

## Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten Kugelpackungen mit Wechselwirkungen der Reichweite 3\*

VON HEINZ JAGODZINSKI

*Mineralogisches Institut der Universität Marburg, Deutschland*

(Eingegangen am 7 Dezember 1948)

The general theory of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered structure, developed in a previous communication, is here applied to the special case of close-packed structures having a 'three-layer influence' on the arrangement of the neighbouring planes. The intensity of diffraction is expressed in terms of two quantities  $K_1$  and  $K_2$ , which are themselves functions of  $\alpha$  and  $\beta$ , where  $(1-\alpha)$  is the probability that a fourth layer continues a hexagonal arrangement and  $\beta$  is the probability that a fourth layer continues a cubic arrangement of the three preceding layers. The line widths and displacements of the positions of certain reflexion-maxima depend on the degree of order and so enable this quantity to be determined experimentally.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde ein Überblick über die Berechnungsmethode der Röntgenintensitäten eindimensionaler fehlgeordneter Kristalle gegeben; dabei wurden einige typische Beispiele ohne Wechselwirkungen der geordneten Netzebenen untereinander und einige Beispiele mit Wechselwirkungen der Reichweite  $s=1$  ausgerechnet. In diesem Teil soll nun mit erweiterten Wechselwirkungen gearbeitet werden. Wilson (1942) sowie Hendricks & Teller (1942) haben die Intensitäten der speziellen eindimensionalen Lagenfehlordnung 'dichteste Kugelpackung' für  $s=2$  ausgerechnet. Man kann dasselbe für einen beliebigen Fall eindimensionaler Lagen- und Artenfehlordnung tun, wenn man in der bereits an einigen Beispielen in I erläuterten Weise vorgeht. Man stösst hier mathematisch noch auf keine Schwierigkeiten, solange die Voraussetzungen nicht zu kompliziert gewählt werden (beschränkte Zahl von Art- und Lagemöglichkeiten). Bei der Erweiterung der Wechselwirkungen auf  $s=3$  treten jedoch auch bei den einfachen Fällen bereits erhebliche Komplikationen auf. Wir wollen deshalb das Verfahren am wichtigen Spezialfall der dichtesten Kugelpackungen für  $s=3$  erläutern, zumal aus diesen Ergebnissen wichtige Schlüsse auf die Resultate bei Einführung noch höherer Wechselwirkungen gezogen werden können.

Es soll also ermittelt werden, wie gross, von einer beliebigen Schicht ausgehend, die Wahrscheinlichkeit  $P_m$  ist, im Abstand  $m$  die gleiche Lage ('so') zur Ausgangsschicht ( $j_3$ ) zu finden.  $1-P_m$  ist dann die Wahrscheinlichkeit, an der gleichen Stelle eine ungleiche ('nicht so') Lage zu treffen. Dass eine Unterscheidung der beiden 'nicht so'-Lagen unnötig ist, kann man sofort verstehen, wenn man bedenkt, dass die sechs Anordnungen  $AB, BA, AC, CA, BC, CB$  ununter-

scheidbar sind; es gibt also zu jeder statistischen Anordnung von Netzebenen im Sinne der dichtesten Kugelpackungen, sechs völlig gleichwertige Komplexionen, die man durch die sechs möglichen Permutationen der Buchstaben  $A, B, C$  erhält. Die Unterscheidbarkeit der 'so' und 'nicht so'-Lagen resultiert aus dem Verbot des Auftretens der 'so'-Lage in der Nachbarschicht.

Weiterhin gilt auch für polare Schichten immer  $P_m = P_{-m}$  denn zu jedem 'so'-Fall in der  $+m$ -ten Schicht gehört ein 'so'-Fall in der  $-m$ -ten Schicht (wenn man die Rollen von Ausgangs- ( $j_3$ ) und Bezugsschicht ( $j_3+m$ ) vertauscht). Soll nun die Reichweite des direkten Einflusses auf  $s=3$  erweitert werden, so müssen wir also zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten  $P_m$  des Ausfalls der  $m$ -ten Schicht, die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten  $P_{m-1}, P_{m-2}$  und  $P_{m-3}$  der drei vorangegangenen Schichten  $m-1, m-2$  und  $m-3$  kennen. Aus diesen kann die Wahrscheinlichkeit  $P_m$  berechnet werden. Zu diesem Zweck sei das kleine Schema (Tabelle 1) angegeben, das die Ermittlung erleichtern soll.

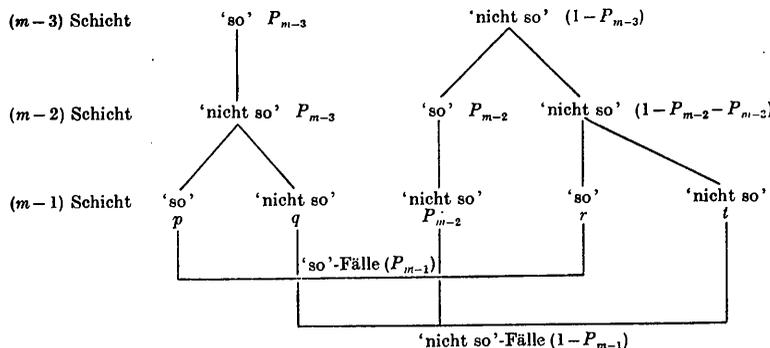
Tabelle 1 ist so zu verstehen, dass hier die Wahrscheinlichkeiten sämtlicher Anordnungsmöglichkeiten der drei vorausgegangenen Schichten bestimmt werden sollen. Es sind dies die fünf Wege.

- |                                       |   |     |
|---------------------------------------|---|-----|
| (a) 'so'—'nicht so'—'so',             | } | (1) |
| (b) 'so'—'nicht so'—'nicht so',       |   |     |
| (c) 'nicht so'—'so'—'nicht so',       |   |     |
| (d) 'nicht so'—'nicht so'—'so',       |   |     |
| (e) 'nicht so'—'nicht so'—'nicht so'. |   |     |

Für die Ermittlung von  $P_m$  sind nur die auf 'nicht so' endenden Wege (b, c und e) herauszuziehen, weil die übrigen keinen Beitrag liefern. Eine eindeutige Zuordnung des Ordnungszustandes zu den in Frage kommenden Fällen ist aber nur für (b) und (e) möglich. (b) ist

\* Fortsetzung der vorstehend erschienenen Arbeit (im folgenden mit I bezeichnet).

Tabelle 1. Schema der Wahrscheinlichkeiten dreier aufeinanderfolgender Schichten



nämlich kubisch und (e) hexagonal; (c) kann dagegen hexagonal oder kubisch sein. Definieren wir nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Weiterbau im hexagonalen (kubischen) Sinne mit  $1 - \alpha$  ( $\alpha$ ), falls die drei vorangegangenen Schichten hexagonal, und mit  $1 - \beta$  ( $\beta$ ), falls sie kubisch geordnet waren, so können wir sofort  $P_m$  berechnen, wenn wir folgendes wissen:

(1) Wie gross sind  $q$  und  $t$ ?

(2) Welcher Teil des Falles 'nicht so'—'so'—'nicht so' ist hexagonal ( $h$ ) und welcher Teil ist kubisch ( $k$ ) geordnet?

Aus diesen Grössen ergibt sich  $P_m$  zu

$$P_m = q\beta + t\alpha + h(1 - \alpha) + k(1 - \beta); \quad (2)$$

dabei ist

$$h + k = P_{m-2}.$$

Die erste Schwierigkeit liegt darin, dass die vier Gleichungen zur Bestimmung von  $p$ ,  $q$ ,  $r$  und  $t$ ,

$$p + q = P_{m-3},$$

$$r + t = 1 - P_{m-2} - P_{m-3},$$

$$q + P_{m-2} + t = 1 - P_{m-1},$$

$$p + r = P_{m-1},$$

eine einfach unendliche Schar von Lösungen besitzen muss, weil die Matrix des dazugehörigen homogenen Gleichungssystems nur vom Rang 3 ist. Die Lösung lautet:

$$\left. \begin{aligned} q &= P_{m-3} - p, \\ t &= 1 - P_{m-1} - P_{m-2} - P_{m-3} + p, \\ r &= P_{m-1} - p, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

bei zunächst variablem  $p$ , das natürlich nicht unabhängig von  $m$  ist. Weil  $p$  hier zur Schicht  $m-1$  gehört, wollen wir es  $p_{m-1}$  nennen. Zur Ermittlung von  $p_{m-1}$  müssen wir auf Tabelle 2 übergehen, welche die für die einzelnen Lagen spezifizierte Aufstellung der Wahrscheinlichkeiten bis  $m=6$  angibt. Diese Tabelle ist so angelegt, dass jedem Linksschritt Ordnung im hexagonalen Sinne und jedem Rechtsschritt Ordnung im kubischen Sinne entspricht. Linksschritte bringen also immer eine Multiplikation mit  $1 - \alpha$  oder  $1 - \beta$ , Rechtsschritte eine solche mit  $\alpha$  oder  $\beta$  mit sich; und zwar tritt  $\alpha$  ( $\beta$ ) bzw.  $1 - \alpha$  ( $1 - \beta$ ) immer dann in Erscheinung, wenn der vorhergehende Schritt ein Linksschritt

(Rechtsschritt) war.  $p_{m-1}$  resultiert aus allen Fällen 'so'—'nicht so'—'so'. 'So' sind in Tabelle 2 alle  $A$ -Lagen, 'nicht so' die  $B$ - und  $C$ -Lagen. Um nun  $p_{m-1}$  zu berechnen, müssen wir alle  $A$ -Fälle der  $m-1$ . Schicht (z.B. in Tabelle 2 die 6. Schicht) herausgreifen und bestimmen, welcher Teil davon aus 'so'—'nicht so'—'so'-Anordnungen entstanden ist. Das sind aber offenbar alle die Wege, bei denen in der  $m-3$ . (4.) Schicht  $A$ , in der  $m-2$ . (5.) Schicht  $B$  oder  $C$  und in der  $m-1$ . (6.) Schicht wieder  $A$  steht. Die Wahrscheinlichkeit einer  $A$ -Lage in der  $m-3$ . Schicht ist  $P_{m-3}$ ; diese Fälle teilen sich bis zur  $m-1$ . Schicht alle in vier Wege, von denen je zwei zu einer  $A$ -Lage der  $m-1$ . Schicht führen, die zu unserem  $p_{m-1}$  gehört. Der letzte Schritt ist in jedem Fall ein Linksschritt. Der vorletzte kann dagegen entweder ein Links- oder ein Rechtsschritt sein. War er ein Linksschritt (Rechtsschritt) so wird bei letztem Schritt mit  $1 - \alpha$  ( $1 - \beta$ ) multipliziert. Um nun zu entscheiden, ob der vorletzte Schritt mit  $1 - \alpha$  oder  $1 - \beta$  bzw.  $\alpha$  oder  $\beta$  zu multiplizieren ist, müssen wir die  $A$ -Fälle der  $m-3$ . Schicht herausziehen. Auch diese können wir in die beiden Teile  $p_{m-3}$  und  $P_{m-3} - p_{m-3}$  zerlegen. Die Fälle  $p_{m-3}$  tragen von der  $m-4$ . Schicht zur  $m-3$ . Schicht den Faktor  $1 - \alpha$  oder  $1 - \beta$ , während die Fälle  $P_{m-3} - p_{m-3}$  entweder mit  $\alpha$  oder  $\beta$  multipliziert worden sind. Damit haben wir bereits die gewünschte Zerlegung; denn erstere werden, je nachdem ob der nachfolgende ein Links- oder Rechtsschritt ist, mit  $1 - \alpha$  oder  $\alpha$ , letztere mit  $1 - \beta$  oder  $\beta$  multipliziert. Damit ergibt sich für  $p_{m-1}$  folgende Differenzgleichung

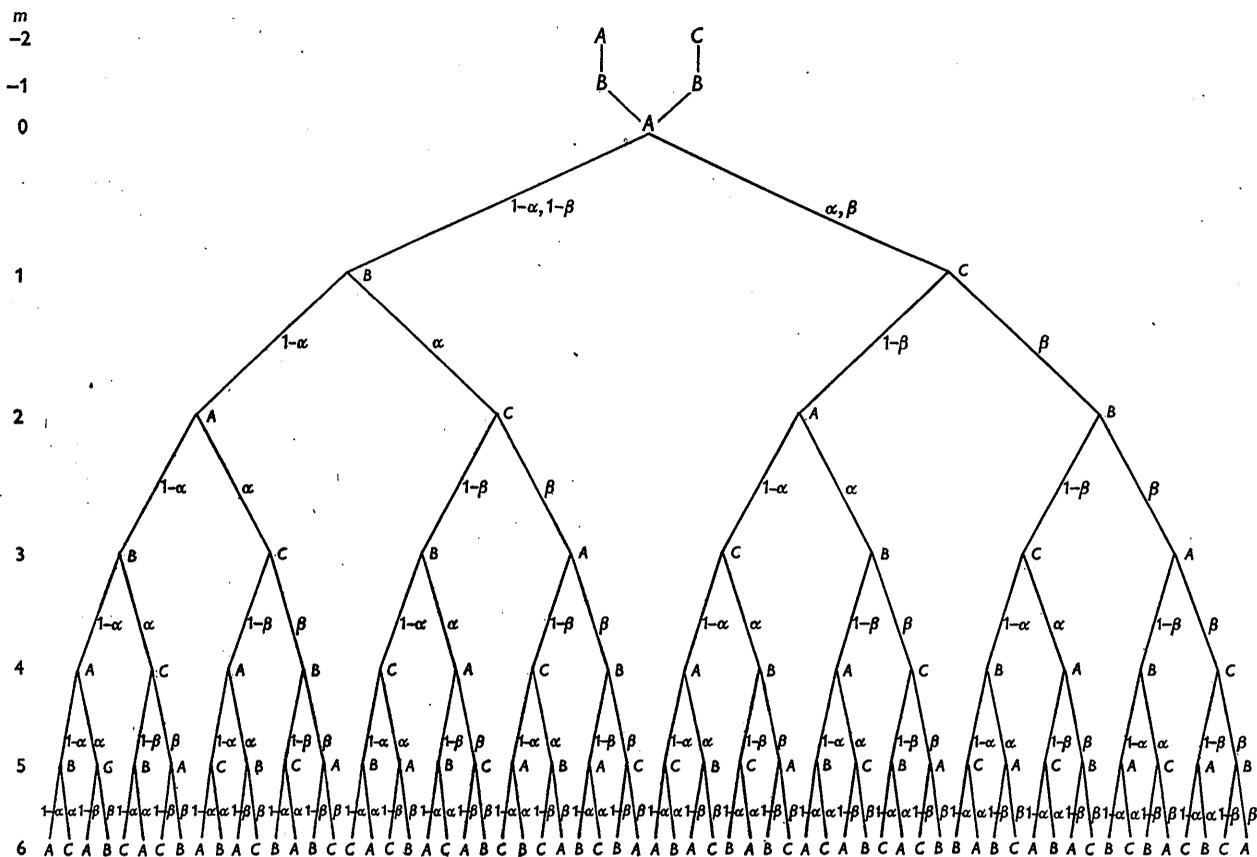
$$p_{m-1} = p_{m-3}[(1 - \alpha)^2 + \alpha(1 - \beta)] + (P_{m-3} - p_{m-3})[(1 - \beta)(1 - \alpha) + \beta(1 - \beta)],$$

$$\text{oder } p_m - p_{m-2}(\alpha - \beta)^2 = P_{m-2}[1 - \alpha + \beta(\alpha - \beta)]. \quad (4)$$

Wir müssen noch berechnen, welcher Teil des Ordnungszustandes 'nicht so'—'so'—'nicht so' kubisch ( $k$ ) und welcher Teil hexagonal ( $h$ ) ist. Dazu wollen wir wieder Tabelle 2 betrachten, und zwar die Fälle  $A$  der  $m-2$ . Schicht. Gehört der  $A$ -Fall zum Teil  $p_{m-2}$ , so trägt er den Faktor  $(1 - \alpha)$ , wenn die Ordnung hexagonal und  $\alpha$ , wenn sie kubisch ist. Gehört er jedoch zum Teil

Tabelle 2. Schema für die Aufstellung der Differenzgleichung für die  $P_m$ 

Die beiden verschiedenen Möglichkeiten, Zugehörigkeit der Ausgangsschicht zur hexagonalen ( $h$ ) und kubischen ( $k$ ) Ordnung, werden nebeneinander geschrieben ( $h$  links und  $k$  rechts); man sieht daraus, dass sich  $h$  und  $k$  nur bis zur ersten Schicht bezüglich ihrer Faktoren unterscheiden.



$P_{m-2} - p_{m-2}$  so heissen die entsprechenden Faktoren  $1 - \beta$  bei hexagonaler und  $\beta$  bei kubischer Ordnung. Wir erhalten also für  $h$  und  $k$

$$h = p_{m-2}(1 - \alpha) + (P_{m-2} - p_{m-2})(1 - \beta), \quad (5a)$$

$$k = p_{m-2}\alpha + (P_{m-2} - p_{m-2})\beta. \quad (5b)$$

Damit ist aber die Differenzgleichung (2) als gelöst zu betrachten. Wir erhalten also als endgültige Lösung des gestellten Problems die beiden gekoppelten Differenzgleichungen

$$P_m + \alpha(P_{m-1} + P_{m-2}) + P_{m-3}(\alpha - \beta) - p_m - p_{m-1}(\alpha - \beta) = \alpha, \quad (6a)$$

$$p_m - p_{m-2}(\alpha - \beta)^2 = P_{m-2}[1 - \alpha + \beta(\alpha - \beta)]. \quad (6b)$$

Für  $\alpha = \beta$  gehen die Gleichungen über in

$$P_m + \alpha P_{m-1} + (2\alpha - 1)P_{m-2} = \alpha, \\ p_m = P_{m-2}(1 - \alpha).$$

Diese Gleichungen sind aber mit der von Wilson aufgestellten Differenzgleichung identisch.

Die Lösung von (6a, b) kann durch Einsetzen der  $P_m$  als Funktion der  $p_m$  aus Gleichung (6b) in Gleichung

(6a) erfolgen. Man erhält damit folgende Differenzgleichung des fünften Grades für die  $p_m$ :

$$p_{m+2} + \alpha p_{m+1} + p_m[(2\alpha - 1) - (\alpha - \beta)\alpha] \\ + p_{m-1}[\alpha(\alpha - \beta) - (\alpha - \beta)^2(\alpha + \beta)] \\ - p_{m-2}\alpha(\alpha - \beta)^2 - p_{m-3}(\alpha - \beta)^3 = \alpha[1 - \alpha + \beta(\alpha - \beta)]. \quad (7)$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt analog zu den in I durchgeführten Lösungen der Differenzgleichung und sei deshalb hier nicht durchgeführt. Die charakteristische Gleichung zu (7) lautet

$$\mathfrak{N}^6 + (\alpha - 1)\mathfrak{N}^5 + [\alpha - 1 - (\alpha - \beta)\alpha]\mathfrak{N}^4 \\ + [2(\alpha - \beta)\alpha + 1 - 2\alpha - (\alpha - \beta)^2(\alpha + \beta)]\mathfrak{N}^3 \\ + [\beta(\alpha - \beta)^2 - \alpha(\alpha - \beta)]\mathfrak{N}^2 \\ + (\alpha - \beta)^2\beta\mathfrak{N} + (\alpha - \beta)^3 = 0. \quad (8)$$

Sie hat die Lösung  $\mathfrak{N}_0 = 1$ . Diese reduziert (8) auf folgende Gleichung des fünften Grades:

$$\mathfrak{N}^5 + \alpha\mathfrak{N}^4 + [2\alpha - 1 - (\alpha - \beta)\alpha]\mathfrak{N}^3 \\ + [\alpha(\alpha - \beta) - (\alpha - \beta)^2(\alpha + \beta)]\mathfrak{N}^2 \\ - \alpha(\alpha - \beta)^2\mathfrak{N} - (\alpha - \beta)^3 = 0. \quad (9)$$

Für diese Gleichung findet man noch die Lösung  $\aleph_1 = \beta - \alpha$  mit deren Hilfe die Gleichung (9) auf folgende Gleichung des vierten Grades zurückgeführt wird:

$$\aleph^4 + \beta \aleph^3 + [(2\alpha - 1) - (\alpha^2 - \beta^2)] \aleph^2 - (\alpha - \beta)(1 - \alpha) \aleph - (\alpha - \beta)^2 = 0. \quad (10)$$

Die vier Lösungen dieser Gleichung lassen sich nun nach den bekannten Verfahren auffinden und ergeben für jedes Wertepaar von  $\alpha, \beta$  die Lösungen

$$\aleph_2, \aleph_3, \aleph_4, \aleph_5.$$

Die allgemeine Lösung der homogenen Gleichung zu (7) lautet:

$$p_m = C_0 + C_1 \aleph_1^m + C_2 \aleph_2^m + C_3 \aleph_3^m + C_4 \aleph_4^m + C_5 \aleph_5^m. \quad (11)$$

Dabei sind die  $C_\nu$  Konstanten, die durch die Erfüllungsbedingung der inhomogenen Gleichung (7) und durch fünf Randbedingungen bestimmt werden. Durch Einsetzen von (11) in (7) ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} & C_0[1 + \alpha + 2\alpha - 1 - (\alpha - \beta)\alpha + \alpha(\alpha - \beta) \\ & - (\alpha - \beta)^2(\alpha + \beta) - \alpha(\alpha - \beta)^2 - (\alpha - \beta)^3] \\ & + \sum_{\nu=1}^5 C_\nu \aleph_\nu^{m-3} \{ \aleph_\nu^5 + \alpha \aleph_\nu^4 + [2\alpha - 1 - (\alpha - \beta)\alpha] \aleph_\nu^3 \\ & + [\alpha(\alpha - \beta) - (\alpha - \beta)^2(\alpha + \beta)] \aleph_\nu^2 \\ & - \alpha(\alpha - \beta)^2 \aleph_\nu - (\alpha - \beta)^3 \} = \alpha[1 - \alpha + \beta(\alpha - \beta)]. \quad (12) \end{aligned}$$

Da aber die unter der Summe in der geschweiften Klammer stehenden Ausdrücke mit Gleichung (9) identisch ( $=0$ ) sind, ergibt sich  $C_0$  zu

$$C_0 = \frac{1}{3} \frac{1 - \alpha + \beta(\alpha - \beta)}{1 - (\alpha - \beta)^2}. \quad (13)$$

Die Konstanten  $C_2, \dots, C_5$  sind aus den Randbedingungen zu ermitteln. Wir betrachten die beiden folgenden möglichen Fälle:

(1) Ausgangsschicht (Wahrscheinlichkeit  $P_0$ ) gehört zu einem hexagonalen Ordnungsgebiet (Index  $h$ ):

$$\left. \begin{aligned} P_{0h} &= 1, & P_{1h} &= 0, & P_{2h} &= (1 - \alpha)^2 + \alpha(1 - \beta), \\ p_{0h} &= 1, & p_{1h} &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

aus Gleichung (6b) berechnen wir mit  $P_{0h}, P_{1h}, P_{2h}$

$$p_{2h} = P_{2h}, \quad p_{3h} = 0, \quad p_{4h} = P_{2h}^2.$$

(2) Ausgangsschicht gehört zu einem kubischen Ordnungsgebiet (Index  $k$ ):

$$\left. \begin{aligned} P_{0k} &= 1, & P_{1k} &= 0, & P_{2k} &= (1 - \alpha)(1 - \beta) + \beta(1 - \beta), \\ p_{0k} &= 0, & p_{1k} &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (14b)$$

aus Gleichung (6b) errechnen wir wieder

$$p_{2k} = P_{2k}, \quad p_{3k} = 0, \quad p_{4k} = P_{2k} P_{2k}.$$

Damit erhalten wir folgende Bedingungsgleichungen für  $C_1, \dots, C_5$ :

$$\left. \begin{aligned} C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 &= 1 - C_0 \\ C_1 \aleph_1 + C_2 \aleph_2 + C_3 \aleph_3 + C_4 \aleph_4 + C_5 \aleph_5 &= -C_0 \\ C_1 \aleph_1^2 + C_2 \aleph_2^2 + C_3 \aleph_3^2 + C_4 \aleph_4^2 + C_5 \aleph_5^2 &= P_{2h} - C_0 \\ C_1 \aleph_1^3 + C_2 \aleph_2^3 + C_3 \aleph_3^3 + C_4 \aleph_4^3 + C_5 \aleph_5^3 &= -C_0 \\ C_1 \aleph_1^4 + C_2 \aleph_2^4 + C_3 \aleph_3^4 + C_4 \aleph_4^4 + C_5 \aleph_5^4 &= P_{2h}^2 - C_0 \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} h & & k \\ 1 - C_0 & & -C_0 \\ -C_0 & & -C_0 \\ P_{2h} - C_0 & & P_{2k} - C_0 \\ -C_0 & & -C_0 \\ P_{2h}^2 - C_0 & & P_{2h} P_{2k} - C_0 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die Determinante der Matrix  $\aleph$  des homogenen Systems zu (15),

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \aleph_1 & \aleph_2 & \aleph_3 & \aleph_4 & \aleph_5 \\ \aleph_1^2 & \aleph_2^2 & \aleph_3^2 & \aleph_4^2 & \aleph_5^2 \\ \aleph_1^3 & \aleph_2^3 & \aleph_3^3 & \aleph_4^3 & \aleph_5^3 \\ \aleph_1^4 & \aleph_2^4 & \aleph_3^4 & \aleph_4^4 & \aleph_5^4 \end{vmatrix},$$

ist die bekannte Vandermonde'sche Determinante. Ihre Lösung ist also

$$\text{Det } \aleph = \prod_{i>j}^5 (\aleph_i - \aleph_j).$$

Bezeichnen wir weiterhin diejenige Determinante, die durch Ersetzen der  $\nu$ -ten Kolonne von  $\aleph$  durch eine der beiden Vertikalreihen der Konstanten von Gleichung (15) entsteht mit  $\text{Det } \aleph_{\nu h}$  bzw.  $\text{Det } \aleph_{\nu k}$ , so lauten die Lösungen für die Konstanten  $C_{\nu h}$  bzw.  $C_{\nu k}$ .

$$C_{\nu h} = \frac{\text{Det } \aleph_{\nu h}}{\text{Det } \aleph}, \quad C_{\nu k} = \frac{\text{Det } \aleph_{\nu k}}{\text{Det } \aleph}. \quad (16)$$

Die Entwicklung der  $\text{Det } \aleph_{1h}$  nach den Elementen der ersten Kolonne führt auf folgende fünf Unterdeterminanten:

$$\begin{vmatrix} \aleph_2 & \aleph_2^2 & \aleph_2^3 & \aleph_2^4 \\ \aleph_3 & \aleph_3^2 & \aleph_3^3 & \aleph_3^4 \\ \aleph_4 & \aleph_4^2 & \aleph_4^3 & \aleph_4^4 \\ \aleph_5 & \aleph_5^2 & \aleph_5^3 & \aleph_5^4 \end{vmatrix} \quad (17a) \quad \begin{vmatrix} 1 & \aleph_2^2 & \aleph_2^3 & \aleph_2^4 \\ 1 & \aleph_3^2 & \aleph_3^3 & \aleph_3^4 \\ 1 & \aleph_4^2 & \aleph_4^3 & \aleph_4^4 \\ 1 & \aleph_5^2 & \aleph_5^3 & \aleph_5^4 \end{vmatrix} \quad (17b)$$

$$\begin{vmatrix} 1 & \aleph_2^2 & \aleph_2^3 & \aleph_2^4 \\ 1 & \aleph_3^2 & \aleph_3^3 & \aleph_3^4 \\ 1 & \aleph_4^2 & \aleph_4^3 & \aleph_4^4 \\ 1 & \aleph_5^2 & \aleph_5^3 & \aleph_5^4 \end{vmatrix} \quad (17c) \quad \begin{vmatrix} 1 & \aleph_2^2 & \aleph_2^3 & \aleph_2^4 \\ 1 & \aleph_3^2 & \aleph_3^3 & \aleph_3^4 \\ 1 & \aleph_4^2 & \aleph_4^3 & \aleph_4^4 \\ 1 & \aleph_5^2 & \aleph_5^3 & \aleph_5^4 \end{vmatrix} \quad (17d)$$

$$\begin{vmatrix} 1 & \aleph_2^2 & \aleph_2^3 & \aleph_2^4 \\ 1 & \aleph_3^2 & \aleph_3^3 & \aleph_3^4 \\ 1 & \aleph_4^2 & \aleph_4^3 & \aleph_4^4 \\ 1 & \aleph_5^2 & \aleph_5^3 & \aleph_5^4 \end{vmatrix} = \text{Det } \aleph^1. \quad (17e)$$

Die Auflösung der Unterdeterminanten ergibt

$$\begin{aligned} (17a) &= \aleph_2 \aleph_3 \aleph_4 \aleph_5 \text{ Det } \aleph^1 = f_1(\aleph_2 \dots \aleph_5) \text{ Det } \aleph^1, \\ (17b) &= (\aleph_5 \aleph_4 \aleph_3 + \aleph_5 \aleph_4 \aleph_2 + \aleph_5 \aleph_3 \aleph_2 + \aleph_4 \aleph_3 \aleph_2) \text{ Det } \aleph^1 \\ &= f_1(\aleph_2 \dots \aleph_5) \text{ Det } \aleph^1, \\ (17c) &= (\aleph_5 \aleph_4 + \aleph_5 \aleph_3 + \aleph_5 \aleph_2 + \aleph_4 \aleph_3 + \aleph_4 \aleph_2 + \aleph_3 \aleph_2) \text{ Det } \aleph^1 \\ &= f_1(\aleph_2 \dots \aleph_5) \text{ Det } \aleph^1, \\ (17d) &= (\aleph_2 + \aleph_3 + \aleph_4 + \aleph_5) \text{ Det } \aleph^1 = f_1(\aleph_2) \text{ Det } \aleph^1, \\ (17e) &= \prod_{i>j}^5 (\aleph_i - \aleph_j) = \text{Det } \aleph^1. \end{aligned}$$

Die Unterdeterminanten der übrigen Konstanten  $C_{2h}, \dots, C_{5h}, C_{2k}, \dots, C_{5k}$  sind völlig analog gebaut; man erhält sie durch sukzessive Ersetzung der Indizes 2 durch 1, 3 durch 2, 4 durch 3 und 5 durch 4. Mit (17a)–(17e) erhalten wir die Konstanten

$$C_{\nu h} = \frac{\{(1 - C_0) f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha \dots \mathfrak{N}_\delta) + C_0 f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha \dots \mathfrak{N}_\gamma) + (P_{2h} - C_0) f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha \mathfrak{N}_\beta) + C_0 f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha) + P_{2h}^2 - C_0\}}{\prod_{\substack{\nu'=1 \\ \nu'+\nu}}^5 (\mathfrak{N}_{\nu'} - \mathfrak{N}_\nu)}, \quad (18a)$$

$$C_{\nu k} = \frac{\{-C_0 f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha \dots \mathfrak{N}_\gamma) + C_0 f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha \dots \mathfrak{N}_\delta) + (P_{2k} - C_0) f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha \mathfrak{N}_\beta) + C_0 f_{\nu}(\mathfrak{N}_\alpha) + P_{2h} P_{2k} - C_0\}}{\prod_{\substack{\nu'=1 \\ \nu'+\nu}}^5 (\mathfrak{N}_{\nu'} - \mathfrak{N}_\nu)}. \quad (18b)$$

Mit diesen Werten lässt sich aus Gleichung (6b)  $P_m$  berechnen (die Indizes  $h$  und  $k$  lassen wir zunächst fort):

$$P_m = \frac{1}{3} + K_2' \mathfrak{N}_2^m + K_3' \mathfrak{N}_3^m + K_4' \mathfrak{N}_4^m + K_5' \mathfrak{N}_5^m, \quad (19a)$$

$$\text{mit} \quad K_\nu' = C_\nu \frac{\mathfrak{N}_\nu^2 - (\alpha - \beta)^2}{1 - \beta + \beta(\alpha - \beta)}. \quad (19b)$$

Wir haben aber die beiden Fälle mit Index  $h$  und  $k$  zu unterscheiden:

Index  $h$  = Ausgangsschicht gehört der hexagonalen Folge an;

Index  $k$  = Ausgangsschicht gehört der kubischen Folge an.

Es muss also die Wahrscheinlichkeit, beim Durchlaufen des Kristalls an einer beliebigen Stelle ein hexagonales oder ein kubisches Gebiet zu finden, ermittelt werden. Wir nennen diese beiden Wahrscheinlichkeiten  $w_h$  und  $w_k$ . Für  $w_h$  und  $w_k$  lassen sich die beiden Gleichungen

$$\frac{w_h}{w_k} = \frac{1 - \beta}{\alpha}, \quad w_h + w_k = 1$$

aufstellen.

Daraus erhält man  $w_h$  und  $w_k$  zu

$$w_h = \frac{1 - \beta}{1 - \beta + \alpha}, \quad w_k = \frac{\alpha}{1 - \beta + \alpha}. \quad (20)$$

Unterscheiden wir den verschiedenen Konstanten  $C_{\nu h}$  und  $C_{\nu k}$  entsprechend zwischen  $P_{mh}$  und  $P_{mk}$ , so ist also

$$P_m = w_h P_{mh} + w_k P_{mk} = \frac{1}{3} + K_2 \mathfrak{N}_2^m + K_3 \mathfrak{N}_3^m + K_4 \mathfrak{N}_4^m + K_5 \mathfrak{N}_5^m, \quad (21a)$$

mit

$$K_\nu = \frac{\mathfrak{N}_\nu + \mathfrak{N}_1}{\prod_{\nu'=2}^5 (1 + \mathfrak{N}_1) \prod_{\nu'=2}^5 (\mathfrak{N}_{\nu'} - \mathfrak{N}_\nu)} \times \left( \frac{1}{3} \prod_{\nu'=2}^5 (1 - \mathfrak{N}_{\nu'}) - \frac{1}{1 - \mathfrak{N}_1} [g(\mathfrak{N}_{\nu'}) + 1 - \alpha - \alpha \mathfrak{N}_1] \right), \quad (21b)$$

wobei

$$g(\mathfrak{N}_{\nu'}) = [(1 + \mathfrak{N}_\alpha \mathfrak{N}_\beta) (1 + \mathfrak{N}_\gamma \mathfrak{N}_\delta) + (\mathfrak{N}_\alpha + \mathfrak{N}_\beta) (\mathfrak{N}_\gamma + \mathfrak{N}_\delta)] \text{ ist.}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sind dabei die Zahlen 1–5 ( $\nu' \neq \nu$ ). Welchen der jeweils vier zulässigen Werte sie zugeordnet werden, ist wegen der Symmetrie von  $g(\mathfrak{N}_{\nu'})$  vollkommen gleichgültig. Ein Auszug aus einer systematischen Tabelle der Werte für die  $\mathfrak{N}_2, \dots, \mathfrak{N}_5$  und  $K_2, \dots, K_5$  ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Damit kann nun mit der in I gegebenen allgemeinen Formel die Intensität ausgerechnet werden; da ihre Berechnung ganz analog verläuft, soll hier auf die Ausführung verzichtet werden. Das Ergebnis lautet

$$I = |F|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1 \sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1 \sin^2 \frac{1}{2} A_2} \times \left\{ \frac{1 + 2Q \sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{3 \sin^2 \frac{1}{2} A_3} + (1 - Q) \sum_{\nu=2}^5 \frac{K_\nu N_3 (1 - \mathfrak{N}_\nu^2)}{1 - 2\mathfrak{N}_\nu \cos A_3 + \mathfrak{N}_\nu^2} \right\}, \quad (22)$$

mit den schon in I erwähnten Vernachlässigungen der vier Glieder

$$2\mathfrak{N}_\nu^2 - \mathfrak{N}_\nu (1 + \mathfrak{N}_\nu^2) \cos A_3 + \mathfrak{N}_\nu^{N_3+1} \cos (N_3 + 1) A_3 - 2\mathfrak{N}_\nu^{N_3+2} \cos N_3 A_3 + \mathfrak{N}_\nu^{N_3+3} \cos (N_3 - 1) A_3$$

$$2(1 - Q) K_\nu \frac{\quad}{(1 - 2\mathfrak{N}_\nu \cos A_3 + \mathfrak{N}_\nu^2)^2}$$

Es bedeuten dabei

$F$  = Strukturfaktor der geordneten Schicht,

$N_1, N_2, N_3$  = Anzahl der Translationen in den Richtungen  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  Translationen der geordneten Schichten),

$$A_\nu = 2\pi/\lambda (\mathbf{a}_\nu, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0),$$

$\mathbf{s}_0, \mathbf{s}$  Einheitsvektor vom einfallenden und gebeugten Strahl,

$$Q = \cos \frac{2}{3} \pi (h - k)$$

$$= +1 \quad \text{für } h - k \equiv 0 \pmod{3},$$

$$= -\frac{1}{2}, \quad \text{für } h - k \not\equiv 0 \pmod{3}.$$

Mit diesen beiden möglichen Werten von  $Q$  ergibt sich, dass, wie bereits von früheren Ergebnissen bekannt, für  $h - k \equiv 0 \pmod{3}$  scharfe Interferenzen auf den Gitterstäben des reziproken Gitters sitzen, während die Intensität auf den Gitterstäben  $h - k \not\equiv 0 \pmod{3}$  diffus gemäss dem Verlauf der vier Glieder in der Summe in (22) schwankt.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist  $\mathfrak{N}_2$  immer positiv und  $\mathfrak{N}_3$  immer negativ reell. Die  $\mathfrak{N}_2$  und  $\mathfrak{N}_3$  entsprechenden Glieder der Gleichung (22) ergeben also Maxima an den Stellen  $A_3 \equiv 0 \pmod{2\pi}$  und  $A_3 \equiv \pi \pmod{2\pi}$ . Die Intensität der Maxima hängt sehr von den Konstanten  $K_2$  und  $K_3$ , sowie der Linienbreite, die durch  $\mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3$  bestimmt wird, ab. In Fig. 1 ist der Verlauf des Gliedes

$$\frac{1 - \mathfrak{N}^2}{1 - 2\mathfrak{N} \cos A_3 + \mathfrak{N}^2}$$

für verschiedene Werte von  $\mathfrak{N}$  in Abhängigkeit von  $A_3$  graphisch aufgetragen. Es wurde dabei der logarithmische Masstab gewählt. Mit diesen Kurven kann sich der Leser leicht ein Bild über Intensität und Linienbreite des  $\mathfrak{N}_2$  und  $\mathfrak{N}_3$  entsprechenden Anteils von Gleichung (22) machen.

Tabelle 3. Werte der aus den Gleichungen (10) und (21) ermittelten  $\mathfrak{N}_\nu$  und  $K_\nu$  in Abhängigkeit von  $\alpha$  und  $\beta$

$\mathfrak{N}_4, \mathfrak{N}_5, K_4, K_5$  sind immer komplex und deshalb durch Angabe von  $\rho$  und  $\phi$  ( $\mathfrak{N}_4 = \rho \exp i\phi$ ;  $\mathfrak{N}_5 = \rho \exp -i\phi$ ) sowie von  $A$  und  $B$  ( $K_4 = A + Bi$ ;  $K_5 = A - Bi$ ) aufgeschrieben worden.

$\alpha$	$\beta$	$\mathfrak{N}_2$	$K_2$	$\mathfrak{N}_3$	$K_3$	$\mathfrak{N}_4, \mathfrak{N}_5$		$K_4, K_5$	
						$\rho$	$\phi$	$A$	$B$
0,1	0,1	0,846	0,166	-0,946	0,501	—	—	—	—
	0,3	0,854	0,156	-0,921	0,504	0,226	121° 08'	0,004	0,006
	0,5	0,868	0,144	-0,898	0,475	0,453	121° 14'	0,026	0,033
	0,7	0,882	0,127	-0,889	0,407	0,678	120° 45'	0,067	0,032
	0,9	0,894	0,086	-0,894	0,255	0,894	120° 12'	0,166	0,022
0,3	0,1	0,550	0,141	-0,882	0,481	0,287	66° 10'	0,023	-0,017
	0,3	0,500	0,154	-0,800	0,512	—	—	—	—
	0,5	0,570	0,111	-0,678	0,531	0,322	127° 29'	0,012	+0,061
	0,7	0,633	0,080	-0,633	0,280	0,633	123° 36'	0,153	0,095
	0,9	0,680	0,039	-0,675	0,104	0,886	120° 44'	0,261	0,036
0,5	0,1	0,570	0,065	-0,875	0,441	0,567	79° 35'	0,081	0,002
	0,3	0,337	0,047	-0,707	0,458	0,393	80° 30'	0,081	0,011
	0,5	—	—	-0,500	0,667	—	—	—	—
	0,7	0,351	0,057	-0,259	0,059	0,621	127° 29'	0,283	0,118
	0,9	0,461	0,020	-0,445	0,034	0,883	121° 14'	0,293	0,041
0,7	0,1	0,699	0,049	-0,902	0,404	0,756	86° 07'	0,107	0,010
	0,3	0,500	0,035	-0,800	0,395	0,632	90°	0,118	0,028
	0,5	0,261	0,014	-0,593	0,381	0,509	99° 30'	0,136	0,088
	0,7	—	—	—	—	0,632	123° 36'	0,333	0,095
	0,9	0,234	0,007	-0,217	0,005	0,887	121° 08'	0,331	0,019
0,9	0,1	0,846	0,041	-0,946	0,376	0,894	90°	0,125	0,007
	0,3	0,666	0,032	-0,858	0,355	0,794	93° 53'	0,140	0,022
	0,5	0,457	0,019	-0,702	0,314	0,706	100° 25'	0,165	0,051
	0,7	0,227	0,005	-0,364	0,119	0,697	113° 50'	0,272	0,109
	0,9	—	—	—	—	0,894	120° 12'	0,333	0,022

Weiterhin erkennt man aus Tabelle 3, dass sowohl  $\mathfrak{N}_4$  und  $\mathfrak{N}_5$  als auch  $K_4$  und  $K_5$  komplex und zwar konjugiert komplex zueinander sind. Wir fassen aus diesem Grunde die  $\mathfrak{N}_4$  und  $\mathfrak{N}_5$  entsprechenden Glieder von Gleichung (22) zusammen und erhalten nach einiger Rechenarbeit

$$I_{\mathfrak{N}_4, \mathfrak{N}_5} = AN_3 \left[ \frac{1 - \rho^2}{1 - 2\rho \cos(A_3 + \phi) + \rho^2} + \frac{1 - \rho^2}{1 - 2\rho \cos(A_3 - \phi) + \rho^2} \right] - N_3 4B\rho \sin \phi \frac{1 + \rho^2 \cos A_3 - \rho \cos \phi}{[1 - 2\rho \cos(A_3 + \phi) + \rho^2] \times [1 - 2\rho \cos(A_3 - \phi) + \rho^2]}. \quad (23)$$

Dabei sind gemäss Tabelle 3  $A$  und  $B$  Real- und Imaginärteil von  $K_4$ , während  $\rho$  und  $\phi$  in bekannter Weise durch  $\mathfrak{N}_4 = \rho \exp i\phi$  definiert sind.

Da das dritte Glied von Gleichung (23) in den meisten Fällen (für die Maxima) zu vernachlässigen ist, ergibt (23) also 2 Maxima, die um  $+\phi$  und  $-\phi$  gegenüber  $A_3 \equiv 0 \pmod{2\pi}$  verschoben sind. Wir haben damit eine anschauliche Bedeutung von  $\phi$  in Tabelle 3 erhalten. Der Wert von  $\phi$  gibt die Lage des Maximums an. In den Grenzfällen der Ordnung liegt  $\phi$  auch an den zu erwartenden Stellen (für kubische Ordnung ist  $\phi = 120^\circ$ , für 4-Schichtordnung  $ABAC$  ist  $\phi = 90^\circ$ ). Daneben ergibt sich aber gemäss Tabelle 3 das sehr wichtige Ergebnis, dass die Lage der Maxima sich kontinuierlich bei Variation der Fehlerwahrscheinlichkeit verschiebt. Danach können also Verschiebungen von Maxima durch

Unordnungserscheinungen ohne weiteres gedeutet werden. Betrachten wir in Tabelle 3 die letzten Werte von  $\phi$  für  $\alpha = 0,9, \beta = 0,1$  bis  $\alpha = 0,9, \beta = 0,9$ , so können wir dort die kontinuierliche Verschiebung des relativ scharfen Maximums von  $90^\circ$ – $120^\circ$  verfolgen.

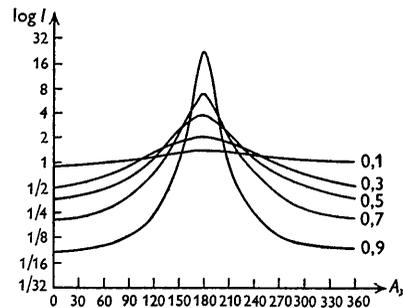


Fig. 1. Verlauf des Gliedes  $\frac{1 - \mathfrak{N}^2}{1 - 2\mathfrak{N} \cos A_3 + \mathfrak{N}^2}$  für  $\mathfrak{N} = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$  in Abhängigkeit von  $A_3$ .

Auf eine graphische Darstellung der hier gewonnenen Ergebnisse soll verzichtet werden, weil der Leser sich für die meisten Fälle mit Hilfe von Fig. 1 und den  $\mathfrak{N}_\nu$ ,  $\phi$ , und  $K$ -Werten ohne weiteres den Intensitätsverlauf konstruieren kann.

#### Fehlordnung mit höherer Wechselwirkung

Wir können nun für die Einführung erweiterter Wechselwirkungen schliessen, dass auch diese Problemstellung durch ein System von gekoppelten Differenzen-

gleichungen mit konstanten Koeffizienten gelöst werden wird. Im Falle  $s=4$  müssen gemäss der in I gemachten Feststellung (höchste auftretende Identitätsperiode 12 Schichten) mindestens 12 Glieder der Form  $K_p N_3 \frac{1 - \mathfrak{N}_p^2}{1 - 2\mathfrak{N}_p \cos A_3 + \mathfrak{N}_p^2}$  auftreten, deren Intensität durch die vier Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  gekennzeichnet wird

$$\left( \begin{array}{c} \alpha \nearrow k \\ hh \swarrow \\ 1 - \alpha \searrow h \end{array} ; \begin{array}{c} \beta \nearrow k \\ hk \swarrow \\ 1 - \beta \searrow h \end{array} ; \begin{array}{c} \gamma \nearrow k \\ kh \swarrow \\ 1 - \gamma \searrow h \end{array} ; \begin{array}{c} \delta \nearrow k \\ kk \swarrow \\ 1 - \delta \searrow h \end{array} \right).$$

Auch hier werden wir je nach dem Ordnungszustand mit Verschiebungen der Maxima zu rechnen haben. Die Intensitätsverhältnisse werden sich beim Übergang zu den Grenzfällen der Ordnung denjenigen

der Ordnung in der gleichen Weise nähern, wie es in der hier ausgeführten Rechnung der Fall ist.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass alle bisherigen Berechnungen streng nur dann gültig sind, solange die Unordnung beim Wachstum eingetreten ist. Inwieweit aber auch eine Anwendung auf Umwandlungen möglich ist, wird im dritten Teil dieser Veröffentlichung diskutiert werden; es soll dort auch auf die in einem solchen Falle eintretenden Abweichungen von den hier erhaltenen Ergebnissen eingegangen werden.

Frl. I. Oppermann danke ich herzlich für die mühevollte Auswertung der Gleichungen (10), (21) und (22).

#### Schrifttum

- HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 147.  
WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.

*Acta Cryst.* (1949). **2**, 214

## The Crystal Structure of Form A of Potassium Caprate

BY V. VAND, T. R. LOMER AND A. LANG\*

*Research Department, Lever Brothers and Unilever Limited, Port Sunlight, Cheshire, England*

(Received 3 February 1949)

Potassium caprate,  $\text{KC}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$ , form A, is monoclinic. The cell contains four molecules and has the dimensions  $a=8.119$ ,  $b=5.650$ ,  $c=28.907$  Å.,  $\beta=108^\circ 2'$ ; density calculated 1.108, observed 1.123 g.cm.<sup>-3</sup>. The space group is  $C_{2h}^5-P2_1/a$ . Two-dimensional Fourier projections show that the hydrocarbon chains cross each other and that the average distance between two alternate carbon atoms in the chain is 2.598 Å. This is significantly greater than the commonly assumed distance 2.522 Å., derived from the diamond structure. The angle of tilt of the molecules is  $57^\circ 30'$ .

### Introduction

A preliminary report on the crystal structure of potassium caprate has been published by Vand, Lomer & Lang (1947). There exist at least three forms, A, B, C, of anhydrous and three forms, D, E and F of hydrated neutral even-numbered potassium soaps. The form A is monoclinic and was obtained for soaps with from 4 to 12 carbon atoms in the chain. According to Lomer (to be published), the form B is triclinic; it was obtained for soaps with from 12 to 18 carbon atoms per molecule. The form C was observed only at higher temperatures. The form D is suspected to be a crystalline hydrate stable at lower temperatures; it has not yet been studied in detail. The forms E and F are liquid-crystalline, stable at room temperature within narrow ranges of high humidities. Piper (1929) reports only one form each of neutral and acid potassium soaps, and the neutral soaps of longer chain length investigated by him are most probably identical with our form B.

The long spacings,  $d$ , of every form obey a linear law  $d=pN+q$ , where  $N$  is the number of carbon atoms in the chain, and  $p, q$  are two constants. Their values, determined by the method of least squares, are given for forms A, B, and C in Table 1.

Table 1. Values of  $p$  and  $q$

Form	$p$ (Å.)	$q$ (Å.)
A	$2.156 \pm 0.017$	$5.82 \pm 0.14$
B	$2.052 \pm 0.018$	$5.24 \pm 0.28$
C	$2.152 \pm 0.011$	$6.56 \pm 0.15$

The angle of tilt  $\tau$  between the chain axes and the (001) plane can be calculated from the long spacings of a homologous series of soaps all in the same form.

Assuming a C-C bond length of 1.54 Å. and the angle between successive bonds in the chain to be tetrahedral, the calculated increment per two carbon atoms in the length of the molecule is 2.522 Å.

Since, for the form A, the observed increment in long spacing is 2.156 Å., we have  $\sin \tau = 0.8550$ , whence  $\tau = 58^\circ 45'$ .

\* Now at Cavendish Laboratory, The University, Cambridge, England.