

# Über die Streuung von Röntgen-Strahlen an Kristallen mit statistisch verteilten Defekten

Helmut Trinkaus

Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28a**, 980–994 [1973]; eingegangen am 12. Februar 1973)

*On the Scattering of X-rays from Crystals Containing a Random Distribution of Defects*

The static correlation function governing elastic scattering of X-rays or neutrons by a defective crystal is discussed for three degrees of imperfections, that is for slight, severe, and medium distortions of the scattering crystal. In the exponent of this correlation function the main term, which is linear in the defect concentration, is shown to be fairly independent of the particular type of statistics describing the random distribution of the defects.

One condition for a successful analysis of defect structures using diffuse scattering data is that the scattering function can be split into the individual contributions of all single defects. For two regions, that is for the immediate vicinity of Bragg reflections (Huang scattering) and for the asymptotic regions of distortion scattering, this “single-defect approximation” is shown to be useful even for higher concentrations. In this case the correlations due to a single defect have to be corrected by a factor which takes into account the average correlation reduction by all other defects (static Debye-Waller factor in the Huang regions and a similar but variable factor in the asymptotic regions).

The formulas given in this paper are applied to the scattering by isotropic crystals containing point defects of spherical symmetry.

## I. Problemstellung

Viele Eigenschaften der Festkörper werden entscheidend durch Gitterfehler bestimmt. Eine wichtige Untergruppe bilden solche Fehlstellen, deren Ausdehnungen in allen drei Dimensionen klein gegen die Ausdehnungen des Kristalles sind (Punktdefekte, Defekt-Agglomerate, Versetzungsringe). Eine Möglichkeit, Informationen über die Struktur solcher Defekte zu erhalten, besteht in der Analyse der Intensitätsverteilung von diffus gestreuten Röntgenstrahlen.

Gitterdefekte ändern das Streuvermögen der Elementarzellen und rufen Verzerrungen des Gitters hervor. Schwankungen des Streuvermögens der Elementarzellen führen zu einem langsam veränderlichen Streu-Untergrund (Laue-Streuung), während Verzerrungen des Gitters Verschiebungen der Reflex-Lagen, Verminderungen der Reflex-Intensitäten und in der Umgebung der Reflexe starke Beiträge zur diffusen Streuung (Verzerrungsstreuung) verursachen.

Die wenig verzerrten Gitterbereiche in großen Entfernung von den Defekten bestimmen die diffuse Streuung in der unmittelbaren Umgebung der Reflexe (Huang-Streuung)<sup>1–7</sup>. Aus der Intensitätsverteilung in diesen Gebieten erhält man Aus-

sagen über die Symmetrie der langreichweiten Verzerrungsfelder<sup>8–11</sup>.

Enthält der Kristall stark verzerrende Defekte, so ändert die Streuverteilung in größeren Entfernung von den Reflexen ihren Charakter<sup>12–15</sup>. Sie wird dort durch die stark verzerrten Umgebungen der Defekte bestimmt. Hier kann die auf Ein-kristalle erweiterte Stokes-Wilsonsche Näherung<sup>16, 17</sup> angewandt werden<sup>13–15</sup>. Danach streut jeder „differentielle“ Teilbereich, der klein ist verglichen mit dem Abstand zum nächsten Defekt, in einen, seiner Deformation entsprechenden, Teilbereich des reziproken Gitters („lokale Änderung der Reflex-Lage“<sup>15</sup>). Die mittlere Intensitätsverteilung in der Umgebung eines reziproken Gitterpunktes ist ein direktes Maß für die Häufigkeitsverteilung der drei maßgebenden Komponenten des Deformations-tensors. Interferenzen zwischen den Streuwellen von verschiedenen Teilbereichen<sup>13, 14</sup> (Interferenzen von Glanzlichtern) können zu Oszillationen in der Streuverteilung führen<sup>18, 19</sup>.

Die charakteristischen Merkmale der reflexnahen und der reflexfernen Bereiche treten bei kleinen Defektkonzentrationen am deutlichsten in Erscheinung. Entsprechend einfach werden in diesem Fall die Formeln: Die Streu-*Intensität* setzt sich additiv aus den Beiträgen der Einzeldefekte zusammen (Einzeldefekt-Näherung)<sup>14</sup>.

Sonderdruckanforderungen an H. Trinkaus, Institut Laue-Langevin, D-8046 Garching bei München, Reaktorgelände.



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 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.

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.

Mit zunehmender Konzentration der Defekte nimmt die Intensitätsverteilung einen größeren, mehr statistischen Charakter an. Bragg-Reflexe und Huang-Streuung, die durch langreichweitige räumliche Korrelationen bestimmt werden, treten zurück; individuelle Merkmale der stark verzerrten Umgebungen von Einzeldefekten, zum Beispiel Oszillationen in den asymptotischen Bereichen der Verzerrungsstreuung, verwischen sich durch Überlagerungen.

Damit stellt sich die Frage, welche Aussagen über die Struktur von Gitterdefekten bei größeren Störungen noch aus der diffusen Röntgenstreuung gewonnen werden können. Bei der Beantwortung dieser Frage hat man von Formeln auszugehen, die auch dann noch brauchbar sind, wenn sich die Streubeiträge der *Einzeldefekte nicht mehr additiv überlagern* (stark verzerrende Defekte in höherer Konzentration).

Solche Formeln sind unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Defekte zuerst von Krivoglaz<sup>12</sup>, später von Keating<sup>20</sup> hergeleitet worden. Eine ausführliche Diskussion dieser Formeln wurde bisher nur für die beiden Grenzfälle sehr kleiner und sehr großer Störungen durchgeführt<sup>12, 13, 15, 20</sup>. Eine ergänzende Diskussion des häufig vorkommenden Zwischenbereiches<sup>10, 18</sup> steht noch aus.

Dies soll in der vorliegenden Arbeit nachgeholt werden. Zunächst wird untersucht, in welcher Weise sich die Einflüsse *isolierter* Defekte auf die Streuverteilung bei höheren Defektkonzentrationen überlagern und wie demnach die Ergebnisse der Einzeldefekt-Näherung zu modifizieren sind. Dabei wird diskutiert, wie sich die *Art* der Defekt-Verteilung in der Verteilung der diffusen Streuung bemerkbar macht. Danach wird die Streuverteilung vom Grenzfall *starker* Gitterverzerrung her analysiert. Es zeigt sich, daß die beiden Grenzfälle sehr kleiner und sehr großer Störungen durch eine Interpolationsformel verbunden werden können. Als Beispiel wird der Fall von sphärischen Defekten in einem isotropen Kristall diskutiert.

## II. Statistische Ansätze

Im folgenden werden für zwei Typen von Defektverteilungen Formeln für die Streuung von Röntgenstrahlen an defekten Kristallen hergeleitet. Dabei werden drei Voraussetzungen gemacht:

- 1) Die von den einzelnen Defekten erzeugten Verschiebungsfelder überlagern sich *linear*.

- 2) Die Defekte sind *statistisch unabhängig* verteilt.
- 3) Die Mittelung der Intensität über alle *statistisch möglichen* Defektverteilungen ergibt eine gute Beschreibung der *meßbaren* Intensitäten.

Der ersten Voraussetzung entsprechend machen wir für die Verschiebung  $\mathbf{u}_m$  der  $m$ -ten Elementarzelle den Ansatz

$$\mathbf{u}_m = \sum_{\lambda} z_{\lambda} \mathbf{u}_m^{\lambda}. \quad (1)$$

Darin ist  $\mathbf{u}_m^{\lambda}$  der Beitrag eines am Platz  $\lambda$  sitzenden Defektes zur Verschiebung  $\mathbf{u}_m$ . Um die Wirkung von Defekt-Häufungen (Agglomeration) studieren zu können, wird in einem der beiden statistischen Ansätze formal angenommen, daß die Zahl  $z_{\lambda}$  der Defekte in der Zelle  $\lambda$  auch größer als 1 sein kann. In allen Ansätzen muß gegebenenfalls noch über mehrere Defekt-Arten summiert werden.

Im Rahmen der kinematischen Theorie ergibt sich für das kohärente Streuvermögen des defekten Kristalles, bezogen auf das Streuvermögen des freien Elektrons:

$$I = \left| \sum_m F \exp\left\{i \mathbf{k}(\mathbf{r}_m + \sum_{\lambda} z_{\lambda} \mathbf{u}_m^{\lambda})\right\} + \sum_{\mu} z_{\mu} \Delta \exp\left\{i \mathbf{k}(\mathbf{r}_{\mu} + \sum_{\lambda} z_{\lambda} \mathbf{u}_{\mu}^{\lambda})\right\} \right|^2. \quad (2)$$

Hierin ist  $F$  die Struktur-Amplitude einer defektfreien Elementarzelle,  $\Delta$  diejenige eines Defektes.  $\mathbf{k}$  ist der Streuvektor,  $\mathbf{r}_m$  und  $\mathbf{r}_{\mu}$  sind die Ortsvektoren der Elementarzellen und der Defektplätze. Elementarzellen werden mit lateinischen, Defektplätze mit griechischen Indizes gekennzeichnet.

Im folgenden wird der Übersichtlichkeit halber angenommen, daß die Struktur-Amplituden  $F$  und  $\Delta$  durch Gitterverzerrungen nur wenig beeinflußt werden und deshalb als konstant betrachtet werden können. Auch thermische Schwankungen werden vernachlässigt.

Den Voraussetzungen 2) und 3) entsprechend, wird das Streuvermögen des individuellen Kristalls über alle statistisch möglichen Defektverteilungen gemittelt. Um die Mittelung ausführen zu können, wird der Ausdruck (2) zunächst ausquadriert:

$$I = |F|^2 \sum_{mn} \left\langle \prod_{\lambda} \exp\{i \mathbf{k} z_{\lambda} \mathbf{u}_{mn}^{\lambda}\} \right\rangle \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{mn}\} + 2 \operatorname{Re} F \Delta^* \sum_{m\mu} \left\langle z_{\mu} \prod_{\lambda} \exp\{i \mathbf{k} z_{\lambda} \mathbf{u}_{m\mu}^{\lambda}\} \right\rangle \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{m\mu}\} + |\Delta|^2 \sum_{m\mu} \left\langle z_{\mu} z_{\nu} \prod_{\lambda} \exp\{i \mathbf{k} z_{\lambda} \mathbf{u}_{\mu\nu}^{\lambda}\} \right\rangle \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{\mu\nu}\}. \quad (3)$$

Dabei werden die Abstände zwischen den Streuzentren mit

$$\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n, \quad \mathbf{r}_{m\mu} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_\mu, \quad \mathbf{r}_{\mu\nu} = \mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu$$

und entsprechend ihre Änderungen mit  $\mathbf{u}_{mn}$ ,  $\mathbf{u}_{m\mu}$ ,  $\mathbf{u}_{\mu\nu}$  abgekürzt. Die beiden letzten Erwartungswerte können aus solchen von der Form des ersten gewonnen werden, wenn man formal nach den darin auftretenden Phasenfaktoren, zum Beispiel nach  $\Phi_{\lambda, \mu\mu} = \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{\mu\mu}^\lambda\}$  differenziert, also die Beziehungen

$$\begin{aligned} \langle z_\mu \prod_\lambda x_\lambda^{z_\lambda} \rangle &= x_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \langle \prod_\lambda x_\lambda^{z_\lambda} \rangle; \\ \langle z_\mu z_\nu \prod_\lambda x_\lambda^{z_\lambda} \rangle &= \left\{ \delta_{\mu\nu} x_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + x_\mu x_\nu \frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \right\} \langle \prod_\lambda x_\lambda^{z_\lambda} \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

benutzt. Bei der Anwendung der letzten Formel darf in  $\Phi_{\lambda, \mu\mu}$  erst nach dem Differenzieren  $\mathbf{u}_{\mu\mu} = 0$  gesetzt werden.

### 1. Einfache Besetbarkeit der Defektplätze

Krivoglas<sup>12</sup> und Keating<sup>20</sup> legen der Mittelung über die Defektverteilungen eine Statistik zugrunde, die durch die folgenden Voraussetzungen definiert ist:

- 1) Jeder Defektplatz kann nur *einen* Defekt aufnehmen (Fermi-Statistik):  $z_\lambda = \{0,1\}$ .
- 2) Die Besetzungszahlen werden als *unabhängig* von einander betrachtet.
- 3) Gegeben ist die *Wahrscheinlichkeit*, daß ein Platz besetzt ist, nicht aber die Gesamtzahl (Konzentration) der Defekte.

Die Besetzungszahl  $z_\lambda$  nehme den Wert 1 mit der Wahrscheinlichkeit  $c$  an. Die Wahrscheinlichkeit, einen Platz unbesetzt vorzufinden, ist dann gleich  $(1 - c)$ . Dabei wird  $c$  mit der relativen Konzentration pro Zelle gleichgesetzt. Der Erwartungswert eines Produktes von statistisch unabhängigen Faktoren ist gleich dem Produkt ihrer Erwartungswerte. Damit kann man für den ersten Erwartungswert in der Streufunktion (3) schreiben:

$$\langle \prod_\lambda \exp\{i \mathbf{k} z_\lambda \mathbf{u}_{mn}^\lambda\} \rangle = \prod_\lambda [1 - c(1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda\})]. \quad (5)$$

Hieraus erhält man durch Anwenden der Beziehungen (4) den zweiten und dritten Erwartungswert in (3) und damit insgesamt:

$$\begin{aligned} I &= |F|^2 \sum \prod_{mn} [1 - c(1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda\})] \\ &\quad \times \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{mn}\} + 2c \operatorname{Re} F \Delta^* \sum_{m\mu} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\mu\} \\ &\quad \times \prod_{\lambda \neq \mu} [1 - c(1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{\mu\mu}^\lambda\})] \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{m\mu}\} \quad (6) \\ &\quad + c(1 - c) N |\Delta|^2 + c^2 |\Delta|^2 \sum_{\mu\nu} \exp\{2i \mathbf{k} \mathbf{u}_\mu^\nu\} \\ &\quad \times \prod_{\lambda \neq \mu, \nu} [1 - c(1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{\mu\nu}^\lambda\})] \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{\mu\nu}\}. \end{aligned}$$

Hierin wurde mit  $\mathbf{u}_\mu^\mu = 0$  und  $\mathbf{u}_\mu^\mu + \mathbf{u}_\nu^\nu = 0$  berücksichtigt, daß sich Einzeldefekte und Defektpaare nicht *selbst* verschieben. Mit  $N$  wird die Gesamtzahl der Zellen bezeichnet.

Keating<sup>20</sup> hat die Produkte in dieser etwas unübersichtlichen Formel nach der Defektkonzentration entwickelt, ohne dabei zu berücksichtigen, daß darin, wie wir später sehen werden, Glieder auftreten, die mit dem Abstandsvektor divergieren<sup>21,22</sup>. Die Möglichkeiten einer Entwicklung lassen sich leichter beurteilen, wenn man die Produkte in (6) als  $e$ -Funktionen von Summen über Logarithmen schreibt und zunächst nur die Logarithmen nach  $c$  entwickelt, zum Beispiel

$$\begin{aligned} \prod_\lambda [1 - c(1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda\})] &= \exp\left\{\sum_\lambda \ln[1 - c(1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda\})]\right\} \\ &= \exp\left\{\sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{c^\mu}{\mu!} \sum_{\nu=1}^{\mu} (-1)^\nu \binom{\mu}{\nu} \right. \\ &\quad \left. \times \sum_\lambda (1 - \exp\{i \nu \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda\})\right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Für Konzentrationen  $c \ll 1$  kann man sich im Exponenten auf der rechten Seite von (7), und in entsprechenden Ausdrücken in (6), auf die Berücksichtigung des linearen Gliedes in  $c$  beschränken,<sup>12</sup> so daß man erhält

$$\begin{aligned} I &\approx |F|^2 \sum_{mn} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{mn}\} \\ &\quad \times \exp\{-c \sum_\lambda (1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda\})\} + c N |\Delta|^2 \\ &\quad + 2c \operatorname{Re} F \Delta^* \sum_{m\mu} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{m\mu}\} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\mu\} \quad (8) \\ &\quad \times \exp\{-c \sum_\lambda (1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_{\mu\mu}^\lambda\})\}. \end{aligned}$$

Um verstehen zu können, welche Vernachlässigungen dabei gemacht wurden, soll vor einer weitergehenden Entwicklung nach der Defektkonzentration zunächst noch ein zweiter Typus von Defektverteilungen zum Vergleich diskutiert werden.

## 2. Mehrfache Besetbarkeit der Defektplätze

Eine Mittelung über die Defektverteilungen soll hier von den folgenden Voraussetzungen ausgehen:

- 1) Ein Defektplatz kann durch *mehrere* Defekte besetzt sein (Boltzmann-Statistik):  $z_\lambda \leq cN$ .
- 2) Alle Besetzungszahlen haben *gleiche* a-priori-Wahrscheinlichkeiten.
- 3) Die Gesamtzahl (Konzentration) der im Kristall vorhandenen Defekte ist vorgegeben.

Die beiden ersten, zunächst unphysikalisch wirkenden Voraussetzungen, kommen der Tendenz der Defekte entgegen, Agglomerate zu bilden.

Nach den neuen Voraussetzungen sind die Mittelwerte in (3) über die  $N^{cN}$  Verteilungen der  $cN$  Defekte auf die  $N$  Zellen zu bilden. Bei festgelegten Besetzungszahlen  $z_\lambda$  ist die Zahl der Verteilungen von  $cN$  Defekten durch den verallgemeinerten Binomialkoeffizienten  $(cN)!/\prod_\lambda z_\lambda!$  gegeben. Das Gewicht einer bestimmten Verteilung von Besetzungszahlen ist demnach gleich  $N^{-cN}(cN)!/\prod_\lambda z_\lambda!$ .

Für den ersten Erwartungswert in (3) erhält man damit

$$\left\langle \prod_\lambda^N \Phi_\lambda^{z_\lambda} \right\rangle = \frac{1}{N^{cN}} \sum_\lambda \frac{(cN)!}{\prod_\lambda z_\lambda!} \prod_\lambda^N \Phi_\lambda^{z_\lambda} = \left( \frac{1}{N} \sum_\lambda^N \Phi_\lambda \right)^{cN}. \quad (9)$$

Hierin ist die nicht gekennzeichnete Summation über alle Verteilungen der Besetzungszahlen  $z_\lambda$  zu erstrecken. Die Zusammenfassung dieser Summe von Produkten zu einer Potenz einer einfachen Summe entspricht der Umkehrung des binomischen Lehrsatzes für  $N$  Variable.

Bei großen Zahlen von Defektplätzen kann für den Mittelwert (9) geschrieben werden

$$\begin{aligned} \left\langle \prod_\lambda^N \Phi_\lambda^{z_\lambda} \right\rangle &= \exp \left\{ cN \ln \left[ 1 - (1/N) \sum_\lambda (1 - \Phi_\lambda) \right] \right\} \\ &\rightarrow \exp \left\{ -c \sum_\lambda (1 - \Phi_\lambda) \right\}. \end{aligned}$$

Unter Benutzung von (4) erhält man hieraus die beiden anderen Erwartungswerte von (3). Im Grenzfall eines unendlich großen Gitters,  $N \rightarrow \infty$ , nimmt damit die Streufunktion die Form an

$$\begin{aligned} I &= |F|^2 \sum_{mn} \exp \left\{ i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mn} \right\} \\ &\times \exp \left\{ -c \sum_\lambda (1 - \exp \{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{mn}^\lambda\}) \right\} + cN |\mathcal{A}|^2 \\ &+ 2c \operatorname{Re} F \mathcal{A}^* \sum_{m\mu} \exp \left\{ i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m\mu} \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} &\times \exp \left\{ i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_m^\mu \right\} \exp \left\{ -c \sum_\lambda (1 - \exp \{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{m\mu}^\lambda\}) \right\} \\ &+ c^2 |\mathcal{A}|^2 \sum_{\mu\nu} \exp \left\{ i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mu\nu} \right\} \exp \left\{ 2i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_\mu^\nu \right\} \\ &\times \exp \left\{ -c \sum_\lambda (1 - \exp \{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{\mu\nu}^\lambda\}) \right\}. \end{aligned}$$

Die Exponenten in den  $e$ -Funktionen dieser Formel sind linear in der Defektkonzentration. Die Beschränkung auf diese Glieder in den entsprechenden Exponenten der früheren Formel (8) erhält damit eine formale Interpretation. Korrekturen durch Terme höherer Ordnung liegen innerhalb der Grenzen der Ungewissheit in der Kenntnis der *tatsächlichen* Form der Verteilung.

## III. Entwicklung für kleine Störungen

Im Rahmen der kinematischen Theorie wird die Verteilung der Streu-Intensität durch die Autokorrelationsfunktion der Struktur-Amplituden bestimmt. Die durch Gitterverzerrungen bewirkten Störungen der im idealen Gitter gegebenen Korrelationen werden durch die in (10) auftretenden  $e$ -Funktionen  $\exp \left\{ -c \sum_\lambda \dots \right\}$  beschrieben. Eine Analyse der darin vorkommenden Exponenten — wir wollen sie Störungs-Exponenten nennen — ist der Ausgangspunkt für die Diskussion der Streu-Verteilung.

### 1. Die Störungs-Exponenten für große Abstände

Wir analysieren die in den Korrelationsfunktionen enthaltenen Exponenten  $T$ , zum Beispiel in

$$e^{-T_{mn}}, \quad T_{mn} = c \sum_\lambda (1 - \exp \{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{mn}^\lambda\}). \quad (11)$$

Im Innern von großen Kristallen kann  $T$  wegen der Translations-Invarianz des Gitters nur noch eine Funktion des Abstandes zwischen den Streuzentren sein.

Da der Beitrag eines Defektes zur Verschiebung eines Streuzentrums mit zunehmender Entfernung zwischen beiden rasch abfällt, kann bei großen Abständen  $\mathbf{r}_{mn}$  zwischen zwei Streuzentren immer nur einer der beiden Beiträge,  $\mathbf{u}_m^\lambda$  oder  $\mathbf{u}_n^\lambda$ , merklich von Null verschieden sein. Deshalb kann man für  $T$  asymptotisch schreiben

$$\begin{aligned} T &\rightarrow c \sum_\lambda (1 - \exp \{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_m^\lambda\}) \\ &+ c \sum_\lambda (1 - \exp \{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_n^\lambda\}) \equiv T_\infty. \end{aligned} \quad (12)$$

Dabei kann der Realteil von  $T$  nicht mehr von den Ortsvektoren  $\mathbf{r}_m$  und  $\mathbf{r}_n$  abhängen:

$$\operatorname{Re} T_\infty = 2c \sum_{\lambda} (1 - \cos \mathbf{k} \mathbf{u}_{(m)}^\lambda) \equiv c R > \operatorname{Re} T. \quad (13)$$

Andererseits wird sein Imaginärteil wegen

$$\langle \mathbf{u}_{mn} \rangle \rightarrow \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{r}_{mn}$$

eine *lineare* Funktion des Abstandes:

$$\operatorname{Im} T_\infty \rightarrow -c \sum_{\lambda} \mathbf{k} \mathbf{u}_{mn}^\lambda = -\mathbf{k} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_{mn}). \quad (14)$$

Hierbei ist  $\boldsymbol{\epsilon}$  die makroskopische Deformation des Gitters.

Für die *Bragg-Reflexe* sind Korrelationen zwischen Streuwellen maßgebend, die von Gitterbausteinen mit *großen Abständen* ausgehen. Entsprechend bestimmt  $\operatorname{Re} T_\infty$  die Verminderung der Reflex-*Intensitäten*,  $\operatorname{Im} T_\infty$  die Verschiebung der Reflex-*Lagen*.

Es lassen sich zwei Klassen von Defekten unterscheiden, je nachdem ob  $\operatorname{Re} T_\infty$  konvergiert oder nicht<sup>12</sup>. Im ersten Fall kann die Streuverteilung in reguläre Reflexe und diffuse Streuung aufgespalten werden; im zweiten Fall treten verbreiterte Linien auf („Quasi-Linien“), bei denen eine solche Aufspaltung nicht mehr möglich ist. Der erste Fall ist nur bei Defekten möglich, deren Ausdehnungen in allen drei Dimensionen begrenzt sind („punktformige“ Defekte). An solche Defekte wird im folgenden hauptsächlich gedacht.

## 2. Entwicklung nach Abweichungen von den asymptotischen Störungs-Exponenten

Eine „konsequente“ Entwicklung der Intensitätsverteilung (10) nach der Defektkonzentration enthält im Fall großer Kristalle Ableitungen von scharfen,  $\delta$ -förmigen Funktionen. Eine solche Entwicklung ist für eine Diskussion der Streuverteilung ungeeignet. Diese Schwierigkeit lässt sich umgehen, wenn man die räumlichen Korrelationsfunktionen in (10) nicht *vollständig* nach den zur Defektkonzentration proportionalen Störungs-Exponenten entwickelt, sondern nur nach der Differenz

$$T - T_\infty = -c \sum_{\lambda} (1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\lambda\}) (1 - \exp\{-i \mathbf{k} \mathbf{u}_n^\lambda\}) \quad (15)$$

Dann erhält man in erster Näherung

$$\begin{aligned} I &\approx e^{-cR} \left\{ \sum_{mn} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}'_{mn}\} \right. \\ &\quad \times [1 + c \sum_{\lambda} (1 - \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\lambda\}) (1 - \exp\{-i \mathbf{k} \mathbf{u}_n^\lambda\})] \\ &\quad \left. + 2c \operatorname{Re} F \Delta^* \sum_{m\mu} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}'_{m\mu} + i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\mu\} + c |\Delta|^2 \right\}. \end{aligned}$$

Hierbei werden mit  $\mathbf{r}' = (1 + \boldsymbol{\epsilon}) \mathbf{r}$  die Ortsvektoren der Zellen im *mittleren*, durch die Defekte deformierten Gitter bezeichnet.

Konvergiert  $\operatorname{Re} T_\infty$  mit wachsendem Abstand zwischen den Streuzentren, wie im Fall punktförmiger Defekte, so kann die Streuverteilung in Bragg-Reflexe,  $I_B$ , und diffuse Streuung  $I_D$ , aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} I_B &\approx \left\{ |F|^2 (1 - cR) \sum_{mn} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}'_{mn}\} \right. \\ &\quad \left. + 2c \operatorname{Re} F \Delta^* \sum_{m\mu} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}'_{m\mu}\} \right\}, \\ I_D &\approx I_E = c \sum_{\lambda} \left| F \sum_m \left( \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\lambda\} - 1 \right) \right. \\ &\quad \left. \times \exp\{i \mathbf{k} (\mathbf{r}'_m - \mathbf{r}'_{\lambda})\} + \Delta \right|^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Für die diffuse Streuung erhält man die in einer vorangehenden Arbeit<sup>14</sup> auf direktem Weg konstruierte Einzeldefekt-Näherung: Die Streuverteilung setzt sich inkohärent additiv aus den Beiträgen der in einem mittleren Gitter isoliert gedachten Einzeldefekte zusammen. Die dabei auftretenden Amplituden enthalten zwei Terme: einen, der durch die Gitterverzerrungen bestimmt wird (Verzerrungsstreuung) und einen zweiten, der die Eigenstreuung der Defekte beschreibt (Laue-Streuung).

Um die Korrekturen zur Einzeldefekt-Näherung kennenzulernen, betrachten wir den Spezialfall von Bragg-Reflexen mit *reiner* Verzerrungs-Streuung, also  $\Delta = 0$ ,  $I = I_B + I_V$ . Die Abweichung (15) vom asymptotischen Störungs-Exponenten (12) kann durch die Fourier-Transformierte der entsprechenden Einzeldefekt-Näherung  $I_E$  ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} I_E(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= c |F|^2 \sum_{\lambda} \sum_{mn} (\exp\{i \mathbf{k} \mathbf{u}_m^\lambda\} - 1) \\ &\quad \times (\exp\{-i \mathbf{k} \mathbf{u}_n^\lambda\} - 1) \exp\{i \mathbf{k}' \mathbf{r}'_{mn}\}; \\ T - T_\infty &= -c \int_v S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \exp\{-i \mathbf{k}' \mathbf{r}'_{mn}\} d\tau_{\mathbf{k}'}, \\ \text{mit } S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{v}{(2\pi)^3} \frac{I_E(\mathbf{k}, \mathbf{k}')}{c N |F|^2}. \end{aligned}$$

Dabei ist die Integration im  $\mathbf{k}$ -Raum über einen Periodizitätsbereich der Größe  $v^* = (2\pi)^3/v$  zu erstrecken. Entwickelt man die Korrelationsfunktion in der ersten Doppelsumme von (10) nach  $(T - T_\infty)$ , so erhält man

$$\begin{aligned} I_B + I_V &= e^{-cR} I_0 + N |F|^2 \frac{(2\pi)^3}{v} e^{-cR} \\ &\quad \times \left\{ c S + \sum_{v=2}^{\infty} \frac{c^v}{v!} S^{(v)} \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Hierin ist  $I_0$  die Intensität der Bragg-Reflexe im Fall des idealen Kristalls und  $\exp(-cR)$  der durch die Defekte bewirkte statische Debye-Waller-Faktor.  $S^{(\nu)}$  bezeichnet die  $\nu$ -te Faltungspotenz von  $S$ . Durch die Faltungen wird die diffuse Streuung abgeflacht.

### 3. Entwicklung in der unmittelbaren Umgebung der Reflexe

Die *unmittelbare* Umgebung der Reflexe wird durch das Verhalten der Störungs-Exponenten bei großen Abständen zwischen den Streuzentren bestimmt. Die erste Näherung einer Entwicklung nach *Abweichungen* von den *asymptotischen* Störungs-Exponenten gilt hier deshalb auch noch für größere Defektkonzentrationen. Führt man mit  $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$  die Abweichung des Streuvektors  $\mathbf{k}$  vom nächsten reziproken Vektor  $\mathbf{K}$  des mittleren Gitters ein, so erhält man aus (10) für  $\Delta = 0$ :

$$I_D \approx c |F|^2 e^{-cR} \sum_{\lambda} \left| \sum_m \mathbf{k} \mathbf{u}_m^{\lambda} \exp\{i \boldsymbol{\kappa} \mathbf{r}'_m\} \right|^2 \quad (18)$$

$$+ c R N |F|^2 e^{-cR} \operatorname{Im} \sum_m \mathbf{k} \mathbf{u}_m^{(2)} \exp\{i \boldsymbol{\kappa} \mathbf{r}'_m\}.$$

In der unmittelbaren Umgebung der Reflexe überwiegt der erste Term; er wird häufig „Huang-Streuung“ genannt<sup>2, 8-11, 20</sup>. Durch den zweiten Term kommt eine Asymmetrie in die Verzerrungs-Streuung, mit einem Vorzeichen, das mit demjenigen des Verschiebungsfeldes wechselt. (Zwischengitter-Atome oder Leerstellen)<sup>13-15</sup>. Beide Terme enthalten, wie die Bragg-Reflexe, den statischen Debye-Waller-Faktor  $\exp(-cR)$ ; sie verschwinden deshalb bei großen Konzentrationen.

Sieht man vom statischen Debye-Waller-Faktor ab, so ergibt sich aus Formel (18), daß die Intensität in der unmittelbaren Umgebung der Reflexe additiv bezüglich der Beiträge der Einzeldefekte ist. In diesem Bereich folgt die Additivität direkt aus der vorausgesetzten linearen Superponierbarkeit der Verschiebungsfelder<sup>14</sup>.

### 4. Einfluß der Art der Defektverteilung

Der in der Defektkonzentration *lineare* Term der Streuverteilung *kann nicht* von der *Art* der Verteilung der Defekte abhängen, da er sich additiv aus den Beiträgen der Einzeldefekte zusammensetzt. Die Art der Defektverteilung kann sich erst in höheren Näherungen bemerkbar machen.

Im Fall der einfachen Besetbarkeit der Defektplätze läßt sich eine ähnliche Entwicklung durchführen wie in (17) für den Fall der mehrfachen Besetbarkeit<sup>13</sup>. Ein Vergleich der in  $c$  quadratischen Terme dieser Entwicklungen zeigt, daß ein Zulassen von Defekt-Häufungen zu einer Erhöhung der diffusen Streuung in der Umgebung der Reflexe führt.

Diesen Effekt kann man sich auch am Fall einer nicht-statistischen, echten Agglomeration verdeutlichen<sup>13, 18</sup>. Je  $z$  Defekte seien zu einem Agglomerat zusammengelagert; die Konzentration der Agglomerate ist dann  $c/z$ . Der Stärkeparameter des Verschiebungsfeldes sei für einen einzelnen Defekt  $C$ . Nimmt man an, daß ein Defekt als Teil eines Agglomerates die gleiche Gitterverzerrung erzeugt wie als Einzeldefekt, so ist der Stärkeparameter eines Agglomerates gleich  $zC$ . Bei punktförmigen Einzeldefekten ist die Intensität in der unmittelbaren Umgebung der Reflexe proportional zu  $cC^2 k^2 / \boldsymbol{\kappa}^2$ <sup>14</sup>. Nach der Agglomeration erhält man den  $z$ -fachen Wert. Dabei rückt die Grenze zu den asymptotischen Bereichen der Verzerrungsstreuung, die bei Einzeldefekten in der Gegend von  $Ck \boldsymbol{\kappa}^2 \approx 1$  liegt<sup>14</sup>, näher an die Reflexe heran. Jenseits dieser Grenze ist die Intensität proportional zu  $cCk / \boldsymbol{\kappa}^4$  und damit unabhängig vom Agglomerationszustand<sup>13, 18</sup>. Durch die Erhöhung der Streu-Intensität in der unmittelbaren Umgebung der Reflexe nimmt die Gesamt-Intensität der diffusen Streuung auf Kosten der Reflex-Intensitäten um den Faktor  $\sqrt{z}$  zu.

## IV. Näherungen für große Störungen

Bei der Analyse von Röntgeninterferenzen sind Gitterstörungen dann als groß zu bezeichnen, wenn die Autokorrelationsfunktion der Streuphasenfaktoren (der Phasenfaktoren der Strukturamplituden) mit wachsendem Abstand zwischen den Streuzentren schnell vernachlässigbar klein wird. Dieser Fall ist gekennzeichnet durch das Auftreten von sogenannten Quasi-Linien<sup>12</sup> anstelle der regulären Reflexe und durch das Verschwinden der Huang-Streuung, also durch  $\operatorname{Re} T_{\infty} = cR \gg 1$ . Bei großen Verzerrungen des Gitters (zum Beispiel durch Defekt-Agglomerate) überwiegt in der Nähe der reziproken Gitterpunkte (ausgenommen 000) im allgemeinen die Verzerrungsstreuung die Eigenstreuung durch die Defekt-Atome. Wir setzen deshalb im folgenden  $\Delta = 0$ .

### 1. Näherung für den Störungs-Exponenten – Das Krivoglazsche Vorgehen

Da bei großen Verzerrungen des Gitters nur kleine Abstände zwischen Streuzentren für die Form der Intensitätsverteilung wesentlich sind, kann man die relative Verschiebung  $\mathbf{u}_{mn}^\lambda = \mathbf{u}_m^\lambda - \mathbf{u}_n^\lambda$  im Störungs-Exponenten (11) versuchsweise durch folgende lineare Näherung ersetzen:

$$\mathbf{u}_{mn}^\lambda \approx (\mathbf{r}_{mn} \nabla) \mathbf{u}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\lambda); \quad \mathbf{r} \approx \frac{1}{2}(\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_n). \quad (19)$$

Geht man in (11), der Kontinuumsnäherung von (19) entsprechend, von der Summation zur Integration über, so erhält man

$$T \approx T_0 = \frac{c}{v} \int \{1 - \exp\{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{mn} \nabla) \mathbf{u}^\lambda(\mathbf{r})\}\} d\tau. \quad (20)$$

Darin ist  $v$  das Volumen einer Elementarzelle und  $\mathbf{u}^\lambda(\mathbf{r})$  das Verschiebungsfeld eines im Nullpunkt lokalisierten Repräsentanten der Defekte.

Nach Krivoglaz<sup>12</sup> erhält man die Intensitätsverteilung der an stark verzerrten Kristallen gestreuten Strahlung dadurch, daß man den Störungs-Exponenten  $T$  nach der Näherung (20) explizit berechnet und für die entsprechende Korrelationsfunktion  $\exp(-T)$  nach (10) die Fourier-Transformierte bildet. Die dabei auftretende zweimalige räumliche Integration kann sehr aufwendig sein. Daß sich die Näherung erheblich vereinfachen und darüber hinaus anschaulich interpretieren läßt, soll in den beiden folgenden Abschnitten gezeigt werden.

### 2. Näherung für die Ausläufer der Verzerrungsstreuung

Die Ausläufer der Verzerrungsstreuung werden durch das Verhalten der Korrelationsfunktion bei sehr kleinen Abständen zwischen den Streuzentren ( $\mathbf{r}_{mn} \rightarrow 0$ ) bestimmt. Hier kann die Korrelationsfunktion auch noch bei größeren Defektkonzentrationen nach dem Störungs-Exponenten ( $T \rightarrow 0$  für  $\mathbf{r}_{mn} \rightarrow 0$ ) entwickelt werden. Führt man diese Entwicklung in (10) für  $\Delta = 0$  durch und geht dabei wieder von den Summen zu den entsprechenden Integralen über, so erhält man, unter Verwendung von (20) und nach Abspalten der  $\delta$ -Funktion, in erster Näherung<sup>13–15</sup>

$$I_V \approx I_{as} = (2\pi)^3 c N (|F|^2/v^2) \times \int \delta(\mathbf{x} + \nabla[\mathbf{k} \mathbf{u}^\lambda]) d\tau. \quad (21)$$

Diese Näherung läßt sich folgendermaßen interpretieren: Die Ausläufer der Verzerrungsstreuung werden durch die stark verzerrten Bereiche in der unmittelbaren Umgebung der Defekte bestimmt. Dabei streut jeder Teilbereich einer solchen Umgebung in einen seiner Deformation entsprechenden Teilbereich des reziproken Gitters, wobei die Zuordnung zwischen beiden Bereichen durch  $\mathbf{x} = -\nabla[\mathbf{k} \mathbf{u}^\lambda]$  gegeben ist („lokale Änderung der Reflex-Lage“). Die Streuung vermittelt also eine, allerdings nicht eindeutig umkehrbare, Punkt-zu-Punkt-Abbildung vom realen in das reziproke Gitter. Dieses Ergebnis entspricht einer Näherung, die Stokes und Wilson<sup>16</sup> vorgeschlagen haben, um aus der Form von Debye-Scherrer-Linien auf die Verteilung der Gitterverzerrungen innerhalb polykristalliner Materialien zu schließen.

Nach (21) ist die Intensitätsverteilung in den asymptotischen Bereichen der Verzerrungsstreuung additiv bezüglich der Beiträge der Einzeldefekte (Einzeldefekt-Näherung). Die Ursache hierfür liegt darin, daß die dort maßgeblichen Zentren der Verzerrungsfelder auch noch bei größeren Defektkonzentrationen im wesentlichen durch jeweils nur *einen* Defekt bestimmt werden. Daß (21) dabei nahezu über den ganzen stark gestörten Bereich mit  $\mathbf{k} \mathbf{u}^\lambda > 1$  brauchbar ist, wurde am Beispiel von sphärischen Defekten in isotropen Kristallen gezeigt<sup>13, 14</sup>.

### 3. Die allgemeine Form der Stokes-Wilsonschen Näherung

Die Zentren der Quasi-Linien werden durch das *Abklingverhalten* der Korrelationsfunktion bei wachsendem  $\mathbf{r}_{mn}$  bestimmt. Die zu (21) führende lineare Entwicklung der Korrelationsfunktion nach  $T$  wird dort unbrauchbar. Eine sinngemäße Ausdehnung der mit der Näherung (21) definierten Punkt-zu-Punkt-Abbildung vom realen in das reziproke Gitter auf *alle* Bereiche des Gitters läßt aber folgendes erwarten: Die Zentren der Linien werden durch die *weniger* stark verzerrten Bereiche zwischen den unmittelbaren Umgebungen der Defekte bestimmt. Wegen der dort wesentlichen Überlappung individueller Verzerrungsfelder ist die entsprechende Intensität bei großen Verzerrungen nicht mehr additiv in den Streubeiträgen der Einzeldefekte. Durch die Streuung werden die Verschiebungsfelder der Defekte nicht einzeln wie nach (21), sondern als Gesamtheit in das reziproke Gitter abgebildet.

Bei der Herleitung der entsprechenden Erweiterung von Näherung (21) ist es deshalb vorteilhaft, auf die Zerlegung der Verschiebungen in die individuellen Beiträge der Einzeldefekte zu verzichten. Nimmt man an, daß die *totalen* relativen Verschiebungen  $\mathbf{u}_{mn}$  für alle  $\mathbf{r}_{mn}$ , für die die Korrelationsfunktion von Bedeutung ist, durch Näherungen von der Form (19) und die Gittersummen durch die entsprechenden Integrale ersetzt werden dürfen, so erhält man für die Verzerrungssreuung ( $\Delta = 0$ )<sup>13,14</sup>

$$I_V \approx I_{SW} = \frac{|F|^2}{v^2} \times \iint \exp\{i \mathbf{r}' \cdot \mathbf{x} + i \mathbf{r}' \cdot \nabla[\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}]\} d\tau' d\tau.$$

Nach Integration über ( $d\tau'$ ) folgt

$$I_{SW} = (2\pi)^3 \frac{|F|^2}{v^2} \int \delta(\mathbf{x} + \nabla[\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}]) d\tau, \quad (22)$$

$$= (2\pi)^3 \frac{|F|^2}{v^2} \sum_s \frac{1}{|D_s|} = (2\pi)^3 \frac{|F|^2}{v^2} \frac{V}{k^3} \Phi\left(-\frac{\mathbf{x}}{k}\right).$$

Der Index  $s$  bezeichnet die Bereiche, für die mit  $\mathbf{x} + \nabla[\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}] = 0$  die Bragg-Bedingung erfüllt ist.  $D_s$  ist die Determinante der zweiten Ableitungen von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}$  (Funktional-Determinante).  $\sum_s k^3 (V D_s)^{-1}$  kann als räumliche Häufigkeitsverteilung  $\Phi$  der Verzerrungen  $\nabla u_{\mathbf{k}}$  interpretiert werden, wobei  $V$  das Volumen des Kristalles ist.

Die Ermittlung der Intensitätsverteilung über eine *direkte* Bestimmung der *Verzerrungsverteilung* dürfte vorteilhafter sein als der von Krivoglaz eingeschlagene Weg, der mit einer expliziten Bestimmung der *Korrelationsfunktion* beginnt.

#### 4. Lage der Quasi-Linien

Bei mittelstarken Gitterstörungen (Bragg-Reflexe stark reduziert, aber noch erkennbar; statischer Debye-Waller-Faktor  $T_{\infty} \sim 1$ ) wurde in einigen Fällen eine Aufspaltung der Linien in jeweils zwei Komponenten beobachtet<sup>20,23</sup>, von denen die eine als regulärer Reflex (Korrelationen für große Abstände), die andere als die entsprechende, aus der diffusen Streuung herauswachsende Quasi-Linie (Korrelationen für kleine Abstände) interpretiert werden kann. Dabei waren die Quasi-Linien gegenüber den reziproken Gitterpunkten des *ungestörten* Gitters weniger stark verschoben als die regulären Reflexe. — Wie kann diese Erscheinung verstanden werden und welche Rückschlüsse auf die Defektstruktur können aus ihr gezogen werden?

Die Verschiebungen der regulären Reflexe und der Zentren der diffusen Streuung gegenüber den reziproken Gitterpunkten des *ungestörten* Gitters werden durch den Phasenteil der Korrelationsfunktion (11) (Imaginärteil des Störungs-Exponenten) beschrieben. Dieser hängt in den beiden Grenzfällen kleiner und großer Abstände zwischen den Streuzentren *linear* von der mittleren Verzerrung ab. Dabei werden die regulären Reflexe durch langreichweitige Korrelationen und ihre Verschiebungen dementsprechend durch die *makroskopischen* Verzerrungen der *Matrix* (des noch eindeutig zusammenhängenden Muttergitters) bestimmt; für die Quasi-Linien sind kurzreichweitige Korrelationen und für ihre Verschiebungen deshalb die Mittelwerte der „*mikroskopischen*“ Verzerrungen maßgebend. Die durch Störungen der langreichweitigen Korrelationen verursachte Huang-Streuung schließt sich stets direkt an den regulären Reflex an und muß deshalb klar von dem durch kurzreichweitige Korrelationen bestimmten Teil der diffusen Streuung unterschieden werden. (In der von Keating<sup>20</sup> angegebenen Näherung wird dieser Unterschied nicht beachtet<sup>21</sup>.) Daß sich die makroskopische Verzerrung der Matrix vom maßgebenden Mittelwert der mikroskopischen Verzerrungen unterscheiden kann, soll im folgenden plausibel gemacht werden. Eine ausführliche Diskussion wird an anderer Stelle gegeben<sup>24</sup>.

Bei der Beschreibung der durch Defekte verursachten Gitterstörungen ist es vorteilhaft, die eigentlichen Defektzentren getrennt zu betrachten und das Verzerrungsfeld im übrigen Bereich des Gitters in zwei Anteile aufzuspalten: in ein Hauptfeld, das die Umgebung der Defekte bestimmt (Feld im unendlich ausgedehnten Körper), und ein zur Berücksichtigung der Randbedingung (z.B. freie Oberfläche) notwendiges Zusatzfeld (häufig unschön „Bildfeld“, „image field“, genannt). Es läßt sich zeigen<sup>24</sup>, daß der Beitrag des Hauptfeldes zum Mittelwert der *mikroskopischen* Verzerrungen in den Bereichen *außerhalb* der eigentlichen Defekt-Zentren im allgemeinen gegen den Beitrag des Zusatzfeldes vernachlässigt werden kann. Den Hauptbeitrag zur *makroskopischen* Verzerrung der Matrix liefern deshalb, neben dem kleineren Beitrag des Zusatzfeldes, die *Defekt-Zentren selbst*. Die Lage der Quasi-Linien relativ zu den regulären Reflexen hängt nun davon ab, wie stark sich die Beiträge der Defektzentren zu den jeweils maßgebenden Mittelwerten der

Verzerrungen unterscheiden. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die Defekte in drei Gruppen einteilen:

1) Der Kern der Defekte (Agglomerate) besteht aus einer lockeren Anhäufung leicht verzerrender Atome. Das Gitter ist aufgeweitet, behält aber seine Grundstruktur. Der für die Verschiebung der Quasi-Linien maßgebende Mittelwert der Verzerrungen ist identisch mit der makroskopischen Deformation der Matrix. Reflexe und Quasi-Linien fallen zusammen.

2) Die Atom-Anordnung im Kern der Defekte weicht so stark von der Umgebung ab (stark verzerrende Punktdefekte, amorphe Ausfällungen), daß sie keine Rolle für die Form der Quasi-Linien spielt. Die Quasi-Linien werden im wesentlichen nur durch die Bereiche *außerhalb* der Defekt-Zentren bestimmt, ihre Verschiebungen demnach durch den Mittelwert des von der Randbedingung abhängigen *Zusatzfeldes*.

3) Die Anordnung der eigentlichen Defekt-Atome ergibt eine gute Korrelation mit dem umgebenden Grund-Gitter. Dies tritt ein, wenn Punktdefekte zu Versetzungsringen kondensieren. Hier verschwindet in elastischer Näherung der räumliche Mittelwert der mikroskopischen Verzerrungen. Die Schwerpunkte der Quasi-Linien liegen demnach an den reziproken Gitterpunkten des *ungestörten* Gitters. Jede deutlich erkennbare Aufspaltung der Linien dürfte ein Hinweis auf das Vorliegen von Versetzungsringen sein. —

Als quantitatives Maß für die Verschiebung der Linien bietet sich das erste Moment an. Da dieses im allgemeinen nicht oder nur schlecht konvergiert, muß man die Bereiche um die Zentren der Streuverteilung im reziproken Gitter abgrenzen. Dabei hängt die Größe der ersten Momente von der Form der Abschneideflächen ab.

Die Bestimmung der Linienverschiebung kann man dadurch vereinfachen, daß man durch Integration über jeweils zwei Koordinaten des reziproken Gitters zu einfacheren eindimensionalen Verteilungen übergeht und zunächst *deren* Verschiebung berechnet. Dies entspricht im dreidimensionalen reziproken Gitter einer Begrenzung der Streubereiche durch *Ebenen*. Integriert man über zwei Koordinaten *senkrecht* zum betrachteten reziproken Gitterpunkt, so erhält man die Verteilung  $I_{DS}$  in der entsprechenden Debye-Scherrer-Linie. Für den in

(10) enthaltenen Anteil der reinen Verzerrungsstreuung folgt unter Benutzung der Krivoglazschen Näherung (20):

$$I_{DS} = \frac{1}{4\pi k^2} \int I_V dS_k \quad (23)$$

$$\approx \frac{\pi}{k^2} |F|^2 \frac{N}{v} \int \exp\{-T_0(X_k)\} \exp\{i \alpha_k X_k\} dX_k.$$

Darin kennzeichnet der Index  $k$  die Projektion eines Vektors auf die Richtung von  $k$ ;  $r_{mn}$  ist durch  $X$  abgekürzt.

Die Verschiebung der durch (23) beschriebenen Linien gegenüber den reziproken Gitterpunkten des ungestörten Gitters ist durch die Änderung des Imaginärteils von  $T_0$  beim Fortschreiten in  $k$ -Richtung gegeben:

$$\Delta \alpha_{DS} = \partial \operatorname{Im} T_0(X_k) / \partial X_k. \quad (24)$$

Die Verschiebung der regulären Reflexe (und der Huang-Streuung) wird nach (14) durch den Gradienten von  $\operatorname{Im} T_\infty$  beschrieben:

$$\Delta \alpha_B = \nabla_X \operatorname{Im} T_\infty(X). \quad (25)$$

## V. Der Beitrag von Korrelationen mittlerer Reichweite

In der Stokes-Wilsonschen Näherung wird angenommen, daß alle Teilbereiche des Gitters unkorreliert in entsprechende Teilbereiche des reziproken Gitters streuen. Zwischen den Streubeträgen der Umgebung eines Einzeldefektes bestehen aber in Wirklichkeit recht gute Phasenbeziehungen. Die daraus resultierenden Interferenzen zwischen den Streu-Amplituden<sup>13, 14</sup> führen zu Oszillationen in der Intensitätsverteilung<sup>18, 19</sup> (Interferenzen von Glanzlichtern). Bei der Herleitung einer entsprechenden Erweiterung der Stokes-Wilsonschen Näherung (22) hat man von den *Amplituden* der Streuwellen auszugehen und auf diese die Methode der stationären Phasen anzuwenden<sup>13, 14</sup>.

### 1. Korrektur der Stokes-Wilsonschen Näherung

Im Fall großer Verzerrungen tragen bei gegebenem Streuvektor nur solche Bereiche wesentlich zur Streufunktion bei, für die die Streuphase  $\varphi = \mathbf{x} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})$  stationär wird:

$$\mathbf{x} + \nabla(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})|_{r_s} = 0. \quad (26)$$

Eine Entwicklung in der Umgebung dieser Stellen ergibt für die Amplitude der Verzerrungsstreuung<sup>14</sup>

$$A \approx (F/v) \sum_s \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{|D_s|}} \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s + i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_s) + \frac{1}{4} i \pi \sigma\}. \quad (27)$$

Darin ist  $D_s = \|\partial_i \partial_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}\|_{\mathbf{r}_s}$  die Determinante der zweiten Ableitungen von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}$  und  $\sigma$  der Charakter (die Signatur) dieser Matrix. Die Summe ist über alle Stellen  $s$  stationären Phase zu erstrecken. Das Betragsquadrat dieser Amplitude ist bis auf den durch die  $e$ -Funktion beschriebenen Interferenzterm das Ergebnis (22) der Stokes-Wilsonschen Näherung.

Im Verschiebungsfeld eines isolierten Defektes gibt es bei gegebenem Streuvektor im allgemeinen mindestens zwei Stellen stationärer Phase. Die dadurch entstehenden Interferenzen werden durch den Einfluß der Verschiebungsfelder benachbarter Defekte verwischt. Diese Störung der Einzeldefekt-Näherung ist um so geringer, je näher die Stellen stationärer Phase bei einem Defekt liegen. Entsprechend sind die Oszillationen der Streuverteilung in größeren Entfernung von den Reflexen stärker ausgeprägt<sup>19</sup>.

Um abschätzen zu können, wie die Einzeldefekt-Näherung durch Überlappungen der individuellen Verzerrungsfelder verschlechtert wird, muß die Korrelationsfunktion (11) für mittlere Abstände zwischen den Streuzentren diskutiert werden.

## 2. Der Störungs-Exponent für Korrelationen mittlerer Reichweite

Eine Entwicklung der relativen Verschiebung  $\mathbf{u}_{mn}^2$  zweier Streuzentren nach ihrem Abstand  $\mathbf{r}_{mn}$  gemäß (19) ist sicher nur für  $r \geq r_{mn}$  brauchbar, wobei  $r$  der mittlere Abstand zum Ort des Defekts ist. Für den Grenzfall sehr großer Verzerrungen hat Krivoglaz<sup>12</sup> angenommen, daß der Bereich  $r \lesssim r_{mn}$  wegen seiner Kleinheit nicht wesentlich zum Störungs-Exponenten beiträgt. Es zeigt sich jedoch, daß es gerade dieser Bereich ist, der für die Interferenzterme in der asymptotischen Verzerrungsstreuung verantwortlich ist. Sein Beitrag zum Störungs-Exponenten läßt sich in asymptotischer Näherung folgendermaßen abschätzen:

Die Phase im Integranden des Störungs-Exponenten (11) wird bei Änderung der Defekt-Lage an mindestens einer Stelle im Bereich zwischen den Streu-Zentren  $m$  und  $n$  stationär (bei einem zentral-

symmetrischen Defekt in der Mitte). Wir berücksichtigen die Beiträge dieser stationären Stellen  $s$  zusätzlich zu den mit (20) gegebenen Beiträgen in  $r \gtrsim r_{mn}$ , schreiben also

$$T \rightarrow (c/v) \int (1 - \exp\{i(\mathbf{r}_{mn} \cdot \nabla)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}^2)\}) d\tau_\lambda - (c/v) \int_{\text{um alle } s} \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{mn}^2\} d\tau_\lambda. \quad (28)$$

Dem durch den ersten Term beschriebenen *mittleren* Verlauf des Störungs-Exponenten werden durch den zweiten Term schnell veränderliche *Schwankungen* aufgeprägt. Diese bilden das Gegenstück zu den Schwankungen in der *Intensitätsverteilung*. Die Zuordnung zwischen beiden liefert ein Kriterium für die Brauchbarkeit der Einzeldefekt-Näherung: Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, daß die Einzeldefekt-Näherung um so besser ist, je weniger der erste Term in (28) die durch den zweiten Term bewirkte Modulation der Intensitätsverteilung herabsetzt.

## 3. Modifizierte Einzeldefekt-Näherung für die Interferenzterme in der Verzerrungsstreuung

Bei großen Störungen erhält man für die *Interferenzterme* in der Verzerrungsstreuung — ähnlich wie im Fall kleiner Störungen für die *gesamte* Verzerrungsstreuung — eine modifizierte Einzeldefekt-Näherung (Kapitel III, 2), indem man vom Störungs-Exponenten  $T$  das durch  $T_0$  beschriebene Verhalten bei  $\mathbf{r}_{mn} \rightarrow 0$  abspalten und die Korrelationsfunktionen  $\exp(-T)$  bis zum linearen Glied des Restes entwickelt:

$$\exp\{-T\} \approx \exp\{-T_0\} [1 - (T - T_0)]. \quad (29)$$

Die entsprechende Intensitätsverteilung erhält man durch Fourier-Transformation. Dem vorangehenden Kapitel zufolge entsteht dabei aus  $\exp(-T_0)$  die unkorrigierte, dem *gesamten* Verzerrungsfeld zugeordnete Stokes-Wilsonsche Näherung. Bei der Fourier-Transformation des Restes kann man die Methode der stationären Phase anwenden, wobei man  $\exp\{-T_0\}$  als langsam veränderlich gegen  $(T - T_0)$  betrachten darf. Hierbei ergibt sich aus dem Term mit  $T$ , entsprechend (27), eine Doppelsumme über die Produkte der Amplituden-Beiträge aller Stellen  $\mathbf{r}_s$ , an denen die Phase im Verzerrungsfeld eines Einzeldefektes ( $\mu$ ) stationär wird; der Term mit  $T_0$  liefert, entsprechend der Stokes-Wilsonschen Näherung (SW), nur *einfache* Summen über die Betragsquadrate dieser Amplituden. Es

bleibt also

$$I_V \approx I_{SW} + \sum_{\mu} \sum_{s, s'} \exp\{-T_0(\mathbf{r}_{ss'})\} A_s^{\mu} A_{s'}^{\mu}. \quad (30)$$

Die Stellen stationärer Phase sind hier durch

$$\boldsymbol{\kappa} + \nabla \mathbf{k} \mathbf{u}^{\mu}|_{\mathbf{r}_s} = 0 \quad (31)$$

gegeben, wobei  $\mathbf{u}^{\mu}$  das Verschiebungsfeld eines Einzeldefektes ( $\mu$ ) ist. Treten in der Umgebung eines individuellen Defektes nur *zwei* Stellen stationärer Phase,  $\mathbf{r}_{s_1}$  und  $\mathbf{r}_{s_2}$  auf, so kann man für (30) schreiben:

$$I_V \approx I_{SW} + \exp\{-T_0(\mathbf{r}_{s_1 s_2})\} (I_{E,AS} - I_{E,SW}). \quad (32)$$

Die in Einzeldefekt-Näherung (E) auftretenden Interferenzterme werden durch den von  $\boldsymbol{\kappa}$  abhängigen Faktor  $\exp\{-T(\mathbf{r}_{s_1 s_2})\}$  verkleinert\*.

Nach (32) ist die Einzeldefekt-Näherung nur dort brauchbar, wo die Bedingung gilt

$$\operatorname{Re} T(\mathbf{r}_{s_1 s_2}) \ll 1. \quad (33)$$

Dies ist für kleine Abstände  $\mathbf{r}_{s_1 s_2}$ , die großen  $\boldsymbol{\kappa}$ -Werten entsprechen, also für die Ausläufer der Verzerrungsstreuung am ehesten erfüllt. In der unmittelbaren Umgebung der Reflexe (Huang-Streuung) schränkt die Bedingung (33), in Übereinstimmung mit (18), die Einzeldefekt-Näherung am stärksten ein; hier muß gelten

$$\operatorname{Re} T_{\infty} \ll 1. \quad (34)$$

Nach (13) bedeutet dies, daß die durch  $\mathbf{k} \mathbf{u} \gtrsim 1$  gegebenen, stark verzerrten Bereiche in der Umgebung der Defekte nur einen kleinen Bruchteil des Gitters ausmachen dürfen<sup>14</sup>.

#### 4. Eine Interpolationsformel für alle Bereiche der Verzerrungsstreuung

Bei mittelgroßen Störungen,  $T_{\infty} \sim 1$ , ist es schwieriger als in den beiden Grenzfallen,  $T_{\infty} \ll 1$  und  $T_{\infty} \gg 1$ , eine über alle Bereiche der Verzerrungsstreuung brauchbare einfache Streuformel abzuleiten. Hier kann man sich mit einer Interpolation zwischen einer Formel für kleine Störungen und einer solchen für große Störungen behelfen. Für kleine Störungen benutzen wir, entsprechend (17),  $I = (I_0 + I_E) \exp(-T_{\infty})$ , für große Störungen die Formel (32). Bei der Aufstellung der Interpolationsformel kann man folgendermaßen vorgehen:

Man ersetzt in (32)  $T_0$  durch eine langsam veränderliche, stetige Funktion  $\bar{T}$ , die  $T_0$  und  $T_{\infty}$  interpoliert, zum Beispiel durch  $\bar{T} \approx \min\{T_0, T_{\infty}\}$ .

Außerdem ergänzt man in (32), neben dem Beitrag der regulären Reflexe, einen Korrekturterm, der zwar bei großen Störungen,  $T_{\infty} \gg 1$ , verschwindet, bei kleinen Störungen,  $T_{\infty} \ll 1$ , jedoch dafür sorgt, daß die Interpolationsformel eine Streuverteilung ergibt, deren Verlauf in der Umgebung der Reflexe und deren integrales Streuvermögen bis auf quadratische Terme in  $T_{\infty}$  mit den entsprechenden Größen in der Formel für kleine Störungen übereinstimmt. Dies wird zum Beispiel erfüllt durch

$$\begin{aligned} I = & \exp\{-T_{\infty}\} I_0 + \exp\{-\bar{T}(\mathbf{r}_{s_1 s_2})\} I_E \\ & + (1 - \exp\{-\bar{T}(\mathbf{r}_{s_1 s_2})\}) \\ & - \exp\{-T_{\infty}\} (1 - \exp\{-T_{\infty}\}) I_{SW}. \end{aligned} \quad (35)$$

Darin ist  $I_0$  die Intensität der Reflexe im ungestörten Fall,  $I_E$  die Intensität der Verzerrungsstreuung in Einzeldefekt-Näherung und  $I_{SW}$  die Intensität in der pauschalen, dem gesamten Verzerrungsfeld zugeordneten Stokes-Wilsonschen Näherung. Der Abstand  $\mathbf{r}_{s_1 s_2}$  ist durch (31) gegeben, wobei wieder angenommen wird, daß im Verzerrungsfeld des Einzeldefektes nur zwei Stellen stationärer Phase auftreten.

Bei Berücksichtigung der in (35) enthaltenen Dämpfungsfaktoren (statische Debye-Waller Faktoren) reichen demnach die Einzeldefekt-Näherung  $I_E$  und die Stokes-Wilsonsche Näherung  $I_{SW}$  aus, die Verzerrungsstreuung bei vorgegebenen Verzerrungsfeldern der Defekte zu bestimmen. Dabei stimmt die Stokes-Wilsonsche Näherung im asymptotischen Bereich mit der *mittleren* Verteilung der Einzeldefekt-Näherung überein. Für die zentralen Bereiche der Streuverteilung erhält man  $I_{SW}$  entweder dadurch, daß man für eine Modell-Anordnung der Defekte die Häufigkeitsverteilung der Verzerrungen in den wenig verzerrten Gebieten des Gitters berechnet, oder — wenn man mit einer Abschätzung zufrieden ist — durch einen Ansatz, der die richtige integrale Intensität und das richtige asymptotische Verhalten liefert. Für die Dämpfungs-Exponenten benutzt man am besten die beiden Näherungen für  $\mathbf{r}_{s_1 s_2} \rightarrow 0$  und  $\mathbf{r}_{s_1 s_2} \rightarrow \infty$ .

## VI. Die Streuung an einem isotropen Kristall mit stark verzerrenden kugelsymmetrischen Defekten

Der Einfluß von Gitterverzerrungen in der Umgebung von Punktdefekten auf die elastische Streuung von Röntgen- oder Neutronenstrahlen läßt sich

am leichtesten an einem Modell studieren, bei dem man die Defekte durch kugelsymmetrische elastische Singularitäten beschreibt. In der Umgebung einer solchen Singularität hat das Verschiebungsfeld (Hauptfeld  $p$ ) die Form

$$\mathbf{u}_m^\lambda = C(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_\lambda)/|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_\lambda|^3. \quad (36a)$$

Im Fall einer kräftefreien Kristall-Oberfläche wirkt das langsam veränderliche Zusatzfeld (''image field''  $s$ )<sup>25</sup> wie eine konstante Verzerrung<sup>15, 21</sup>

$$\varepsilon_s = \frac{8\pi}{3} \frac{1-2\nu}{1+\nu} \frac{c}{v} C. \quad (36b)$$

Darin ist  $\nu$  die Poissonsche Querkontraktionszahl. Man kann die folgenden Ergebnisse dazu benutzen, die Wirkung *realer* Defekte abzuschätzen, indem man für  $C$  einen effektiven Stärkeparameter  $C_{\text{eff}}$  einsetzt<sup>9, 13</sup>, gemäß

$$C_{\text{eff}} = \frac{1}{4\pi} \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} |\Delta v|.$$

Hier ist  $\Delta v$  die durch den Defekt verursachte Volumenänderung des Kristalles.

Beim Studium der Verzerrungsstreuung ist (36) zunächst vor allem zur Beschreibung leichterer Gitterverzerrungen benutzt worden<sup>1, 2, 6</sup>. Später wurde damit auch der Einfluß starker Verzerrungen untersucht<sup>12-15</sup>. Hier liegen für einige Größen bisher nur qualitative Ergebnisse vor; Vorfaktoren sind teilweise nicht- oder unrichtig angegeben. Im folgenden soll diese Lücke geschlossen werden. Für die beiden Grenzfälle kleiner und großer Verzerrungen lassen sich sowohl die Korrelationsfunktion als auch die Streufunktion in geschlossener Form angeben<sup>13, 14, 24</sup>. Für die komplizierteren Ausdrücke sollen hier aber nur die handlicheren Näherungen angegeben werden.

### 1. Die Korrelationsfunktion in den Grenzfällen großer und kleiner Abstände

Bragg-Reflexe und Huang-Streuung werden durch das Verhalten der Korrelationsfunktion bei großen Abständen zwischen den Streu-Zentren bestimmt.

Bei starken Verzerrungen in der Umgebung der Defekte erhält man wenn man in (13) von der Summation zur entsprechenden Integration übergeht, für den Realteil des Störungs-Exponenten im asymptotischen Grenzfall,

$$\begin{aligned} \text{Re } T_\infty &= 2c \int \{1 - \cos(C\mathbf{k}\mathbf{r}/r^3)\} d\tau \\ &= (16\pi/15) \sqrt{2\pi} c/v (|C| k)^{3/2}. \end{aligned} \quad (38)$$

Die Abschwächung der Reflexe und der Huang-Streuung ist durch  $\exp(-\text{Re } T_\infty)$  gegeben (statischer Debye-Waller-Faktor). Dabei entspricht  $\text{Re } T_\infty$  dem Bruchteil der Bereiche, die wegen starker Störungen ( $\mathbf{k}\mathbf{u} \gtrsim 0,6$ ) nicht zu langreichweiten Korrelationen beitragen.

Der Imaginärteil des Störungs-Exponenten ist nach (14) durch die makroskopische Deformation des Gitters gegeben. Aus der relativen Volumenänderung des Kristalls<sup>25</sup>

$$\Delta V/V = 12\pi \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{c}{v} C$$

folgt

$$\text{Im } T_\infty \approx -4\pi \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{c}{v} C \mathbf{k} \mathbf{r}_{mn}. \quad (39)$$

Für die Verschiebung der Reflexe und der Huang-Streuung ergibt sich daraus mit (25)

$$\Delta \mathbf{x}_B = -4\pi \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{c}{v} C \mathbf{k}. \quad (40)$$

Die stark verzerrten Gitterbereiche bestimmen das Verhalten der Korrelationsfunktion bei kleinen Abständen. Hier kann für den Störungs-Exponenten die Näherung (20) benutzt werden 1. Für den Beitrag des Hauptfeldes (36a) ergibt sich

$$T_{\text{op}} = \frac{c}{v} \int \{1 - \exp[iCk\mathbf{r}_{mn}\chi(\Omega)/r^3]\} d\tau.$$

Bei der Auswertung dieses Integrals ist es vorteilhaft, mit der radialen Integration zu beginnen. Eine Möglichkeit, diese auszuführen, besteht darin, das ganze Argument in der  $e$ -Funktion des Integranden durch eine neue Variable zu substituieren<sup>12</sup>:

$$\begin{aligned} \text{Re } T_{\text{op}} &= \frac{1}{3} \frac{c}{v} |C| k \mathbf{r}_{mn} \int |\chi| d\Omega \int_0^\infty \frac{1}{u^2} (1 - \cos u) du = \frac{\pi}{6} \frac{c}{v} |C| k \mathbf{r}_{mn} \int |\chi| d\Omega, \\ \text{Im } T_{\text{op}} &= -\frac{1}{3} \frac{c}{v} C k \mathbf{r}_{mn} \int \chi \int_{C k \mathbf{r}_{mn} \chi(\Omega)/R^3}^{\infty \text{sgn } C \chi} \frac{1}{u^2} \sin u du d\Omega. \end{aligned} \quad (41)$$

Bei der Berechnung von  $\text{Im } T_{\text{op}}$  muß man beachten, daß bei festgehaltenen Winkelkoordinaten das radiale Integral mit der oberen Grenze  $R$  divergiert. Man kann deshalb erst *nach* der Integration über den Raumwinkel zu  $R \rightarrow \infty$  übergehen. (Krivoglaz<sup>12</sup> und Dederichs<sup>15</sup> haben diese ungleichmäßige Konvergenz der radialen Integration nicht beachtet und dementsprechend irrtümlich von  $\int \chi(\Omega) d\Omega = 0$  auf  $\text{Im } T_0 = 0$  geschlossen.)

Verzichtet man auf die von Krivoglaz eingeführte Substitution, so läßt sich die ungleichmäßige Konvergenz des radialen Integrals durch einige partielle Integrationen beheben<sup>24</sup>. Die radiale Integration führt dann auf eine Bessel-Funktion, die anschließende Winkel-Integration auf elliptische Normal-Integrale. Für spezielle Werte des Winkels  $\Theta = \angle(\mathbf{k}, \mathbf{r}_{mn})$  vereinfachen sich diese erheblich,

für  $\Theta = 0, \pi$  zu

$$\begin{aligned} \text{Re } T_{\text{op}} &= \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} A, \\ \text{Im } T_{\text{op}} &= -\frac{2}{3} \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \ln \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}-1} \right\} \frac{C}{|C|} A; \end{aligned} \quad (42)$$

für  $\Theta = \pi/2$  zu

$$\text{Re } T_0 = A, \quad \text{Im } T_0 = 0,$$

wobei  $A = \frac{4\pi}{3} \frac{c}{v} |C| k r_{mn}$  ist.

Für den gesamten Verlauf zwischen diesen Werten lassen sich einfache Näherungen finden:

$$\begin{aligned} \text{Re } T_{\text{op}} &\approx A \{ 1 + 0,21 \cos^2 \Theta - 0,12 \cos^2 \Theta \ln |\cos \Theta| \} \\ &\quad (\text{Fehler} < 10\%), \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \text{Im } T_{\text{op}} &\approx A \{ 0,32 - 0,16 |\cos \Theta| \} \cos \Theta \\ &\quad (\text{Fehler} < 5\%). \end{aligned}$$

## 2. Korrektur der Einzeldefekt-Näherung

Die Ergebnisse der Einzeldefekt-Näherung für die unmittelbaren Umgebungen der Reflexe und für die reflexfernen Teile der Verzerrungsstreuung können aus einer früheren Arbeit<sup>14</sup> entnommen werden.

Im Bereich der Huang-Streuung sind die Ergebnisse der Einzeldefekt-Näherung durch den statischen Debye-Waller-Faktor  $\exp(-T_\infty)$  zu reduzieren. Die in Einzeldefekt-Näherung resultierenden Interferenzterme in den Ausläufern der Verzerrungsstreuung sind durch einen variablen Dämpfungsfaktor zu korrigieren, dessen Exponent nach (30) aus  $T_0(\mathbf{r}_{mn})$  berechnet werden kann. Dabei hat man für  $\mathbf{r}_{mn}$  den Abstand  $\mathbf{r}_{s_1 s_2}$  der Stellen stationärer Phase einzusetzen. Auch diese können der genannten Arbeit entnommen werden:

$$\begin{aligned} r_{s_1 s_2} &= 2 r_s = 2^{2/3} \left( \frac{|C| k}{\chi} \right)^{1/3} (\cos \vartheta + \sqrt{8 + \cos^2 \vartheta})^{1/3}, \\ \cos^2 \Theta_s &= \frac{1}{12} (\cos \vartheta + \sqrt{8 + \cos^2 \vartheta})^2 - \frac{1}{3}. \end{aligned}$$

Darin ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $C\mathbf{k}$  und  $\mathbf{x}$  und  $\Theta$  derjenige zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{r}_{mn}$ . Unter Benutzung von (43) erhält man hieraus eine Näherung für den Dämpfungs-Exponenten. Es zeigt sich, daß dieser hinreichend gut durch

$$\begin{aligned} \text{Re } T(\mathbf{r}_{s_1 s_2}) &\approx \frac{8\pi}{3} \frac{c}{v} \frac{(|C| k)^{4/3}}{\chi^{1/3}} \\ &\quad \times (\sin^2 \vartheta/2 + 1,5 \cos^2 \vartheta/2) \end{aligned} \quad (44)$$

beschrieben wird.

Mit diesen Korrekturfaktoren können wir für die Verzerrungsstreuung zusammenfassend schreiben \*:

für  $|C| k \chi^2 \ll 1$ :

$$I_V \approx c N \frac{|F|^2}{v^2} \exp \left\{ -\frac{16\pi}{15} \sqrt{2} \pi \frac{c}{v} (|C| k)^{3/2} \right\} \left\{ 16\pi^2 (C k)^2 \frac{\cos^2 \vartheta}{\chi^2} + \frac{64\pi^2}{15} \sqrt{2\pi} (|C| k)^{5/2} \frac{\cos \vartheta}{\chi} \right\} \quad (45)$$

für  $|C| k \chi^2 \gg 1$ :

$$\begin{aligned} I_V &\approx 128 \frac{\pi^3}{27} c N \frac{|F|^2}{v^2} \frac{|C| k}{\chi^4} f(\vartheta) \left\{ 1 + \sin[3(2|C| k \chi^2)^{1/3} g(\vartheta)] \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left[ -\frac{8\pi}{3} \frac{c}{v} \frac{(|C| k)^{4/3}}{\chi^{1/3}} (\sin^2 \vartheta/2 + 1,5 \cos^2 \vartheta/2) \right] \right\} \end{aligned} \quad (46)$$

mit  $f(0) = g(0) = 1$ .

Der in (46) enthaltene Dämpfungsfaktor reicht nicht aus, die schlechte Beobachtbarkeit der Interferenzterme<sup>18, 19</sup> zu erklären. Da starke Verzerrun-

gen des Gitters vor allem durch Defekt-Agglomerate erzeugt werden, dürfte die schwache Ausprägung der Oszillationen in der Intensitätsverteilung haupt-

sächlich auf starke Schwankungen in der Agglomerat-Größe (Stärke-Parameter  $C$ ) zurückzuführen sein.

### 3. Große Gitterstörungen

Mit zunehmenden Gitterstörungen,  $T_\infty > 1$ , wird die in der Intensitätsverteilung enthaltene Information über die Einzeldefekte immer geringer. Gemäß (46) lassen die *asymptotischen* Bereiche der Verzerrungssreuung am längsten Rückschlüsse auf die Einzeldefekte zu. Eine pauschale Information gibt die Maximal-Intensität beziehungsweise die integrale Breite der Verteilung. Einen Näherungswert für die Maximal-Intensität kann man auf verschiedene Weise finden; entweder durch Abschätzung des Integrals

$$I_{\max} = N \frac{|F|^2}{v} \int \exp\{-\operatorname{Re} T_0(\mathbf{r}_{mn})\} d\tau_{mn};$$

oder, unter Benutzung von (22), durch Abschätzung der Häufigkeitsverteilung der maßgebenden Verzerrungen in den leichter verzerrten Gittergebieten für eine Modell-Verteilung der Defekte — oder durch einen Ansatz, der die richtige integrale Intensität und im Mittel das richtige, durch (46) beschriebene, asymptotische Verhalten liefert. Man erhält

$$I_{\max} \approx 0,27 N |F|^2 v^2 (c |C| K)^{-3}; \quad (47)$$

und daraus mit

$$(4\pi/3) R_z^3 = (\int I d\tau_z) / I_{\max}$$

den integralen Radius  $R_z$  der Verteilung im reziproken Gitter\*\*

$$R_z \approx (c/v) |C| K. \quad (48)$$

Für die Debye-Scherrer-Linien (23) lassen sich die Maximal-Intensität und die integrale Breite exakt angeben:

$$I_{\text{DS}}^{\max} = \frac{9\sqrt{3}}{4\pi} \frac{N |F|^2}{c |C| K^3}; \quad B_{\text{DS}} = \frac{(2\pi)^3 c}{9\sqrt{3} v} |C| K. \quad (49)$$

\* Die tatsächlich zu beobachtenden Oszillationen in der Intensitätsverteilung sind vor allem deswegen verwaschen, weil die im Kristall vorhandenen Defekte unterschiedliche Verzerrungsfelder verursachen.

\*\* Die bei Krivoglaz<sup>12</sup> auf S. 254 angegebene Maximal-Intensität ist um einen Faktor 2 zu klein, der integrale Radius um 25% zu groß.

<sup>1</sup> H. Ekstein, Phys. Rev. **68**, 120 [1945].

<sup>2</sup> K. Huang, Proc. Roy. Soc. London A, **190**, 102 [1947].

<sup>3</sup> T. Matsubara, J. Phys. Soc. Japan **7**, 270 [1952].

<sup>4</sup> H. Kanzaki, J. Phys. Chem. So. **2**, 107 [1957].

<sup>5</sup> W. Cochran, Acta Cryst. **9**, 259 [1956].

<sup>6</sup> B. Borie, Acta Cryst. **10**, 89 [1957]; **12**, 280 [1959].

### 4. Die Lage der Quasi-Linien

Die Verschiebung der Quasi-Linien gegenüber den reziproken Gitterpunkten des ungestörten Gitters wird durch  $\operatorname{Im} T_0$  beschrieben. Mit (24), (36 b) und (42) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\Delta z}{k} &= -\frac{4\pi}{3} \left\{ 2 \frac{1-2v}{1+v} + \frac{2}{3} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \ln \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}-1} \right] \right\} \frac{c}{v} C \\ &\approx -\frac{4\pi}{3} \left\{ 2 \frac{1-v}{1+v} + 0,16 \right\} \frac{c}{v} C. \end{aligned} \quad (50)$$

Die Quasi-Linien sind also weniger stark verschoben als die regulären Reflexe<sup>26</sup>.

Das Ergebnis (50) erhält man, entsprechend der Stokes-Wilsonschen Näherung, auch durch Berechnung des Mittelwertes der maßgeblichen Verzerrungen. Für die durch (50) beschriebene Verschiebung der Linien ist der Mittelwert der durch die Richtung von  $\mathbf{k}$  definierten Komponenten  $\varepsilon_{\mathbf{kk}}$  des Verzerrungs-Tensors maßgebend, wobei die unmittelbare Umgebung der Defekte durch eine Bedingung

$$|\varepsilon_{\mathbf{kk}}| \leq |\varepsilon_{\mathbf{kk}}|_{\max}$$

aus dem Mittelungsbereich auszuschließen ist. Diese Begrenzung des Mittelungsbereiches im Gitter entspricht im reziproken Gitter einem Abschneiden der Streufunktion durch zwei Ebenen, die senkrecht zum reziproken Gitterpunkt und symmetrisch zu seinem Endpunkt liegen. Bei einer anderen Begrenzung der Bereiche können sich Werte für die Verschiebung der Quasi-Linien ergeben, die sich wesentlich von dem in (50) angegebenen Wert unterscheiden. Dies ist eine Folge der Nullpunkts-Singularität des mit (36) zugrundegelegten Verschiebungsfeldes.

Herrn Professor Dr. O. Scherzer danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

<sup>7</sup> J. W. Flocken u. J. R. Hardy, Phys. Rev. B **1**, 2472 [1970].

<sup>8</sup> H. Trinkaus, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 307 [1972].

<sup>9</sup> H. Trinkaus, Phys. Stat. Sol. (b) **54**, 209 [1972].

<sup>10</sup> P. Ehrhart, Jülich-810-FF [1971].

<sup>11</sup> H. Lohstöter, H. Spalt u. H. Peisl, Phys. Rev. Letters **29**, 224 [1972].

<sup>12</sup> M. A. Krivoglaz, Theory of X-ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum Press, New York 1969.

<sup>13</sup> H. Trinkaus, Dissertation, Darmstadt D-17, 1969.

<sup>14</sup> H. Trinkaus, Z. Angew. Phys. **31**, 229 [1971].

<sup>15</sup> P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **4**, 1041 [1971].

<sup>16</sup> A. R. Stokes u. A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. London **56**, 174 [1944].

- <sup>17</sup> M. Wilkens, *Phys. Stat. Sol.* **2**, 692 [1962]; **2**, 1508 [1962].  
<sup>18</sup> H. Spalt, *Z. Angew. Phys.* **29**, 269 [1970].  
<sup>19</sup> H. Trinkaus, H. Spalt u. H. Peisl, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2**, K 97 [1970].  
<sup>20</sup> D. T. Keating, *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 771 [1968].  
<sup>21</sup> E. Eisenriegler, 1968; *Crystal Lattice Defects* **2**, 181 [1971].  
<sup>22</sup> C. R. Hall, *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 919 [1969].  
<sup>23</sup> S. B. Austermann u. K. T. Miller, *Phys. Stat. Sol.* **11**, 241 [1965].  
<sup>24</sup> H. Trinkaus, *Acta Cryst.*, demnächst.  
<sup>25</sup> J. D. Eshelby, *Solid State Phys.* **3**, 79 [1956].  
<sup>26</sup> C. J. Howard, *Acta Cryst. A* **27**, 613 [1971].

## Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie $\chi_a$ und der Rotationsviskosität $\gamma_1$ nematischer Flüssigkeiten

G. Heppke und F. Schneider

Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28a**, 994–1001 [1973]; eingegangen am 1. März 1973)

*Determination of the Anisotropy of the Magnetic Susceptibility  $\chi_a$  and of the Twist Viscosity  $\gamma_1$  in Nematic Liquid Crystals*

A glass sphere filled with a nematic liquid crystal has been suspended in a homogeneous magnetic field by a thin thread with known restoring moment. Sudden changes of the field direction with respect to the director of the nematic liquid crystal cause rotary oscillations of the sphere. This motion is studied for various initial conditions as a function of field strength. In general, we observe damped oscillations superimposed by an exponential decay function, a theoretical description of which is given in terms of coupled differential equations. Their solution provides two parameters: The field dependence of the oscillation frequency yields the anisotropy of the magnetic susceptibility  $\chi_a$ . The twist viscosity  $\gamma_1$  can be calculated from the damping of the oscillations as well as from the exponential decay function obtained with high magnetic fields. For MBBA we find  $\chi_a = 1.32 \times 10^{-7}$  at 22 °C.  $\gamma_1$  differs for both methods which is being discussed.

### 1. Einleitung

Für nematische Flüssigkeiten ist es kennzeichnend, daß bereits geringe Magnetfeldstärken ausreichen, um größere Proben homogen zu orientieren<sup>1, 2</sup>. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die nematische Flüssigkeit wird durch die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität bedingt, die daher eine wichtige Eigenschaft der nematischen Phase darstellt. Die Kenntnis ihrer Größe ist zur Beschreibung der Orientierung sowohl unter statischen als auch dynamischen Bedingungen nötig. Entsprechend liefern Untersuchungen der elastischen<sup>3, 4</sup> und viskosen<sup>2, 5</sup> Eigenschaften oft nur das Verhältnis der interessierenden Meßgröße zur Suszeptibilitätsanisotropie.

Weiterhin stellt die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität die zuverlässigste Meßgröße zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades dar<sup>6</sup>. Wenn die Suszeptibilitätsanisotropie des entsprechenden Einkristalls bekannt ist, kann der Ordnungsgrad absolut bestimmt werden<sup>7</sup>.

Die magnetischen Eigenschaften von p-Azoxyanisol (PAA) wurden bereits von Föex<sup>8</sup> mit einer magnetischen Waage untersucht, entsprechende Experi-

mente wurden in neuerer Zeit wieder von Gasparoux et al.<sup>9</sup> sowohl am N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butyylanilin (MBBA) als auch am PAA durchgeführt. Die Suszeptibilitätsanisotropie ergibt sich bei diesen Untersuchungen aus der Differenz der Meßwerte der nematischen und der isotropen festen bzw. flüssigen Phase. In einem weiteren Experiment haben Gasparoux und Prost<sup>10</sup> die von Zwetkoff<sup>11, 12</sup> angegebene Methode wieder aufgegriffen, bei der das von einem rotierenden Magnetfeld auf eine nematische Probe ausgeübte Drehmoment gemessen wird. Allerdings weisen die nach beiden Methoden bestimmten Meßwerte einen Unterschied von ca. 20% auf, der von den Autoren auf Schwierigkeiten bei der Methode mit dem rotierenden Magnetfeld zurückgeführt wird.

Die hier vorgeschlagene Methode zur Ermittlung der Suszeptibilitätsanisotropie entspricht dem Verfahren mit einem Drehmagnetometer für Einkristalle<sup>13</sup>, bei dem die Suszeptibilitätsanisotropie aus der Erhöhung der Schwingungsfrequenz mit der Magnetfeldstärke bestimmt wird. Die Verwendung einer nematischen Phase an Stelle des Einkristalls bringt die Schwierigkeit mit sich, folgende Voraussetzungen zu erfüllen: Einerseits muß in der Probe