

Statistische Probleme der Theorie des Parakristalls

VON RAINER BRÄMER

Fachbereich der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Bei St. Jost 15, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 20. März 1974; angenommen am 24. Februar 1975)

Examination of the basis of the statistical concept of the paracrystalline disorder model reveals a number of contradictions which result in a considerable limitation of the applicability of the model. The assumption of the statistical independence of the dimensions of the particles and the lengths and directions of their distances can only be maintained in the case of very small fluctuations of size and distance. The assumption of the statistical independence of distances between neighbouring particles is only meaningful in connexion with further ordering conditions such as the requirement of having lattice cells with parallelogram shapes in the case of the 'ideal' paracrystal or a chess-board-like arrangement of identical but alternate rotated lattice cells in the case of the 'real' paracrystal. The additional ordering requirement in the case of the 'real' paracrystal is, however, only a necessary condition for the absence of contradictions and the validity of the concept of the 'real' paracrystal is sufficiently verified only by the definition of the corresponding collective statistics. It is shown that such a statistics cannot exist.

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat das von Hosemann & Bagchi (1962) erstmals zusammenfassend dargestellte Konzept des 'Parakristalls' als theoretisches Modell des Streuverhaltens beliebig stark gestörter Gitter breiten Eingang in die gesamte mit Röntgenstrukturaufklärung befasste Literatur gefunden. Dabei erwies sich insbesondere der 'ideale' Parakristall in Zusammenhang mit der Interpretation von Röntgenreflexen schwach gestörter Gitter zumindest in qualitativer, zum Teil aber auch in quantitativer Hinsicht als so erfolgreich, dass die erforderliche Diskussion um die theoretischen Grundlagen des Modells weitgehend unterblieb. Die Notwendigkeit einer kritischen Überprüfung der

theoretischen Konsistenz des von Hosemann & Bagchi entwickelten Strukturmodells ergab sich erst, als Perret & Ruland (1971) feststellten, dass die Dichtefluktuation eines idealen Parakristalls im Gegensatz zu allen experimentellen Erfahrungen mit Hochpolymeren von der Kristallgröße abhängt und mit dieser ins Unbegrenzte wachsen kann.

Die Suche nach den Gründen für diese Diskrepanz entfaltete sich sehr bald zu einer Auseinandersetzung mit den statistischen Grundlagen des idealen und in der Folge insbesondere auch des realen Parakristalls. Wenn hiermit nunmehr die ersten Ergebnisse dieser Arbeiten vorgelegt werden, so geht es dabei keineswegs darum, die zweifellos grossen Verdienste der 'Väter' des Parakristalls zu schmälern. Vielmehr ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Diskussion über die Frage neu zu entfachen, ob es angesichts der bei mehrdimensionalen Gittern nicht mehr (wie bei eindimensionalen) vorhandenen Identität zwischen den Abständen benachbarter Gitterpunkte und den entsprechenden Gitterzellenvolumina überhaupt noch möglich ist, realistische Gittermodelle auf der Basis von Gitterabständen als alleinigen Variablen zu konzipieren.

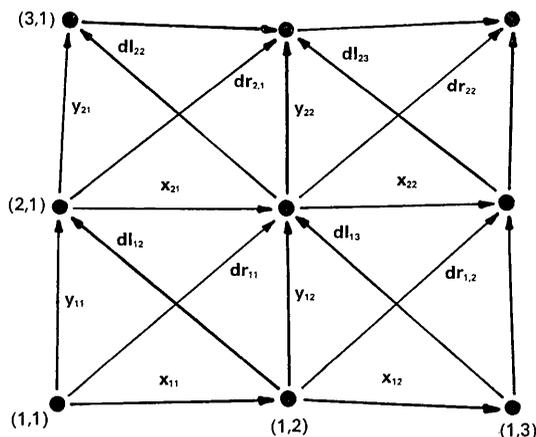


Fig. 1. Zur Bezeichnung der Gittervariablen: (i,j) : Gitterpunkte; x_{ij} : Nachbarabstände in Horizontalrichtung; y_{ij} : Nachbarabstände in Vertikalrichtung; dr_{ij} : Nachbarabstände in Diagonalrichtung nach rechts oben; dl_{ij} : Nachbarabstände in Diagonalrichtung nach links oben. Die Indizes der Nachbarabstände entsprechen den Indizes ihrer Ausgangspunkte.

2. Der Ansatz von Hosemann & Bagchi

Hosemann & Bagchi (1962) (wegen des häufigen Bezugs im folgenden mit H & B abgekürzt) entwickeln ihr Modell am Beispiel einer Ansammlung unendlich vieler normierter Punktfunktionen $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m)$ im physikalischen Raum, deren normierte Abstandsverteilung

$$\gamma(\mathbf{z}) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L \delta(\mathbf{z}-\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_n) \quad (1)$$

(H & B S. 219, hier wie auch im folgenden zum Teil mit anderen Bezeichnungen) sich, sofern man zunächst die Aufspaltung der Grenzwertbildung in zwei Teil-

prozesse akzeptiert

$$\gamma(\mathbf{z}) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{n=1}^L \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \delta[\mathbf{z} - (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] \right\} \quad (2)$$

(H & B S. 217), interpretieren lässt als Mittelwert der jeweils auf einen festen Gitterpunkt \mathbf{r}_n bezogenen 'Partialabstandsstatistiken'

$$\gamma_n(\mathbf{z}) = \sum_{m=1}^{\infty} \delta[\mathbf{z} - (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)]. \quad (3)$$

Der Vorteil dieser Interpretation wird klar, wenn man sie am Beispiel eines zweidimensionalen Gitters konkretisiert. Ausgehend von den Bezeichnungen der Fig. 1 lassen sich sämtliche Abstände ($\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$) zwischen zwei beliebigen Gitterpunkten als vektorielle Summen horizontaler (\mathbf{x}_{ij}), vertikaler (\mathbf{y}_{kl}) und/oder diagonalen ($\mathbf{d}_{r_{ij}}, \mathbf{d}_{l_{ij}}$) Abstände zwischen nächsten Nachbarn darstellen. Eindeutig zumindest hinsichtlich der Anzahl der beteiligten Nachbarabstände gleicher Art* wird eine solche Darstellung, wenn man etwa wie beim idealen Parakristall fordert, dass die Abstandssummen nur die jeweils kleinstmögliche Zahl von horizontalen und vertikalen Nachbarabständen enthalten, um so die betreffenden Gitterpunkte sozusagen auf kürzestem Wege zu verbinden. Eine derartige Forderung ermöglicht eine eindeutige, von n unabhängige Indizierung der Punktfunktionen in γ_n mit Hilfe der Zahlen p und q der in den Abstandsketten ($\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$) enthaltenen horizontalen bzw. vertikalen Nachbarabstände:

$$\gamma_n(\mathbf{z}) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta_{pq} \{ \mathbf{z} - [\text{sign}(p) \sum \mathbf{x}_{ij} + \text{sign}(q) \sum \mathbf{y}_{kl}] \},$$

$$\text{sign}(p) = \begin{cases} +1 & p > 0 \\ 0 & p = 0 \\ -1 & p < 0. \end{cases} \quad (4)$$

Diese Darstellung hat den Vorteil, dass bei der anschließenden Mittelung der γ_n über alle Gitterpunkte \mathbf{r}_n jeweils sämtliche δ -Funktionen mit gleichen Indizes zusammengefasst werden können:

$$\gamma(\mathbf{z}) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{n=1}^L \gamma_n(\mathbf{z}) = \langle \gamma_n(\mathbf{z}) \rangle_n$$

$$= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} H_{pq}(\mathbf{z}) \quad (5)$$

(H & B S. 306). H_{pq} bezeichnet dabei die Verteilung sämtlicher Abstände, die in p horizontale und q verti-

kale Nachbarabstände zerlegbar sind:

$$H_{pq}(\mathbf{z}) = \langle \delta_{pq} \{ \mathbf{z} - [\text{sign}(p) \sum \mathbf{x}_{ij} - \text{sign}(q) \sum \mathbf{y}_{kl}] \} \rangle_n. \quad (6)$$

Das Modell des idealen Parakristalls geht nun von der Annahme aus, dass H_{pq} für jedes beliebige Indexpaar als ein Faltungspolynom zweier 'Koordinationsstatistiken' H_x und H_y darstellbar ist:

$$H_{pq}(\mathbf{z}) = \underbrace{H_1 * \dots * H_1}_{|p| \text{ Faktoren}} * \underbrace{H_2 * \dots * H_2}_{|q| \text{ Faktoren}} \quad (7)$$

$$H_1(\mathbf{x}) = \begin{cases} H_x(\mathbf{x}) & p > 0 \\ \delta(\mathbf{x} - 0) & p = 0 \\ H_x(-\mathbf{x}) & p < 0 \end{cases}, \quad H_2(\mathbf{y}) \text{ analog} \quad (8)$$

(H & B S. 306). Setzt man in (7) $(p, q) = (1, 0)$ bzw. $(0, 1)$, so zeigt sich, dass die Koordinationsstatistiken zunächst nichts anderes sind als die konkreten Verteilungen der horizontalen bzw. vertikalen Nachbarabstände innerhalb eines unendlich grossen Kristalls:

$$H_{10} = H_x, \quad H_{01} = H_y. \quad (9)$$

Aus ihrer Verwendung in (7) als Basis der sämtliche anderen Abstandsverteilungen konstituierenden Faltungspolynome geht jedoch hervor, dass sie darüber hinaus den Charakter echter Statistiken besitzen, was hier heissen soll, dass etwa $H_x(\mathbf{x}_{ij})$ die *a-priori*-Verteilung des Abstandes \mathbf{x}_{ij} innerhalb eines statistischen Ensembles äquivalenter Gitter beschreibt. Von daher besagt (9) nicht nur, dass die Verteilung etwa aller horizontaler Nachbarabstände innerhalb eines unendlich grossen Gitters durch H_x wiedergegeben wird, sondern dass darüber hinaus die Statistiken sämtlicher Nachbarabstände \mathbf{x}_{ij} im Rahmen eines angenommenen statistischen Gitterensembles untereinander gleich sind.

Aus diesen *a-priori*-Statistiken werden nach (7) alle anderen Abstandsstatistiken mit Hilfe von Faltungsoperatoren gewonnen, und zwar so, dass nur und genau die Statistiken der an einer Abstandskette beteiligten Nachbarabstände zur entsprechenden Abstandsstatistik zusammengefasst werden. Dabei setzt die durchgängige Verwendung von Faltungsoperatoren die statistische Unabhängigkeit sämtlicher Elemente einer jeden Abstandskette voraus [siehe hierzu auch Guinier (1963) S. 312]. Da einerseits keine dieser Ketten zwei horizontale Nachbarabstände \mathbf{x}_{ij} mit gleichem Index j (gleiche Spalte) bzw. zwei vertikale Nachbarabstände \mathbf{y}_{kl} mit gleichem Index k (gleiche Zeile) enthalten kann, andererseits zwei beliebige Nachbarabstände aus verschiedenen Spalten bzw. Zeilen stets durch eine Abstandskette verbunden werden können, setzt (7) jedoch nicht die vollständige, sondern nur die zeilen- und spaltenweise Unabhängigkeit der Nachbarabstände voraus.

Das hat in Zusammenhang mit der angenommenen Identität der Nachbarabstandsstatistiken unter anderem folgende wichtige Konsequenz:

* Eine über die zahlenmässige Eindeutigkeit hinausgehende Forderung nach vollständiger Eindeutigkeit der Darstellung der Gitterabstände als Ketten von Nachbarabständen (wozu detaillierte Konstruktionsvorschriften für die Abstandsketten anzugeben wären) hätte rein formalen Charakter; sie wäre weder physikalisch begründbar noch ist sie, wie das weitere zeigen wird, zur Entwicklung des Modells Parakristall notwendig.

$$\langle \mathbf{x}_{ij} \mathbf{y}_{kl} \rangle = \langle \mathbf{x}_{ij} \rangle \langle \mathbf{y}_{kl} \rangle = \langle \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{y} \rangle \quad (10)$$

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \int \mathbf{x} H_x(\mathbf{x}) d^2x, \quad \langle \mathbf{y} \rangle \text{ analog.} \quad (11)$$

Wendet man (10) auf die die Existenz von Gitterzellen sicherstellende Beziehung

$$\mathbf{x}_{ij} + \mathbf{y}_{i,j+1} = \mathbf{y}_{ij} + \mathbf{x}_{i+1,j} \quad (12)$$

an, so lässt sich zeigen, dass dadurch die Form der Gitterzellen stark eingeschränkt wird:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{x}_{i+1,j} - \mathbf{x}_{ij})^2 \rangle &= \langle (\mathbf{y}_{i,j+1} - \mathbf{y}_{ij})^2 \rangle \\ &= \langle (\mathbf{x}_{i+1,j} - \mathbf{x}_{ij})(\mathbf{y}_{i,j+1} - \mathbf{y}_{ij}) \rangle \\ &= \langle \mathbf{x}_{i+1,j} \mathbf{y}_{i,j+1} \rangle - \langle \mathbf{x}_{i+1,j} \mathbf{y}_{ij} \rangle \\ &\quad - \langle \mathbf{x}_{ij} \mathbf{y}_{i,j+1} \rangle + \langle \mathbf{x}_{ij} \mathbf{y}_{ij} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\mathbf{x}_{i+1,j} = \mathbf{x}_{ij}, \quad \mathbf{y}_{i,j+1} = \mathbf{y}_{ij}. \quad (14)$$

In dem durch (7) konstituierten Modell des idealen Parakristalls müssen demnach die \mathbf{x}_{ij} zeilen-, die \mathbf{y}_{ij} spaltenweise identisch sein und daher sämtliche Gitterzellen die Form von Parallelogrammen besitzen. Zu diesem Ergebnis kommen auf der Grundlage einer ähnlichen Interpretation von (7) auch H & B auf S. 139f. Wenn sie sich dennoch im weiteren ausführlich mit dem idealen Parakristall beschäftigen, so deshalb, weil durch dieses Modell die Verhältnisse in einem realen gestörten Gitter ihrer Ansicht nach zumindest qualitativ (und in weiten Bereichen auch quantitativ) richtig erfasst werden und die aus (5) und (7) ableitbaren Formeln zur Berechnung der entsprechenden Intensitätsverteilungen im reziproken Raum vergleichsweise einfach sind:

$$\gamma(\mathbf{z}) = \left(\sum_{p=-\infty}^{+\infty} \underbrace{H_1 * \dots * H_1}_{|p| \text{ mal}} \right) * \left(\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \underbrace{H_2 * \dots * H_2}_{|q| \text{ mal}} \right) \quad (15)$$

$$G(\mathbf{s}) = \int \gamma(\mathbf{z}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{z}) d^2z = K_x K_y \quad (16)$$

$$\begin{aligned} K_x &= \left(1 + \sum_{p=1}^{\infty} f_x^p + f_x^{*p} \right) \\ &= \text{Re} \frac{1+f_x}{1-f_x} - 2 \text{Re} \frac{\lim_{N \rightarrow \infty} f_x^N}{1-f_x}, \quad K_y \text{ analog} \end{aligned} \quad (17)$$

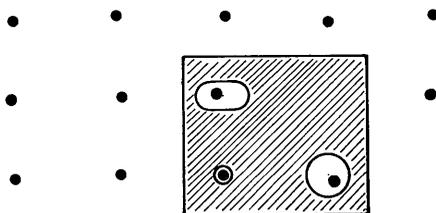


Fig. 2. Zur Konstruktion eines gestörten zweidimensionalen Gitters mit Hilfe einer H_x - H_y -Schablone.

$$f_x = \int H_x(\mathbf{x}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{x}) d^2x, \quad f_y \text{ analog} \quad (18)$$

(siehe dazu H & B S. 306 ff).

Welche Schwierigkeiten bei der Erweiterung des Konzeptes des idealen Parakristalls in Richtung auf ein die Parallelogrammbedingung überwindendes Modell, den sogenannten realen Parakristall, zu bewältigen sind, verdeutlichen H & B anhand des Versuchs der Konstruktion eines konkreten zweidimensionalen Gitters mit Hilfe einer H_x - H_y -Schablone (Fig. 2, siehe dazu auch H & B S. 143f). Dabei wird so vorgegangen, dass die einzelnen Gitterpunkte konsekutiv festgelegt werden, indem jeweils der zuletzt gezeichnete Punkt mit dem Ursprung O der Schablone zur Deckung gebracht und sodann der folgende Punkt innerhalb des durch die Schablonenöffnung H_x bzw. H_y gegebenen Spielraums unter Beachtung der vorgegebenen Statistik festgelegt wird.

Während die Konstruktion der ersten Zeile und Spalte des Gitters unproblematisch ist, können sich bei allen anderen Gitterpunkten zumindest potentiell Schwierigkeiten ergeben. Hat man etwa den Punkt (i,j) von $(i,j-1)$ ausgehend in den durch H_x gegebenen Grenzen in beliebiger Weise festgelegt, so ist keineswegs gewährleistet, dass nunmehr hiervon ausgehend der Punkt $(i+1,j)$ [bzw. $(i-1,j)$] noch im Bereich von H_y liegt. Nach H & B ist in einem solchen Fall der Punkt (i,j) solange durch Probieren neu festzulegen, bis auch die vertikalen Nachbarabstände im Bereich von H_y liegen.

An dieser Stelle zeigt sich, dass die Annahme der Unabhängigkeit der vertikalen und horizontalen Koordinationsstatistiken für Gitter mit nicht ausschließlich parallelogrammförmigen Gitterzellen nicht aufrechtzuerhalten ist. Allerdings reflektieren H & B nicht, ob und in welcher Richtung die auftretenden Kopplungen zwischen den horizontalen und vertikalen Abständen die betreffenden lokalen Abstandsstatistiken gegenüber den *a-priori*-Statistiken H_x und H_y modifizieren. Stattdessen konzentrieren die Autoren ihr Augenmerk auf die Diagonalstatistiken $H_{\pm 1, \pm 1}$ und leiten in heuristischer Weise von dem in wesentlichen Punkten auf Probieren beruhenden konkreten Konstruktionsbeispiel ab, dass beispielsweise

$$H_{11} = H_{10} * H_{01}, \text{ jedoch } H_{-1,1} \neq H_{-1,0} * H_{01}. \quad (19)$$

Dabei gehen sie ohne weitere Begründung davon aus, dass die Verteilungen gekoppelter Nachbarabstände trotz Probiermodifikationen mit den jeweiligen *a-priori*-Statistiken sowohl hinsichtlich ihrer Form als auch hinsichtlich ihres statistischen Charakters übereinstimmen.

Im Anschluss hieran wird ausgehend von den nunmehr ins Blickfeld geratenen Diagonalstatistiken das Modell eines realen Parakristalls konzipiert, wobei die dazu angestellten Überlegungen auffallend knapp ausfallen: 'From these considerations it is expected that in the model, the lattice statistics in the sectors 1,2,5,6

(cf. Fig. 3) can be obtained from the folding of H_{10} and H_{01} , whereas in the sectors 3,4,7,8 they are given by the folding products of $H_{-1,1}$ and H_{01} , $H_{-1,1}$ and $H_{-1,0}$, $H_{1,-1}$ and $H_{0,-1}$, $H_{1,-1}$ and H_{10} respectively. The experiments confirm these expectations.' (H & B S. 145, z.T. mit geänderten Bezeichnungen).

Was die hierin erwähnte Achtelung des Abstandsraumes für die Abstandsstatistik $\gamma(z)$ bedeutet, ist den Erläuterungen der Autoren zu Fig. 3 zu entnehmen: 'All the statistics lying within a sector can be obtained by the folding of the coordination statistics bounding the sector. For example, in the sector 1 all the statistics H_{pq} can be expressed as the convolution products of H_{10} and H_{11} . Thus

$$H_{pq}(z) = \delta(z-0) * \underbrace{H_{11} * H_{11} * \dots * H_{11}}_{p \text{ times}} * \underbrace{H_{10} * H_{10} * \dots * H_{10}}_{(q-p) \text{ times}} \quad (20)$$

(H & B S. 136, z.T. mit geänderten Bezeichnungen).

Der den realen Parakristall konstituierende Ansatz (20) ist innerhalb eines jeden Achtels des Abstandsraumes in formaler Hinsicht völlig identisch mit dem Ansatz (7) für die Abstandsstatistiken des idealen Parakristalls. Dementsprechend kann hier auf eine Ableitung der sich daraus ergebenden Streuformel ebenso wie auf die explizite Angabe des Ergebnisses (es umfasst bei H & B im dreidimensionalen Fall eine volle Druckseite) verzichtet werden (siehe H & B S. 137f).

Von Interesse ist an dieser Stelle jedoch, ob der statistische Ansatz des realen Parakristalls infolge seiner Ähnlichkeit mit dem des idealen Parakristalls nicht auch ähnlich wie dieser zu interpretieren ist, was unter Umständen erhebliche Konsequenzen für die Realitätsnähe des realen Parakristalls haben könnte. Leider wird auf diese zentrale Frage, die den Ausgangspunkt für die folgende Kritik bildet, von den Urhebern des Modells des realen Parakristalls an keiner Stelle eingegangen. Sie lässt sich in dem von H & B gewählten Darstellungszusammenhang, innerhalb dessen die Eigenschaften des gesamten Gitters im allgemeinen am Beispiel einer oder einiger weniger Gitterzellen entwickelt werden, tatsächlich auch nur schwer eindeutig beantworten. Im folgenden wird daher eine andere Darstellungsart gewählt, deren Grundzüge der Übersichtlichkeit halber zunächst am eindimensionalen Beispiel entwickelt werden.

3. Der eindimensionale Parakristall

Ein eindimensionales, aus linear aneinandergereihten Punktfunktionen $\delta(r-r_m)$ bestehendes Gitter hat hinsichtlich seiner mathematischen Behandlung gegenüber mehrdimensionalen Gittern den entscheidenden Vorteil, dass hier die Gitterzellen ihrer Form und Grösse nach identisch sind mit den Nachbarabständen $x_m = r_{m+1} - r_m$. Von daher bietet sich die Verwendung der x_m als Gittervariable unmittelbar an:

$$\begin{aligned} \gamma(z) &= \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \delta(z - r_m + r_n) = \delta(z - 0) \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{m>n} \sum_{v=n}^{m-1} [\delta(z - \sum_{v=n}^{m-1} x_v) + \delta(z + \sum_{v=n}^{m-1} x_v)]. \end{aligned} \quad (21)$$

Die Bildung des Erwartungswertes der Abstandsverteilung γ (bzw. ihrer Fouriertransformierten) soll nun nicht wie bei H & B auf dem Wege der Erweiterung von (21) zu einem unendlich ausgedehnten Gitter erfolgen, da die damit verbundene Aufspaltung des Grenzüberganges $N \rightarrow \infty$ [siehe (2)] nicht genügend abgesichert erscheint. Stattdessen wird (21) in ein statistisches, durch eine Gesamtverteilung $H(\zeta)$ definiertes Ensemble äquivalenter Gitter eingebettet, wobei der Zustand ζ eines konkreten Ensemble-Elementes etwa durch die Angabe der x_m beschrieben werden kann.

$$\langle \gamma(z, \zeta) \rangle_\zeta = \int \gamma(z, \zeta) H(\zeta) d\zeta. \quad (22)$$

Um eine erste qualitative Übersicht über das Streuverhalten gestörter Gitter zu erhalten, erscheint es opportun, $H(\zeta)$ zunächst in möglichst einfacher Form, etwa ausgehend von der Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Gitterzellen bzw. Nachbarabstände und der Identität ihrer Verteilung, anzusetzen:

$$H(\zeta) = \prod_{\mu=1}^{N-1} H_x(x_\mu) \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle \delta(z - \sum_{v=n}^{m-1} x_v) \rangle_\zeta &= \int \delta(z - \sum_{v=n}^{m-1} x_v) \prod_{\mu=1}^{N-1} H_x(x_\mu) dx_\mu \\ &= H_x * \dots * H_x \\ &\quad (m-n) \text{ mal} \end{aligned} \quad (24)$$

↔

$$\begin{aligned} \langle \exp(-2\pi i s \sum_{v=1}^{m-1} x_v) \rangle_\zeta &= \int \prod_{v=n}^{m-1} \exp(-2\pi i s x_v) \prod_{\mu=1}^{N-1} H_x(x_\mu) dx_\mu \\ &= \prod_{v=n}^{m-1} \int \exp(-2\pi i s x_v) H_x(x_v) dx_v = f_x^{m-n}. \end{aligned} \quad (25)$$

Wie ein Vergleich von (24) mit (6), (7) zeigt, führt (23) unmittelbar auf den Ansatz von H & B; wenn sich der daraus ergebene Gitterfaktor

$$\begin{aligned} G(s) &= 1 + \frac{1}{N} \sum_{m>n}^N \sum_{v=n}^N (f_x^{m-n} + f_x^{*m-n}) \\ &= 1 + \sum_{l=1}^{N-1} \left(1 - \frac{l}{N}\right) (f_x^l + f_x^{*l}) \\ &= \text{Re} \frac{1+f_x}{1-f_x} - 2 \text{Re} \frac{f_x}{(1-f_x)^2} \frac{1-f_x^N}{N} \end{aligned} \quad (26)$$

in seinem N -abhängigen Term dennoch vom entsprechenden K -Faktor (17) unterscheidet, so liegt das

an der bereits erwähnten schrittweisen Grenzwertbildung (2) seitens H & B und der damit verbundenen fehlenden Berücksichtigung der Häufigkeitsverteilung $(1-l/N)$ unterschiedlich langer Abstandsketten in endlichen Kristallen. Diese Differenz bleibt jedoch zumindest im vorliegenden Fall eindimensionaler gestörter Gitter ohne Belang, solange der Gitterfaktor lediglich in seiner Formulierung für unendliches N Verwendung findet; dann nämlich reduzieren sich die beiden N -abhängigen Terme von (17) und (26) auf identische Punktfunktionen [zu (17) siehe H & B S. 308f], wobei aus (26) im Gegensatz zu (17) deren Herkunft als Grenzwert des Erwartungswertes des Formfaktors $(1 - \text{Re} f_x^N)/2\pi^2 s^2$ einer Kette aus N voneinander unabhängigen Nachbarabständen x_m hervorgeht:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} -2 \text{Re} \frac{f_x}{(1-f_x)^2} \frac{1-f_x^N}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N \langle x \rangle^2} \frac{1 - \text{Re} f_x^N}{2\pi^2 s^2} = \frac{1}{\langle x \rangle} \delta(s-0). \quad (27)$$

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf Gitter, deren Gitterplätze durch Punktfunktionen eingenommen werden. In Zusammenhang mit konkreten physikalischen Problemen sind die Punktfunktionen jedoch durch Teilchen mit endlichen Abmessungen zu ersetzen, wobei die Art der Berücksichtigung der im allgemeinen vorhandenen Teilchenunterschiede innerhalb der Theorie des Parakristalls neue Probleme aufwirft.

Das gilt gleichermassen für den ein- wie den mehrdimensionalen Fall; nach H & B S. 226 erfolgt nämlich die Mittelung über die Teilchenformunterschiede (Formamplitude F) in jedem Fall getrennt von der (im Gitterfaktor enthaltenen) Mittelung über die Teilchenabstände:

$$I(s) = \langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 + |\langle F \rangle|^2 G(s). \quad (28)$$

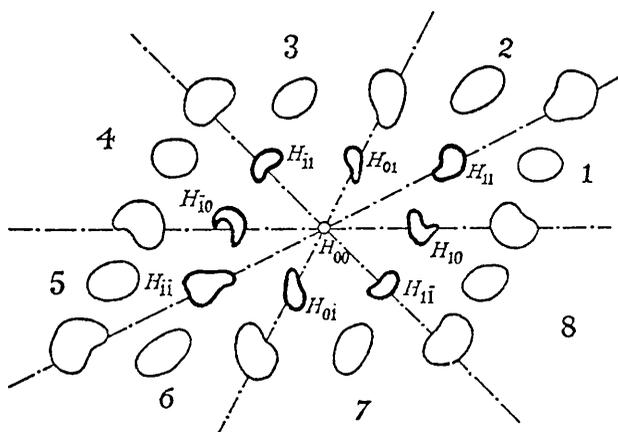


Fig. 3. Schematische Darstellung aus der γ -Funktion eines zweidimensionalen parakristallinen Gitters (nach H & BS. 130).

(28) setzt jedoch die statistische Unabhängigkeit von Teilchenformen und -abständen voraus. Zu welchen Widersprüchen diese Annahme führen kann, sei am Beispiel lamellarer Überstrukturen, deren (Kleinwinkel-)Streuverhalten bei genügender lateraler Ausdehnung der Lamellenstapel recht gut mit Hilfe eindimensionaler Stäbchenmodelle beschrieben werden kann (Brämer, 1974), demonstriert.

Besitzt nämlich die Statistik H_a der Lamellendicken (Stäbchenlängen) a_n nennenswerte Anteile im Bereich oberhalb der kleinsten Abstände x_m zwischen den Lamellen (Statistik H_x) und sind die a_n von den x_m statistisch unabhängig, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass an einem beliebigen Gitterpunkt das hier befindliche Stäbchen grösser ist als der Abstand zum nächsten Gitterpunkt, dass sich also benachbarte Stäbchen überlappen, gegeben durch

$$\int_{-\infty}^0 H_b(b) db \text{ mit } H_b(b) = \int_0^{\infty} H_x(x) H_a(x-b) dx. \quad (29)$$

H_b ist dabei nichts anderes als die durch H_a und H_x eindeutig bestimmte Verteilung der Zwischenräume zwischen benachbarten Stäbchen, die im Falle der Überlappung von H_a und H_x durchaus auch im Bereich negativer Zwischenräume von Null verschiedene Werte besitzt. Durch diese mit der Realität nicht in Einklang zu bringende Eigenschaft des parakristallinen Modells wird dessen Anwendungsbereich beträchtlich eingeschränkt, beispielsweise für den Fall, dass H_a und H_x Gausstatistiken mit den quadratischen Schwankungen $\Delta^2 a$ bzw. $\Delta^2 x$ sind, durch die Bedingung

$$\Delta^2 x + \Delta^2 a \ll (\langle x \rangle - \langle a \rangle)^2, \quad (30)$$

für den Fall zweier Rechteckstatistiken mit den Gesamtbreiten $2\delta a$ bzw. $2\delta x$ durch die Ungleichung

$$\langle a \rangle + \delta a - (\langle x \rangle - \delta x) \ll (\delta a \delta x)^{1/2} \quad (31)$$

[Genauerer siehe Brämer (1973)].

Im Bereich eindimensionaler Stäbchenmodelle gibt es nun mit dem sogenannten 'Stapelmodell' eine praktikable Alternative, die sich vom hier betrachteten 'Gittermodell' lediglich durch eine andere statistische Bewertung der Variablen a_n, b_n, x_n unterscheidet. So werden im Stapelmodell nicht die a_n und x_n , sondern die a_n und b_n als unabhängige Variable aufgefasst. Die damit verbundene Korrelationsfreiheit der Statistiken H_a und H_b hat zur Folge, dass Einschränkungen der Art (30) bzw. (31) für das Stapelmodell nicht existieren [Genauerer siehe Brämer (1972)].

Leider lässt sich dieser Ansatz nicht sinnvoll auf mehrdimensionale Gitter erweitern, sodass man hier nach wie vor auf das Gittermodell angewiesen ist. H & B sind sich der damit verbundenen Problematik durchaus bewusst (H & B S. 247); die von ihnen angegebenen Bedingungen zur Vernachlässigbarkeit der Überlappungseffekte (H & B S. 388) erschienen jedoch angesichts (30), (31) unbefriedigend, weshalb ihnen

zuzustimmen ist, wenn sie an anderer Stelle konstatieren: 'The mathematical difficulties arising in this case have not yet been solved except for one-dimensional lattices where, for example, the clusters consist of lamellae' (H & B S. 594).

4. Der ideale Parakristall

Das ameindimensionalen Beispiel entwickelte Verfahren zur statistischen Behandlung eines Gitters lässt sich ohne weiteres auf zweidimensionale (und von da aus entsprechend auf mehrdimensionale) Gitter erweitern. Da jedoch die Gesamtzahl etwa sämtlicher vertikaler und horizontaler Nachbarabstände in einem endlichen $N \times N$ -Gitter mit $2N(N-1)$ wesentlich grösser ist als die Zahl der festzulegenden Gitterpunkte, wird man die Ensemblestatistik $H(\zeta)$ nicht in schematischer Übertragung von (23) als Produkt der Einzelstatistiken sämtlicher Nachbarabstände ansetzen können:

$$H(\zeta) \neq \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^{N-1} H_x(\mathbf{x}_{ij}) \prod_{k=1}^{N-1} \prod_{l=1}^N H_y(\mathbf{y}_{kl}). \quad (32)$$

(32) setzt nämlich die statistische Unabhängigkeit sämtlicher darin auftretender Variabler voraus, was formal eine statistische Überbestimmung des Gitters zur Folge hätte, dem inhaltlich das Fehlen des notwendigen Gitterzusammenhalts entspräche; letzteres macht man sich leicht am Beispiel einer beliebigen Gitterzelle klar, deren Existenzbedingung (12) durch die Annahme der statistischen Unabhängigkeit aller vier Seiten nicht mehr gesichert wäre.

(32) scheidet also aus, wenn es darum geht, eine Ensemblestatistik $H(\zeta)$ zu finden, mit deren Hilfe der grundlegende statistische Ansatz des idealen Parakristalls verifiziert werden kann:

$$\langle \delta_{pq} [\mathbf{z} - (\sum \mathbf{x}_{ij} + \sum \mathbf{y}_{kl})] \rangle_{\zeta} = \underbrace{H_x * \dots * H_x}_{p \text{ mal}} * \underbrace{H_y * \dots * H_y}_{q \text{ mal}} \quad (33)$$

↔

$$\int \exp[-2\pi i s(\sum \mathbf{x}_{ij} + \sum \mathbf{y}_{kl})] H(\zeta) d\zeta = f_x^p f_y^q \quad (34)$$

[Für negative p, q sind (33), (34) entsprechend zu modifizieren, vergleiche (6)–(8)]. Wie bereits erwähnt, erfordert die Variablenseparation in (33), (34) nicht etwa eine vollständige, sondern nur eine partielle Unabhängigkeit der Nachbarabstände, da sämtliche Abstandsketten in γ jeweils höchstens einen Vertreter einer jeden Spalte horizontaler bzw. Zeile vertikaler Nachbarabstände enthalten. Es genügt daher, die Abstandsvariablen in unkorrelierten Zeilen- bzw. Spaltenstatistiken H_z bzw. H_s zusammenzufassen, die lediglich die Eigenschaft besitzen müssen, dass sämtliche mit ihrer Hilfe gebildeten Zeilen- bzw. Spaltenenerwartungswerte der entsprechenden Exponentialfaktoren gemäss (34) untereinander identisch sind:

$$H(\zeta) = \prod_{j=1}^{N-1} H_s(\mathbf{x}_{1j}, \dots, \mathbf{x}_{Nj}) \prod_{k=1}^{N-1} H_z(\mathbf{y}_{k1}, \dots, \mathbf{y}_{kN}) \quad (35)$$

$$\int \exp(-2\pi i s \mathbf{x}_{ij}) H_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{Nj}) d^2 x_{1j} \dots d^2 x_{Nj} \\ = \int \exp(-2\pi i s \mathbf{x}) H_x(\mathbf{x}) d^2 x = f_x, \quad H_z \text{ analog.} \quad (36)$$

Für die Integralbedingung (36) lassen sich durchaus eine Reihe von Lösungen angeben, wobei allerdings die naheliegendste, nämlich

$$H_s(\mathbf{x}_{1j}, \dots, \mathbf{x}_{Nj}) = \prod_{i=1}^N H_x(\mathbf{x}_{ij}), \quad H_z \text{ analog} \quad (37)$$

wegen ihrer Identität mit (32) und des damit verbundenen Verstosses gegen die Bedingungen des Gitterzusammenhalts ausscheidet. Letzteres wird vermieden, wenn man nicht sämtliche, sondern jeweils nur noch einen der Spalten- bzw. Zeilenvektoren in den von H_x bzw. H_y gegebenen Grenzen frei variieren lässt:

$$H_s(\mathbf{x}_{1j}, \dots, \mathbf{x}_{Nj}) \\ = H_x(\mathbf{x}_{ij}) \prod_{k=2}^N \delta(\mathbf{x}_{k-1,j} - \mathbf{x}_{kj}), \quad H_z \text{ analog.} \quad (38)$$

Durch ihre wechselseitige δ -Verkettung werden die restlichen Spalten- bzw. Zeilenvariablen der freien Variablen sukzessive angeglichen. Da es dabei nachträglich gesehen offensichtlich keine Rolle spielt, welche der Variablen als freie fungiert, könnte man bei der Konstruktion eines (38) entsprechenden Modellgitters folgendermassen vorgehen: Ausgehend von den \mathbf{x}_{ij} als jeweils freien Spaltenvariablen gibt man zunächst die aus ihnen gebildete Randkette des Gitters in vektorieller Erweiterung des am Beispiel des eindimensionalen Parakristalls entwickelten Verfahrens vor. Diese parakristalline Randkette, deren Streuverhalten (26) beschreibt, wird sodann unter Verwendung der \mathbf{y}_{k1} als Verschiebungsvektoren sukzessive parallelverschoben. Da man aus Symmetriegründen zu demselben Ergebnis durch Verschiebung der durch die \mathbf{y}_{k1} gebildeten Randkette mit den \mathbf{x}_{ij} als Verschiebungsvektoren gelangt, ist der Ansatz (38) in sich widerspruchsfrei und der Gitterzusammenhalt gesichert.

Das entstandene Gitter kann man sowohl der skizzierten Konstruktionsmöglichkeit folgend als zweifach parakristallines Schichtgitter [siehe Bonart (1964)] als auch wegen der damit verbundenen Parallelogrammform der einzelnen Gitterzellen als parakristallinen Parallelogrammkristall bezeichnen. Seine Streuformel ergibt sich gemäss (33), (34) [vergleiche (15)–(18) sowie (23)–(27)] als Produkt der Streufaktoren K_x und K_y der beiden parakristallinen Randketten:

$$G(\mathbf{s}) = K_x[f_x(\mathbf{s})] K_y[f_y(\mathbf{s})]. \quad (39)$$

Wenngleich sich die Interpretation von (39) als Randkettenfaktorprodukt speziell auf den Ansatz (38) bezieht, so ist doch klar, dass man (39) rein formal auch als Ergebnis jeder anderen Lösung von (36) erhält. Wieviele derartige Lösungen es gibt, lässt sich nicht ohne weiteres feststellen; dass es auf jeden Fall mehr sind als die bisher angegebenen, geht schon

daraus hervor, dass beispielsweise jede Mischform von (37) und (38), in der eine oder mehrere der $\delta(\mathbf{x}_{i-1,j} - \mathbf{x}_{i,j})$ -Faktoren durch die entsprechenden Koordinationsstatistiken $H_x(\mathbf{x}_{i,j})$ ersetzt sind, (36) löst. Inwieweit alle diese Lösungen auch physikalische Relevanz besitzen, hängt davon ab, ob sie den Zusammenhalt des Gitters gewährleisten oder nicht. Das scheint jedoch bei den Mischlösungen ebenso wie bereits bei (37) zweifelhaft. Ist nämlich ausser $\mathbf{x}_{i,j}$ irgendein zweiter Vektor $\mathbf{x}_{i,j}$ derselben Spalte beliebig festlegbar, so gibt es in dieser Spalte mindestens eine Gitterzelle, deren Horizontalabstände nicht identisch sind. Dann können aber auch die Vertikalabstände dieser Zelle nicht identisch sein, was die Einführung eines vom Ausgangsvektor verschiedenen Vektors in der entsprechenden y-Zeile erforderlich macht. Entscheidend dabei ist, dass dieser neue Vertikalabstand (etwa $\mathbf{y}_{i,j}$) zwecks Aufrechterhaltung des Zellenzusammenhangs streng mit den übrigen drei Zellvektoren korreliert sein muss:

$$H(\mathbf{y}_{i,j}) = \delta[\mathbf{y}_{i,j} - (\mathbf{x}_{i,j} + \mathbf{y}_{i,j+1} - \mathbf{x}_{i+1,j})] \quad (40)$$

Diese durch (12) erzwungene Korrelation zwischen den Vektoren einer Gitterzelle widerspricht jedoch der in (35) angelegten Korrelationsfreiheit von Zeilen und Spalten.

Dass es gerade (35) ist, woran die Mischlösungen scheitern, ist kein Zufall. Die darin enthaltene Annahme der statistischen Unabhängigkeit eines jeden Horizontalabstandes von den angrenzenden Vertikalabständen und umgekehrt genügt nämlich in Verbindung mit der durch (36) geforderten Identität der Einzelstatistiken bereits vollständig, um daraus zwingend die zeilen- und spaltenweise Parallelität der Nachbarabstände abzuleiten [siehe (10)–(14)] und damit nicht nur (37) und alle Mischlösungen zwischen (37) und (38), sondern auch alle weiteren denkbaren Lösungen von (36) in Widerspruch zur Gitterzellenexistenzbedingung (12) treten zu lassen.

Diese Feststellung stellt für sich genommen keine gegenüber den Ergebnissen von H & B neue Einsicht dar. Das war auch nicht das Ziel der vorstehenden Überlegungen. Es sollte vielmehr gezeigt werden, dass eine konsequente statistische Behandlung des Problems unmittelbar auf (38) und damit zu dem Ergebnis führt, auf welches H & B offenbar erst nachträglich durch Guinier & Porod (siehe H & B S. 139) aufmerksam gemacht worden sind. Auch das wäre nur von geringem Interesse, wenn nicht der analoge Versuch, ausgehend von einer Ensemblesamtstatistik das von H & B in heuristischer Weise entwickelte Konzept des realen Parakristalls auf eine sichere statistische Basis zu stellen, zu offensichtlichen Widersprüchen führen würde.

5. Der reale Parakristall

Wie bereits beschrieben, versuchen H & B die bei der Konstruktion eines realen Parakristalls mit Hilfe zweier Koordinationsstatistiken entstehenden Schwierigkeiten konkret durch Probieren und theoretisch

durch Achtelung des Abstandsraumes und Einführung von Diagonalstatistiken zu lösen. Dabei bleiben jedoch eine Reihe von Fragen offen, zu deren Beantwortung es notwendig erscheint, den entsprechenden Ansatz (20) auf das ihm zu Grunde liegende statistische Konzept zu hinterfragen.

Akzeptiert man zunächst die willkürlich erscheinende Achtelung des Abstandsraumes, so fällt als erstes die formale Identität der Verteilungsfunktionen (20) innerhalb eines jeden Achtels mit dem entsprechenden Ansatz (7) für den idealen Parakristall auf. Diese formale Identität basiert offenbar auf der Möglichkeit, die \mathbf{x} und \mathbf{y} als Elemente der Abstandsketten von $\gamma(\mathbf{z})$ je nach Achtel zu ersetzen durch die entsprechenden Diagonal- und die verbleibenden Horizontal- bzw. Vertikalabstände. Dabei übernehmen die Diagonalabstände formal die Rolle der in den Abstandsketten nicht mehr auftretenden Vertikal- bzw. Horizontalabstände.

Das bedeutet beispielsweise für die Abstandsketten, die in das erste Achtel des Abstandsraumes fallen und daher lediglich Elemente aus der Menge der Diagonalabstände \mathbf{dr} und Horizontalabstände \mathbf{x} des physikalischen Raumes enthalten, dass in ihnen jede \mathbf{x} -Spalte und jede \mathbf{dr} -Zeile des sich aus den \mathbf{x} und \mathbf{dr} konstituierenden Gitters* jeweils höchstens durch ein einziges Element vertreten ist. Stellt man an die Statistiken $H_{\mathbf{sx}}$ und $H_{\mathbf{zdr}}$ dieser Spalten und Zeilen in Analogie zu (35), (36) die Forderungen

$$H(\zeta) \propto \pi \prod H_{\mathbf{sx}} \cdot \prod H_{\mathbf{zdr}} \quad (41)$$

$$\int \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{x}_{i,j}) H_{\mathbf{sx}}(\dots, \mathbf{x}_{i,j}, \dots) \dots d^2 x_{i,j} \dots = f_{\mathbf{x}}, \quad H_{\mathbf{zdr}} \text{ analog} \quad (42)$$

oder zusammenfassend

$$\langle \mathbf{x}_{i,j} \cdot \mathbf{dr}_{kl} \rangle = \langle \mathbf{x}_{i,j} \rangle \langle \mathbf{dr}_{kl} \rangle = \langle \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{dr} \rangle \quad (43)$$

so sind damit die notwendigen Voraussetzungen für die Gültigkeit von (20) gegeben.

* Grundsätzlich gibt es (wie übrigens auch beim idealen Parakristall) mehrere Möglichkeiten, die Variablen \mathbf{x} und \mathbf{dr} so in Zeilen bzw. Spalten zusammenzufassen, dass jede von ihnen höchstens eine Element einer jeden Abstandskette enthält. Nur eine dieser Möglichkeiten jedoch (nämlich die dem folgenden zu Grunde gelegte Aufteilung der \mathbf{x} in diagonale Spalten in \mathbf{dr} -Richtung und der \mathbf{dr} in horizontale Zeilen in \mathbf{x} -Richtung) kann den durch (20) vorgegebenen statistischen Anforderungen gerecht werden: einerseits nämlich müssen sämtliche wie auch immer zusammengestellte Zeilen und Spalten, um (20) zu entsprechen, statistisch unkorreliert sein; andererseits erfordert die in (20) angelegte statistische Unabhängigkeit benachbarter Abstandskettenelemente im Verein mit der Existenzbedingung der Gitterzellen eine statistische Kopplung zwischen den \mathbf{dr} in \mathbf{x} - und den \mathbf{x} in \mathbf{dr} -Richtung [siehe (45)].

Bei der dadurch eindeutig festgelegten Aufteilung zerfällt das bisherige $N \times N$ -Gitter in $N-1$ gleichmäßig belegte \mathbf{dr} -Zeilen und $2N-3$ \mathbf{x} -Spalten unterschiedlicher Elementenzahl. Diese formale Differenz zum vorhergehenden Abschnitt ist jedoch im vorliegenden Zusammenhang belanglos; sie kompliziert lediglich den Umgang mit den Indizes, weshalb im folgenden der Übersichtlichkeit halber auf deren Angabe verzichtet wird.

Gleichzeitig wird jedoch durch (43) in Zusammenhang mit der in den \mathbf{x} und \mathbf{dr} formulierten Gitterzellenexistenzbedingung

$$\mathbf{x}_{ij} + \mathbf{dr}_{i,j+1} = \mathbf{dr}_{ij} + \mathbf{x}_{i+1,j+1} \quad (44)$$

die Anordnungsmöglichkeit der Gitterelemente in Analogie zu (10)–(14) erheblich eingeschränkt:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{x}_{i+1,j+1} - \mathbf{x}_{ij})^2 \rangle &= \langle (\mathbf{dr}_{i,j+1} - \mathbf{dr}_{ij})^2 \rangle \\ &= \langle (\mathbf{x}_{i+1,j+1} - \mathbf{x}_{ij}) (\mathbf{dr}_{i,j+1} - \mathbf{dr}_{ij}) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (45)$$

→

$$\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_{i+1,j+1}; \quad \mathbf{dr}_{ij} = \mathbf{dr}_{i,j+1}. \quad (46)$$

Dabei ist entscheidend, dass die Variablen, auf die sich, die jeweiligen Parallelitätsforderungen beziehen, von Achtel zu Achtel (entsprechend den unterschiedlichen Anforderungen an die statistische Entkopplung der Abstandskettenelemente) variieren:

1. Achtel: $\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_{i+1,j+1}$; $\mathbf{dr}_{ij} = \mathbf{dr}_{i,j+1}$
2. Achtel: $\mathbf{y}_{ij} = \mathbf{y}_{i+1,j+1}$; $\mathbf{dr}_{ij} = \mathbf{dr}_{i+1,j}$
3. Achtel: $\mathbf{y}_{ij} = \mathbf{y}_{i+1,j-1}$; $\mathbf{dl}_{ij} = \mathbf{dl}_{i+1,j}$
4. Achtel: $\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_{i+1,j-1}$; $\mathbf{dl}_{ij} = \mathbf{dl}_{i,j-1}$
- 5–8. Achtel analog.

(47) gilt für alle Indexkombinationen (i,j) , da durch jedes Abstandsraumachtel die jeweils betroffenen Nachbarabstände des physikalischen Raumes vollständig erfasst werden. Ein Gitter, welches all diesen Anforderungen genügt, ist mehr als noch ein idealer Parakristall in den Anordnungsmöglichkeiten seiner Elemente eingeschränkt. Waren es beim idealen Parakristall noch die gesamten Randketten, deren Elemente im Rahmen der *a-priori*-Verteilungen H_x und H_y beliebig festlegbar waren, so genügt beim realen Parakristall die Vorgabe einer einzigen Gitterzelle (unter Berücksichtigung dreier verschiedener *a-priori*-Statistiken), um hiervon ausgehend mit Hilfe von (47) alle weiteren Nachbarabstände hinsichtlich Länge und Richtung eindeutig bestimmen zu können.

Dabei kann man etwa so vorgehen, dass man unter Ausnutzung der zeilen- und spaltenweisen Identität der Rechts- und Linksdiagonalen die Gitterpunkte sukzessive durch Parallelverschiebung des Diagonalenpaares der ersten Gitterzelle festlegt. Wie Fig. 4 zeigt, enthält das entstehende Gitter nur zwei verschiedene, wie die schwarzen und weissen Felder eines Schachbrettes zueinander angeordnete Arten von Gitterzellen, wobei die Zellen der zweiten Art durch eine Halbkreisdrehung aus denen der ersten Art entstehen. Fasst man jeweils 2×2 benachbarte Zellen dieses Schachbrettgitters zu einer neuen nichtprimitiven Zelle zusammen, so erweist sich das gemäss (47) konstruierte Gitter als idealperiodisch.

(47) stellt allerdings lediglich eine notwendige Bedingung für die Form des realen Parakristalls dar; hinreichend abgesichert ist seine Existenz erst, wenn eine Ensemblestatistik $H(\zeta)$ angegeben werden kann, die über die Berücksichtigung von (47) hinaus bei der

Anwendung auf sämtliche Abstandsketten von $\gamma(\mathbf{z})$ tatsächlich auf den Ansatz (20) führt. An dieser Stelle erweist sich nun die bislang nur als willkürlich empfundene Achtelung des Abstandsraumes als entscheidendes Hindernis für das Auffinden einer solchen Gesamtstatistik. Zwar lässt sich leicht eine Statistik angeben, durch die ein Ensemble von Schachbrettgittern der Art (47) mit beliebig vorgebar erster Gitterzelle definiert wird, beispielsweise

$$H(\zeta) = H_x(\mathbf{x}_{11}) H_{dr}(\mathbf{dr}_{11}) H_y(\mathbf{y}_{11}) D(\mathbf{x}_{ij}, \mathbf{y}_{ij}, \mathbf{dr}_{ij}, \mathbf{dl}_{ij}). \quad (48)$$

Hierbei ist D ein Produkt aus δ -Funktionen, durch welche die einzelnen Gitterelemente gemäss (47) sukzessive auf die entsprechenden Nachbarabstände der ersten Zelle bezogen werden.

(48) und alle ähnlichen Ansätze können jedoch den formalen Anforderungen der Entkopplung der Variablen nach von Achtel zu Achtel verschiedenen Spalten und Zeilen grundsätzlich nicht gerecht werden. Das lässt sich bereits am Beispiel der ersten beiden Achtel zeigen: Die Entkopplung der \mathbf{dr} nach Zeilen, die der Ansatz (20) für das erste Achtel fordert, hat bei Berücksichtigung des Gitterzusammenhalts notwendig eine Kopplung der \mathbf{dr} innerhalb einer jeden Zeile [etwa gemäss (38)] zur Folge: damit aber lässt sich die für den statistischen Ansatz im 2. Achtel erforderliche Entkopplung der \mathbf{dr} nach Spalten grundsätzlich nicht mehr verwirklichen.

Ähnliches gilt für die anderen Variablenarten: So steht die statistische Kopplung der \mathbf{x} in \mathbf{dr} -Spalten (1. Achtel) im Widerspruch zur im 4. Achtel erforderlichen Korrelationsfreiheit der in \mathbf{dl} -Richtung orientierten \mathbf{x} -Spalten, die \mathbf{dr} -zeilenweise Unabhängigkeit der \mathbf{y} im 2. Achtel widerspricht den Korrelationen der \mathbf{y} innerhalb der \mathbf{dl} -Zeilen des 3. Achtels usw. Lassen sich die aus diesen widersprüchlichen statistischen Anforderungen ableitbaren Ansprüche (47) auf der anschaulichen Ebene noch zu einem einheitlichen Gittermodell integrieren (Schachbrett), so sind die in (20) angelegten Widersprüche auf der mathematisch-formalen Ebene durch keine wie auch immer geartete Gesamtstatistik $H(\zeta)$ überbrückbar.

Von daher kann übrigens auch der ideale Parakristall kein Spezialfall des realen Parakristalls sein, da der Nachweis hierfür [man setze in (20) einfach $H_{11} = H_{10} * H_{01}$] bereits die Widerspruchsfreiheit des Ansatzes

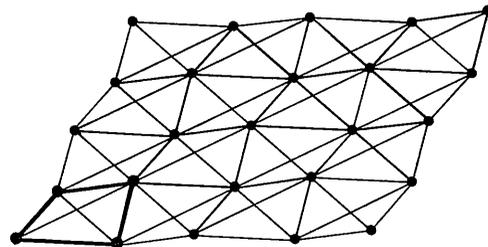


Fig. 4. Beispiel eines Schachbrettgitters gemäss (47) als notwendige Form des realen Parakristalls.

(20) für alle Achtel und damit die Existenz einer realkristallinen Gesamtstatistik voraussetzt.

6. Diskussion

Die Überprüfung der in das Modell des Parakristalls eingehenden statistischen Grundannahmen hat ergeben, dass der Bereich der Anwendbarkeit dieses theoretischen Modells bei der Beschreibung von Streuprozesen realer Kristalle durch zwei bereits in der Theorie selber angelegte Widersprüche erheblich eingeschränkt wird:

1. Die Annahme der statistischen Unabhängigkeit von Teilchenabmessungen und -abständen kann im Modell dazu führen, dass sich benachbarte Teilchen überdecken. Die Überdeckungswahrscheinlichkeit wird um so grösser, je mehr sich die Abmessungs- und Abstandsstatistiken überlappen. Demzufolge können die parakristallinen Streuformeln nur das Verhalten von Kristallen mit relativ kleinen Schwankungen in den Abmessungen der Teilchen und ihren Abständen [siehe (30), (31)] angemessen wiedergeben.

2. Die Zurückführung der Abstandsverteilungen H_{pq} innerhalb eines realen Kristalls [siehe (6)] auf Faltungsprodukte identischer Koordinationsstatistiken [vergleiche (7), (8) bzw. (20)] setzt voraus, dass die Verteilungen der Nachbarabstände den Charakter identischer *a-priori*-Statistiken und die Abstände selber den Charakter statistisch unabhängiger Variabler besitzen. Dabei entsteht jedoch beispielsweise für ein zweidimensionales Gitter die Schwierigkeit, dass etwa von $2N(N-1)$ horizontalen und vertikalen Nachbarabständen infolge der $(N-1)^2$ Kopplungsbedingungen (12) (Gitterzellenzusammenhalt) nur N^2-1 Abstände (entsprechend der Zahl der Gitterpunkte abzüglich Koordinatennullpunkt) einen Satz statistisch unabhängiger Variabler bilden können. Geht man die verschiedenen Möglichkeiten der Auswahl von N^2-1 Abständen aus der Gesamtmenge der Nachbarabstände durch (einige Möglichkeiten unter Einschluss der diagonalen Nachbarabstände sind in Fig. 5 am Bei-

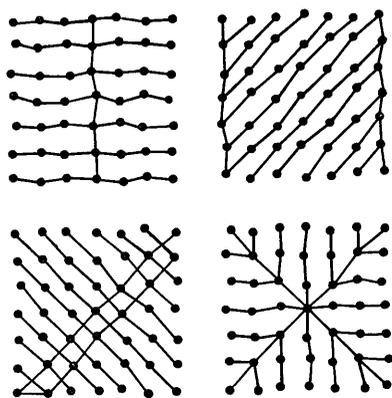


Fig. 5. Vier Beispiele für die Auswahl der statistisch unabhängigen Variablen aus der Gesamtmenge der Nachbarabstände.

spiel eines 7×7 -Gitters skizziert), so stellt man fest, dass durch die Bedingung (12) zwar der lokale Gitterzellenzusammenhalt, keineswegs aber die übergreifende Gitterstruktur gesichert ist. Vor allen Dingen bei grösseren Gittern nämlich ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich die in jeder Variablenauswahl unvermeidlich enthaltenen parallellaufenden Abstandsketten infolge ihres parakristallinen Charakters berühren und überkreuzen, keineswegs vernachlässigbar, es sei denn, der (grössenordnungsmässig) N -fache Wert der relativen quadratischen Schwankungen der entsprechenden Abstandsstatistiken senkrecht zu den parallelen Ketten ist klein gegen 1.

Diese mit der ausschliesslichen Verwendung von Nachbarabständen als Variablen verbundenen Schwierigkeiten haben offenbar ihre Ursache darin, dass mit der Sicherung des Zusammenhaltes der Gitterzellen durch (12) noch keinerlei Aussagen (wie etwa im eindimensionalen Fall) über deren Form verbunden sind. Ein reines Nachbarabstandsmodell wie das des Parakristalls muss daher meines Erachtens notwendig zu Diskrepanzen hinsichtlich der Gesamtstruktur des Gitters führen. Diese kann nur durch zusätzliche Ordnungsbedingungen gesichert werden wie etwa beim Modell des idealen Parakristalls durch die Parallelogrammforderung (14). Noch radikaler wird das Problem beim Modell der Störungen erster Art durch die Annahme einer idealen Gitterfernordnung gelöst; konsequenterweise müssen dann allerdings auch die Nachbarabstände durch die Abstände der Gitterelemente von den idealen Gitterplätzen als (statistisch unabhängige) Variable ersetzt werden (– das Problem der möglichen Überdeckung benachbarter Teilchen bleibt dabei übrigens bestehen).

Die von H & B im Modell des realen Parakristalls vorgenommene Achtelung des Abstandsraumes ist als Versuch zu werten, durch den damit verbundenen Variablenwechsel von Achtel zu Achtel die einschränkende Ordnungsbedingungen des idealen Parakristalls zu umgehen. Wie oben gezeigt, erweist sich dieser von einer heuristischen Überlegung ausgehende Versuch jedoch als Scheinlösung: Selbst wenn man davon absieht, dass dem realen Parakristall die mathematisch-formale Basis fehlt, so besäße ein solches Modell einen wesentlich höheren Ordnungsgrad (Schachbrettgitter) als ein idealer Parakristall.

Insgesamt stellt daher der ideale Parallelogrammkristall im Rahmen des von H & B unternommenen Versuchs "to formulate a general diffraction theory of a very generally defined 'lattice'" (H & B S. XI) den weitestgehenden (und zugleich einzigen) Ansatz zur Vereinheitlichung der Streutheorien von Kristallen, Flüssigkeiten und Gasen dar.

Wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit entstammen ausführlchen Diskussionen mit den Professoren R. Bonart (Berlin) und W. Ruland (Marburg), denen ich dafür meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen möchte.

Literatur

- BONART, R. (1964). *Kolloid-Z. Z. Polym.* **199**, 136.
 BRÄMER, R. (1972). *Kolloid-Z. Z. Polym.* **250**, 1034–1038.
 BRÄMER, R. (1973). *Zur Bedeutung eindimensionaler Modelle bei der Auswertung isotroper Röntgenkleinwinkelstreu-
 kurven*, Dissertation, Ulm.

- BRÄMER, R. (1974). *Colloid Polym. Sci.* **252**, 504–515.
 GUINIER, A. (1963). *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect
 Crystals, and Amorphous Bodies*. San Francisco: W. H.
 Freeman.
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1962). *Direct Analysis of
 Diffraction by Matter*. Amsterdam: North Holland.
 PERRET, R. & RULAND, W. (1971). *Kolloid-Z. Z. Polym.*
247, 835–843.

Acta Cryst. (1975). **A31**, 560

Crystal Structure Refinement using a Number of Orthonormal Axial Systems

BY A. D. RAE

School of Chemistry, University of New South Wales, Kensington, New South Wales, 2033, Australia

(Received 10 March 1975; accepted 14 March 1975)

A least-squares refinement procedure is developed in which different groups of parameters are defined with respect to different axial systems. The parameters are refined by describing the reciprocal-lattice vector for a given reflexion with respect to the relevant axial system for each refinable parameter. With this procedure features of the structure can be refined in the space most suitable for their description and correlations between parameters are either reduced or at least more readily understood. Constrained refinement is much simpler algebraically and can be made to be extremely flexible.

Introduction

It has been traditional to describe crystal structures in terms of axial systems imposed by the repeating nature of the crystal using basis vectors \mathbf{a}_j and a corresponding set of reciprocal-space vectors \mathbf{b}_k where $\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_k = \delta_{jk}$ ($\delta_{jk} = 0$ if $j \neq k$, $\delta_{jk} = 1$ if $j = k$; $j, k = 1$ to 3).

However there is no need to be restricted to such an axial system. For example we can consider a real-space set of basis vectors \mathbf{A}_j and a corresponding set of basis vectors in reciprocal space \mathbf{B}_k where $\mathbf{A}_j \cdot \mathbf{B}_k = \delta_{jk}$. If $\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{B}_k = R_{jk}$ it follows that

$$\mathbf{a}_j = \sum_k R_{jk} \mathbf{A}_k, \quad \mathbf{B}_k = \sum_j R_{jk} \mathbf{b}_j,$$

$$\mathbf{A}_k = \sum_j (R^{-1})_{kj} \mathbf{a}_j, \quad \mathbf{b}_j = \sum_k (R^{-1})_{kj} \mathbf{B}_k$$

and

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{A}_k = (R^{-1})_{kj}$$

where

$$\sum_k R_{jk} (R^{-1})_{kl} = \delta_{jl}.$$

Any point \mathbf{r} in real space may be described as

$$\mathbf{r} = \sum_j x^j \mathbf{a}_j = \sum_k X^k \mathbf{A}_k$$

where

$$X^k = \sum_j x^j R_{jk} \quad \text{and} \quad x^j = \sum_k X^k (R^{-1})_{kj}.$$

Any point \mathbf{S} in reciprocal space may be described as

$$\mathbf{S} = \sum_j h_j \mathbf{b}_j = \frac{1}{2\pi} \sum_k t_k \mathbf{B}_k$$

where

$$t_k = 2\pi \sum_j (R^{-1})_{kj} h_j \quad \text{and} \quad 2\pi h_j = \sum_k R_{jk} t_k.$$

If we have two different sets of orthonormal basis vectors in real space with corresponding vectors in reciprocal space then $\mathbf{A}_k = \mathbf{B}_k$, ${}^p \mathbf{A}_k = {}^p \mathbf{B}_k$ and $\mathbf{A}_k = \sum_l {}^p U_{kl} {}^p \mathbf{A}_l$ where ${}^p U_{kl} = \mathbf{A}_k \cdot {}^p \mathbf{B}_l = \mathbf{B}_k \cdot {}^p \mathbf{A}_l$. If we describe any point \mathbf{r} in real space as

$$\mathbf{r} = \sum_l {}^p X^l {}^p \mathbf{A}_l$$

and any point \mathbf{S} in reciprocal space as

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2\pi} \sum_l {}^p t_l {}^p \mathbf{B}_l$$

then

$${}^p X^l = \sum_k X^{kp} U_{kl} \quad \text{and} \quad {}^p t_l = \sum_k ({}^p U^{-1})_{lk} t_k = \sum_k {}^p U_{kl} t_k.$$

Also $\mathbf{a}_j = \sum_l {}^p R_{jl} {}^p \mathbf{A}_l$ etc. where

$${}^p R_{jl} = \sum_k R_{jk} {}^p U_{kl}.$$

The characteristic function or Fourier transform of a probability density function of the position of an atom in a crystal is expressible in the form