

**Ein neues Verfahren zur Bestimmung
der Phasenwinkel von Strukturfaktoren nicht-
zentrosymmetrischer Strukturen mit Hilfe der
anomalen Dispersion**

D. UNANGST

Physikalisches Institut der Universität Jena

(Z. Naturforsch. 20 a, 1368–1369 [1965]; eingeg. am 18. August 1965)

Im Bereich anomaler Dispersion verliert das FRIEDELSche Gesetz seine Gültigkeit, d. h. der Betrag F eines Strukturfaktors stimmt nicht mehr mit dem Betrag \bar{F} des dazu inversen überein. Mit Hilfe der so entstehenden BIJVOET-Differenzen¹ $F - \bar{F}$ ist es möglich, Rückschlüsse auf die Phasen der Strukturfaktoren zu ziehen, soweit die Lagen der anomal streuenden Atome bekannt sind (siehe z. B.²). Zur Vermeidung der Zweideutigkeit bei der Bestimmung des Phasenwinkels ist man gezwungen, Messungen bei verschiedenen Wellenlängen durchzuführen. Bei der Auswertung treten Schwierigkeiten auf, weil der Proportionalitätsfaktor, welcher den Strukturfaktor mit der direkt meßbaren „Signalgröße“ $S(\lambda)$ (Schwärzung, Zählrate usw.) verbindet, von der Wellenlänge abhängt. Dieser Proportionalitätsfaktor enthält u. a. den bei komplizierteren Probenformen schwierig genau genug bestimmbaren Absorptionsfaktor, so daß Fehler entstehen, welche die ohnehin kleinen Effekte durch die anomale Dispersion bis zur Unbrauchbarkeit verfälschen können. Außerdem ergeben sich Komplikationen bei dem im Rahmen der Auswertung notwendigen Anschluß der Meßwerte an eine „absolute Skala“ der Strukturfaktoren.

$$\frac{S(\lambda)}{S(\lambda_m)} = \frac{F_N^2(\lambda)}{F_N^2(\lambda_m)} = 1 - \frac{4(F_P^0/F_N^0)(i(\lambda)/f_P^0)\sin\alpha}{1 + 2(F_P^0/F_N^0)[r(\lambda)\cos\alpha + i(\lambda)\sin\alpha]/f_P^0 + (F_P^0/F_N^0)^2[r^2(\lambda) + i^2(\lambda)]/(f_P^0)^2}.$$

Mit den Abkürzungen

$$2(i(\lambda_m)/f_P^0) = a_m, \quad 2(r(\lambda_m)/f_P^0) = b_m, \quad [r^2(\lambda_m) + i^2(\lambda_m)]/(f_P^0)^2 = c_m,$$

$$\frac{F_N^2(\lambda_m) + \bar{F}_N^2(\lambda_m)}{F_N^2(\lambda_m) - \bar{F}_N^2(\lambda_m)} = \frac{S(\lambda_m) + \bar{S}(\lambda_m)}{S(\lambda_m) - \bar{S}(\lambda_m)} = \eta_m, \quad \frac{F_P^0}{F_N^0} = v \quad (1)$$

erhält man durch Umformen eine in v quadratische Gleichung, deren Lösungen durch

$$v_{1,2} = -\frac{1}{2c_m} \left[a_m \eta_m \sin\alpha + b_m \cos\alpha \pm \sqrt{(a_m \eta_m \sin\alpha + b_m \cos\alpha)^2 - 4c_m} \right]$$

gegeben sind. Im allgemeinen benötigt man zur ein-

¹ A. F. PEERDEMAN u. J. M. BIJVOET, Acta Cryst. 9, 1012 [1956].

² S. RAMAN, Proc. Indian Acad. Sci. A 50, 95 [1959].

Es liegt deshalb nahe, statt der BIJVOET-Differenzen die Quotienten F/\bar{F} zu benutzen, weil sich diese bei zentrosymmetrischer Probengestalt unmittelbar aus dem Verhältnis der Signalgrößen $S/\bar{S} = (F/\bar{F})^2$ bestimmen lassen. Mit Hilfe der in Abb. 1 in Anlehnung an RAMAN² angegebenen Bezeichnungs-

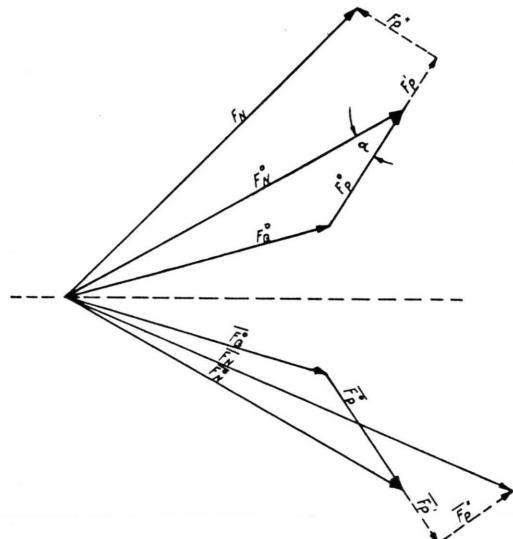


Abb. 1. F_N^0 : normaler Strukturfaktor, F_P^0 : normaler Vektor, F_Q^0 : nicht-anomaler Vektor. F_P' bzw. F_P'' entstehen durch den reellen Zuwachs $r(\lambda)$ bzw. imaginären Anteil $i(\lambda)$ des Atomformfaktors f_P^0 der anomalen Streuer (aus Tabellen entnehmbar). Aus Platzgründen wird auf die ausführliche Beschreibung von RAMAN² verwiesen.

weise ergibt sich durch einfache geometrische Überlegungen bei anomalen Streuern nur einer einzigen Atomsorte die Beziehung:

deutigen Lösung dieser transzendenten Gleichung Meßwerte für drei verschiedene Wellenlängen im Bereich der anomalen Dispersion. Ist jedoch

$$(a_m \eta_m \sin\alpha + b_m \cos\alpha)^2 \gg 4c_m, \quad (2)$$

eine Bedingung, welche wegen $|a_m| \approx |b_m| < 1$ (siehe Tabellenwerke, z. B.³) und $|\eta_m| \gg 1$ im all-

³ International Tables for X-ray Crystallography III, The Kynoch Press, Birmingham 1962.



gemeinen bis auf einen Bereich in der Umgebung von $\alpha=0$ und $\alpha=\pi$ erfüllt ist (in der Nähe von $\alpha=0$ und $\alpha=\pi$ versagen die Methoden unter Ausnutzung der anomalen Dispersion ohnehin, weil dann der Effekt zu klein wird), so ergibt sich durch Reihenentwicklung in erster Näherung

$$v = \frac{-1}{a_m \eta_m \sin \alpha + b_m \cos \alpha}.$$

Die Lösung mit dem positiven Wurzelvorzeichen kann in den meisten Fällen durch eine Nebenbetrachtung ausgeschlossen werden; es ergeben sich für v viel zu große, physikalisch sinnlose Werte.

Durch Messung bei zwei Wellenlängen im Bereich anomaler Dispersion ist nun mit der Nebenbedingung $v>0$ [Gleichung (1)] eine eindeutige Lösung für den Phasenwinkel α zwischen dem „normalen Strukturfaktor“ F_N^0 und dem „normalen Vektor“ F_P^0 (Abb. 1) möglich. Es ergibt sich durch Umformung:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{r(\lambda_n) - r(\lambda_m)}{i(\lambda_m) \eta_m - i(\lambda_n) \eta_n}.$$

Die Bestimmung der Phasen spezieller Strukturfaktoren einer bekannten Struktur (hexagonales CdS) ergab zufriedenstellende Ergebnisse. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Zur Frage des Wellenlängeneinflusses auf die röntgenographische Eigenspannungsbestimmung

R. PRÜMMER UND E. MACHERAUCH

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 20 a, 1369—1370 [1965]; eingeg. am 24. August 1965)

Es ist seit langem bekannt, daß bei der Ermittlung von Gittereigendehnungen mit RÖNTGEN-Strahlen verschiedener Wellenlänge an der gleichen Meßstelle unterschiedliche Dehnungsverteilungen erhalten werden, aus deren Anstiegen sich auch bei Berücksichtigung der elastischen Anisotropie keine übereinstimmenden Eigenspannungen ergeben¹. Es wurde versucht, diese Erscheinung auf die Verfestigungsanisotropie der erfaßten Kristallorientierungen zurückzuführen. Während bei den kfz. reinen Metallen auf diese Weise eine einigermaßen befriedigende Erklärung² gelang, sind bei Stählen bei Vermessung des krz. Ferrits die auftretenden Unterschiede so groß, daß noch andere Ursachen vorliegen müssen. Die Beobachtung³, daß der Eigenspannungsunterschied — ermittelt mit CrK α - und CoK α -Strahlung — sich in einem bestimmten Temperaturintervall erholt, schien einen neuen Weg der Interpretation aufzuweisen. Ergänzende Untersuchungen zeigten jedoch, daß diesem Befund offenbar keine allgemeine Bedeutung zukommt. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Metalltypen besteht darin, daß sich bei den kfz. Metallen die Eigenspannungen

als die Differenz der an der Probenoberfläche im Zugversuch röntgenographisch gemessenen Fließspannung und der mittleren Fließspannung der Gesamtprobe ergeben⁴. Bei den krz. Metallen konnte dieser Zusammenhang dagegen nicht gefunden werden⁵. Es lag daher nahe, weitere Gesichtspunkte experimentell zu überprüfen, die zur aufgeworfenen Frage beitragen können.

Eine bisher stets gemachte Annahme bei der Beurteilung gemessener Gittereigendehnungsverteilungen besteht darin, daß der Zusammenhang zwischen Gittereigendehnungen und Eigenspannungen nicht durch den Probenzustand beeinflußt wird. Der Einfluß der elastischen Anisotropie auf die röntgenographisch ermittelten Gitterdehnungswerte wurde daher z. B. bei unlegierten Stählen als unabhängig vom Kohlenstoffgehalt und Deformationszustand der untersuchten Vielkristalle angesehen. Dementsprechend wurde bei der Umrechnung von röntgenographisch ermittelten Gitterdehnungen in Spannungen meistens von den gewöhnlichen Werten von Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl Gebrauch gemacht. Seltener wurden die röntgenographischen elastischen Konstanten verwendet, die an rekristallisierten Proben ermittelt, oder nach den VOIGT- und REUSSSchen Grenzannahmen aus den elastischen Daten von Einkristallen berechnet werden¹.

¹ Vgl. z. B. E. MACHERAUCH, Materialprüf. 5, 14 [1963]. — V. HAUKE, Z. Metallk. 55, 626 [1964].

² E. MACHERAUCH u. P. MÜLLER, Z. Metallk. 51, 514 [1960].

³ E. KOLB u. E. MACHERAUCH, Z. Naturforschg. 18 a, 880 [1963].

⁴ Vgl. z. B. K. KOLB u. E. MACHERAUCH, Z. Metallk. 53, 108 [1962]. — C. O. LEIBER u. E. MACHERAUCH, Z. Metallk. 52, 196 [1961].

⁵ K. KOLB u. E. MACHERAUCH, Arch. Eisenhüttenwes. 36, 9 [1965].