

indicates within which part of reciprocal space reflections are nearly sharp or diffuse. The observed diffuseness is less than the predicted constant-intensity streak which implies the disorder in the crystal is less than in this model.

(iii) A regular rectangular modulation of odd layers, within a rigid framework of even layers, gives rise to satellite reflections which vary with  $h$  in the same way as the diffuse reflections of (ii). The situation in the crystal is clearly somewhere between this and the previous model.

(iv) The random distribution of odd layers predicts broadening of the reflections for which the other models suggested constant-intensity streaks and satellite reflections respectively.

The situation in the crystal may be described as a combination of these effects. There is an approximate superlattice which gives rise to the satellite reflections and variation from this superlattice, in period and also by shifts of  $\pm a/39$ , which gives rise to the diffuse features observed on the photographs. There is clearly a tendency for alternate layers to be the same and it is the crude modelling of this by the last approach that leads to the prediction of reflection broadening rather than constant-intensity streaks.

The implication of this result is that an electron density map calculated from these intensities would

correspond to a superposition of enzyme molecules separated by about 4 Å. It is therefore not possible to determine the structure of the enzyme from these crystals. The most probable cause of this disorder is heterogeneity in the amino termini of the large subunit. This is being investigated with the aim of growing ordered crystals.

I thank Professor Sir David Phillips and Margaret Adams for their support and encouragement. I am grateful to them for useful discussions and thank Sheila Gover for her advice and suggestions. I am also grateful to Professor F. R. Whatley for his support and to the Agricultural and Food Research Council for funding under grant AG 43/128.

#### References

- BARCENA, J. A., PICKERSGILL, R. W., ADAMS, M. J., PHILLIPS, D. C. & WHATLEY, F. R. (1983). *EMBO J.* **2**, 2363–2367.  
 BÖHM, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 622–628.  
 BRAGG, W. L. & HOWELLS, E. R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 409–411.  
 COCHRAN, W. & HOWELLS, E. R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 412–415.  
 GLAUSER, S. & ROSSMANN, M. G. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 175–177.  
 LORIMER, G. H., BADGER, M. R. & ANDREWS, T. J. (1976). *Biochemistry*, **15**, 529–536.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *X-ray Optics*. London: Methuen.

*Acta Cryst.* (1987). **A43**, 506–513

## Röntgenkleinwinkelbrechung an Metalldrähten, Glasfäden und hartelastischem Polypropylen

VON M. P. HENTSCHEL, R. HOSEMANN, A. LANGE UND B. UTHER

*Gruppe Parakristallforschung, c/o Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin-West, Bundesrepublik Deutschland*

UND R. BRÜCKNER

*Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Berlin, Berlin-West, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 18. August 1986; angenommen am 11. Dezember 1986)

Herrn Professor Dr.-Ing. Ernst Ruska zum 15. Oktober 1986 gewidmet

### Abstract

Very thin equatorial small-angle scattering of Cu  $K\alpha$  radiation is observed from metallic wires, glass fibres and hard elastic polypropylene which can be explained quantitatively as a refraction phenomenon if the excess refractive indices  $n = 1 - \epsilon$  of the samples are smaller than unity. For Cu  $K\alpha$  radiation and SiO<sub>2</sub> glass  $\epsilon$  has a value of  $7.2 \times 10^{-6}$ . The intensity  $I_s$  of reflection within a total reflection angle  $\delta = 3.8 \times 10^{-3} = 13'$  is negligibly small compared with the intensity of refraction  $I_B$ . In addition to refraction, diffraction by gaps and holes in strained polypropylene was observed. The scattering of 60  $\mu\text{m}$  particles

of Li-Ba silicate glass powders [Nau & Brückner (1971). *Kolloid Z. Z. Polym.* **244**, 223–233] can be explained by transforming the observed scattering of spheres to cylinders yielding the refraction  $I_B$  as calculated.

### I. Einleitung

An den untersuchten dünnen metallischen Drähten, Glasfäden oder hartelastischen Polymerfasern tritt stets eine bisher wenig beachtete Röntgenkleinwinkelstreuung auf, die sich als schmaler Streifen längs des Äquators hinzieht. Fig. 1 zeigt z.B. die mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung erzeugte Kleinwinkelstreuung einer 40  $\mu\text{m}$

dicken  $\text{SiO}_2$ -Faser, die senkrecht zur Faserachse, also auf dem Äquator des Faserdiagramms auftritt. Man könnte dies irrtümlicherweise einer Beugung an 'Kerben' der Oberfläche oder Haarrissen in der äußeren Faserschale zuschreiben. Diese Haarrisse müßten parallel zur Faser liegen und Längen von über 2000 Å mit Dicken von 200 Å und mehr haben. Diese Kleinwinkelstreuung tritt quantitativ auch bei 5 und 10  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Fäden und bei unverstreckten hartelastischen Polypropylenfasern (HEPP) auf. Bei verstreckten HEPP-Fasern findet man zusätzlich stets eine ziemlich diffuse Interferenzerscheinung auf dem Äquator, deren Breite in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad  $\gamma$  auf Lücken von 50 bis 400 Å zwischen den bekannten Lamellen schließen läßt. Auch dort tritt die oben erwähnte Äquatorschwärzung als sehr scharfer Strich inmitten der Äquatorstreuung auf (Fig. 2). Diese in Fig. 1 dargestellte Streuung tritt auch bei allen bisher untersuchten metallischen Fäden auf. Daß es sich dabei nicht um einen Beugungseffekt durch Partikel-Interferenzen handeln kann, beweist Fig. 3, wo ein 100  $\mu\text{m}$  dicker Platindraht im wesentlichen nur auf seiner rechten Hälfte von einem parallelen Röntgenstrahlbündel getroffen wurde und im Gegensatz zu Interferenzerscheinungen auch nur rechts genau denselben Streueffekt wie in Fig. 1 zeigt.\* Diese Streuung hängt außerdem in ihrem relativen Verlauf in keiner Weise vom Radius der Fäden bzw. Drähte ab.

## II. Charakter des Streuphänomens

Hoffmann & Statton (1955) und Statton & Hoffmann (1960) haben die an Glasfäden und an gepulvertem Glas auftretende Röntgenkleinwinkelstreuung durch

\* Eine durch Absorption auf der linken Seite abgeschwächte Beugung ist quantitativ überprüft worden und auszuschließen.

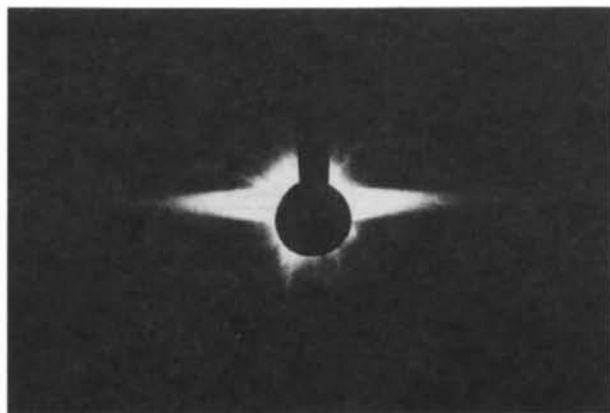


Fig. 1.  $\text{Cu K}\alpha$ -Röntgenkleinwinkelstreuung von einer 40  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Faser. Sie tritt nur auf dem Äquator auf mit einer Breite, die auf mindestens 2000 Å große, homogen streuende Bereiche in Faserrichtung schließen läßt.

Poren und Kerbstellen (Griffith, 1920) erklärt, die sich beim Verstrecken des Glases verlängern und bei Temperung vergrößern. Die Autoren stellten fest, daß die dadurch hervorgerufenen äquatorialen Intensitätsausläufer im Gegensatz zu einer unorientierten Kleinwinkelstreuung bei Behandlung mit Bromoform schwächer wurden. Sie finden Größen zwischen 20 und 500 Å. Nau & Brückner (1971) stellten die  $\text{Cu K}\alpha$ -Röntgenkleinwinkelstreuung an gepulverten Glaskörnern mit  $\geq 60 \mu\text{m}$  Durchmesser fest und führten sie auf 'Streueffekte des Röntgenstrahls an der Oberfläche der einzelnen Körner' zurück, ohne auf die Ursache, ob Reflexion oder Brechung dafür

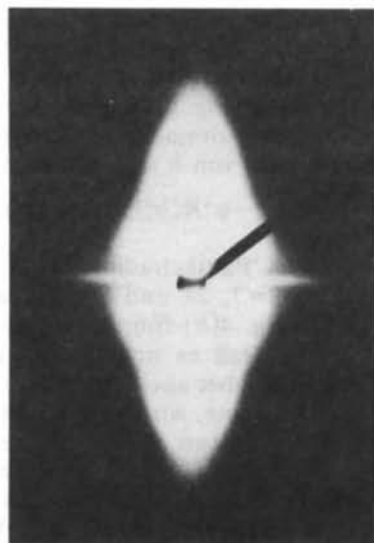


Fig. 2.  $\text{Cu K}\alpha$ -Röntgenkleinwinkelstreuung einer um 56% verstreckten HEPP-Faser. Der in Fig. 1 auftretende scharfe Äquatorreflex tritt gegenüber der übrigen Beugungsstrahlung nur schwach auf.

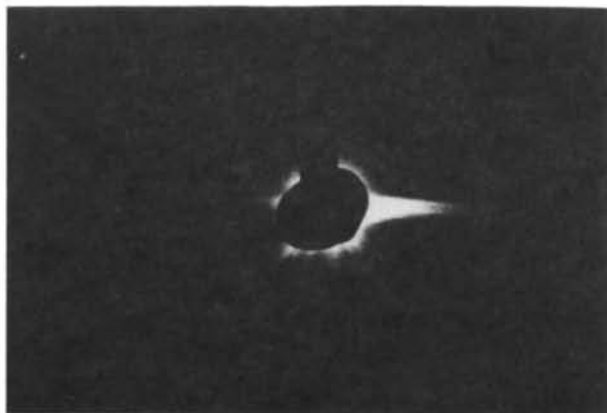


Fig. 3.  $\text{Cu K}\alpha$ -Röntgenkleinwinkelstreuung eines praktisch nur auf der rechten Hälfte bestrahlten 100  $\mu\text{m}$  starken Platindrahtes. Sie beweist, daß es sich um keinen Teilchenbeugungseffekt handelt.

in Frage kommt, einzugehen. Ausgeschlossen wurde eindeutig die Beugung an Inhomogenitäten oder Entmischungen in den Körnern oder durch die Pulverkörner selbst (zu groß). Ähnliche Beobachtungen machten Porai-Koshitz & Andrejew (1959). Diese Kleinwinkelstreuung ist aber, wie im folgenden gezeigt werden soll, überwiegend als ein Brechungseffekt an Glaskugeln zu deuten; der Reflexionseffekt ist um mehrere Größenordnungen kleiner. Wie Fig. 1 und Fig. 3 zeigen, tritt dieser Kleinwinkeleffekt bei den verschiedensten Präparaten nur auf dem Äquator auf. Ziel der Untersuchung ist, seine Ursachen zu ergründen.

Die einfachste Art, diese sogenannten kontinuierliche Kleinwinkelstreuung quantitativ zu beschreiben, ist die Guinier-Näherung (Guinier & Fournet, 1955). Fig. 4(a) zeigt z.B. die Intensität  $I(0, b_r)$  von Fig. 1 längs des Äquators und Fig. 4(b) senkrecht dazu. Wertet man Fig. 4(a) in Guinier'scher Näherung (Fig. 5) logarithmisch als Funktion von  $b_r^2$  aus ( $b_r$ , Komponente von  $b$  in radialer Richtung):

$$I(b_r) = \sum_k A_k^2 \exp(-\pi^2 R_k^2 b_r^2); \quad b = 2 \sin \theta / \lambda, \quad (1)$$

so erhält man einen 'Partikelradius' von  $R_k = 87, 220$  und  $400 \text{ \AA}$  mit  $A_k = 7, 23$  und  $70\%$  Gewicht. Die Auswertung von Fig. 4(b) führt auf Partikellängen von  $2000 \text{ \AA}$  mehr. Daß es sich bei der genannten Kleinwinkelstreuung aber auch um Effekte der Totalreflexion handeln könnte, wird von Nau & Brückner (1971) erwähnt und kann den Ausführungen von Compton & Allison (1935) entnommen werden. Das Beachtenswerte dabei ist die Tatsache, daß die Totalreflexion gegenüber den Brechungseffekten eine untergeordnete Rolle spielt (s. unten). Der Einfluß der Brechung und Totalreflexion bei der Neutronenkleinwinkelstreuung wird von Kleeberger,

Wolf & Stuhmann (1981) qualitativ erwähnt und präparativ durch Kontrastvariation ausgeschlossen.

### III. Röntgentotalreflexion an zylindrischen Fasern

Totalreflexion und Brechung spielen bei vielen Festkörpern eine entscheidende Rolle, weil ihr Brechungsindex  $n = 1 - \varepsilon$  kleiner als 1 ist. Nach Compton & Allison (1935) ist für Cu  $K\alpha$ -Strahlung in E-Glas (Silikat)  $\varepsilon = 8,2 \times 10^{-6}$ . Es ist interessant, daß im Falle von Glasfasern das Auftreten von Totalreflexion bereits von Nahrung (1931) erörtert wird. Daß eine wesentliche Rolle aber Brechungseffekte spielen, ist bisher nicht erkannt worden. Ist  $\alpha$  der Einfallswinkel auf dem Glaszylinder und  $\beta$  der etwas größere Winkel des im Glas gebrochenen Strahles (Fig. 6), so gilt nach dem Brechungsgesetz

$$\sin(\alpha + \theta) = \sin \beta = (1 + \varepsilon) \sin \alpha, \quad (2)$$

wo  $n = 1 - \varepsilon$  der Brechungsindex des Glases ist ( $\varepsilon > 0$ ). Der Grenzfall der Totalreflexion tritt auf, wenn  $\sin \beta$  den Wert 1 erreicht hat. Dann folgt

$$\sin \alpha = 1/(1 + \varepsilon) \sim 1 - \varepsilon; \quad \cos \alpha \approx (2\varepsilon)^{1/2}. \quad (3)$$

Zur Umrechnung des  $\varepsilon$ -Wertes von E-Glas auf Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) ist zu beachten, daß der  $\varepsilon$ -Wert etwa proportional zur Dichte ist. Bei E-Glas liegt sie im Mittel bei 2,5, während sie bei Quarzglas bei 2,2 liegt. Also folgt für  $\text{SiO}_2$ -Glas  $\varepsilon = 7,2 \times 10^{-6}$ . Der Grenzwinkel  $\delta$  der Totalreflexion (Fig. 7) ist deshalb als Komplementwinkel zu  $\alpha$  sehr klein und nach Gleichung (3) gegeben durch

$$\sin \delta = (2\varepsilon)^{1/2} = 3,8 \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$\sin \delta \approx \delta = 3,8 \times 360 \times (60/2\pi) \times 10^{-3} = 13'.$$

Die auf diese Weise reflektierte Strahlung umfaßt wegen des kleinen Wertes von  $\delta$  nur einen geringen

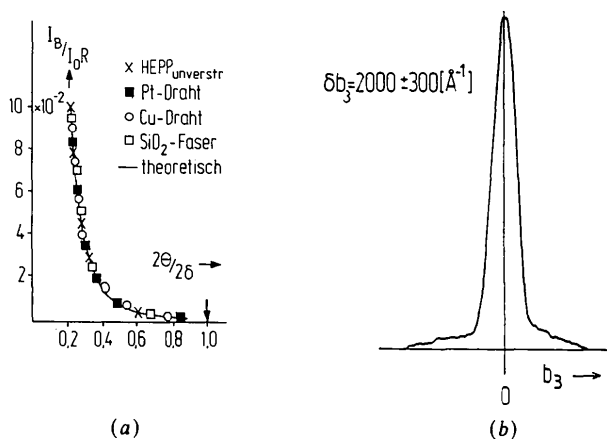


Fig. 4. Photometerkurven von Fig. 1: (a) Längs des Äquators; der Pfeil zeigt auf den doppelten Winkel  $2\delta = 29,4'$  der Totalreflexion, der bei Cu  $K\alpha$ -Strahlung einem Bragg'schen Netzebenenabstand von  $180 \text{ \AA}$  entspricht. Die Kurve ist die theoretische Brechungstreuung [Gleichung (21)]. (b) Quer zum Äquator; die Breite entspricht der Beugung an einem mindestens  $2000 \text{ \AA}$  großen Objekt.

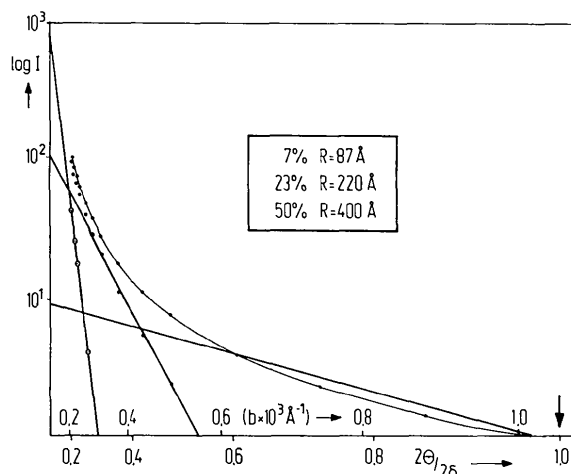


Fig. 5. Guinier-Auftragung der Äquatorstreuung von Fig. 4(a). Sie führt auf 7% Anteile von  $174 \text{ \AA}$ , 23% Anteile von  $440 \text{ \AA}$  und 70% Anteile von  $800 \text{ \AA}$  dicken Zylindern.

Bruchteil  $(D_1 + D_2)/2R$  der von einer Glasfaser mit dem Radius  $R$  erfaßten einfallenden Strahlung  $2RI_0$  (Fig. 6). Die im Segment zwischen  $\varphi - \Delta$  und  $\varphi + \Delta$  aufgefangene Strahlung hat pro Längeneinheit den Querschnitt

$$R[\cos(\varphi - \Delta) - \cos(\varphi + \Delta)] = 2R(\sin \varphi)\Delta. \quad (5)$$

Ist also  $I_0$  die auf den Draht mit dem Radius  $R$  pro Längeneinheit auffallende Primärstrahlintensität, so folgt für den Abschnitt  $D_2$  (Fig. 6) ( $\theta = \varphi$ ,  $\Delta\theta = 2\Delta$ ):

$$D_2 = \int_0^\delta 2R \sin \varphi d\varphi = 2R(1 - \cos \delta) \approx \delta^2 R, \quad (6)$$

Die durch Totalreflexion links bzw. rechts entstehende Kleinwinkelstreuung  $I_s$  ist also jeweils [(5)]:

$$I_s(2\theta) = \begin{cases} I_0 2R |\sin \theta| & \text{falls } |\theta| \leq \delta \\ 0 & \text{falls } |\theta| \geq \delta. \end{cases} \quad (7)$$

Da der Brechungsindex im allgemeinen komplex ist, gilt dies aber nur unter der Voraussetzung, daß die Absorption im Glas vernachlässigbar ist. In Fig. 7 stellt Kurve A den Streuverlauf für einen Absorptionskoeffizienten dar, in dem  $\varepsilon$  einen imaginären Anteil hat, der gleich dem des realen Anteils ist. In Fig. 7 ist diese Funktion in Abhängigkeit von  $2\theta$ , aber auch in Abhängigkeit von  $b_r$ , im Fall von  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung wiedergegeben. An der kritischen Stelle  $2\theta = 2\delta$  würde bei Braggreflexion also entsprechend

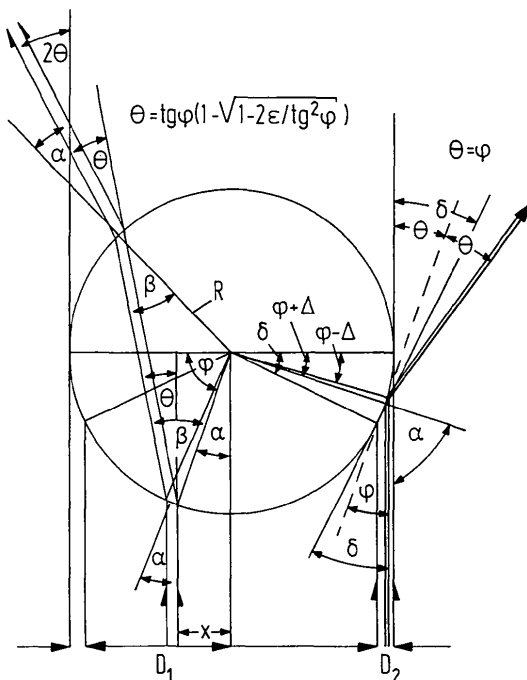


Fig. 6. Querschnitt einer Faser mit dem Radius  $R$ . Rechts: Totalreflexion mit kritischem Winkel  $\delta$ , hervorgerufen durch den im Bereich  $D_2$  einfallenden Anteil der Primärstrahlung. Links: Vorgänge bei der Brechung, die vom Bereich  $D_1$  der einfallenden Strahlung herrühren.

Gleichung (4) ein 'Netzebenenabstand'

$$d = \lambda/2\delta = (1,54/8,5) \times 10^3 = 180 \text{ \AA} \quad (8)$$

vorgetäuscht. Bei  $K$  setzt dann die Kleinwinkelstreuung aufgrund der Brechung (s. unten) ein (Pfeil).

#### IV. Röntgenstrahlbrechung an zylindrischen Stäben

Wie aus Gleichung (2) zu erkennen ist, wird der Strahl im Bereich  $0 < x < R - D_2$  nicht mehr total reflektiert, sondern dringt mit einem größeren Winkel  $\beta$ , wie in Fig. 6 links gezeichnet, nach Brechung in den Zylinder ein und tritt auf seiner Rückseite nach nochmaliger Brechung wieder aus. Der Brechungswinkel  $\beta$  ist aus Symmetriegründen bei Ein- und Austritt gleich und damit auch die Strahl-Richtungsänderung  $\theta = \beta - \alpha$ , entsprechend der Totalreflexion. Entwickelt man  $\beta = \alpha + \theta$  in Gleichung (2) nach den Sätzen der Trigonometrie, so folgt

$$\cos \theta - 1 + \text{ctg } \alpha \sin \theta = \varepsilon. \quad (9)$$

Bei kleinen  $\theta$ -Werten kann man vereinfachend schreiben

$$-\frac{1}{2}\theta^2 + \theta \text{tg } \alpha = \varepsilon. \quad (10)$$

Am kritischen Winkel  $\theta = \delta$  folgt dann die Identität [s. Gleichung (4)]  $-\frac{1}{2}\delta^2 + \delta^2 = \delta^2/2$ . Mit abnehmendem  $\alpha$  (zunehmendem  $\varphi$ ), im Bereich der Brechung also, muß nun aber  $\theta$  kleiner als  $\delta$  werden, um Gleichung (10) zu genügen. Es folgt aus (10):

$$\theta = \text{tg } \alpha \pm (\text{tg}^2 \alpha - 2\varepsilon)^{1/2}. \quad (11)$$

Hieran, ersieht man, daß eine reelle Brechungslösung nur für  $\varphi^2 > 2\varepsilon = \delta^2$  und für negative Wurzelzeichen besteht. Sobald  $\varphi$  Werte in der Größe von  $1^\circ$  oder mehr hat, also groß ist gegenüber dem Winkelgebiet um die einsetzende Brechung  $\varphi \sim \delta = 4,29 \times 10^{-3}$  herum, ergibt sich dann

$$\theta = \text{tg } \alpha [1 - (1 - 2\varepsilon/\text{tg}^2 \alpha)^{1/2}]. \quad (12)$$

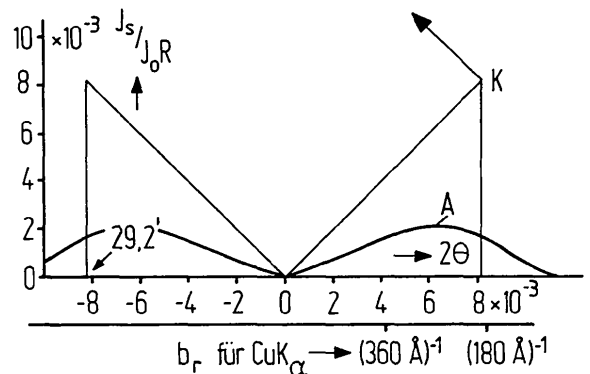


Fig. 7. Die nach Gleichung (7) errechnete Kleinwinkelstreuung durch Spiegelung, die an der Stelle des Pfeils beim Streuwinkel  $2\theta = 2\delta$  abbricht, falls die Absorption im Glas vernachlässigbar ist und bei  $K$  in die Brechungstreuung übergeht. Die Kurve A berücksichtigt Absorption, falls der imaginäre Teil des Brechungsindex  $\varepsilon$  ebenso groß wie der reale ist.

Als gute Näherung für  $\varphi^2 \gg 2\varepsilon$  benutzen wir

$$\theta = \varepsilon/\operatorname{tg} \varphi = \varepsilon \operatorname{ctg} \varphi. \quad (13)$$

Sie ist schon bei  $\varphi = 2\delta$  auf 3% genau. Um den Intensitätsverlauf  $I(2\theta)$  der gebrochenen Strahlung zu bestimmen, muß man sie in Abhängigkeit vom Abstand  $x$  vom Einstrahlzentrum von  $-R$  bis  $+R$  berechnen. Dazu benutzt man die aus Fig. 6 ersichtliche Relation

$$\cos \varphi = -x/R \quad (14)$$

und erhält

$$\theta = \varepsilon/\operatorname{tg} \operatorname{arc} \cos x/R. \quad (15)$$

Hieraus ist  $d\theta/dx$  errechenbar. Je kleiner dieser Wert ist, umso größere  $x$ -Intervalle der einfallenden Strahlung streuen in denselben  $\theta$ -Winkelbereich. Ist  $I_0$  die einfallende Strahlung, also  $2RI_0$  die pro Fadenlänge aufgenommene Strahlung, so folgt für die durch Brechung im Winkelbereich  $d\theta$  gestreute Strahlung  $I_B$

$$I_B(2\theta) d\theta = (dx/d\theta) I_0 d\theta. \quad (16)$$

Gleichung (15) nach  $x$  differenziert ergibt

$$d\theta/dx = (d\theta/d\varphi)(d\varphi/dx) = (\varepsilon/\sin^2 \varphi) d\varphi/dx. \quad (17)$$

Der reziproke Wert hiervon, in Gleichung (16) eingesetzt; führt zu

$$I_B(2\theta) d\theta = I_0(1/\varepsilon) \sin^2 \varphi (dx/d\varphi) d\theta. \quad (18)$$

Aus Gleichung (14) folgt

$$dx/d\varphi = +R \sin \varphi. \quad (19)$$

Damit ergibt sich also

$$I_B(2\theta) d\theta = I_0 R(1/\varepsilon) \sin^3 \varphi d\theta. \quad (20)$$

Die in Gleichung (18) geforderte Integration von  $x = -R$  bis  $x = +R$  spiegelt sich nun im Faktor  $d\theta$  wieder. Je größer das jeweilige Integrations-Intervall  $dx$  ist, desto größer ist der dadurch erfaßte Variationsbereich  $d\theta$  der gebrochenen Strahlung. Also folgt

$$I_B(2\theta) = \begin{cases} I_0 R(1/\varepsilon) \sin^3 \operatorname{arc} \operatorname{tg}(\varepsilon/\theta) & |\theta| \leq \delta \\ 0 & |\theta| \geq \delta. \end{cases} \quad (21)$$

Im Grenzwinkel  $\theta = \delta$  ist nach Gleichung (12)  $\theta = \operatorname{tg} \varphi$ , also nach (20)  $I_B(2\theta) = RI_0 2\delta$ . Dies ist derselbe Wert wie der der Totalreflexion [(7)]. Benutzt man aber die Näherung (13), so folgt aus (21):

$$I_B(2\delta) = RI_0 2/\delta^2 (\delta/2)^3 = RI_0 \delta/4, \quad (22)$$

ein Wert, der sich um den Faktor 8 von dem durch Gleichung (7) gegebenen Wert unterscheidet, die Integralintensität aber nur um  $10^{-4} I_0$  beeinflusst.

Die sich für kleinere  $\theta$ -Werte aus Gleichung (21) ergebende Näherung

$$I_B(2\theta) \approx \varepsilon^2/\theta^3 \quad (23)$$

ist in dem interessierendem Bereich  $\theta/\delta = 0,1$  bis  $\theta/\delta = 0,01$  auf 0,06% bzw. 6% genau. Bei  $\theta/\delta = 1$  liefert sie gemäß Gleichung (22) nur 1/8 des wahren Wertes, was aber vernachlässigbar ist, weil dieser Ausläufer  $\theta/\delta \geq 0,5$  fast kein Gewicht hat. Das ersieht man aus Fig. 4(a), wo Gleichung (21) als Funktion von  $\theta/\delta$  dargestellt ist. Da bei Brechung und Reflexion keine Energie verlorengeht, hat das Integral über alle Streuwinkel zusammen mit dem Integral über  $I_s$  [(7)] den Wert

$$\int_{-2\delta}^{+2\delta} d2\theta(I_B + I_s)/2RI_0 = 1. \quad (24)$$

Das entsprechende Integral von Gleichung (21) ist wegen der in Gleichung (13) eingeführten Näherung und des Wegfalls der Komponente  $I_s$  um einen zu  $\delta^2$  proportionalen Betrag kleiner als 1, was wegen  $\delta^2 \sim 10^{-5}$  vernachlässigt werden kann.

Aus Gleichung (21) folgt für den Wert des Maximums  $I_B(0)$  der Streustrahlung und ihrer integralen Breite  $\Delta 2\theta$  als Folge von (23):

$$I_B(0) = (1/\varepsilon) RI_0; \quad \Delta 2\theta = \varepsilon = \frac{1}{2} \delta^2. \quad (25)$$

Da für  $E$ -Glas-Fasern und  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung der Streuwinkel  $2\theta = 2\delta$  an der kritischen Grenze nach Fig. 1 und Gleichung (8) einem Bragg-Abstand von  $180 \text{ \AA}$  entspricht, folgt für die integrale Breite der Brechungsstrahlung

$$\Delta b = \delta^2/(2 \times 1,54) = 6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1} = (1,7 \times 10^5 \text{ \AA})^{-1}. \quad (26)$$

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Lochblenden-Kleinwinkelkammer (Eigenbau, 'Feldschlange II') betrug das Auflösungsvermögen etwa  $1200 \text{ \AA}$ . Es konnte in der Guinier-Analyse von Fig. 5 deshalb nur noch eine Komponente mit  $2R = 440 \text{ \AA}$  Durchmesser erfaßt werden. Sie tritt in der Guinier-Analyse der theoretischen Brechungsfunktion (21) gleichfalls auf und erlaubt so eine Identifizierung des Brechungseffektes. Streukammern mit höherem Auflösungsvermögen von etwa  $6000 \text{ \AA}$  wie z.B. diejenige von Kratky (1958) liefern bei einer derartigen Guinier-Analyse noch einen  $2R$ -Wert von etwa  $2000 \text{ \AA}$ . Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Gleichung (21) ergibt sich aus der quantitativen Überprüfung des Experiments: Aus der eingesetzten Primärstrahlintensität konnte in direkter Rechnung die Intensitätsverteilung der 'Streukurve' einer einlagigen  $40 \mu\text{m}$  Glasfaser-schicht reproduziert werden.

## V. Schlußbemerkungen

In Fig. 4(a) ist die Funktion  $I_B$  der Gleichung (21) als Funktion von  $2\theta/2\delta$  dargestellt, damit sie unabhängig vom Brechungsindex  $1-\varepsilon$  der untersuchten Materialien alle hier gemessenen Daten der Kleinwinkelstreuung erfassen kann. Man sieht, daß die

experimentellen Cu  $K\alpha$ -Kleinwinkelstrahlungsdaten der 40  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ -Faser, des Pt- und Cu-Drahtes sowie der unverstreckten HEPP-Faser innerhalb der Meßfehler bestens mit der theoretischen Funktion der Gleichung (21) übereinstimmen, ohne daß eine Absorptionskorrektur innerhalb der Meßfehler notwendig wurde. In allen diesen Fällen hat man es also mit lichtoptischen Brechungserscheinungen an optisch homogenen Materialien bzw. gewissen Bestandteilen von ihnen zu tun, die durch Totalreflexion entstandenen Phänomene mit eingeschlossen. Die in Fig. 4(b) gezeigte meridionale Breite der Äquatorstreuung zeigt darüber hinaus, daß die bestrahlten zylinderförmigen Substanzen bzw. Teile von ihnen auf mindestens 2000  $\text{\AA}$  Länge nicht durch irgendwelche Partikelstreuungseffekte durch Inklusionen, Risse und dergleichen gestört sind.

Besonders interessant ist, daß die HEPP-Fasern unverstreckt genau auch diesem Trend folgen. Ihre besondere Herstellung durch Druck aus Düsen bei erhöhter Temperatur haben offensichtlich zur Folge, daß sog. amorphe Bereiche hier nicht zur Auswirkung kommen. Fig. 8(a) zeigt die Kleinwinkelstreuung einer unverstreckten Faser, Fig. 8(b) eine solche bei 56% Verstreckung. In beiden Fällen tritt in Faserrichtung die sog. Langperiode von 180  $\text{\AA}$  bzw. 310  $\text{\AA}$  auf. Diese kann nur dadurch zustande kommen, daß längs der Faser entsprechend der Periodenlänge Bereiche geringer und höherer Elektronendichte, die sog. 'amorphen' und 'kristallinen' Phasen auftreten. Im unverstreckten Fall behindern sie aber in keiner Weise die Beobachtung des auch in den anderen Beispielen behandelten totalen Brechungs- und Spiegelungsphänomens.

Fig. 9 zeigt eine Photometerkurve der Probe des Bildes 8(a) parallel zum Meridian. Man sieht auf

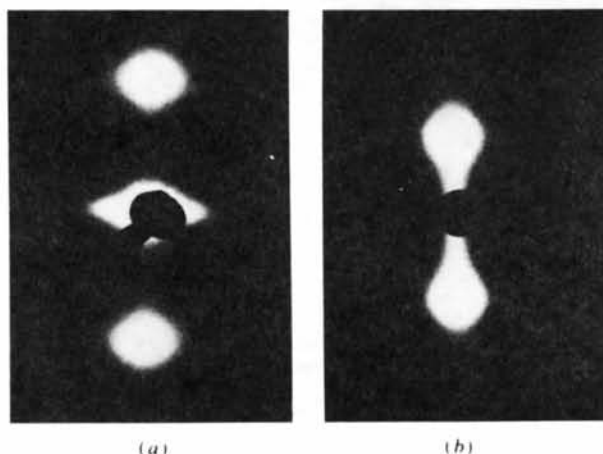


Fig. 8. Röntgenkleinwinkelstreuung von HEPP: Die beiden auf dem Meridian liegenden Maxima sind die durch die gegenseitigen Lamellenabstände erzeugten 'Langperiodenreflexe' von 180  $\text{\AA}$  bzw. 310  $\text{\AA}$  Länge. (a) Unverstreckt;  $I_B$  ist schwach erkennbar. (b) 56% verstreckt;  $I_B$  ist bei der gewählten Belichtungszeit im Gegensatz zu Fig. 2 nicht zu erkennen.

beiden Seiten des bei  $b_3 = 0$  liegenden gebrochenen Strahles die durch Interferenzstreuung erzeugten lateralen Ausläufer der Langperiodenreflexe (Fig. 8), entstanden durch alternierend 'amorphe' und 'kristalline' Bereiche. Zwischen ihnen erscheint aber wieder mit einer Breite von etwa  $1/2000 \text{\AA}^{-1}$  der bekannte Brechungseffekt. Er ist in den Fig. 8 wegen zu kurzer Belichtungszeit nicht gut erkennbar. Diese sog. 'amorphe' Phase könnte also bei HEPP-Fasern auch eine bisher nicht in Betracht gezogene Teilstruktur haben, die selbst bei Verstreckung Brechungseffekte aufweist (Fig. 2). Wie Fig. 2 und Fig. 8(b) bereits zeigen, treten bei einer Verstreckung von beispielsweise 56% ganz andere Verhältnisse auf. Fig. 10 zeigt z.B. eine Serie von Parallelphotometrierungen zum Meridian, jede von der anderen durch  $b_r = n/1450 \text{\AA}$  getrennt. Die durch die Langperiode erzeugten Interferenzen sind nun viel intensiver gegenüber der mit derselben Breite von  $1/2000 \text{\AA}^{-1}$

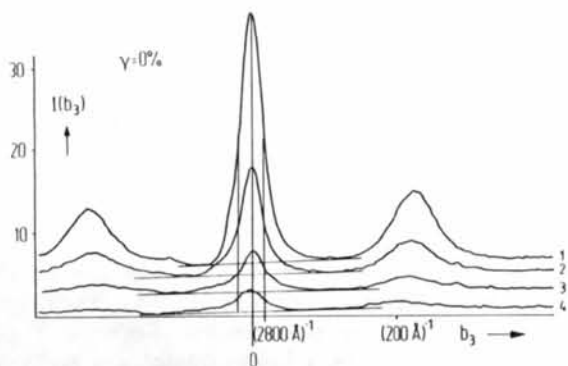


Fig. 9. Photometerkurve der Röntgenkleinwinkelstreuung von Fig. 8(a) parallel zum Meridian im Abstand  $b_r = 1/1000 \text{\AA}$ . Links und rechts sind die Ausläufer der Langperiode erkennbar, in der Mitte die in Fig. 8(a) wegen ihrer Schwäche kaum sichtbare, in der stark belichteten Fig. 2 aber deutlich beobachtbare Brechungsstreuung.

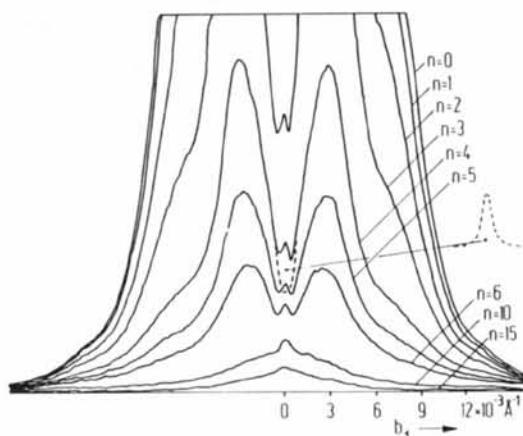


Fig. 10. Photometerkurven der Röntgenkleinwinkelstreuung von Fig. 2 parallel zum Meridian in Abständen  $b_{nr} = (n/1450) \text{\AA}^{-1}$ . Die schmale Spitze in der Mitte rührt von der beim Verstrecken verbleibenden schwachen Brechungsstreuung her.

auftretenden Brechungserscheinung. Durch das Verstrecken sind die bekannten Aufspaltungen nach Hosemann & Čačković (1981) der Lamellenabstände entstanden und haben der Faser die Möglichkeit genommen, als Ganzes wie ein Quarzfaden den Brechungseffekt zu zeigen. Er verbleibt aber selbst bei 56% Verstreckung für einen geringen Teil der Faser. Diese kleinen Bruchteile der Streuung lassen sich, wie in Fig. 10 gezeigt, von den übrigen Streuphänomenen approximativ abspalten. In Fig. 11 sind die Maxima dieser Bruchteile als Funktion von  $2\theta$  dargestellt. Die Kurve ist gegenüber der idealen Brechkurve verbreitert und weist offensichtlich darauf hin, daß dieser kleine Restbestand an Fasern innere Störungen wie Haarrisse und dergleichen aufweist, die den erwarteten Verlauf [(21)] verbreitern. Bemerkenswert und bisher nicht erklärbar ist die Tatsache, daß diese Restbestände nach wie vor schmale Äquatorintensitäten erzeugen und auf zylindrische Gebilde von mindestens  $2000 \text{ \AA}$  Länge hinweisen. Wie all dies strukturell zu erklären ist, soll nicht Aufgabe dieser Veröffentlichung sein.\* Es sei dazu nur noch bemerkt, daß die Analyse der Röntgeninterferenzen beweist, daß der mittlere Abstand zwischen den Lamellen bei  $\gamma = 0,56\%$  etwa  $130 \text{ \AA}$  beträgt. Die in diesem Zwischenräumen röntgenographisch nachgewiesenen Ultrafibrillen allein sind also nicht in der Lage, einen so schmalen Äquatorbrechungsstreifen hervorzurufen.

Interessant ist die Feststellung, daß Nau & Brückner (1971) bereits den Brechungseffekt an Li-Ba-Silikatglaspulvern mit  $\sim 60 \mu\text{m}$  großen Körnern exakt gemessen haben. Diesen Effekt deuten die Autoren aber nur vage mit Streueffekten an der Oberfläche der Körner, ohne auf die Ursache, ob Reflexion oder Brechung verantwortlich ist, einzugehen. Erst jetzt erweist sich, daß die Ursache im Brechungseffekt der  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung an den als Kugeln approximierten

\* Eine weitere Publikation ist in Vorbereitung, die nicht nur das Brechungs- und Spiegelungs-Phänomen, sondern auch dem Thomsonfaktor unterworfenen Interferenzerscheinungen an HEPP-Fasern behandelt.

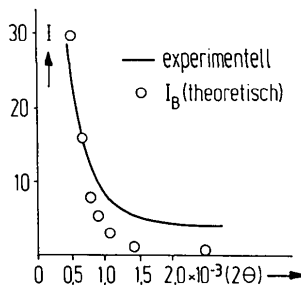


Fig. 11. Die Brechungsstreuung der 56% verstreckten HEPP-Faser, errechnet aus der Höhe der Spitzenanteile in Fig. 10 und verglichen mit der ungestörten Brechungsstreuung. Sie weist auf Gefügestörungen in der  $\text{SiO}_2$ -Faser hin.

Körnern liegt, erzeugt unabhängig von ihrer Größe. Dies läßt sich leicht beweisen (s. Fig. 12).

Bei Streuung an Zylindern entsteht längs der Zylinderachse überall der gleiche, wie in Fig. 6 gezeigte Streueffekt. Die Strahlen verlaufen stets in einer zur Zylinderachse senkrechten Ebene. Auf dem Röntgenfilm verläuft die Streuung  $I_B(b_r)$  deshalb nur längs des Äquators. Die endliche Länge des bestrahlten Teils des Zylinders macht sich als Beugungserscheinung durch die meridionale Breite dieser Äquatorreflexe bemerkbar. Die oben erwähnten  $2000 \text{ \AA}$  hängen zudem vom Auflösungsvermögen der Lochblenden-Kleinwinkelkammer ab. Im Gegensatz zu Zylindern verläuft das Streubild von Kugeln bei Verwendung einer Lochblendenkamera rotations-symmetrisch zum Primärstrahl. Ein Streupunkt am Orte  $b_r$  auf dem Äquator der Zylinderstreuung wird also auf einen Kreis mit dem Umfang  $2\pi b$  verteilt. Da links und rechts bei  $b_r$  und  $-b_r$  solch ein Streupunkt liegt, muß man die rotationssymmetrische Streukurve  $I_K(b)$  der kugelförmigen Partikel mit dem 'Lorentzfaktor'  $\pi b$  multiplizieren

$$I_B(b_r) = \pi b I_K(b) \quad (27)$$

und erhält Übereinstimmung mit der Brechungsfunktion (21). In Fig. 13 ist der Brechungseffekt von  $20 \mu\text{m}$  großen  $\text{SiO}_2$ -Körnern und die aus Gleichungen (21) und (27) errechnete Streukurve  $I_K(b)$  wiedergegeben. Aufgenommen wurde mit der oben erwähnten Lochblendenkamera, die ein weitaus kleineres Auflösungsvermögen hat als die Kratky-Kammer. Der Meßbereich der Fig. 13 schließt sich direkt an den der Fig. 12 an.

Wir danken der Freien Universität, Technischen Universität, Bundesanstalt für Materialprüfung

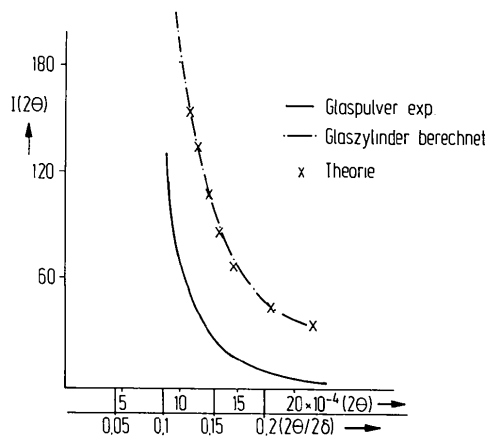


Fig. 12. Streustrahlung der  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung an einem Glaspulver mit  $60 \mu\text{m}$  großen Li-Ba-Silikatglaskörnern, errechnet aus einer Aufnahme mit der hochauflösenden Kratky-Kammer (volle Kurve). Multipliziert mit dem Lorentzfaktor  $\pi b$  (gebogene Kurve), tritt die in Gleichung (21) berechnete Brechungsstreuung der Zylinder auf. (Kreuze) theoretischer Verlauf nach Gleichung (21).



(BAM), Berlin, sowie der Deutschen Forschungs-

gemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für deren freundliche Unterstützung.

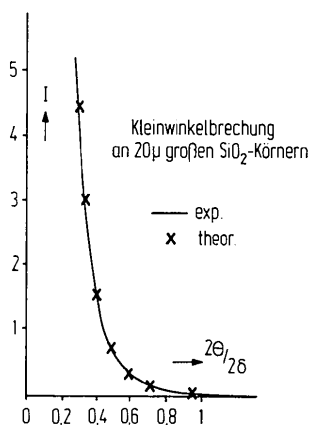


Fig. 13. Brechung der Cu  $K\alpha$ -Strahlung an  $20\ \mu\text{m}$  großen  $\text{SiO}_2$ -Körnern, aufgenommen mit der Lochblendenkammer 'Feldschlange II' (volle Kurve). Theoretische Berechnung durch Gleichung (27):  $I_K(2\theta) = I_B(2\theta)/\pi b$ .

*Acta Cryst.* (1987). **A43**, 513–522

## Computer-Aided Derivation of Theoretical Joint Probability Distributions of Normalized Structure Factors

BY RENE PESCHAR AND HENK SCHENK

Laboratory of Crystallography, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands

(Received 18 July 1986; accepted 2 January 1987)

### Abstract

A general theoretical and practical procedure is presented for deriving joint probability distributions of any number of structure factors in any space group. The distributions include all higher-order terms up to a preset order of  $N$  and thus may be used at any approximation. The procedure combines and extends the two different methods introduced by Naya, Nitta & Oda [*Acta Cryst.* (1964), **17**, 421–433; *Acta Cryst.* (1965), **19**, 734–747] for deriving joint probability distributions of phase-restricted and not-phase-restricted normalized structure factors respectively. The general algorithm for deriving joint probability distributions of structure factors has been implemented in a computer program, thus resulting in the possibility of computer-aided derivations of probabilistic relations for any set of structure factors. Optionally, the program transforms the resulting series-expansion form of the joint probability distribution into an exponential expression. In low-order approximation these exponential expressions usually turn out to be identical to expressions known from the literature.

### Introduction

The phase-determining expressions used in present direct methods are almost exclusively joint probability distributions (j.p.d.'s) of normalized structure factors (n.s.f.'s) in exponential form, e.g. the triplet phase sum distribution of Cochran (1955) and the quartet phase sum expressions of Hauptman (1975, 1976) and Giacovazzo (1976). These exponential expressions are approximations since, for mathematical reasons, only a limited number of terms can be included in their derivation. The method, initiated by Bertaut (1955*a, b*, 1960), Klug (1958) and later systematized by Naya, Nitta & Oda (1964, 1965), leads to better approximations, but has never been used in practical direct methods because the associated calculations are complex. This method allows the use of higher-order terms and leads to j.p.d.'s in series-expansion form, involving Laguerre or Hermite polynomials, for distributions of not-phase-restricted and phase-restricted structure factors (s.f.'s) respectively. Naya *et al.* handle j.p.d.'s of phase-restricted and not-phase-restricted s.f.'s separately, whilst in the practice of direct methods in many space groups these

### Literatur

- COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-rays in Theory and Experiment*, S. 284. London: MacMillan.
- GRIFFITH, A. A. (1920). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **221**, 163–179.
- GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small Angle Scattering of X-rays*. London: Chapman & Hall.
- HOFFMANN, L. C. & STATTON, W. O. (1955). *Nature (London)*, **176**, 561–573.
- HOSEMANN, R. & ČAČKOVIĆ, H. (1981). *Colloid Polym. Sci.* **159**, 15–22.
- KLEEBERGER, L., WOLF, H. U. & STUHRMANN, H. B. (1981). *Colloid Polym. Sci.* **259**, 227–239.
- KRATKY, O. (1958). *Z. Elektrochem.* **62**, 66–78.
- NAHRING, P. (1931). *Phys. Z.* **32**, 179–188.
- NAU, D. & BRÜCKNER, R. (1971). *Kolloid Z. Z. Polym.* **244**, 223–233.
- PORAI-KOSHITZ, E. A. & ANDREJEW, N. S. (1959). *J. Soc. Glass Technol.* **43**, 235–243.
- STATTON, W. O. & HOFFMANN, L. C. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**, 404–418.