

Der ideale Parakristall und die von ihm gestreute kohärente Röntgenstrahlung.

Von

R. HOSEMANN, Treysa.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 27. Juni 1950.)

I. Hinweis auf eine frühere Untersuchung¹, wo mit Hilfe der EWALDSchen Konstruktion und einigen Eigenschaften der FOURIER-Transformation eine Berechnung der Amplitude der von Raumgittern mit flüssigkeitsstatistischer Gitterstörung gestreuten kohärenten Röntgenstrahlung gelang. II. Auseinandersetzung, inwieweit der ideale Parakristall, der die Interferenztheorie idealer Kristalle einschließlich gewisser Kristallgitterstörungen der Bausteinlagen und Konfigurationen und die DEBYESche Flüssigkeitstheorie in sich enthält und eine Verallgemeinerung beider Theorien darstellt, als erste angenäherte Beschreibung realer Parakristalle aufgefaßt werden darf. Definition des idealen Parakristalls. III. Einige Eigenschaften des Gitterfaktors des idealen Parakristalls und Kennzeichnung zweier Wege, die Streuintensität zu berechnen. IV. Mittlere Streuintensität bei konstanter Form der Parakristalle, wobei diese aus nicht zu wenig Bausteinen bestehen dürfen. V. Mittlere Streuintensität bei konstanter Zahl und gleichbleibender Konfiguration der Bausteine. VI. Diskussion des Intensitätsverlaufes im FOURIER-Raum, der sich in sechs verschiedene Bereiche aufteilen läßt. In manchen dieser Bereiche vereinfachen sich die Streuformeln zu Ausdrücken, die denjenigen der klassischen Interferenztheorien entsprechen. VII. Die Integralintensität. Hinweis auf die Strukturanalyse von Parakristallen und die richtige Interpretation des diffusen Untergrundes von Röntgendiagrammen. VIII. Zusammenfassung. Gültigkeitsgrenzen der klassischen Interferenztheorien und Dualismus bei der bisherigen Behandlung des Streuphänomens von Parakristallen.

I. Einleitung.

In einer vorangegangenen Untersuchung [1] wurde ein Raumgittermodell mit Gitterstörungen erster Art und zweiter Art beschrieben, wobei erstere eine Erweiterung der bekannten idealen Kristallgitterstörungen [2], letztere aber flüssigkeitsstatistische Gitterstörungen darstellen. Unter Erweiterung einer von EWALD [3] für ideale Kristalle gegebenen Darstellungsweise auf das vorliegende Problem gelangte man dort zu einem einfachen Ausdruck (64*) für die mittlere gestreute Amplitude. Dazu wurde einerseits die FOURIER-Transformation \mathfrak{F} und

¹ R. HOSEMANN 1. Veröffentlichung Z. Physik 128, 1 (1950). Die dort abgeleiteten Gleichungen werden, soweit sie zum Verständnis des Folgenden notwendig sind, im Text mit Sternchen versehen.

ihre Inverse \mathfrak{F}^{-1} benutzt, die definiert sind durch

$$\left. \begin{aligned} A(b) &= \mathfrak{F}(\varrho) = \int \varrho(x) e^{-2\pi i(bx)} dv_x; \\ \varrho(x) &= \mathfrak{F}^{-1}(A) = \int A(b) e^{+2\pi i(bx)} dv_b. \end{aligned} \right\} \quad (10^*)$$

x (Dimension \AA) und b (Dimension \AA^{-1}) sind Ortsvektoren im physikalischen und FOURIER-Raum, die im Volumenelement dv_x (Dimension \AA^3) bzw. dv_b (Dimension \AA^{-3}) endigen, (bx) ist das dimensionslose skalare Produkt beider Vektoren und $\varrho(x)$ sowie $A(b)$ stellen zwei skalare Ortsfunktionen in den beiden Räumen dar, die durch die Transformation (10*) eineindeutig ineinander überführt werden können. Von Bedeutung war ferner das Faltungsprodukt zweier Ortsfunktionen ϱ_1 mit ϱ_2 bzw. A_1 mit A_2 :

$$\widehat{\varrho_1 \varrho_2}(x) = \widehat{\varrho_2 \varrho_1}(x) = \int \varrho_1(y) \varrho_2(x-y) dv_y; \quad (4^*)$$

$$\widehat{A_1 A_2}(b) = \widehat{A_2 A_1}(b) = \int A_1(c) A_2(b-c) dv_c, \quad (18^*)$$

wobei y und c zwei weitere Ortsvektoren in den beiden Räumen sind, die in obigen Integralen jeweils den ganzen Raum zu überstreichen haben. Das Faltungstheorem der FOURIER-Transformation sagt aus:

$$\mathfrak{F}(\widehat{\varrho_1 \varrho_2}) = \mathfrak{F}(\varrho_1) \cdot \mathfrak{F}(\varrho_2); \quad (16^*)$$

$$\mathfrak{F}^{-1}(\widehat{A_1 A_2}) = \mathfrak{F}^{-1}(A_1) \cdot \mathfrak{F}^{-1}(A_2). \quad (17^*)$$

Um beispielsweise das Integral in (10*) nur über ein begrenztes Volumen v zu erhalten, führt man die „Gestaltfunktion“ $s(x)$

$$s(x) = \begin{cases} 1 & \text{für alle } x, \text{ die in } v \text{ endigen,} \\ 0 & \text{für alle anderen } x \end{cases} \quad (1)$$

und ihre FOURIER-Transformierte, den Gestaltfaktor S , ein:

$$S(b) = \mathfrak{F}(s) \quad (13^*)$$

und findet unter Benutzung der Relation (17*):

$$\int_v \varrho(x) e^{-2\pi i(bx)} dv_x = \mathfrak{F}(\varrho \cdot s) = \widehat{A} \widehat{S}. \quad (2)$$

Bildet man in (17*) den Grenzwert $x \rightarrow 0$, so erhält man eine weitere, für die späteren Betrachtungen wichtige Beziehung:

$$\int (\widehat{A_1 A_2}) dv_b = \int A_1 dv_b \cdot \int A_2 dv_b. \quad (2a)$$

Bezeichnet $f_e(b)$ die Streuamplitude eines Elektrons, bezogen auf seinen Mittelpunkt, und $\varrho(x)$ die Elektronendichte eines unbegrenzt großen Raumgitters, so ist die Streuamplitude $A_s(b)$ eines durch die

Gestaltfunktion 1.) begrenzten Raumgitters bezogen auf $x=0$ entsprechend 2.) gegeben durch

$$A_s(b) = \widehat{(f_s(b) A)} S(b), \quad (3)$$

falls man in Entfernungen groß gegenüber der Linearausdehnung des Raumgitters beobachtet und der reziproke Ortsvektor gegeben ist durch

$$b = \frac{\tilde{s} - \tilde{s}_0}{\lambda}; \quad |b| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} (\text{\AA}^{-1}). \quad (11^*)$$

λ ist die Röntgenwellenlänge und 2ϑ der Streuwinkel, \tilde{s}_0 der Einheitsvektor der Einfallrichtung und \tilde{s} der Einheitsvektor, in dessen Richtung die Strahlung gestreut wird. Mit Hilfe der EWALDSchen Konstruktion (Fig. 1) gewinnt man bei gegebenem \tilde{s}_0 und λ aus der Amplitudenverteilung $A(b)$ im FOURIER-Raum die zu einem bestimmten Azimut gehörige Streuamplitude, indem man die Vektoren \tilde{s}/λ und \tilde{s}_0/λ entsprechend Fig. 1 im FOURIER-Raum ausspannt und den Wert von A abliest, der am Endpunkt des Vektors \tilde{s}/λ im FOURIER-Raum herrscht. Dieser Endpunkt selbst überstreicht bei konstantem \tilde{s}_0 und λ eine durch $b=0$ gehende Kugeloberfläche, die EWALDSche Ausbreitungssphäre.

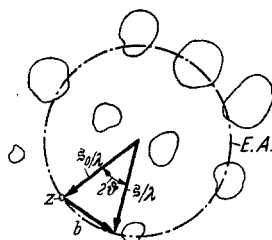


Fig. 1. EWALDSche Konstruktion zur Gewinnung der beim Winkel 2ϑ gestreuten kohärenten Röntgenstrahlung aus der Intensitätsverteilung $J(b)$ (—) im FOURIER-Raum. \tilde{s}_0 Richtungsvektor der Primärstrahlung, \tilde{s} Richtungsvektor der Streustrahlung; (— · —) EWALDSche Ausbreitungssphäre.

Im folgenden soll nun auch die Intensitätsverteilung $J(b)$ im FOURIER-Raum berechnet werden. Eine Umrechnung auf Streuwinkel 2ϑ erübrigt sich dann und kann im Bedarfsfall nachträglich mittels der EWALDSchen Konstruktion der Fig. 1 bewerkstelligt werden.

Es wird sich dabei ähnlich wie bei der Berechnung der Streuamplitude $A(b)$ zeigen [1], daß das Streuphänomen bei nicht zu großen b -Werten völlig dem idealer Kristalle, bei genügend großen Streuwinkeln aber einer Erweiterung der DEBYESchen Flüssigkeitstheorie entspricht. Die adäquate, durch Gl. (10*) illustrierte Darstellungsmöglichkeit der Kristalleigenschaften im physikalischen und im FOURIER-Raum legt es darum nahe, daß die früher entwickelte Gittertheorie [1] auch im physikalischen Raum die Gittertheorie idealer Kristalle und DEBYEScher Flüssigkeiten in irgendeiner Form umfaßt. Der Untersuchung dieser Frage ist der folgende Abschnitt gewidmet.

II. Der ideale Parakristall.

Betrachtet sei ein noch näher zu definierendes Gitterwerk Γ , aus N Gitterbausteinen ikl , deren jeder eine Elektronendichteverteilung

$$\rho_{ikl}(x - x_{ikl}) \quad (4)$$

aufweist. Der Vektor x_{ikh} kennzeichnet die Lage eines irgendwie definierten Bezugspunktes des Bausteines ikh . Die Elektronendichte $\rho_s(x)$ des begrenzten Haufwerkes der Bausteine ist offensichtlich gegeben durch

$$\rho_s(x) = \sum_{ikh} \rho_{ikh}(x - x_{ikh}), \quad (5)$$

wobei die Summe über alle Bausteine zu nehmen ist. Worin unterscheidet sich dieses „Gitterhaufwerk“ nun von irgendeinem „amorphen“

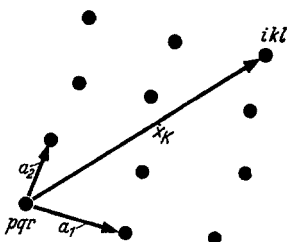


Fig. 2. Verwickeltes Koordinationspolyeped der Idealpunkte (•) eines idealen Parakristalls. a_1 und a_2 sind die Koordinationsvektoren [Gl. (9)], die der Koordinationsstatistik H_1 und H_2 gehorchen [Gl. (9a)]. x_K ist der Kombinationsvektor zwischen dem Idealpunkt des Bausteines ikh und dem des Bezugspunktes pqr .

Haufwerk, wie dieses beispielsweise von GUINIER [4] diskutiert worden ist? Offensichtlich doch wohl dadurch, daß innerhalb des Volumens v , welches diese N_f -Gitterbausteine ausfüllen, irgendein Ordnungsprinzip obwaltet. Wir postulieren zunächst, daß jeder Gitterbaustein ikh die gleiche Zahl irgendwie definierter koordinierter Gitternachbarn hat. Dieses Gitter ist dann also frei von SMEKALschen Fehlstellen. Beschränken wir uns hier auf eine Koordinationszahl 6 (bei Raumgittern) bzw. 4 (bei Kreuzgittern) bzw. 2 (bei Fadengittern)¹. Es ist dann in jedem Fall eine Nummerierung der Gitterbausteine möglich, indem man vom Baustein pqr ausgehend

K_1 Koordinationsabstände der Sorte 1, K_2 der Sorte 2 und K_3 der Sorte 3 zurücklegen muß, um zum Baustein ikh zu gelangen, wobei zwischen diesen positiven oder negativen ganzen Zahlen die Relation besteht

$$i - p = K_1; \quad k - q = K_2; \quad l - r = K_3, \quad (6)$$

wobei ferner diese drei Koordinationsvektoren $a_1; a_2; a_3$ nicht zu einem Kreuzgitter gehören dürfen, also nicht komplanar sein dürfen und man für das Zahlentripel K_k des weiteren vereinfachend K schreibt:

$$(K_1; K_2; K_3) = K. \quad (6a)$$

Die drei Koordinationsvektoren a_k ($k=1; 2; 3$) schwanken der Richtung und dem Betrage nach von Baustein zu Baustein. In dem in Fig. 2 gezeichneten Beispiel eines „verwickelten“ Raumgitters [5] erreicht man den Baustein ikh von pqr aus z.B. über $K_1=2$ Koordinationsvektoren a_1 und $K_2=3$ Vektoren a_2 . Die Reihenfolge, in der man diese Schritte zurücklegt, ist gleichgültig. Die Koordinationsvektoren a_k aber

¹ Es ist an anderer Stelle gezeigt [1], daß dies zugleich der allgemeinste Fall ist, aus dem sich Bausteine mit höheren Koordinationszahlen durch entsprechende spezielle Wahl der statistischen Gitterparameter ableiten lassen.

mögen die oben erwähnten, noch nicht näher definierten Bezugspunkte $x_{i,kl}$ koordinierter Bausteine miteinander verbinden.

Nun hat man zur Beschreibung der Elektronendichte (4) eines Bausteines aber noch drei Freiheitsgrade. Denn es ist

$$\varrho'_{i,kl}(x - x'_{i,kl}) = \varrho''_{i,kl}(x - x''_{i,kl}), \quad (7)$$

wenn nur die beiden Ortsfunktionen ϱ' und ϱ'' der Relation genügen:

$$\varrho'_{i,kl}(y) = \varrho''_{i,kl}(y - (x''_{i,kl} - x'_{i,kl})). \quad (8)$$

Die Ortsfunktion $\varrho''_{i,kl}$ entsteht also offensichtlich dadurch, daß man $\varrho'_{i,kl}$ um den Vektor $x''_{i,kl} - x'_{i,kl}$ parallel in sich im physikalischen Raum verschiebt. Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise man über diese drei Freiheitsgrade des Verschiebungsvektors verfügen soll, um die Bezugspunktlagen $x_{i,kl}$ in (5) festzulegen.

Dazu vergegenwärtige man sich, daß in einem verwackelten Raumgitter auch verwackelte Netzebenen vorkommen (Fig. 2). Nicht nur schwankt der Abstand von Netzebene zu Netzebene, die Netzebenen sind auch in sich verkrümmt und verzerrt. Man wird z.B. beobachten, daß eine Netzebene 2 oft über eine größere Fläche von ihrer Nachbar-netzebene 1 weiter entfernt ist, als es dem mittleren Netzebenenabstand entspricht. Die übernächste Netzebene 3 wird dann unter Umständen an dieser Stelle gleichfalls dieser Ausbuchtung von 2 folgen. Es fehlt dann offensichtlich eine „Fernwirkung“ zu 1. In anderen Fällen aber, wo diese Fernwirkung zwischen 1 und 3 besteht, wird an der Stelle der Ausbuchtung von 2 der Abstand von 2 nach 3 besonders klein, von 1 und 2 besonders groß sein und umgekehrt. In einem gestörten Kristall existiert offensichtlich nur diese zweite Art der Gitterstörung mit Fernwirkung. Es macht sich dann diese Gitterstörung erster Art in (5) dadurch bemerkbar, daß die $x_{i,kl}$ die Gitterpunkte eines idealperiodischen Kristallgitters sind, während die Streudichten $\varrho_{i,kl}$ der Bausteine entsprechend um diese Ruhelagen schwanken.

Die erste DEYBESche Theorie des Temperatureinflusses in Kristallgittern [6] ebenso wie die übliche Behandlung „chemisch gestörter Gitter“, wo etwa wie in Mischkristallen die Gitterbausteine von verschiedener Beschaffenheit sein können, setzt voraus, daß die einzelnen $\varrho_{i,kl}$ wohl unterschiedlich sind, doch sich rein statistisch, also ohne nachbarliche Beeinflussung, über das Gitter verteilen. Die Berücksichtigung eventuell nachbarlicher statistischer Kopplungseffekte hat sich wenigstens für die chemischen Gitterstörungen nach LAUE [2] für Kristalle als noch nicht notwendig erwiesen, da diese Wirkungen nur auf wenige Bausteine übergreifen scheinen¹. Es scheint uns also beim ersten

¹ Vgl. dazu M. v. LAUE [2], wo auf S. 207 über eine mündliche Mitteilung von P. DEBYE berichtet wird.

Entwurf einer Interferenztheorie des idealen Parakristalls die Annahme gerechtfertigt, daß hier derartige statistisch unabhängige Gitterstörungen bestehen, die zudem die Fernwirkung nicht beeinträchtigen. Bezieht man in sie die Möglichkeit mit ein, daß sich auch die Atomkonfiguration von Baustein zu Baustein individuell und rein statistisch ändert, wie man dies etwa bei hochmolekularen Stoffen zu erwarten hat [14], so bezeichnet man zweckmäßig alle diese Gitterstörungen in einem Parakristall als Störungen erster Art [1].

Neuartig am Parakristall ist aber gegenüber dem Kristall, daß auch mit Gitterstörungen ohne Fernwirkung zu rechnen ist. Die oben besprochene Ausbuchtung der Netzebene 2 ist in diesem Fall dann auch bei der Netzebene 3 irgendwie bemerkbar. Wir verfügen nun über die in (8) beschriebenen Freiheitsgrade in der folgenden Art [1]:

Die Bausteinbezugspunkte x_{ikh} werden „Idealpunkte“ genannt. Die a-priori-Wahrscheinlichkeit, den die Idealpunkte des Bausteines ikh und pqr verbindenden „Kombinationsvektor“ der Größe

$$x_K = x_{ikh} - x_{pqr} \quad (1^*)$$

im Parakristall anzutreffen, ist gegeben durch $v_r H_K(x_K)$ und sei bei unendlich ausgedehntem Parakristall stets die gleiche, auf welchen Bezugsbaustein pqr man sich auch immer beziehen mag. Dabei ist v_r das mittlere Volumen einer Gitterzelle und H_K eine Häufigkeitsverteilung, die noch weiter unten besprochen wird. Speziell sind die Kombinationsvektoren

$$x_{100} = a_1; \quad x_{010} = a_2; \quad x_{001} = a_3 \quad (9)$$

die oben erwähnten Koordinationsvektoren a_k und ihre Statistiken

$$H_{100} = H_1; \quad H_{010} = H_2; \quad H_{001} = H_3 \quad (9a)$$

die sog. „Koordinationsstatistiken“. Die a-priori-Wahrscheinlichkeit, überhaupt irgendeinen Idealpunkt am Ort x anzutreffen, ist dann gegeben durch

$$W(x) = v_r \sum_{K_1} \sum_{K_2} \sum_{K_3} H_{K_1; K_2; K_3} = v_r \sum_K H_K(x), \quad (10)$$

wobei $x=0$ die Lage des Idealpunktes eines Bezugsbausteines ist. Die Annahme einer für alle Bezugsbausteine gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeit $W(x)$ ist nicht neu, sondern eine wesentliche Aussage der klassischen Flüssigkeitstheorien von ZERNICKE-PRINS [9] und DEYBE-MENKE [7], [10], nur daß DEYBE für sie vereinfachend Kugelsymmetrie postuliert:

$$W(x) = W(|x|). \quad (11)$$

Es erscheint darum nicht abwegig, aus diesem und anderen Gründen bei der Abfassung einer Theorie des idealen Parakristalls die obengenannten

Freiheitsgrade (8) für die Wahl der Bausteinbezugspunkte so auszunutzen, daß die nun festgelegten Idealpunkte stets die a-priori-Wahrscheinlichkeit (10) aufweisen unabhängig von der Wahl des Bezugsidealpunktes. Die mit v_r dividierte W -Funktion wurde Gesamtstatistik $z^1(x)$ genannt:

$$z^1(x) = \sum_K H_K(x). \quad (8^*)$$

Wegen des oben postulierten Fehlens von Fehlstellen, das sich übrigens zwangsweise auch aus (10) und (8*) ergibt, ist die Erwartung, einen Gitterbaustein $K_1; K_2; K_3$ überhaupt im unbegrenzt großen Raumgitter anzutreffen, vom Wert 1. Es gilt für jede Statistik H_K also die Normierungsbedingung

$$\int H_K(x) dv_x = 1. \quad (3^*)$$

Somit ergibt die Integration von (10)

$$\int_v W(x) \frac{dv_x}{v} = \frac{v_r N_r}{v} = 1, \quad (12)$$

sofern man nur über ein genügend großes Volumen v integriert, das N_r -Gitterbausteine enthält. Die a-priori-Wahrscheinlichkeit ist also im Raummittel, wie das auch nicht anders sein darf, vom Wert 1. Im Gegensatz zur klassischen Flüssigkeitstheorie ist sie aber nicht wie in (11) kugelsymmetrisch, sondern zeigt entsprechend (10) eine azimutale Formierung, durch die man unter anderem in Stand gesetzt ist, der STEWARTschen cybotaktischen Flüssigkeitsstruktur [8]. Rechnung zu tragen.

Gewiß sind die anschaulichen Schwierigkeiten nicht unbedeutend, sich ein Raumgitter vorzustellen, in dem die Abstandsstatistik der Idealpunkte für jeden Bezugsidealpunkt die gleiche ist. Im eindimensionalen Gitter bieten derartige Vorstellungen keinerlei Schwierigkeit, wie die Untersuchungen von ZERNICKE-PRINS [9], J. J. HERMANS [15] u. a. [16] zeigen. Es ist aber bemerkenswert, daß KRATKY schon seit längerem zur Interpretation der Röntgendiagramme „amorpher Festkörper“ derartige Gitterstörungen zweiter Art diskutiert [5]. Auch er skizzierte in den Grundzügen, wie man die Gesamtstatistik z^1 aus den Koordinationsstatistiken H_k entfalten kann.

Wenn nämlich die Koordinationsstatistiken H_1, H_2 und H_3 vorgegeben sind, so erhält man hieraus eindeutig z. B.

$$H_{110} = \widehat{H_1 H_2}; \quad H_{21-3} = \widehat{H_1 H_{-3} H_{-3} H_2 H_1 H_{-3}} \text{ usw.,}$$

wobei die Reihenfolge, in der diese Faltungen vorgenommen werden, auf das Resultat ohne Einfluß ist (Eindeutigkeitsbeweis der Gitterentfaltung) und die Identität gilt

$$H_{-K}(x) = H_K(-x).$$

Diese die weitere Rechnung außerordentlich erleichternden Beziehungen folgen einzig und allein aus der Annahme (10), wonach jeder Idealpunkt die gleiche Abstandsstatistik um sich aufbaut.

Wenn man daher in (5) bei der entsprechend (8) noch freien Wahl der x_{ikh} unterstellt, daß diese im idealen Parakristall Idealpunkten mit der Abstandsstatistik (10) entsprechen, und wenn man weiterhin postuliert, daß sich die Elektronendichten $\varrho_{ikh}(y)$ um jeden dieser Idealpunkte statistisch unabhängig entfalten:

$$\varrho_{ikh}(x - x_{ikh}) = \widehat{\varrho_{ikh}(x)} P^1(x - x_{ikh}), \quad (13)$$

wobei $P^1(y)$ eine entsprechend (3*) normierte Punktfunktion (5*) ist, die überall außer bei $y = 0$ verschwindet, so hat man in diesem Ansatz (5) nicht nur die klassische Flüssigkeitstheorie von ZERNICKE-PRINS [9], DEYBE [10] und MENKE [7], sondern auch die klassische Kristalltheorie von LAUE [11], BRAGG [13] und EWALD [12] einschließlich der DEYBEschen Kristallgitterstörungen seiner Fassung vom Jahr 1913 [6] sowie der weiteren oben erläuterten Gitterstörungen erster Art eingebaut.

In Analogie zur Definition des idealen Kristalls [2] und der durch die Forderung (11) gegebenen Flüssigkeitstheorie [7] wird man ein derartiges Raumgitter daher als dasjenige eines „idealen Parakristalls“ ansprechen dürfen. Man findet dann etwa folgende Definition für den idealen Paraeinkristall:

Definition. Die Elektronendichteverteilung in irgendeinem Stoff entspricht immer dann derjenigen eines idealen Paraeinkristalls, wenn man jedem Baustein dieses Stoffes einen Idealpunkt zuordnen kann derart, daß die Abstandsstatistik dieser Idealpunkte von jedem beliebigen Bezugsidealpunkt dieselbe ist und die Elektronenkonfiguration jedes Bausteines um seinen Idealpunkt statistisch unabhängig von derjenigen der Nachbarbausteine erfolgt. Ein Baustein entspricht dann dem stofflichen Inhalt einer Zelle dieses „verwackelten“ Raumgitters, das selbst als Paraeinkristall anzusprechen ist.

Diese Definition gilt streng nur für einen unbegrenzt großen Paraeinkristall. Viele Stoffe, wie cybotaktische Flüssigkeiten, amorphe Festkörper und gestört kristallisierende Körper wie hochmolekulare Stoffe und andere parakristalline Substanzen bestehen aus einem Haufwerk vieler verschieden großer Parakristalle, deren Streuintensität dann in bekannter Weise aus dem Zusammenwirken aller Parakristallite zu errechnen ist. Insbesondere gilt diese Definition aber auch für Parakristalle, deren Bausteine wie in vielen Eiweißstoffen ganze Molekülkomplexe, deren Gitter also „Makromolgitter“ mit „Makrozellen“ sind. Es kann sich im besonderen auch um Gitter handeln, in denen sich irgendwelche Molekülaggregate im nematischen oder smektischen Zustand in „Überstrukturen“ zusammenlagern.

Tabelle 1. Beispiele für einige Typen von Parakristallen. \bar{a}_s mittlere Ausdehnung einer Gitterzelle quer, \bar{a}_f parallel zur Faserrichtung (Å).

Gitter	Gitterbausteine	\bar{a}_f	\bar{a}_s
Molekülgitter der Zellulose	4 Glukoseringe	10	8
Makrogitter vom β -Federkeratin (Seemöwenfederkiel)	Eiweißkomplex	95	34
Überstruktur von Tabakmosaikvirus- nadelchen (nematisch)	1 Virusnadelchen	> 600	150—230 ¹
Überstruktur verstreckter Polyamid- fäden	einige polar layers	74—199 ²	?

Es wird späteren Untersuchungen vorbehalten sein, durch Vergleich dieses hier entworfenen Gittermodells mit realen Parakristallen festzustellen, bis zu welchem Grade die Theorie des idealen Parakristalls den realen Parakristallen gerecht wird. Die folgenden Ausführungen werden zeigen, daß die Theorie des idealen Parakristalls eine mathematisch besonders leicht zu handhabende Interferenztheorie ermöglicht, die bereits viele charakteristische Merkmale der Streudiagramme realer Parakristalle abzubilden vermag, im einzelnen aber noch weitere Verfeinerungen offen läßt, wie diese etwa auch durch spätere Fassungen des Temperatureinflusses an der Kristallgittertheorie vorgenommen wurden.

III. Vorbemerkungen zur Berechnung der Streuintensität.

Da beim praktischen Interferenzversuch an parakristallinen Substanzen meist eine Vielzahl von Einzelparakristalliten zur Wirkung kommt, ist es angebracht, die mittlere Streuintensität vieler bis auf ihre statistisch-individuellen Einzelzüge sonst gleichgebauter Paraeinkristalle zu berechnen, zumal diese mittlere Streuintensität besonders leicht anzugeben ist. An anderer Stell [16] wurde eine derartige Mittelwertbildung der „statistische Überlagerungseffekt“ genannt.

Die Streuamplitude des Gitterbausteines (4) ergibt sich entsprechend zu (3)

$$A_{ikl}(b) = f_e f_{ikl} e^{-2\pi i (b x_{ikl})}, \tag{14}$$

wobei

$$f_{ikl}(b) = \mathfrak{F} \varrho_{ikl}(x) \tag{12*}$$

„Bausteinfaktor“ genannt sei und A_{ikl} sich auf $x=0$ bezieht. Zur Berechnung der Streuamplitude des begrenzten Haufwerkes (5) führt man zweckmäßig dessen Gestaltfunktion (1) ein und erhält entsprechend (3) und (2):

$$f_e \mathfrak{F} \left\{ \sum_{ikl}^{\infty} s(x) \cdot \varrho_{ikl}(x - x_{ikl}) \right\} = \left[f_e \sum_{ikl}^{\infty} f_{ikl} e^{-2\pi i (b x_{ikl})} \right] S. \tag{15}$$

¹ Je nach Quellungsgrad.

² Je nach der mechanischen und Wärmebehandlung und der chemischen Konstitution.

Liegt insbesondere der Bezugsidealpunkt ϕqr stets bei $x=0$ und betrachtet man den Mittelwert dieser Streuamplitude (15), der also der Streuamplitude vieler Parakristalle gleicher Gestalt und gleicher Koordinationsstatistiken entspricht, falls diese alle parallel zueinander orientiert sind und keine „äußere Interferenzen“ zwischen den einzelnen Parakristallen auftreten¹, so ergibt sich wegen der statistischen Unabhängigkeit der Gitterstörungen erster Art von denen zweiter Art

$$A(b) = S(b) \overbrace{[f_e(b) \bar{f}(b)]}^{Z^{v_n}(b)}, \quad (64^*)$$

wobei

$$\sum_{K=0}^{\infty} e^{-2\pi i(b \cdot x_K)} = Z^{v_n}(b) \quad (16)$$

der „Gitterfaktor“ des Parakristalls genannt wird. Da der Kombinationsvektor x_K entsprechend dem oben unter (1) Gesagten in Volumenelement dv_K mit der Wahrscheinlichkeit $H_K(x_K) dv_K$ vorkommt, so kann man unter Einführung der in (8*) definierten Gesamtstatistik $z^1(x)$ statt des STIELTJES-Integrals (16) einacher schreiben:

$$Z^{v_n}(b) = \mathfrak{F}(z^1). \quad (15^*)$$

Der Gitterfaktor Z^{v_n} ist also nichts weiter als die FOURIER-Transformierte der Gesamtstatistik z^1 . Während bei letzterer der Index 1 angibt, daß entsprechend (3*) jede ihrer Häufigkeitsmaxima ein Volumintegral vom Wert 1 hat, so deutet der Index v_n bei ersterem darauf hin, daß jeder „Knoten“ des Gitterfaktors im FOURIER-Raum ein Volumintegral vom Wert v_n (\AA^{-3}) aufweist:

$$\int_{\text{Knoten } b_n} Z^{v_n}(b) dv_b = v_n. \quad (55^*)$$

v_n ist das Volumen einer Zelle des reziproken Gitters im FOURIER-Raum. Falls speziell die Koordinationsstatistiken H_k ein Symmetriezentrum haben, gilt vereinfachend

$$v_n v_r = 1, \quad (17)$$

wobei v_r also das mittlere Volumen einer Elementarzelle des Parakristallgitters im physikalischen Raum bedeutet. Auf Grund des Faltungstheorems (16) läßt sich der Gitterfaktor eines idealen Parakristalls in einfacher Weise berechnen. Es bezeichnet der Statistikfaktor $F_k(b)$ die FOURIER-Transformierte der Koordinationsstatistik H_k [s. (9a)]:

$$F_k(b) = \mathfrak{F}(H_k); \quad k = 1, 2, 3. \quad (14^*)$$

¹ Die Berücksichtigung dieser äußeren Interferenzen wird an anderer Stelle vorgenommen [22].

Dann ist einfach

$$\mathfrak{F}(H_{K_1; K_2; K_3}) = G_1^{|K_1|} G_2^{|K_2|} G_3^{|K_3|},$$

wobei gilt¹:

$$G_k = \begin{cases} F_k & \text{für } K_k > 0 \\ F_k^* & \text{für } K_k < 0. \end{cases} \quad (18)$$

Es ist also einfach

$$Z^{v_n}(b) = \sum_{K_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{K_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{K_3=-\infty}^{+\infty} G_1^{|K_1|} G_2^{|K_2|} G_3^{|K_3|}, \quad (19)$$

woraus sich nach einfacher Rechnung ergibt:

$$Z^{v_n}(b) = \prod_k \operatorname{Re} \left(\frac{1 + F_k}{1 - F_k} \right); \quad k = 1; 2; 3. \quad (35^*)$$

Diese übersichtliche Funktion der drei Statistikfaktoren (14*) wurde ausführlich diskutiert [1] und zeigte unter anderen folgende für die späteren Betrachtungen wichtige Eigenschaften:

Genau wie $z^1(x)$ im physikalischen Raum, so weist auch $Z^{v_n}(b)$ im FOURIER-Raum eine Vielzahl knotenartiger Erhebungen der Integralwerte (55*) bzw. (3*) auf, die mit wachsendem $|x|$ bzw. $|b|$ immer verschmierter werden. Bei $b \sim 0$ dagegen erhebt sich aus verschwindendem Untergrund stets als Unstetigkeitsstelle eine Punktfunktion $P^1(b) \dagger$:

$$\lim_{b \rightarrow 0} Z^{v_n}(b) = 0; \quad Z^{v_n}(b) = \frac{1}{v_r} P^1(b). \quad (59^*)$$

Der räumliche Mittelwert des Gitterfaktors hat genau wie die a-priori-Wahrscheinlichkeit $W(x)$ in (10) und (12) den Wert 1:

$$\int Z^{v_n}(b) \frac{dv_b}{v_b} = 1, \quad (58^*)$$

falls man nur über ein ausreichend großes Volumen v_b integriert, das sich bis in den reflexlosen Bereich $B_{b; r}$ hinein erstreckt (s. unten). In $B_{b; r}$ hat der Gitterfaktor seinen Endwert

$$\lim_{|b| \rightarrow \infty} Z^{v_n}(b) = 1 \quad (60^*)$$

¹ Die Gl. (19*) der vorigen Untersuchung [1] gilt, was dort versehentlich nicht erwähnt wurde, nur für positive K_k . Die hier dargestellte Summation (19) ist dort in gleicher Weise vorgenommen worden, wie man aus dem Text unter (34*) erkennt.

† Die Punktfunktion $P^1(b)$ bzw. $P^1(x)$ ist definiert durch

$$\begin{aligned} P^1(b) &= 0 \text{ für alle } b \neq 0 \text{ mit } \int P^1(b) dv_b = 1, \\ P^1(x) &= 0 \text{ für alle } x \neq 0 \text{ mit } \int P^1(x) dx = 1. \end{aligned}$$

Sie entspricht völlig der uneigentlichen DIRACschen δ -Funktion.

praktisch erreicht. Weiterhin gilt allgemein, wie man aus (10*) und (13*) sofort verifiziert, indem man dort $b=0$ bzw. $x=0$ einsetzt¹:

$$\int S(b) dv_b = s(0) = 1; \quad S(0) = \int s(x) dv_x = v; \quad \int |S|^2 dv_b = v. \quad (20)$$

Schließlich sei noch auf zwei verschiedene Wege hingewiesen, nach denen man die Streuintensität eines homogen mit der Elektronendichte ϱ_0 erfüllten Körpers der Gestaltfunktion (1) berechnen kann. Hierfür gilt zunächst allgemein:

$$J = \varrho_0^2 f_e^2 \int \int_v e^{-2\pi i(b \cdot x_n - x_m)} dv_n dv_m. \quad (21)$$

Der erste Weg besteht darin, das Doppelintegral zu zerlegen und jedes Einzelintegral getrennt zu integrieren:

$$J = \varrho_0^2 f_e^2 \int_v e^{-2\pi i(b \cdot x_n)} dv_n \cdot \int_v e^{2\pi i(b \cdot x_m)} dv_m, \quad (22)$$

woraus entsprechend (2) oder (13*) folgt:

$$J = \varrho_0^2 f_e^2 S \cdot S^* = \varrho_0^2 f_e^2 |S|^2. \quad (23)$$

Gl. (23) gilt streng nur, wenn der Streukörper aus einer großen Zahl von Elektronen besteht (Beweis dafür s. Abschnitt IV).

Der zweite Weg besteht darin, daß man in (21) zunächst über alle dv_n und dv_m gleichzeitig bei konstantem Vektor

$$x_K = x_n - x_m; \quad |x_K| = \xi$$

integriert, wobei dieser dem Betrag nach um $d\xi$, der Richtung nach um den Raumwinkel $d\Omega$ schwanken möge. Verschiebt man mit STOKES und WILSON [17] den Streukörper um diesen Vektor x_K parallel in sich aus seiner ursprünglichen Lage, so hat der so entstehende „ghost“ mit dem ursprünglichen Körper das Volumen v_K gemeinsam. Die Wahrscheinlichkeit W_K , den Vektor x_K innerhalb der Toleranzen $d\xi$, $d\Omega$ bei der Integration (21) anzutreffen, ist somit:

$$W_K = \frac{v_K \xi^2 d\xi d\Omega}{v^2} = \frac{v_K dv_K}{v^2}. \quad (24)$$

Aus (21) ergibt sich also

$$J = \varrho_0^2 f_e^2 \int_0^\infty d\xi \int d\Omega e^{-2\pi i(b \cdot x_K)} v_K \xi^2$$

oder als STIELTJES-Integral angeschrieben:

$$J = \varrho_0^2 f_e^2 v^2 \sum_K W_K e^{-2\pi i(b \cdot x_K)}. \quad (25)$$

¹ Zum Beweis der letzten Relation in (20) schreibe man das Integral entsprechend (10*) und (17*) in der Form

$$\lim_{x \rightarrow 0} \mathfrak{F}^{-1}(S \cdot S^*) = \lim_{x \rightarrow 0} s(x) \overbrace{s(-x)} = \int s^2(y) dv_y = v,$$

was zu beweisen war.

POROD [18] ging bei der Berechnung der „Partikelstreuung“ kolloider Systeme diesen letzten Weg und bildete nach Integration über alle Raumwinkel durch Normierung von W_K auf Körper mit der Maximalausdehnung $y_{\max} = 1$ aus diesem W_K eine also normierte „Abstandsfunktion“.

In den folgenden beiden Abschnitten wird auf diese beiden Weisen (23) und (25) die mittlere Streuintensität von Parakristallen berechnet, die alle zueinander parallel orientiert das erste Mal (Abschnitt IV) die gleiche Gestaltfunktion $s(x)$, das andere Mal (Abschnitt V) die gleiche Zahl N_r von Gitterbausteinen der gleichen Konfiguration aufweisen. Infolge der Gitterstörungen erster und zweiter Art unterscheidet sich also statistisch das individuelle Streubild jedes einzelnen Parakristalls etwas von dem des anderen, wobei diese statistische Schwankung der Streuintensität natürlich mit zunehmender Zahl N_r abnimmt. Der erste Weg des Abschnitt IV gilt nur für nicht zu kleine Zahl der Gitterbausteine, bietet aber gegenüber dem zweiten Weg den Vorteil, daß hier der Einfluß der äußeren Gestalt des Parakristalls auf das Streubild in allgemeiner Form explizit angebar ist, während der zweite Weg auch für beliebig kleine Bausteinzahlen N_r Gültigkeit hat. Doch beschränkt sich die Ausrechnung der Streuformel in Abschnitt V auf verwackelte Parallelepipede, deren Kanten durch Koordinationsvektoren a_k gebildet sind. Andere Koordinationsformen der Bausteine lassen sich entsprechend berechnen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

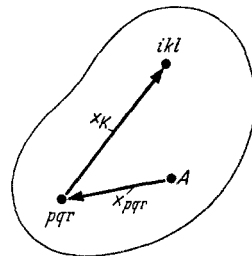


Fig. 3. Zur Berechnung der mittleren Streuintensität parallel orientierter Parakristalle konstanter Gestalt und gleicher Lage A des Idealpunktes vom Baustein 000. A ist zugleich Ursprung des x -Koordinatensystems.

IV. Mittlere Streuintensität bei konstanter Form der Parakristalle.

Die folgende Berechnung der Streuintensität zeigt für Parakristalle aus \bar{N}_r Bausteinen einen höchstens zu $1/\sqrt{\bar{N}_r}$ proportionalen prozentualen Fehler, falls nur die Zahl der von der Gestaltfunktion $s(x)$ zerschnittenen Oberflächenbausteine im Röntgendiagramm gegenüber der Gesamtzahl \bar{N}_r in im Text näher erläuteter Weise nicht ins Gewicht fällt.

Es habe jeder der zu berechnenden Parakristalle die gleiche Gestaltfunktion $s(x)$ [s. Gl. (1)], wobei stets der Idealpunkt eines Gitterbausteines 000 an der gleichen Stelle A des Parakristallvolumens liegen möge, die zugleich als Ursprung des Ortsvektors x gewählt werde (Fig. 3). Der Baustein pqr liegt also mit entsprechender Wahrscheinlichkeit am Orte $x = x_{pqr}$. Die mittlere Streuintensität ergibt sich zu:

$$J = f_c^2 \sum_{ikl} \sum_{pqr} \overline{f_{ikl} f_{pqr} e^{-2\pi i(b \cdot x_{ikl} - x_{pqr})}} \quad (26)$$

wobei die Summen also jeweils über alle im Volumen v liegenden Bausteine zu erstrecken sind. Dabei werden die an der Oberfläche liegenden Bausteine, soweit sie aus dieser herausragen, wegen der Gestaltfunktion $s(x)$ zerschnitten. Setzt man nun voraus, daß die Zahl dieser Oberflächenbausteine klein ist gegenüber der Zahl der inneren Bausteine, so wirken sich die durch die Zerschneidung geänderten Baustein faktoren praktisch auf das Resultat nicht aus. Dieses ist, wie man zeigen kann, schon dann der Fall, wenn etwa 75% aller Bausteine nicht zerschnitten werden.

Tabelle 2. Zahl N_h der Bausteine längs der Kanten verschiedener verwackelter Prismen, bei denen die Oberflächenbausteine zahlenmäßig etwa 25% aller Bausteine N_h betragen.

	N_1	N_2	N_3	N_r
Verwackelter Kubus	20	20	20	8000
Verwackeltes Stäbchen	16	40	16	10000
Verwackelte Lamelle	8	100	100	80000
Einschichtige („amorphe“) Lamelle	1	14	14	196
Einreihiges („amorphes“) Stäbchen	1	8	1	8

Die folgende Berechnung gilt also, wenn die mittlere Zahl von Bausteinen im Parakristall die in Tabelle 2 angeführten Mindestzahlen N_r erreicht oder übertrifft. Die Bezeichnung „amorph“ für die Parakristalle der beiden letzten Spalten der Tabelle ist deshalb berechtigt, weil derartige Gebilde keine Raumgitterinterferenzen erzeugen und darum im Röntgendiagramm nur recht verwaschene Reflexe erzeugen, die mehr oder weniger zum „diffusen“ Untergrund beitragen.

Offensichtlich treten in (26) neben jeweils N_r -Summanten mit $K_h = 0$ [vgl. Gl. (6)] weitere $N_r(N_r - 1)$ -Summanten auf, in denen zwei verschiedene Bausteine zur Kombination gelangen. Addiert man zu letzteren jeweils N_r Summanten mit $|\bar{f}|^2$ und bezeichnet diese Intensitätskomponente mit J_2 , so gilt:

$$J = J_1 + J_2, \quad (27)$$

wobei

$$J_1 = f_e^2 \overline{N_r} \sum_{pqr} (f_{pqr} - f_{ikl}) f_{pqr}^* \quad (28)$$

ist. Da die Zahl N_r allein durch die Koordinationsabstände a_k gegeben ist, im idealen Parakristall also unabhängig ist von den Gitterstörungen erster Art, diese selbst wieder im Baustein ikl statistisch unabhängig von denen in pqr sind, so kann man statt (28) schreiben:

$$J_1 = \overline{N_r} f_e^2 \cdot \Delta^2 |f| \quad \text{mit} \quad \Delta^2 |f| = \overline{|f|^2} - |\bar{f}|^2, \quad (29)$$

wobei also $\Delta |f|$ die mittlere statistische Schwankung des Baustein faktors und

$$\overline{N_r} = \frac{v}{v_r} \quad (29a)$$

die mittlere Zahl der Gitterbausteine ist.

Zur Berechnung der zweiten Komponente J_2 summiert man (26) entsprechend (22) zunächst bei konstantem pqr über alle ikl . Man nennt entsprechend (16)

$$\sum_{ikl}^{\infty} e^{-2\pi i(b, x_{ikl} - x_{pqr})} = Z_{pqr}^{v_n} \quad (30)$$

den „individuellen Gitterfaktor“ des Bausteines pqr in dem betrachteten Parakristall. In (26) hat man jedoch nur über eine begrenzte Zahl von Bausteinen ikl zu summieren. Man wird hier also ganz wie in (2) eine Gestaltfunktion einführen, hat dabei aber zu beachten, daß diese auf den Baustein pqr bezogene Funktion s_{pqr} mit der auf den Punkt A bezogenen s (Fig. 3) in dem Zusammenhang steht:

$$s_{pqr}(x_K) = s(x + x_{pqr}). \quad (31)$$

Denn man erhält die Ortsfunktion s_{pqr} durch Parallelverschiebung der Funktion s um den Vektor $-x_{pqr}$. Ihr Gestaltfaktor ergibt sich zu

$$S_{pqr}(b) = \mathfrak{F}(s_{pqr}) = S e^{2\pi i(b, x_{pqr})}. \quad (32)$$

So erhält man aus (26)

$$J_2 = \sum_{pqr} \overbrace{(\bar{f}_e^2 |\bar{f}|^2 Z_{pqr}^{v_n}) (S e^{2\pi i(b, x_{pqr})})} \quad (33)$$

Bei der Summation über die pqr ist zu bedenken, daß jedes Z_{pqr} etwas anders ist. Besonders erschwerend aber kommt hinzu, daß der auf den Baustein 000 bezogene individuelle konjugierte Gitterfaktor

$$Z_{000}^{*v_n} = \sum_{pqr}^{\infty} e^{2\pi i(b, x_{pqr})} \quad (33a)$$

statistisch nicht unabhängig ist von (30). Denn bei vorgegebener Lage x_{pqr} aller Idealpunkte sind beide individuelle Gitterfaktoren (30) und (33a) bei unbegrenztem Parakristall festgelegt. Da in diesem Abschnitt aber eine hohe Bausteinzahl N , vorausgesetzt wird, sind die Schwankungen dieser beiden individuellen Gitterfaktoren von ihrem Mittelwert (16) so unerheblich, daß man mit nur einem kleinen Fehler schreiben kann¹:

$$J_2 = (\bar{f}_e^2 |\bar{f}|^2 Z^{v_n}) (S \cdot \widehat{Z^{v_n} S^*}). \quad (34)$$

Wegen der vorausgesetzten hohen Zahl N , hat nun $S(b)$ im FOURIER-Raum seine eventuellen Nebenmaxima bei so kleinen b -Werten, daß an der Stelle b_n des ersten Knotens des Gitterfaktors neben dem Zentralfleck $b=0$ der Gestaltfaktor S den Wert 0 erreicht hat. Es ist darum

¹ Die in Tabelle 2 Zeile 1 bis 3 angegebenen Mindestzahlen N ergeben im Parakristall schon eine so hohe Zahl individueller Kombinationen mit konstanten K_k , daß die individuellen Gitterfaktoren hier nur wenig schwanken.

in (34) beim Faltungsprodukt $\widehat{Z^{v_n} S^*}$ nur der Verlauf in Nähe des Zentralflecks zu diskutieren. Nach (59*) ist dort der Gitterfaktor eine Punktfunktion, so daß man unter Beachtung von (2a), (17) und (55*) findet:

$$S \cdot \widehat{Z^{v_n} S^*} = \frac{1}{v_r} |S|^2. \quad (34a)$$

Gl. (34) vereinfacht sich dann also für Parakristalle zu

$$J_2 = \frac{1}{v_r} (f_e^2 |\bar{f}|^2 \widehat{Z^{v_n}}) |S|^2. \quad (35)$$

Wenngleich die Diskussion dieser Gleichung erst in Abschnitt VI erfolgt, sei schon hier darauf hingewiesen, welchen Einfluß es auf das Resultat (34) hatte, daß man in (33) die Schwankungen der individuellen Gitterfaktoren (30) und (33a) vernachlässigte. Im Zentralfleck ergibt sich für J_2 aus (26) einfach

$$J_2 = f_e^2(0) |\bar{f}(0)|^2 \bar{N}_r^2. \quad (35a)$$

Die in (34) zur Vereinfachung vernachlässigte statistische Kopplung zwischen beiden Gitterfaktoren ist gleichbedeutend damit, daß in (35a) statt

$$\bar{N}_r^2 \quad \text{nun} \quad \bar{N}_r^2$$

gesetzt wurde. Bezeichnet

$$\Delta v_r = \sqrt{(a_1 a_2 a_3)^2 - (\bar{a}_1 \bar{a}_2 \bar{a}_3)^2}$$

die mittlere statistische Schwankung des Volumens einer Elementarzelle, so ist wegen der im idealen Parakristall vorausgesetzten statistischen Unabhängigkeit der Schwankung der einzelnen Elementarzellen (Gitterstörungen zweiter Art!) bei konstantem Gesamtvolumen des Parakristalls die relative Schwankung der in ihm enthaltenen Bausteinzahl N_r gegeben durch

$$\frac{\Delta N_r}{\bar{N}_r} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}_r}} \frac{\Delta v_r}{v_r}.$$

Somit ist der streng zu \bar{N}_r^2 proportionale Zentralfleck (und ebenso eine in allen nicht stark gestörten Reflexen auftretende gleichfalls zu \bar{N}_r^2 proportionale „Spiegelkomponente“) mit einem zu $\frac{2}{\sqrt{\bar{N}_r}} + \frac{1}{\bar{N}_r}$ proportionalen Fehler behaftet, wenn man (35) anwendet. Die Komponente J_1 dagegen ebenso wie eine in allen stärker gestörten Reflexen auftretende diffuse Komponente ist proportional zu \bar{N}_r und damit nur mit einem zu $1/\sqrt{\bar{N}_r}$ proportionalen Fehler behaftet. Außerdem ist der in diesem Abschnitt gemachte Fehler also proportional zur relativen mittleren Schwankung des Volumens einer Elementarzelle bzw. zum Quadrat

dieser Schwankung. Es ist damit die zu Eingang dieses Abschnittes gemachte Behauptung bewiesen und gezeigt, daß sich die Berechnungsweise dieses Abschnittes vor allem für Parakristalle eignet, die aus nicht zu wenig Bausteinen bestehen (vgl. Tabelle 2).

V. Mittlere Streuintensität bei konstanter Bausteinkonfiguration.

Die folgende Berechnung gilt exakt für ideale Parakristalle einer beliebigen, aber festen Konfiguration aus beliebig vielen oder wenigen Bausteinen derart, daß alle Parakristalle genau gleichgebaut und orientiert wären, falls jegliche Gitterstörungen fehlen. Die Streuformel (39) bis (41) beziehen sich speziell auf verwackelte Koordinationsepipede.

Wieder trennt man aus (26) zunächst die N_r -Summanten mit $K_k = 0$ ab und addiert zur Komponente J_2 in (27) N_r -Summanten mit $|\bar{f}|^2$. Man findet also entsprechend (29)

$$J_1 = N_r A^2 |f|. \quad (36)$$

Zur Berechnung von J_2 benutzt man nun aber einen den Gl. (24) und (25) entsprechenden Weg. Es bezeichnet hier dann $N_r^2 W_K$ die Zahl der im Parakristall vorkommenden Kombinationen K mit konstantem Zahlentripel (6a). Es ist also

$$J_2 = f_e^2 |\bar{f}|^2 N_r^2 \sum_{K_1} \sum_{K_2} \sum_{K_3} \overline{W_K e^{-2\pi i(b \cdot x_K)}}, \quad (37)$$

wobei die Summen über alle möglichen K -Kombinationen im Kristall zu nehmen sind. Da nun in jedem der betrachteten Parakristalle der Kombinationsvektor x_K mit der Wahrscheinlichkeit $H_K(x_K) dv_K$ vorkommt, so ergibt die Mittelwertbildung in (37) einfach:

$$J_2 = f_e^2 |\bar{f}|^2 N_r^2 \sum_{K_1} \sum_{K_2} \sum_{K_3} W_K \int e^{-2\pi i(b \cdot x_K)} H_K(x_K) dv_K. \quad (38)$$

Zur weiteren Ausrechnung beschränken wir uns hier auf den Fall eines verwackelten Parallelepipedes, dessen verwackelte Kanten aus jeweils N_k Koordinationsvektoren a_k gebildet sind. Offensichtlich ist dann

$$N_r^2 W_K = \prod_k (N_k - |K_k|); \quad k = 1; 2; 3 \quad \text{mit} \quad N_r = N_1 N_2 N_3. \quad (39)$$

Das Integral in (38) stellt die FOURIER-Transformierte von H_K dar. Es ergibt sich also aus (38) unter Substitution von (39) und (18):

$$J_2 = f_e^2 |\bar{f}|^2 \prod_k \sum_{K_k = -N_k}^{N_k} (N_k - |K_k|) G_k^{|K_k|}. \quad (40)$$

Jede k -Teilsumme ist leicht zu berechnen, wenn man zweckmäßig je zwei Summanten mit gleichem $|K_k|$ zusammenfaßt und (18) beachtet:

$$F_k^{|K_k|} + F_{-k}^{|K_k|} = 2Re F_k^{K_k}.$$

Beachtet man weiter, daß

$$\sum_{K_k=1}^{N_k} F_k^{K_k} = F_k \frac{1 - F_k^{N_k}}{1 - F_k}$$

und daß

$$\sum_{K_k=1}^{N_k} K_k F_k^{K_k} = \sum_{K_k=1}^{N_k} F_k \frac{d(F_k^{K_k})}{dF_k} = F_k \frac{1 - F_k^{N_k}}{(1 - F_k)^2} - N_k F_k \frac{F_k^{N_k}}{1 - F_k}$$

ist und vergißt bei der Summation in (40) den Summanden $K_k = 0$ nicht, so findet man sofort:

$$J_2 = f_e^2 |\bar{f}|^2 \prod_k \left\{ N_k \operatorname{Re} \frac{1 + F_k}{1 - F_k} - 2 \operatorname{Re} F_k \frac{1 - F_k^{N_k}}{(1 - F_k)^2} \right\}. \quad (41)$$

Der erste Summand in der geschweiften Klammer entspricht zusammen mit J_1 der an anderer Stelle [16] gefundenen „diffusen“ Streukomponente. Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Bausteinen wirken sich in dieser Intensitätskomponente offensichtlich nur im relativen Intensitätsverlauf aus, während ihre Proportionalität zu N_k anzeigt, daß der Parakristall wie ein inkohärenter Bereich wirkt. Der zweite Summand in der geschweiften Klammer entspricht dagegen der dort beschriebenen „Spiegelkomponente“. Eine ausführliche Diskussion von (41) erfolgt im nächsten Abschnitt.

Hier sei nur die folgende Bemerkung vorweg genommen: Für ein parakristallines Netz aus einer Lage von Bausteinen, die durch die Vektoren a_1 und a_2 koordiniert sind, ist $N_3 = 1$. Es ergibt sich dann in (41) für den $k=3$ -Faktor einfach:

$$\operatorname{Re} \frac{1 + F_3}{1 - F_3} - 2 \operatorname{Re} F_3 \frac{1 - F_3}{(1 - F_3)^2} = 1. \quad (42)$$

Die Produktbildung ist dann in (41), wie auch nicht anders zu erwarten, nurmehr über $k=1; 2$ vorzunehmen. Ebenso entartet (41) für einen fadenförmigen Parakristall, der nur aus einer einfachen Reihe von durch a_1 -Vektoren verbundenen Bausteinen besteht, unter Addition von J_1 aus (36) zu¹:

$$J_{\text{Faden}} = f_e^2 \left[N_1 |\bar{f}|^2 + |\bar{f}|^2 \left(N_1 (Z^{v_n} - 1) - 2 \operatorname{Re} F_1 \frac{1 - F_1^{N_1}}{(1 - F_1)^2} \right) \right], \quad (43)$$

wobei Z^{v_n} nun der Gitterfaktor des Fadenparakristalls ist. Die Diskussion derartiger Fadenmoleküle usw. ist einer anderen Untersuchung vorbehalten.

¹ In ähnlicher Form hat auch POROD [18] diese Gl. (43) bei der Untersuchung von Mizellbündeln mit GAUSSSCHEM Abstandsstatistik gefunden.

VI. Der Verlauf der mittleren Streuintensität im Fourier-Raum.

Genau wie bei der Diskussion der Streuamplitude aufgezeigt läßt sich auch hier der FOURIER-Raum in sechs Bereiche zergliedern, die einander schalenförmig mit dem Zentrum im Zentralfleck $b = 0$ umschließen: Zentralfleck $B_{0,r}$, Bereich der ungestörten („Kristall“-Reflexe $B_{1,r}$, Übergangsbereich $B_{2,r}$ der Reflexe verschiedenen Störungsgrades, Bereich der stark gestörten Reflexe $B_{3,r}$, Bereich der Flüssigkeitsinterferenzen $B_{4,r}$ und schließlich bei genügend großen b -Werten der sich bis ins Unendliche erstreckende reflexlose Streubereich $B_{5,r}$.

Die diffuse Komponente J_1 .

Stets erstreckt sich entsprechend (29) und (36) über den FOURIER-Raum die zur Bausteinzahl und der mittleren statistischen Schwankung des Bausteinfaktors proportionale diffuse Komponente J_1 . Sie verschwindet bei kleinsten Streuwinkeln dann und nur dann, wenn alle Bausteine gleichviel Elektronen enthalten. Denn es ist entsprechend (12*) und (20) die Zahl der Elektronen im Baustein ikl gegeben durch

$$\int \varrho_{ikl}(x) dv_x = f_{ikl}(0), \quad (43a)$$

so daß dann bei gleicher Elektronenzahl die Größe $\Delta|f|$ mit gegen 0 gehendem b selbst verschwindet.

Doch ist eine Analyse des diffusen Untergrundes im Röntgendiagramme dadurch erschwert, daß auch J_2 einen — allerdings bei kleinsten Streuwinkeln verschwindenden — derartigen Untergrund erzeugt, der sich der Komponente J_1 zu einem schwer analysierbaren Gesamtuntergrund überlagert. Wie schon früher gezeigt [1] nimmt der diffuse Untergrund der Komponente $J_2/|e\bar{f}|^2$ mit wachsendem b erst langsam, dann immer schneller zu und nähert sich schließlich asymptotisch in $B_{5,r}$ dem Grenzwert 1, während gleichzeitig die sich aus diesem Untergrund erhebenden „Reflexe“ immer verschmierter werden und sich in $B_{4,r}$ mit dem Untergrundanteil zu einem gleichfalls schwer analysierbaren Ganzen vermischen.

Der Bereich $B_{1,r}$ der ungestörten Reflexe („Kristallreflexe“).

Er wird dadurch definiert, daß in ihm überall die Knoten b_n des Gitterfaktors gegenüber dem Quadrat des Gestaltfaktors als Punktfunktion wirken¹. Es vereinfacht sich damit (35) entsprechend (2a), (20) und (55*) zu

$$J_2 = \frac{1}{v_r^2} f_e^2 |\bar{f}|^2 \sum_n |S(b - b_n)|^2, \quad (44)$$

wobei die b_n die Gitterknotenpunkte des reziproken Gitters im FOURIER-Raum repräsentieren und die Summe über alle in $B_{1,r}$ liegende

¹ Der Bereich $B_{1,r}$ für die Streuamplitude ist etwas ausgedehnter. Es genügt dort, wenn die Knoten des Gitterfaktors gegenüber dem Gestaltfaktor selbst als Punktfunktion wirken [1].

Gitterpunkte zu nehmen ist. (44) entspricht völlig der Intensitätsverteilung in jedem Reflex eines idealen Kristalles, weshalb $B_{1,r}$ auch „Bereich der Kristallreflexe“ genannt werden könnte.

Die Diskussion von (41) ist nicht so leicht durchführbar. Wie im Eindimensionalen gezeigt wurde [16], hat hier jeder Reflex die Form

$$J_2 = \frac{1}{v_r^2} f_e^2 |\bar{f}|^2 \sum_n \overline{|S(b-b_n)|^2}, \quad (45)$$

indem nun ja trotz konstanter Zahl der Gitterbausteine die äußere Gestalt der Parakristalle infolge der Gitterstörungen zweiter Art statistisch schwankt, so daß der Querstrich die statistische Mitteilung über alle individuellen Gestaltfaktoren bedeutet („statistischer Überlagerungseffekt“). Bemerkenswert ist also, daß alle ungestörten Reflexe den gleichen relativen Intensitätsverlauf aufweisen, aus dem man die Gestalt der Parakristalle bzw. ihre Gestalt und Größenstatistik berechnen kann.

Der Zentralfleck (die „Kleinwinkelstreuung“).

Speziell der stets innerhalb $B_{1,r}$ liegende Reflex 0, 0, 0 entartet wegen (43 a) und

$$\overline{|f(0)|}/v_r = \varrho_0$$

in Gl. (44) stets in die durch (23) gegebene Form. Da der Knoten $b_n = 0$ des Gitterfaktors gemäß (59*) stets eine Punktfunktion ist, so ist der Zentralfleck also stets ein Kristallreflex, wie groß auch immer die Gitterstörungen zweiter Art sein mögen. Aus seinem Studium kann man also stets Gestalt und mittlere Elektronendichte des Parakristalls bestimmen. Aus diesem Grund eignet sich auch die Kleinwinkelstreuung stets zur Bestimmung der „Kristallitgrößen“, ganz im Gegensatz zu den übrigen b_n -Reflexen, falls sie nicht in $B_{1,r}$ liegen. Auf diese bemerkenswerte Tatsache wurde schon wiederholt aufmerksam gemacht [19], [20], [21] und auch auf die Gültigkeitsgrenzen der LAUESchen Methode der Kristallitgrößenbestimmung hingewiesen [19].

Im Bereich des Zentralflecks ist bekanntlich für die meisten Kombinationsvektoren x_K

$$(b_s x_K) \lesssim \frac{1}{N_s},$$

wobei $\overline{N_s}$ die mittlere Bausteinzahl längs aller Geraden bedeutet, die parallel zu b_s liegen. Für $\overline{N_s} \gg 1$ geht (38) wegen

$$\overline{|f(0)|} \overline{N_s} = \varrho_0 v$$

einfach in (25) über, so daß also auch die zweite Integrationsmethode des Abschnitt V auf eine (45) für $b_n = 0$ entsprechende Intensitätsverteilung führt, wie das auch nicht anders zu erwarten war. Da nach

(44) der relative Intensitätsverlauf in allen Kristallreflexen der gleiche ist, ist damit auch nachträglich der mehrdimensionale Beweis für die Richtigkeit der Gl. (45) erbracht.

Zur quantitativen Interpretation der Kleinwinkelstreuung sind aber auch die „äußeren Interferenzen“ zwischen den einzelnen Parakristalliten in Rechnung zu stellen, wie dies bereits an anderer Stelle versucht wurde [22]. Ist man sicher, daß auch ein außerhalb des Zentralflecks liegender Reflex völlig ungestört ist, so gilt für diesen streng (45). Man kann in diesem Fall dann aus dem Studium seines Verlaufes also die Größenstatistik der Parakristallite gewinnen, ohne auf derartige äußere Interferenzen Rücksicht nehmen zu müssen. Aus der Differenz zwischen seinem relativen Intensitätsverlauf und dem des Zentralflecks könnte man dann umgekehrt diese Komponente der äußeren Interferenzen experimentell gewinnen, was für manche Feinstrukturfragen bedeutsam sein kann [22].

*Der Bereich $B_{3,r}$ der stark gestörten Reflexe.
Zusammenhang mit der DEBYESchen Flüssigkeitstheorie.*

In diesem Bereich $B_{3,r}$ wirkt im Gegensatz zu $B_{1,r}$, das Quadrat des Gestaltfaktors gegenüber jedem Knoten des Gitterfaktors als Punktfunktion¹ und jeder dieser Knoten erhebt sich deutlich separierbar aus einem „diffusen Untergrund“ ([vgl. Gl. (51) unten]. Es entartet hier also Gl. (35) entsprechend (2a), (20) und (55*) zu:

$$J_2 = \bar{N}_r f_e^2 |\bar{f}|^2 Z^{v_n}. \quad (46)$$

Wie im Eindimensionalen gezeigt [16], ist in (44) der zweite Summant in der geschweiften Klammer gegenüber dem ersten vernachlässigbar, wenn man die Bereiche $B_{3,r}$, $B_{4,r}$ und $B_{5,r}$ betrachtet. Substituiert man in (44) nun (35*), so erhält man also auch auf diesem Weg das Resultat (46), wobei \bar{N}_r nur durch N_r zu ersetzen ist. Addiert man hierzu (29) bzw. (36), so ergibt sich für die Gesamtintensität:

$$J = \bar{N}_r f_e^2 [|\bar{f}|^2 + |\bar{f}|^2 \cdot (Z^{v_n} - 1)]. \quad (47)$$

Es ist in diesem Streuwinkelbereich also in keinem Fall mehr die Größe der Parakristalle erkennbar. Bei unorientierten Haufwerken von Parakristalliten ist Z^{v_n} über aller Raumwinkel zu mitteln und führt somit im FOURIER-Raum auf eine kugelsymmetrische Ortsfunktion $\bar{Z}^{v_n}(b)$. Man kommt dann und nur dann in den Gültigkeitsbereich der DEBYESchen Flüssigkeitstheorie [7]. Allerdings ist die DEBYESche Annahme (11),

¹ Erst recht wirkt dann $|S|^2$ auch in $B_{4,r}$ und $B_{5,r}$ als Punktfunktion, weshalb die hier abgeleiteten Formeln auch in diesen anderen Bereichen Gültigkeit haben. Doch entarten sie in $B_{5,r}$ in eine noch einfachere Form (s. unten).

daß auch $W(x)$ Kugelsymmetrie zeigt, keinesfalls gerechtfertigt [vgl. (10)]. In bezug auf die Interferenzwirkung wird dann vielmehr die über alle Raumwinkel gemittelte Gesamtstatistik $\overline{z^1(x)}$ wirksam, und auch dies nur in $B_{3,r}$, $B_{4,r}$ und $B_{5,r}$. In diesem Fall läßt sich (15*) in Kugelkoordinaten

$$\varrho = |x|/\lambda; \quad s = |b|/\lambda; \quad (bx) = \varrho s \cos \beta \quad \text{usw.}$$

in der Form anschreiben:

$$\overline{z^{v_n}(b)} = 2\pi \int_0^\infty d\varrho \int_0^\pi z^1(\lambda\varrho) e^{-2\pi i s \varrho \cos \beta} (\varrho^2/\lambda^3) \sin \beta d\beta.$$

Versteht man mit DEBYE [7] unter $P(\varrho)$ nur eine a-priori-Abstandswahrscheinlichkeit zwischen *verschiedenen* Gitterbausteinen, setzt man also

$$\overline{z^1(x)} = P^1(x) + \frac{1}{v_r} P(\varrho), \quad (48)$$

so gilt wegen

$$\int P^1(x) = 1$$

schließlich statt (47):

$$J = \overline{N}_r f_e^2 \left[\Delta^2 |f| + |\overline{f}|^2 \left(1 + \frac{2\lambda^3}{s v_r} \int_0^\infty P(\varrho) \varrho \cdot \sin 2\pi \varrho s d\varrho \right) \right].$$

Da diese Gleichung sowieso nur in $B_{3,r}$ usw. weit außerhalb des Zentralflecks Gültigkeit hat, ändert es an ihrem Wert nichts, wenn man eine Punktfunktion $P^1(b)$ abzieht, und man erhält mit DEBYE bei verschwindender Bausteinfaktorschwankung einfach die bekannte Gleichung [7]:

$$J = \overline{N}_r f_e^2 |f|^2 \left[1 - \frac{2\lambda^3}{s v_r} \int_0^\infty (1 - P(\varrho)) \cdot \varrho \cdot \sin 2\pi \varrho s d\varrho \right]. \quad (49)$$

Man erkennt also, daß bei der DEBYESCHEN Theorie verschiedene Vereinfachungen an der allgemeingültigen Formel (47) vorzunehmen sind und daß es insbesondere nicht statthaft ist, diese Theorie auch auf den Bereich $B_{2,r}$ und $B_{1,r}$ auszudehnen. Vor allem sind darum die Bemühungen, mit Hilfe der DEBYESCHEN Theorie die Kleinwinkelstreuung bis zu kleinsten Streuwinkeln hin erklären zu wollen, von vornherein zum Scheitern verdammt, weil man dadurch den Gültigkeitsbereich dieser Theorie in Partien des FOURIER-Raumes ausdehnt, wo sie notwendigerweise versagen muß. Die mit dieser Frage zusammenhängenden Probleme können hier nicht näher diskutiert werden.

Der reflexlose Bereich $B_{5,r}$ (Bereich der Gasinterferenzen).

Er ist dadurch definiert, daß in ihm der Gitterfaktor praktisch seinen Endwert 1 erreicht hat [vgl. Gl. (60*)]. Es vereinfacht sich damit (47) zu

$$J = \overline{N}_r f_e^2 |\overline{f}|^2. \quad (50)$$

Das Streuphänomen besteht hier also bemerkenswerterweise in einer interferenzfreien Superposition der Beugungsbilder der einzelnen Gitterbausteine. Es hat sich hier also das Gitter des Parakristalls in bezug auf seine Interferenzwirkung völlig aufgelöst. Je größer die Störungen zweiter Art sind, um so näher rückt dieser Bereich an den Zentralfleck, wobei alle dazwischenliegenden Bereiche $B_{1,r}$ bis $B_{4,r}$ im FOURIER-Raum immer mehr zusammenschrumpfen. Ja, es sind Fälle denkbar, wo $B_{5,r}$ fast unmittelbar neben dem Zentralfleck beginnt [22]. Ein Beispiel dafür bildet das kolloide Gitter gewisser amorpher Kohlesorten, in dem jeder Baustein aus einem Kohleparakristalliten besteht. Da derartige „Übergitter“ aber keine regelmäßigen Koordinationsverhältnisse kennen, hat die Berechnung ihrer Streuintensität auch auf andere Weise zu erfolgen. RILEY [23] nennt derartige Stoffe, deren Gitterfaktor sich nur unwesentlich vom Wert 1 unterscheidet, „Festkörper vom Gastyp“.

Der Übergangsbereich $B_{2,r}$ der Reflexe verschiedenen Störungsgrades.

In diesem zwischen $B_{1,r}$ und $B_{3,r}$ liegenden Bereich sind weder die Knoten des Gitterfaktors punktförmig gegenüber S^2 noch S^2 punktförmig gegenüber den Knoten. Es sind hier darum die allgemeinen Ausdrücke (35) und (41) zur Anwendung zu bringen. Beispielsweise wächst hier die integrale Linienbreite eines Reflexes mit abnehmender Größe der Parakristalle und zunehmender Gitterstörung zweiter Art. An anderer Stelle [19] wurde aus (41) für die integrale Linienbreite eine Näherungsformel abgeleitet, in der sich diese additiv aus einem Anteil der Kristallitgröße und einem Anteil der Gitterstörung zweiter Art zusammensetzt. Die ursprüngliche LAUESche Kristallitgrößenbestimmung ist hier also in keinem Falle zulässig, sondern bedarf einer entsprechenden Korrektur, falls sie nicht überhaupt für zu stark gestörte Reflexe versagt.

Der Bereich $B_{4,r}$ der Flüssigkeitsinterferenzen.

Er ist dadurch definiert [1], daß hier die Knoten des Gitterfaktors nicht mehr wie in $B_{3,r}$ einen um ein Vielfaches größeren Maximalwert als der sie umgebende diffuse Untergrund haben und daß sie umgekehrt noch nicht wie in $B_{5,r}$ fast ganz in diesem Untergrund verschwunden sind.

Dazu ist es notwendig und hinreichend, wenn hier an jeder b -Stelle

$$\left. \begin{array}{l} \text{mindestens ein } |F_k(b)| \geq 0,3 \\ \text{mindestens ein } |F_k(b)| \leq 0,3 \end{array} \right\} \quad (54)$$

ist, während für einen eigentlichen Reflex stets alle

$$|F_k(b)| \geq 0,3$$

sein müssen.

Der in der Definitionsgleichung (51) eingeführte Zahlenwert 0,3 entbehrt natürlich nicht einer gewissen Willkürlichkeit und könnte ebensogut durch einen ähnlichen Wert ersetzt werden. Hat er aber etwa diese Größe, so treten die eigentlichen Reflexe gerade noch deutlich aus dem diffusen Untergrund hervor und ermöglichen umgekehrt bis an ihre Bereichsgrenze eine für spätere Auswertungsverfahren bequeme Näherungsrechnung (s. Abschnitt VII).

Je nachdem, welche Form die Koordinationsstatistiken haben, verschmieren sich hier auch schon mehrere benachbarte Knoten zu stäbchen- und scheibchenförmigen Gebilden [4]. In diesem Übergangsbereich zwischen $B_{3,r}$ und $B_{5,r}$ vollzieht sich die Auflösung des „reziproken Gitters“. Die Bezeichnung „Bereich der Flüssigkeitsinterferenzen“ ist vielleicht nicht ganz glücklich gewählt, weil viele Flüssigkeiten zweifellos auch stark gestörte Reflexe erzeugen. Überhaupt vollzieht sich der Übergang von $B_{3,r}$ über $B_{4,r}$ nach $B_{5,r}$ ebenso wie der von $B_{1,r}$ über $B_{2,r}$ nach $B_{3,r}$ so fließend, daß es nicht sehr sinnvoll wäre, die einzelnen Bereichsgrenzen allzu genau anzugeben.

VII. Integrale Intensitäten.

Zur quantitativen Feinstrukturanalyse parakristalliner Stoffe sind die Integralwerte der gestreuten Intensität von besonderer Bedeutung, für die sich einige einfache Beziehungen ableiten lassen.

Aus (35) ergibt sich unter Benutzung von (2a) und (20) für die Integralintensität von J_2 einfach

$$\int J_2 dv_b = \bar{N}_r \int f_e^2 |\bar{f}|^2 Z^{v_n} dv_b. \quad (52)$$

Da Z^{v_n} entsprechend (58*) im Raummittel den Wert 1 hat, entsprechend (55*) aber in jedem Knoten b_n eine Integralintensität aufweist, die gleich ist dem Volumen v_n jener Zelle des reziproken Gitters, so kann man unter Berücksichtigung von J_1 für (52) in $B_{1,r}$, $B_{2,r}$ und $B_{3,r}$ schreiben:

$$\int_{B_{1-3}} J dv_b = \bar{N}_r \sum_{b_n} f_e^2(b_n) (|\bar{f}(b_n)|^2 + \Delta_n^2 f) v_n, \quad (53)$$

wobei $\bar{f}(b_n)$ und $\Delta_n f$ von der Form des Knotens und dem Verlauf von \bar{f} und Δf abhängige Mittelwerte dieser beiden letzten Größen innerhalb der betrachteten b_n -Elementarzelle sind. Je weniger sich \bar{f} und Δf innerhalb dieser Zelle ändern, um so genauer ist das STIELTJES-Integral (53) ausdrückbar durch das Integral

$$\int_{B_i} J dv_b = \bar{N}_r \int_{B_i} f_e^2 |\bar{f}(b)|^2 dv_b. \quad (54)$$

Letzteres aber gilt wegen (60*) stets exakt im reflexlosen Streubereich $B_{5,r}$.

Man erkennt leicht beim Vergleich mit (58*), daß die Integralintensität bei punktförmigen Gitterbausteinen völlig unabhängig von den Gitterstörungen zweiter Art nur durch die Zahl der Bausteine gegeben wäre, andernfalls aber außerhalb des Bereiches $B_{5,r}$ doch in geringer Weise auch durch die Gitterstörungen beeinflusst wird. Und dieses um so mehr, je stärker sich der Bausteinfaktor im Bereich einer reziproken Gitterzelle ändert, je dichter gepackt die Bausteine also zusammenliegen.

Damit werden aufs beste die experimentellen Ergebnisse von BARKLA, COVEN, JAUNCY, PENNEL u. a. bestätigt, wonach die integrale Streuintensität von Gasen (ein Baustein ist klein gegenüber einer Gitterzelle) unabhängig ist von deren räumlichen Abstandsverhältnissen, während umgekehrt aber nicht erwartet werden darf, daß etwa 1 g eines KCl-Pulvers exakt die gleiche integrale Streuung aufweist wie 1 g Argongas oder 1 g Argon-flüssig¹ (die Zahl der Elektronen ist in beiden Stoffen je Gramm etwa dieselbe).

Doch ist die integrale Streuintensität in erster roher Näherung auch bei festen Stoffen unabhängig von den Gitterstörungen zweiter Art. Diese Bemerkung ist deshalb von Bedeutung, weil in der Literatur gelegentlich die Meinung anzutreffen ist, die „kristalline Phase“ in Hochmolekularen erzeuge nur dort eine Streuintensität, wo auf dem Röntgendiagramm diskrete Reflexe zu beobachten sind (vgl. [24] bis [29] und Fig. 4). Man hat in diesem Fall also die oben beschriebene „diffuse“ Streukomponente der Parakristalle nicht mit in Rechnung gestellt.

Die Gl. (53) ist für die Strukturermittlung von Parakristallen bedeutungsvoll. Sie zeigt, daß die integrale Streuintensität in einem Reflex

¹ Vgl. hierzu A. H. COMPTON u. S. K. ALLISON, X-Rays in Theorie and Experiment. London 1935, S. 18 ff. Unberechtigterweise wird dort allerdings der Einfluß der Gitterstörungen zweiter Art auf die integrale Streuintensität auch bei Stoffen hoher Packungsdichte vernachlässigt. Der dort gegebene Beweis ist nur für Gase stichhaltig.

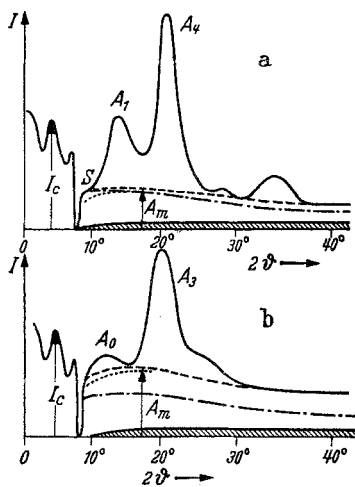


Fig. 4 a u. b. Weitwinkelpulverdiagramm (photometriert) von nativer Ramie (a) und Viskose (b) nach HERMANS-WEIDINGER als Beispiel eines parakristallinen Molekülgitters. Der schraffierte Bereich entspricht der inkohärenten und Luftstreuung. Die integrale kohärente Intensität, gegeben durch den Inhalt der übrigen Fläche, entspricht etwa der Zahl der Elektronen im Streukörper. Die Trennungslinie (---) zerlegt diese nach HERMANS in einen Anteil, der zur „kristallinen Phase“ (obere Fläche) und einen Anteil, der zur „amorphen Phase“ (untere Fläche) gehört. Es ist bei dieser Zerlegung nicht berücksichtigt, daß Parakristalle auch im reflexlosen Streubereich streuen. Die Trennungslinie (- · - · -) entspricht etwa der Theorie des idealen Parakristalls und zeigt, daß der Anteil an großen Parakristallen („kristalline Phase“) größer ist als bisher angenommen, dies vor allem beim reflexarmen Diagramm b der Viskose.

in erster Näherung unabhängig von den Störungen zweiter Art nur durch das Volumen der reziproken Gitterzelle und die mittlere Streuintensität der Bausteine an der Stelle des Reflexes gegeben ist. Eine Auswertung wird erst dann schwieriger, wenn sich diese Reflexe in $B_{3,r}$ aus einem beträchtlichen diffusen Untergrund erheben und man nicht mehr entscheiden kann, welchen Anteil dieses Untergrundes man bei der Integration (53) mit erfassen soll.

Zu einer vollständigen Strukturanalyse derartiger Parakristalle gehört auch die Bestimmung der Statistikfaktoren F_k in den Gl. (35) und (41), deren Inverstransformierte Einblick in die statistischen Abstandsverhältnisse, bei Molekülgittern speziell also Einblick in die statistischen Schwankungen der Valenzvektoren usf. gestatten. Es wird jedenfalls nicht mehr so einfach wie bei der DEBYESchen Theorie sein, wo man durch Inverstransformation aus der Streuintensität (49) die Gesamtstatistik $P(\varrho)$ gewinnen kann. Denn nun ist die Streuintensität eine kompliziertere Funktion dieser Statistikfaktoren F_k .

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß sich ein idealer Parakristall definieren läßt, der sowohl alle theoretischen Ansätze des idealen Kristalls einschließlich gewisser Gitterstörungen erster Art, wie etwa den Temperatureinfluß in der DEBYESchen Fassung von 1913, chemische Störungen durch Mischkristallbildung, individuelle Eigenzüge der Bausteine in bezug auf inneren Aufbau und Verwacklung enthält, als auch die Grundidee der DEBYESchen Flüssigkeitstheorie aufweist.

2. Mit Hilfe des Faltungstheorems der FOURIER-Transformation wird der Verlauf der gestreuten Röntgenintensität im FOURIER-Raum angegeben. Wie schon bei der Berechnung der Streuamplitude gezeigt[1], existieren im FOURIER-Raum sechs Bereiche unterchiedlichen Charakters der Streustrahlung, in denen die allgemeinen Streuformeln in einfachere Ausdrücke entarten.

3. In einem Gebiet treten klassische „Kristallreflexe“, in einem anderen „Gasinterferenzen“, in einem dritten Interferenzen auf, die eine Verallgemeinerung der DEBYESchen Flüssigkeitstheorie unter Hinzuziehung cybotaktischer Struktureffekte darstellen. Die Kleinwinkelstreuung findet eine vertiefte Erklärung. In einem Übergangsbereich hat die LAUESche Kristallitgrößenbestimmung bedingte Gültigkeit, in einem anderen wirken sich die cybotaktischen Effekte besonders stark aus.

4. Die Berechnung der mittleren Streuintensität erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen. Das eine Mal besteht der Parakristall aus nicht zu wenig Bausteinen; seine äußere Gestalt wirkt sich explizit in der Streuformel aus. Das andere Mal besteht der Parakristall aus einer beliebigen Zahl von Bausteinen einer ganz gewissen Konfiguration; die

Streuformeln werden hier speziell für verwackelte Koordinationsepipede explizite angegeben.

5. In allen Streuformeln erscheinen explizit die FOURIER-Transformierten der Koordinationsstatistiken. Eine Feinstrukturuntersuchung derartiger Parakristalle liefert neben den Werten für die mittleren Translationsperioden dann auch die Statistik ihrer Schwankungen und neben der mittleren Elektronenverteilung in einer Elementarzelle auch deren mittlere statistische Schwankung. Ebenso liefert sie neben der mittleren Parakristallitgröße auch deren Größenstatistik. Der große Vorteil der Röntgenmethode gegenüber der Elektronenmikroskopie liegt offensichtlich darin, daß erstere bei entsprechender Auswertung diese statistischen Werte direkt gewinnen läßt. Diese bestimmen zweifellos in entscheidender Weise die physiko-chemischen und technologischen Eigenschaften der Parakristalle und können elektronenoptisch — wenn überhaupt — nur durch Auszählen gewonnen werden.

6. Es wird zum Ausdruck gebracht, daß die vorliegende Theorie des idealen Parakristalls einen Beitrag dazu liefern wird, die Feinstruktur mancherlei realer Parakristalle zu ergründen, handelt es sich dabei nun um cybotaktische Flüssigkeiten (STEWART), amorphe Festkörper (RANDALL-KRATKY), Festkörper vom Gastyp (RILEY), Makrogitter in Eiweißen, Übergitter in smektischen und nematischen Zuständen (FRIEDEL-RINNE-HERMANN), kristalline Phasen in Hochmolekularen (HERMANS), parakristalline Viren (BERNAL-FANKUCHEN), kolloide Aggregationen wie Lamellenpakete (KRATKY), Netz- und Fibrillärstrukturen in Mizellen (GERNGROSS-HERMANN-ABITZ u. a.) oder um sonstige Mesophasen und pseudokristalline Gebilde.

7. Die Gültigkeitsgrenzen der klassischen Interferenztheorien werden besprochen. Insbesondere versagt die klassische Kristalltheorie angewandt auf Parakristalle bei zu großen b -Werten im FOURIER-Raum, während die DEBYESche Flüssigkeitstheorie stets bei kleinen b -Werten nicht mehr anwendbar ist. Auf eine Reihe von Unstimmigkeiten wird hingewiesen, die sich zwangsweise ergeben müssen, wenn man die Röntgendiagramme realer Parakristalle mit Hilfe der klassischen Interferenztheorien außerhalb deren Gültigkeitsbereich interpretieren will.

Herrn Prof. v. LAUE danke ich für eine anregende Unterhaltung, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Förderung dieser Untersuchung.

Literatur.

- [1] HOSEMANN, R.: Z. Physik **128**, 4 (1950). [2] LAUE, M. v.: Röntgenstrahlinterferenzen. Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellung, 2. Aufl. Leipzig 1948. — [3] EWALD, P. P.: Proc. phys. Soc., Lond. **52**, 167 (1940). — [4] GUINIER, A.: Thésés Sér. A Nr 1854 u. 2721. Paris 1939.

- [5] KRATKY, O.: Phys. Z. **34**, 482 (1933). — Mh. Chem. **76**, 311 (1946). —
[6] DEBYE, P.: Verh. phys. dtsh. Ges. **15**, 738 (1913). — [7] DEBYE, P., u. H. MENKE: *Ergebn. techn. Röntgenkunde* **2**, 1 (1931). — [8] STEWART, G. W.: *Kolloid-Z.* **67**, 130 (1934). — [9] ZERNICKE, F., u. J. A. PRINS: *Z. Physik* **41**, 184 (1927). —
[10] DEBYE, P.: Phys. Z. **28**, 35 (1927). — [11] LAUE, M. v.: *Ann. Phys.* **41**, 971 (1913). — [12] EWALD, P. P.: Phys. Z. **14**, 465 (1913). — [13] BRAGG, W. H., and W. L.: *Proc. roy. Soc., Lond.* **88**, 428 (1913). — [14] SCHULZ, G. V.: *Z. Elektrochem.* **54**, 13 (1950). — [15] HERMANS, J. J.: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **63**, 5 (1944). — [16] HOSEMANN, R.: *Z. Physik* **127**, 16 (1950). — [17] STOKES, A. R., and A. J. C. WILSON: *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38**, 313 (1942); **40**, 197 (1943). — [18] POROD, G.: *Act. Phys. Austr.* **3**, 66 (1948). — [19] HOSEMANN, R.: *Z. Elektrochem.* **54**, 23 (1950). — [20] HOSEMANN, R.: *Z. Physik* **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939). — [21] HOSEMANN, R.: *Z. Elektrochem.* **46**, 535 (1940). — [22] HOSEMANN, R.: *Kolloid-Z.* **117**, 1 (1950). — [23] RILEY, D. F.: *Proc. Conf. Ultrafine Struct. of Coals*, S. 232. 1944. — [24] HERMANS, P. H., et A. WEIDINGER: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **65**, 620 (1946). — [25] HERMANS, P. H., and A. WEIDINGER: *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2547 (1946). — [26] HERMANS, P. H., and A. WEIDINGER: *J. Coll. Sci.* **1**, 495 (1946). — [27] HERMANS, P. H., and A. WEIDINGER: *J. appl. Phys.* **19**, 491 (1948). — [28] HERMANS, P. H., u. A. WEIDINGER: *Bull. Soc. chim. Belg.* **57**, 123 (1948). — [29] HERMANS, P. H.: *J. Chim physique* **44**, 135 (1947).