

Atomverteilung in flüssigem Quecksilber, geschmolzenem Silber und Gold

Von OTTO PFANNENSCHMID

Aus dem Röntgen-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 15 a, 603—612 [1960]; eingegangen am 16. März 1960)

1. Zur Messung der Interferenzstrahlung bei Strukturuntersuchungen von einatomigen Metallschmelzen wurde ein Proportionalzählrohr in Verbindung mit einem Impulshöhenanalysator verwendet. Die Bestimmung der Interferenzintensität erfolgte mit Hilfe eines Zählgerätes bei punktwieser Vermessung der Streukurve. Dieses Verfahren ermöglicht eine quantitative Ausschaltung der störenden Eigenstrahlung. Die Meßgenauigkeit ist jetzt bei gleichzeitiger Herabsetzung der Meßzeiten wesentlich größer als bei den früheren Untersuchungen.

2. Die Schmelzen von Hg, Ag und Au wurden untersucht. Die Intensitäts- und Atomverteilungskurven zeigen einen weitgehend ähnlichen Verlauf. Die Atomverteilungskurven besitzen drei ausgeprägte Hauptmaxima. Die Abstände zwischen den einzelnen Hauptmaxima sind konstant, abgesehen von geringfügigen Abweichungen. Die bei Annahme einer aufgelockerten dichtesten Kugelpackung zu erwartenden Zwischenabstände — insbesondere der Abstand $r_1 \sqrt{3}$ — zeichnen sich in der Verteilungskurve nicht ab. Die experimentell erhaltenen kürzesten Atomabstände r_1 stimmen mit denen der 12er-Koordination praktisch überein.

3. Die Äquidistanz der Hauptmaxima in den Atomverteilungskurven läßt sich durch die Annahme einer annähernd linearen Anordnung der Atome in sehr kleinen Bereichen erklären. Das Bild einer aufgelockerten dichtesten Packung der Atome ist ebenso wie die Vorstellung eines verwackelten Gitters als Strukturmodell für die einatomigen Metallschmelzen abzulehnen, da beide Modelle mit der beobachteten Äquidistanz der Maxima nicht zu vereinbaren sind. Es werden vier Punkte genannt, die bei Aufstellung einer Theorie für die Metallschmelzen zu berücksichtigen sind.

Die Struktur von flüssigem Hg, geschmolzenem Ag und Au wird mit RÖNTGEN-Strahlen untersucht. Bei solchen Messungen tritt häufig die Präparateigenstrahlung sehr störend in Erscheinung; sie wurde bisher vornehmlich bei der Angleichung der Intensitätskurve an die f^2 -Kurve eliminiert. Diese Eliminierung ist mit einer gewissen Unsicherheit verknüpft. Ein Herausfiltern der Eigenstrahlung durch Folien hat häufig wegen des zu geringen Unterschiedes der λ -Werte nicht den gewünschten Erfolg. Hier wurde ein Verfahren angewendet, bei dem die Eigenstrahlung weitgehend experimentell ausgeschaltet wird.

I. Theoretische Grundlagen

Die Gleichungen zur Ermittlung der Atomdichte aus der Streuintensität sind seit langem bekannt (vgl. DEBYE und MENKE^{1,2}, sowie ZERNIKE und PRINS³). Für die von einer einatomaren Flüssigkeit gestreute *normierte* Intensität gilt

$$I_{\text{norm}} = N f^2 \left\{ 1 + 4 \pi \int_0^\infty [\varrho(r) - \varrho_0] r^2 \frac{\sin s r}{s r} dr \right\}$$

¹ P. DEBYE u. H. MENKE, Phys. Z. **31**, 797 [1930].

² P. DEBYE u. H. MENKE, Erg. techn. Röntgenkunde **2**, 16 [1931].

³ F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

oder

$$s \left(\frac{I_{\text{norm}}}{N f^2} - 1 \right) \equiv s i(s) = 4 \pi \int_0^\infty [\varrho(r) - \varrho_0] r \sin s r dr. \quad (1)$$

Die Anwendung des FOURIER-Satzes auf Gl. (1) ergibt

$$4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0] = \frac{2 r}{\pi} \int_0^{s_0} s i(s) \sin s r ds. \quad (2)$$

Darin bedeuten:

I_{norm} = korrigierte und normierte Streuintensität,

N = Anzahl streuender Atome,

f^2 = Atomformfaktor,

ϱ_0 = mittlere Atomdichte [Atomzahl/Å³]

= $\frac{\sigma L 10^{-24}}{A}$ (σ = Dichte, L = LOSCHMIDTSche Zahl, A = Atomgewicht),

$\varrho(r)$ = Atomdichte im Abstand r von einem beliebig herausgegriffenen Bezugsatom und

$s = \frac{4 \pi \sin \vartheta}{\lambda}$.

Für eine exakte FOURIER-Transformation müßte sich das Integral in Gl. (2) von 0 bis ∞ erstrecken. In Wirklichkeit ist aber die obere Integrationsgrenze durch den erfaßten Winkelbereich und die Wellenlänge der benützten RÖNTGEN-Strahlung gegeben. Da $\sin \vartheta \leq 1$ ist, folgt $s_{\text{max}} \leq 4 \pi / \lambda$. Durch diesen *Abbruch* des Intensitätsverlaufes bei $s_{\text{max}} = s_0$ wird die



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Transformation verfälscht. Die Streuintensität I_{norm} erhält man durch Korrektur und Angleichung der gemessenen Streukurve an die Atomformfaktorkurve.

II. Aufnahmetechnik

A. Meßkammer

Zur Erzeugung der $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurde eine RÖNTGEN-Apparatur vom Typ Mikro 111 der Fa. C. H. F. Müller, Hamburg, benützt. Die bei den Messungen verwendete $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurde durch selektive Reflexion an einem gebogenen Quarzkristall erhalten. Der Aufbau der Meßkammer ist aus Abb. 1 zu ersehen. Die Probe

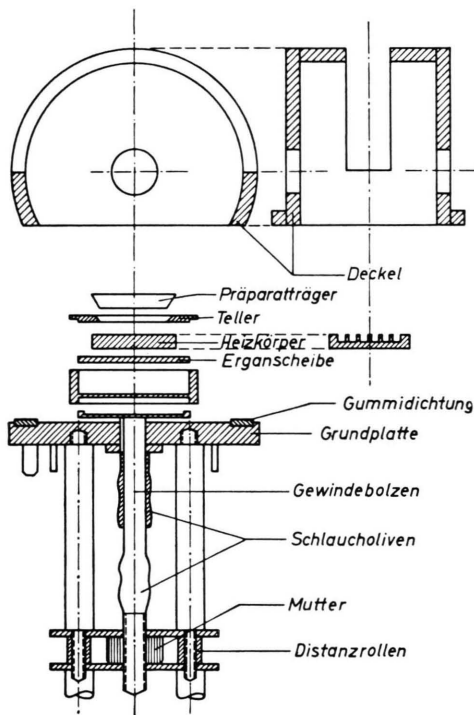


Abb. 1. Aufnahmekammer in schematischer Darstellung.

konnte bis ca. 1200°C aufgeheizt werden. Die Kammerwände wurden mit Wasser gekühlt. Durch zwei Röhren im Kammerboden trat das Schutzgas (gereinigter Wasserstoff) ein bzw. aus. Die Probe war auch nach dem Aufschmelzen in vertikaler Richtung justierbar. Zur Temperaturmessung wurde ein Ni-NiCr-Thermoelement verwendet. Der Ein- und Austritt der RÖNTGEN-Strahlung erfolgte durch eine $10\ \mu$ -Hostaphan-Folie, welche über eine Ausfräsung im Deckel gespannt war. Absorption und Streuung dieser Folie waren unmeßbar klein.

Die Kammer war mit dem vertikal gestellten Goniometer fest verbunden. Präparatoberfläche und Primärstrahl wurden auf die Goniometerachse einjustiert, so daß der Primärstrahl auf die Mitte der Oberfläche traf.

B. Registrierung der Interferenzstrahlung

Bisher wurden zur Registrierung der Streuintensität geschmolzener Metalle vornehmlich Filme verwendet. Da die gestreuten Intensitäten bei den verwaschenen Interferenzen gering sind, muß man in diesem Falle mit sehr langen Belichtungszeiten bis zu mehreren Wochen rechnen. Wegen der sehr viel größeren Empfindlichkeit des Zählrohrs lag es nahe, für die Registrierung ein Goniometer mit Zählrohr zu benutzen. Diese Methode wurde bereits von GRÜNINGER⁴ und SCHMELZER⁵ beschrieben. Es wird dabei die am Flüssigkeitsspiegel reflektierte Strahlung gemessen.

Um möglichst genaue Intensitätskurven zu erhalten, mußte eine Methode zur Ausschaltung der störenden Präparateigenstrahlung gefunden werden. Man kann zwar das Verhältnis: Eigenstrahlung/Interferenzstrahlung durch starke Filterung beliebig herabsetzen, das geht aber nur auf Kosten der Interferenzintensität, so daß diesem Verfahren in der Praxis enge Grenzen gesetzt sind. Abweichend von den bisherigen Untersuchungsmethoden erfolgte hier die Registrierung durch ein Proportionalzählrohr in Verbindung mit einem Impulshöhenanalysator.

Bekanntlich sind die von einem Proportionalzähler gelieferten Impulse in ihrer Höhe proportional zur Energie der absorbierten Quanten, d. h. zu deren Frequenz. Mit einem Impulshöhenanalysator kann man die Impulse nach ihrer Höhe trennen; man kann somit Spektroskopie betreiben. Dieses Verfahren wird seit einiger Zeit vor allem in der γ -Spektroskopie angewendet. Auch auf dem Gebiet der RÖNTGEN-Strahlen wurde die Brauchbarkeit von Proportionalzählern von einer Reihe von Autoren untersucht (z. B. Anm. 6–10). Bei FÜNFER und NEUERT¹⁰ finden sich weitere Literaturhinweise.

Der entscheidende Unterschied hinsichtlich der Anwendung des Proportionalzählers in der RÖNTGEN-Spektroskopie gegenüber der Anwendung in der γ -Spektroskopie besteht in einer bei der RÖNTGEN-Spektroskopie auftretenden *Linienverbreiterung* durch das Zählrohr. Selbst wenn die einfallende Strahlung streng monochromatisch ist, haben die aus dem Zählrohr austretenden Impulse nicht die gleiche Höhe, vielmehr zeigt das Spektrum an Stelle der zu erwartenden Linie eine Verteilungskurve, die ungefähr die Form einer GAUSS-Kurve hat. Die Ursache für diese Verbreiterung ist in der geringen Energie der RÖNTGEN-Quanten zu suchen (vgl. FÜNFER und NEUERT¹⁰). Für die mittlere relative Schwankung der Impulshöhe und damit für die Halbwertsbreite der Spektral-Linie ergibt sich nämlich eine Proportionalität mit $1/\sqrt{E} = 1/\sqrt{h\nu}$; denn die Energie bestimmt

⁴ H. GRÜNINGER, Diplomarbeit, Stuttgart 1954.

⁵ G. SCHMELZER, Diplomarbeit, Stuttgart 1955.

⁶ A. TROST, Z. angew. Phys. **10**, 404 [1958].

⁷ G. C. HANNA, D. H. KIRKWOOD u. B. PONTECORVO, Phys. Rev. **75**, 985 [1949].

⁸ D. WEST, Progr. Nucl. Phys. **3** [1953].

⁹ S. C. CURRAN, Hdb. d. Phys. **45**, Berlin 1958.

¹⁰ E. FÜNFER u. H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, G. Braun, Karlsruhe 1959.

die Zahl der registrierten Ionenpaare und damit die Schwankungen der Impulshöhe. Bei $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ist die Halbwertsbreite der GAUSS-Kurve ca. 10% der mittleren Impulshöhe. Wegen der geringen Energieauflösung kann der Impulshöhenanalysator bei RÖNTGEN-Strahlung den Kristallmonochromator keinesfalls ersetzen; dies gilt auch für den Betrieb mit Szintillationszählern.

Bei Strukturuntersuchungen mit RÖNTGEN-Strahlen besteht häufig die Notwendigkeit, relativ weit auseinanderliegende Spektralbereiche zu trennen; insbesondere dann, wenn der aus Präparateigenstrahlung bestehende Streuuntergrund reduziert oder völlig ausgeschaltet werden soll. Der Impulshöhenanalysator erlaubt, unmittelbar zu zeigen, wie stark die Eigenstrahlung eliminiert worden ist. Die maximal einstellbare Impulshöhe beträgt 100 V. Man kann eine bestimmte Schwelle zwischen 0 und 100 V vorgeben, was eine Unterdrückung aller Impulse bedeutet, deren Höhe unterhalb dieser Schwelle liegt. Nach oben läßt sich die Impulshöhe ebenfalls begrenzen. Der dann noch übrigbleibende Impulshöhen- oder Frequenzbereich wird als Kanal bezeichnet und in Volt oder in % der maximalen Impulshöhe angegeben. Da die maximale Impulshöhe im vorliegenden Falle 100 V beträgt, erhält man bei beiden Angaben dieselbe Maßzahl.

Ein Synchronmotor ermöglicht es, mit dem Kanal bei vorgegebener Breite und Geschwindigkeit das ganze Spektrum zu überstreichen. Auf diese Weise erhält man ein Spektrogramm, das am einfachsten mit dem Schreiber registriert wird. Solche Spektrogramme zeigen unmittelbar, ob eine Trennung von Eigenstrahlung und Interferenzstrahlung vorliegt oder ob sich die verschiedenen Wellenlängenbereiche überschneiden. Wesentlich dabei ist nicht nur der bekannte Wellenlängenunterschied, sondern auch das Intensitätsverhältnis von Eigenstrahlung und Interferenzstrahlung. Bisher war dieses Intensitätsverhältnis nicht bekannt, während jetzt der Impulshöhenanalysator sogar eine quantitative Bestimmung dieses Verhältnisses ermöglicht.

Solche Spektrogramme wurden bei allen untersuchten Schmelzen aufgenommen. Dabei ergab sich als Faustregel, daß die aufzulösenden Wellenlängen mindestens um den Faktor 2 auseinanderliegen müssen, um bei allen vorkommenden Streuintensitäten eine einwandfreie Trennung zu ermöglichen. Im Gebiet kleiner Streuintensitäten, d. h. großer Streuwinkel, kann nämlich die Intensität der Eigenstrahlung durchaus um 1 bis 2 Zehnerpotenzen höher liegen als die Interferenzstrahlungs-Intensität. Wenn die obige Voraussetzung nicht erfüllt ist und auch durch einen Wechsel der Anode nicht erfüllt werden kann, ist es notwendig, zur stärkeren Schwächung der Eigenstrahlung noch ein Filter zu verwenden wie im vorliegenden Falle bei Hg und Au. Auf diese Weise konnte mit Filterdicken bis zu 0,5 mm Al in allen Fällen eine genügende Schwächung der Eigenstrahlung erreicht werden, während bei der früheren Methode ausschließlicher Filterung durch Folien – im Falle des Hg selbst bei einer Folienstärke von 2 mm Al – der Anteil an Eigenstrahlung bei großen Streuwinkeln etwa ebenso groß war wie der an Interferenzstrahlung.

In den Abb. 2 a und b sind die Spektrogramme von

Hg und geschmolzenem Ag dargestellt. Abb. 2 a zeigt, daß die L-Eigenstrahlung von Hg (links mit $\lambda_{L\alpha}=1,24 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda_{L\beta}=1,04 \text{ \AA}$) und die $\text{MoK}\alpha$ -Interferenzstrahlung (rechts mit $\lambda=0,71 \text{ \AA}$) nicht ganz getrennt sind. Hier wurde die Schwelle bei etwa 65 V gewählt, d. h. die Eigenstrahlung mit ihrem Maximum bei 46 V wurde praktisch ausgeschaltet. In Abb. 2 b, welche das Spektrogramm von geschmolzenem Ag zeigt, liegt indessen eine vollständige Trennung der $\text{MoK}\alpha$ -Interferenzstrahlung mit ihrem Maximum bei 67 V und der L-Eigenstrahlung mit ihrem Maximum bei $< 20 \text{ V}$ vor.

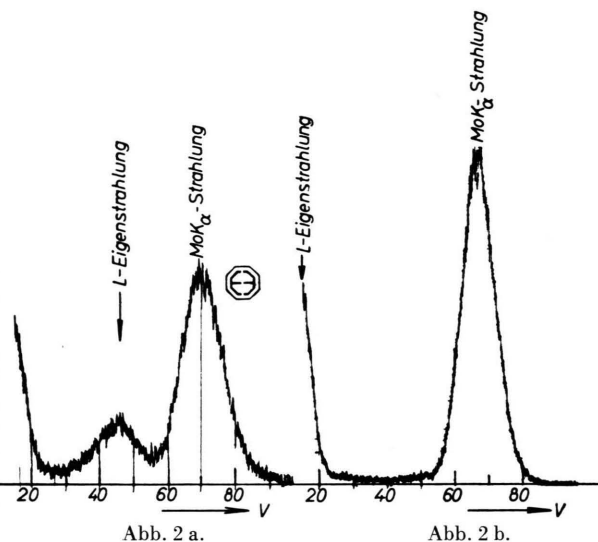


Abb. 2. Spektrale Energieverteilung der gestreuten Strahlung. a) bei flüssigem Hg, b) bei geschmolzenem Ag.

Ebenfalls in Abweichung von den früheren RÖNTGEN-Untersuchungen an Metallschmelzen erfolgte jetzt die Registrierung der Intensität nicht durch einen Schreiber, sondern durch ein Zählgerät. Dabei wurde die Intensität punktwise durchgemessen, und zwar im stark differenzierten vorderen Kurventeil ($9^\circ \leq \vartheta \leq 16^\circ$) mit einem Abstand der Meßpunkte von $0,25^\circ$, im Mittelteil der Kurve ($16^\circ \leq \vartheta \leq 40^\circ$) mit einem Meßpunkt-abstand von $0,5^\circ$ und im nahezu monoton verlaufenden letzten Teil der Kurve ($40^\circ \leq \vartheta \leq 60^\circ$) mit einem Abstand von 1° . So ergaben sich für jede Kurve in dem untersuchten Winkelbereiche $9^\circ \leq \vartheta \leq 60^\circ$ ungefähr 100 Meßpunkte.

Neben der Eigenstrahlung wirkten sich bei den früheren Untersuchungen auch die statistischen Schwankungen der Streuintensität stark störend aus. Der mittlere relative Fehler hängt nur von der Gesamtzahl der angezeigten Impulse ab; er ist also bei der Aufzeichnung durch einen Schreiber von der Intensität der Interferenzstrahlung abhängig. Dagegen erlaubt die Registrierung mittels eines Zählgerätes, die gesamte Intensitätskurve mit einer beliebig vorgegebenen mittleren relativen Schwankung für die gewählte Impulszahl durchzumessen. Hierbei wird für jeden Meßpunkt die gleiche Impulszahl vorge-

wählt. Die Zeit, in der man diese Impulszahl erreicht, wird gemessen. Der Reziprokwert dieser Zeit ist ein Maß für die Intensität.

C. Auswertung der Intensitätskurven

Die Auswertung der Streukurven erfolgte nach der durch Gl. (2) gegebenen FOURIER-Transformation. Eine Beschreibung dieses Auswertungsverfahrens findet sich bei DEBYE und MENKE², HERRE¹¹ u. a. Die Genauigkeit der mechanischen FOURIER-Analyse mittels des Analysators von MADER-OTT läßt sich schwer abschätzen; sie hängt z. B. von der genauen Herstellung einer Schablone für die $s \cdot i(s)$ -Kurve und der exakten Führung des Fahrstiftes ab. Zur Überprüfung dieses Auswertungsverfahrens

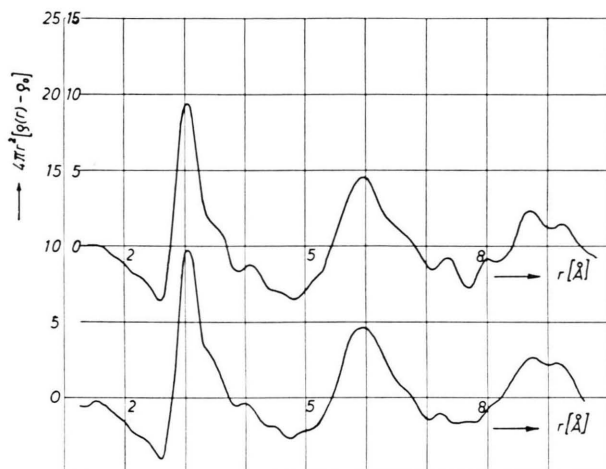


Abb. 3. $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven von Hg. Obere Kurve mit einer elektronischen Rechenmaschine, untere Kurve mit dem mechanischen Analysator von MADER-OTT erhalten.

rens wurde eine der Intensitätskurven von flüssigem Hg sowohl mit dem Analysator von MADER-OTT als auch mit einer elektronischen Rechenmaschine ausgewertet. Das FOURIER-Integral wurde im letzten Falle mit Hilfe der SIMPSON-Formel direkt ausgerechnet. Diese Methode liefert bei verhältnismäßig einfacher Programmierung sehr genaue Resultate*. In Abb. 3 ist unten die mittels des mechanischen Analysators errechnete $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve gezeichnet und darüber die entsprechende mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine erhaltene Kurve. Die Übereinstimmung beider Kurven ist überraschend gut, insbesondere hinsichtlich der Lage und Form der Hauptmaxima. Die geringfügigen Unterschiede bei den Nebenzustellungen lassen sich durch die etwas verschiedene Integrationslänge s_0 erklären (untere Kurve: $s_0 = 13,7$, obere Kurve: $s_0 = 13,3$).

¹¹ F. HERRE, Dissertation, Stuttgart 1956.

* Die Programmierung wurde von den Herren A. FADINI und M. BAUR im Recheninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart auf einer Rechenmaschine vom Typ Z 22 der Firma Zuse KG, Bad Hersfeld, durchgeführt; ihnen sei hierfür bestens gedankt.

¹² D. HANDTMANN, Diplomarbeit, Stuttgart 1957.

III. Ergebnisse

A. Quecksilber

Von dem bei Zimmertemperatur leicht zu vermessenden Hg liegt eine große Anzahl von Untersuchungen vor (vgl. Anm. ^{1, 12-18}). In Abb. 4 a ist die un-

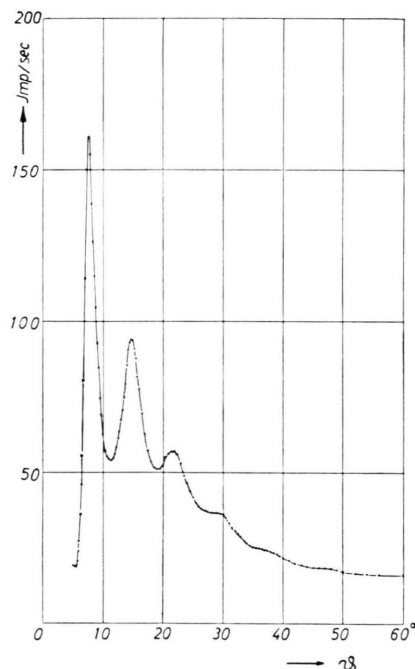


Abb. 4 a. Punktwise aufgenommene, unkorrigierte Intensitätskurve von flüssigem Hg.

korrigierte Intensitätskurve von flüssigem Hg wiedergegeben. Die Lage der Meßpunkte zeigt, daß keine merklichen statistischen Schwankungen vorhanden sind.

Die Messungen der Streuintensität lassen sich mit der hier angewandten Methode um ein Mehrfaches genauer durchführen als früher. So wird für die in dieser Arbeit untersuchten Schmelzen die Genauigkeit der Atomverteilungskurven in erster Linie durch die Genauigkeit der Analyse und der tabellierten Atomformfaktoren bestimmt. Abb. 4 b zeigt die korrigierte Intensitätskurve von Hg und Abb. 4 c die

¹³ F. SAUERWALD u. W. TESKE, Z. allg. anorg. Chem. **210**, 247 [1933].

¹⁴ J. A. PRINS, Z. Phys. **56**, 617 [1929].

¹⁵ H. MENKE, Phys. Z. **33**, 593 [1932].

¹⁶ H. HENDUS, Z. Naturforsch. **3a**, 416 [1948].

¹⁷ R. E. SMALLMAN u. B. R. T. FROST, Acta Met. **4**, 611 [1956].

¹⁸ G. H. VINEYARD, J. Chem. Phys. **22**, 1665 [1954].

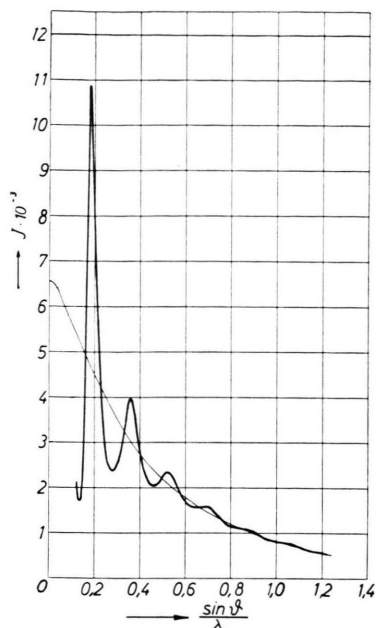
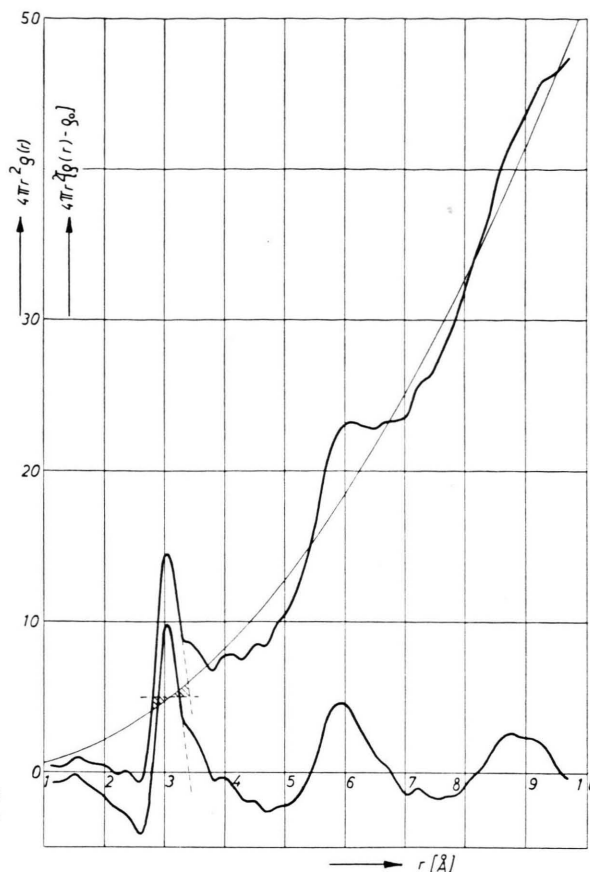


Abb. 4 b. Korrigierte Intensitätskurve von flüssigem Hg.

 Abb. 4 c. Atomverteilungskurve von flüssigem Hg mit $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve, Integrationslänge $s_0 = 13,7 \text{ \AA}^{-1}$.


zugehörige Atomverteilungskurve mit eingezeichneter $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve. Für die Atomverteilungskurven von Hg sind 3 nahezu äquidistante Hauptmaxima charakteristisch. In den Zwischenbereichen sind die Kurven wenig differenziert, es treten keinerlei ausgeprägte Maxima auf. Die kleinen Nebenschwankungen in den Zwischenbereichen, die eine Folge des oben erwähnten Abbruch-Effekts sind (vgl. RICHTER, BREITLING und HERRE¹⁹), hat man bei $r = 3,61; 4,07; 4,53$ und $4,99 \text{ \AA}$ zu erwarten. Ihre Lagen ändern sich mit der Integrationslänge s_0 , wie auch eine Überprüfung mit der elektronischen Rechenmaschine ergab.

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der aus den Intensitäts- und Atomverteilungskurven von Hg folgenden Maximalagen, Abstands- und Atomzahlenwerte. Hier sind auch die entsprechenden Werte von Ag und Au mit aufgeführt, sie stimmen weitgehend miteinander überein.

Am Beispiel des Hg soll untersucht werden, inwieweit man die experimentelle Intensitätskurve durch

Schmelze	$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)$	$\left(\frac{\sin \theta_2}{\lambda}\right)$	r_1	r_2	Koordinationszahl K_1
Hg	0,182	0,358	3,05	6,05	7,5
Ag	0,209	0,382	2,86	5,60	10,0
Au	0,212	0,389	2,85	5,55	8,5

Tab. 1. Maximalagen, Abstandswerte und Atomzahlen von flüssigem Hg, geschmolzenem Ag und Au.

eine theoretische Streukurve annähern kann, die sich bei Zugrundelegung eines einzigen Atomabstandes ergibt. Von VOIGTLÄNDER-TETZNER²⁰ wurde unter sehr allgemeinen Voraussetzungen eine Intensitätsgleichung abgeleitet, die man auch dann anwenden kann, wenn die Entfernung zweier Atome i und k in Form einer GAUSS-Verteilung mit dem Präzisionsmaß $1/c_{ik}$ um den wahrscheinlichsten Wert r_{ik}

¹⁹ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. angew. Phys. **8**, 433 [1956].

²⁰ G. VOIGTLÄNDER-TETZNER, Z. Phys. **150**, 215 [1958].

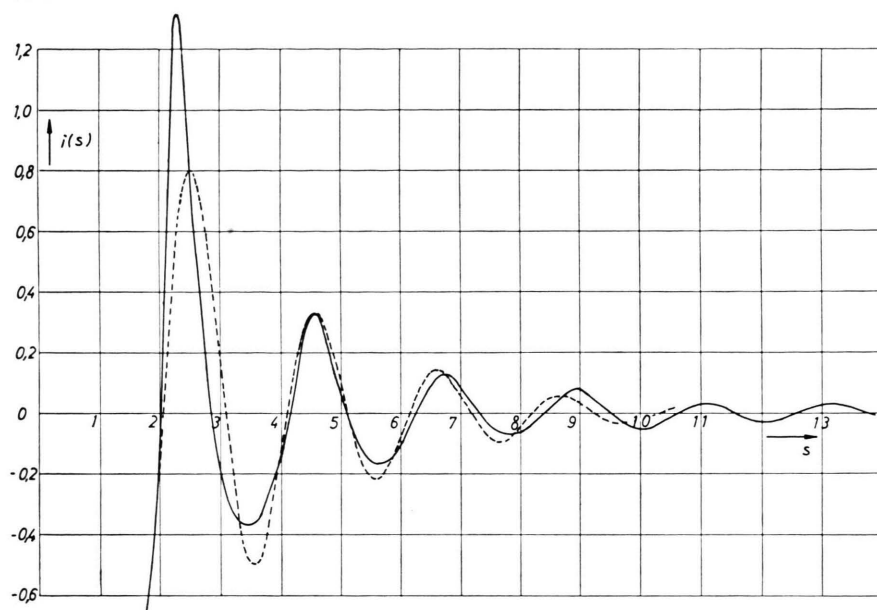


Abb. 5. $i(s)$ -Kurven von Hg.
 —: experimentell,
 ---: berechnet.

schwankt. Diese Gleichung lautet:

$$I_{\text{norm.}} = \sum_i \sum_k^N f^2 e^{-(1/2 c_{ik} s)^2} \frac{\sin s \overline{r_{ik}}}{s \overline{r_{ik}}} \quad (3)$$

$$= N f^2 + \sum_i \sum_k^N f^2 e^{-(1/2 c_{ik} s)^2} \frac{\sin s \overline{r_{ik}}}{s \overline{r_{ik}}}.$$

N ist die Anzahl gleichartig streuender Atome. Für $c_{ik} \rightarrow 0$ geht Gl. (3) in den DEBYESchen Intensitätsausdruck über (Molekülgas). Für streng periodisch sich ändernde Abstandswerte $\overline{r_{ik}}$ ergibt sich der Grenzfall des idealen Kristalls und für $c_{ik} \rightarrow \infty$ der Grenzfall des einatomigen Gases. Aus Gl. (3) folgt mit $\varphi(T)$ als Temperaturfunktion und mit $c_{ik} = 0$ für die normierte Streuintensität:

$$I_{\text{norm}} = N f^2 + N f^2 \varphi(T) K \frac{\sin s r_1}{s r_1}. \quad (4)$$

In Gl. (4) ist lediglich der Streubeitrag des Atomabstandes r_1 der ersten Koordination berücksichtigt. An Stelle von Gl. (4) läßt sich schreiben:

$$i(s) = \frac{I_{\text{norm}} - N f^2}{N f^2} = \varphi(T) K \frac{\sin s r_1}{s r_1}. \quad (5)$$

Darin bedeuten: K die Atomzahl der ersten Koordination, $r_1 = 3,05 \text{ \AA}$ den kürzesten Atomabstand im flüssigen Hg und $\varphi(T)$ eine Temperaturfunktion.

Nach dem ersten DEBYESchen Ansatz²¹ für eine Temperaturkorrektur gilt:

$$\varphi(T) = e^{-1/2 \overline{u_s^2} s^2},$$

wo $\overline{u_s^2}$ das mittlere Schwankungsquadrat bedeutet.

Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Atome unabhängig voneinander Wärmeschwingungen ausführen. Diese Voraussetzung, die sich bei den Kristallen als nicht korrekt herausstellte (vgl. DEBYE²²), dürfte bei den Flüssigkeiten eher erfüllt sein.

Der Exponent der Temperaturfunktion $\varphi(T)$ ist zu bestimmen. Als s -Wert sei der Abszissenwert des experimentell gefundenen zweiten Maximums in der $i(s)$ -Kurve der Abb. 5 mit $s_2 = 4,55$ gewählt. Weiter soll der $K \cdot \sin(s_2 r_1) / s_2 r_1$ -Wert berechnet werden, wobei für flüssiges Hg nach den Ergebnissen der FOURIER-Analyse $K = 7$ und $r_1 = 3,05 \text{ \AA}$ ist. Es ergibt sich:

$$\frac{i(s_2)}{\varphi(T)} = K \frac{\sin s_2 r_1}{s_2 r_1} = 0,495.$$

Der experimentelle $i(s_2)$ -Wert ist nach Abb. 5:

$$i(s_2) = 0,327.$$

Nach den letzten Gleichungen erhält man den folgenden Ausdruck für den Exponenten der Temperaturfunktion:

$$\frac{i(s_2)}{K \frac{\sin s_2 r_1}{s_2 r_1}} = \varphi(T) = e^{-1/2 \overline{u_s^2} s^2} = \frac{0,327}{0,495} = 0,66.$$

Mit diesem Wert und mit $s_2 = 4,55$ findet man für das halbe mittlere Schwankungsquadrat:

$$\frac{1}{2} \overline{u_s^2} = 0,020 \text{ \AA}.$$

²¹ P. DEBYE, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 15, 678, 738, 857 [1913].

²² P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. 43, 49 [1914].

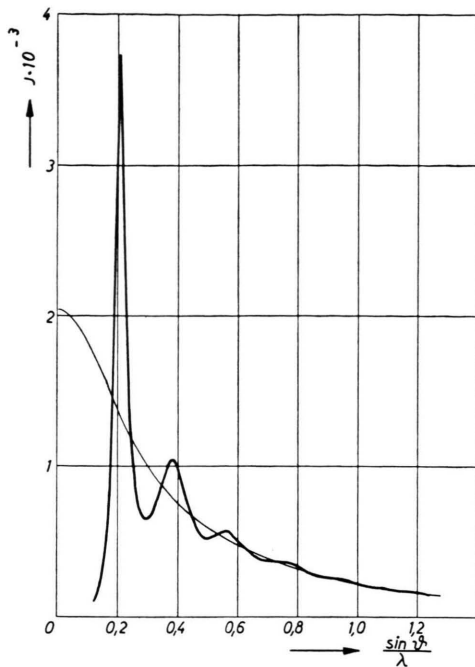
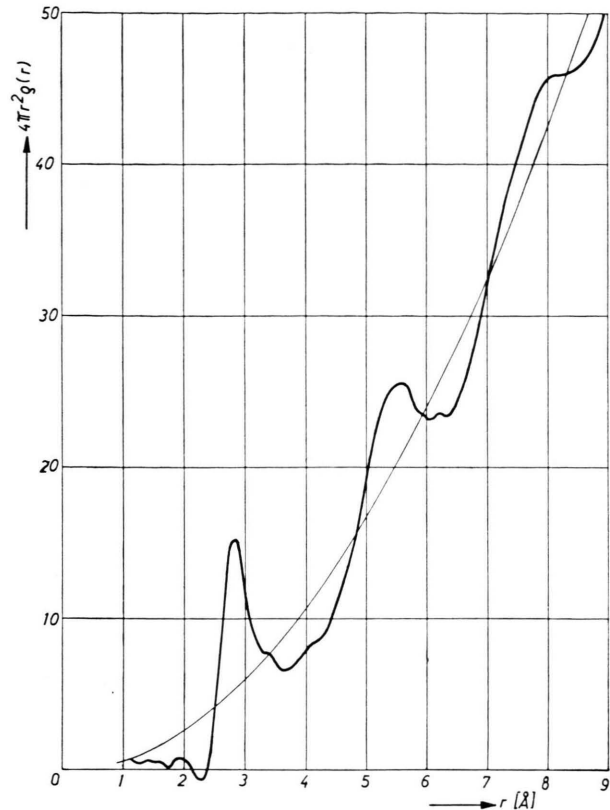


Abb. 6 a. Intensitätskurve von geschmolzenem Ag.


 Abb. 6 b. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Ag,
 $s_0 = 10,6 \text{ \AA}^{-1}$.

Dieselbe Rechnung wurde noch für $s_3 = 6,75$ durchgeführt, was der Lage des dritten Maximums in Abb. 5 entspricht. Man findet:

$$\frac{1}{2} \overline{u_s^2} = 0,020 \text{ \AA},$$

in überraschender Übereinstimmung mit dem ersten Wert. Damit ist die Funktion $\varphi(T)$ bekannt, und man kann die $i(s)$ -Kurve berechnen.

Es sei erwähnt, daß das so erhaltene mittlere Schwankungsquadrat für die Wärmeschwingungen der Atome in flüssigem Hg von derselben Größenordnung ist wie das der Atome in einem Gitter. So wird beispielsweise von GLOCKER²³ für die mittlere Auslenkung der Na- bzw. Cl-Atome aus ihrer Ruhelage im NaCl-Gitter der Wert $0,24 \text{ \AA}$ bzw. $0,22 \text{ \AA}$ angegeben, dies entspricht einem Wert des halben mittleren Schwankungsquadrates von $0,045 \text{ \AA}$ für das Na- und von $0,038 \text{ \AA}$ für das Cl-Atom.

In Abb. 5 sind die nach Gl. (5) berechnete und die experimentelle $i(s)$ -Kurve dargestellt. In der Höhe der Maxima mit Ausnahme des ersten stimmen beide Kurven gut miteinander überein. Hinsichtlich der Lage der Maxima ist Übereinstimmung lediglich im mittleren Kurventeil vorhanden. Weiter ist das

erste Maximum der experimentellen Kurve wesentlich schärfer und nach kleinen s -Werten verschoben, die äußeren Maxima sind dagegen nach größeren s -Werten verlagert. Bei Vorliegen nur eines Atomabstandes müßten die Maxima in der Intensitätskurve bei Werten liegen, die sich durch die Maximallagen der $\sin x/x$ -Funktion darstellen lassen, also bei:

$$r_1 s_n = x_n \approx 2,5 \pi; 4,5 \pi; 6,5 \pi; \dots (0,5 + 2n) \pi,$$

wo n eine ganze Zahl ≥ 1 bedeutet. Für die Lagen der Maxima müßte sich demnach das konstante Verhältnis: $(0,5 + 2n) \pi / s_n = r_1$ ergeben. Bildet man nach RICHTER für die Maxima der experimentellen $i(s)$ -Kurve in Abb. 5 dieses Verhältnis, so findet man lediglich für die äußeren Maxima den konstanten Wert $r_1 = 2,98 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 2), während das Verhältnis für das 3., 2. und 1. Maximum in immer stärkerem Maße davon abweicht. Dieser Befund ist ein unmittelbarer Beweis dafür, daß die Verschiebung der inneren Maxima durch die Mitwirkung weiterer Atomabstände verursacht wird. Der Einfluß

²³ R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 248.

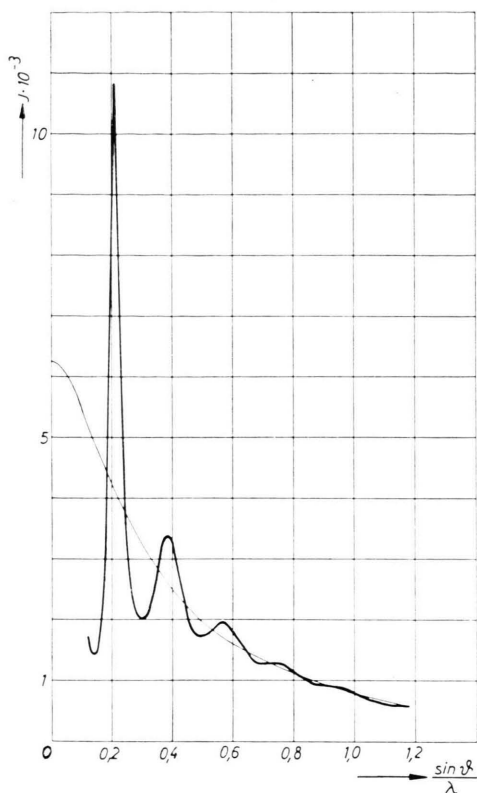
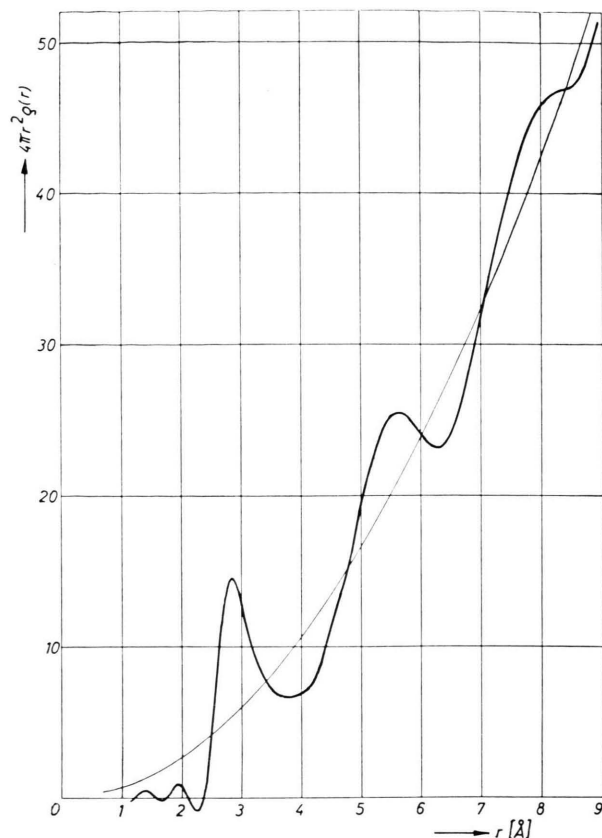


Abb. 7 a. Intensitätskurve von geschmolzenem Au.

Abb. 7 b. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Au,
 $s_0 = 11,5 \text{ \AA}^{-1}$.

dieser Abstandswerte auf den Verlauf der Intensitätskurve beschränkt sich nach Tab. 2 auf die inneren Maxima, ganz ähnlich liegen diesbezüglich nach RICHTER²⁴ die Verhältnisse bei den festen amorphen Stoffen. In Tab. 2 sind auch die entsprechenden Werte für geschmolzenes In nach Elektronenbeugungsaufnahmen von ROSSTEUTSCHER²⁵ aufgeführt. Hier ist der gleiche Gang für das Verhältnis: $(0,5 + 2n) \pi / s_n$ wie bei Hg vorhanden, allerdings ist bei In eine Abweichung von $r_1 = 3,24 \text{ \AA}$ nur für das erste Maximum zu beobachten. Beim aufgeschmolzenen Ag und Au besteht eine asymptotische Annäherung an $r_1 \approx 2,71 \text{ \AA}$ als kürzesten Atomabstand**.

B. Silber

Geschmolzenes Ag wurde bisher nicht untersucht. Die Intensitäts- und Atomverteilungskurven von Ag sind in den Abb. 6 a und b dargestellt. Die Temperatur des aufgeschmolzenen Ag betrug ungefähr 1000°C . Geschmolzenes Ag zeigt recht günstige

Streuverhältnisse; es sind daher die hier erhaltenen Intensitätswerte besonders genau. Bei Ag läßt sich die Eliminierung der Eigenstrahlung leicht durchführen, denn die K-Eigenstrahlung wird nicht angeregt und die L-Eigenstrahlung ist bereits so langwellig im Vergleich zur Interferenzstrahlung, daß eine Trennung keine Schwierigkeiten macht (vgl. Abb. 2 b).

n	$(s_n)_{\text{Hg}}$	$\left[\frac{(0,5 + 2n)\pi}{s_n} \right]_{\text{Hg}}$	$(s_n)_{\text{In}}$	$\left[\frac{(0,5 + 2n)\pi}{s_n} \right]_{\text{In}}$
1	2,285	3,44	2,37	3,31
2	4,55	3,11	4,37	3,24
3	6,75	3,02	6,30	3,24
4	8,92	2,99	8,27	3,23
5	11,10	2,98	—	—
6	13,22	2,97	—	—

Tab. 2. Verhältnisswerte $(0,5 + 2n) \pi / s_n$ für die Maximalagen in den $i(s)$ -Kurven von flüssigem Hg und geschmolzenem In.

²⁴ H. RICHTER, Z. Naturforschg. **13 a**, 32 [1958].

²⁵ W. ROSSTEUTSCHER, Diplomarbeit, Stuttgart 1960.

** Vgl. RICHTER, Z. Naturforschg. **15 a** [1960].

C. Gold

Aufgeschmolzenes Au wurde bereits von HENDUS²⁶ untersucht. In Abb. 7 a ist die neu aufgenommene Intensitätskurve von Au wiedergegeben und in Abb. 7 b die zugehörige Atomverteilungskurve. Die Lagen der Maxima in den Intensitäts- und Atomverteilungskurven von Ag und Au stimmen wegen der gleichen Atomradien praktisch miteinander überein (vgl. Tab. 1).

D. Diskussion der Ergebnisse von Hg, Ag und Au

Die Intensitäts- und Atomverteilungskurven der drei Metalle Hg, Ag und Au weisen eine große Ähnlichkeit auf. Im Ag- und Au-Gitter sind viele Metalleigenschaften sehr deutlich ausgeprägt. Die metallische Bindung tritt hier in besonders reiner Form auf (vgl. DEHLINGER²⁷). Es liegt nahe, die Schmelzen dieser Metalle als charakteristische einatomare Flüssigkeiten anzusehen. Wegen der großen Ähnlichkeit der Intensitäts- und Atomverteilungskurven von Ag und Au mit denen von Hg sei auch das Hg zu dieser Gruppe der einatomaren Schmelzen hinzugeordnet.

a) Intensitätskurven

Die Intensitätskurven der drei Metalle Hg, Ag und Au sind durch ein stark ausgeprägtes erstes Maximum gekennzeichnet, das in seiner Höhe und Schärfe eher einem Gitter-Reflex gleicht. Die außergewöhnliche Schärfe des ersten Maximums deutet auf eine Periodizität in der Anordnung der Atome hin, die sich zumindest über den Bereich einiger Atomabstände erstreckt. Dieser Befund spricht für das Vorhandensein kleinster geordneter Bereiche in

der Schmelze, jedoch kann aus den vorliegenden Intensitätskurven nichts über die Struktur dieser Bereiche ausgesagt werden.

b) Atomverteilungskurven

Für die Atomverteilungskurven der Schmelzen von Hg, Ag und Au sind die 4 Punkte charakteristisch^{**}:

1. Die Äquidistanz der Hauptmaxima, bei Ag und Au mit einer schwachen Tendenz nach kleinen r -Werten,
2. das Fehlen jeglicher Zwischenabstände, insbesondere des $r_1 \sqrt{3}$ -Abstandes,
3. die niedrigen Koordinationszahlen und
4. die Übereinstimmung der kürzesten Abstandsweite r_1 mit denen der 12er-Koordination.

Aus diesen Ergebnissen, die — unabhängig von diesen und von früheren Untersuchungen mit RÖNTGEN-Strahlen — neuerdings auch durch Elektronenbeugung bestätigt wurden (vgl. STEEB²⁸, RICHTER und STEEB²⁹), folgt für den Aufbau einatomiger Metallschmelzen:

1. In den einatomigen Metallschmelzen liegt offenbar eine lineare oder kettenförmige Anordnung der Atome vor (*Atomketten*). Solche Ketten bestehen vermutlich aus sehr wenigen Atomen, darüber hinaus verliert sich der Zusammenhang. Dieses Bild der Schmelze als Haufwerk kurzer Ketten stellt gewissermaßen eine *Momentaufnahme* der Atomanordnung dar, d. h. es erfolgt in der Schmelze ein dauernder Ab- und Aufbau der Ketten.
2. Da sich die charakteristischen Atomabstände der dichtesten Kugelpackung, insbesondere der $r_1 \sqrt{3}$ -

Element	$(r_1)_{\text{exp}}$	$a_k = \frac{r_1}{2}$	a_{12}	Abweichung zwischen a_{12} u. a_k in %	Abweichung zwischen r_2 u. $2r_1$ in %
Au	2,85	1,43	1,44	— 0,7	≈ -3
Ag	2,86	1,43	1,44	— 0,7	≈ -2
Hg	3,05	1,53	1,55	— 1,0	— 1,0
Na ³⁰	3,83	1,91	1,91	+ 0,3	— 1,4
In ²⁵	3,18	1,59	1,57	+ 1,3	— 0,8
Sn ³¹	3,20	1,60	1,58	+ 1,3	—
Ge ³¹	2,79	1,39	1,39	+ 0,3	—
Ga ²⁵ (flüssig)	2,80	1,40	1,39	+ 0,7	— 0,8
Bi ²⁹ (amorph)	3,32	1,66	1,82	—	— 0,3
Ar ³²	3,79	1,90	1,91	— 1,0	— 1,0

Tab. 3. Experimentelle r_1 - und a_k -Werte sowie Atomradien a_{12} der 12er-Koordination für verschiedene Elemente.

²⁶ H. HENDUS, Z. Naturforschg. **2a**, 505 [1947].

²⁷ U. DEHLINGER, Theoretische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin 1955.

²⁸ S. STEEB, Dissertation, Stuttgart 1958.

²⁹ H. RICHTER u. S. STEEB, Z. Metallkunde **50**, 369 [1959].

Abstand, in den Atomverteilungskurven nicht abzeichnen, ist es zweifellos unrichtig, die Struktur der oben genannten einatomaren Metallschmelzen als eine *verwackelte Gitterstruktur* oder als eine *aufglockerte dichteste Kugelpackung* anzusehen.

In Tab. 3 sind für 10 Elemente die kürzesten Abstandswerte r_1 bzw. die Atomradien a_k zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Atomradien a_{12} der 12er-Koordination mit angegeben. Weiter sind in den letzten beiden Spalten die prozentualen Abweichungen zwischen a_{12} und a_k sowie zwischen r_2 und $2r_1$ aufgeführt. Die letzte Spalte zeigt die Äquidistanz der beiden ersten Hauptmaxima in den Atomverteilungskurven besonders deutlich. Aus der zweitletzten Spalte geht nochmals die gute Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Atomradien mit denen der 12er-Koordination hervor.

Die bisherigen Strukturmodelle von Metallschmelzen stehen mit einem oder mehreren der obigen 4 Punkte im Widerspruch und bedürfen daher einer Korrektur. Die oben postulierte kettenförmige Lagerung der Atome liefert einen ersten Ansatz für eine Modell-Vorstellung. Es dürfte jedoch nicht leicht sein, hieraus ein endgültiges Modell für die Anordnung der Atome in den Metallschmelzen abzuleiten, solange man an der Voraussetzung festhält, daß sämtliche Atome in der Schmelze als gleichberechtigte Bezugsatome anzusehen sind.

Herrn Prof. Dr. H. RICHTER sei für die weitgehende Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich gedankt, ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung.

³⁰ F. H. TRIMBLE u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. **53**, 278 [1938].

³¹ O. PFANNENSCHMID, Dissertation, Stuttgart 1959.

³² A. EISENSTEIN u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. **58**, 307 [1940].

Über thermisch bedingte Veränderungen an dünnen Folien im Elektronenmikroskop

Von WERNER LIPPERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M., Direktor: Prof. Dr. Dr. Dr. B. RAJEWSKY
(Z. Naturforschg. **15 a**, 612—615 [1960]; eingegangen am 2. März 1960)

Bei hohen Objektstromdichten sind an Vestopal- und Plexiglasfolien Erscheinungen zu beobachten, die sich von denen bei schwachen Stromdichten unterscheiden. Bei der benutzten Anordnung (Elmiskop I, Objektträger aus gewalztem Phosphorbronzenetz mit einer Maschenweite von $50\ \mu$ und gleicher Drahtstärke) treten diese Abweichungen bei üblicher „Großflächen“bestrahlung bei Plexiglas ungefähr ab $1 \cdot 10^{-4}\ \text{A/cm}^2$, bei Vestopal ab $3 \cdot 10^{-4}\ \text{A/cm}^2$ auf. Ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen wird bei entsprechend starker Bestrahlung die Foliensubstanz praktisch vollkommen abgebaut. Eine Stabilisierung der Folien gegen so starke Substanzverluste läßt sich durch stärkere Bestrahlung bei möglichst geringer Temperaturerhöhung, z. B. durch eine „Kleinfeld“bestrahlung mit Hilfe des Doppelkondensors, erreichen. Die erforderlichen Objektladungsdichten liegen mit 0,3 bis $0,5\ \text{C/cm}^2$ für Vestopal und 0,1 bis $0,2\ \text{C/cm}^2$ für Plexiglas in der gleichen Größenordnung, die von anderer Seite² für die Stabilisierung von Polystyrolatex-Kügelchen als notwendig gefunden wurde.

Im Vergleich zu Kohlefolien, die sich in der benutzten Apparatur im wesentlichen völlig indifferent gegen Bestrahlungen zeigten, weisen die mit geringer Objektstromdichte bis zur Massendickenkonstanz bestrahlten Plexiglas- und auch Vestopalfolien charakteristische Unterschiede auf, die eine Deutung der in dem genannten Stadium befindlichen Folien als Kohlefolien nicht erlaubt.

Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen bewirkt bekanntlich die Elektronenbestrahlung gewisse Veränderungen an den Objekten. Sie wirken sich aus in einer nach der Stoffzusammensetzung verschiedenen Erhöhung der elektronenmikroskopischen Durchlässigkeit, die ihrerseits durch eine Verringerung der Massendicke bedingt ist. Von großem praktischem Interesse sind die Veränderungen an den Einbettungsmaterialien für biologische Objekte, Plexiglas und Vestopal W. Erwünscht sind hier die

Substanzverluste, weil dann die in den allermeisten Fällen resistenteren biologischen Strukturen besser hervortreten, nicht erwünscht sind die bei manchen Einbettungsmitteln mit dem Substanzverlust gleichzeitig auftretenden Verformungen, die zu Verzerrungen an den biologischen Strukturen führen können.

Durch physikalische Messungen schon recht gut bekannt sind die bei geringen Objektstromdichten auftretenden, von der Ladungsdichte bzw. der Dosis abhängigen Effekte¹⁻⁵. Bei Plexiglas wurde gefun-

¹ H. KÖNIG, Z. Physik **129**, 483 [1951].

² A. BROCKES, M. KNOCH u. H. KÖNIG, Z. wiss. Mikr. **62**, 450 [1955].

³ W. LIPPERT, Optik **15**, 293 [1958].

⁴ W. LIPPERT, Z. Naturforschg. **13 a**, 1089 [1958].

⁵ L. REIMER, Z. Naturforschg. **14 b**, 566 [1959].