

'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  $\varphi_0$  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:

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

Liegen die Extremwerte der Besselfunktionen  $J_m(x)$  bei  $x_j$ , so gilt nach Jahnke & Emde (1948) und Watson (1952) für die Lage des Hauptmaximums ( $j = 1$ ) von Besselfunktionen hoher Ordnung ( $m \gg 1$ )

$$x_1 = m + 0,808618(m)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

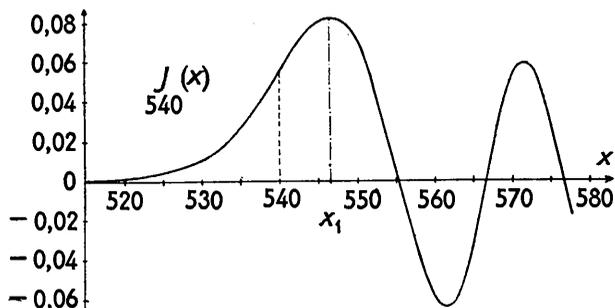


Fig. 1. Zur Lage der Hauptmaxima von Besselfunktionen und derjenigen von Streufaktoren zylindrischer Netze (Reflexverschiebung).

Fig. 1 gibt eine exakte Darstellung von diesen Verhältnissen bei der Besselfunktion  $J_{540}(x)$  wieder. Für sie ist  $x_1 - m = 6,59$ . Die Besselfunktionen im 2. Glied von (1) haben wegen  $k \neq 0$  und  $N_2 \gg 1$  durchweg hohe Ordnungen. ‡ Daher liegen ihre Hauptmaxima  $r_1^*$  im Fourierraum bei

$$\left. \begin{aligned} r_1^* &= \frac{N_2^{\frac{1}{2}} k}{2\pi r_v^{\mu}} + \Delta' \\ \Delta' &= 0,8086 \frac{(N_2^{\frac{1}{2}} k \pm n)^{\frac{1}{2}}}{2\pi r_v^{\mu}} \pm \frac{n}{2\pi r_v^{\mu}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Wegen  $N_2^{\frac{1}{2}} = 2\pi \bar{r}^{\mu} / b = 2\pi(\bar{r}^{\circ} + \mu c) / b$  ( $\bar{r}^{\circ}$  = mittlerer Radius im innersten Ring,  $\mu = 0$ ) und  $r_v^{\mu} = r_v + \mu c =$

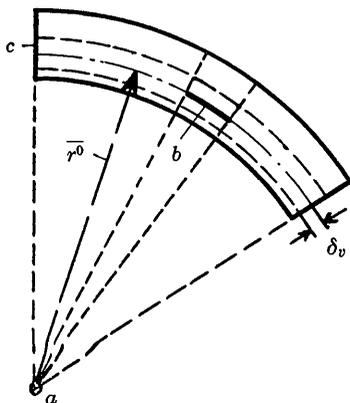


Fig. 2. Zur Ableitung des 'modifizierten Bragg'schen Gesetzes' von Zylinderstrukturen.  $\bar{r}^{\circ}$  mittlerer Radius eines Ringes,  $b(r)$  — mit  $r$  variierende Periode auf dem Kreis:  $b(\bar{r}^{\circ}) = b$ ,  $\delta_v$  radialer Netzabstand des  $v$ . Netzes von  $\bar{r}^{\circ}$ .

‡ Die Hauptmaxima der  $J_{N_2 k}$  sinken mit wachsendem  $N_2$  nur sehr langsam. Sie sind zwar für grosse  $N_2 k$  sehr niedrig, in der Streuamplitude tritt jedoch das Produkt  $N_2 J_{N_2 k}$  auf, das proportional zu  $N_2$  ist. Der Streufaktor geht daher proportional mit  $(N_2)^2$ .

$\bar{r}^{\circ} + \delta_v + \mu c$  ( $\delta_v$  = radialer Abstand des  $v$ . Netzes von  $\bar{r}^{\circ}$ , Fig. 2) ergibt sich weiterhin

$$r_1^* = \frac{\bar{r}^{\circ} + \mu c}{\bar{r}^{\circ} + \mu c + \delta_v} \cdot \frac{k}{b} + \frac{\Delta}{b} \quad (4)$$

mit  $\Delta' = \Delta / b$  (Normierung auf  $b$ ) und

$$\Delta = 0,8086$$

$$\times \left\{ k \left( \frac{b}{2\pi(\bar{r}^{\circ} + \mu c)} \right)^2 \pm n \left( \frac{b}{2\pi(\bar{r}^{\circ} + \mu c)} \right)^3 \right\}^{\frac{1}{2}} \pm n \frac{b}{2\pi(\bar{r}^{\circ} + \mu c)}. \quad (5)$$

Darin ist  $\delta_v$  gegenüber  $(\bar{r}^{\circ} + \mu c)$  vernachlässigt. Für geschlossene Röllchen ( $n = 0$ ) folgt hieraus

$$\left. \begin{aligned} r_1^* &= (k + \Delta) / b, \\ \Delta &= 0,8086 k^{\frac{1}{2}} \left( \frac{b}{2\pi(\bar{r}^{\circ} + \mu c)} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Man erkennt hieraus deutlich die Reflexverschiebung  $\Delta > 0$ , die mit der dritten Wurzel aus  $k$  wächst, aber mit wachsendem  $\mu$ , d. h. zunehmendem Radius abnimmt und für ein hypothetisches, unendlich dickes Röllchen ( $\mu = \infty$ ) verschwindet, wie es beim ungekrümmten Idealkristall der Fall ist. Die Gleichung (6) lässt sich daher als modifiziertes Bragg'sches Gesetz von 'Zylinderkristallen' interpretieren. Für die '(0k'0)' gilt z. B.

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = r_1^* = \frac{k'}{b} \text{ mit } \left\{ \begin{aligned} k' &= k \text{ im Idealfall,} \\ k' &= k + \Delta \text{ im Zylinderfall.} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Hier liegt auch der tiefere Grund, den Summationsindex im 2. Glied von (1)  $k$  zu nennen.  $k'$  ist keine ganze Zahl mehr. Die vernachlässigte Grösse  $\delta_v$  bewirkt eine geringfügige Verschiebung und Verbreiterung der 'Reflexe'. Beim Chrysotil mit  $\delta_v \leq 2,2 \text{ \AA}$  spielt dies eine untergeordnete Rolle, erst bei Strukturen mit dickeren Ringen würde sich dieser Einfluss bemerkbar machen. Wesentlicher als der  $\delta_v$ -Effekt ist der von Ringfragmenten, da hier ausser  $n = 0$  auch  $n = 1, 2, \dots$  mit fallenden Gewichten  $D_n^2(p^{\mu})$  (K. I, Gleichung (20)) an der Streuung teilnehmen. Wie man aus (2) oder (5) entnimmt, hat die Besselfunktion mit der Ordnung  $N_2 k - 0,8086 (k N_2)^{\frac{1}{2}}$  ihr Maximum bei  $r_1^* = k/b$ , für sie ist also die Verschiebung  $\Delta = 0$ . Für den Äquator der Ewaldkugel ( $h = 0$ ) ist der Zusammenhang zwischen zylindrischem Fourierraum und Bragg'schem Gesetz schematisch in Fig. 3 dargestellt. Man sieht, wie die Streuung vorm Hauptmaximum allmählich einsetzt und nach diesem über langsam sinkende Nebenmaxima ausklingt.

Analog zu (7) lässt sich auch für die '(hk'0)' ein modifiziertes Bragg'sches Gesetz angeben. Es lautet hier wegen (3) in K. I

$$|\mathbf{r}^*| = \sqrt{\{\mathbf{x}^{*2} + r_1^{*2}\}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \sqrt{\left\{ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k + \Delta}{b} \right)^2 \right\}}, \quad (8)$$

darin ist  $\mathbf{x}^* = \hbar \mathbf{a}^* (|\mathbf{a}^*| = 1/a)$  und für  $r_1^*$  Gleichung (7) eingesetzt. Da  $\Delta^2$  i. a. sehr klein ist und  $(1+2x)^{\frac{1}{2}} \simeq 1+x$  für  $x \ll 1$ , wird die Reflexverschiebung  $\Delta\theta$  idealer ( $hk0$ ) am Bragg'schen Reflexionswinkel  $\theta_B$  wegen  $\sin \theta = \sin \theta_B + \cos \theta_B \cdot \Delta\theta$

$$\Delta\theta = \frac{\lambda^2}{2} \cdot \frac{k}{b^2} \cdot \frac{\Delta}{\sin 2\theta_B}; \quad k \neq 0. \quad (9)$$

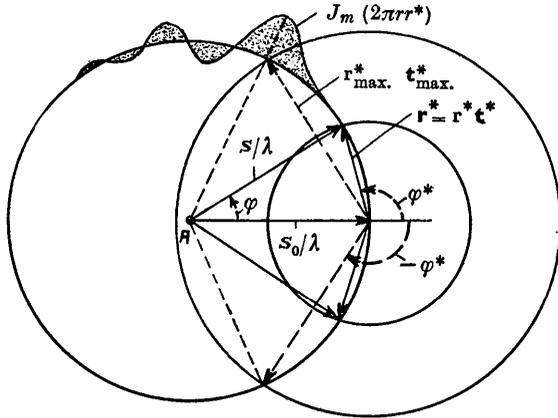


Fig. 3. Äquator der Ewaldkugel und zylindrischer Fourierraum (schematisch). Man sieht, wie erst für grössere  $r^*$  die anfangs verschwindende Streuung einsetzt und dann vom Hauptmaximum über weitere Nebenmaxima abklingt. Die eingetragenen Grössen sind dieselben wie zu K. I, Fig. 1.

Z. B. beträgt die Reflexverschiebung beim charakteristischen Chrysotilreflex '(060)' durch den Innenring ( $\mu = 0$ ) mit dem Radius  $r^\circ = 90 \text{ \AA}$  und  $b = 9,1 \text{ \AA}$  für Cu  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )  $\Delta\theta = 0,53^\circ$ , für den äusseren (wenn  $\mu = 10$ ) mit  $c = 7,33 \text{ \AA}$   $\Delta\theta = 0,36^\circ$  (vgl. hierzu Fig. 3 in K. I, das Hauptmaximum liegt dort bei  $r^* = 0,665$ , im ungekrümmten Fall läge es mit dem gegebenen  $b$  bei  $r^* = 0,659$ ).

## 2. 'Zylinderkristalle'

Wir hatten unter § 1 bezüglich der Lage der Hauptreflexe von gekrümmten und der Reflexe von ungekrümmten Atomnetzen eine weitgehende Verwandtschaft festgestellt. Daher mögen im folgenden alle Strukturen mit zylindrischen Gittern Zylinderstrukturen und ihre 'Kristalle' 'Zylinderkristalle' heissen. Wie sonst, soll auch hier zwischen Ideal- und Realfall unterschieden werden.

### (a) 'Idealer Zylinderkristall'

Das Deckungstripel ( $n_1 \mathbf{a}_1, n_2 \mathbf{a}_2, n_3 \mathbf{a}_3$ ) der gewöhnlichen Translationsgitter bekäme bei ihm nach Fig. 4 die Form ( $n_1 \mathbf{a}, n_2 \boldsymbol{\delta}, n_3 \mathbf{c}$ ). Darin ist  $\mathbf{a}$  ( $\parallel$  Zylinderachse) wie beim Idealkristall<sup>†</sup> ein *polarer* Vektor,  $\boldsymbol{\delta}$  lässt sich als *achsialer* Vektor  $\parallel \mathbf{a}$  deuten wie die Winkelgeschwindigkeit.  $\mathbf{c}$  dagegen ist nicht mehr raumfest, es dreht

<sup>†</sup> Kristall ohne Krümmung.

sich bei der 'Translation'  $\boldsymbol{\delta}$  mit wie der Radiusvektor des Drehimpulses und täuscht eine Art 'Raum-Zeit-Kopplung' vor. Der Grund hierfür liegt jedoch in der Relativität dieser Deckoperation bezüglich des im Endlichen gelegenen Krümmungsmittelpunktes, was sich beim Idealkristall gar nicht bemerkbar macht.

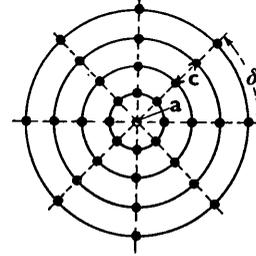


Fig. 4. 'Idealer Zylinderkristall'.

$\mathbf{c}$  ist daher weder polar noch achsial vektoriell, sondern entartet zu einer skalaren Grösse:  $\mathbf{c} \rightarrow c$ . Dies ist auch schon deshalb erforderlich, da der Mittelpunkt in Fig. 4 festgehalten werden muss, wenn man die gesamte Anordnung mit sich zur Deckung bringen will. Ferner müsste dieser, wenn  $N$  Atome äquigonal auf dem Kreis liegen,  $N$ -fach gezählt werden — er ist daher auszuschliessen. Vom obigen Deckungstripel bleiben daher nur zwei 'Translationen',  $n_1 \mathbf{a}$  und  $n_2 \boldsymbol{\delta}$ , übrig, die wegen Verschwinden des Vektorproduktes,  $[\mathbf{a}\boldsymbol{\delta}] = 0$ , voneinander unabhängig sind. Als Vereinigung der eindimensionalen Translationsgruppe mit der Drehgruppe hat der Rest des Deckungstripels ( $n_1 \mathbf{a}, n_2 \boldsymbol{\delta}$ ) Gruppeneigenschaft, während  $n_3 \mathbf{c}$  der Kooperation nicht fähig ist. Die gerollte Struktur von Fig. 6(d) ist bezüglich dieser entarteten 'Translation' ebenfalls nicht kooperativ. Bei ihr führt auch  $n_2 \boldsymbol{\delta}$  zu keiner Deckung mehr, da  $N$  nicht mehr konstant ist, sondern von Ring zu Ring um  $\Delta N$  springt. Für die Streuamplitude einer Anordnung wie in Fig. 4 ergibt sich mit  $r_\nu = \nu \cdot c$  bei Ausschluss des Mittelpunktes nach K. I (19)

$$R_2(r^*, \varphi^*) = N \cdot F \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_k \exp [i N k (\varphi^* - \gamma)] (-i)^{Nk} J_{Nk}(2\pi r^* \nu c). \quad (10)$$

Nach (3) liegen daher die Hauptmaxima bei  $r_1^* = Nk/2\pi \nu c + \Delta'$ . Im Gegensatz zu (3) bzw. (6), wo die Hauptmaxima der Besselfunktionen aller Ringe für ein bestimmtes  $k$  in der Umgebung eines bestimmten  $r_1^*$  lagen, tritt hier an die Stelle von einem Hauptmaximum eine ganze Folge. Denn der Quotient  $Nk/2\pi \nu c$  ist bei variablem  $\nu$  nicht mehr konstant. Dadurch tritt im gesamten Fourierraum eine Verschmierung ein. Eine Klärung des Interferenzbildes tritt erst dann ein, wenn eine Gestaltfunktion z. B. nur einen einzigen Ring ausblendet. Vorgeschrieben wird diese 'Klarheit' natürlich immer durch die betreffende Besselfunktion  $J_{Nk}$ . Beim Idealkristall bewirkt eine Gestaltfunktion gerade das Gegenteil wie

hier. Dies ist nicht verwunderlich — die Sehnen zweier Nachbaratome auf ein und demselben Kreis wachsen von innen nach aussen an. Die obige Gestaltfunktion macht also unter dieser unendlichen Folge von Sehnen

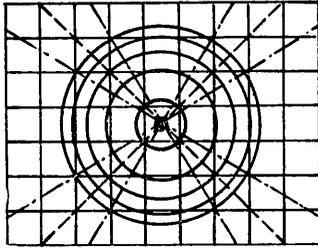


Fig. 5. Darstellung eines tetragonalen Gitters durch konzentrische Zylindergitter ('Zylinderkristall'- oder 'Zylindergitter'-Zwilling).

('Gitterkonstanten') alle bis auf eine unwirksam. Stellt man unendlich viele 'ideale Zylindergitter' mit gemeinsamer Zylinderachse definiert zueinander auf, so gelangt man bis zu den kristallinen Translations-

gittern. Diese entpuppen sich dabei als 'Zylindergitterzwillinge' mit fest definierten 'Zwillingsgesetzmässigkeiten'. Der mathematische Hintergrund liegt in der Identität

$$v_r \cdot p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \exp [2\pi i(\mathbf{n}\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{n}} \exp [2\pi i|\mathbf{n}||\mathbf{r}| \cos \varphi_{\mathbf{n}}] \\ = \sum_{\mathbf{n}} \sum_k (-i)^k J_k (2\pi|\mathbf{n}||\mathbf{r}|) \exp [-ik\varphi_{\mathbf{n}}], \quad (11)$$

wonach die Punktfunktionen  $p(\mathbf{r})$  der Translationsgitter durch Eigenfunktionen des Zylinderraumes dargestellt werden können ( $v_r$  = Volumen einer Elementarzelle). Dies gilt natürlich nicht nur für Zylinderfunktionen, sondern für alle Arten von Eigenfunktionen  $\Phi_k$ , die ein vollständiges Funktionensystem bilden. In (11) tritt dann  $\Phi_k$  an die Stelle von  $J_k$ . In Fig. 5 ist der Aufbau eines primitiven tetragonalen Translationsgitters aus konzentrischen Zylindergittern schematisch dargestellt.

(b) Reale 'Zylinderkristalle'

Eine andere Art von Verknüpfung zylindrischer Netze (gekrümmte Riesenmoleküle) zu überkristal-

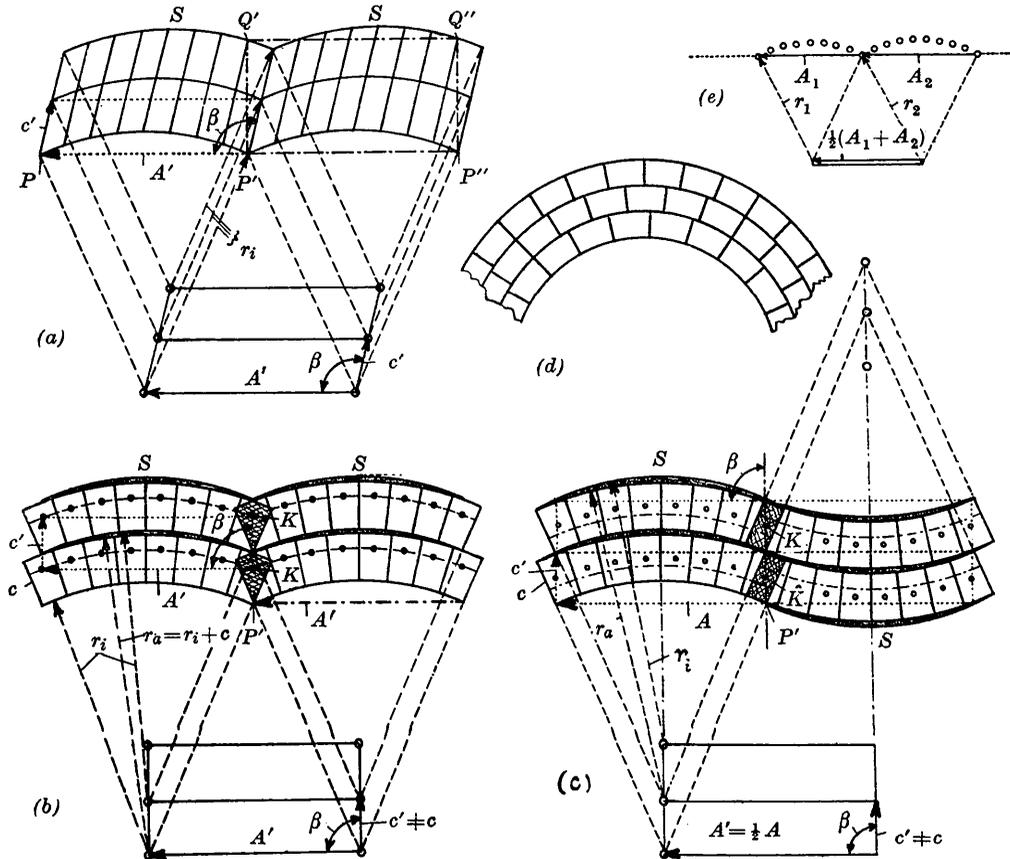


Fig. 6. Zur Überkristallbildung und Rollung. (a) 'Translationszylinderkristall' mit verschiedenen Zellformen zwischen  $P$  und  $P'$ , variables Verformungspotential (vgl. Text). Überperiode  $\overline{PP'}$  (auch  $\overline{QQ''}$ ). (b) Bildung einer Überperiode  $A'$  durch 'scharf definierte Punktlagenkoinzidenz' bei  $K$  im gekreuzt schraffierten Überlappungsgebiet zweier gleichgerichteter 'Halbwellen', die Zellen einer jeden Überzelle haben dieselbe Form (konstantes Verformungspotential). (c) Wie bei (b) mit dem Resultat: Aufhebung der Gleichrichtung und Bildung sinus-ähnlicher Wellen. (d) Ausschnitt aus einer Rollstruktur. (e) Zwei gleichgerichtete Überperioden durch 'unscharf definierte Punktlagenkoinzidenz', dargestellt ist nur das 'Koinzidenznetz'.

linen Strukturen wird von Fig. 6(a)–(c) veranschaulicht. Die Zylinderachse steht für alle Darstellungen senkrecht zur Zeichenebene, auch für Fig. 6(a), die zu optischen Täuschungen verlockt. Die Mittelpunkte der einzelnen Bogenstücke sind zweifach periodisch angeordnet, bilden also mit der dritten Periode  $\mathbf{b} \perp \mathbf{A}'$ ,  $\mathbf{c}$  ein primitives Translationsgitter. Dasselbe gilt für die Bogenstücke selbst und ihre Zellen. Es liegen daher reguläre Überkristalle vor, deren Überperiode durch die Sehnenvektoren  $\mathbf{A}'$  (bzw.  $2\mathbf{A}' = \mathbf{A}$  in Fig. 6(c)) gegeben ist.

Die unbegrenzten Stufenversetzungen der Ringe einer gerollten Struktur (Fig. 6(d)) bezüglich einer radialen Richtung treten in Fig. 6(b) und 6(c) nur in beschränktem Masse und in Fig. 6(a) überhaupt nicht auf. Aufgrund der variablen Zellformen beim Durchlaufen der Bogenstücke  $P \rightarrow P', P' \rightarrow P'', \dots$  durchläuft bei Fig. 6(a) das Deformationspotential  $V$  (mit der Periode  $A'$ ) ein ganzes Intervall.  $V$  dürfte bei Beschreibung mit einem Energieband nicht in die 'verbotene' Zone treten. Gleichzeitig müsste bei Erreichen der Knickstelle  $P'$  das vorhergehende Bogenstück dem folgenden eine wachstumsfähige Ausgangsstellung bieten, damit eine solche Überstruktur zustande kommt. Die Struktur von Fig. 6(a) lässt sich als das Ergebnis der Kooperation benachbarter Ringstücke beschreiben, die hier zu einer Scherung führt und einer 'Translationskrümmung' gleichkommt (monokliner 'Translations-Zylinderkristall'). Alle Netze haben dabei den gleichen Krümmungsradius. Ein konkreter Fall in reiner Form ist dafür nicht bekannt und auch nicht zu erwarten.

Als Resultat einer reinen Biegekrümmung wie bei einem Bifilarstreifen haben die Zellen der Bogenstücke von Fig. 6(b) und 6(c) alle die gleiche Form (konstantes Deformationspotential). Zwischen den Bogenstücken in Richtung  $c'$  bilden sich wegen der Radiendifferenz  $r_a - r_i = c$  dunkel eingetragene Zweieck-Lücken. An und für sich bestünde kein Grund, dass der Rollungsvorgang bei  $P'$  abbricht. Betrachtet man jedoch die gekreuzt schraffiert eingetragenen Überlappungszonen zweier Ringstücke, so erkennt man bei  $K$  eine 'Punktlagenkoinzidenz'. Bei ihr würde das letzte Atom des vorhergehenden Ringstückes und das erste des folgenden denselben Platz beanspruchen, sodass eines ausfällt. Diese Koinzidenz ist verantwortlich für das Abfangen des Rollungsvorganges bei  $P'$  und den Anbau eines neuen Ringstückes. Wegen Wahrung der Elektroneutralität fällt nicht nur ein Atom (Ion) aus, sondern eine ganze nach aussen elektroneutrale Gruppe. Zwangsläufig kommt es neben Koordinationsstörungen wegen der Umbesetzung im Koinzidenzgebiet zu Dichteänderungen des Kristalles und im Verein mit den genannten Zweieck-Lücken unter Umständen auch zu Dichteanomalien. Durch den 'Koinzidenzausfall' ändert sich die chemische Formel gegenüber derjenigen einer ideal ebenen Struktur. Die Bildung des Überkristalles ist nur dann möglich, wenn die beim Koinzidenzausfall neu geschaffenen Bindungs-

verhältnisse in der Lage sind, die inneren Spannungen zu überwinden, die sich im Koinzidenzgebiet zunächst einstellen werden. Anschliessend findet wahrscheinlich ein Spannungsausgleich statt, von dem auch die Nachbarbereiche des Koinzidenzgebietes betroffen werden. Trotzdem ist mit verlängerten Bindungsarmen am Scheitel  $S$ , mit verkürzten in der Umgebung des Knickes (hier berühren sich die Bogenstücke am innigsten) zu rechnen. Dies leuchtet noch mehr bei Fig. 6(c) ein, die sich von Fig. 6(b) dadurch unterscheidet, dass eine ihrer einseitig gerichteten 'Halbwellen' an der Knickstelle  $P'$  ebenfalls über eine Koinzidenz  $K$  hinweg das Vorzeichen der Krümmung wechselt und dabei eine sinus-ähnliche Welle entsteht. Hier ist die Überperiode  $A = 2A'$ . Das Koinzidenzatom  $K$  hat von seinen Nachbarn einen grösseren Abstand als diese unter sich. Fig. 6(c) gibt daher einen Zustand wieder, der i. a. instabil sein wird und bei Übergang in den stabilen Zustand zu dem monoklinen Winkel  $\beta$  führt ('monokliner Koinzidenzwinkel'). Die Grösse dieses Winkels hängt natürlich von der Lage des Koinzidenzatomnetzes (in der Fig. 6 kleine schwarze Kreise) im Bogenstück ab. Ähnliche Verhältnisse wie in Fig. 6(c) liegen beim Antigorit vor. Der Rahmen dieser Schrift gestattet jedoch nicht, darauf näher einzugehen. Im Hinblick auf den Chrysotil sei hier nur vermerkt, dass bei beiden Mineralen die Ursachen der monoklinen Winkel völlig verschiedene sind, beim letzteren ist es im wesentlichen ein Packungswinkel. Ferner hat der Chrysotil die chemische Formel des idealen Serpentin  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ , während der 'Koinzidenzstruktur' des Antigorits eine andere Formel zukommt. Hierfür sind nicht, wie in der Literatur oft angenommen, Fehl- oder Leerstellen verantwortlich, sondern der Koinzidenzausfall einer ganzen elektroneutralen Gruppe.

Überstrukturen nach Art der Fig. 6(b) sind bisher noch nicht gefunden. Sie könnten dort auftreten, wo ein Teil der Mg-Atome durch Al o. ä. ersetzt wird. Dieser Austausch führt zu einer Erhöhung des Krümmungsradius. Einem bestimmten Mg:Al-Verhältnis entspräche dann eine hypothetische ebene Struktur, wo eine definierte Überperiode  $A$  bzw.  $A'$  (Fig. 6(c) bzw. 6(b)) nicht ohne weiteres auftreten kann. Möglicherweise setzt in der Nähe dieses Verhältnisses eine 'Gleichrichtung' der beiden Halbwellen von Fig. 6(c) ein. Fig. 6(b) charakterisiert unter diesem Aspekt die Übergangsstufe zwischen der einseitig gerichteten (polaren) Idealstruktur und der entgegenseitig gerichteten Halbwellenstruktur. Voraussetzung für eine der Fig. 6(b) entsprechende einseitig gewellte Überstruktur ist jedoch die 'Koinzidenzfähigkeit'.

Die bisherigen Ausführungen gestatten eine weitere Verfeinerung. Wir müssen nach dem oben eingeführten Begriff der Punktlagenkoinzidenz bei der Überkristallbildung und den dabei resultierenden 'Koinzidenzstrukturen' zwischen (a) scharf definierten, (b) unscharf definierten, (c) zufälligen Koinzidenzen und (d) koinzidenz-unfähigen Strukturen unterscheiden.

Bei Fall (a) liegen genau  $n$  'Zellen' in der Halbwelle, bei Fall (b)  $n$  oder  $n+1$ , während für Fall (c) und noch weniger für Fall (d) diesbezüglich keine Voraussetzungen bestehen. Dabei brauchen die 'Zellen' keine ganzen Zellen zu sein, es können auch Halb-, Viertel-, ... Zellen sein. Bei der exakten Überstruktur des Antigorits mit kristallinem Interferenzbild sind es z. B. 8,5 Zellen = 17 Halbzellen auf beiden Halbwellen — er gehört zu Fall (a). Im Fall (b), wo die Punktlagenkoinzidenz ebensogut nach  $n$  wie nach  $n+1$  Zellen eintreten kann, resultieren zwei verschiedene Sehnenvektoren  $A_1$  und  $A_2$  als Überperioden in statistischer Folge, die selbst in ihrer Richtung ein wenig schwanken können. Fig. 6(e) zeigt den zur Fig. 6(b) analogen Fall, der sich genauso auch für Fig. 6(c) angeben lässt. Die Streuamplitude für eine solche Alternativkette aus zwei verschiedenen Bogenstücken lässt sich nach Gleichung (26) in K. I berechnen, wenn man die verschiedenen Mittelpunkte der einzelnen Bogenstücke durch weitere Phasenglieder in Rechnung setzt. Das zu erwartende Interferenzbild gleicht bezüglich der  $A$ -Richtung in etwa dem einer eindimensionalen Flüssigkeit (vgl. Zernike & Prins (1927)). Die Mittelpunkte und damit auch deren Phasenglieder lassen sich mit einer binomischen Verteilung festlegen. Daher ist die 'Mittelpunkts-Streuung' nicht uneingeschränkt flüssigkeitsähnlich, sondern nur 'binomisch flüssigkeitsähnlich'. Die Interferenzbilder von Fall (c) und (d) werden von den Streuformeln in K. I erfasst, es handelt sich bei diesen beiden Fällen im wesentlichen um Ringstücke wie in der dortigen Fig. 1.

Zu Fall (b), (c) und unter Umständen auch (d) gehört wahrscheinlich eine weitere Klasse der Serpentine, die keine definierte Überperiode aufweisen. Die zweischichtigen polaren Tonminerale der Kaolingruppe reihen sich unter (d) oder, soweit sie dem Begriff der Koinzidenz unterworfen werden können, unter (c) ein; (b) kommt für sie kaum infrage. Die Tendenz zur Krümmung dieser Minerale kann durch Fernkräfte, die über mehrere Schichten reichen (z. B. 6 beim Nakrit), oder durch Kationenaustausch gemindert werden. Es ist denkbar, dass bei Unterdrückung der Krümmungstendenz durch solche 'interne Fernkräfte' die Wachstumsfähigkeit der Kriställchen in den dabei resultierenden Spannungsfeldern untergeht und auf dieser Basis auch eine Erklärungsmöglichkeit für die Kleinheit der Tonkriställchen gefunden werden kann. Natürlich bezieht sich dies vor allem auf die Periode, die bei unbehinderter Krümmung auf dem Kreis liegen würde. Wenn  $c$  die Periode des Schichtabstandes ist, muss dies nicht die  $a$ - oder  $b$ -Periode, sondern es kann auch eine dazwischen liegende Richtung sein. Bei den dreischichtigen Tonmineralen der Montmoringsgruppe liegen bezüglich möglichen Krümmungserscheinungen ähnliche Verhältnisse wie bei den Glimmern vor. Die Bestimmung der optischen Konstanten von Schichtmineralen, die zur Krümmung neigen, ist immer gefärbt von Spannungszuständen. Die oft stark schwan-

kenden Achsenwinkel einiger Schichtminerale sind wahrscheinlich eine direkte Folge von solchen Spannungszuständen durch unterdrückte Krümmung.

### 3. Kleinwinkelstreuung

Die im Kleinwinkelgebiet gestreute Amplitude ist bis auf den Faktor einer gleichmässigen Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r}) = \bar{\varrho}$  gleich der Fouriertransformierten der Gestaltfunktion  $g$

$$G(\mathbf{r}^*) = \mathfrak{F}(g), \tag{12}$$

wenn man sich auf eine einzige Partikel beschränkt. Zunächst separieren wir wieder wie in K. I den achsialen Anteil durch Produktdarstellung

$$g(\mathbf{r}) = g_1(x)g_2(r, \varphi). \tag{13a}$$

Hierin ist

$$g_1(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -N_1/2 \cdot a > xa > +N_1/2 \cdot a \\ 1 & \text{für } -N_1/2 \cdot a < xa < +N_1/2 \cdot a \end{cases}, \tag{13b}$$

und nach Fig. 7

$$g_2(r, \varphi) = \begin{cases} 0 & \text{für } r_i > r > r_a \text{ oder } \varphi_0 > \varphi > \varphi_0 + 2\pi/p \text{ oder beides,} \\ 1 & \text{für sowohl } r_i < r < r_a \text{ als auch } \varphi_0 < \varphi < \varphi_0 + 2\pi/p. \end{cases} \tag{13c}$$

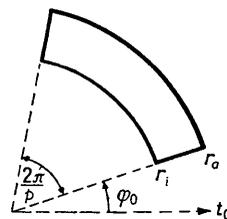


Fig. 7. Zur Ableitung des Gestaltfaktors (Kleinwinkelstreuung) unvollständiger Zylinderringe.

Daraus ergibt sich sofort die Produktdarstellung der Amplitude

$$G(\mathbf{r}^*) = G_1(x^*)G_2(r^*, \varphi^*) \tag{14a}$$

mit

$$G_1(x^*) = \int_{-N_1/2}^{+N_1/2} \exp[-2\pi i x^* x] dx = \frac{\sin N_1 \pi x^*}{\pi x^*} \tag{14b}$$

und

$$G_2(r^*, \varphi^*) = \int_0^\infty \int_{-\pi}^{+\pi} g_2(r, \varphi) \exp[-2\pi i r^* r \cos(\varphi^* - \varphi)] r dr d\varphi. \tag{14c}$$

Für  $g_2(r, \varphi)$  verwenden wir Gleichung (15) in K. I und erhalten mit der Integraldarstellung für Besselfunktionen (Gleichung (18) in K. I) aus (14)

$$G_2(r^*, \varphi^*) = 2\pi \sum_n \frac{\sin n\pi/p}{n\pi} \times \exp[-in(\pi/p + \varphi_0 - \varphi^*)] (-i)^n \int_{r_i}^{r_a} J_n(2\pi r^* r) r dr. \tag{15}$$

Für eine grosse Anzahl ( $M \gg 1$ ) Exemplare mit paralleler Zylinderachse in einem begrenzten Bereich erhalten wir für das vom achsialen Anteil befreite Streuvermögen

$$|G_2(r^*, \varphi^*)|^2 = \sum_{j=1} |G_2^j(r^*, \varphi^*)|^2 + \sum_{j \neq k} \sum \exp[-2\pi i(\mathbf{r}^* \mathbf{r}_{jk})] G_2^j G_2^{*k}. \quad (16)$$

Hierin ist  $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$  Verbindungsvektor zwischen den Mittelpunkten des  $j$ . und  $k$ . Exemplares. Die 2. Summe liefert die Wechselwirkungsstreuung (äussere Interferenzen) und verschwindet nach Hosemann (1954) bei Integration über den gesamten Fourier-Raum, sie wirkt im wesentlichen verschiebend auf die Maxima der Partikelstreuung des 1. Gliedes. Anders liegen die Verhältnisse bei einander durchdringenden Partikeln, die wir hier ausschliessen können. Bei Unterdrückung der Wechselwirkungsstreuung ergibt sich bei Multiplikation von (15) mit der konjugiert komplexen Gleichung und bei gleichzeitigem Vollzug der Mittelung über alle möglichen  $\varphi_0$  der  $M$  Exemplare (Gleichung (24) in K. I)

$$\overline{|G_2(r^*, \varphi^*)|^2}^{\varphi_0} = |G_2(r^*)|^2 = M \cdot \sum_n \left( \frac{\sin n\pi/p}{n\pi} \right)^2 \Phi_n(r^*) \quad (17)$$

mit

$$\Phi_n(r^*) = 2\pi \int_{r_i}^{r_a} J_n(2\pi r^* r) r dr. \quad (18)$$

Mit den Gewichtsfunktionen

$$D_n^2(p) = [(\sin n\pi/p)/(n\pi/p)]^2 \quad (19)$$

folgt nach Zusammenfassung der Summation über positive und negative  $n$

$$|G_2(r^*)|^2 = M \cdot \frac{1}{p^2} \{ \Phi_0^2(r^*) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} D_n^2(p) \Phi_n^2(r^*) \}. \quad (20a)$$

Hierin ist das 1. Glied bis auf den Faktor  $\bar{\varrho}^2$  gleich dem um  $(1/p)^2$  geschwächten Streufaktor eines Einringröllchens (wenn  $r_a - r_i = c$  ist). Integration liefert

$$\Phi_0(r^*) = \frac{1}{r^*} \{ r_a J_1(2\pi r^* r_a) - r_i J_1(2\pi r^* r_i) \} \quad (20b)$$

(vgl. Jagodzinski & Kunze, 1954, Gleichung (13)). Wie früher bei den Weitwinkelinterferenzen spiegeln sich auch hier im Kleinwinkelgebiet geschlossene Röllchen wieder. Durch das 1. Glied von (20a) werden also geschlossene Röllchen vorgetäuscht, deren Dichteverteilung aber nicht  $\bar{\varrho}$ , sondern  $\bar{\varrho}/p$  ist. Die Überlagerung durch das 2. Glied, das für geschlossene Röllchen verschwindet, ist umso stärker, je kleiner der Öffnungswinkel der Ringfragmente, d. h. je grösser  $p$  ist. Je mehr Röllchenfragmente in der Probe vorliegen, umso mehr wird demgemäss das Kleinwinkelbeugungsbild geschlossener Ringe verwischt. Das 2. Glied von (20a) ist einer geschlossenen Integration nicht zugänglich, lässt sich jedoch auf graphischem Wege mit einem Integrationsplanimeter erfassen. Für viele Zwecke, z. B. bei kleinen Wandstärken, genügt eine Abschätzung.

In Fig. 8 wird das Kleinwinkelbeugungsbild eines Einringröllchens mit definiertem Innen- und Aussenradius ( $r_i = 130$ ,  $r_a = r_i + c = 137,3$  Å) verglichen mit demjenigen von 2 Halb- und 4 Viertel-Ringen. Die Anzahl der streuenden Elektronen ist auf diese Weise für alle drei Fälle dieselbe. Beim Einringröllchen liegen die ausgeprägten Nebenmaxima unter sich so gut wie äquidistant, nur das 1. hat vom 'Reflex' (000) einen grösseren Abstand — ähnlich wie das 1. Nebenmaximum bei der Feinstruktur des Gestaltfaktors der reinen Partikelstreuung. Fig. 8 zeigt in markanter Weise bei abnehmendem Öffnungs-

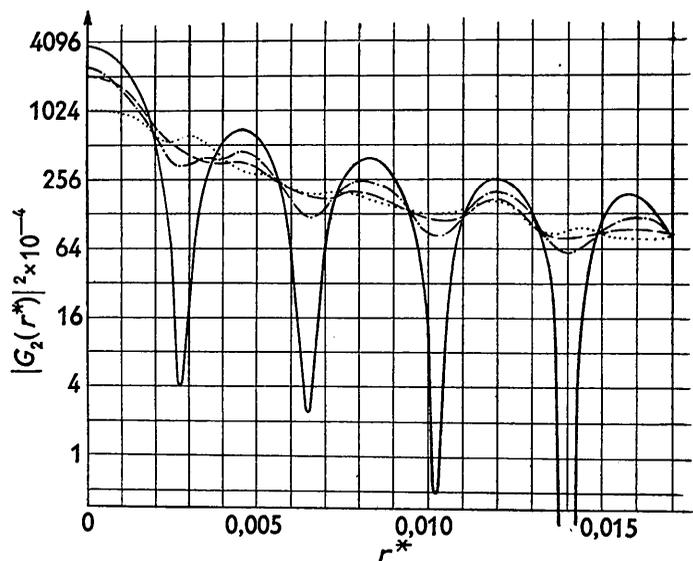


Fig. 8. Gestaltfaktor im Kleinwinkelgebiet, berechnet nach (24), (25) und (22) bzw. (27) für (a) —————  $M$  vollständige Einringröllchen; (b) - - - - -  $2M$  Halbringe; (c) ········  $4M$  Viertelringe; (d) - · - · - =  $\frac{1}{2}\{(a) + (c)\}$ .  $r_i = 130$  Å,  $r_a = r_i + c = 137,3$  Å. (Ordinatenmassstab: Zweier-Logarithmen.)

winkel der Ringfragmente (d. h. bei wachsendem  $p$ ) die zunehmende Dämpfung der Maxima des Einringröllchens und die steigende Verlagerung derselben zugunsten des 2. Gliedes von (20a). Die Nachbarordnungen der 0. Besselfunktion bestimmen mehr und mehr den Charakter des Beugungsbildes, führen zu Intensitätsverschiebungen und lassen neue Maxima sichtbar werden. Bei 2 Halbringen ist trotz weitgehender Abtragung der 'Gipfel' und Auffüllung der 'Täler' der Charakter noch zu erkennen. Unterhalb des Öffnungswinkels  $\pi$  jedoch, wo  $p$  grösser als 2 wird, ändern sich diese Verhältnisse ganz empfindlich. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Hauptordnung der wirksamen Besselfunktionen 0 ist, worauf schon in K. I verwiesen wurde. Bei hohen Hauptordnungen bleibt der Charakter des Beugungsbildes erhalten, wie es Fig. 3 in K. I lehrt. Hieraus erleuchtet, welche Schwierigkeiten sich der Kleinwinkelanalyse bezüglich der Röllchendimensionen (schwankende Radien etc.) durch unvollständige Röllchen und Ringfragmente in den Weg stellen. Hinzu kommen die maxima-verschiebenden Einflüsse des vernachlässigten 2. Gliedes von (16). Nach Hosemann (1954) spielt dieses Glied vor allem dann eine Rolle, wenn das sog. 'Wirkungsbereichsvolumen' eines Röllchens das Röllchenvolumen wesentlich übersteigt und dadurch die Röllchen zueinander korreliert werden. In diesem Fall, wie man aus (16) abliest, bekommt das 1. Nebenmaximum zumindest einen zu  $M^2$  proportionalen 'kristallinen' Anteil.

Die oben besprochene Dämpfung der Maxima erkennt man am deutlichsten bei  $r^* = 0$  (Nullpunkt des Fourierraumes). Dessen Umgebung lässt sich wegen der asymptotisch geltenden Beziehung

$$J_n(z) \sim \frac{z^n}{n! 2^n} \quad \text{für } |z| \ll 1 \quad (21)$$

auf leichte Weise berechnen. Zunächst folgt hiermit aus (18)

$$\Phi_n = 2 \cdot \pi^{n+1} \frac{n+1}{(n+2)!} r^{*n} (r_a^{n+2} - r_i^{n+2}); \quad \Phi_0 = 2\pi\bar{r}c. \quad (22)$$

In  $\Phi_0$  ist durch  $(r_a + r_i)/2 = \bar{r}$  ein mittlerer Radius definiert,  $\Phi_0$  selbst ist von  $r^*$  unabhängig und gleich der Querschnittfläche eines Einringröllchens. Für  $r^* = 0$  verschwinden alle  $\Phi_n$  mit  $n \neq 0$ , d. h. am Nullpunkt des Fourierraumes verschwindet das 2. Glied des Gestaltfaktors (20a).

Der gesamte Streufaktor im Kleinwinkelgebiet unter Einbeziehung der mittleren Elektronendichte wird nach (12) und (14)

$$|R(r^*, x^*)|^2 = \bar{\rho}^2 |G_1(x^*)|^2 |G_2(r^*)|^2. \quad (23)$$

Da man immer das Produkt aus Radial- und Achsial-Anteil misst, können Inhomogenitäten der Kleinwinkelreflexe sowohl von der einen als auch von der anderen Komponente herrühren.

Am Nullpunkt des Fourierraumes wird

$$|G_1(0)|^2 = (N_1 a)^2 \quad \text{und} \quad |G_2(0)|^2 = M \cdot \{(2\pi/p)\bar{r}c\}^2 \quad (24)$$

( $N_1 a$  = achsiale Länge der Ringe bzw. Ringfragmente). Folglich

$$|R(0, 0)|^2 = M \cdot (v\bar{\rho})^2 \quad \text{mit } v = (2\pi/p)\bar{r}cN_1 a; \quad (25)$$

$v$  ist darin das Volumen und  $v\bar{\rho}$  die gesamte Elektronenzahl eines Ringes bzw. Ringfragmentes. Liegen mehrere  $p$  in statistischem Sinne vor, so ist  $|R|^2$  linear in  $M$  aufzuteilen. In Fig. 8 ist dies für den Fall von  $M$  Einringröllchen,  $2M$  Halbringen und  $4M$  Viertelringen, deren Streufaktoren mit gleicher Wahrscheinlichkeit ( $\frac{1}{3}$ ) addiert wurden, geschehen.

#### 4. Zusammenfassung

Auf dem Wege über die Faltungsoperationen lassen sich die Beugungserscheinungen von unvollständigen zylindrischen Gittern erschöpfend erfassen. Man stösst dabei wie beim Realkristall auf den 'zylindrischen Gestaltfaktor'. Die Grösse der 'Hauptordnung' der an der Streuung teilnehmenden Besselfunktionen ist verantwortlich für den Charakter des Beugungsbildes; je grösser die Hauptordnung ist, umso geringer ist der Einfluss der 'Nachbar'- und 'Nebenordnungen' auf das Beugungsbild. Bei vollständigen Ringen treten die beiden letzteren nicht auf, sie stören umso mehr, je kleiner der Öffnungswinkel der Ringfragmente ist. An einem numerischen Beispiel werden diese Verhältnisse im Weitwinkelgebiet, an einem anderen für kleine Winkel studiert. Mit Hilfe des 'Koinzidenz'-Begriffes lassen sich zylindrische Strukturen, vor allem die polaren Zwei-Schichtminerale auf einfache Weise klassifizieren.

Erst bei der Drucklegung dieser Schrift wurde dem Verfasser eine Abhandlung aus demselben Fragekomplex von J. WASER — *Acta Cryst.* (1955) 8, 142 bekannt, auf die hier nur noch hingewiesen werden kann. Die Ergebnisse dieses Autors sind ähnliche und in der vorliegenden Schrift mit enthalten.

Die vorliegende Schrift entstand am Rande der genannten Antigoritarbeit, deren Anregung ich Herrn Prof. Dr Jagodzinski verdanke. Meiner Frau, Carmen Kunze, danke ich für die Herstellung der Reproduktionen.

#### Schrifttum

- HOSEMAN, R. (1954). *Z. Elektrochem.* 58, 271.  
 JAGODZINSKI, H. & KUNZE, G. (1954). *N. Jb. Min. Mh.* 4/5, 95.  
 JAHNKE, E. & EMDE, F. (1948). *Tafeln höherer Funktionen.* Leipzig: Teubner.  
 KUNZE, G. (1956). *Acta Cryst.* 9, 841.  
 WATSON, G. N. (1952). *A Treatise on the Theory of Bessel Functions.* Cambridge: University Press.  
 ZERNIKE, F. & PRINS, J. A. (1927). *Z. Phys.* 41, 184.