

Zur Röntgenstreuung an unvollständigen zylindrischen Gittern. I*

VON GÜNTHER KUNZE†

Würzburg, Deutschland

(Eingegangen am 20. März 1956)

The mathematical discussion of diffraction by cylindrical structures has hitherto been confined to completely closed cylindrical lattices, except for some optical transforms by Whittaker and a calculation by Blackman for the special case of a great number of atoms distributed on an arc. The present paper gives a general solution for the diffraction effect of a curved crystal without any restriction on the number of atoms on the arc. This results in a more general Fourier development (by folding operations) than is needed in the case of complete cylindrical lattices and leads to a shape transform comparable to that introduced for finite crystals.

1. Einführung

Die Röntgenstreuung an zylindrisch gekrümmten Atomgittern hat in den letzten Jahren das Augenmerk der Kristallographen immer mehr auf sich gezogen. Pauling (1930) vertrat als erster die Ansicht, dass zwei zu einem Schichtpaket zusammentretende Schichten mit verschiedenen korrespondierenden Gitterkonstanten sich krümmen sollten. Er sah hierin auch den Grund für das fehlende Mg-Analogon zum Kaolinit $-\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5-$, das später im Chrysotil $-\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5-$ erkannt wurde. Bei beiden Mineralen handelt es sich um polare Schichtpakete aus einer Si_2O_5 -Schicht und einer hydrargillit- bzw. brucit-ähnlichen Schicht. Für das erstere erkannten Bates, Hildebrand & Swineford (1950), für das letztere Bates, Sand & Mink (1950) elektronenoptisch die Röllchenform. Da die a -Periode vom Hydrargillit kleiner, diejenige vom Brucit grösser als bei der Si_2O_5 -Schicht ist, verläuft die Rollung in beiden Fällen umgekehrt. Eine vollständige Interpretation des Röntgenbeugungsbildes vom Chrysotil gelang Jagodzinski & Kunze (1954a, b, c). Im dritten Teil ihrer Schrift stellen sie auch qualitativ die Unterschiede zwischen den Beugungsbildern von normalen Kreis- und Spiralzylindern heraus, wobei die letzteren durch je zwei Halbkreiszyylinder approximiert werden. Offen blieben darin jene Beugungserscheinungen, die von unvollständigen Röllchen herrühren, deren Öffnungswinkel auch kleiner als π (Halbkreiszyylinder) sein kann. Solche Fragmente werden durch mechanische Zerstörung beim Herauslösen eines Faserbündels aus der Probe immer vorhanden sein, ferner in thermisch abgebauten Röllchen und nicht zuletzt schon bei der

Entstehung im Innern der Röllchen oder zwischen denselben aus Raumgründen. Ihre Anwesenheit wird natürlich von den jeweils herrschenden physikalischen Bildungsbedingungen gesteuert. Theoretisch ist von diesen Komponenten eine Erhöhung der Diffusität des ohnehin schon diffusen Beugungsbildes gerollter Strukturen zu erwarten. Experimentell bestätigt dies Whittaker (1954, 1955) mit 'optical transforms', theoretisch beschränkt er sich jedoch auf eine konsequente Anwendung der Rechnungen von Fock & Kolpinsky (1940). Letztere erklärten ihre Elektronenbeugungsbilder von gekrümmten Glimmerlamellen mit Hilfe eines primitiven Vollkreis-Zylindernetzes und erzielten trotz dieser starken Vereinfachung befriedigende Ergebnisse. Auch an anderen unpolaren Schichtmineralen wurden Krümmungserscheinungen festgestellt, z. B. am Molybdänit (MoS_2) durch Finch & Wilman (1936). Bei den unpolaren Dreischicht-Mineralen liegt kein *a priori* Grund zur Krümmung vor, innere Baustörungen oder sterische Einflüsse tragen hier die Verantwortung. Bei den polaren Zweischicht-Mineralen dagegen führt das Bestreben zweier Schichten, nach der gleichen Anzahl entsprechender Schritte miteinander 'in step' zu sein ('in step'-Prinzip) automatisch zu einer Krümmung. Bei ihnen besteht kein *a priori* Grund zur Nicht-Krümmung. Dementsprechend sollten unter ihnen die Minerale mit ebenen Schichten als Spezialfall der gekrümmten nur eine Ausnahme bilden. Die Grösse der gekrümmten Bereiche trägt i. a. statistischen Charakter. Ausgenommen hiervon ist der Antigorit mit einer exakten Überstruktur. Aruja (1943, 1944) vermutete bei ihm bereits im Hinblick auf die grosse a -Periode eine 'distortion of a different kind'. Eine quantitative Klärung des recht interessanten Beugungsbildes folgt an anderer Stelle.

Alle bisher in theoretischer Hinsicht untersuchten Beugungserscheinungen von zylindrischen Strukturen setzen vollzylindrische Gitter voraus — ausser einer Abhandlung von Blackman (1951) für den Spezialfall einer grossen Anzahl Atome auf einem Kreisbogenstück. Die vorliegende Schrift führt über den Faltnungs-

* Diese Schrift entstand am Rande der im Max Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, begonnenen Untersuchungen des Verfassers am Antigorit, sie liegt bereits seit Sommer 1954 vor. Berichtet wurde darüber erstmals im Institutskolloquium am 18. 12. 54 und in einem Vortrag an der Technischen Hochschule Dresden am 6. 1. 55.

† Jetzt: Technische Hochschule Darmstadt (Eduard Zintl-Institut), Deutschland.

mechanismus zu einer universellen Lösung des aufgeworfenen Fragekomplexes. Dabei stellt sich die Streuamplitude eines vollzylindrischen Gitters nur als das 0. Glied einer allgemeineren Fourierentwicklung heraus.

2. Beugungstheorie

Es seien

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + r\mathbf{t} \text{ und } \mathbf{r}^* = x^*\mathbf{a}^* + r^*\mathbf{t}^* \text{ (mit } (\mathbf{a}\mathbf{a}^*) = 1) \quad (1)$$

die Ortsvektoren im zylindrischen physikalischen Raum bzw. Fourierraum mit $x(\mathbf{a})$ bzw. $x^*(\mathbf{a}^*)$ als Zylinderachse (Fig. 1). Dabei sind \mathbf{t} und \mathbf{t}^* zwei Ein-

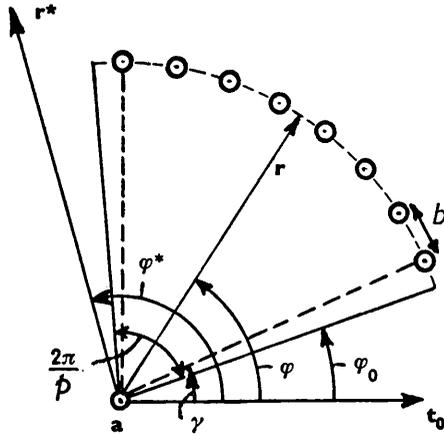


Fig. 1. Zur Ableitung der Streuamplitude für auf einem Kreisbogenstück vom Öffnungswinkel $(2\pi/p)$ äquidistant verteilter Atome, \mathbf{r} Ortsvektor im physikalischen Raum, \mathbf{r}^* im Fourierraum, $\mathbf{a}||\mathbf{a}^*$ Zylinderachse, b Periode auf dem Kreis, zu \mathbf{t}_0 vgl. Text.

heitsvektoren senkrecht zur Zylinderachse $\mathbf{a}||\mathbf{a}^*$, r und r^* die Radialkomponenten und x und x^* die Achsialkomponenten von \mathbf{r} und \mathbf{r}^* . Ihr skalares Produkt

$$(\mathbf{r}\mathbf{r}^*) = xx^* + rr^*(\mathbf{t}\mathbf{t}^*) = (1/\lambda)\mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (2a)$$

entspricht der Phasendifferenz zweier Streuwellen, die im Abstand \mathbf{r} voneinander ausgehen (λ eingestrahlte Wellenlänge, \mathbf{s}_0 und \mathbf{s} Einheitsvektoren in Einfall- und Streurichtung). Werden \mathbf{t} und \mathbf{t}^* gegenüber einem fest gedachten Vektor $\mathbf{t}_0(\perp\mathbf{a})$ in der Ebene senkrecht zur Zylinderachse um den Winkel φ bzw. φ^* gedreht, so ist

$$(\mathbf{t}\mathbf{t}^*) = \cos(\varphi - \varphi^*). \quad (2b)$$

Konventionell gelte in dem Fall, wo der einfallende Röntgenstrahl senkrecht zur Zylinderachse steht, $\mathbf{t}_0 = \mathbf{s}_0$. Aus (1) folgt wegen $(\mathbf{a}^*\mathbf{t}^*) = 0$

$$\left. \begin{aligned} |\mathbf{r}^*| &= (1/\lambda)|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = \sqrt{(x^*{}^2 + r^*{}^2)}, \quad \mathbf{x}^* = x^*\mathbf{a}^*, \\ \text{also} \quad 2 \sin \theta/\lambda &= \sqrt{(x^*{}^2 + r^*{}^2)}. \end{aligned} \right\} (3)$$

Die Ableitung der Streuamplitude gestaltet sich

mit der Faltungssprache Ewalds (1940) recht einfach.† Zur Vermeidung von Irrtümern verwenden wir im physikalischen Raum kleine, im Fourierraum grosse Buchstaben. Ist $w(\mathbf{r})$ eine Funktion im physikalischen Raum, (Volumenelement $d\tau$), so ist

$$W(\mathbf{r}^*) = \mathfrak{F}(w) = \int_{\infty} w(\mathbf{r}) \exp[-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{r}^*)] d\tau \quad (4)$$

ihre Fouriertransformierte (Zeichen \mathfrak{F}), d. h. ihre Amplitude im Fourierraum. Die Streuamplitude einer Elektronendichteverteilung $\varrho(\mathbf{r})$

$$A(\mathbf{r}^*) = \int_{\infty} \varrho(\mathbf{r}) \exp[-2\pi i(\mathbf{r}^*\mathbf{r})] d\tau = \mathfrak{F}(\varrho) \quad (5)$$

wird für ein primitives Gitter aus Atomen der Form $f(\mathbf{r})$ nach dem Faltungstheorem der Fouriertransformation mit Ewald

$$A(\mathbf{r}^*) = \int \widehat{f}p(\mathbf{r}) \exp[-2\pi i(\mathbf{r}^*\mathbf{r})] d\tau = \mathfrak{F}(\widehat{f}p). \quad (6)$$

Hier ist $p(\mathbf{r})$ eine periodische Punktfunktion mit den Bedingungen

$$(a) \quad p(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{r} \neq \mathbf{n} \\ \infty & \text{für } \mathbf{r} = \mathbf{n} \end{cases}, \quad (b) \quad \int_{\varepsilon} p(\mathbf{r}) d\tau = 1, \quad (7)$$

integriert über die Umgebung ε eines Gitterpunktes. \mathbf{n} ist Gittervektor im physikalischen Raum:

$$\mathbf{n} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i.$$

Bei der Faltung von f mit p wiederholt sich f jeweils an den Singularitäten von p , es gilt daher ganz allgemein

$$\varrho(\mathbf{r}) = \widehat{f}p(\mathbf{r}), \quad (8)$$

auch wenn die Singularitäten von p keine periodische Wiederholung aufweisen. Sind

$$F(\mathbf{r}^*) = \mathfrak{F}(f), \quad P(\mathbf{r}^*) = \mathfrak{F}(p) \text{ und } G(\mathbf{r}^*) = \mathfrak{F}(g) \quad (9)$$

die Fouriertransformierten der Atomform, der Punktfunktion und der Kristallgestalt, also die Atomform-, Gitter- und Gestalt-Amplitude, so folgt nach dem Faltungstheorem für die Streuamplitude eines unendlich grossen Kristalles aus (6)

$$A(\mathbf{r}^*) = F(\mathbf{r}^*)P(\mathbf{r}^*). \quad (10)$$

Für einen endlichen Kristall ergibt sich auf demselben Wege

$$A(\mathbf{r}^*) = F(\mathbf{r}^*)\widehat{P}G(\mathbf{r}^*). \quad (11)$$

Um jeden Gitterpunkt im Fourierraum entfaltet sich also die Gestaltamplitude. $g(\mathbf{r})$ ist 0 ausserhalb und 1 innerhalb der Verteilung. Da $F(\mathbf{r}^*)$ im Fourierraum eine definierte Orientierung aufweist, was im Falle gekrümmter Netze nicht mehr zutrifft, setzen wir für

† Zur Anwendung der Faltungsintegrale in der Röntgenstreuung vgl. z. B. Hosemann & Bagchi (1952, 1953).

$f(\mathbf{r})$ und damit auch für $F(\mathbf{r}^*)$ Kugelsymmetrie voraus:
 $F(\mathbf{r}^*) = F(|\mathbf{r}^*|) = F$. Dann folgt aus (11)

$$A(\mathbf{r}^*) = F \cdot \widehat{PG}(\mathbf{r}^*) = F \cdot \mathfrak{S}(pg)$$

und bei Übergang zu Zylinderkoordinaten mit (1) und (2)

$$A(r^*, \varphi^*, x^*) = F \cdot \int_{-\pi}^{+\pi} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(r, \varphi, x) g(r, \varphi, x) \\ \times \exp[-2\pi i\{xx^* + rr^* \cos(\varphi - \varphi^*)\}] r dr d\varphi dx.$$

Wegen des kristallinen Charakters der streuenden Materie in Richtung der Zylinderachse lassen sich p und g als Produkte

$$p(r, \varphi, x) = p_1(x)p_2(r, \varphi), \quad g(r, \varphi, x) = g_1(x)g_2(r, \varphi) \quad (12a)$$

mit

$$p_1(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } xa \neq n_1 a \\ \infty & \text{für } xa = n_1 a \end{cases}, \quad \int_{\epsilon} p_1(x) dx = 1 \quad (12b)$$

und

$$g_1(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -N_1 a/2 > xa > +N_1 a/2 \\ 1 & \text{für } -N_1 a/2 < xa < +N_1 a/2 \end{cases} \quad (12c)$$

darstellen. Damit erhält man

$$A(r^*, \varphi^*, x^*) = R_1(x^*)R_2(r^*, \varphi^*) \quad (13a)$$

mit

$$R_1(x^*) = \mathfrak{S}(p_1 g_1) = \widehat{P}_1 \widehat{G}_1(x^*) = \frac{\sin N_1 \pi x^*}{\sin \pi x^*} \quad (13b)$$

und

$$R_2(r^*, \varphi^*) = F \cdot \int_{-\pi}^{+\pi} \int_0^{\infty} p_2(r, \varphi) g_2(r, \varphi) \\ \times \exp[-2\pi i r r^* \cos(\varphi - \varphi^*)] r dr d\varphi. \quad (13c)$$

Im Hinblick auf Fig. 1 ist

$$g_2(r, \varphi) = \begin{cases} 0 & \text{für } \varphi > \varphi_0 > \varphi_0 + 2\pi/p \\ 1 & \text{für } \varphi_0 < \varphi < \varphi_0 + 2\pi/p \end{cases}. \quad (14)$$

Die r -Abhängigkeit lässt sich hierin unterdrücken, denn es kommt offenbar nur auf den Winkelraum $(\varphi_0, \varphi_0 + 2\pi/p)$ an, unter dem die gekrümmte Atomkette vom Mittelpunkt aus erscheint. Da g_2 periodisch in 2π ist: $g_2(r, \varphi + 2\pi) = g_2(r, \varphi)$, ergibt sich bei Fourierentwicklung

$$g_2(r, \varphi) = \sum_n \exp[-in(\varphi_0 + \pi/p)] \frac{\sin n\pi/p}{n\pi} \exp[in\varphi]. \quad (15)$$

Denkt man sich die Atomkette zum Vollkreis erweitert, so liegen auf diesem $2\pi r/b = N_2(r)$ Atome, wenn b die Identitätsperiode auf dem Kreis ist.

Nach Fig. 1 ist

$$p_2(r, \varphi) = \begin{cases} 0 & \text{für } \left\{ r \neq r_v \text{ oder } \varphi \neq \varphi_j \text{ oder beides;} \right\} \\ \infty & \text{für } \left\{ \text{sowohl } r_v = r \text{ als auch } \varphi = \varphi_j \right\} \end{cases}$$

und wegen der Normierungsbedingung (7b)

$$\frac{1}{N_2} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_0^{\infty} p_2(r, \varphi) r dr d\varphi = \frac{1}{N_2} \int_{-\pi}^{+\pi} p_2(r_v, \varphi) d\varphi = 1.$$

$p_2(r, \varphi)$ hat die Winkelperiode $\Delta\varphi = b/r = 2\pi/N_2$. Setzen wir für das j . Atom $\varphi_j = \gamma + j \cdot \Delta\varphi$, so folgt bei Fourierentwicklung

$$p_2(r, \varphi) = \begin{cases} 0 \\ (N_2/2\pi) \cdot \sum_k \exp[iN_2 k(\varphi - \gamma)] \end{cases} \text{ für } \left. \begin{array}{l} r \neq r_v \\ r = r_v \end{array} \right\}. \quad (16)$$

Bei Einsetzen von (15) und (16) in (13c) ergibt sich nunmehr

$$R_2(r^*, \varphi^*) = \frac{N_2}{p} \cdot F_v \cdot \sum_n \sum_k \frac{\sin n\pi/p}{n\pi/p} \\ \times \exp[in(\varphi^* - \varphi_0 - \pi/p)] \cdot \exp[iN_2 k(\varphi^* - \gamma)] \\ \times (-i)^{N_2 k + n} J_{N_2 k + n}(2\pi r^* r_v), \quad (17)$$

wobei von der Integraldarstellung für Besselfunktionen

$$J_m(\varrho) = (-i)^m \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \exp[i\varrho \cos \varphi + im\varphi] d\varphi \quad (18)$$

Gebrauch gemacht ist. Schliesst man das Atomnetz der Fig. 1 zum Vollkreis, so entartet Gleichung (17) — da in diesem Fall wegen $p = 1$ alle Summanden $n \neq 0$ verschwinden — zur Streuamplitude eines primitiven Vollkreis-Zylindernetzes†:

$$R_2(r^*, \varphi^*) = N_2 F_v \sum_k \\ \times \exp[iN_2 k(\varphi^* - \gamma)] (-i)^{N_2 k} J_{N_2 k}(2\pi r^* r_v). \quad (19)$$

Im Falle unvollständiger Zylindernetze treten also zu den Besselfunktionen mit den Ordnungen $N_2 k$ in deren Nachbarschaft die weiteren Ordnungen $N_2 k \pm n$. Dadurch wird das ohnehin schon diffuse Beugungsbild vollzylindrischer Netze noch diffuser — umso mehr, je grösser p , d. h. je kürzer das Bogenstück der Fig. 1 ist. Das 0. Glied der n -Summe von (17) entspricht bis auf den Schwächungsfaktor $1/p \leq 1$ der vollzylindrischen Streuamplitude (19) und lässt sich dahingehend deuten, als sei scheinbar ein vollzylindrisches Atomnetz vorhanden, deren Atomform bzw. Atomformamplitude nicht f bzw. F sondern f/p bzw. F/p ist. Zur Abkürzung setzen wir

$$(\sin n\pi/p)/(n\pi/p) = D_n(p). \quad (20)$$

Damit folgt für den Streufaktor aus (13) und (17)

$$|A(r^*, \varphi^*, x^*)|^2 = |R_1(x^*)|^2 |R_2(r^*, \varphi^*)|^2 \quad (21a)$$

mit

$$|R_2(r^*, \varphi^*)|^2 = F_v^2 \left(\frac{N_2}{p}\right)^2 \sum_{n, n'} \sum_{k, k'} \\ \times \exp[i(n - n')(\varphi - \varphi_0 - \pi/p)] \cdot \exp[iN_2(k - k')(\varphi^* - \gamma)] \\ \times D_n(p) D_{n'}(p) \cdot (-i)^{N_2(k - k') + (n - n')} \\ \times J_{N_2 k + n}(2\pi r^* r_v) \cdot J_{N_2 k' + n'}(2\pi r^* r_v). \quad (21b)$$

† Mit dem Radius r_v und Atomen mit der Streuamplitude F_v .

Diese Gleichung lässt sich weitgehend vereinfachen, denn — abgesehen von Elektronenbeugung an Einzel-exemplaren — physikalisch beobachtbar ist bei der Röntgenstreuung nur eine grosse Anzahl solcher Exemplare. Nehmen M verschiedene mit $M \gg 1$ an der Streuung teil, so wird die Streuamplitude

$$A = \sum_{j=1}^M \exp[-2\pi i(\mathbf{r}^* \mathbf{r}_j)] A_j, \quad (22)$$

wenn \mathbf{r}_j der Mittelpunktsvektor des j . Exemplares ist. Daraus

$$|A|^2 = \sum_{j=1}^M |A_j|^2 + \sum_{j \neq j'} \sum \exp[-2\pi i(\mathbf{r}^*, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] A_j A_{j'}^*. \quad (23)$$

Im Weitwinkelgebiet kann das Wechselwirkungsglied vernachlässigt werden. Für die Gesamtheit aller Exemplare durchläuft in (21b) φ_0 den ganzen Winkel 2π . Ferner kann γ — entsprechend der Winkelperiode von p_2 — um $2\pi/N_2$ schwanken. Die Mittelung über beide verläuft wegen erlaubter Entkopplung von Punkt- und Gestaltfunktion (vgl. Fig. 1) voneinander unabhängig. Mit

$$(2\pi/\lambda)^{-1} \int_{-\pi/\lambda}^{+\pi/\lambda} \exp[i\lambda\xi\beta] d\beta = \begin{cases} 0 & \text{für } \lambda\xi \neq 0 \\ 1 & \text{für } \lambda\xi = 0 \end{cases} \quad (24)$$

folgt

$$\overline{|R_2(r^*, \varphi^*; \varphi_0, \gamma)|^2}^{\varphi_0, \gamma} = |R_2(r^*)|^2 = M \cdot \left(\frac{N_2}{p}\right)^2 F_v^2 \sum_n \sum_k D_n^2(p) J_{N_2 k \pm n}^2(2\pi r^* r_v). \quad (25)$$

Die φ^* -Abhängigkeit von $|R_2|^2$ geht wegen der Zylindersymmetrie des physikalischen Raumes, der einen zylindersymmetrischen Fourierraum nach sich zieht, verloren. Die Mittelung von (21b) nach dem Muster von (24) führt immer zur Gleichung (25); auch dann, wenn die einzelnen Exemplare verschiedene Öffnungswinkel, d. h. verschiedene p haben. Die Gleichung (25) ist dann gemäss der relativen Häufigkeiten w_{p_j} linear in M aufzuteilen. Dabei gilt die Nebenbedingung $\sum w_{p_j} = 1$ mit $w_{p_j} = M_{p_j}/M$. Anders als bei Blackman (1951) besteht über die Anzahl der Identitätsperioden N_2/p auf dem Kreisbogenstück keine Einschränkung. Die Gleichung (25) gilt auch für kleine N_2/p , sogar für eine einzige Elementarzelle mit Krümmungsmittelpunkt im Endlichen (hier wäre $p = N_2$).

Aus der graphischen Darstellung der Funktion $(\sin \pi x / \pi x)^2$ in Fig. 2 lassen sich die Gewichte $D_n^2(p) = [(\sin \pi n/p) / (\pi n/p)]^2$ für die Besselfunktionen $J_{N_2 k \pm n}$ entnehmen. Zur leichteren Einteilung heisse fortan die dem Hauptmaximum von Fig. 2 ($n = x = 0$) entsprechende Ordnung $N_2 k$ *Hauptordnung*, die Ordnungen auf den Flanken des Hauptmaximums ($n/p = x < 1$) heissen *Nachbarordnungen* und diejenigen unter dem 1., 2., ... Nebenmaximum ($n/p = x > 1$) 1., 2., ... *Nebenordnung*. Man entnimmt dann Fig. 2, dass umso mehr Nachbar- und Nebenordnungen an der Streuung

teilnehmen, je grösser p ist. Diese Verhältnisse stellen das zylindersymmetrische Analogon zum Teilchengrösseneffekt im ungekrümmten physikalischen Raum

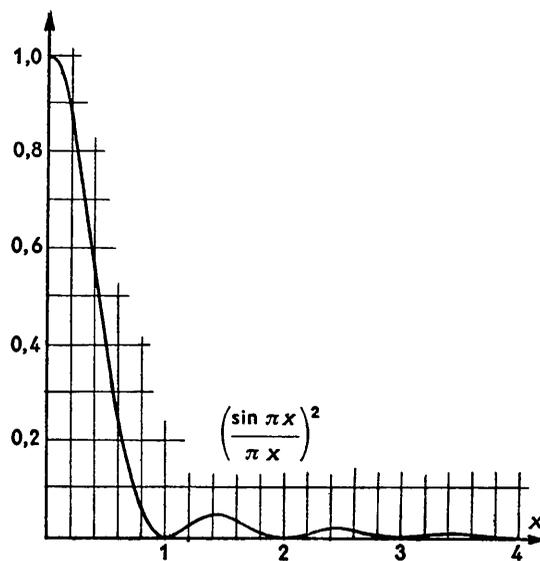


Fig. 2. Zum Wertevorrat für die Gewichte der Besselfunktionen in der Umgebung der 'Hauptordnung' ($x = 0$).

dar. Die Nebenmaxima von Fig. 2 haben voneinander den Abstand $\Delta x \cong 1$, das 1. Nebenmaximum vom Hauptmaximum den Abstand $\Delta x \cong 3/2$. Auch diese Anäquidistanz deckt sich mit der üblichen Feinstruktur (Gestaltfaktor endlicher Kristalle). Im allgemeinen wird eine p -Statistik diese Verhältnisse verwischen. Ein definiertes p wäre nur dann denkbar, wenn die einzelnen Bogenstücke von Fig. 1 in Richtung ihrer Sehne zu einer Überstruktur zusammentreten, was erst im Teil II zur Sprache kommen soll.

3. Mehrnetz-Ringe† und 'Kreuzgitter-Reflexe'

Bei den bisherigen Betrachtungen war ein primitives zylindrisches Gitter mit einem Radius r_v vorausgesetzt. Es seien jetzt mehrere solche konzentrisch angeordnete Gitter, die zueinander in fester Phase stehen, mit verschiedenen Radien vorgegeben. Gleichzeitig werde in jedem Grundbereich statt eines Atoms eine Atomgruppe eingeführt. Dies äussert sich darin, dass im Exponenten der Punktfunktion (16) γ durch $\gamma + \varphi_m^v$ substituiert werden muss, wenn φ_m^v der Winkelabstand des m -ten Atoms der Gruppe von γ ist. Im Exponenten tritt dann neben $iN_2 k(\varphi - \gamma)$ noch $iN_2 k \varphi_m^v$ auf, das wegen $N_2 = 2\pi r/b$ und bei Normierung von φ_m^v auf die Winkelperiode $\Delta\varphi = b/r$ durch $\varphi_m^v \cdot r/b = y_m^v$ in $2\pi i k y_m^v$ übergeht. Zusammen mit der x -Komponente

† Wir verstehen darunter Anordnungen, die aus mehr als einem zylindrischen Atomnetz bestehen. Mehrere konzentrische Atomnetze in starrer Kopplung bilden einen Ring (daher Mehrnetz-Ring, auch Einring-Röllchen, s. u.).

werden dann die Phasen aller Atome der Gruppe (Elementarbereich) durch

$$G_{hk}^{\nu} = \sum_m \exp[-2\pi i(hx_m^{\nu} + ky_m^{\nu})], \quad \nu = 1, 2, \dots, s \quad (26)$$

(s Anzahl der Netze) erfasst. Beim Chrysotil mit der Netzfolge $O_3-Si_2-O_2(OH)-Mg_3-(OH)_3$ ist $s = 5$. Die Gleichung (17) unter Beachtung von (20) erhält damit die Form

$$\begin{aligned} R_2(h, r^*, \varphi^*) &= \sum_{\nu} \sum_k \sum_n \frac{N_2}{p_{\nu}} D_n(p_{\nu}) \\ &\times \exp[in(\varphi^* - \varphi_0 - \pi/p_{\nu})] \cdot \exp[iN_2 k(\varphi^* - \gamma)] \\ &\times (-i)^{N_2 k + n} G_{hk}^{\nu} F_{\nu} \cdot J_{N_2 k + n}(2\pi r^* r_{\nu}). \end{aligned} \quad (27)$$

Denkt man sich hiervon das Betragsquadrat angeschrieben und mittelt über γ und φ_0 nach (24), so findet man $n = n'$ und $k = k'$. Dagegen bewahren die gemischten Produkte zweier Besselfunktionen in einem Argument r_{ν} , im anderen r_{ν} . Ferner bleibt ein Phasenglied zurück: $\exp \pi \cdot i \cdot n(1/p_{\nu} - 1/p_{\nu})$. Der Streufaktor wird hierdurch

$$\begin{aligned} |R_2(h, r^*)|^2 &= M \cdot \sum_k \sum_n \left| \sum_{\nu} \frac{N_2}{p_{\nu}} D_n(p_{\nu}) \right. \\ &\times \left. \exp[in\pi/p_{\nu}] G_{hk}^{\nu} F_{\nu} \cdot J_{N_2 k + n}(2\pi r^* r_{\nu}) \right|^2. \end{aligned} \quad (28a)$$

Für $p = p_{\nu}$ vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\begin{aligned} |R_2(h, r^*)|^2 &= M \cdot \left(\frac{N_2}{p} \right)^2 \sum_k \sum_n D_n^2(p) \\ &\left| \sum_{\nu} G_{hk}^{\nu} F_{\nu} \cdot J_{N_2 k + n}(2\pi r^* r_{\nu}) \right|^2. \end{aligned} \quad (28b)$$

Das 0. Glied der n -Summe entspricht wieder dem um $(1/p)^2$ geschwächten Streufaktor vollständiger Einringröllchen. Die Gleichungen (28) liefern nur 'Kreuzgitter-Reflexe' '(hk)', da es sich um phasenfeste Atomnetze nur eines Schichtpaketes, d. h. eines Ringes handelt. Bei Anwesenheit von unvollständigen Einringröllchen erfahren diese 'Reflexe' eine grössere Diffusität durch die Glieder $n = 1, 2, \dots$ von (28), die nur im Falle geschlossener Röllchen verschwinden. Daher sind diese Reflexe als Kriterium für vorhandene Einringfragmente geeignet. Verständlicherweise wird dadurch in den Fällen, wo man auf eine Radienbestimmung der Röllchen aus der Profilform der Weitwinkel-'Reflexe' angewiesen ist, die Genauigkeit dieser Bestimmung herabgedrückt — damit parallel auch die Genauigkeit der Radienschwankungen. Dies trifft vor allem für den Innenradius zu, der (abgesehen von Gitterstörungen) beim Kluftwachstum für eine bestimmte chemische Zusammensetzung sicher ein scharf definierter ist und bei Anwesenheit von Einringfragmenten im Beugungsbild eine grössere Schwankung vortäuscht, als sie wirklich vorhanden ist. Bei dickeren Röllchen, d. h. nicht Einring- sondern Mehring-Röllchen werden die jeweiligen Radien nur dadurch stabilisiert, dass sich jeder folgende Ring auf dem als Unterlage dienenden vorhergehenden Ring bildet. Die Ringradien, für sich betrachtet, sind dagegen instabil.

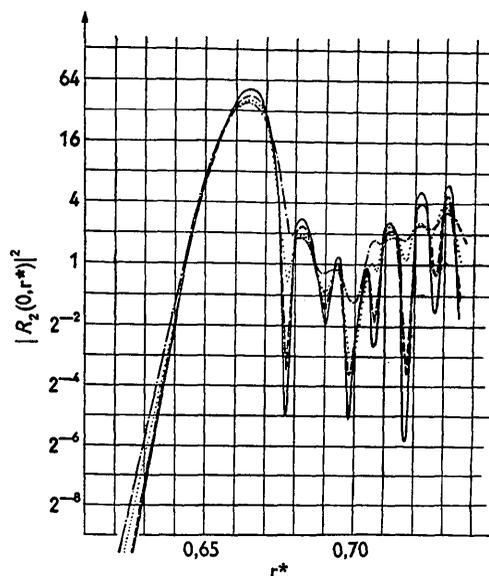


Fig. 3. Verlauf des Streufaktors in der Umgebung des charakteristischen Chrysotil-'Reflexes' '(060)' für

- M vollständige Einringröllchen,
- - - $2M$ Halbringe,
- $4M$ Viertelringe,
- · - · - $8M$ Achtelringe.

Der Radius für das O-Atomnetz der Tetraederspitzen beträgt $\bar{r}^0 = 130$ Å. Der Charakter des Hauptreflexes mit seinen Nebenreflexen bleibt weitgehend erhalten, anders als im Kleinwinkelgebiet (II. Teil).

(Ordinatenmassstab: Zweier-Logarithmen.)

In Fig. 3 ist der Verlauf des charakteristischen Chrysotil-'Reflexes' '(060)' einschliesslich seiner Umgebung dargestellt — berechnet nach (28) mit den von Jagodzinski & Kunze (1954b) angegebenen Netzabständen. Man sieht, wie mit abnehmendem Öffnungswinkel der Einringfragmente die 'Gipfel' immer mehr abgetragen und die 'Täler' damit aufgefüllt werden. Ein ähnliches Bild würde sich ergeben, wenn man nur Einringröllchen — also keine Bruchstücke von solchen — vorgibt und die Radien derselben in begrenztem Masse schwanken lässt. Die Dämpfung der Nebenmaxima wäre allerdings in diesem Falle nicht ganz so stark wie diejenige von Einringfragmenten.

4. Aufgeplatzte Mehring-Röllchen†

Für aufgeplatzte Mehring-Röllchen erweitert sich Gleichung (28) durch eine weitere Summation (μ) über alle N_3 Ringe im Röllchen. Zunächst wird mit (27) die Streuamplitude

$$R_2(h, r^*, \varphi^*) = \sum_{\mu=0}^{N_3-1} R_2^{\mu}(h, r^*, \varphi^*). \quad (29)$$

r_{ν} , N_2 , p , sind jetzt durch $r_{\nu}^{\mu} = r_{\nu} + \mu c$, $N_2^{\mu} = N_2 + 2\pi\mu c/b$

† Zum Unterschied von einem einzigen Ring (Einring-Röllchen) stehen bei den Mehring-Röllchen (auch kurz Röllchen genannt) mehrere Ringe konzentrisch ineinander.

und $p'' = p'$ zu ersetzen (beim Chrysotil ist z. B. für nicht spiralzylindrische Röllchen $2\pi c/b = 5$). Entsprechend den Stufenversetzungen der Ringe gegeneinander tritt im Exponenten von (27) γ'' an die Stelle von γ , wobei die γ'' für eine sehr grosse Gesamtheit von Exemplaren praktisch ein Kontinuum bilden. Denkt man sich für (29) das Betragsquadrat angeschrieben, so ergibt sich eine 8-fache Summe über $\mu, \mu'; \nu, \nu'; k, k'$ und n, n' mit dem Faktor

$$\exp[-i(N_{\frac{1}{2}}^{\mu} k \gamma_{\mu} - N_{\frac{1}{2}}^{\mu'} k' \gamma_{\mu'}) - i(n - n')(\varphi^* - \varphi_0)].$$

Bei Mittelung desselben über $\gamma_{\mu}, \gamma_{\mu'}$ und φ_0 nach (24) findet man die Bedingungsgleichungen

$$N_2(k - k') + 5(\mu k - \mu' k') = 0 \text{ und } n - n' = 0, \quad (30)$$

die erfüllt sind für $n = n'$ und

- (a) $k = k' = 0$ bei beliebigem μ und μ' ,
- (b) $k = k' \neq 0$, wenn $\mu = \mu'$.

Alle anderen Möglichkeiten werden bei der Mittelung ausgelöscht. Die erste der Bedingungsgleichungen würde sich auch für ein einziges Röllchen mit rotierenden Ringen ergeben! Unter diesen Bedingungen wird der Streufaktor von M aufgeplatzten Mehring-Röllchen

$$\begin{aligned} |R_2(h, r^*)|^2 &= M \\ &\times \sum_n \left| \sum_{\mu} \frac{N_{\frac{1}{2}}^{\mu}}{p^{\mu}} \exp[-2\pi i h \mu x_{\beta}] D_n(p^{\mu}) \sum_{\nu} G_{h_0}^{\nu} F_{\nu} J_{\nu}(2\pi r^* r_{\nu}^{\mu}) \right|^2 \\ &+ M \cdot \sum_{k \neq 0} \sum_n \sum_{\mu} \left(\frac{N_{\frac{1}{2}}^{\mu}}{p^{\mu}} \right)^2 D_n^2(p^{\mu}) \left| \sum_{\nu} G_{hk}^{\nu} F_{\nu} J_{N_2 \mu k + n}(2\pi r^* r_{\nu}^{\mu}) \right|^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Das 1. Glied hiervon beschreibt die 'Reflexe' ' $(h0l)$ ', die dem Idealkristall, d. h. der ungekrümmten Struktur entsprechen. Der eingefügte Faktor $\exp[-2\pi i h \mu x_{\beta}]$ trägt dem monoklinen Winkel Rechnung, der in der Literatur Verwirrung gestiftet zu haben scheint. Fig. 4

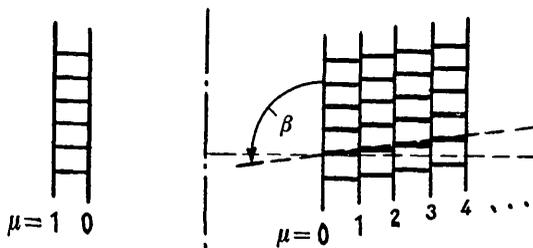


Fig. 4. Zum monoklinen Winkel von Mehringröllchen. Ein jeder Ring im Röllchen ist gegenüber dem vorhergehenden um x_{β} (vgl. Text) verschoben (Jagodzinski & Kunze, 1954b, c).

zeigt daher nochmals das Zustandekommen dieses Winkels. Jeder Ring im Röllchen ist gegenüber dem vorhergehenden um x_{β} parallel der Zylinderachse translatiert, die Elementarzellen jedes Ringes jedoch sind orthogonal.

Sind die inneren Ringe geschlossen, so ist für diese $p^{\mu} = 1$, während für die äusseren, aufgeplatzten $p^{\mu} > 1$ wird. Diese allein modulieren den Hauptordnungen $N_{\frac{1}{2}}^{\mu} k$ der Besselfunktionen die Nachbar- und Nebenordnungen $N_{\frac{1}{2}}^{\mu} k \pm n$ als Feinstrukturordnungen auf ('zylindrischer Gestaltfaktor'). Neben einer Verschleierung treten dadurch Profildeformationen und Verschiebungen der 'Reflexe' von geschlossenen Röllchen auf. Dies gilt sowohl für die ' $(h0l)$ ' als auch für die ' $(hk0)$ ', die das 2. Glied von (31) beschreibt. Ein Schluss von der Interferenzschärfe der ' $(00l)$ ' in focussierten, monochromatischen Aufnahmen auf die Wandstärke der Röllchen ist nur in beschränktem Masse möglich — umso weniger, je grösser die Zahl der aufgeplatzten Röllchen ist. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Einringröllchen oder Fragmenten derselben wird die Interferenzschärfe der ' $(00l)$ ' nicht gemindert, da diese wegen der fehlenden μ -Summe von (28) dort ausser möglichen Aufschwebungen der Besselfunktionen keiner Maxima fähig sind. Die ' $(h0l)$ ' lassen sich mit asymptotischen Näherungen der Besselfunktionen erfassen, im Rahmen dieser Schrift muss darauf verzichtet werden.

Die Beugungseffekte von Einringfragmenten wirken sich besonders nachteilig auf die ' $(h00)$ ' aus, die sich gegenüber verschiedenen monoklinen Winkeln, d. h. verschiedenen x_{β} verschieden verhalten (Jagodzinski & Kunze, 1954c). Gerade aus diesem 'Kleinwinkelbeugungsgebiet' der höheren Schichten ($h \neq 0$) lassen sich wertvolle Schlüsse auf die Bauformen der Röllchen ziehen. Durch den zylindrischen Gestaltfaktor wird ihre Analyse gestört, da sich die verschiedenartigen Beugungseffekte z. T. gegenseitig durchdringen. Wie empfindlich sich das Beugungsbild gerade dort ändert, wo — wie hier — k und damit auch die Hauptordnung der Besselfunktionen (Trägerwelle) 0 ist, wird am Beispiel der Kleinwinkelstreuung in Teil II gezeigt werden. Für $k \neq 0$ dagegen bleibt bei nicht zu grossen p der Charakter des Beugungsbildes weitgehend erhalten, wie es Fig. 3 lehrte. Es ist möglich, dass beim Chrysotil von Natal nicht nur eine Statistik des monoklinen Winkels eine Verwaschung des genannten Beugungsgebietes herbeiführt, sondern dass auch Röllchenfragmente mit dazu beitragen.

Haben die Röllchen achsiale Versetzungen, d. h. wenn ihre Atomketten sich nicht zum Kreis schliessen, sondern sich bei einem Umlauf wie eine Schraube um die Ganghöhe $n_{\alpha} a$ in Richtung der Zylinderachse a anheben, so treten in dem untersuchten Beugungsgebiet die Ordnungen $\pm n_{\alpha} h$ auf. Ist $n_{\alpha} \neq 0$, so werden die ' $(h00)$ ' durch diese Besselfunktionen ausgelöscht. Bei Röllchenfragmenten breiten sich um die Hauptordnung $n_{\alpha} h$ die Nachbar- und Nebenordnungen ($\pm n_{\alpha} h \pm n$) aus. Durch Einringfragmente kommen die weiteren Ordnungen $\pm n$ hinzu ($n = 0, 1, 2, \dots$). Für kleine h ist daher ein recht komplexes Beugungsbild zu erwarten. Erst für grössere h separieren sich die Ordnungen ($\pm n_{\alpha} h \pm n$) von den störenden Ordnungen $\pm n$ der Einringfragmente. Daher ist zur Analyse das

'Kleinwinkelbeugungsgebiet der höheren Schichten' von vornherein für grosse h besser geeignet als für kleine h . Im Beugungsbild einer bestimmten Röllchen-sorte mit definiertem $n_x \neq 0$ fehlen an und für sich die 'monoklinen ($h00$)'. Sie sind jedoch immer vorhanden, sobald Einringfragmente in der Probe anwesend sind, die dort durch die Besselfunktionen $J_n(n = 0, 1, \dots)$ diffuse Maxima erzeugen.

Die Gleichung (31) lässt sich im Zusammenhang mit (27) auch auf spiralzyklindrische Röllchen, d. h. solche mit radialen Versetzungen erweitern. Es ist dabei nicht notwendig, dass die Spirale durch je 2 Halbkreise approximiert wird ($p = 2$), deren Radien sich um die halbe Ringdicke $c/2$ unterscheiden (Jagodzinski & Kunze, 1954c, Fig. 5). Bessere Approximationen lassen sich erreichen, wenn man die Spirale aus kleineren Ringstücken ($p = 4, \dots$) zusammensetzt. Dabei werden gleichzeitig künstlich erzeugte (diffuse) Maxima, die vom Radiensprung $c/2$ herrühren, gemindert. Sie kommen gemäss der verschiedenen Mittelpunkte beider Halbringe durch ein weiteres Phasenglied zustande, das über φ_0 nach (24) gemittelt werden muss. Dadurch treten weitere Besselfunktionen (vor allem J_0) in die Rechnung ein, durch die die Streuamplituden beider Halbringe phasenmässig gekoppelt sind.

Im Teil II folgen einige weitere Betrachtungen all-

gemeiner Art über Zylinderstrukturen incl. Kleinwinkelstreuung.

Schrifttum

- ARUJA, E. (1943). Ph.D. These, Cambridge.
 ARUJA, E. (1944). *Miner. Mag.* **27**, 65.
 BATES, TH. F., HILDEBRAND, F. A. & SWINEFORD, A. (1950). *Amer. Min.* **35**, 463.
 BATES, TH. F., SAND, L. B. & MINK, S. F. (1950). *Science*, **111**, 512.
 BLACKMAN, M. (1951). *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 625, 631.
 EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc.* **52**, 167.
 FINCH, G. I. & WILMAN, H. (1936). *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1539.
 FOCK, V. A. & KOLPINSKY, V. A. (1940). *J. Phys. U.S.S.R.* **3**, 125.
 HOSEMANN, E. & BAGCHI, S. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 749.
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 318.
 JAGODZINSKI, H. & KUNZE, G. (1954a). *N. Jb. Min. Mh.* **4/5**, 95.
 JAGODZINSKI, H. & KUNZE, G. (1954b). *N. Jb. Min. Mh.* **6**, 113.
 JAGODZINSKI, H. & KUNZE, G. (1954c). *N. Jb. Min. Mh.* **7**, 137.
 PAULING, L. C. (1930). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **16**, 123, 578.
 WHITTAKER, E. J. W. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 827.
 WHITTAKER, E. J. W. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 261, 265.

Acta Cryst. (1956). **9**, 847

Zur Röntgenstreuung an unvollständigen zylindrischen Gittern. II*

VON GÜNTHER KUNZE†

Würzburg, Deutschland

(Eingegangen am 20. März 1956)

1. A simple law establishing the Bragg law with decreasing curvature gives the position of the main maxima of the intensities scattered by complete or incomplete cylindrical lattices with reference to those of plane networks.

2. Coincidences of atomic co-ordinates in the overlapping zones of two successive 'half-waves' lead to the formation of superstructures ('coincidence structures').

3. The theory of low-angle scattering can be carried over to incomplete (not closed) cylindrical networks in the same way as for wide angles by a general Fourier development. The low-angle distribution changes rapidly, especially when the aperture-angle of the ring fragments decreases below that of semi cylinders.

1. Ewaldkugel und Bragg'sches Gesetz im zylindrischen Fourierraum

Eine wertvolle Stütze beim Denken im zylindrischen Fourierraum bildet eine einfache Beziehung für die Lage der Hauptmaxima von Zylinderfunktionen, wie

* Vgl. Fussnote am Anfang von Teil I (Kunze, 1956), im folgenden mit K. I bezeichnet.

† Jetzt: Technische Hochschule Darmstadt (Eduard Zintl-Institut), Deutschland.

sie in den Streufaktoren gerollter oder gekrümmter Strukturen auftreten. Wir übernehmen dazu die Gleichung (31) in K. I:

$$|R_2(h, r^*)|^2 = M \times \sum_n \left| \sum_{\mu} \frac{N_{\mu}^2}{p^{\mu}} \cdot \exp[-2\pi i h^{\mu} x_{\beta}] D_n(p^{\mu}) \sum_{\nu} G_{h_0}^{\nu} F_{\nu} J_n(2\pi r^* r_{\nu}^{\mu}) \right|^2 + M \cdot \sum_{k=0} \sum_n \sum_{\mu} \left(\frac{N_{\mu}^2}{p^{\mu}} \right)^2 \cdot D_n^2(p^{\mu}) \left| \sum_{\nu} G_{hk}^{\nu} F_{\nu} J_{N_2^{\mu} k+n}(2\pi r^* r_{\nu}^{\mu}) \right|^2 \quad (1)$$