

$$\xi(h, k, 0) = \xi(h, k, 2l)(-1)^l; \quad \xi(h, k, 1) = \xi(h, k, 2l+1)(-1)^l. \quad (9)$$

Nous écrivons les positions  $4(c) \pm (x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z)$

avec la condition (8). Les relations de linéarisation sont alors, grâce à la règle énoncée,

$$\xi(hkl)\xi(h'k'l') = \xi(h+h', k+k', l+l') + \xi(h-h', k-k', l-l') + [\xi(h+h', k-k', l+l') + \xi(h-h', k+k', l-l')](-1)^{h'+k'} \quad (10)$$

avec les conditions (9).

Dans une future édition des *Tables Internationales*, il sera peut-être utile d'inclure les relations de symétrie

sous la forme (3) et les relations de symétrie supplémentaires correspondant aux positions spéciales.

### Références

- BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.  
 BERTAUT, E. F. & DULAC, J. (1955). *Tables de Linéarisation des Produits et Puissances des Facteurs de Structure*, p. 75. Grenoble: Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.  
 ZACHARIASEN, W. (1946). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.

*Acta Cryst.* (1956). **9**, 770

### Zur Deutung der diffusen Wärmewellenstreuung ausserhalb des mit Kristallreflexen belegten reziproken Bereiches. Von W. HOPPE, *Mineralogisch-petrographisches Institut der E.T.H., Zürich, Schweiz*

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Herbstein & Schmidt (1955) haben Gebiete diffuser Schwärzung auf Weissenbergaufnahmen von  $\alpha$ -Phenazin in Regionen des reziproken Raumes beobachtet, in welchen durch Wirkung des Temperaturfaktors keine Kristallreflexe auftreten. Wir hatten mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung das Gleiche an 1,5,N-N'-Dipyrrolidylpentamethinperchlorat gefunden (Hoppe & Baumgärtner, 1956); diese Kristalle zeigen einen stark anisotropen Temperaturfaktor, welcher bewirkt, dass Kristallreflexe ab zum Teil sehr kleinen  $d^*$ -Werten fehlen.

Herbstein & Schmidt deuten diese diffusen Bereiche als Kristallreflexe, welche bei Zimmertemperatur durch die Wärmebewegung stark verbreitert erscheinen. Als Stütze für ihre Auffassung führen sie Tieftemperatur-Aufnahmen von Hirshfeld & Schmidt (1954) an, welche in den genannten Bereichen starke Reflexe zeigen.

Dieser Auffassung kann aus verschiedenen Gründen nicht zugestimmt werden. Da die diffuse Streuung ausserhalb des registrierbaren Kristallreflexbereiches von mehreren Gesichtspunkten aus interessant ist, soll sie im folgenden an Hand der heutigen Vorstellungen etwas näher diskutiert werden.

Zunächst ist es wohl nicht sehr glücklich, das Auftreten diffuser Umgebungen von Kristallreflexen als 'Verbreiterung' zu bezeichnen. Innerhalb der früheren Bragg-Prestonschen Blockhypothese (Bragg, 1941; Preston, 1941) hatte diese Bezeichnung eine gewisse Berechtigung, doch ist diese Hypothese zugunsten der auf der Bornschen Gitterdynamik begründeten und auch experimentell gut fundierten Wärmewellentheorie verlassen worden. Nach dieser Theorie bleibt der Kristallreflex in seiner vollen Schärfe erhalten; er ist jedoch umgeben von einem meist anisotropen, diffusen 'Hof', einer inkohärenten Streuung, deren Intensitätsverteilung über das Boltzmannprinzip bzw. die Quantenstatistik von den Elastizitätskonstanten des Kristalles abhängt und auch zur Bestimmung der letzteren Anwendung finden kann. Für Kristalle, die starke Atomgruppen (Moleküle) enthalten, wurde eine Erweiterung der Theorie entwickelt, die zeigt, dass sich aus der grossräumigen Verteilung der diffusen Streuintensität im reziproken Raum in ähnlicher Weise strukturelle Daten über die molekularen Einheiten gewinnen

lassen, wie etwa bei der Streuung von Röntgenstrahlen oder Elektronen an (hypothetischen) orientierten molekularen Gasen (Hoppe, 1955, 1956a, b). Die Methode lässt sich z. B. zur Bestimmung der Orientierung von Molekülen in Kristallen benutzen (Hoppe, Lenné & Morandi, 1956; Hoppe & Baumgärtner, 1956). Nach der Wärmewellentheorie von Kristallen mit starren Atomgruppen, ist auch das Auftreten diffuser Maxima im kristallreflexfreien reziproken Raum gut verständlich: Man kann sich jeden Kristallreflex umgeben gedacht denken von Bereichen inkohärenter diffuser Streustrahlungen verschiedener Ordnungen, die sich wieder inkohärent aus einer grossen Anzahl von Streustrahlungskomponenten zusammensetzen. Die Grösse der Bereiche ist allerdings nicht eindeutig festgelegt, sondern hängt davon ab, wie die Unterteilung des elastischen Spektrums in akustische und optische Zweige vorgenommen wird. Man kann aber zeigen, dass diese Unterteilung für viele Molekülkristalle so gelegt werden kann, dass nur akustische Zweige auftreten (pseudoakustische Näherung), wodurch die Verhältnisse ähnlich übersichtlich werden, wie bei einatomigen Gittern. Die Streustrahlung erster Ordnung erstreckt sich über einen Bereich der Grösse der reziproken pseudoprimitiven Elementarzelle. Die Bereiche der Streuungen höherer Ordnung sind entsprechend grösser (vgl. Hoppe, 1956a). Wesentlich ist nun, dass jede dieser Komponenten den gleichen strukturellen Faktor

$$\varphi_{\mathfrak{h}, \mathfrak{S}} = \sum_s \sum_j f_{s,j} \exp \{2\pi i [(\mathfrak{h}, \mathbf{r}_s) + (\mathfrak{S}, \mathbf{r}_{s,j})]\}$$

( $\mathfrak{h}$ ) = zugeordneter Kristallreflexvektor,  $\mathfrak{S}$  = Vektor der Streustrahlungskomponente im reziproken Raum,  $\mathbf{r}_s$  = Basisvektor eines Molekülschwerpunktes,  $\mathbf{r}_{s,j}$  = Vektor eines Atomes bezogen auf den Molekülschwerpunkt) enthält, in welchem die Eigendiagramme (Fouriertransformierten) der starren Gruppen mit einer konstanten Phasendifferenz zusammengesetzt werden, welche nur von  $\mathbf{r}_s$  und  $\mathfrak{h}$  abhängt. (In einem Kristall, in welchem alle Molekülschwerpunktparameter die speziellen Werte 0 oder  $\frac{1}{2}$  besitzen, ist z. B. diese Phasendifferenz entweder 0 oder  $\pi$ . Der Einfluss der Drehschwingungen ist hierbei

vorläufig noch nicht betrachtet.) Wegen der Inkohärenz der Komponenten tritt eine einfache Summierung von Amplitudenquadraten ohne weitere Phasenbeziehungen auf. Wesentlich für unsere Fragestellung ist nun die  $|\xi|$ -Abhängigkeit der Intensitäten von Kristallreflexen und von diffuser Streuung. Die Verhältnisse sind bis auf die strukturelle Modulation durch die  $\varphi$ -Funktionen analog wie bei einatomigen Kristallen (vgl. z. B. die Diskussion bei Laval (1941) oder Bleuler & Weigle (1942)). Es zeigt sich zunächst, dass beide Streuungen in gleicher Weise vom Debye-Wallerschen Temperaturfaktor geschwächt werden. Gleichzeitig tritt aber eine allgemeine Erhöhung der diffusen Intensität mit Erhöhung der Temperatur auf. Da zudem die diffuse Intensität mit zunehmendem  $|\xi|$  ansteigt, wird der Abfall durch den Temperaturfaktor wieder kompensiert. Man erhält bei genügend grossem  $|\xi|$  nur noch diffuse Streuung ohne Kristallreflexe. Diese Streuung bleibt aber natürlich auch weiter moduliert durch die  $\varphi$ -Funktionen und zeigt — wie auch beobachtet — Maxima und Minima. Da aber die  $\varphi$ -Funktionen mit der Fouriertransformierten der Elementarzelle nicht identisch sind und zudem noch inkohärent überlagert werden, kann auch aus diesem Grund die Vermutung von Herstein & Schmidt, es handle sich um extrem verbreiterte Kristallreflexe, nicht richtig sein. Es können vielmehr auch starke diffuse Streuungen an Stellen auftreten, die bei tiefen Temperaturen keine oder nur schwache Reflexe zeigen. Die Sachlage liegt ganz ähnlich wie bei der Beurteilung eines früheren Vorschlages von Booth (1946) zur Phasenbestimmung mit Verwendung der diffusen Streuung, der ebenfalls die grossräumige Struktur der diffusen Streuung durch die Fouriertransformierten der Elementarzelle annäherte. Diese Annahme ist in keiner Näherung zulässig. Denn für die Ausbildung der diffusen Streustrukturen sind dynamische, nicht allein geometrische Zusammenhänge von Bedeutung. Das Studium der diffusen Streuung scheint damit einen neuen Weg zur Untersuchung der chemischen Bindung in Kristallen zu zeigen.

Nur in Fällen, in welchen ein Molekül in der Elementarzelle oder in einer Projektionsebene vorhanden ist, reduziert sich der konstante Phasenfaktor in der  $\varphi$ -Funktion zu Eins, sodass die diffuse Streuung tatsächlich nach der Fouriertransformierten der Elementarzelle moduliert ist. Dieser Fall liegt bei der ( $h0l$ )-Aufnahme von  $\alpha$ -Phenazin vor, wodurch das experimentell beobachtete Auftreten diffuser Maxima nur am Ort starker Reflexe erklärt ist. In diesem Fall ist auch das Boothsche Verfahren zur Phasenbestimmung zulässig. Eine gewisse Aufmerksamkeit erfordert noch die Berücksichtigung der Drehschwingungen, doch konnte der Verfasser (Hoppe, 1956a) zeigen, dass diese sich wie eine Verdrehung der Moleküle bemerkbar machen, wobei der scheinbare Desorientierungswinkel mit der Ordnung der Streuung zu-

aber mit  $|\xi|$  abnimmt, sodass nur eine gewisse Verflachung der Streufunktionen auftreten kann.

Bei grösserem  $|\xi|$  und insbesondere ausserhalb des Bereiches der Kristallreflexe sollten sich Streuungen höherer Ordnung relativ stark bemerkbar machen. Während die Intensität der ersten Ordnung näherungsweise proportional der Temperatur  $t$  und  $|\xi|^2$  zunimmt, ist die zweite Ordnung etwa proportional  $t^2$  und  $|\xi|^4$ . Gleichzeitig macht sich der Einfluss der elastischen Anisotropie immer weniger geltend, sodass (ähnlich wie bei Zwischenschichtlinienaufnahmen) die Struktur des Diagramms vor allem von den  $\varphi$ -Funktionen beherrscht wird.

Allerdings wird diese Modulation selbst bei sehr starren Molekülen mit weiterer Zunahme von  $|\xi|$  immer schwächer, da sich einerseits die innermolekularen Schwingungen bemerkbar machen (die man wegen ihrer geringen Koppelung mit den Gitterschwingungen analog wie bei Gasen durch einen molekularen Temperaturfaktor berücksichtigen kann), und andererseits auch der allgemeine Abfall der Atomformfaktorcurve wirksam wird. Immerhin kann diese Erweiterung des experimentellen Bereiches der diffusen Streuung in vielen Fällen sehr vorteilhaft sein. An Mo  $K\alpha$ -Aufnahmen von Anthrachinon konnten wir die Strukturierung des Untergrundes bis an die Grenze des registrierbaren Bereiches ( $d_{\max}^* = 3,6 \text{ \AA}^{-1}$ ) verfolgen, während die Kristallreflexe bereits ab  $d^* = 0,6 \times d_{\max}^*$  fehlten.

Es mag an dieser Stelle der Hinweis nicht ganz überflüssig sein, dass das registrierbare Verhältnis von diffuser Streuung zur Kristallstreuung stark von der experimentellen Anordnung abhängt (es steigt mit zunehmender Divergenz der Primärstrahlung); freilich werden die Diagramme bei grosser Divergenz auch etwas stärker verwischt, was aber bei der Untersuchung der grossräumigen reziproken Verteilung meist weniger stört.

#### Literatur

- BLEULER, K. & WEIGLE, H. (1942). *Helv. phys. Acta*, **15**, 553.  
 BOOTH, A. D. (1946). *Nature, Lond.* **158**, 380.  
 BRAGG, W. H. (1941). *Proc. Roy. Soc. A*, **179**, 51.  
 HERSTEIN, F. H. & SCHMIDT, G. M. J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 406.  
 HIRSHFELD, F. L. & SCHMIDT, G. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 129.  
 HOPPE, W. (1955). *Naturwissenschaften*, **42**, 484.  
 HOPPE, W. (1956a). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 HOPPE, W. (1956b). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 HOPPE, W. & BAUMGÄRTNER, F. (1956). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 HOPPE, W., LENNÉ, H. U. & MORANDI, G. (1956). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 LAVAL, J. (1941). *Bull. Soc. franç. Minér.* **64**, 1.  
 PRESTON, G. D. (1941). *Proc. Roy. Soc. A*, **179**, 1.