Zur Beziehung zwischen dem röntgenographischen und dem arithmetischen Mittelwert der Teilchengrößen

Von Horst Müller †

69. Mitteilung von R. Fricke u. Mitarbeitern über aktive feste Stoffe
aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart[1]

(Z. Naturforschg. **2 a**, 473—474 [1947]; eingegangen am 24. Juni 1947)

Es wird gezeigt, daß der röntgenographische Mittelwert der Teilchengrößen eines aus würfelförmigen Teilchen bestehenden Kristallpulvers unter bestimmten physikalischen Voraussetzungen stets größer als der arithmetische Mittelwert der Teilchengrößen sein muß, wie auch immer die Verteilungsfunktion der Teilchengrößen beschaffen sein mag.

Die Dimensionen der Teilchen einer pulverförmigen Substanz lassen sich bekanntlich aus der Breite der Linien eines Debye-Diagrammes des Pulvers unter Zugrundelegung bestimmter Voraussetzungen berechnen. Liegt ein Pulver vor, dessen Teilchen alle dieselbe Gestalt und Größe besitzen, so erhält man eben diese Größe. Besitzen dagegen die einzelnen Teilchen zwar alle dieselbe Gestalt, aber verschiedene Größe, so erhält man nur gewisse mittlere Teilchendimensionen. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß diese röntgenographische Mittelung im Falle eines aus achsenparallelen Würfeln bestehenden, kubischen Kristallpulvers unter den der von F. W. Jones[2] entwickelten Formel zugrunde liegenden physikalischen Voraussetzungen stets zu einem Wert führen muß, der das arithmetische Mittel aus den vorkommenden Teilchengrößen übertrifft.

1. Die Formel von F. W. Jones für den röntgenographischen Mittelwert der Teilchengrößen

Ist b die sogenannte „Halbwertsbreite" einer im folgenden durchweg festgehaltenen Linie (hkl) eines einzelnen Würfelchens der Kantenlänge w und c_1 eine Proportionalitätskonstante, so gilt bekanntlich:

$$b = \frac{c_1}{w}. \tag{1}$$

Die von dem Würfelchen in den Bereich der Linie (hkl) insgesamt gestreute Röntgenleistung f kann dem Volumen des Würfelchens proportional gesetzt werden:

$$f = c_2\, w^3 \tag{2}$$

(c_2 Proportionalitätskonstante).

Ist ferner i_0 die Maximalintensität der Linie (hkl) des Würfelchens, so gilt nach v. Laue:

$$b = \frac{f}{i_0}. \tag{3}$$

Durch Gleichsetzen der rechten Seiten von (1) und (3) und Einsetzen von (2) folgt dann sofort:

$$i_0 = \frac{c_2\, w^4}{c_1}. \tag{4}$$

Die von dem ganzen Pulverstäbchen in den Bereich der Linie (hkl) insgesamt gestreute Röntgenleistung F ergibt sich durch Summation der von den einzelnen Würfelchen herrührenden Teilen. Ist w_ν die Kantenlänge des ν-ten Würfelchens und n die Zahl aller Würfelchen, so gilt also:

$$F = c_2 \sum_{\nu=1}^{n} w_\nu^3. \tag{5}$$

Die Maximalintensität I_0 der Linie (hkl) des ganzen Pulverstäbchens kann ebenfalls als Summe

[1] Die Anregung zu der oben behandelten Fragestellung stammt aus einer Arbeit von G. Weitbrecht u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 9 [1945].
Die Arbeit wurde am 16. August 1944 bei der Z. Kristallogr. zum Druck angenommen. Da diese Zeitschrift vorläufig nicht erscheint, wurde die Arbeit im Einverständnis mit der Schriftleitung dieser Ztschr. am 23. Juni 1947 an die „Zeitschrift für Naturforschung" gesandt.

[2] F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. [London] **166**, 40 [1938].

der von den einzelnen Würfelchen herrührenden Maximalintensitäten betrachtet werden. Es gilt also ferner:

$$I_0 = \frac{c_2 \sum\limits_{\nu=1}^{n} w_\nu^4}{c_1}. \tag{6}$$

Ist schließlich B die Halbwertsbreite der Linie (hkl) des ganzen Pulverstäbchens und W der röntgenographische Mittelwert aus den Würfelkanten w, so gelten analog zu (1) und (3):

$$B = \frac{c_1}{W}; \tag{7}$$

$$B = \frac{F}{I_0}. \tag{8}$$

Durch Gleichsetzen der rechten Seiten von (7) und (8) und Einsetzen von (5) und (6) erhält man das Ergebnis:

$$W = \frac{\sum\limits_{\nu=1}^{n} w_\nu^4}{\sum\limits_{\nu=1}^{n} w_\nu^3}. \tag{9}$$

2. Das Verhältnis des röntgenographischen zum arithmetischen Mittelwert der Teilchengrößen

Das Verhältnis v des röntgenographischen zum arithmetischen Mittelwert der Würfelkanten ist auf Grund von (9) gegeben durch:

$$v = \frac{n \sum\limits_{\nu=1}^{n} w_\nu^4}{\sum\limits_{\nu=1}^{n} w_\nu \cdot \sum\limits_{\nu=1}^{n} w_\nu^3}. \tag{10}$$

F. W. Jones[2] zeigt, daß sowohl eine Gaußsche als auch eine Maxwellsche Kantenlängenverteilung zu $v > 1$ führt, und schließt daraus in plausibler Weise, daß bei allen praktisch vorkommenden Pulvern $v > 1$ sein wird. Es soll aber nunmehr auch allgemein bewiesen werden, daß das obige v ganz unabhängig von irgendwelchen speziellen Annahmen bezüglich der Verteilungsfunktion der Kantenlängen stets größer als 1 sein muß.

Die rein mathematisch geltende, ohne weiteres als richtig zu erkennende Ungleichung:

$$\frac{1}{2} \sum_{\varkappa, \lambda=1}^{n} (w_\varkappa - w_\lambda)(w_\varkappa^3 - w_\lambda^3) \geqq 0, \tag{11}$$

in der $w_\varkappa$ die Kantenlänge des $\varkappa$-ten und w_λ die des λ-ten Würfelchens bedeuten, verwandelt sich nach einer durchsichtigen Umformung in:

$$\frac{1}{2} \sum_{\varkappa, \lambda=1}^{n} w_\varkappa (w_\varkappa^3 - w_\lambda^3) + \frac{1}{2} \sum_{\varkappa, \lambda=1}^{n} w_\lambda (w_\lambda^3 - w_\varkappa^3) \geqq 0. \tag{12}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn alle Kantenlängen gleich sind.

Die beiden Summen von (12) sind gleich, so daß:

$$\sum_{\varkappa, \lambda=1}^{n} w_\varkappa (w_\varkappa^3 - w_\lambda^3) \geqq 0 \tag{13}$$

oder:

$$\sum_{\varkappa=1}^{n} \sum_{\lambda=1}^{n} w_\varkappa^4 - \sum_{\varkappa=1}^{n} \sum_{\lambda=1}^{n} w_\varkappa w_\lambda^3 \geqq 0 \tag{14}$$

oder:

$$n \sum_{\varkappa=1}^{n} w_\varkappa^4 \geqq \sum_{\varkappa=1}^{n} w_\varkappa \cdot \sum_{\lambda=1}^{n} w_\lambda^3 \tag{15}$$

ist, und dann aus (15) unter Berücksichtigung von (10) die aufgestellte Behauptung:

$$v \geqq 1 \tag{16}$$

ohne weiteres folgt. Das Gleichheitszeichen gilt, wie es ja auch sein muß, nur, wenn alle Würfelchen dieselbe Kantenlänge haben.