

- <sup>5</sup> K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. **20 a**, 269 [1965].
- <sup>6</sup> R. M. BARRER u. A. F. DENNY, J. Chem. Soc. **1964**, 4677.
- <sup>7</sup> H. TANAKA u. H. NEGITA, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 3079 [1970].
- <sup>8</sup> K. HEINZINGER u. B. MAIWALD, Bull. Chem. Soc. Jap., im Druck.
- <sup>9</sup> K. H. PEINELT, Freiburger Forsch.-H. A **267**, 353 [1963].
- <sup>10</sup> H. TAUBE, J. Phys. Chem. **58**, 523 [1954].
- <sup>11</sup> R. CHIDAMBARAM, A. SEQUEIRA u. S. K. SIKKA, J. Chem. Phys. **41**, 3616 [1964].
- <sup>12</sup> W. C. HAMILTON u. J. A. IBERS, Hydrogen Bonding in Solids, W. A. Benjamin Inc., New York 1968.
- <sup>13</sup> R. M. LLOYD, J. Geophys. Res. **73**, 6099 [1968].
- <sup>14</sup> K. HEINZINGER, C. JUNGE u. M. SCHIDLOWSKI, Z. Naturforsch. **26 a**, 1485 [1971].
- <sup>15</sup> Y. BOTTINGA u. H. CRAIG, Earth Planet. Sci. Letters **5**, 285 [1969].
- <sup>16</sup> I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOCHI, Spectrochim. Acta **20**, 429 [1964].
- <sup>17</sup> J. R. FERRARO u. A. WALKER, J. Chem. Phys. **42**, 1278 [1965].
- <sup>18</sup> H. BOUTIN, G. J. SAFFORD u. H. R. DANNER, J. Chem. Phys. **40**, 2670 [1964].
- <sup>19</sup> H. J. PRASK u. H. BOUTIN, J. Chem. Phys. **45**, 3284 [1966].
- <sup>20</sup> J. BIGEISEN u. M. WOLFSBERG, Advan. Chem. Phys. **1**, 15 [1958].
- <sup>21</sup> W. A. VAN HOOK, J. Phys. Chem. **72**, 1234 [1968].

## Ein Röntgen-Diffraktometer mit vertikaler Achse zur Strukturuntersuchung von flüssigem Natrium

R. B. SCHIERBROCK, G. LANGNER, G. FRITSCH und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **27 a**, 826—832 [1972]; eingegangen am 7. Februar 1972)

*Ray Diffractometer for Determination of  $S(q)$  of Sodium*

Es wird eine automatische Röntgen-Streuapparat zur Untersuchung von flüssigem Natrium beschrieben. Zum Unterschied früherer Messungen an freien Natriumoberflächen wurde eine *senkrechtstehende* Meßkammer mit Beryllium als Röntgen-Fenstermaterial verwendet.

Messungen am flüssigen Natrium wurden bei einer Temperatur von 114,3 °C durchgeführt und aus den Streudaten die statische Strukturfunktion und die atomare Dichteverteilung ermittelt. Die Ergebnisse werden mit den bisher bekannten Messungen am flüssigen Natrium verglichen.

### Einleitung

In der Literatur wird eine Vielzahl von Röntgen-Diffraktometern beschrieben<sup>1-6</sup>, mit denen Messungen an freien Flüssigkeitsoberflächen durchgeführt werden können. Für Untersuchungen am flüssigen Natrium ergibt sich dabei das Problem, die störende Natriumoxydbildung zu vermeiden. Für die vorliegenden Messungen wurde daher die Natriumoberfläche mit einer Berylliumscheibe abgedeckt und eine senkrechtstehende Meßkammer verwendet, deren Anordnung die Konstruktion der Streuapparat wesentlich vereinfacht: Die schwere Röntgen-Röhre mit ihrem Strahlenschutzgehäuse kann fest aufgestellt und braucht nicht, wie bei den Messungen an freien Flüssigkeitsoberflächen nötig, präzise um die Probe bewegt werden. Eine Säuberung der Natriumoberfläche von Oxyden während der Messung<sup>1,3</sup> entfällt. Daher sind Nachfülleinrichtungen und ständige Kontrollen der richtigen Lage der Flüssigkeitsoberfläche

zur Goniometerachse nicht nötig. Als weiterer Vorteil erweist sich die Verwendbarkeit eines handelsüblichen Goniometers.

Ein Röntgen-Diffraktometer zur Strukturuntersuchung flüssiger Metalle muß folgenden Anforderungen genügen:

Der Streuwinkelbereich soll möglichst groß sein, damit eine sinnvolle Normierung der Meßergebnisse möglich wird. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Diffraktometer gestattet daher Messungen im Winkelbereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 152^\circ$  ( $\theta$  Streuwinkel). Das bedeutet einen Meßbereich für die Streuvariable  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  von  $0,569 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 7,904 \text{ \AA}^{-1}$  bei der hier verwendeten Cu-K <sub>$\alpha_1$</sub> -Strahlung.

Für die Strukturanalyse sind Intensitätsmessungen der diffusen Interferenzstrahlung nötig. Daher wurde eine fokussierende Röntgen-Strahl-Geometrie nach Bragg-Brentano verwendet.

Zur Bestimmung der Streuvariablen  $q$  muß neben dem Streuwinkel die Wellenlänge der Streustrahlung bekannt sein. Zu deren Bestimmung wurde zählerseitig ein Quarz-Monochromator aufgestellt, so daß

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. LÜSCHER, Physik-Department der Techn. Universität München, D-8046 Garching bei München.



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.

lediglich Streustrahlung mit Wellenlängen in der unmittelbaren Nähe der  $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ -Strahlung in den Detektor gelangte. Mit der experimentell bestimmten Durchlaßkurve des Monochromators für wellenlängenverschobene Strahlung konnte der Anteil der Compton-Streuintensität an der registrierten Gesamtzählrate bestimmt und die Fluoreszenzstrahlung der Probe als Fehlerquelle ausgeschaltet werden.

Zur Berücksichtigung der Eigenstreuung der Berylliumscheibe wurde deren Streuintensität bei leerer Meßkammer im gesamten Streuwinkelbereich gesondert ermittelt. Um die so erhaltenen Streuraten direkt von denen des Natrium-Streuxperimentes subtrahieren zu können, muß eine hohe Winkelgenauigkeit und eine reproduzierbare Winkeleinstellung des Goniometers gewährleistet sein. Deshalb wurde die Funktion des Goniometers durch Messungen an Quarz- und Goldpulver getestet. Die ermittelten Winkellagen der Bragg-Reflexe stimmten bis auf maximal  $\pm 0,02^\circ$  in  $2\theta$  mit den Literaturwerten<sup>7</sup> überein.

Messungen am flüssigen Natrium bei  $114,3^\circ\text{C}$  bestätigen die Brauchbarkeit der senkrechtstehenden Meßkammer, wie ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren zeigt. Untersuchungen in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes von Natrium sind vorgesehen.

### Experimentelles

Die Abb. 1 zeigt die prinzipielle Meßanordnung. Das verwendete Goniometer (Diffraktometer Typ F der Fa. Siemens AG) mit einer  $\theta - 2\theta$ -Kopplung der Bewegung von Probe und Zählrohr gestattete in einfacher Weise die Einhaltung der Bragg-Brentano-Fokussie-

rungsbedingung. Die Größen der Blenden und Soller-spalte waren durch die maximale Streufläche der Probe von  $60 \times 15\text{ mm}$  festgelegt und bestimmten die horizontale Strahldivergenz zu  $0,9^\circ$  und die vertikale zu  $0,6^\circ$ .

Zur Strahlerzeugung diente eine Röntgen-Feinstruktur-röhre mit einer Kupferanode. Die effektive Größe des Linienfokus betrug  $10 \times 0,1\text{ mm}$ . Die Röntgen-Röhre wurde durch einen stabilisierten Generator (Philips PW 1011) mit 38 kV Spannung und 26 mA Röhrenstrom betrieben. Nach NEFF<sup>8</sup> ist bei diesen Betriebsdaten das Verhältnis von charakteristischer Strahlung zur Bremsstrahlung für Röhren mit Kupferanoden optimal. Die Strahlungsleistung der Röntgen-Röhre konnte während der Versuchsdauer als konstant angenommen werden, da eine Messung der abgeschwächten Primärstrahlung über 15 Stunden Dauer eine Schwankung der Impulsraten von 5% ergab. Der hieraus resultierende Fehler beim Vergleich von Streuintensitäten der Probe kann gegenüber anderen Fehlereinflüssen vernachlässigt werden.

Zur Messung der Interferenzstrahlung wurde ein Szintillationszähler (NaJ-Tl-Kristall) in Verbindung mit einem Einkanaldiskriminator verwendet. Somit konnten die durch den Monochromator in den Detektor übertragenen Harmonischen der  $\text{Cu-K}_{\alpha_1}$ -Strahlung eliminiert werden<sup>9</sup>.

Für die Compton-Korrektur der Streudaten muß das wellenlängenabhängige Reflexionsvermögen des Monochromators bekannt sein. Dieses wurde durch die Messung des winkelabhängigen Reflexionsgrades bei monochromatischer Einstrahlung und einer Umrechnung mit der Compton-Beziehung und der Bragg-Gleichung ermittelt<sup>10,11</sup>. Dieses Verfahren sollte bei der geringen Wellenlängenverschiebung durch den Compton-Effekt ( $< 0,012\text{ \AA}$ , d. h.  $< 8\%$ ) und der kleinen Reflexbreite von  $0,06^\circ$  des Quarz-Monochromators ausreichend genau sein. Ein anderes Verfahren zur Abschätzung des Reflexionsvermögens geben WAGNER et al.<sup>4</sup> an.

Die Streustrahlung konnte im gesamten Streuwinkelbereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 152^\circ$  automatisch vermessen werden. Winkelschritte waren an einem mechanischen Schrittschaltwerk (Sonderzubehör zum Goniometer) von

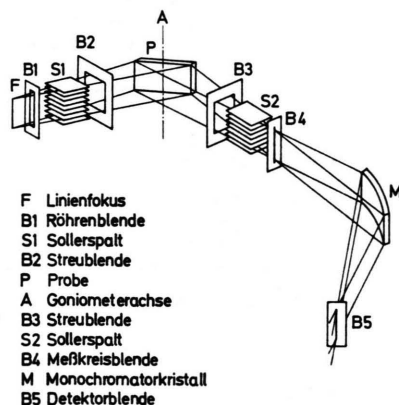


Abb. 1. Prinzipielle Meßanordnung.

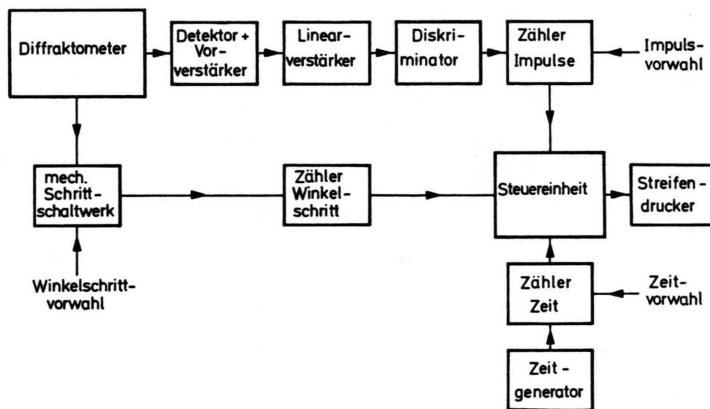


Abb. 2. Blockschaltbild der Zählleinrichtung.

$0,005^\circ \leq \Delta 2\theta \leq 0,25^\circ$  in 5 Stufen vorwählbar. Nach Erreichen einer neuen Winkelposition schloß sich im Schrittschaltwerk ein Mikrokontakt, der den Goniometermotor zum Stillstand brachte und über eine elektronische Steuereinheit den Zählvorgang startete. War die vorgewählte Zählrate (Zählzeit) erreicht, so wurden Zählrate, Zählzeit und die Anzahl der bis dahin durchlaufenen Winkelschritte auf einem Streifendrucker ausgedruckt und das Goniometer weiterbewegt. Das Blockschaltbild Abb. 2 gibt einen Überblick über die verwendete Elektronik.

### Probenkammer

Bisher ist für die Messungen am flüssigen Natrium bevorzugt V2A-Stahl als Probenbehältermaterial verwendet worden. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von V2A \* führt zu größeren Regelamplituden der Temperatur-Stabilisierung, weil die thermische Ankopplung der Probe an die Regelheizung erschwert wird. Deshalb wurde eine Probenkammer (Abb. 3) aus Kupfer verwendet, die zum Schutz gegen das aggressive Natrium verchromt wurde. Ein Angriff der Chromschicht durch das flüssige Natrium konnte nach 300 Betriebsstunden nicht festgestellt werden.

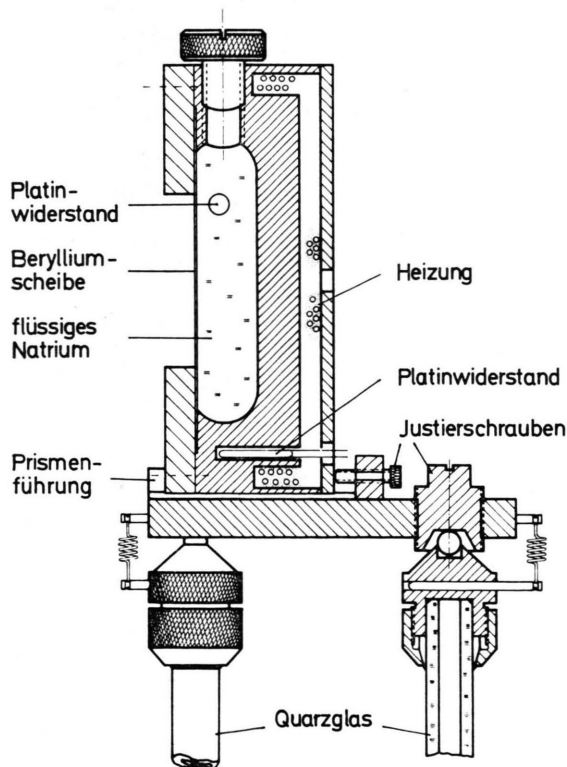


Abb. 3. Probenkammer mit Justiereinrichtung.

* Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemp.	V2A-Stahl	15,1 Watt/Km
	Kupfer	398 Watt/Km

Als Röntgen-Fenstermaterial für die Probenkammer fand eine 0,12 mm dicke Berylliumscheibe Verwendung. Eingehende Voruntersuchungen ergaben eine gute chemische Verträglichkeit mit flüssigem Natrium (vgl. <sup>12, 13</sup>). Die Berylliumscheibe war mit zwei Kupferplatten an die Probenkammer angepreßt. Dies genügte, da flüssiges Natrium eine große Oberflächenspannung besitzt, die das Auslaufen am Rande der Kammer verhinderte.

Zur Temperaturmessung des Natriums diente ein Platinwiderstand, der, von einem V2A-Röhrchen (Wandstärke 0,2 mm) geschützt, allseitig von flüssigem Natrium umgeben war. Zur besseren thermischen Ankopplung des Platinwiderstandes wurde dieser mit Wärmeleitpaste in das V2A-Röhrchen eingegossen. Ein zweiter Platinwiderstand nahe der Regelheizung diente als Meßfühler für die Temperaturstabilisierung. Heizdrähte für die Grund- und Regelheizung waren in einem Hohlraum des Kupferblocks mit Wärmeleitpaste eingebettet. Die Probenkammer stand in einer Dreipunktlagerung auf Quarzglas-Röhrchen, die das System thermisch isolierten.

Die Probentemperatur wurde mittels einer Aufheizkurve relativ zum Schmelzpunkt von Natrium <sup>14</sup> auf  $\pm 0,05^\circ$  genau gemessen. Die Temperaturstabilisierung der Probe konnte mit einer Mantelheizung wesentlich verbessert werden. Die Temperatur des Mantels wurde auf den Wert der Meßtemperatur des Natriums stabilisiert und damit der Wärmeverlust der Probenkammer durch Strahlung weitgehend kompensiert. Die erzielte Regelamplitude für die Temperatur der Probe betrug  $\pm 1$  mK.

Mit Justierschrauben konnte die Vorderfläche der Meßkammer geneigt und in einer Prismenführung in die Goniometerachse gestellt werden. Die Justierung der Streuapparat erfolgte nach der Justiermethode von NEFF <sup>8</sup>.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Natriums wurden die Streumessungen unter Vakuum vorgenommen. So konnten auch die Wärmeverluste der Probenkammer durch Konvektion und die Luftstreuung der Röntgen-Strahlung herabgesetzt werden. Eine Diffusionspumpe war unterhalb des Goniometers angebracht. Sie wurde direkt an ein Vakuumrohr montiert, welches am Mittelteller des Goniometers befestigt war. Dadurch erübrigten sich drehbare Vakuumdurchführungen durch den Repizienten, die bei einem getrennt aufgestellten Pumpstand nötig wären. Das erzielte Vakuum im Rezipienten betrug  $6 \cdot 10^{-5}$  Torr ( $8 \cdot 10^{-5}$  mbar).

### Meßergebnisse

Messungen am flüssigen Natrium wurden bei einer Temperatur von  $114,3^\circ \text{C}$  durchgeführt. Es liegen eine Reihe von Messungen vor <sup>1, 3, 15-18</sup>, die einen Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit ermöglichen.

Die Messungen wurden in zwei Schritten durchgeführt bei völlig gleichen Versuchsbedingungen (Temperatur der Probenkammer, Vakuum, Winkel-

schrittgrößen usw.). Zunächst wurde die Streurate bei leerer Probenkammer ermittelt, so daß die Eigenstreuung der Berylliumscheibe mit der Untergrundstreuung der Apparatur bekannt war. Dann wurde die Probenkammer mit Natrium gefüllt und die Messung wiederholt. Die Streuintensität vom flüssigen Natrium allein ergab sich als Differenz der Streudaten aus den beiden Messungen.

Die Absorption der Berylliumscheibe wurde durch den Faktor  $\exp\{2d\mu/\sin\Theta\}$  berücksichtigt. Dabei bedeuten  $d$  die Dicke der Scheibe (0,12 mm) und  $\Theta$  der Streuwinkel. Der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu$  konnte aus der chemischen Zusammensetzung der Berylliumscheibe zu  $3,722\text{ cm}^{-1}$  berechnet werden. Weitere Korrekturen (vgl. <sup>4, 10</sup>) der gemessenen Streudaten bezüglich der Comptonstreuung und der Polarisierungseffekte der Probe und des Monochromators wurden durchgeführt.

Die Normierung der Streudaten erfolgte durch die Anpassung der kohärent gestreuten Intensitäten bei großen Streuwinkeln an die Streuintensität isolierter Atome.

### Die statische Strukturfunktion $S(q)$

Die Division der normierten Streudaten durch den atomaren Streufaktor von Natrium <sup>19</sup> ergibt die in Abb. 4 dargestellte statische Strukturfunktion:

$$S(q) = I_{\text{coh}}^{\text{eu}}(q) / f^2(q).$$

Es bedeuten:

- $I_{\text{coh}}^{\text{eu}}(q)$  die winkelabhängige, kohärent gestreute Intensität pro streuendes Natriumatom, bezogen auf das Streuvermögen eines Elektrons,  
 $f^2(q)$  der Atomformfaktor und  
 $q$  die Streuvariable  $4\pi \sin(\Theta)/\lambda$ .

Für verschwindende Streuvariablen ( $q \rightarrow 0$ ) konvergiert die statische Strukturfunktion gegen  $kTn_0\kappa_T$ , wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $n_0$  die mittlere Dichte und  $\kappa_T$

die isotherme Kompressibilität der Probe bedeuten <sup>20</sup>. Dieser Wert ist in Abb. 4 durch einen Pfeil markiert. Für den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren ist die Lage und die Höhe des Maximums von  $S(q)$  von Interesse deren Werte in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Die Fehler der ermittelten Strukturfunktion bei kleinen Streuwinkeln ergaben sich hauptsächlich aus der Unsicherheit, mit der der Absorptionsfaktor der Berylliumscheibe ( $\pm 5\%$ ) und der Reflexionskoeffizient des Monochromators für die Comptonintensität ( $\pm 11\%$ ) bestimmt werden konnte. Der Fehler, resultierend aus den registrierten Zählraten, war stets kleiner als 2%. Für den Streuwinkel  $\Theta$  wurde kein Fehler angenommen.

Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Strukturfunktion bei kleinen Streuwinkeln. Zum Vergleich sind die Ergebnisse anderer Autoren eingetragen. Die Daten der theoretischen Berechnung der Strukturfunktion nach ASHCROFT et al. <sup>21</sup> („hard core“-Rechnung; Anpassung der theoretischen Kurve an die Neutronenstreudaten von GINGRICH et al. <sup>16</sup>) und die Daten von GREENFIELD et al. <sup>22</sup> sind einer graphischen Darstellung entnommen, so daß hier nur ein qualitativer Vergleich möglich ist. Die Übereinstimmung mit den Röntgen-Streumessungen <sup>1, 22</sup> und der theoretischen Kurve <sup>21</sup> ist relativ gut, während die Neutronenstreumessungen <sup>16, 23</sup> im gesamten betrachteten Bereich wesentlich höhere  $S(q)$ -Werte liefern. Ein ähnliches Verhalten ist von NORTH et al. <sup>24</sup> bei Messungen am flüssigen Blei festgestellt worden.

### Die radiale Verteilungsfunktion

Die Atomdichte im flüssigen Natrium kann aus den gemessenen Streudaten berechnet werden <sup>25, 26</sup>:

$$4\pi r^2 g(r) = 4\pi r^2 n_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty q[S(q) - 1] \sin(qr) dq.$$

Meßtemperatur °C	Lage $\sin(\Theta)/\lambda$	Höhe	Methode	Quellenangabe
100	0,160		Röntg.	TRIMBLE <sup>15</sup>
100	0,163	2,45	n	GINGRICH <sup>16</sup>
102,1	0,163	2,84	Röntg.	KOLLMANN-SBERGER <sup>1</sup>
103	0,156		Röntg.	TARASOV <sup>17</sup>
114,3	0,160	2,77	Röntg.	diese Arbeit
114	0,166		Röntg.	ORTON <sup>3</sup>

Tab. 1. Lage und Höhe des Maximums der Strukturfunktion  $S(q)$  von flüssigem Natrium.

Röntg. = Röntgen-Streuexperiment  
 n = Neutronen-Streuexperiment



Dabei bedeuten:

$S(q)$  die statische Strukturfunktion,

$q$  die Streuvariable  $4\pi \sin(\Theta)/\lambda$ ,

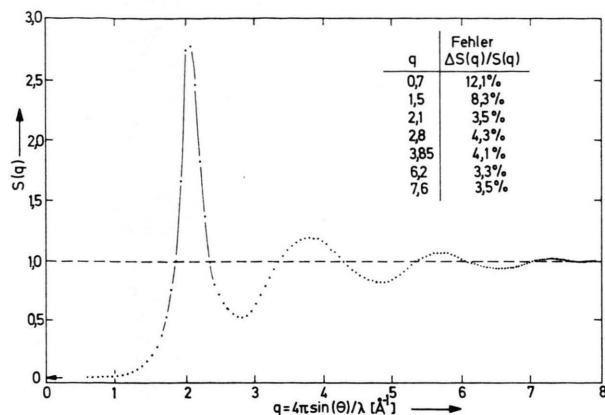


Abb. 4. Strukturfunktion  $S(q)$  von Natrium bei 114,3 °C.

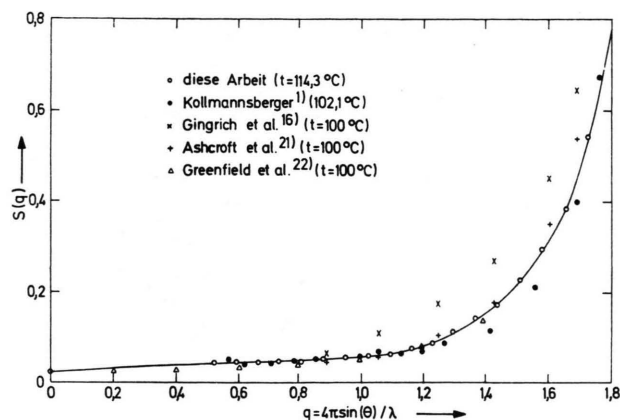


Abb. 5. Verlauf der Strukturfunktion  $S(q)$  bei kleinen Streuwinkeln.

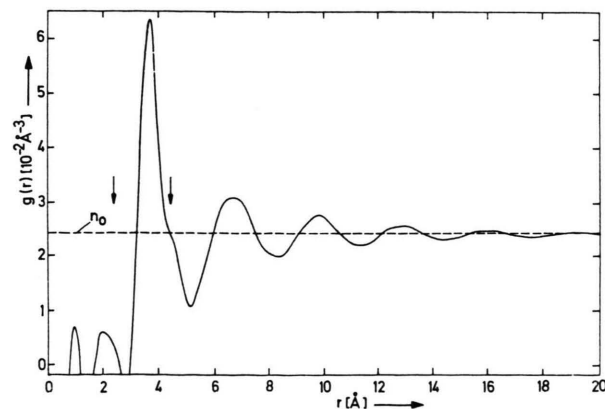


Abb. 6. Atomare Dichtefunktion  $g(r)$  von Natrium bei 114,3 °C.

$g(r)$  die Atomdichte im Abstand  $r$  von einem beliebig herausgegriffenen Bezugsatom in der Flüssigkeit und  
 $n_0$  die mittlere Atomdichte der Probe.

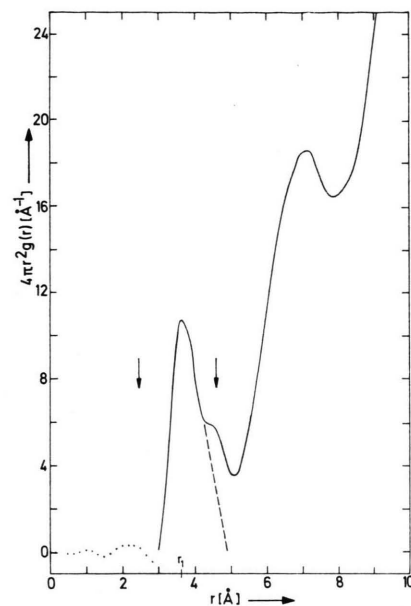


Abb. 7. Radiale Verteilungsfunktion  $4\pi r^2 g(r)$  von Natrium bei 114,3 °C.

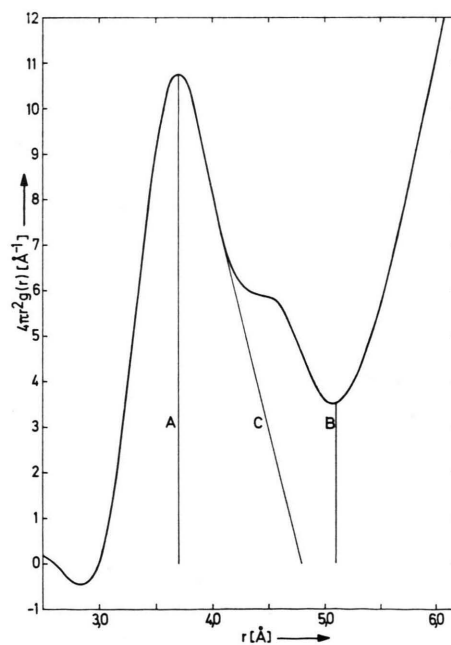


Abb. 8. 3 Methoden zur Ermittlung der Anzahl der Nachbaratome eines beliebig herausgegriffenen Bezugsatoms (Erläuterung im Text).

Für die Berechnung des obigen Integrals muß die obere Integrationsgrenze  $q \rightarrow \infty$  durch die maximal gemessene Streuvariable  $q_{\max}$  (hier  $7,9 \text{ \AA}^{-1}$ ) ersetzt werden. Dadurch treten in der Atomdichtefunktion  $g(r)$  physikalisch irrelevante Nebenmaxima auf<sup>27</sup>. Insbesondere lassen sich die Nebenmaxima als Folge des Abbrucheffektes bei kleinen Abständen  $r$  leicht identifizieren, da ihre Lagen eine Funktion der oberen Integrationsgrenze des Fourier-Integrals sind. Nach BRAGG und WEST<sup>28</sup> erscheinen sie im Abstand

$$\pm \frac{8\pi}{3} \frac{1}{q_{\max}}$$

vom Hauptmaximum, also bei  $4,69 \text{ \AA}$  und  $2,57 \text{ \AA}$ . Diese Positionen sind in Abb. 6 durch Pfeile markiert.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse für die Atomdichtefunktion zusammengestellt. Eine Abschätzung ergab einen Fehler  $\Delta g(r)/g(r)$  von  $\pm 8\%$  für  $r \cong 5 \text{ \AA}$  und  $< 1\%$  für  $r > 10 \text{ \AA}$ . Wie Tab. 2 zeigt, ist die Übereinstimmung für die Lagen der Maxima von  $g(r)$  mit den Resultaten anderer Arbeiten am flüssigen Natrium zufriedenstellend.

Die berechnete radiale Verteilungsfunktion  $4\pi r^2 \cdot g(r)$  von flüssigem Natrium bei  $114,3^\circ \text{C}$  ist in Abb. 7 dargestellt. Aus dieser läßt sich die Anzahl der Atome  $N(r_1, r_2)$  zwischen den Abständen  $r_1$  und  $r_2$  von einem beliebig herausgegriffenen Bezugsatom in der Flüssigkeit berechnen:

$$N(r_1, r_2) = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr.$$

Die Fläche unter dem 1. Maximum der radialen Verteilungsfunktion stellt demnach die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Natriumatoms dar. Die genaue Bestimmung dieser Fläche ist jedoch schwierig, da in

Flüssigkeiten die Maxima der radialen Verteilungsfunktion kontinuierlich ineinander übergehen. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß die rechte Flanke des 1. Maximums durch den Abbrucheffekt bei der Fourier-Transformation verfälscht wird<sup>4</sup>. Aus diesem Grunde besteht eine gewisse Willkür in der Abschätzung der rechten Flanke des 1. Maximums zur Berechnung des obigen Integrals. In Abb. 8 sind drei mögliche Wege aufgezeigt:

A. Symmetrisierung nach MORGAN und WARREN (Ref. <sup>3, 11, 30, 31</sup>):

$$N_A = 2 \int_{3 \text{ \AA}}^{3,7 \text{ \AA}} 4\pi r^2 g(r) dr = 8,1.$$

Es wird die rechte Flanke des 1. Maximums als symmetrisch zur linken angenommen. Die nach dieser Methode gewonnene Anzahl der nächsten Nachbarn stellt sicherlich die untere Grenze dar, denn sie berücksichtigt den detaillierten Verlauf der rechten Flanke überhaupt nicht.

B. Das Integral wird bis zum Minimum bei  $5,1 \text{ \AA}$  erstreckt<sup>3, 11, 20, 31</sup>:

$$N_B = \int_{3 \text{ \AA}}^{5,1 \text{ \AA}} 4\pi r^2 g(r) dr = 13,0.$$

Dieses Verfahren wird dann mit Erfolg angewendet, wenn die rechte Flanke keine durch Abbrucheffekte verursachte Submaxima aufweist. Sind allerdings die Einflüsse des Abbrucheffektes vorhanden, wie im vorliegenden Fall, so wird die so ermittelte Anzahl  $N_B$  eine obere Grenze für die Koordinationszahl angeben.

C. Die rechte Flanke des 1. Maximums wird bis zur Abszisse extrapoliert<sup>3, 11, 31</sup>:

$$N_C = 10,2.$$

Tab. 2. Lagen  $r$  ( $\text{\AA}$ ) der Maxima der Atomverteilungsfunktion  $g(r)$  von flüssigem Natrium.

Temperatur $^\circ \text{C}$	Methode	Wellen- länge	$q_{\max}$ in $\sin(\theta)/\lambda$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	Quellenangabe
100	n	1,09 $\text{\AA}$	0,46 $\text{\AA}^{-1}$	3,82				GINGRICH <sup>16</sup>
102,1	Röntg., Bragg-B.	Cu $K_\alpha$	0,56	3,6	6,8	9,8	12,9	KOLLMANNSSBERGER <sup>29</sup>
103	Röntg., Film	Mo $K_\alpha$	0,48	4,0	7			TARASOV <sup>17</sup>
110	n		0,65	3,81	7,04	10,12	13,22	RICHTER <sup>18</sup>
114,3	Röntg., Bragg-B.	Cu $K_\alpha$	0,63	3,7	6,7	9,9	13,1	diese Arbeit
114	Röntg., Bragg-B.	Cu $K_\alpha$	0,59	3,8				ORTON <sup>3</sup>

$q_{\max}$ : maximal gemessener Streuvektor  
n: Neutronenstreuexperiment

Röntg.: Röntgen-Streuexperiment  
Bragg-B.: Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Fokussierung

Tab. 3. Anzahl der nächsten Nachbaratome im flüssigen Natrium.

Temp. °C	Methode	A) Symmetr. nach MORGAN <sup>30</sup>	Analyse B) Extrapol. der rechten Flanke	C) $\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g dr$			Quellenangabe
				N	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	
114	Röntg.	10	9	13	3 Å	5 Å	ORTON <sup>3</sup>
114,3	Röntg.	8,1 ± 0,7	10,2 ± 1	13 ± 1	3 Å	5 Å	diese Arbeit
100	n	(nicht angegeben)	9,0				GINGRICH <sup>15</sup>
102,1	Röntg.	beidseitige Symmetrisierung	10,3 ± 0,5				KOLLMANNBERGER <sup>1</sup>

Dieser bekanntesten Methode liegt zwar eine gewisse Willkürlichkeit in der Extrapolation zugrunde, stellt aber, wenn Fehlereinflüsse die rechte Flanke verfälschen, den besten Kompromiß der Methoden A und B dar.

Die Tab. 3 zeigt einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten. Die dort angegebenen Fehlergrenzen für die Anzahl der nächsten Nachbarn der Methoden A und B dieser Arbeit von ±8% resultieren aus der Unbestimmtheit von  $g(r)$ . Durch zusätz-

liche Fehler bei der Extrapolation bedingt, wird das Ergebnis der Methode C um ±10% genau angenommen. Verschiedene Autoren ermittelten aus gemessenen Verteilungsfunktionen die Anzahl der nächsten Nachbaratome auf unterschiedliche Weise, so daß ein Vergleich mit ihren Ergebnissen nur bei Anwendung der gleichen Integrationsmethode sinnvoll ist. Soweit publiziert, sind die verschiedenen Methoden in Tab. 3 vermerkt.

<sup>1</sup> G. KOLLMANNBERGER, G. FRITSCH u. E. LÜSCHER, Z. Physik **233**, 308 [1970].

<sup>2</sup> R. KAPLOW u. B. L. AVERBACH, Rev. Sci. Instrum. **34**, 579 [1963].

<sup>3</sup> B. R. ORTON, B. A. SHAW u. G. I. WILLIAMS, Acta Met. **8**, 177 [1960].

<sup>4</sup> C. N. J. WAGNER, H. OCKEN u. M. L. JOSHI, Z. Naturforsch. **20a**, 325 [1965].

<sup>5</sup> R. CAUSER, S. P. ISHERWOOD, B. R. ORTON u. R. L. T. STREET, J. Phys. E **4**, 354 [1971].

<sup>6</sup> J. INTRATER u. S. HURWITT, Rev. Sci. Instrum. **32**, 8, 905 [1961].

<sup>7</sup> K. SAGEL, Tabellen zur Röntgen-Stukturnalyse, Springer-Verlag, Berlin 1958. ASTM-Kartei.

<sup>8</sup> H. NEFF, Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstrukturanalyse, Verlag R. Oldenbourg, München 1959.

<sup>9</sup> J. W. WEYMOUTH, Acta Cryst. A **24**, 476 [1968].

<sup>10</sup> H. KREBS u. H. U. GRUBER, Z. Naturforsch. **22a**, 96 [1967].

<sup>11</sup> P. J. BLACK u. J. A. CUNDALL, Acta Cryst. **19**, 807 [1965].

<sup>12</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. IV 2c, 25, 6. Aufl., Nr. 4325: Be.

<sup>13</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band Be, Seite 168, Verlag Chemie, Berlin 1930.

<sup>14</sup> E. SCHMID, G. FRITSCH u. E. LÜSCHER, Z. Angew. Phys. **27**, 35 [1969].

<sup>15</sup> F. H. TRIMBLE u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. **53**, 278 [1938].

<sup>16</sup> N. S. GINGRICH u. L. HEATON, J. Chem. Phys. **34**, 3, 873 [1959].

<sup>17</sup> L. P. TARASOV u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **4**, 236 [1936].

<sup>18</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **23a**, 2063 [1968].

<sup>19</sup> D. T. CROMER u. J. B. MANN, Acta Cryst. A **24**, 321 [1968].

<sup>20</sup> N. C. HALDER u. C. N. J. WAGNER, J. Chem. Phys. **45**, 2, 482 [1966].

<sup>21</sup> N. W. ASHCROFT u. J. LEKNER, Phys. Rev. **145**, 1 [1966].

<sup>22</sup> A. J. GREENFIELD u. N. WISER, Phys. Lett. **34A**, 2 [1971].

<sup>23</sup> W. H. YOUNG, A. MEYER u. G. E. KILBY, Phys. Rev. **160**, 3, 482 [1967].

<sup>24</sup> D. M. NORTH, J. E. ENDERBY u. P. A. EGELSTAFF, J. Phys. C **2**, 1 [1968].

<sup>25</sup> F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

<sup>26</sup> P. DEBYE u. H. MENKE, Phys. Zeitschr. **31**, 797 [1930].

<sup>27</sup> K. FURUKAWA, Rept. Progr. Phys. **25**, 395 [1962].

<sup>28</sup> W. L. BRAGG u. J. WEST, Phil. Mag. **10**, 823 [1930].

<sup>29</sup> G. KOLLMANNBERGER, Diplomarbeit; Phys. Department der Techn. Hochschule München 1968.

<sup>30</sup> J. MORGAN u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **6**, 666 [1938].

<sup>31</sup> P. ASCARELLI, Phys. Rev. **143**, 1 [1966].