

Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten als ein Hilfsmittel zur Kristallstrukturbestimmung

Von

F. SCHOSZBERGER

Aus dem I. chemischen Universitätsinstitut Wien

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. 10. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 10. 1937)

Kennzeichnend für die Absorption von Röntgenstrahlen ist ein Energieverbrauch, der eintritt, wenn in den Strahlengang zwischen der Röntgenröhre und dem Spektrographen die dünne Schicht einer festen, flüssigen oder gasförmigen Substanz eingeschaltet wird. Auf der photographischen Platte entsteht so, an einer für jedes Element charakteristischen Stelle, im kontinuierlichen Spektrum ein Schwärzungssprung.

Der Schwächungskoeffizient μ hängt sowohl von der Wellenlänge des eingestrahnten Röntgenlichts als auch von der chemischen Zusammensetzung und von der Dichte der absorbierenden

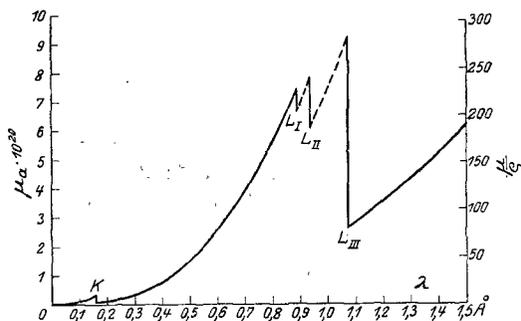


Fig. 1. Absorption der Röntgenstrahlen an Platin.

Substanz ab. Auf die Masseneinheit bezogen bedeutet der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$ (wenn ρ die Dichte der Substanz ist), die Absorption welche 1 g der Substanz auf eine Fläche von 1 cm² verteilt hervorbringt. Die Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten der Röntgenstrahlen an Platin von der Wellenlänge, wird durch die Figur 1 wiedergegeben.

Im allgemeinen steigt $\frac{\mu}{\rho}$ mit zunehmender Wellenlänge stetig an, nur an den Stellen $\lambda = \lambda_K; \lambda_{LI}; \lambda_{LII} \dots$ etc. ist der Schwächungskoeffizient in der Weise unstetig, daß er beim Überschreiten dieser Wellenlänge auf einen beträchtlich niedrigeren Wert sinkt. Diese scharfen Adsorptionskanten sind ein unmittelbarer Hinweis auf das Vorhandensein von diskreten Energiestufen im Atom und konnten von W. KOSSEL mit Hilfe des BOHR'schen Atommodell auf einfache Weise erklärt werden. Passiert die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes die *K*-Grenze, so reicht die Energie des Röntgenquants gerade aus, um ein Elektron aus der *K*-Schale zu werfen und an die Oberfläche zu befördern. Diese neue Möglichkeit für das Röntgenquant absorbiert zu werden, äußert sich in einem gesteigerten Wert der Absorptionskoeffizienten. Ist die *K*-Grenze passiert, so nimmt die Absorption regelmäßig ab, bleibt aber immer größer als der Wert der Absorption vor der Kante. Da die *K*-Grenze dem Transport des *K*-Elektrons nach einer der unbesetzten Bahnen an der Peripherie des Atoms entsprechen muß, so ist sie immer kurzwelliger als die härteste Linie des *K*-Emissionsspektrums.

Die Schärfe der Absorptionskanten ist ziemlich groß, doch haben H. FRICKE¹ und G. HERTZ² eine *Feinstruktur* entdeckt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß bei den verschiedenen Elementen an der harten Seite der Kante die Absorption nicht monoton, wie in Figur 1, verläuft, sondern daß dort Schwankungen auftreten. Die Schwankungen des Absorptionskoeffizienten sind an der *K*-Kante am deutlichsten und erstrecken sich bis zu einigen 100 Volt von der Kante weg und sind bei Metallen ausgebreiteter als bei Gasen. Je weiter man sich von der Kante entfernt umso größer werden die einzelnen Maxima und Minima der Feinstruktur und Messungen am Eisen^{3 u. 4} haben die wichtige Erkenntnis gebracht, daß die Feinstrukturmaxima bei höheren Temperaturen ausgeglättet werden (Fig. 2).

Man hat die Erscheinung der Feinstruktur oft mit doppelten Elektronensprüngen im Atom zu deuten versucht, bei welchen ein *K*-Elektron und ein *M*-Elektron aus dem Atom entfernt werden und eine sprunghafte Änderung des Absorptionskoeffizienten

¹ H. FRICKE, *Physic. Rev.* **16** (1920) 202.

² G. HERTZ, *Z. Physik* **3** (1920) 19.

³ J. D. HANAWALT, *Z. Physik* **70** (1931) 293; *Physic. Rev.* **37** (1931) 715.

⁴ W. SJOERDSMA, *Physica* **4** (1937) 29.

bzw. Zunahme desselben verursachen⁵. Es schafft jedoch diese Deutung einige Schwierigkeiten, die schon im allgemeinen Aussehen der Maxima und Minima liegen. Denn nach der Theorie der mehrfachen Ionisation muß man erwarten, daß die Neben-

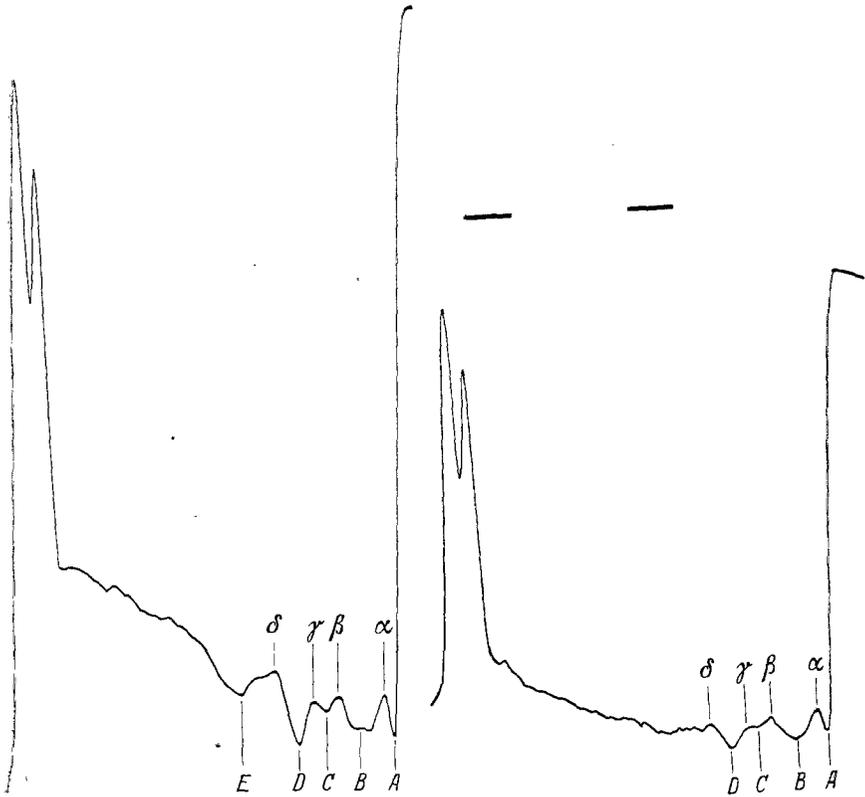


Fig. 2a.

Fig. 2b.

Fig. 2a und b. Die Feinstruktur des Eisens bei 600° und 830°.⁴

kanten an der kurzwelligen Seite schärfer begrenzt sind als an der langwelligen, d. h. die Feinstruktur Maxima und Minima müssen ein der Hauptkante ähnliches Aussehen haben, eine Forderung, die das Experiment nicht erfüllt hat. Eine weitere Schwierigkeit erhebt sich dann, wenn bei ausgebreiteter Feinstruktur 3-, 4- oder 5fache Elektronensprünge angenommen werden müssen,

⁵ G. A. LINDSAY u. H. R. VOORHEES, Philos. Mag. 6 (1928) 910.

die in hohem Maße unwahrscheinlich sind. Endlich ist der deutliche Temperatureinfluß auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten mit einer mehrfachen Ionisation nicht im Einklang, und HANAWALT³ hat gezeigt, daß ein und dasselbe Element, das im festen Zustand eine ausgeprägte Feinstruktur zeigt, im Dampfzustand keine oder nur undeutliche Schwankungen erkennen läßt.

Diese Tatsachen führen direkt zu anderen Vorstellungen über die Ursachen der Feinstruktur, die nicht im einzelnen *Atom* begründet sein kann, sondern als eine Eigenschaft von Atomaggregaten, Molekülen und Kristallgittern zu deuten ist. Die hier einsetzende Theorie von KRONIG⁶ hat sich zunächst die Frage vorgelegt: was geschieht mit dem bei dem Absorptionsvorgang herausgeworfenen Elektron, welches ist sein Endzustand im Kristallgitter eines Metalls. Bei der Erforschung der elektrischen Eigenschaften von Metallen hat F. BLOCH⁷ mit Erfolg eine Vorstellung eingeführt, die sich vielleicht so formulieren läßt: man kann den Einfluß des Kristallgitters auf die am schwächsten gebundenen Elektronen (Leitungselektronen) ersetzen durch ein elektrisches Potentialfeld, welches dieselben Perioden wie das Gitter hat. Die Theorie KRONIGS dehnt diese Betrachtungsweise auf alle Elektronen im Atominnern aus, wie weit jedoch damit zu rechnen ist, soll weiter unten gezeigt werden.

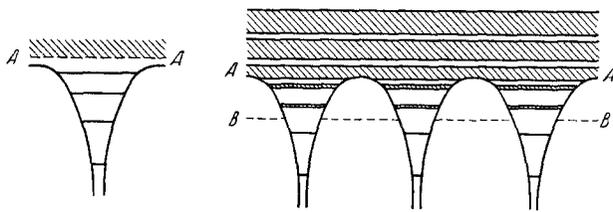


Fig. 3.

In der Figur 3 ist links das Energiespektrum eines Elektrons schematisch dargestellt, das aus einer Reihe von diskreten stationären Zuständen (unterhalb *A-A*) besteht und von denen die tieferen die Röntgenterme, die höheren die optischen Terme darstellen. Darüber (oberhalb *A-A*) liegt das kontinuierliche Gebiet. Überträgt man dieses Schema auf ein Kristallgitter, so ist der Potentialverlauf in geeigneter Weise zusammensetzen, wie

⁶ R. DE L. KRONIG, 1. Z. Physik **70** (1931) 317; 2. Z. Physik **75** (1932) 191; 3. Z. Physik **75** (1932) 468.

⁷ F. BLOCH, Z. Physik **52** (1929) 555.

das rechts in der Figur 3 geschehen ist. Dort stellen die schraffierten Gebiete die erlaubten Zonen dar, dazwischen liegen die verbotenen Zonen. Das Nullpotential liegt ungefähr in der Höhe *B-B*. Durch ein solches Gitter kann sich ein Elektron in beliebiger Richtung fortbewegen, eine Bewegung, die jedoch nicht mit jeden beliebigen Wert der Energie erfolgen kann, da das Energiespektrum abwechselnd aus erlaubten und verbotenen Zonen besteht.

Das wesentliche ist nun, daß die erlaubten und verbotenen Zonen beim Kristallgitter auch noch in ein Gebiet erstrecken, das beim isolierten Atom schon als kontinuierliches Gebiet aufgefaßt wird. Der Beweis dafür, daß sich die verbotenen Zonen auch noch in einem Abstände von einigen 100 Volt oberhalb der Linie *A-A* (Fig. 3) geltend machen, haben Versuche⁸ von beschleunigt auf Metallkristalle aufprallende Elektronen gezeigt, weil dort ausgeprägte Maxima der Reflexion auftreten, wenn die Energie des aufprallenden Elektrons gerade der einer im Kristall verbotenen Zone entsprach.

Man kann jetzt den Absorptionsvorgang folgendermaßen darstellen; ein Röntgenquant mit einer größeren Energie als die der Kante würde imstande sein, das Elektron nach einem beliebigen Energieniveau zu versetzen, wenn es mit allen beliebigen Geschwindigkeiten durch das Gitter im Kristall laufen könnte. Nach dem was oben auseinandergesetzt wurde sind jedoch gewisse Geschwindigkeiten in bestimmten Richtungen verboten, nämlich dort wo die korrespondierenden Materiewellen am Kristallgitter eine Reflexion erfahren. Die Diskontinuitäten der Feinstruktur entstehen also in *der Nähe* der Netzebenen des Kristalls und das so gebildete Absorptionsspektrum müßte aus Gebieten endlicher Absorption und aus Gebieten wo die Absorption Null wird zusammengesetzt sein — wenn sich das losgelöste Elektron in *einer* ausgezeichneten Richtung fortbewegen würde. Die Lage der Zonen im Kristall ist jedoch von der Bewegungsrichtung des Elektrons abhängig, weil sich dieses auch in schiefer Richtung bewegen kann. Aber auch dann werden die tiefsten erlaubten Zonen sehr schmal sein und mit den Röntgentermen zusammen fallen. Im oberen Teil des Energiespektrums jedoch, in

⁸ C. DAVISSON u. L. H. GERMER, *Physic. Rev.* **30** (1927) 705; *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **14** (1928) 317, 619; E. RUPP, *Ann. Physik* **85** (1928) 981; *Z. Physik* **61** (1930) 587; *Ann. Physik* **5** (1930) 453.

dem die verbotenen Zonen schmal sind, werden diese jetzt anders zur Bewegungsrichtung des Elektrons liegen.

Diese Richtungsabhängigkeit der Lage der verbotenen Zonen bringt es mit sich, daß die *K*-Absorptionsbande nicht aus einzelnen Stücken besteht, sondern daß nur Schwankungen auftreten wie sie auch experimentell gefunden wurden. Quantenmechanisch bedeutet das, daß die mit dem herausgeworfenen Elektron verbundene DE BROGLIE-Welle an den Atomen des Gitters gestreut wird, ihre Ausbreitung aber in gewissen Richtungen durch die Interferenz der Streuwelle mit der Primärwelle verhindert wird. Die verbotenen Zonen sind danach eine Folge der BRAGGSchen Reflexionen der Primärwelle an einer bestimmten Netzebene ($\alpha\beta\gamma$).

Da die Energie in jeder Richtung des Raumes anwächst wenn man sich vom Nullpunkt entfernt, so besetzen die Elektronen beim Eindringen in das Potentialfeld des Gitters zunächst die Umgebung des Nullpunktes und danach die weiter außen liegenden Regionen. Schließlich ist das Gebiet des Raumes besetzt, das von einer Fläche konstanter Energie umschlossen ist. Liegt diese Grenzfläche in einem Gebiet des Raumes, in dem die Elektronen schon als weitgehend frei betrachtet werden können, so bildet sie angenähert eine Kugel.

Der zugehörige Energiewert, vom mittleren Gitterpotential aus gerechnet, wird von KRONIG mit

$$W = \frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8md^2} \quad (1)$$

angegeben (wo *m* die Masse des Elektrons und *d* die Gitterkonstante des kubisch angenommenen Gitters und $\alpha\beta\gamma$ die Indizes der Netzebenen bedeuten).

Aus der Theorie folgt ferner, daß die minimale Energie, für die sich noch eine Diskontinuität in der Feinstruktur geltend macht, gegeben ist durch den Ausdruck

$$W_0 = \frac{h^2}{8md^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

(wo *N* die Anzahl der Elektronen im Elementarkörper ist).

Um die experimentellen Ergebnisse mit denen der Theorie vergleichen zu können, müssen wir den Abstand der Kante vom Nullniveau kennen, da die Abstände der Maxima und Minima von der Hauptkante aus gemessen werden. Aus dem photoelek-

trischen Effekt kennt man das RICHARDSON-Potential ϕ , das nötig ist, um die energiereichsten Elektronen aus dem Kristall zu entfernen, und außerdem ist der Abstand V_0 des Nullniveaus im Kristall, von Potential im Außenraum, durch die Messungen von RUPP⁹ ermittelt worden. Der Unterschied dieser beiden Größen ist gerade der gewünschte Abstand W der Hauptkante vom Nullniveau des Potentials. Das Nullniveau (in Fig. 3 die Linie $B-B$) ist so definiert, daß das mittlere Potential in Bezug auf das Nullniveau verschwindet.

Beim Kupfer beispielsweise beträgt dieser Abstand 11 Volt und ist zu dem von der Hauptkante gemessenen Wert zu addieren. Die Resultate, die die Theorie liefert, sind nur dann quantitativ auszuwerten, wenn, wie betont wurde, die Elektronen schon als weitgehend frei betrachtet werden können. Das heißt aber, daß sich in der Nähe der Hauptkante Unstimmigkeiten ergeben werden, die jedoch, je weiter man von der Hauptkante entfernt ist, immer kleiner und bedeutungsloser werden. Die Gleichung 1 verlangt, daß eine Vergrößerung der Gitterkonstante, wie sie durch thermische Ausdehnung eintreten kann, ein Zusammenrücken der Maxima und Minima stattfindet. Das Experiment hat dies bestätigt¹⁰. Man kann ferner annehmen, daß die Stöße zwischen den Elektronen und dem Gitter, bei höherer Temperatur, wegen der großen Störung der Periodizität des Gitterpotentialfeldes häufiger werden müssen. Das muß eine Verschmierung der scharfen Grenzen zwischen erlaubten und verbotenen Zonen zur Folge haben. Diese Ausglättung macht sich zunächst bei den von der Hauptkante entfernteren Diskontinuitäten bemerkbar, weil in den höheren Zonen die verbotenen Gebiete schmaler und daher leicht zu verwischen sind.

An Hand der Kurven der Feinstruktur von Cu, Ni, Co, Fe, Cr usw. konnte gezeigt werden¹¹, daß der Typus der Feinstruktur bei diesen und ähnlichen Metallen übereinstimmt. Das Gemeinsame aller dieser Metalle besteht darin, daß sie kubisch raumzentrierte Gitter bilden. Eine weitere wichtige Stütze der Theorie bildete die Untersuchung eines Mischkristalls von Cu+Au, die darlegen konnte, daß erstens die Feinstruktur der reinen Komponenten in ihren Einzelheiten verschieden sind, und daß zweitens

⁹ E. RUPP, loc. cit.

¹⁰ J. D. HANAWALT, W. SJOERDSMA, loc. cit.

¹¹ D. COSTER u. J. VELDKAMP, Z. Physik **74** (1932) 191.

der Mischkristall an *beiden* Kanten die gleiche Feinstruktur aufweist. Das ist nach der Theorie auch verständlich, weil die Endzustände eines Elektrons in einen Mischkristall die gleichen sein müssen, gleichgültig ob das herausgeworfene Elektron aus einem Kupfer- oder Goldatom stammt. Auch aus dem rechten Teil der Fig. 3 ist zu sehen, daß die Potentialfelder der höheren verbotenen und erlaubten Zonen für mehrere Atome die gleichen und gemeinsam sind.

In diesem Zusammenhang bleibt noch zu erwähnen, daß COSTER und VELDKAMP¹¹ bei den Metallen Kupfer und Zink einen charakteristischen Unterschied in der Feinstruktur feststellen konnten, der mit den verschiedenen Schmelzpunkten dieser Metalle erklärt werden kann. Denn die Störung des Gitterpotentials durch die Wärmebewegung ist um so größer, je näher man an den Schmelzpunkt des betreffenden Metalls heranrückt, so daß bei Zimmertemperatur die Störung beim Kupfer (Schmp. 1080°) weniger ins Gewicht fällt als beim Zink (Schmp. 420°). Dies ist auch der Grund weshalb man beim Gallium früher vergebens nach einer Feinstruktur gesucht hat, denn hier sind bei Zimmertemperatur die erlaubten und verbotenen Zonen schon so verschmiert, daß jede Feinstruktur ausgeglättet erscheint. Erst die Untersuchung bei tiefen Temperaturen¹² lieferte die Auflösung der Feinstruktur.

Die Ergebnisse der experimentellen Prüfungen der KRONIGSchen Theorie haben deren Richtigkeit weitgehend bestätigt und es lag vielleicht die Frage nahe, ob die Deutung der Feinstruktur der Absorptionskanten ein Hilfsmittel zur Bestimmung von Kristallstrukturen an Metallen sein könnte. Die Ansätze dazu lieferte KRONIG⁶, der die theoretische und experimentell gefundenen Maxima und Minima der Feinstruktur von Kupfer und Eisen den einzelnen Netzebenen ($\alpha\beta\gamma$) zuzuordnen versucht hat.

In der Fig. 4a ist als Abszisse von rechts nach links die Summe $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$ aufgetragen und als Ordinate die Flächenhäufigkeit H , mit der eine Ebene $\alpha\beta\gamma$ im Kristall auftritt. Für den Fall des Kupfers zeigt die Fig. 4b die dazugehörige Absorptionskurve. Es ist zu erkennen, daß die einzelnen Unregelmäßigkeiten im Absorptionskoeffizienten viel zu dicht liegen, um einzeln zur Geltung kommen zu können. Es sind deshalb in Fig. 4a diejenigen Indizestripel, die zu einer einzigen Schwankung Anlaß

¹² W. W. MURCH, Physic. Rev. 50 (1936) 197.

geben, durch eine darübergestellte Klammer zusammengefaßt worden. Man erkennt die gute Übereinstimmung der beiden Figuren. Die Netzebene mit kleinen Indizestripeln $\alpha\beta\gamma$ geben keinen Anlaß zu Schwankungen im Absorptionskoeffizienten, da diese Netzebenen, die Grenzfläche, jenseits welcher konstante Energie herrscht, schneiden.

Später sind in dieser Richtung die Untersuchungen an

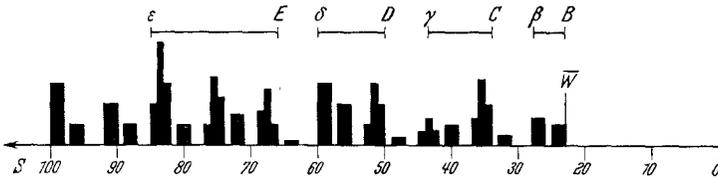


Fig. 4a.

γ -Legierungen, CuBe, NiO, AuCu₃ und am Gallium¹³ fortgesetzt worden. Es zeigte sich, daß in den Fällen, wo ein einfacher Gittertypus vorliegt, die Zuordnung der Maxima und Minima zu Häufungen von Netzebenen gemacht werden kann.

Doch soll im Gegensatz zu SMOLUCHOVSKI¹³ anschließend gezeigt werden, daß die Zuordnung bei der γ -Legierung Cu₅Zn₈ offenbar nicht gelungen ist. Diese Legierung kristallisiert kubisch mit 52 Atomen in der Zelle, eine Zahl die sich aus der Überlegung ergibt, daß die Gesamtmasse der Atome einer Gitterzelle dividiert durch das Volumen der Zelle gleich der Dichte des Kristalls sein muß.

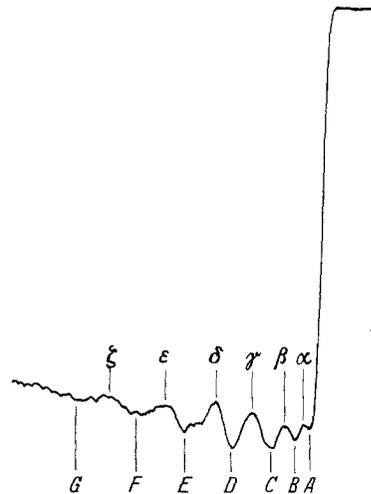


Fig. 4b.

Fig. 4a u. b. Die Feinstruktur des Kupfers.⁶

$$\sigma = \frac{N \cdot A \cdot m_H}{V}$$

A = Atomgewicht, $m_H = 1.65 \cdot 10^{-24} g$, V = Volumen der Zelle.

¹³ R. SMOLUCHOVSKI, Z. Physik **94** (1935) 775; **95** (1935) 588; Physic. Rev. **50** (1937) 201.

Die 52 Atome dieser Verbindung setzen sich aus 20 Cu Atomen, die eine 12- und eine 8-zählige Punktlage und 32 Zn-Atome, die eine 8- und eine 24-zählige Punktlage besetzen. Die Richtigkeit der aus röntgenographischen Daten von A. J. BRADLEY und C. GREGORY¹⁴ bestimmten Struktur ist gelegentlich der Untersuchung einer anderen γ -Legierung¹⁵ angezweifelt worden, weil eine Überprüfung der angegebenen Intensitätswerte Differenzen ergab, die bei DEBYE-SCHERRER Reflexionen mit kleinen Indizestripeln liegen, einem Gebiet also, das gegen kleinere Parameteränderungen der Atome in der Zelle nicht allzu sehr empfindlich ist. Um die dort gefundenen Differenzen mit der Neubeobachtung auszugleichen, müßten die Parameter nach A. J. BRADLEY und C. GREGORY, die in den Strukturfaktor eingehen, größere Änderungen erfahren. Nur so könnte Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Intensitäten erzielt werden. Bei der Intensitätsrechnung aus DEBYE-SCHERRER Diagrammen geht man meistens nicht über den Wert $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 80$ hinaus. Wenn man jedoch mit Hilfe der Formel 2 die minimale Energie berechnet, für die noch eine Diskontinuität möglich ist, so erhält man mit $\frac{h^2}{8m\bar{a}^2} = 0'481 V$ für die Summe $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$ einen Wert von 126.

$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \geq 126$ ist also der Beginn der Maxima und Minima der Feinstruktur. Wir befinden uns hier in einem Gebiet, das durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen lange nicht mehr erfaßt wird und wo — umgekehrt wie bei kleinen Indizestripel — *kleine* Änderungen der Parameter größere Änderungen des Strukturfaktors ergeben.

Die Größe der Diskontinuität der Feinstruktur für jede $(\alpha\beta\gamma)$ Netzebene ergibt sich mit einer unwesentlichen Vernachlässigung als proportional dem Strukturfaktor¹³

$$S = \sum e^{-2\pi i(\alpha x + \beta y + \gamma z)}$$

wenn xyz die Koordinaten eines Atoms in der Zelle bedeuten. Daraus errechnet sich die Intensität einer Diskontinuität als proportional

$$H \cdot |S|^2$$

wo H die Flächenhäufigkeit bedeutet.

¹⁴ A. J. BRADLEY u. C. GREGORY, *Phylos. Mag.* **12** (1931) 143; A. J. BRADLEY u. J. THEWLIS, *Proc. Roy. Soc. London A.* **112** (1926) 678.

¹⁵ F. SCHOSZBERGER, *Z. physik. Chem. A.* **29** (1935) 65.

In der Fig. 5 sind die Intensitäten der Netzebenen mit $(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) > 126$ bis 375 als Ordinate und als Abszisse die Summe $(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)$ bzw. die Voltenergien aufgetragen. Darüber

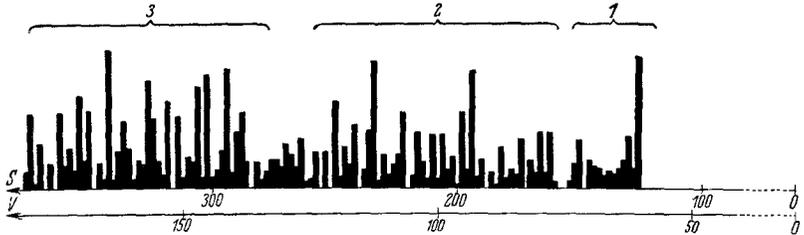


Fig. 5. Das Diagramm der BRAGGSchen Reflexionen von Cu_5Zn_8 .¹³

sind diejenigen Häufungsgruppen der BRAGGSchen Reflexionen zusammengefaßt, die nach Ansicht R. SMOLUCHOVSKIS zu einer einzigen Schwankung des Absorptionskoeffizienten Anlaß geben sollten. Die Figur 6 zeigt die dazugehörigen Photometerkurven der Cu K- und Zn K-Absorptionskanten der Legierung Cu_5Zn_8 , die der Theorie entsprechend in beiden Fällen übereinstimmen, während, wie D. COSTER und J. VELDKAMP¹¹ zeigen konnten, die Feinstrukturen der reinen Komponenten verschieden sind.

In der Tabelle 1 sind ferner die gemessenen und die nach der Formel 1 errechneten Lagen der Schwankungen angegeben.

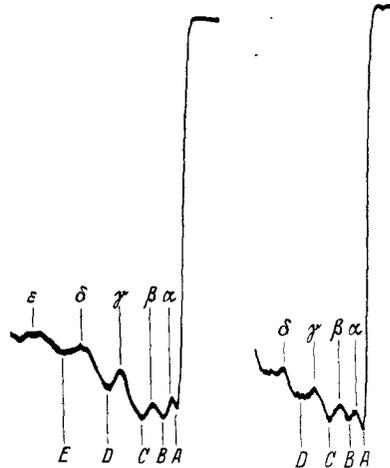


Fig. 6. Cu K-Absorptionskante des Cu_5Zn_8 und die Zn K-Absorptionskante des Cu_5Zn_8 .

Tabelle 1.

	Cu	Zn	theoretisch
	experimentell		
B — β	51	58	65
C — γ	97	99	102
D — δ	154	154	153

Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte ist ausgezeichnet, wenn man von dem ersten Wert, der noch in der Nähe der Hauptkante liegt, absieht, wo die Theorie ihren Geltungsbereich einschränken muß, weil die Annahme freier Elektronen dort nicht mehr zulässig erscheint.

Aus der Figur 5 und 6 ist zu ersehen, daß auch hier die Werte von W , bei denen Diskontinuitäten auftreten, so dicht beieinanderliegen, daß sie einzeln in den Photometerkurven nicht zur Geltung kommen. Die in der Figur 5 mit Klammer zusammengefaßten Häufungspunkte der Netzebenen lassen sich *ohne Willkür* in zwei und vielleicht auch in drei weiteren Klammern unterteilen. Die gefundene Feinstruktur stimmt demnach *nicht* gut mit den berechneten Intensitäten überein.

Daraus kann, da die Theorie KRONIGS sich in zahlreichen Fällen der Schluß gezogen werden, daß entweder der Strukturfaktor oder die Parameter der Atome *fehlerhaft sein müssen*, wie das auch schon bei der Untersuchung des γ -CuHg¹⁵ vermutet wurde. Denn die Fehler die sich bei der Neuberechnung und Schätzung der Röntgenintensitäten des γ -Messings¹⁵ ergeben haben, werden sich im Gebiet der Feinstruktur in viel stärkerem Maße in den Intensitäten der Netzebenen geltend machen.

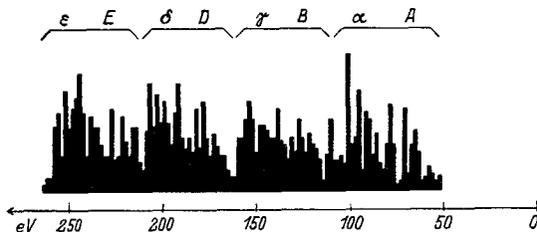


Fig. 7. Das Schema der Feinstruktur des Galliums.¹²

Daß die experimentell gefundene Feinstruktur auch bei nicht kubischen Metallen mit den berechneten Intensitäten übereinstimmen kann, zeigt die Figur 7.

In der Figur sind die Intensitäten des orthorhombischen Galliums¹⁶ mit der gefundenen Feinstruktur verglichen.

Zusammenfassung.

Aus dem Vorangegangenen ist zu ersehen, daß in geeigneten Fällen die Untersuchung der Feinstruktur der Röntgenabsorp-

¹⁶ F. LAVES, Z. Kristallogr. 84 (1933) 256.

tionskanten sehr wohl einen Beitrag zur Kristallstrukturbestimmung an Metallen liefern kann, wenn es sich darum handelt den Strukturfaktor und die Parameterwerte an hochindizierten Netzebenen auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Eine Auflösung in die Maxima und Minima der einzelnen Netzebenen kann die Feinstruktur nicht liefern.

Diese Arbeit ist mir durch ein Stipendium der Akademie der Wissenschaften zu Wien ermöglicht worden, der ich an dieser Stelle bestens danke.