

Verschiedene Formen von amorphem Selen

H. RICHTER und G. BREITLING

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
und Med. Strahleninstitut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 26 a, 1699—1708 [1971]; eingegangen am 8. Juni 1971)

Amorphes Se ist gitterähnlich. Weitere gitterähnliche amorphe Stoffe sind: Si, Ge, As, Sb u. a. m. sowie die Gläser SiO_2 , B_2O_3 u. a. m. Diese amorphen Stoffe haben mit dem zugehörigen Gitter den Grundbaustein, das Bauelement, gemeinsam.

Bei Se hat man die drei amorphen Formen Se(I), Se(II) und Se(III) mit verschiedenem kürzestem Kettenabstand zu unterscheiden. In Se(I) kommen Schraubenketten wie im Gitter vor, in Se(II) und Se(III) dagegen ebene Zackenkettchen mit dem Elementardreieck des Gitters als Baustein. In aufgedampftem amorphem Se findet man bei tiefer Temperatur Se(II) und bei Zimmertemperatur Se(III). Geschmolzenes Se von 270°C baut sich vornehmlich aus Se(III) auf, daneben trifft man kleinste Gitterbereiche, also Se(I), an. Diese Struktur, und zwar mit denselben Komponenten, beobachtet man häufig bei glasig erstarrtem Se. In geschmolzenem Se von 425°C liegt eine stark gestörte Kettenstruktur vor, so daß sich nur noch die Abmessungen des Elementardreieckes in der Atomverteilungskurve abzeichnen.

I. Aufgedampftes amorphes Selen bei tiefer Temperatur

Se kristallisiert hexagonal. Im Se-Gitter ist jede Schraubenkette von sechs Ketten symmetrisch umgeben. Die Schraubenkette des Gitters ist in Abb. 1 oben dargestellt. Die kürzesten Abstände innerhalb

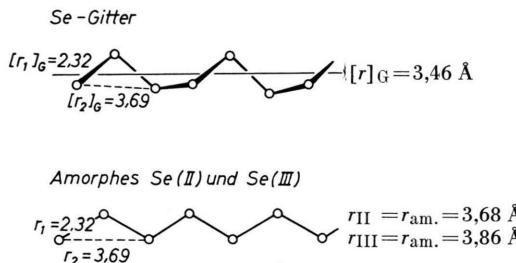


Abb. 1. Oben: Schraubenkette des Se-Gitters. Kürzester Kettenabstand $[r]_G = 3,46$ Å. Unten: Ebene Zackenkette von amorphem Se(II) und Se(III). Kürzeste Kettenabstände $r_{\text{II}} = 3,68$ Å und $r_{\text{III}} = 3,86$ Å.

der Schraubenkette sind $[r_1]_G = 2,32$ Å und $[r_2]_G = 3,69$ Å. Diese Atomabstände bestimmen den Baustein des Gitters, er ist ein gleichschenkliges Dreieck mit dem Bindungswinkel $\varphi = 105^\circ$. Der kürzeste Kettenabstand im Gitter beträgt $[r]_G = 3,46$ Å, er ist der kürzeste Atomabstand zweier benachbarter Ketten. Nach NIGGLI¹ kann man das Se-Gitter auch als Schichtengitter beschreiben. Abb. 1, unten, zeigt die ebene Zackenkette von amorphem Se(II) und Se(III). Hier betragen die

kürzesten Kettenabstände $r_{\text{II}} = 3,68$ Å und $r_{\text{III}} = 3,86$ Å.

Welches ist die Struktur von aufgedampftem amorphem Se bei tiefer Temperatur? Dazu sei Abb. 2 betrachtet. Hier ist die $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve von festem amorphem Se nach GRIMMINGER², auf-

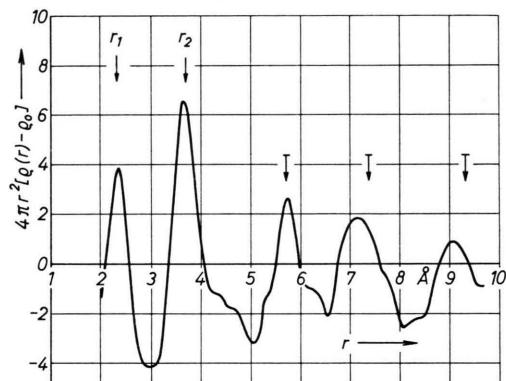


Abb. 2. $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve von festem amorphem Se, aufgedampft und untersucht bei der Temperatur der flüssigen Luft; $r_{\text{am.}} = 3,68$ Å (Integrationsgrenzen $s_1 = 0$ und $s_2 = 13,1$).

gedampft und untersucht bei der Temperatur der flüssigen Luft, wiedergegeben. Die ersten beiden Maxima liefern die Atomabstände $r_1 = 2,35$ Å und $r_2 = 3,68$ Å. Diese Atomabstände stimmen mit den kürzesten Abständen innerhalb der Schraubenkette des Se-Gitters gut überein; demnach ist das gleichschenklige Dreieck, der Baustein des Gitters, im

¹ P. NIGGLI, Grundlagen der Stereochemie, Verlag Birkhäuser, Basel 1945, S. 228, Abb. 184.

² H. A. GRIMMINGER, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart, 1955.



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

amorphen Se erhalten geblieben. Die weiteren Atomabstände können jedoch nicht als Abstände innerhalb der Schraubenkette des Gitters gedeutet werden, wie Tab. 1 zeigt. Hier sind angegeben, und

Tab. 1. Atomabstände der Schraubenkette des Se-Gitters und der ebenen Zackenkette von amorphem Selen.

$[r_v]_G$	2,32	3,69	4,95	6,80	8,41	etc.
r_v	2,32	3,69	5,71	7,38	9,33	etc.

zwar in der oberen Zeile die Abstände innerhalb der Schraubenkette des Se-Gitters und in der unteren die Abstände innerhalb der ebenen Zackenkette von amorphem Se. Man sieht, daß beide Ketten dasselbe gleichschenklige Dreieck als Baustein besitzen. Die weiteren Abstände der Schraubenkette und der ebenen Zackenkette sind dagegen deutlich verschieden voneinander. So beträgt z. B. der dritte Abstand der ebenen Zackenkette $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$. Weit entfernt davon treten in der Schraubenkette die Abstände $[r_3]_G = 4,95 \text{ \AA}$ und $[r_4]_G = 6,80 \text{ \AA}$ auf. Man kann also eindeutig zwischen den beiden Ketten unterscheiden.

In Abb. 2 bezeichnen die einfachen Pfeile \downarrow die Seiten- und die Basiskante des gleichschenkligen Dreieckes. Die Pfeile mit Querbalken $\overline{\downarrow}$ markieren die berechneten Atomabstände innerhalb der ebenen Zackenkette. Das dritte Maximum bei $r = 5,75 \text{ \AA}$ stimmt mit der berechneten Pfeillage $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$ gut überein. Danach kommen in amorphem Se ebene Zackenketten vor. Die weiteren Atomlagen sind jedoch gestört.

Die Atomzahl der Se-Kette von großer Länge ist $N = 2$, und zwar für alle Abstände. Beim Vorliegen einzelner Ketten sollte das erste Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve in Abb. 2 das größte sein, und die weiteren Maxima sollten wegen der wachsenden Dämpfung der zugehörigen Debyeschen Interferenzfunktionen ($\sin x_v/x_v$, mit $x_v = s \cdot r_v$, welche die Intensitätskurve festlegen, immer kleiner werden. In Wirklichkeit ist aber das zweite Maximum bei $r_2 = 3,68 \text{ \AA}$ das größte. Danach kommen in amorphem Se die ebenen Zackenketten nicht als isolierte Ketten vor, sondern sie sind im kürzesten Kettenabstand $r_{\text{am}} = 3,68 \text{ \AA}$ zu Schichten aneinander geschlossen. Für den kürzesten Kettenabstand in amorphem Se, aufgedampft und untersucht bei der Temperatur der flüssigen Luft, gilt somit $r_{\text{am}} \approx r_2 = 3,69 \text{ \AA}$; er ist etwa gleich der Basiskante des gleichschenkligen Dreieckes. Die größeren Kettenabstände $r = 4,60; 5,90; 6,39 \text{ \AA}$

usw. wurden nicht beobachtet. Die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve in Abb. 2 zeigt daher tiefe Einschnitte zwischen den Maxima. Diese Form von amorphem Se wird im folgenden als Se(II) bezeichnet.

In Abb. 3, oben ist die Anordnung der ebenen Zackenkettengruppen zu Schichten in amorphem Se(II) dargestellt. Innerhalb der Einzelschicht werden nur die Atomabstände beobachtet, welche durch die gestrichelten Linien markiert sind; es sind nur wenige Abstände, d.h., die Ordnung in amorphem Se(II) ist gering. Der Atomabstand $r_{\text{am}} \approx r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ tritt zweimal innerhalb der ebenen Zackenkette auf und zweimal von Kette zu Kette; seine Atomzahl beträgt also $N = 4$. Das zweite Maximum* in

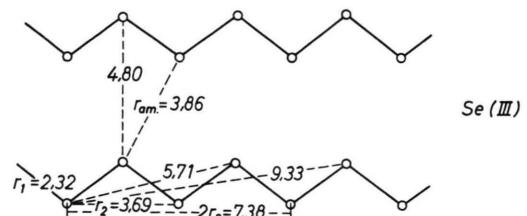
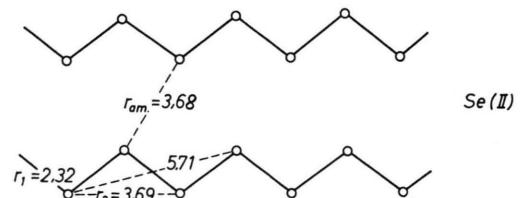


Abb. 3. Anordnung der ebenen Zackenkettengruppen zu Schichten; oberes Bild bei tiefer Temperatur, unteres Bild bei Zimmertemperatur.

* Welches ist der Zusammenhang zwischen der Höhe der Maxima und den zugehörigen Atomzahlen in der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Darstellung? Als Beispiel sei die Streuintensität eines innenzentrierten regulären Tetraeders mit den Atomabständen r_1 und r_2 berechnet; sie ist gegeben durch

$$I(s) = 5f^2 \left[1 + \frac{8}{5} (\sin sr_1)/sr_1 + \frac{12}{5} (\sin sr_2)/sr_2 \right]$$

und die Streufunktion durch

$$i(s) = [I(s) - Nf^2]/Nf^2 = \sum_v N_v (\sin sr_v)/sr_v.$$

Damit gilt für die Atomverteilung

$$4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0] = \frac{2r}{\pi} \sum_v \frac{1}{r_v} N_v \int_0^\infty \sin(sr_v) \cdot \sin(sr) ds.$$

Liegen wie beim zweiten Maximum von amorphem Se zwei Atomabstände r_v dicht beieinander, so ist die Höhe des resultierenden Maximums praktisch der Summe der Atomzahlen N_v proportional.

Abb. 2 ist daher größer als das erste Maximum mit der Atomzahl $N = 2$.

Existenz von Se_6 -Ringen

Es soll jetzt die Frage geklärt werden, ob in amorphem Se, aufgedampft bei tiefer Temperatur, Se_6 -Ringe vorliegen. Hierzu wurde die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve bei ausschließlichem Vorhandensein von Se_6 -Ringen nach RICHTER, BREITLING und HERRE³ berechnet, sie ist in Abb. 4a wiedergegeben. Die

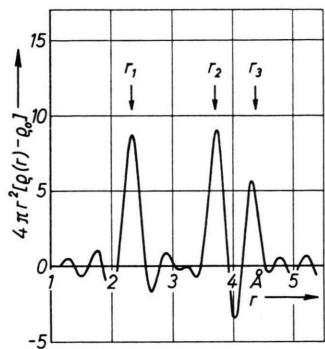


Abb. 4a. Berechnete $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve für eine regelmäßige Lagerung von Se_6 -Ringen ($s_1 = 0$, $s_2 = 13,1$).

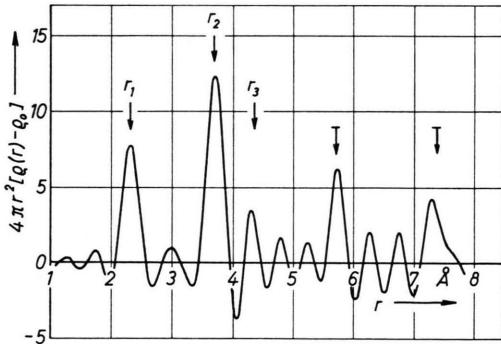


Abb. 4b. Berechnete $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve bei Vorliegen von 75-proz. Ketten- und 25-proz. Ringstruktur ($s_1 = 0$, $s_2 = 13,1$).

(theoretischen) Maximallagen des Se_6 -Ringes sind durch die Pfeile ↓ gekennzeichnet. In Abb. 4a tritt im Gegensatz zu Abb. 2 ein ausgeprägtes Maximum beim dritten Atomabstand $r_3 = 4,36 \text{ \AA}$ ($N = 1$) innerhalb des Se_6 -Ringes auf; demnach kommen in amorphem Se(II) kaum Se_6 -Ringe vor. Weitere Atomabstände sind im Sechsring vorhanden.

In Abb. 4b wird eine Mischung von ebenen Se-Ketten (Anteil = 75%) und von Se_6 -Ringen (Anteil = 25%) angenommen. Die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve wurde bis $r_5 = 9,33 \text{ \AA}$ bei einer Kettenlänge $L = 6r_2 = 22,14 \text{ \AA}$ berechnet. Dabei wurde der Einfachheit halber für den kürzesten Kettenabstand jetzt $r_{\text{am.}} = 3,69 \text{ \AA}$ gesetzt. In diesem Abstand sind die Ketten zu Schichten aneinandergefügten. Trotz des geringen Anteils an Se_6 -Ringen zeigt Abb. 4b ein deutliches Maximum bei $r_3 = 4,36 \text{ \AA}$, was aber im Experiment nicht vorhanden ist (vgl. die Abb. 4a und b mit Abb. 2).

Wegen der geringen Anzahl der betrachteten Atomabstände, vor allem aber wegen der nicht berücksichtigten Dämpfung der zugehörigen Interferenzfunktionen treten in Abb. 4b die Nebenosillationen deutlich zu Tage im Gegensatz zu Abb. 2, wo sicher eine größere Anzahl von Atomabständen mit zum Teil großen Abstandsschwankungen wirksam ist. Hierdurch wird der Einfluß der Nebenosillationen stark reduziert, so daß sie sich höchstens in den Minima abbilden können. Trotz alledem zeichnet sich das Maximum beim dritten Ringabstand $r_3 = 4,36 \text{ \AA}$, das in den Abb. 4a und b deutlich zu sehen ist, in Abb. 2 nicht ab. Danach kommen in amorphem Se(II) keine Se_6 -Ringe vor. Man kann leicht zeigen, daß in festem amorphem Se verschiedener Herstellung sowie in geschmolzenem Se keine Se_6 - und keine Se_8 -Ringe vorhanden sind (vgl. z. B. die Abb. 2 und 5a mit 4a und b).

II. Aufgedampftes amorphes Selen bei Zimmertemperatur

Erwärmst man amorphes Se(II) auf Zimmertemperatur, so geht es in amorphes Se(III) über (vgl. GRIMMINGER²). Amorphes Se(III) erhält man auch durch Aufdampfen von Se auf einen Träger von Zimmertemperatur. Abb. 5a zeigt die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve von amorphem Se(III). Die Bedeutung der eingeziehenen Pfeile ist dieselbe wie in Abb. 2. Jetzt stimmt sogar das vierte Maximum bei $r_4 = 7,36 \text{ \AA}$ mit der berechneten Pfeillage $r_4 = 2r_2 = 7,38 \text{ \AA}$ gut überein. Das fünfte Maximum ist allerdings geringfügig nach kleinen Abstandswerten verschoben. Die gute Übereinstimmung von berechneter Pfeillage und Maximumlage beweist die Existenz ebener Zickzackketten in amorphem Se(III).

Das zweite Maximum der Abb. 5a ist wieder größer als das erste. Diesmal tritt es jedoch nicht

³ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. angew. Phys. 8, 433 [1956]. — F. HERRE u. H. RICHTER, Z. Phys. 150, 149 [1958].

beim Atomabstand $r_2 = 3,68 \text{ \AA}$ auf wie beim amorphen Se(II) in Abb. 2, sondern es ist nach $r = 3,78 \text{ \AA}$, also nach großen Abstandswerten, verschoben. In Abb. 5b ist das zweite Maximum der zur Abb. 5a gehörigen $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve dargestellt. Die Integrationslänge betrug hier $s_2 = 13,4$. Teilt man dieses Maximum in ein Maximum mit der Vertikalen bei $r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ als Symmetrielinie auf, so ergibt

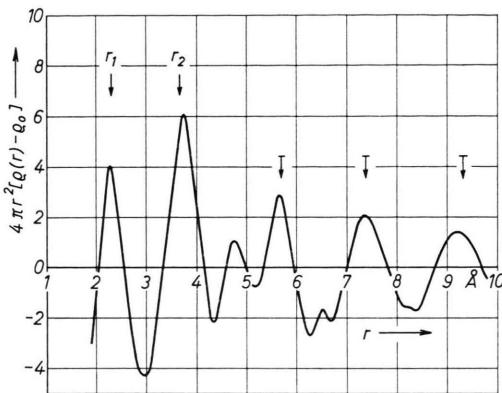


Abb. 5a. $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve von festem amorphem Se, aufgedampft und untersucht bei Zimmertemperatur ($s_1 = 0$, $s_2 = 11,0$).

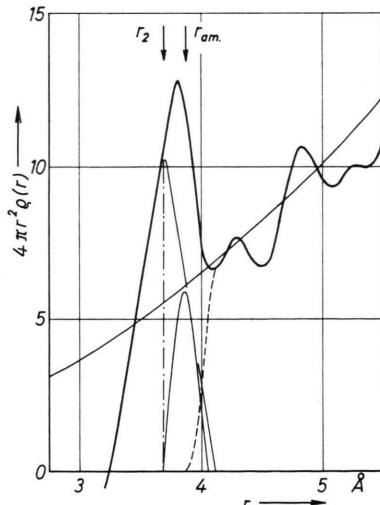


Abb. 5b. Aufteilung des zweiten Maximums der zur Abb. 5a gehörigen $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve, diesmal bei $s_1 = 0$ und $s_2 = 13,4$ erhalten; $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$.

sich ein Differenzmaximum bei $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$. Dieser Atomabstand stellt den kürzesten Kettenabstand von amorphem Se(III) dar. Der kürzeste Kettenabstand ist damit von $r_{\text{am.}} = 3,68 \text{ \AA}$ bei amorphem Se(II) auf $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$ bei amorphem Se(III) angestiegen. Der zweite Kettenabstand

zeichnet sich durch ein ausgeprägtes Maximum bei $r = 4,82 \text{ \AA}$ ab, also nahe beim berechneten Atomabstand $r = 4,80 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 3, unten).

Abb. 3, unten gibt die Anordnung der ebenen Zackenketten zu Schichten in amorphem Se(III) wieder. Die Kettenanordnung ist dieselbe wie bei amorphem Se(II). In amorphem Se(III) sind aber die Nahordnungsbereiche ausgedehnter als in amorphem Se(II), und der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$ ist ebenfalls größer.

Ergebnisse aus der Intensitätskurve

Die Intensitätskurven fester amorpher Stoffe und von Metallschmelzen kommen durch Überlagerung der Interferenzfunktionen $(\sin x_p)/x_p$ mit $x_p = s \cdot r_p = 4\pi \sin \vartheta/\lambda \cdot r_p$ zustande. Bei amorphem Se(II) bestimmt nach Abb. 3, oben der Atomabstand $r_{\text{am.}} \approx r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ wegen der großen Atomzahl $N = 4$ mit seinem ersten Oszillationsmaximum die Lage des ersten Maximums der Intensitätskurve [Fall a)]. Bei amorphem Se(III) mit seiner größeren Ordnung (vgl. Abb. 3, unten) fixiert dagegen der doppelte Atomabstand $2r_2 = 2 \cdot 3,69 \text{ \AA} = 7,38 \text{ \AA}$ mit seinem zweiten (scharfen) Oszillationsmaximum die Lage des ersten Maximums der Intensitätskurve [Fall b)]. Nach Fig. 7 von BREITLING und RICHTER⁴ überlagern sich im Falle b) das erste (breite) Oszillationsmaximum des einfachen Atomabstandes $r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ mit $N = 2$ und das zweite (scharfe) Oszillationsmaximum des doppelten Atomabstandes $2r_2 = 7,38 \text{ \AA}$, ebenfalls mit $N = 2$, zu einem resultierenden Maximum praktisch bei der Winkelstellung des zweiten Oszillationsmaximums. Als Winkelstellung des ersten Maximums der Intensitätskurven von amorphem Se(II) und von amorphem Se(III) berechnet man

- a) $\sin \vartheta/\lambda = 0,6148/3,69 = 0,1667$,
- b) $\sin \vartheta/\lambda = 1,1192/7,38 = 0,1516$.

Experimentell findet man (vgl. Tab. 3)

- a) $\sin \vartheta/\lambda = 0,167$,
- b) $\sin \vartheta/\lambda = 0,152$.

Zwischen Experiment und Berechnung besteht also volle Übereinstimmung.

Die vorliegenden Verhältnisse seien an Hand der Tab. 2 veranschaulicht. Hier sind die Atomabstände

⁴ G. BREITLING u. H. RICHTER, Mat. Res. Bull. 4, 19 [1969].

Tab. 2. Atomabstände r_ν der ebenen Zackzkette und kürzester Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$ mit Winkellagen des 1. und 2. Oszillationsmaximums.

r_ν in \text{\AA}	(sin ϑ/λ) 1. Osz.-max.	(sin ϑ/λ) 2. Osz.-max.
2,32	0,2650	0,4824
3,69	0,1667	0,3033
5,71	0,1077	0,1960
7,38	0,0833	0,1516
9,33	0,0659	0,1200
$r_{\text{am.}} = 3,86$	0,1593	0,2899

r_ν der ebenen Zackzkette und der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$ sowie die zugehörigen Lagen des ersten und zweiten Oszillationsmaximums angegeben. Bei amorphem Se(II) bestimmt nach oben der Atomabstand $r_{\text{am.}} \approx r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ ($N = 4$) mit seinem ersten Oszillationsmaximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1667$ die Lage des ersten Maximums der Intensitätskurve. Bei amorphem Se(III) fixiert dagegen der doppelte Atomabstand $2r_2 = 7,38 \text{ \AA}$ ($N = 2$) mit seinem zweiten Oszillationsmaximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1516$ die Lage des ersten Maximums (innerster Interferenzring) der Intensitätskurve. Die Abstandsfolge $r_2, r_4 = 2r_2, r_6 = 3r_2$ usf. stellt eine gerade Kette dar. Die gerade Kette führt immer zu einer deutlichen Saumbildung. So umschließt entsprechend Fig. 7 von BREITLING und RICHTER⁴ das erste Oszillationsmaximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1667$ gleichsam als breiter Saum den sehr intensiven innersten Interferenzring mit der Winkellage $\sin \vartheta/\lambda = 0,1516$. Weiter spielt nach Tab. 2 der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$ ($N = 2$) mit seinem ersten Oszillationsmaximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1593$ — also auf der Saumseite — in das erste Maximum der Intensitätskurve von amorphem Se(III) hinein; er löscht dadurch die charakteristische Saumbildung der gera-

den Kette $r_2, 2r_2, 3r_2$ usf. aus. Eine ausgeprägte Saumbildung auf der Außenseite des sehr intensiven innersten Interferenzringes wird von RICHTER und BREITLING⁵ bei festem amorphem und bei geschmolzenem Ga sowie bei geschmolzenem In, Sn und Bi beobachtet.

Aus Tab. 2 ersieht man ferner, daß der Atomabstand $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$ sein erstes Oszillationsmaximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1077$ besitzt. Bei amorphem Se(III) ist dieses Maximum dem innersten Interferenzring bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1516$ quasi als Saum vorgelagert. Der Saum tritt also hier auf der Innenseite des innersten Interferenzringes auf. Die Aufnahme von aufgedampftem amorphem Se in Abb. 6 zeigt tatsächlich auf der Innenseite einen deutlichen Saum; er zeichnet sich auf der aufsteigenden Flanke des ersten Maximums der Intensitätskurve als Wellung ab. Bei Rückverlängerung des geradlinig ansteigenden Kurvenastes oberhalb der Wellung erhält man durch Differenzbildung das erste Oszillationsmaximum von $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$. Als Winkellage findet man $\sin \vartheta/\lambda = 0,109$ in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert $\sin \vartheta/\lambda = 0,1077$ der Tab. 2. Diese Übereinstimmung der $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte beweist, daß der Saum durch das erste Oszillationsmaximum von $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$ zustandekommt.

Die Aufnahme von amorphem Se(II) sollte denselben Saum mit $\sin \vartheta/\lambda = 0,1077$ als Winkellage des ersten Oszillationsmaximums von $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$ zeigen. Nach GRIMMINGER² ist aber die Wellung im Anstieg zum ersten Maximum der Intensitätskurve von einem schwachen, aber sehr scharfen Maximum ** bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1199$ überlagert (vgl. BREITLING und RICHTER⁴, Fig. 5 und 6). Diese Winkellage stimmt nach Tab. 2 mit der Lage des zweiten Oszillationsmaximums bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1200$ überein; sie kommt also durch den großen Atomabstand $r_5 = 9,33 \text{ \AA}$ zustande (vgl. Abb. 3). Damit



Abb. 6. Beugungsbild von festem amorphem Se, aufgedampft bei Zimmertemperatur, mit ausgeprägtem Saum auf der linken Innenseite des innersten Interferenzringes.

⁵ H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **20a**, 1061 [1965]; Fortschr. Phys. **14**, 71 [1966]. — H. RICHTER, J. Vac. Sci. Techn. **6**, 855 [1969].

** Auf der Aufnahme mit CuK_α -Strahlung ist dieser Ring unmittelbar zu sehen (vgl. BREITLING und RICHTER⁴, S. 23).

liefert die Diskussion der Intensitätskurve einen weiteren Beweis für das Vorhandensein ebener Zickzackketten, diesmal in amorphem Se(II). Andererseits folgt, daß in amorphem Se(II) auch Bereiche mit großer Ordnung vorkommen. Wegen der Schärfe des zweiten Oszillationsmaximums von $r_5 = 9,33 \text{ \AA}$ zeichnen sich diese Bereiche wohl in der Intensitätskurve ab, aber wegen zu geringen Streubeurtrages nicht in der Atomverteilungskurve.

Die Diskussion der Intensitätskurve hat ergeben, daß das Beugungsbild fester amorpher Stoffe und von Metallschmelzen in seinen wesentlichen Zügen durch Überlagerung von nur wenigen Interferenzfunktionen ($\sin sr_\nu / s_\nu$) bestimmt wird. In Abb. 6 sind nach Tab. 2 etwa sechs Interferenzfunktionen daran maßgeblich beteiligt.

III. Gitterbereiche in festem amorphem Selen

Festes amorphes Se mit eingelagerten Gitterbereichen kann man durch Impulsbedämpfung und durch Abkühlen einer Se-Schmelze herstellen. Bei der Impulsbedämpfung wird nach WEBER⁶ mit kurzen Stromstößen großer Stärke der niedergeschlagenen Schicht eine beträchtliche Wärmemenge zugeführt. In beiden Fällen zeigt das Beugungsbild die bekannten drei verwaschenen Interferenzringe mit Aufhellung um den Nullpunkt, d.h., die einzelnen Bereiche sind miteinander vernetzt (vgl. Abb. 6). Scharfe Interferenzringe von kristallinem Se wurden bei den untersuchten amorphenen Se-Präparaten verschiedener Herstellung nicht beobachtet.

a) Bei Impulsbedämpfung

Die $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve von amorphem Se bei Impulsbedämpfung ist in Abb. 7 dargestellt. Hier markieren die Pfeile mit Querbalken ↓ die Atomabstände des Se-Gitters und die einfachen Pfeile ↓ die Atomabstände von amorphem Se(III). Diese Bezeichnung wird in den Abb. 8 sowie 9a und b beibehalten. Die $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve der Abb. 7 wird fast ausschließlich von kleinsten Gitterbereichen mit einer Ausdehnung von etwa 10 Å festgelegt. Diese Bereiche stellen die erste Form von amorphem Se dar, sie wird als Se(I) bezeichnet. Die Maxima des kürzesten Kettenabstandes $[r]_G = 3,46 \text{ \AA}$ und des

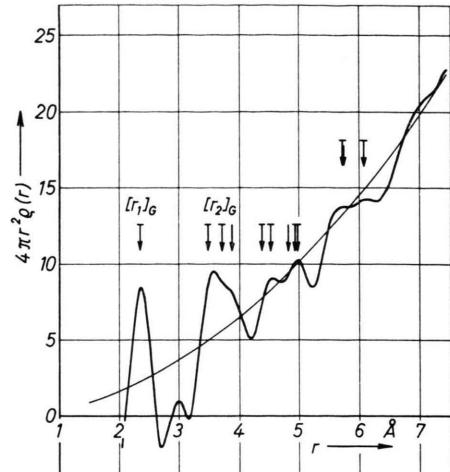


Abb. 7. $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve von festem amorphem Se, durch Impulsbedämpfung erhalten, mit ausgeprägter Gitterstruktur; $[r]_G = 3,46 \text{ \AA}$ ($s_1 = 0$, $s_2 = 13,8$).

Atomabstandes $[r]_2 = 3,69 \text{ \AA}$ innerhalb der Se-Kette überlagern sich zu einem Maximum bei $r = 3,55 \text{ \AA}$. Der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86 \text{ \AA}$ von amorphem Se(III) bildet sich durch eine leichte Wellung auf dem abfallenden Ast des zweiten Maximums ab.

b) Beim langsamen Abkühlen einer Se-Schmelze

Glasig erstarrtes Se erhält man durch langsames Abkühlen einer Se-Schmelze. Abb. 8 zeigt die zugehörige $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve. Hier treten die Maxima vorwiegend zwischen den eingezeichneten Pfeilen auf. Wiederum liefern die Atomabstände $[r]_G =$

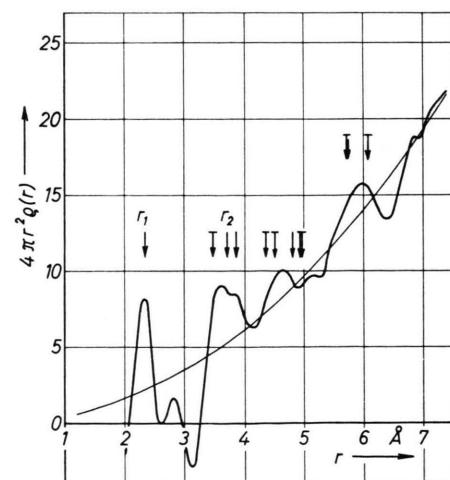


Abb. 8. $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve von glasigem Se ($s_1 = 0$, $s_2 = 13,8$).

⁶ J. WEBER, Z. Naturforsch. 8a, 564 [1953].

3,46 Å und $[r_2]_G = r_2 = 3,69$ Å ein resultierendes Maximum bei $r = 3,59$ Å. Diesmal zeichnet sich der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86$ Å durch eine deutliche Ausbuchtung auf dem abfallenden Ast des zweiten Maximums ab. Nach Abb. 8 kommen die amorphen Strukturen Se(I) und Se(III) mit vergleichbaren Anteilen vor. Kühlte man dagegen einen Se-Tropfen zwischen zwei Stahlplatten sehr rasch ab, dann ist in der so hergestellten Schicht amorphes Se(III) dominierend (vgl. RICHTER und HERRE⁷, Abb. 8).

c) Größe der Gitterbereiche mit Laue-Streuung

Das erste Maximum der Intensitätskurve von glasig erstarrtem Se, die zur $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve in Abb. 8 führt, tritt bei⁸ $\sin \vartheta/\lambda = 0,1370$ auf, d.h., nach BRADLEY⁹ nahe bei der Gitterinterferenz $d_{(100)\text{hex.}} = 3,77$ Å, also nahe bei $(\sin \vartheta/\lambda)_{(100)\text{hex.}} = 0,1326$. Die geringe Abweichung zwischen der experimentellen und der berechneten Winkelstellung für die Gitterinterferenz $(100)_{\text{hex.}}$ kann man durch das Vorliegen von Flächengittern erklären. Nach WARREN¹⁰ ist nämlich

$$(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{Flg.}} = (\sin \vartheta/\lambda)_{\text{Rg.}} + 0,16/R.$$

Hieraus ergibt sich die mittlere Größe der Flächengitter zu $R \approx 36$ Å. Danach bestehen die Gitterbereiche in glasig erstarrtem Se z.T. aus Flächengittern mit Laue-Streuung und mit der $(001)_{\text{hex.}}$ -Ebene als Basis. Diesmal zeigt die aufsteigende Flanke des ersten Maximums der Intensitätskurve einen ungestörten Verlauf, sicherlich wegen des kleinen Winkelwertes der Flächengitterinterferenz $(100)_{\text{hex.}}$ mit $\sin \vartheta/\lambda = 0,137$.

Die mittlere Größe der Flächengitter in glasig erstarrtem Se stimmt mit der Größe der Flächengitter bei anderen festen amorphen oder geschmolzenen Elementen gut überein. So haben GEILING und RICHTER¹¹ gezeigt, daß das erste Maximum der Intensitätskurve von aufgedampftem amorphem As bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,1838$ auftritt, d.h., nahe bei der Gitterinterferenz $d_{(110)\text{rhb.}} = 2,777$ Å, also nahe bei $(\sin \vartheta/\lambda)_{(110)\text{rhb.}} = 0,1801$. Auch hier liegen Flä-

chengitter mit Laue-Streuung vor, und zwar mit der Basis $(\bar{1}10)_{\text{rhb.}}$. Nach oben findet man bei aufgedampftem amorphem As als mittlere Größe der Flächengitter $R \approx 43$ Å. Andererseits wird nach BREITLING und RICHTER⁴ das erste Maximum der Intensitätskurve von gefälltem amorphem As bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,168$ beobachtet, d.h., bei der Winkelstellung des ersten Oszillationsmaximums des Atomabstandes $r_2 = 3,66$ Å, der Basiskante des Elementartetraeders von amorphem As, denn es ist $\sin \vartheta/\lambda = 0,6148/3,66 = 0,168$ (Debye-Streuung). In festem amorphem As sind beide Strukturen häufig gleichzeitig vertreten.

Nach RICHTER und HANDTMANN¹² kommen selbst in geschmolzenem Sn Flächengitter mit der $(001)_{\text{tetr.}}$ -Ebene als Basis vor (Laue-Streuung). Die mittlere Größe der Flächengitter wird hier zu $R = 40$ Å angegeben. Man erhält also bei festem amorphem Se und As sowie bei geschmolzenem Sn durch Diskussion der Intensitätskurve weitere Informationen über den Aufbau nichtkristalliner Stoffe, welche die Fourier-Analyse nicht zu liefern vermag.

IV. Geschmolzenes Selen

Bei festem amorphem Se, aufgedampft bei Zimmertemperatur, wurde der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,86$ Å indirekt bestimmt, und zwar durch Aufteilen des zweiten Maximums der $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve in Abb. 5b. Kann man diesen Abstand auch direkt erhalten?

a) Geschmolzenes Selen bei 270°C

In Abb. 9a ist die $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve einer Se-Schmelze von 270°C dargestellt. Das erste Maximum bei $r_1 = 2,32$ Å wird wieder von der Seitenkante des gleichschenkligen Dreiecks festgelegt. Das zweite Maximum ist in ein Maximum bei $r = 3,58$ Å und bei $r = 3,88$ Å aufgegliedert. Das Maximum bei $r = 3,58$ Å ist von gleicher Herkunft wie in den Abb. 7 und 8, es spricht also für das Vorliegen kleinsten Gitterbereiche¹³ der Größe von etwa 7 Å in geschmolzenem Se, und zwar nahe am Schmelz-

⁷ H. RICHTER u. F. HERRE, Z. Naturforsch. **13a**, 874 [1958].

⁸ Der $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert ist der $i(s)$ -Kurve entnommen, vgl. Präp. IX in Tab. 3.

⁹ A. J. BRADLEY, Phil. Mag. J. Sci. **48**, 477 [1924].

¹⁰ B. E. WARREN, J. Appl. Phys. **8**, 645 [1937]; Phys. Rev. **59**, 693 [1941].

¹¹ S. GEILING u. H. RICHTER, Acta Cryst. **2**, 305 [1949].

¹² H. RICHTER u. D. HANDTMANN, Z. Phys. **181**, 206 [1964].

¹³ Der kürzeste Kettenabstand $[r]_G = 3,46$ Å ist hier der einzige Gitterabstand, der sich in der Atomverteilungskurve noch erkennbar abzeichnet, allerdings indirekt.

punkt ($T_{\text{Schm.}} \approx 218^\circ\text{C}$). Im scharfen Maximum bei $r = 3,88 \text{ \AA}$ bildet sich erstmalig der kürzeste Kettenabstand von amorphem Se(III) direkt in der Atomverteilungskurve ab, ebenso der zweite Kettenabstand im schwachen Maximum bei $r = 4,82 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 3, unten). Danach muß die Bindung der ebenen Zickzackketten selbst in geschmolzenem Se stark sein. Andererseits ist das Fehlen des Maximums beim dritten Atomabstand $r_3 = 5,71 \text{ \AA}$ innerhalb der ebenen Zickzackkette auffallend. Demnach muß der Atomabstand r_3 großen Schwankungen unterliegen, so daß er nur einen diffusen Untergrund in der Atomverteilungskurve liefert; die Zickzackketten müssen also in ihrem Aufbau stark gestört sein.

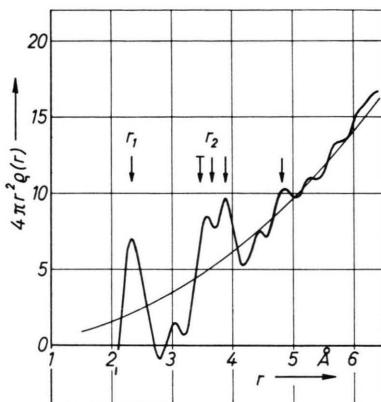


Abb. 9a. $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve einer Se-Schmelze von 270°C ; $r_{\text{am.}} = 3,88 \text{ \AA}$ ($s_1 = 0$, $s_2 = 12,2$).

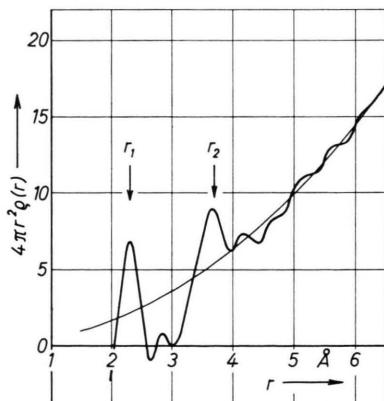


Abb. 9b. $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve einer Se-Schmelze von 425°C ($s_1 = 0$, $s_2 = 13,2$).

b) Geschmolzenes Selen bei 425°C

Die $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve einer Se-Schmelze von 425°C ist in Abb. 9b wiedergegeben. Jetzt treten nur noch

zwei Maxima bei $r_1 = 2,30 \text{ \AA}$ und bei $r_2 = 3,67 \text{ \AA}$ auf, d.h., der Baustein des Se-Gitters, das gleichschenklige Dreieck, ist in geschmolzenem Se von hoher Temperatur erhalten geblieben. Wegen der Atomzahl $N_1 \approx 2$ kommen in der Se-Schmelze keine einzelnen, isolierten Dreiecke¹⁴ vor, sondern sie sind auch hier zu einer Kette aneinandergefügt. Die Kettenbildung ist allerdings beträchtlich gestört, so daß sich nur noch die Abmessungen r_1 und r_2 des Elementardreiecks in der Atomverteilungskurve abzeichnen. Eine Schichtbildung liegt offenbar nicht vor, zumindest ist sie so stark gestört, daß selbst der kürzeste Kettenabstand $r_{\text{am.}} = 3,88 \text{ \AA}$ nicht mehr auftritt. Weiter fehlen die kleinsten Gitterbereiche von Se. In der Se-Schmelze von hoher Temperatur ist also kein amorphes Se(I) und auch kein amorphes Se(III) vorhanden, sondern hier liegen stark gestörte Ketten vor, die sich noch immer aus dem Elementardreieck des Gitters aufbauen.

V. Zusammenstellung der Ergebnisse der Diskussionsmethode

Um einen raschen Überblick über die Ergebnisse bei aufgedampftem amorphem, geschmolzenem und glasigem Se zu erhalten, sind in Tab. 3 einige Daten aus den Intensitäts- und den $i(s)$ -Kurven der untersuchten Se-Präparate verschiedener Herstellung zusammengestellt. In der Gruppe I sind die Ergebnisse von aufgedampftem amorphem Se, in der Gruppe II von geschmolzenem Se und in der Gruppe III von glasigem Se angegeben. In der dritten Spalte sind die $(\sin \vartheta/\lambda)_I$ -Werte des ersten Maximums aus den Intensitätskurven, die entsprechenden $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte aus den zugehörigen $i(s)$ -Kurven sowie die daraus berechneten Periodenwerte (d_1)_I und d_1 aufgeführt. Die Atomabstände $2r_2$ und r_2 wurden aus den $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten nach S. 1702 bestimmt.

Die dritte Spalte der Tab. 3 zeigt, daß die aus den $(\sin \vartheta/\lambda)_I$ -Werten nach der Braggschen Gleichung berechneten Periodenwerte (d_1)_I stark schwanken. Das erste Maximum der Intensitätskurve, besonders von geschmolzenem Se, ist nämlich sehr breit, und zwar umso mehr, je höher die Temperatur der Schmelze ist. Die Atomformfaktorkurve (f^2 -Kurve) verschiebt daher das erste Maximum mit steigender

¹⁴ Einzeldreiecke liefern als Atomzahlen $N_1 = 1,33$ und $N_2 = 0,67$.

Tab. 3. Experimentelle $\sin \theta/\lambda$ -Werte sowie daraus berechnete Atomabstände $2r_2$ und r_2 in aufgedampftem amorphem, geschmolzenem und glasig erstarrtem Selen.

Gruppe	Präparat-Herstellung	sin θ/λ - und d_1 -Werte sowie Atomabstände $2r_2$ und r_2						Autoren	
		(sin θ/λ) _I	sin θ/λ	(d_1) _I	d_1	$2r_2$	r_2		
I	Präp. I	Selen aufgedampft und untersucht bei etwa -180°C : Fall a)	0,165	0,167	3,03	3,00		3,68	GRIMMINGER ²
	Präp. II	Selen aufgedampft und untersucht bei Zimmertemperatur: Fall b)	0,151 ₅	0,152	3,30	3,29	7,36		RICHTER, KULCKE u. SPECHT ¹⁵
	Präp. III	Selen aufgedampft bei etwa -180°C , aber untersucht bei Zimmertemperatur	0,155		3,22				GRIMMINGER ²
II	Geschmolzenes Selen	Selen aufgedampft und untersucht bei etwa -180°C (Elektronenbeugung)	0,157		3,19				HOWE u. LARK-HOROWITZ ¹⁶
		Präp. IV bei 270°C	0,150	0,153	3,33	3,27	7,32		RICHTER u.
		Präp. V bei 320°C	0,149 ₅	0,152 ₅	3,34	3,28	7,34		HERRE ⁷
		Präp. VI bei 425°C	0,140	0,151 ₅	3,57	3,30	7,39		
				0,148	3,38			PRINS ¹⁷	
III	Glasiges Selen		0,146		3,42				LARK-HOROWITZ u. MILLER ¹⁸
		Präp. VII	0,150 ₆	0,151	3,32	3,31	7,40		HENDUS ¹⁹
		Präp. VIII	0,149	0,150 ₅	3,36	3,32	7,44		RICHTER u.
		Präp. IX	0,134	0,137	3,73	3,65	$d_{(100)\text{hex.}} = 3,77 \text{ \AA}$		HERRE ⁷
		Mittelwerte	—	0,151 ₈	—	3,30	7,38 bzw. 3,69	Ausgenommen die Präp. I u. IX	

Temperatur immer stärker nach kleinen $\sin \theta/\lambda$ -Werten. Bei Division der Intensitätskurve durch die f^2 -Kurve, d.h., beim Übergang zur $i(s)$ -Kurve, wird diese Verschiebung rückgängig gemacht. Die Bestimmung der Periodenwerte d_1 aus den $\sin \theta/\lambda$ -Werten ergibt somit bis auf die Präparate I und IX etwa denselben d_1 -Wert (mittlerer Wert $d_1 = 3,30 \text{ \AA}$). Der Periodenwert $d_1 = 3,30 \text{ \AA}$ bzw. die Winkellage des zugehörigen Maximums bei $\sin \theta/\lambda = 0,1515$ führt zum mittleren Atomabstand $2r_2 = 7,38 \text{ \AA}$ oder $r_2 = 3,69 \text{ \AA}$, in Übereinstimmung mit dem Gitterabstand $[r_2]_G = 3,69 \text{ \AA}$. Das Auftreten des doppelten Atomabstandes $2r_2$ verlangt das Vorhandensein ebener Zickzackketten in aufgedampftem amorphem, geschmolzenem und glasigem Se.

Nach Tab. 3 wird bei Präp. I die Lage des ersten Maximums der $i(s)$ -Kurve vom einfachen Atomabstand $r_2 = 3,68 \text{ \AA}$ bestimmt, bei den anderen Präparaten, ausgenommen Präp. IX, dagegen vom doppelten Atomabstand $2r_2 = 7,38 \text{ \AA}$. Der doppelte Atomabstand $2r_2$ fixiert wegen der Schärfe des zweiten Oszillationsmaximums wohl die Lage des ersten Maximums der Intensitätskurve, wegen zu geringen Streubeitrages zeichnet er sich aber in der Atomverteilungskurve oft nicht ab, so z.B. bei glasigem und bei geschmolzenem Se (vgl. die Abb. 8 sowie 9a und b). Ähnlich liegen nach RICHTER und BREITLING⁵ die Verhältnisse bei festem amorphem Bi hinsichtlich der deutlichen, aber schwach verbreiterten Flächengitterinterferenzen nach v. LAUE²⁰. Hier wird die Flächengitter-Struktur als weitere

¹⁵ H. RICHTER, W. KULCKE u. H. SPECHT, Z. Naturforsch. **7a**, 511 [1952].

¹⁶ J. D. HOWE u. K. LARK-HOROVITZ, Amer. Phys. Soc. **11**, 13 [1936]; **51**, 380 [1937].

¹⁷ J. A. PRINS, s. Lit. Stelle¹⁸.

¹⁸ K. LARK-HOROVITZ u. E. P. MILLER, Phys. Rev. **51**, 380 [1937]; Nature **146**, 459 [1940].

¹⁹ H. HENDUS, Z. Phys. **119**, 265 [1942].

²⁰ M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **82**, 127 [1932].

Komponente des amorphen Bi von der Fourier-Analyse nicht geliefert. So sind in aufgedampftem amorphem, glasigem und geschmolzenem Se auch Bereiche mit großer Ordnung und mit $2r_2 = 7,38 \text{ \AA}$ als bevorzugtem Atomabstand vorhanden, sie streuen nach DEBYE²¹; ihr Anteil ist jedoch ge-

ring. Über diese Bereiche sagt die Fourier-Analyse der Intensitätskurve nichts aus. Um ein vollständiges Bild vom Aufbau nichtkristalliner Stoffe zu erhalten, hat man die Ergebnisse aus der Fourier-Analyse und aus der Diskussion der Intensitätskurve heranzuziehen.

²¹ P. DEBYE, Ann. Phys. **46**, 809 [1915].

On Boundary Conditions Method in the Kinetic Theory of Gases

S. K. LOYALKA *

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Germany

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1708—1712 [1971]; received 6 May 1971)

It is shown that the work of Cercignani and Tironi on Maxwell's boundary conditions method can be improved in a simple and logical way. The technique for improvement is illustrated by a study of the linearized plane Couette flow problem and it is found that the proposed modification yields results that are identical with some highly accurate variational results.

I. Introduction

Theoretical interest in the kinetic theory of gases dates back to the classical work of MAXWELL¹, who, in his attempts to explain the experimental results of Kundt and Warburg and Reynolds, developed a simple and reasonably effective approach. In essence, Maxwell noticed the discontinuity of the distribution near the surface, made some simple and plausible approximations for the distribution incident on the surface, and then by using the momentum or heat transfer considerations he arrived at some fairly accurate results for the slip or the jump terms. These ideas of

Maxwell were further pursued by Von-Smoluchowski, Langmuir, Weber, Knudsen etc. and an interesting account of these approaches can be found in the books by KENNARD² and LOEB³.

More recently, with the increased interest in the kinetic theory of rarefied gases, several exact solutions of the linearized model equations^{4–8} and some very effective and highly accurate approximate solutions of the linearized Boltzmann equation (or the linearized Wang Chang Uhlenbeck equation for the polyatomic gases) with general forms of the boundary conditions have been given^{9–15}. This latter work has indicated that for the

Reprints request to Dr. S. K. LOYALKA, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, D-3400 Göttingen, Böttingerstraße 6/8.

* On leave, Academic year 1970—1971, from the Department of Nuclear Engineering, University of Missouri, Columbia, Mo. 65202, USA.

¹ J. C. MAXWELL, Phil. Trans. Roy. Soc. London **170**, 231 [1879].

² E. H. KENNARD, Kinetic Theory of Gases, McGraw Hill, New York 1938.

³ L. B. LOEB, Kinetic Theory of Gases, McGraw Hill, New York 1935.

⁴ P. WELANDER, Ark. Fys. **7**, 507 [1954].

⁵ C. CERCIGNANI, Ann. Phys. (N.Y.) **20**, 219 [1962]; J. Math. Anal. Appl. **10**, 568 [1965].

⁶ J. H. FERZIGER, Phys. Fluids **10**, 1448 [1967].

⁷ S. K. LOYALKA, Ph. D. Thesis, Stanford University 1967. — S. K. LOYALKA and J. H. FERZIGER, Phys. Fluids **10**, 1833 [1967]. — S. K. LOYALKA, Phys. Fluids **12**, 2301 [1969]. — S. K. LOYALKA and J. W. CIOPOLLA, Phys. Fluids (to be published). — H. LANG and S. K.

LOYALKA, Phys. Fluids **13**, 1871 [1970].

⁸ M. M. R. WILLIAMS, J. Fluid Mech. **36**, 145 [1969].

⁹ S. K. LOYALKA in Rarefied Gas Dynamics, edited by L. TRILLING and H. WACHMAN, Academic Press, New York 1969, Vol. **1**, 195. — S. K. LOYALKA and H. LANG, Z. Angew. Math. Phys. (ZAMP) **21**, 690 [1970]. — See also C. CERCIGNANI and C. D. PAGANI, Phys. Fluids **9**, 1167 [1966]; and several other papers by P. BASSANINI, C. CERCIGNANI, and C. D. PAGANI on application of variational techniques to the BGK model.

¹⁰ S. K. LOYALKA, Z. Naturforsch. **26 x**, 964 [1971]. — S. K. LOYALKA and J. H. FERZIGER, Phys. Fluids **11**, 1668 [1968]. — S. K. LOYALKA, Phys. Fluids **14**, 21 [1971]; J. Chem. Phys. **48**, 5432 [1968].

¹¹ S. K. LOYALKA, Phys. Fluids, to be published.

¹² S. K. LOYALKA, J. Chem. Phys., to be published, two papers.

¹³ H. LANG, Acta Mechanica **5**, 163 [1968]. — C. CERCIGNANI, J. Stat. Phys. **1**, 297 [1969]. — J. W. CIOPOLLA and C. CERCIGNANI, in VII Rarefied Gas Dynamics, to be published.

¹⁴ T. KLINC and I. KUSCER, Phys. Fluids, to be published.

¹⁵ S. K. LOYALKA and H. LANG, in VII Rarefied Gas Dynamics, to be published.