Method*, Acta. Cryst. **B48**, 591 (1992).

[62] M. Sakata, T. Uno, M. Takata & C. J. Howard, *Maximum-Entropy-Method Analysis of Neutron Diffraction Data.*, J. Appl. Cryst. **26**, 159 (1993).

[63] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata & M. Sakata, *MEED: a program package for electron-density-distribution calculation by the maximum-entropy-method*, J. Appl. Cryst. **26**, 453 (1993).

[64] S. Kumazawa, M. Takata & M. Sakata, *On the single-pixel approximation in maximum-entropy analysis*, Acta. Cryst. **A51**, 47 (1995).

[65] M. Takata & M. Sakata, *The influence of the completeness of the data set on the charge density obtained with the maximum-entropy method. A re-examination of the electron density distribution in Si.*, Acta. Cryst. **A52**, 287 (1996).

[66] D. Collins, *Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximation*, Nature **298**, (1982), 1. July 1982; iterativer MEM Algorithmus für die Kristallographie.

[67] S. Gull & G. Daniell, *Image reconstruction from incomlete and noisy data*, Nature **272**, (1978), 20. April 1978; Astronomische Anwendung der MEM.

[68] S. Wilkins, J. Varghese & M. Lehmann, *Statistical Geometry. I. A self-consistent approach to the crystallographic inversion problem based on information theory*, Acta. Cryst. **A39**, 47 (1983).

[69] T. Sato, *Maximum-Entropy Method: Phase Refinement*, Acta. Cryst. **A48**, 842 (1992).

[70] W. Jauch & A. Palmer, *The maximum-entropy method in charge-density studies*, Acta. Cryst. **A49**, 590 (1993).

[71] R. de Vries, W. Briels & D. Feil, *Novel treatment of the experimental data in the application of the maximum entropy method to the determination of the electron density distribution from X-ray experiments*, Acta. Cryst. **A50**, 383 (1994).

[72] K. Yamamoto, Y. Takahashi, K. Ohshima, F. Okamura & K. Yukino, *MEM analysis of electron-density distributions for silicon and diamond using short wavelength X-rays (W $K\alpha$)*, Acta. Cryst. **A52**, 606 (1996).

[73] K. Schotte, U. Schotte, H. Bleif & R. Papoular, *Maximum entropy analysis of the cubic phases of KOH, NaOH and NaOD*, Acta. Cryst. **A51**, 739 (1995).

[74] P. Keller, *Über die Möglichkeiten einer Röntgenröhre mit zweigeteilter Anode (Ag/Cu) in der Strukturaufklärung von Pulversubstanzen unter Anwendung des Effektes der anomalen Streuung*, 1996, diplomarbeit, Universität Tübingen (1996).

[75] M. E. und V. Gramlich, *Improved treatment of severely or exactly overlapping Bragg reflections for the application of Direct Methods to powder data*, J. Appl. Cryst. **26**, 396 (1993).

[76] J. Langford & D. Loüer, *Powder diffraction*, Rep. Prog. Phys. **59**, 131 (1996), Übersichtsartikel.

[77] J. Hastings, W. Thomlinson & D. Cox, *Synchrotron X-ray powder diffraction*, J. Appl. Cryst. **17**, 85 (1984).

[78] J. Ihringer, *A new weighting scheme for powder diffraction intensity data including the error in angular position*, Z. Krist. **Suppl. 8**, 99 (1994).

[79] K. Burger, *Einfluß der Probenbewegung auf die Teilchenstatistik und Reflexintensitäten der Beugungsreflexe von Pulverproben*, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1993.

[80] A. Wilson, Nature **150**, 151 (1942).

[81] A. Wilson, *The Probability distribution of X-ray intensities*, Acta. Cryst. **2**, 318 (1949).

[82] A. Wilson, *The Probability distribution of X-ray intensities. III. Effects of symmetry elements on zones and rows*, Acta. Cryst. **3**, 258 (1950).

[83] J. Karle, *The relative scaling of multiple-wavelength anomalous dispersion data*, Acta. Cryst. **A40**, 1 (1984).

[84] P. P. Ewald & C. Hermann, *Strukturbericht 1913 – 1926, Zeitschrift für Kristallographie* (Akademische Verlagsges., Leipzig, 1931), pp. 343, 382, (Nachdruck durch Johnson Reprint Comp., London).

[85] *International Tables for Crystallography, Vol. II: Mathematical Tables*, herausgegeben von J. Kasper & K. Lonsdale (Kynoch, Birmingham, England, 1967).

[86] K. Burger & J. Ihringer, *Influence of sample-movement on particle-randomization of powder-samples in the parallel-beam geometry*, Textures and Microstructures **29**, 27 (1997).

[87] C. Rebmann, *Profilanalyse von Beugungsdaten mit Berücksichtigung der Standardabweichung des Beugungswinkels*, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1996.

[88] J. Ihringer, *A quantitative measure for the goodness of fit in profile refinements with more than 20 degrees of freedom*, J. Appl. Cryst. **28**, 618 (1995).

[89] *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space group symmetry*, herausgegeben von T. Hahn (Reidel, Dordrecht: Holland, 1983).

[90] J. Maichle, J. Ihringer & W. Prandl, **21**, 22 (1988).

[91] R. Srinivasan & S. Parthasarathy, *Some statistical applications in X-ray crystallography* (Pergamon Press, Oxford, 1979), (Besonders: Statistik für alle Raumgruppen S. 66-70).