

So ergibt sich bei einem Neutronenfluß von 10^{23} Neutronen/cm², der bei einer Sprengkraft, wie sie in diesem Fall vorlag, von 200 bis 300 kt TNT sicherlich nicht zu hoch gewählt ist, ein Verhältnis von

$$\frac{U-235}{U-238} = \frac{1}{1,2}.$$

Für höhere Neutronenflüsse verschiebt sich dieses Verhältnis weiter zugunsten von U-238.

Schließt man die Möglichkeit eines U-238-Mantels als Reflektor aus, so liegt der Schluß nahe, daß

U-238 nicht als Verunreinigung einer U-235-Kernspaltungsbombe angenommen werden kann, sondern daß U-238 als entscheidendes Spaltmaterial vorhanden war und daß U-237 über den (n, 2n)-Prozeß durch hochenergetische Neutronen entstanden ist, was ebenfalls die relativ hohe Spaltausbeute von Sb-125 verständlich machen würde.

Wir danken Herrn Professor Dr. E. BAGGE für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit im Institut für Reine und Angewandte Kernphysik der Universität Kiel und für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Zur Thermodynamik der Strukturumwandlungen

K. SCHUBERT

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 23 a, 1276—1280 [1968]; eingegangen am 23. Mai 1968)

The classification of the structure transformations may be improved by considering the phenomena of long range order and short range order. The Lambda transformations and the phase transformations are distinguished from one another in that certain entropy values which may be found by extrapolation are bigger or smaller than the latent entropy. Transformations of the second order are to be considered as improbable limiting cases.

Die Thermodynamik eines Einkomponentensystems wird meistens mit Hilfe der molaren Gibbs-Energie $G_N(T, P)$ beschrieben, wobei häufig noch der Druck $P=1$ at gesetzt werden darf, so daß G_N nur Funktion der Temperatur T ist. Eine Phasenumwandlung erscheint dann als Überschneidung zweier $G_N(T)$ -Kurven oder nach Fortlassen der metastabilen Zweige als Knick in der $G_N(T)$ -Kurve, so daß die molare Entropie $S_N = -\partial G_N/\partial T$ bei der Umwandlung einen (positiven) Sprung bei Erhöhung der Temperatur macht (latente Entropie der „Umwandlung erster Ordnung“). Einige von der Strukturforschung als Ordnungseinstellung erkannte Umwandlungen¹ zeigen keine latente Energie. EHRENFEST² schlug auf Grund von einigen zugehörigen experimentellen Kurven

$$-\partial^2 G_N/\partial T^2 = T^{-1} C_{NP}(T),$$

die häufig dem Buchstaben Lambda ähneln, vor, daß diese Lambda-Umwandlungen durch ein stetiges

$\partial G_N/\partial T$ und einen endlichen Sprung in $\partial^2 G_N/\partial T^2$ gekennzeichnet seien, und nannte diese „Umwandlungen zweiter Ordnung“. Die enge Forderung eines endlichen Sprungs motiviert sich durch die Anwendung der l'Hospitalischen Regel auf die Clausius-Clapeyronschen Gleichungen (s. u.). Ehrenfest definierte auch Umwandlungen höherer Ordnung; wir wollen diese jedoch hier beiseite lassen, weil sie keine Bedeutung erlangt haben.

Der Klassifikation in Umwandlungen erster und zweiter Ordnung haften Mängel an. Die Klassifikation ist experimentell schwierig zu entscheiden; ein Sprung einer physikalischen Größe in Funktion von T kann sehr klein sein (vgl. ³). Die Klassifikation ist nicht erschöpfend, es sind Lambda-Umwandlungen möglich und beobachtet worden, die nicht durch einen endlichen Sprung von $\partial^2 G_N/\partial T^2$ gekennzeichnet sind⁴. Die Klassifikation ist schließlich nicht natürlich, denn in einem Zweikomponentensystem muß eine Legierung, die 1 At.-% neben einer kongruent

¹ L. GUTTMANN, Order-Disorder Phenomena in Metals, Solid State Phys. 3, 145 [1956].

² P. EHRENFEST, Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam Proc. 36, 153 [1933].

³ F. N. RHINES u. J. B. NEWKIRK, Trans. Am. Soc. Metals 45, 1029 [1953]. — Man vergleiche ferner das Experimentalmaterial, das durch Dunkelfeldelektronenmikroskopie über zweiphasige Gefüge bei Ordnungsumwandlungen beigebracht wurde (H. WARLIMONT, demnächst).

⁴ A. B. PIPPARD, Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge, University Press 1961.



umwandelnden Legierung liegt, als Umwandlung 2. Ordnung angesehen werden, d. h. die Klasse einer Umwandlung hängt von der Richtung des Prozesses im Zustandsraum ab⁵.

Die Tatsache, daß die Ehrenfestsche Klassifikation trotz dieser Mängel weiten Eingang in die Literatur gefunden hat, hängt vielleicht damit zusammen, daß LANDAU⁶ sie untermauerte durch eine Näherungsbetrachtung, die auf eine Umwandlung 2. Ordnung entspricht. TISZA⁷ wies jedoch darauf hin, daß eine andere Näherungsbetrachtung, die strenge Lösung des Ising-Modells, auf

$$C_{NP} \sim \log |T - T_\lambda|,$$

(T_λ = Umwandlungstemperatur) führte, also auf eine Umwandlung, die nicht in die Ehrenfest-Klassifikation paßt.

Um zu einer Verbesserung der Klassifikation der Umwandlungen zu kommen, soll die Landausche Überlegung etwas genauer betrachtet werden.

Berücksichtigung der Nahordnung bei Lambda-Umwandlungen

Nach Landau (und auch TISZA⁷) ist eine wesentliche Eigenschaft von Lambda-Umwandlungen das Auftreten einer molaren inneren Koordinate (oder Reaktionslaufzahl) M_N , die den Ordnungsgrad kennzeichnet und die eine Symmetrieeigenschaft, z. B.

$$G_N(T, M_N) = G_N(T, -M_N)$$

hat. Eine Lambda-Umwandlung ist danach ein kritischer Punkt einer inneren Variablen. Eine Taylor-Entwicklung von G_N um $M_N = 0$ gibt dann eine Gibbs-Energie, die tatsächlich am Umwandlungspunkt einen Sprung der spezifischen Wärme C_{NP} aufweist. Nach TISZA⁷ ist nun die für die Zulässigkeit der Legendre-Transformierten $G_N(T, M_N)$ notwendige Bedingung

$$\det \partial(T, \partial U_N / \partial M_N) / \partial(S_N, M_N) \neq 0$$

im kritischen Umwandlungszustand nicht erfüllt, so daß dort Koeffizienten der Art $\partial^2 G_N / \partial M_N^2$ unendlich oder unbestimmt werden und damit auch Landaus Reihenentwicklung unzulässig wird. Die-

ser Kritik kann man ausweichen, wenn man Landaus Überlegung statt auf G_N auf die molare innere Energie $U_N(S_N, M_N)$ anwendet. Wegen der Symmetrie

$$U_N(S_N, M_N) = U_N(S_N, -M_N)$$

lautet die Entwicklung um $M_N = 0$ wie folgt:

$$U_N(S_N, M_N) = U_N(S_N, 0) + A(S_N) M_N^2 + B(S_N) M_N^4 + \dots,$$

wobei aus Stabilitätsgründen $B > 0$ und $A > 0$ bzw. $A < 0$ für $S_N > S_{N\lambda}$ bzw. $S_N < S_{N\lambda}$, wo $S_{N\lambda}$ die molare Entropie bei Beginn der Umwandlung bedeutet. Da M_N eine innere Koordinate ist, gilt die Stationaritätsbedingung

$$\partial U_N / \partial M_N = 0,$$

woraus

$$2 A M_N + 4 B M_N^3 = 0$$

folgt, so daß $M_N = 0$ bzw. $M_N = \pm (-A/4B)^{1/2}$ und $U_N = U_N(S_N, 0)$ bzw. $U_N(S_N, 0) - A^2/4B$ für $S_N > S_{N\lambda}$ bzw. $S_N < S_{N\lambda}$.

Da $A = 0$ für $S_N = S_{N\lambda}$, wird man $A = a(S_N - S_{N\lambda})$ annehmen und erhält

$T = T(S_N, 0)$ bzw. $T = T(S_N, 0) - a^2(S_N - S_{N\lambda})^2/2B$, also einen Knick in $T(S_N)$. Die $T(S_N, V_N)$ -Kurve (V_N = Molvolumen sei Parameter) ist für die Diskussion der Umwandlungen besonders geeignet. Das Auftreten von V_N statt P steht in Parallele zum Auftreten von C_{NV} , der Wärmekapazität bei konstantem Volumen, in der statistischen Theorie der thermodynamischen Fundamentalgleichung. Der geringere Anstieg der $T(S_N)$ -Kurve im Ordnungsgebiet zeigt, daß ein bestimmter Teil der Entropie in der Entordnung enthalten ist. Nun ist, wie man heute weiß, die Annahme, daß bei $S_{N\lambda}$ alle Ordnung verschwindet, nicht aufrechtzuerhalten, weil die Nahordnung oberhalb der Umwandlungsentropie weiterbesteht. Die Koordinate M_N darf nicht als Fernordnung gedeutet werden, weil die Ordnung eine einheitliche Erscheinung ist. Ist σ_F bzw. σ_N die Fernordnung bzw. Nahordnung, so ist z. B. auch

$$\sqrt{2^{-1}(\sigma_F^2 + \sigma_N^2)} = M_N$$

ein extensiver Ordnungsparameter, der bei Unordnung verschwindet und bei maximaler Ordnung maximal ist. Zwar ist für diesen neuen Ordnungspara-

⁵ C. J. GORTER, zitiert in W. H. KEESOM, Helium, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1942, S. 259.

⁶ L. D. LANDAU, Phys. Z. Sovietunion **11**, 26, 545 [1937]; vgl. auch L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, Statistische Physik, Akademische Verlagsgesellschaft, Berlin 1966.

⁷ L. TISZA, Ann. Phys. New York **13**, 1 [1961]; cf. 68.

meter kein negativer Wert mehr definiert, aber der Verlauf der Energie $U_N(S_N, M_N)$ kann nicht wesentlich verschieden von dem nach Landau angenommen sein, weil der energetische Einfluß der Nahordnung nicht sehr groß ist. Die Lambda-Entropie, die dem Verschwinden der Fernordnung entspricht, wird also gemäß der Erfahrung erreicht, bevor dieses neue $M_N = 0$ wird, was z. B. dadurch beschrieben werden kann, daß der kleinen Entropien entsprechende Zweig der $T(S_N)$ -Kurve durch einen kleinen horizontalen Zweig in den Zweig der Hochentropiestruktur (Abb. 1) übergeht. Die Tatsachen der Nahordnung und einer scharfen Umwandlungstemperatur machen also die Existenz einer kleinen Zweiphasigkeit bei Ordnungsumwandlungen wahrscheinlich, d. h. die strukturelle und thermodynamische Erfahrung enthält eine Aussage darüber, wie ein zutreffendes statistisch thermodynamisches Modell beschaffen sein muß. Der Bereich der Zweiphasigkeit wird noch dadurch verkleinert, daß in den homogenen Phasen Vorentordnungs- und Nachentordnungs-Erscheinungen auftreten, vgl. Abb. 1. Durch Extrapolation der

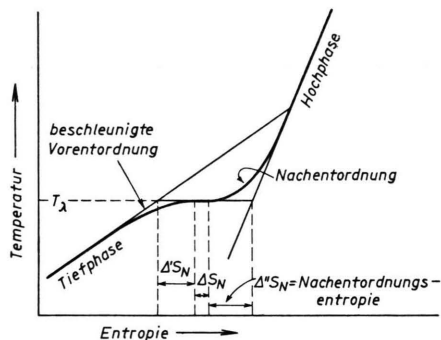


Abb. 1. $T(S)$ -Diagramm einer Lambda-Umwandlung.

linearen Zweige der $T(S_N)$ -Kurve auf die Tangente im horizontalen Zweig kann man nun eine Entropie $\Delta'S_N$ der beschleunigten Vorentordnung und eine Entropie $\Delta''S_N$ der Nachentordnung definieren und mit der latenten Entropie ΔS_N vergleichen. Diese Entropiebeträge sind zwar nicht streng zu geben wegen der Unsicherheit der Extrapolation, aber sie erlauben doch eine elastische Klassifikation der Umwandlungen. Wenn ΔS_N groß gegen $\Delta'S_N$ und $\Delta''S_N$ und eindeutig meßbar ist, dann liegt eine zweifelsfreie Phasenumwandlung vor. Wenn ΔS_N klein ge-

gen $\Delta'S_N$ und $\Delta''S_N$ und an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt, dann wird man die Umwandlung als Lambda-Umwandlung klassifizieren^{8,9}. In dem unwahrscheinlichen Grenzfall, daß

$$\Delta S_N = \Delta'S_N = \Delta''S_N = 0,$$

liegt eine Umwandlung zweiter Ordnung vor. Wenn der Hochentropie-Zweig vermöge einer Nachentordnung ohne Wendepunkt in den Tiefentropie-Zweig übergeht, liegt der nicht häufige Fall einer diffusen Umwandlung vor.

Die obige Klassifikation ist experimentell entscheidbar. Sie ist erschöpfend, weil sie nicht allein das Verhalten bei der Umwandlungstemperatur ins Auge faßt, sondern den gesamten Verlauf der $T(S_N)$ -Kurve im Gebiet der Umwandlung. Sie betrachtet die Lambda-Umwandlung als Grenzfall der Phasenumwandlung, bindet sie aber nicht notwendig an die Existenz einer kleinen latenten Energie. Trotzdem legen obige Überlegungen nahe, sich dem Vorschlag von HURST¹⁰ anzuschließen und eine Lambda-Umwandlung solange als Phasenumwandlung anzusehen, bis experimentelle Gründe das Gegenteil beweisen. Diese Einstellung entspricht dem pragmatischen Brauch der Strukturforscher, die Struktur und Phase meistens synonym benutzen. Die Tatsache, daß alle Umwandlungen schließlich als Phasenumwandlungen erkannt werden³, und Umwandlungen zweiter Ordnung sowie diffuse Umwandlungen bei Legierungen höchst selten vorkommen, bringt in der Phänomenologie eine tieferliegende statistische Erscheinung zum Ausdruck¹¹.

Um die Natürlichkeit der Klassifikation zu erkennen, muß man die Annahme, daß genau eine äußere Koordinate vorliegt, fallen lassen. Im Falle mehrerer äußerer extensiver Zustandskoordinaten wird aus dem ΔS_N -Intervall eines Zweiphasengleichgewichts eine Strecke im Zustandsraum, die man Konode nennt. Auf einer Konode ist $U_N(S_N, V_N)$ eine lineare Funktion der Extensiven, U_N ist dort bekanntlich nicht stabil, sondern, wie man sagen kann, semistabil¹², und die Grenze zwischen Stabilität und Semistabilität ist die Grenze der Einphasigkeit (manchmal Konodalkurve genannt). Der Eintritt des Zustands aus dem stabilen Gebiet in ein zweiphasiges Semistabilitätsgebiet muß als Beginn

⁸ H. N. V. TEMPERLEY, *Changes of State*, Cleaver Hume, London 1956, S. 20.

⁹ M. E. FISHER, *Rep. Progr. Phys.* **30**, 617 [1967].

¹⁰ C. HURST, *Proc. Phys. Soc. London B* **68**, 521 [1955].

¹¹ Vgl. S. GROSSMANN u. W. ROSENHAUER, *Z. Phys.* **207**, 138 [1967].

¹² K. SCHUBERT, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer-Verlag, Berlin 1964.

der Phasenumwandlung angesehen werden. Tritt der Zustand parallel einer Konode ein, so haben wir eine kongruente Phasenumwandlung; weicht beim Eintritt seine Prozeßrichtung von der kongruenten ab, so liegt eine inkongruente Phasenumwandlung¹² vor, nicht aber eine Umwandlung „zweiter Ordnung“. Üblicherweise bezeichnet man eine inkongruente Phasenumwandlung als Ausscheidung. Außer diesen Phasenumwandlungen gibt es noch den Fall, daß der Zustand an einer Stelle in das Semistabilitätsgebiet eintritt, an der die Konode parallel der Stabilitätsgrenze verläuft. Diese Umwandlung muß man eine kritische Phasenumwandlung nennen. Die Landau-Näherung gibt einen Sprung von C_{NV} bei Durchlaufen des kritischen Punktes. Die Landausche Theorie der Lambda-Umwandlung betrachtet diese als kritisch bezüglich der inneren Koordinate M_N ; da aber eine innere Koordinate schließlich zu eliminieren ist, bedingt eine Lambda-Umwandlung keine Konoden parallel zur M_N -Achse. Der Sprung von C_{NV} bei kritischer Umwandlung wird gemildert durch eine Nachentordnung im stabilen Gebiet, aber im semistabilen, d. h. zweiphasigen Gebiet verschärft durch den Aufbau einer großen Oberflächenenergie¹³.

Nahordnung bei Phasenumwandlungen

Die strukturellen Vorbereitungsprozesse einer Ausscheidung in homogener Phase¹⁴ gestatten nicht nur eine verbesserte Einsicht in die Lambda-Umwandlungen, sondern auch in die Phasenumwandlungen. Das Auftreten einer Mischungslücke wird thermodynamisch ähnlich wie in der Landau-Theorie durch eine $G_N(T, N_{N2})$ -Funktion beschrieben (N_{N2} = Molenbruch der zweiten Komponente), die einen instabilen Bereich hat und bei der die Grenze zwischen Instabilität und „Lokalstabilität“ die parabolische oder Spinodalkurve definiert¹⁵. Berücksichtigt man jedoch die strukturellen Vorbereitungsprozesse, so zeigt sich, daß der globalstabile Teil der $G_N(N_{N2})$ -Kurve sich bei völliger Gleichgewichtseinstellung in den linearen Teil beim Zweiphasengleichgewicht herein-extrapoliert und keine Extrapolation in einen metastabilen Zweig zuläßt. Die Phase „weiß“

thermodynamisch, daß sie bei weiterer Änderung des Zustands eine Ausscheidung bilden muß¹⁶. Der metastabile Zweig der $G_N(N_{N2})$ -Kurve ist also verschieden, je nachdem wie sehr man die Zeit der Gleichgewichtsdiffusion verkürzt. Danach hat weder der Metastabilitätsbereich noch die Spinodale eine strenge thermodynamische Bedeutung, im Gegensatz zum stabilen und semistabilen Bereich des Zustandsraums.

Die Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Ordnungszustands wirft auch ein neues Licht auf die Frage, ob zwischen einer kristallinen und einer flüssigen Phase ein kritischer Punkt existieren kann. Diese Frage wurde häufig verneint⁴ unter Hinweis darauf, daß der Übergang von der Kristallanisotropie zur Flüssigkeitsisotropie ein notwendig diskontinuierlicher Prozeß sei. Berücksichtigt man aber, daß die Ortskorrelation der Atome nur im Idealkristall streng einer Translationsgruppe genügt, im Realkristall dagegen nicht, dann ist eine kontinuierliche Überführung der Kristallstruktur in die Flüssigkeitsstruktur möglich und daher auch die Existenz eines kritischen Punktes.

Funktionale Abhängigkeit der Intensiven im semistabilen Gebiet

Die Intensiven sind längs der Konoden konstant, sie befinden sich daher in einem semistabilen Gebiet in funktionaler Abhängigkeit. Wir betrachten der Einfachheit halber nur eine zweiphasige Semistabilität, d. h. ein Gebiet (im Raum von S_N und von V_N), das von eindimensionalen Konoden erfüllt ist und über dem man sich die Energiefläche denkt. Jedenfalls gilt mit $\partial U_N / \partial S_N = :T$ und $\partial U_N / \partial V_N = :P$ die Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V_N} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S_N} \right)_T \quad (\text{Maxwell-Relation}).$$

Diese Beziehung gilt auch im semistabilen Gebiet. Setzt man dort $\partial S_N : \partial V_N = \Delta S_N : \Delta V_N$, wo Δ die latenten Unterschiede bezeichnet, dann gehören ∂T und ∂P gerade zu zwei (T, P) -Paaren, d. h. sie werden zu dT , dP , und wir haben

$$\frac{dT}{\Delta V_N} = \frac{dP}{\Delta S_N} \quad (\text{Clausius-Clapeyron-Relation}).$$

¹³ Vgl. dazu L. TISZA, Generalized Thermodynamics, Cambridge 1966, p. 97.

¹⁴ A. KELLY u. R. B. NICHOLSON, Progr. Mater. Sci. **10**, 149 [1963].

¹⁵ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM u. F. A. SCHREINEMAKER, Heterogene Gleichgewichte, Vieweg, Braunschweig 1911, III/2, S. 287.

¹⁶ A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 228.

Ist das Semistabilitätsgebiet so schmal, daß

$$\Delta S_N : \Delta V_N = 0 : 0,$$

so kann man die l'Hospital-Regel anwenden, wenn man S_N und V_N als Funktion von T, \bar{P} betrachtet und wenn $\partial S / \partial T$ usw. einen endlichen Sprung bei Durchgang durch die Lambda-Umwandlung machen; so kommt

$$\frac{d\bar{P}}{dT} = \frac{(\partial/\partial T) \Delta S_N}{(\partial/\partial T) \Delta V_N} = \frac{(\partial/\partial \bar{P}) \Delta S_N}{(\partial/\partial \bar{P}) \Delta V_N}$$

(Ehrenfest-Relationen).

Macht aber $(\partial S / \partial T)_P$ keinen endlichen Sprung auf der Lambda-Linie, sondern hat eine Unendlichkeits-

stelle ähnlich wie $-\log |T - T_\lambda|$, so ist die Ehrenfest-Relation nicht mehr anwendbar. Man hat aber immer noch die Möglichkeit $\partial S_N / \partial T$ und $\partial V_N / \partial T$ in der Nähe der Umwandlungslinie zu vergleichen und statt

$$\Delta(\partial/\partial T) S_N = \Delta(\partial/\partial T) V_N \cdot d\bar{P}/dT$$

und

$$\Delta(\partial/\partial T) V_N = \Delta(\partial/\partial \bar{P}) V_N \cdot d\bar{P}/dT$$

die Beziehungen zu prüfen

$$\frac{\partial}{\partial T} S_N = \frac{d\bar{P}}{dT} \cdot \frac{\partial}{\partial T} V_N + c_1, \quad \frac{\partial}{\partial T} V_N = \frac{d\bar{P}}{dT} \frac{\partial}{\partial \bar{P}} V_N + c_2$$

(Pippard-Relationen).

Theory of Low-Energy Electron Diffraction

II. Cellular Method for Complex Monolayers and Multilayers

KYOZABURO KAMBE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem *

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1280—1294 [1968]; received 18 May 1968)

The method of calculating the intensities of waves in low-energy electron diffraction (LEED) which was applied in Part I to monatomic layers is generalized and applied to complex monolayers and multilayers. Using the "muffin-tin" model, which is widely used in the band theory of metals, the wave function is expanded in spherical harmonics on the surfaces of the set of atomic spheres which build a two-dimensional unit of the structure. The expansion coefficients are determined from the condition that the wave function should satisfy the integral equation of the problem on each of the surfaces of the atomic spheres.

The method is interpreted physically in terms of the multiple scattering by the system of atoms. Corresponding to the expansion of the wave function on the atomic spheres the waves falling on and scattered by the atoms are decomposed into "partial waves". In this picture the theory is shown to be essentially equivalent to the dynamical theory of Ewald and also to the LEED theory of McRae. The pseudokinematical theory of Hoerni is derived if the multiple scattering is completely neglected.

The method can be modified, particularly for higher electron energies, to the form which introduces the "scattering matrix" of atomic layers and finally to the form which makes use of Bloch functions and thus becomes equivalent to the usual dynamical theory of X-ray and electron diffraction.

In Part I¹ of the present paper (referred to as I) the cellular method, that is, a calculation using Green's function constructed in a two-dimensional Wigner-Seitz cell (KAMBE², referred to as GI), was applied to low-energy electron diffraction (LEED) by "simple" monatomic layers, which contain only one atom per unit cell. In the present Part II the theory is generalized to the case of "complex" layers, which have more than one atom per unit cell. The atoms in the unit cell may be of different kinds, and their centers need not be situated in a

plane. The present theory applies also to multilayers, i. e. an assembly of many atomic layers stacked together. Each layer may be simple or complex. All the layers, which may be different in structure, should have, however, common periods in two dimensions, so that the whole structure has a two-dimensional periodicity. This assumption is essential for applying the results of the general theory developed in GI. The common periods need not be identical with the periods of the constituent layers, but may be common multiples of them.

* Abteilung Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ K. KAMBE, Z. Naturforsch. **22 a**, 322 [1967].

² K. KAMBE, Z. Naturforsch. **22 a**, 422 [1967].