

Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932.)

Die in Teil I entwickelte Theorie der Sekundärstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden von Kristallen wird weiter ausgearbeitet. Nach dieser Theorie ist die Sekundärstruktur dadurch verursacht, daß die von den Röntgenquanten beim Absorptionsprozeß aus den Atomen losgelösten Elektronen den Kristall in einer gegebenen Richtung nicht mit allen Werten der Energie durchlaufen können, sondern ein aus erlaubten und verbotenen Zonen bestehendes Energiespektrum haben. Es wird gezeigt, warum im Absorptionskoeffizienten endliche Schwankungen übrig bleiben, trotzdem die Lage dieser Zonen richtungsabhängig ist und die beobachteten Absorptionsbanden einen über alle Fortpflanzungsrichtungen der Elektronen integrierten Effekt darstellen. Anschließend wird untersucht, inwieweit es möglich ist, die einzelnen Minima, ähnlich wie die Linien eines Debye-Scherrer-Diagramms, den verschiedenen Reflexionen der Elektronen an den Gitterebenen zuzuordnen.

Einleitung. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde eine neuartige Deutung der Sekundärstruktur gegeben, die in den Röntgenabsorptionsbanden vieler Kristalle und namentlich von Metallen im festen Zustand wahrgenommen wird, und die in einer mehr oder weniger ausgeprägten Schwankung des Absorptionskoeffizienten an der kurzwelligen Seite der Hauptkante über einen Bereich von der Größenordnung einiger hundert Volt besteht²⁾. Es wurde dabei von dem Gedanken ausgegangen, daß nach der Ionisation durch das Röntgenquant das losgelöste Elektron sich im periodischen Potentialfeld des Kristallgitters bewegen muß. Dies bringt es mit sich, daß für eine gegebene Bewegungsrichtung nicht wie bei freien Elektronen alle Werte der Energie zulässig sind, sondern daß das Energiespektrum des Elektrons aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite besteht. Das Röntgenquant kann hiernach ein Elektron nur dann in der gegebenen Richtung auslösen und dadurch absorbiert werden, wenn es das Elektron in eine erlaubte Zone bringen würde. Die so entstehende Absorptionskurve, in welcher der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Frequenz abwechselnd Null und endlich ist, muß dann noch über alle Fortpflanzungsrichtungen der losgelösten Elektronen integriert werden. Da die Lage

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931.

²⁾ G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928; D. Coster u. M. Wolf, Nature **124**, 652, 1929; B. Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930; J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931; D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **70**, 306, 1931.

der verbotenen Zonen richtungsabhängig ist, bleiben letzten Endes in der Absorptionskurve nur noch Schwankungen übrig.

Diese Deutung konnte im Gegensatz zu anderen Erklärungen (chemische Bindung, mehrfache Elektronensprünge) allen Erscheinungen gerecht werden. So erlaubte sie einzusehen, warum bei einatomigen Gasen und Dämpfen nie eine ausgebreitete Sekundärstruktur auftritt¹⁾, und warum bei Kristallen die Abstände aufeinanderfolgender Minima mit wachsender Temperatur kleiner werden, während diese gleichzeitig an Schärfe verlieren²⁾. Seit ihrer Formulierung sind eine Reihe weiterer Arbeiten erschienen, die sehr aufschlußreiches Material bringen. In der *K*-Absorptionsbande von Kalium beobachtete Lindsay³⁾ an den Kristallen KCl, KBr, KJ eine Struktur, die für alle drei Substanzen ganz analog ist, bei der aber die Abstände der Minima sich umgekehrt wie die Quadrate der (hier erheblich verschiedenen) Gitterkonstanten verhalten, ganz in Übereinstimmung mit der Theorie. Ferner konnten Coster und Veldkamp⁴⁾ zum ersten Male auch bei einer *L*-Kante, nämlich der Kante L_{III} von Gold, die Existenz einer Feinstruktur nachweisen, wie man sie ja auch auf Grund obiger Betrachtungen erwarten sollte. An Hand ihrer Messungen an Cu, Pt und Au, die alle kubisch flächenzentriert kristallisieren, an Fe, das kubisch körperzentriert kristallisiert, und an Zn, das hexagonal ist, konnten sie weiterhin zeigen, daß der Typus der Sekundärstruktur für Stoffe im selben Kristallsystem übereinstimmt, und die Minima mit erheblicher Näherung zur Deckung gebracht werden können, wenn man ihre energetischen Abstände mit den Quadraten der Gitterkonstanten multipliziert, daß dagegen der Typus der Sekundärstruktur für Stoffe in verschiedenen Kristallsystemen wesentlich andersartig ausfällt. Schließlich gelang ihnen durch Untersuchung der *K*-Kante von Cu und der L_{III} Kante von Au an den reinen Substanzen und an einem Mischkristall aus 50% Cu und 50% Au der Nachweis, daß in letzterem die Feinstruktur an beiden Kanten, sowohl was die Abstände der Minima als auch was die Größe der Schwankungen betrifft, identisch ist, während bei den reinen Substanzen in beider Hinsicht ein deutlich wahrnehmbarer Unterschied besteht. Auch dies ist nach der Theorie zu erwarten, da ja im Mischkristall die Endzustände der Absorption für die aus den Cu-Atomen und für die aus den Au-Atomen entfernten Elektronen dieselben sind.

¹⁾ D. Coster u. J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926; J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.

²⁾ J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931.

³⁾ G. A. Lindsay, ZS. f. Phys. **71**, 735, 1931.

⁴⁾ D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191, 1932.

Es tritt nun zunächst die Frage auf, warum bei der früher erwähnten Integration des Absorptionskoeffizienten über alle Fortpflanzungsrichtungen der aus den Atomen durch den Ionisationsprozeß herausgeworfenen Elektronen in der Absorptionsbande überhaupt noch Schwankungen übrig bleiben. Nach der Zusammenfassung einiger allgemeiner Ergebnisse über die Mechanik der Elektronen im Gitter in § 1 wird in § 2 eine Deutung dieser Tatsache gegeben. Auf Grund der neuesten Messungen von Coster und Veldkamp, die bei manchen Substanzen zahlreiche Maxima und Minima verschiedener Höhe in der Sekundärstruktur erkennen lassen, wird man sich weiterhin fragen, ob es möglich ist, dieselben ähnlich wie die Linien eines Debye-Scherrer-Diagramms mit den verschiedenen Reflexionen der Elektronen an den Gitterebenen in Zusammenhang zu bringen. In § 3 soll gezeigt werden, inwieweit eine derartige Zuordnung sinnvoll ist.

§ 1. *Allgemeine Eigenschaften der Elektronen in Kristallgittern.* Wir betrachten die Bewegung eines Elektrons in einem Kristallgitter, das wir der Einfachheit halber als kubisch voraussetzen, und das die Gitterkonstante d haben möge. Wir wollen annehmen, daß wir für das gegebene Elektron den Einfluß der Atomkerne und Elektronen, aus denen das Gitter aufgebaut ist, durch ein Potentialfeld $V(x, y, z)$ ersetzen können, welches in den Richtungen der drei Kubusachsen x, y, z ebenso wie das Gitter selbst die Periode d besitzt. Eine solche Annahme dürfte dieselben Gültigkeitsgrenzen haben wie die in der Theorie der Atomspektren häufig gemachte Voraussetzung, daß man bei der Beschreibung der Bewegung eines Elektrons die Wirkung des Atomkerns und der übrigen Elektronen durch ein geeignetes zentrales Kraftfeld ersetzen darf. Die Wellengleichung des Elektrons lautet dann

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [W - \sigma V(x, y, z)] \psi = 0,$$

wobei h die Plancksche Konstante, μ die Elektronenmasse und W die Energie bedeutet. Das Nullniveau der Energie sei dabei so gewählt, daß der räumliche Mittelwert des Potentials V verschwindet. V ist noch mit einem Parameter σ multipliziert, der für den wirklichen Kristall den Wert 1 hat. Indem wir σ von 1 nach 0 gehen lassen, machen wir den Übergang vom wirklichen Kristall zum Grenzfall der freien Elektronen.

Fragen wir nach den Lösungen der Wellengleichung mit der Periode Gd in den Richtungen x, y und z , wobei G eine ganze Zahl ist, so haben diese nach Bloch¹⁾ die Form

$$\psi_{lmn} = u_{lmn}(x, y, z) e^{2\pi i(lx + my + nz)/Gd}. \quad (1)$$

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. 52, 555, 1928.

u ist hier eine Funktion, die ebenso wie V die Periode d in den drei Koordinatenrichtungen hat. Die Größen l, m, n können alle ganzzahligen Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen. Sie unterscheiden die verschiedenen Bewegungszustände und können darum als Quantenzahlen bezeichnet werden. Durch die Periode Gd wird im Gitter ein Würfel mit Kanten von dieser Länge, parallel den Koordinatenachsen, definiert. Die Beschränkung auf Lösungen der oben erwähnten Art, die erst vielleicht etwas künstlich anmutet, hat denselben Sinn wie die Einführung eines endlichen, meist würfelförmigen Volumens in der Theorie der Eigenschwingungen eines Hohlraumes. Sie bietet den Vorteil, daß die zugehörigen stationären Zustände diskret liegen und abgezählt werden können. Lassen wir G nach Unendlich streben, so werden die Größen

$$\frac{l}{Gd} = a, \quad \frac{m}{Gd} = b, \quad \frac{n}{Gd} = c$$

kontinuierlich veränderlich. Die Lösung erhält dann die Form

$$\psi_{abc} = u_{abc}(x, y, z) e^{2\pi i(ax + by + cz)} \quad (2)$$

und kann durch Angabe von a, b und c gekennzeichnet werden.

Für $\sigma = 0$, d. h. für freie Elektronen, geht die Lösung (1) in die gewöhnliche De Brogliesche Welle eines freien Teilchens über:

$$\psi_{lmn}^0 = e^{2\pi i(lx + my + nz)/Gd}. \quad (3)$$

Um sie in bezug auf den Würfel mit der Kantenlänge Gd zu normieren, ist sie noch mit dem Faktor $(Gd)^{-3/2}$ zu multiplizieren. Entsprechend geht der Ausdruck (2) in

$$\psi_{abc}^0 = e^{2\pi i(ax + by + cz)}$$

über. Die De Brogliesche Wellenlänge ist dabei

$$\lambda = Gd(l^2 + m^2 + n^2)^{-1/2} = (a^2 + b^2 + c^2)^{-1/2}. \quad (4)$$

Die Koeffizienten von x, y und z im Exponenten haben jetzt einen einfachen physikalischen Sinn, denn es gilt

$$\frac{l}{Gd} = a = \frac{p_x}{h}, \quad \frac{m}{Gd} = b = \frac{p_y}{h}, \quad \frac{n}{Gd} = c = \frac{p_z}{h},$$

wo p_x, p_y und p_z die Impulskomponenten des Elektrons bedeuten. Die Energie ist demzufolge

$$W^0 = \frac{h^2}{2\mu G^2 d^2} (l^2 + m^2 + n^2) = \frac{h^2}{2\mu} (a^2 + b^2 + c^2). \quad (5)$$

Sie ist eine stetige Funktion der Zustandsgrößen a, b, c , die alle Werte von Null bis Unendlich annimmt.

Wir können nun fragen, wie die Energie im Falle $\sigma \neq 0$ von l, m, n oder a, b, c abhängt. Diese Frage ist allgemein von Bloch (l. c.) und Morse¹⁾ nach einem Störungsverfahren untersucht worden, während einige ein-dimensionale Spezialfälle von Strutt, von Kronig und Penney und von Hill²⁾ streng behandelt worden sind. Brillouin³⁾ hat eine Darstellungsweise für den zwei- und dreidimensionalen Fall angegeben, die zur Veranschaulichung der Ergebnisse besonders geeignet ist, und wir schließen uns derselben im folgenden an. Obwohl wir die Formeln gleich für ein dreidimensionales kubisches Gitter ableiten werden, wollen wir uns in den bei der Diskussion erforderlichen Diagrammen auf ein zweidimensionales quadratisches Gitter beziehen, da alles hier viel leichter und übersichtlicher zu zeichnen ist und die wesentlichen Züge auch schon dort vorhanden sind. Der Leser kann sich leicht an Hand eines räumlichen Gittermodells die ganz analogen geometrischen Verhältnisse im dreidimensionalen Falle klar machen.

Wir gehen von den Energieniveaus (5) des freien Elektrons als nullter Näherung aus und betrachten $\sigma V(x, y, z)$ als Störungsfunktion. Die gestörten Energieniveaus sind gegeben durch

$$W = W^0 + \sigma W^1 + \sigma^2 W^{(2)} + \dots$$

Um ihre Verschiebung gegenüber den ungestörten Niveaus zu berechnen, benötigen wir die Matrixelemente von V . Unter Benutzung von Gleichung (3) sieht man, daß

$$V(l, m, n; l', m', n') = \frac{1}{G^3 d^3} \int \bar{\psi}_{lmn}^0 V \psi_{l'm'n'}^0 dx dy dz,$$

integriert über den Würfel mit Kantenlänge Gd , nur dann von Null verschieden ist, wenn die Beziehungen

$$l' = l - \alpha G, \quad m' = m - \beta G, \quad n' = n - \gamma G \quad (6)$$

mit ganzen Zahlen α, β, γ erfüllt sind. Dann ist

$$V(l, m, n; l', m', n') = V_{\alpha\beta\gamma},$$

wo

$$V_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{d^3} \int V e^{-2\pi i(\alpha x + \beta y + \gamma z)/d} dx dy dz,$$

¹⁾ P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930.

²⁾ M. J. O. Strutt, Ann. d. Phys. **86**, 319, 1928; R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931; E. L. Hill, Phys. Rev. **37**, 785, 1931.

³⁾ L. Brillouin, Journ. de phys. **1**, 377, 1930.

integriert über eine Zelle des Gitters, den Fourierkoeffizienten $\alpha\beta\gamma$ in der Fourierentwicklung von V bedeutet. Für die Störungsenergie erster Ordnung gilt

$$W_{lmn}^1 = V(l, m, n; l, m, n) = 0,$$

da der konstante Term in der Fourierentwicklung von V wegen der eingangs über den Nullpunkt der Energie gemachten Annahme verschwindet. Für die Störungsenergie zweiter Ordnung gilt im allgemeinen

$$W_{lmn}^{(2)} = \sum_{l'm'n'} \frac{|V(l, m, n; l', m', n')|^2}{W_{lmn}^0 - W_{l'm'n'}^0} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{|V_{\alpha\beta\gamma}|^2}{W_{lmn}^0 - W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0}. \quad (7)$$

Dieser Ausdruck versagt jedoch, wenn einer der Nenner sehr klein oder Null wird, während im zugehörigen Zähler $V_{\alpha\beta\gamma}$ endlich ist. Dann liegt ein störendes Energieniveau in unmittelbarer Nähe des gegebenen oder fällt mit ihm zusammen. Man kann in diesem Falle den Einfluß der übrigen störenden Energieniveaus im Vergleich zu dem des eben erwähnten vernachlässigen und die Energieverschiebung exakt berechnen. Es gilt

$$W_{lmn} = \frac{1}{2} (W_{lmn}^0 + W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (W_{lmn}^0 - W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0)^2 + |V_{\alpha\beta\gamma}|^2}. \quad (8)$$

Die Wahl des Vorzeichens bestimmt sich dabei so, daß der gestörte Energiewert W_{lmn} unterhalb oder oberhalb des ungestörten Energiewertes W_{lmn}^0 zu liegen kommt, je nachdem $W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0$ größer oder kleiner als W_{lmn}^0 ist.

Führen wir statt l, m, n wieder a, b, c ein, so nimmt die Bedingung für das Nullwerden der Nenner in Gleichung (7) nach Gleichung (5) die Form

$$\begin{aligned} a^2 + b^2 + c^2 &= \left(a - \frac{\alpha}{d}\right)^2 + \left(b - \frac{\beta}{d}\right)^2 + \left(c - \frac{\gamma}{d}\right)^2 \\ \text{oder} \quad \alpha a + \beta b + \gamma c &= \frac{1}{2d} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \end{aligned} \quad (9)$$

an. Führen wir neben dem xyz -Raum des Gitters noch einen abc -Raum ein, so stellt diese Gleichung dort eine Ebene dar, die nicht durch den Nullpunkt geht, da ja α, β, γ nicht alle drei Null sein können. Man sieht leicht ein, daß für die Zustände abc in unmittelbarer Nähe dieser Ebene, die auf derselben Seite wie der Nullpunkt liegen, in Gleichung (8) das negative Zeichen zu benutzen ist, für die an der anderen Seite dagegen das positive Zeichen. In der Ebene selbst erleidet deshalb die Energie einen plötzlichen Sprung vom Betrag $2|V_{\alpha\beta\gamma}|$. Für den zweidimensionalen Fall haben wir die Achsen a und b in Fig. 1 gezeichnet. An Stelle der Ebenen, auf denen die Energie diskontinuierlich ist, treten hier Gerade; zunächst die vertikalen

und horizontalen Geraden in Abständen $\frac{1}{2}d$ mit Ausnahme der a - und b -Achsen selbst; ferner schräge Gerade, von denen in Fig. 1 die zu den kleinsten Werten von α und β gehörigen eingetragen sind. Durch die Diskontinuitätsebenen oder Geraden werden im abc -Raum Zonen begrenzt, in denen die Energie eine stetige Funktion von a , b und c ist. Für den zweidimensionalen Fall sind in Fig. 1 nach Brillouin die ersten sechs Zonen durch verschiedene Schraffierung hervorgehoben. Jede von ihnen hat dieselbe Größe wie die erste, aus einem Quadrat bestehende Zone, da man durch geeignete Translation aller Teilstücke dies Quadrat gerade bedecken kann. Man rechnet leicht nach, daß im zweidimensionalen Fall G^2 , im dreidimensionalen Fall G^3 Zustände lmn in jede Zone fallen.

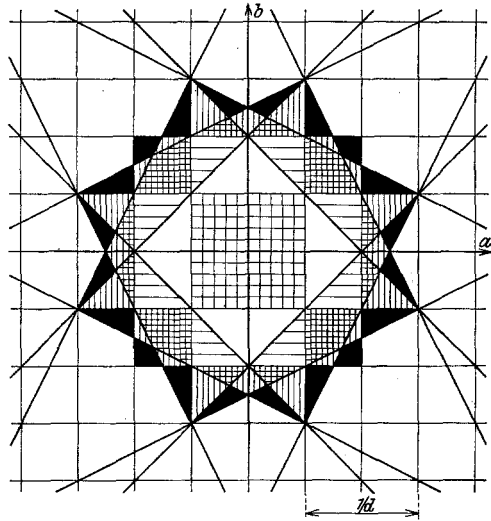


Fig. 1.

Die Bedingung (9) hat eine einfache physikalische Bedeutung. Für das freie Elektron sind ja die Größen $(a, b, c)/\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$ die Richtungskosinusse des Impulsvektors. Ebenso sind $(\alpha, \beta, \gamma)/\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$ nach Gleichung (9) die Richtungskosinusse der im abc -Raume auf der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ errichteten Normalen. Denken wir uns auch im xyz -Raume des Gitters durch sie eine Richtung definiert, so ist diese die Normale eines Systems von Netzebenen im Kristall. Man überzeugt sich leicht, daß diese Netzebenen einen gegenseitigen Abstand

$$\delta = \frac{j d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}$$

haben, wo j der größte gemeinsame Teiler von α, β, γ ist. Schreiben wir die Bedingung (9) in der Form

$$\frac{2 j d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \frac{\alpha a + \beta b + \gamma c}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} = \frac{j}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}, \quad (10)$$

so wird dies unter Berücksichtigung von Gleichung (4)

$$2 \delta \cos \vartheta = j \lambda,$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung des Elektrons und der Normalen des Systems von Netzebenen bedeutet. Das ist aber nichts anderes als die Braggsche Bedingung der selektiven Reflexion; d. h. wir haben hier das von Morse und Brillouin (l. c.) abgeleitete Resultat, daß für diejenigen Werte des Vektors a, b, c die Energie eine Diskontinuität hat, für welche die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist.

Wir haben bis jetzt so verfahren, als ob σV als kleine Abweichung vom Grenzfall $\sigma = 0$ der freien Elektronen behandelt werden dürfte. Im allgemeinen gilt dies aber im Grenzfall $\sigma = 1$ des wirklichen Kristalls für die tieferen Energieniveaus nicht mehr, da ja V in der Nähe der Kerne sogar negativ unendlich wird. Zwar bleibt nach den Gleichungen (1) und (2) die Charakterisierung der Energieniveaus mit Hilfe von l, m, n oder a, b, c auch dann bestehen, und ebenso sind die Diskontinuitätsebenen der Energie im abc -Raum dieselben. Aber die Darstellung der Energiewerte nach den Formeln (5) und (8) wird für kleine Werte von a, b und c sicher nicht mehr zutreffen. Für die Umgebung des Nullpunktes im abc -Raum kann man nun in anderer Weise die Energie bestimmen, wenn man bedenkt, daß die energetisch tiefsten Zustände der Elektronen im Gitter einer sehr festen Bindung an die einzelnen Kerne entsprechen. Wie Bloch (l. c.) zeigte, sind dann die Lösungen der Wellengleichung angenähert Linearkombinationen der Wellenfunktionen isolierter Atome in einem bestimmten Zustand, die sich an den verschiedenen Gitterpunkten befinden. Ist in jeder Gitterzelle nur ein Atom derselben Art vorhanden, im Würfel mit der Kantenlänge Gd also G^3 Atome, so gibt es in diesem Würfel zu jedem nicht-entarteten Zustand des Atoms gerade G^3 Linearkombinationen, d. h. G^3 Zustände des Gitters. Sind mehrere gleichartige Atome in einer Gitterzelle oder ist der Atomzustand noch entartet, so ist die Zahl der Gitterzustände ein ganzzahliges Vielfaches von G^3 . Die zugehörigen Energiewerte liegen dabei nahe beim Energiewert der isolierten Atome in dem betrachteten Zustand.

Auf Grund der früher gemachten Bemerkung über die Zahl der Zustände lmn in den einzelnen Zonen des abc -Raumes und der Tatsache, daß die Energie innerhalb dieser Zonen keine Unstetigkeit aufweist, kommen wir mit Brillouin (l. c.) zu der Folgerung, daß beim Übergang $\sigma = 0 \rightarrow \sigma = 1$ die innersten Zonen den tiefsten Zuständen des isolierten Atoms zugeordnet werden; so zwar, daß im Falle der Nichtentartung des Atomzustandes und bei Anwesenheit nur eines Atoms der betreffenden Art in jeder Gitterzelle

dem Atomzustand eine Zone entspricht, im entgegengesetzten Falle jedoch mehrere Zonen. Die Energie ist dann innerhalb dieser Zonen oder Zonengruppen praktisch unabhängig von a , b und c und angenähert gleich einem Energiewert des isolierten Atoms.

Zwischen der Umgebung des Nullpunktes im abc -Raum, für die der Grenzfall der festgebundenen Elektronen angenähert realisiert ist, und den äußeren Regionen, wo die Elektronen sich ungefähr wie frei verhalten, gibt es natürlich ein Übergangsgebiet, in welchem sich die Energie als Funktion von a , b und c formelmäßig schwer erfassen läßt. Für die im folgenden zu besprechenden Erscheinungen ist dies Gebiet jedoch von untergeordneter Bedeutung.

§ 2. *Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden.* Die Röntgenabsorptionsbanden entstehen dadurch, daß ein Elektron aus einer der innersten Zonen, in denen die Energie beinahe konstant ist, so daß sie als Röntgenterme fungieren, nach den äußeren Gebieten des abc -Raumes gebracht wird. Für einen bestimmten Anfangszustand, z. B. den K -Zustand des Elektrons, beginnt die Absorption bei einer Minimalenergie der einfallenden Röntgenstrahlung, welcher die Hauptkante der betreffenden Absorptionsbande entspricht, und erstreckt sich von hier nach höheren Energien zu. Die Existenz einer solchen Minimalenergie beruht auf der Besetzung der tieferen Energieniveaus nach dem Paulischen Verbot. In jeder Zone des abc -Raumes können nämlich von den im Würfel mit Kantenlänge Gd befindlichen Elektronen nur G^3 untergebracht werden, oder $2G^3$, wenn man noch die zweifache Einstellungsmöglichkeit des Elektronenspins berücksichtigt. Ist die Gesamtzahl der Elektronen pro Gitterzelle N , so wird zu ihrer Unterbringung im abc -Raum ein Gebiet von der Größe von $\frac{1}{2}N$ Zonen benötigt. Da die Energie in jeder Richtung anwächst, wenn man sich im abc -Raum vom Nullpunkt entfernt, besetzen die Elektronen bei ihrem Einbringen in das Potentialfeld des Gitters zunächst die Umgebung des Nullpunktes, danach die weiter außen liegenden Regionen. Am Ende ist das Gebiet des abc -Raumes besetzt, das von einer Fläche konstanter Energie $\bar{W} = \overline{W}$ mit einem Inhalt von $\frac{1}{2}N$ Zonen, d. h. mit einem Inhalt $\frac{1}{2}Nd^{-3}$, umschlossen ist. Liegt diese Grenzfläche in einem Gebiet des abc -Raumes, wo die Elektronen schon weitgehend als frei betrachtet werden dürfen, so ist sie nach Gleichung (5) angenähert eine Kugel. Mit Hilfe derselben Gleichung berechnet man leicht auf Grund des oben Gesagten den zugehörigen Wert \bar{W} :

$$\bar{W} = \frac{h^2}{8\mu d^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (11)$$

Im zweidimensionalen Gitter tritt an Stelle der Grenzkugel eine annähernd kreisförmige Grenzlinie, wie sie in Fig. 2 gezeichnet ist. Im Falle der Metalle, für die wir uns besonders interessieren, lehrt uns ihre elektrische Leitfähigkeit, daß die Elektronen in den höchsten besetzten Zuständen sich schon ziemlich leicht durch das Gitter bewegen können. Immerhin dürfte selbst dort der wirkliche Wert von \overline{W} erheblich von dem aus obiger Formel berechneten abweichen, wie wir auch später an einem Beispiel sehen werden.

Die Röntgenabsorption findet nun erst statt, wenn die Energie des eingestrahnten Röntgenquants hinreicht, um das Elektron aus dem gegebenen Anfangszustand außerhalb der Grenzfläche zu bringen. Wenn die Elektronen in den dort gelegenen Endzuständen sich genau wie freie Elektronen verhielten und den Einfluß der Kristallstruktur nicht mehr fühlten,

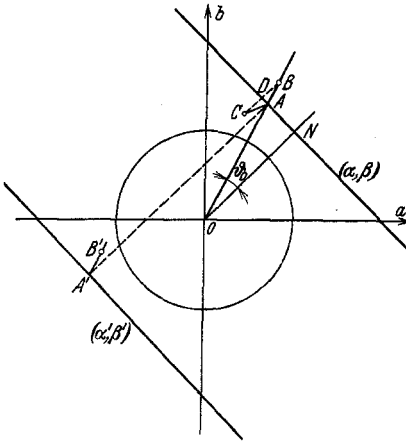


Fig. 2.

so erhielte man anschließend an die Hauptkante eine Absorptionskurve wie beim isolierten Atom; d. h. der Absorptionskoeffizient würde mit zunehmender Frequenz monoton abfallen. In Wirklichkeit machen sich aber auch außerhalb der Grenzkugel die Diskontinuitätsebenen der Energie noch geltend, und hierdurch soll gerade nach den in Teil I entwickelten Anschauungen die Feinstruktur der Absorptionsbanden bedingt werden. Bei den gleich zu gebenden quantitativen Betrachtungen

wollen wir voraussetzen, daß außerhalb der Grenzfläche die Elektronen genügend frei sind, um nach den in § 1 entwickelten Näherungsmethoden behandelt werden zu können. Diese Annahme trifft um so besser zu, je weiter wir außerhalb der Grenzfläche \overline{W} sind, d. h. je weiter wir uns in den Absorptionsbanden von der Hauptkante entfernen.

Wir wollen nun den Einfluß der einzelnen Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta$ gesondert untersuchen, und unterscheiden dabei zunächst zwei verschiedene Arten: solche, die ganz außerhalb der Grenzfläche liegen, und solche, welche die Grenzfläche schneiden. Für den zweidimensionalen Fall sind die entsprechenden Verhältnisse in Fig. 2 gezeichnet, wenn die Diskontinuitätsgerade α, β den Grenzkreis nicht schneidet. Wir betrachten die Elek-

tronen, deren Bewegungsrichtung nach dem Absorptionsprozeß innerhalb eines vorgegebenen infinitesimalen Raumwinkels liegt. In Fig. 2 heißt jene Richtung OA . Ihr Schnittpunkt mit der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ entspricht bei freien Elektronen einem Energiewert W_0 , der sich mit Hilfe der Gleichungen (5) und (10) zu

$$W_0 = \frac{h^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8 \mu a^2 \cos^2 \vartheta_0} \quad (12)$$

bestimmt. Dabei ist ϑ_0 der Winkel zwischen der vorgegebenen Richtung und der Normalen auf der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$; in Fig. 2 also der Winkel NOA .

Wenn sich der Schnittpunkt außerhalb der Grenzfläche befindet, wird die von den oben genannten Elektronen herrührende Absorption in der Nähe von W_0 einen anomalen Verlauf zeigen. Die ausgezogene Kurve

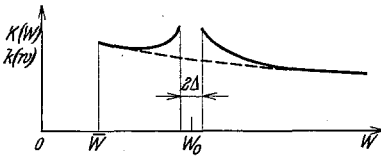


Fig. 3 a.

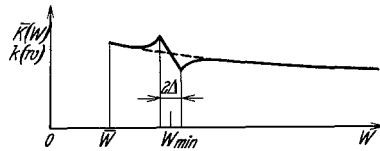


Fig. 3 b.

in Fig. 3 a soll den wirklichen Absorptionskoeffizienten in seiner Abhängigkeit von der Energie darstellen, während die punktierte Kurve sich auf den Absorptionskoeffizienten bezieht, wie er in Abwesenheit der von der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ herrührenden Störung aussehen würde. Die erste Kurve kann man sich aus der zweiten dadurch entstanden denken, daß die Zustände der Elektronen innerhalb des betrachteten Raumwinkels, deren Energien Werte zwischen w und $w + dw$ hatten, durch die Störung in ein Energieintervall von W bis $W + dW$ verlagert sind. Der Zusammenhang zwischen W und w ist dabei durch Gleichung (8) gegeben. Wir müssen bei Anwendung jener Formel nur zu jedem Zustand den störenden finden. Wir erläutern dies an Fig. 2. Auf der gegenüberliegenden Seite von O im gleichen Abstand von O konstruieren wir eine zu $\alpha\beta$ parallele Gerade $\alpha'\beta' = -\alpha - \beta$. Den zum Schnittpunkt A mit Energie W_0 gehörigen störenden Zustand A' erhält man durch senkrechte Projektion von A auf $\alpha'\beta'$, wie man sich mit Hilfe der Gleichungen (6) leicht überlegt. Den zu einem anderen Zustand B mit Energie w gehörigen Zustand B' erreicht man von A' aus durch dieselbe Translation wie B von A aus. Die ungestörte Energie von B' ist nun dieselbe wie die vom Zustand C , der zu A in bezug auf die Gerade $\alpha\beta$

spiegelbildlich liegt. Da die Störung nur für solche Punkte B auf der Geraden OA merklich ist, die nahe bei A liegen, ist in Abwesenheit der Störung der mittlere Energiewert von B und C gleich dem von D , und der halbe Energieunterschied von B und C gleich dem von B und D :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}(W_B + W_{B'}) &= \frac{1}{2}(W_B + W_C) = W_D = W_0 + (w - W_0) \sin^2 \vartheta_0, \\ \frac{1}{2}(W_B - W_{B'}) &= \frac{1}{2}(W_B - W_C) = W_B - W_D = (w - W_0) \cos^2 \vartheta_0.\end{aligned}$$

Das sind aber die Größen, die wir in Gleichung (8) benötigen, und wir bekommen für den gestörten Energiewert

$$W = W_0 + (w - W_0) \sin^2 \vartheta_0 \pm \sqrt{(w - W_0)^2 \cos^4 \vartheta_0 + \Delta^2}, \quad \Delta = |V_{\alpha\beta\gamma}|, \quad (13)$$

worin die positive Wurzel für $w > W_0$, die negative für $w < W_0$ zu nehmen ist.

Man sieht aus dieser Formel, daß aus dem Energieintervall $W_0 - \Delta < w < W_0 + \Delta$ alle Zustände herausgebracht und zu beiden Seiten desselben aufgehäuft werden. In diesem Intervall ist also überhaupt keine Absorption durch Elektronen möglich, deren Bewegungsrichtung nach dem Absorptionsprozeß in dem betrachteten Raumwinkel liegt. Nehmen wir an, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten sich durch die Störung nicht merklich ändern, so können wir die Form der neuen Absorptionskurve $K(W)$ aus der alten $k(w)$ für $W < W_0 - \Delta$ und $W > W_0 + \Delta$ mit Hilfe der Beziehung

$$K(W) dW = k(w) dw$$

oder

$$K(W) = k(w) \frac{dw}{dW}$$

berechnen. Aus der Gleichung (13) folgt, daß sich die Werte von W und w höchstens um Δ unterscheiden, eine Größe, die 5 Volt kaum überschreiten dürfte (siehe § 3). Da sich nun $k(w)$ bei Vergrößerung seines Arguments um einen solchen Betrag nicht merkbar ändert, können wir schreiben

$$K(W) = k(W) \frac{dw}{dW}.$$

Die Absorptionskurven vom Typus der in Fig. 3a gezeichneten sind nun über alle Raumwinkel der herausgeworfenen Elektronen zu summieren. Für jede Richtung liegt dabei der Wert W_0 , der zur Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ gehört, nach Gleichung (12) verschieden. Befindet sich diese ganz außerhalb der Grenzfläche, so hat W_0 einen minimalen Wert für $\vartheta_0 = 0$, d. h. für Elektronen, deren Impuls senkrecht auf der Diskontinuitätsebene steht:

$$W_{\min} = \frac{h^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8 \mu d^2}. \quad (14)$$

Diesen Fall betrachten wir zunächst. Ist die Wahrscheinlichkeit, daß W_0 zwischen W_0 und $W_0 + dW_0$ liegt, $f(W_0) dW_0$, so gilt für die integrierte Absorption

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0 \right], \quad \left. \vphantom{\bar{K}(W)} \right\} \quad (15)$$

$$W_{\min} + \Delta < W,$$

$$\bar{K}(W) = k(W) \int_{W+\Delta}^{\infty} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0, \quad W_{\min} - \Delta < W < W_{\min} + \Delta, \quad (16)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) \int_{W_{\min}}^{\infty} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0, \quad W < W_{\min} - \Delta. \quad (17)$$

Zur weiteren Vereinfachung dieser Gleichungen beachten wir das Folgende. Zunächst gilt nach der Definition von f

$$\int_{W_{\min}}^{\infty} f(W_0) dW_0 = 1.$$

Weiterhin ist Δ im Vergleich mit W und W_0 eine sehr kleine Größe. Nach Gleichung (13) ist darum überall, außer in der Nähe von $W_0 = W$, w praktisch gleich W und dw/dW praktisch gleich 1. Lösen wir Gleichung (13) nach w auf, so erhalten wir

$$w = W_0 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta_0 - \cos^2 \vartheta_0} [(W - W_0) \sin^2 \vartheta_0 \pm \sqrt{(W - W_0)^2 \cos^4 \vartheta_0 + \Delta^2 (\sin^2 \vartheta_0 - \cos^2 \vartheta_0)}].$$

Dabei gilt das obere oder untere Zeichen je nachdem $W_0 > W$ oder $W_0 < W$ ist. Auf Grund des eben über Δ Gesagten folgert man leicht, daß in der kritischen Gegend mit genügender Näherung

$$\left(\frac{dw}{dW} \right)_{W_0} - 1 = - \left(\frac{dw}{dW_0} \right)_{W_0}$$

ist. Wir schreiben deshalb die Gleichung (15)

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} f(W_0) dW_0 + \int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) f(W_0) dW_0 \right]. \quad (18)$$

Nun ist

$$\int_{W_{\min}}^{W+\Delta} f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} f(W_0) dW_0 = \int_{W_{\min}}^{\infty} f(W_0) dW_0 - \int_{W-\Delta}^{W+\Delta} f(W_0) dW_0 = 1 - f(W) \cdot 2\Delta.$$

Bei der Berechnung der beiden letzten Integrale in Gleichung (18) dürfen wir schreiben

$$\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) f(W_0) dW_0 = f(W) \int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) dW_0 = -f(W) \int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \frac{dw}{dW_0} dW_0,$$

und analog für das andere Integral, was sich direkt ausrechnen läßt. Man erhält schließlich

$$\bar{K}(W) = k(W) [1 - f(W) (W - W_{\min} - \sqrt{(W - W_{\min})^2 - \Delta^2})].$$

Da der Faktor von $f(W)$ nur dann von Null merklich verschieden ist, wenn W in der Nähe von W_{\min} liegt, dürfen wir als Argument von f auch W_{\min} schreiben. Behandelt man die Gleichungen (16) und (17) in analoger Weise wie die Gleichung (15), so bekommt man schließlich

$$\bar{K}(W) = k(W) [1 - f(W_{\min}) (W - W_{\min} - \sqrt{(W - W_{\min})^2 - \Delta^2})], \quad \left. \begin{array}{l} \\ W_{\min} + \Delta < W, \end{array} \right\} \quad (19)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) [1 - f(W_{\min}) (W - W_{\min})], \quad \left. \begin{array}{l} \\ W_{\min} - \Delta < W < W_{\min} + \Delta, \end{array} \right\} \quad (20)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) [1 + f(W_{\min}) (W_{\min} - W - \sqrt{(W_{\min} - W)^2 - \Delta^2})], \quad \left. \begin{array}{l} \\ W < W_{\min} - \Delta. \end{array} \right\} \quad (21)$$

Der Verlauf der integrierten Absorption \bar{K} ist in Fig. 3b dargestellt, wobei wir die Kurve k wieder punktiert eingetragen haben. Für $W < W_{\min} - \Delta$ liegt \bar{K} oberhalb von k , hat bei $W = W_{\min} - \Delta$ einen Knick, fällt bis $W = W_{\min} + \Delta$ ab, wo ein zweiter Knick auftritt, und nähert sich der Kurve k wieder von unten. Man sieht also, daß trotz der Integration über die verschiedenen Richtungen der aus den Atomen herausgeworfenen Elektronen die Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ noch eine Unregelmäßigkeit in der Absorption verursacht, wenn sie ganz außerhalb der Grenzfläche \bar{W} liegt und $V_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ ist. Je kleiner ihr Abstand von der Grenzfläche ist, um so dichter liegt die Unregelmäßigkeit bei der Hauptkante, um im Falle der Berührung mit ihr zusammenzufallen. Die Diskontinuitätsebenen endlich, welche die Grenzfläche \bar{W} schneiden, werden in der Absorption keine merkbaren Unregelmäßigkeiten verursachen.

Aus den Gleichungen (19), (20) und (21) sieht man, daß die Unregelmäßigkeit eine Breite von der Größenordnung $5 \Delta = 5 |V_{\alpha\beta\gamma}|$ hat. Was den Wert $f(W_{\min})$ betrifft, so hängt dieser von der Richtungsverteilung der Elektronen ab. Beim Arbeiten mit einem mikrokristallinen Aggregat und unpolarisierter Röntgenstrahlung, wie es meistens der Fall ist, werden die Elektronen über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sein; d. h. aber, daß die Wahrscheinlichkeit eines Winkels zwischen ϑ_0 und $\vartheta_0 + d\vartheta_0$ gleich $\sin \vartheta_0 d\vartheta_0$ ist, wenn wir zugleich mit der Störung $\alpha\beta\gamma$ auch die Störung $-\alpha - \beta - \gamma$ berücksichtigen. Aus Gleichung (12) folgt

$$\sin \vartheta_0 d\vartheta_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{h^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8 \mu d^2 W_0^3} \right]^{1/2} dW_0 = f(W_0) dW_0,$$

oder nach Gleichung (14)

$$f(W_0) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{W_{\min}}{W_0^3}}, \quad f(W_{\min}) = \frac{1}{2 W_{\min}}. \quad (22)$$

Bei Benutzung eines Einkristalls und von polarisierter Röntgenstrahlung, wobei die Elektronen hauptsächlich in der Richtung des elektrischen Vektors austreten, wird die Verteilung natürlich anders.

§ 3. Die Deutung der einzelnen Maxima und Minima in der Feinstruktur der Absorptionsbänder. Im vorigen Paragraphen haben wir nicht nur gezeigt, daß jede Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ eine Unregelmäßigkeit im Absorptionsverlauf verursacht, wenn sie ganz außerhalb der Grenzfläche \overline{W} zwischen dem besetzten und unbesetzten Teil des abc -Raumes liegt und überdies $V_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ ist, sondern wir haben auch die Lage dieser Unregelmäßigkeit bestimmt. Es ergibt sich nun die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen den experimentellen Feinstrukturbildern und der eben beschriebenen Theorie herzustellen. Hierbei sind folgende wesentlichen Punkte zu beachten:

1. Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden die Abstände der einzelnen Maxima und Minima in der Absorption meist von der Hauptkante aus gemessen. Um sie aber mit der Theorie vergleichen zu können, sind sie auf das Nullniveau des Potentials zu beziehen, wie wir es im vorhergehenden definiert haben. Wir müssen also noch den Energieunterschied \overline{W} zwischen Hauptkante und Nullniveau ermitteln. Dies ist aus rein experimentellen Daten möglich. Denn erstens weiß man aus Messungen über Elektronenreflexion¹⁾, wie tief das mittlere Potential im Kristall unterhalb des Potentials im Außenraum liegt. Zweitens kennt man

¹⁾ Siehe z. B. E. Rupp, Ann. d. Phys. 5, 453, 1930.

aus dem photoelektrischen Effekt und der thermionischen Austrittsarbeit die Energie, die nötig ist, um die energiereichsten Elektronen aus dem Kristall zu entfernen. Der Unterschied beider Größen ist aber gerade der gewünschte Abstand \overline{W} der Hauptkante vom Nullniveau des Potentials. Er beträgt z. B. bei Kupfer 11 Volt und ist zu den von der Hauptkante aus gemessenen Abständen der Feinstruktur zu addieren.

2. Was die Theorie selbst betrifft, so haben wir verschiedentlich betont, daß die Resultate des letzten Paragraphen nur insofern quantitativ zutreffen, als die Elektronen schon weitgehend als frei betrachtet werden dürfen, während sie qualitativ natürlich auch dann bestehen bleiben, wenn diese Annahme nicht mehr sehr gut erfüllt ist. Inwieweit sie in unmittelbarer Nähe der Hauptkante zutrifft, kann man sich mit Hilfe des soeben für Kupfer mitgeteilten Zahlenwertes $\overline{W} = 11$ Volt deutlich machen. Cu kristallisiert kubisch flächenzentriert, hat also in der Gitterzelle vier Atome. Die Gitterkonstante beträgt $3,60 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man, daß jedes Atom 29 Elektronen enthält, die Größe N in Gleichung (11) also den Wert 116 hat, so ergibt sich hiermit $\overline{W} = 67$ Volt. Der experimentelle Wert von \overline{W} liegt also 56 Volt tiefer als der für freie Elektronen gültige Wert. Dies ist auch begreiflich, denn die Energien der Zonen innerhalb der Grenzfläche \overline{W} sind ja teilweise wegen des großen negativen Potentials in der Kernnähe zu Röntgentermen geworden, d. h. sie haben sogar stark negative Werte angenommen. Da die Abweichungen der Energiewerte von denen freier Elektronen mit zunehmender Energie sehr schnell kleiner werden, ist 56 Volt eine obere Grenze für die Genauigkeit, mit der aus Gleichung (14) die Lage der Unregelmäßigkeiten bestimmt werden kann, welcher nur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante eine Bedeutung zukommt.

3. Es ist schließlich im Auge zu behalten, daß die hier gegebene Theorie Energieveränderungen der Elektronen, wie sie durch ihre Wechselwirkung entstehen, nicht berücksichtigt. Auch die Schwankungen in der Gitterkonstante infolge der Temperaturbewegung der Kerne haben wir nicht in Rechnung gezogen. Beide Umstände bewirken eine Abrundung und Verbreiterung des Hügels und der Mulde, die jede Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ nach Fig. 3b im Absorptionsverlauf hervorbringt.

Zur Deutung der experimentellen Kurven kommen von den Wertetripeln $\alpha\beta\gamma$ die niedrigsten nicht in Betracht, da die betreffenden Diskontinuitätsebenen die Grenzfläche \overline{W} schneiden. Ferner sind für gewisse $\alpha\beta\gamma$ die $V_{\alpha\beta\gamma}$ wegen der Symmetrieeigenschaften des Kristalls in vielen Fällen gleich Null. Beim Cu sind z. B. nur die Wertetripel $\alpha\beta\gamma$ zu berücksichtigen.

Tabelle 1.

| $\alpha\beta\gamma$ | S | W_{\min} Volt | r | $\alpha\beta\gamma$ | S | W_{\min} Volt | r |
|---------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|--------------------|-----|
| 422 | 24 | 69 | 12 | 733 | 67 | 194 | 12 |
| 333 | 27 | 78 | 4 | 644 | 68 | 197 | 12 |
| 511 | | | 12 | 820 | | | 12 |
| 440 | 32 | 93 | 6 | 660 | 72 | 208 | 6 |
| 531 | 35 | 101 | 24 | 822 | | | 12 |
| 442 | 36 | 104 | 12 | 555 | 75 | 217 | 4 |
| 600 | | | 3 | 751 | | | 24 |
| 620 | 40 | 116 | 12 | 662 | 76 | 220 | 12 |
| 533 | 43 | 124 | 12 | 840 | 80 | 231 | 12 |
| 622 | 44 | 127 | 12 | 753 | 83 | 240 | 24 |
| 444 | 48 | 139 | 4 | 911 | | | 12 |
| 551 | 51 | 148 | 12 | 842 | 84 | 243 | 24 |
| 711 | | | 12 | 664 | 88 | 254 | 12 |
| 640 | 52 | 150 | 12 | 931 | 91 | 263 | 24 |
| 642 | 56 | 162 | 24 | 844 | 96 | 278 | 12 |
| 553 | 59 | 170 | 12 | 771 | 99 | 287 | 12 |
| 731 | | | 24 | 755 | | | 12 |
| 800 | 64 | 185 | 3 | 933 | | | 12 |

sichtigen, für welche $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \geq 24$ ist und außerdem α, β, γ alle drei entweder gerade oder ungerade sind. In Tabelle 1 sind diese Wertetripel nebst der Summe $S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$ angegeben. Da für Cu $h^2/8\mu d^2 = 2,89$ Volt ist, kann man die zugehörigen W_{\min} nach Gleichung (14) leicht berechnen, und findet die in der dritten Spalte angegebenen Werte. Schließlich bringt die letzte Spalte die Häufigkeit r , mit der die Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$ im Kristall auftreten, wenn man noch die Möglichkeit der Permutation und des Vorzeichenwechsels von α, β, γ in Betracht zieht.

Die Breite der Unregelmäßigkeit, die eine Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ verursacht, beträgt nach den Gleichungen (19), (20) und (21) ungefähr $5|V_{\alpha\beta\gamma}|$, ihre Höhe $2k(W_{\min})f(W_{\min})|V_{\alpha\beta\gamma}|$, d. h. nach den Gleichungen (22) und (14) $k(W_{\min})|V_{\alpha\beta\gamma}|/W_{\min}$. Bei Nickel, das dem Kupfer im periodischen System voraufgeht und im selben Gittertypus kristallisiert, findet Bethe¹⁾, daß die Werte von $|V_{\alpha\beta\gamma}|$ mit zunehmendem S gleichmäßig abnehmen, und zwar von 4,25 Volt für $S = 24$ bis 1,16 Volt für $S = 99$. Man sieht also, warum die Schwankungen in der Absorption mit zunehmender Entfernung von der Hauptkante kleiner werden müssen. Mit Hilfe der eben erwähnten Zahlen ergibt sich ihre absolute Größe in der Nähe der Hauptkante zu einigen Prozent des Absorptionskoeffizienten, was mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen in Einklang ist. Tabelle 1 zeigt ferner, daß die Werte von W_{\min} , bei denen eine Unregel-

¹⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. 87, 55, 1928.

mäßigkeit auftritt, viel zu dicht liegen, um einzeln zur Geltung zu kommen. Wir haben deshalb in Fig. 4a als Abszisse von rechts nach links die Größe S abgetragen und bei denjenigen Werten von S , wo eine Diskontinuität auftritt, ein Rechteck von der Breite 2 und der Höhe r eingezeichnet. Man

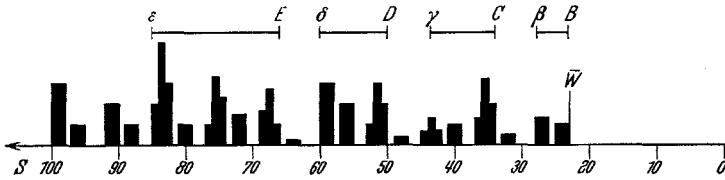


Fig. 4a.

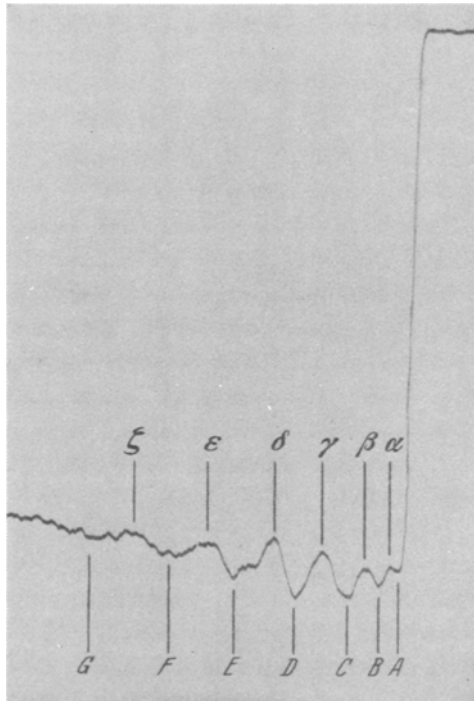


Fig. 4b.

sieht aus diesem Diagramm, daß die Diskontinuitäten in der Nähe gewisser Werte S zahlreich, in der Nähe anderer Werte selten sind. Die Häufungsgebiete haben wir $B - \beta$, $C - \gamma$, $D - \delta$ und $E - \epsilon$ genannt. Die ungefähren Energiewerte ihrer Schwerpunkte sind in der ersten Zeile von Tabelle 2

in Volt angegeben. An der Seite kleinerer Energie eines jeden dieser Punkte muß ein Maximum der Absorption, an der Seite größerer Energie ein Minimum der Absorption auftreten. Zum Vergleich haben wir in Fig. 4b den experimentellen Verlauf der Absorption bei der *K*-Kante von Kupfer nach Coster und Veldkamp (l. c.) abgebildet. (Die Richtung zunehmender Absorption zeigt nach unten.) Die zweite Zeile von Tabelle 2 gibt die Mittelwerte der Energie zusammengehöriger Maxima und Minima in Volt. Wie man sieht, erhält man eine ganz befriedigende Übereinstimmung, sobald man sich einigermaßen von der Hauptkante entfernt. Interessant ist auch die Tatsache, daß *E* ziemlich breit ist, entsprechend der großen Breite des Gebiets *E* — ϵ in Fig. 4a.

Tabelle 2.

| | Hauptkante Volt | <i>B</i> — β Volt | <i>C</i> — Volt | <i>D</i> — δ Volt | <i>E</i> — ϵ Volt |
|-----------------|--------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Theoretisch . . | 67 | 75 | 107 | 165 | 228 |
| Experimentell . | 11 | 59 | 106 | 168 | 246 |

Tabelle 3.

| $\alpha \beta \gamma$ | <i>S</i> | <i>W</i> _{min} Volt | <i>r</i> | $\alpha \beta \gamma$ | <i>S</i> | <i>W</i> _{min} Volt | <i>r</i> |
|-----------------------|----------|---------------------------------|----------|-----------------------|----------|---------------------------------|----------|
| 321 | 14 | 64 | 24 | 620 | 40 | 184 | 12 |
| 400 | 16 | 74 | 3 | 541 | 42 | 193 | 24 |
| 330 | 18 | 83 | 12 | 622 | 44 | 202 | 12 |
| 411 | | 6 | 631 | 46 | 212 | 24 | |
| 420 | 20 | 92 | 12 | 444 | 48 | 221 | 4 |
| 332 | 22 | 101 | 12 | 543 | 50 | 230 | 24 |
| 422 | 24 | 110 | 12 | 550 | | | 6 |
| 431 | 26 | 120 | 24 | 710 | 52 | 239 | 12 |
| 510 | | | 12 | 640 | | | 12 |
| 521 | 30 | 138 | 24 | 552 | 54 | 248 | 12 |
| 440 | 32 | 147 | 6 | 633 | | | 12 |
| 433 | 34 | 156 | 12 | 721 | 56 | 258 | 24 |
| 530 | | | 12 | 642 | | | 24 |
| 442 | 36 | 166 | 12 | 730 | 58 | 267 | 12 |
| 600 | | | 3 | 651 | 24 | | |
| 532 | 38 | 175 | 24 | 732 | 62 | 285 | 24 |
| 611 | | | 12 | | | | 24 |

Tabelle 4.

| | Hauptk. Volt | <i>B</i> — β Volt | <i>C</i> — γ Volt | <i>D</i> — δ Volt | ϵ Volt | <i>E</i> — ζ Volt | <i>F</i> — η Volt |
|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| Theoretisch . . | 62 | 66 | 92 | 122 | 140 | 180 | 255 |
| Experimentell | 11 | 63 | 94 | 126 | 144 | 193 | 270 |

Wir bringen nun die analogen Daten für Eisen. Das Feinstrukturbild sieht hier so verschieden aus, weil sich beim körperzentrierten Gittertyp nur zwei Atome in der Gitterzelle befinden. Der minimale Wert von S ist hier 14, und nur diejenigen Wertetripel $\alpha\beta\gamma$ kommen in Betracht, für die $\alpha + \beta + \gamma$ eine gerade Zahl ist. Wir stellen sie in

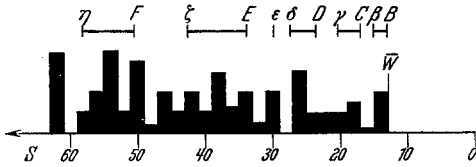


Fig. 5 a.

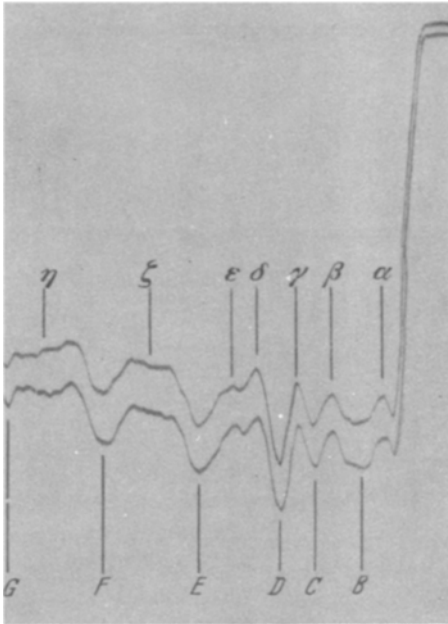


Fig. 5 b.

nicht möglich ist. Wir müssen sie vielmehr der unregelmäßigen Verteilung der Energiewerte (14) auf der Energieachse zuschreiben.

die $\alpha + \beta + \gamma$ eine gerade Zahl ist. Wir stellen sie in Tabelle 3 mit den zugehörigen Werten von S , W_{\min} und r zusammen. Fig. 5 a ist auf dieselbe Weise wie Fig. 4 a erhalten, während Fig. 5 b die experimentelle Kurve nach Coster und Veldkamp (l. c.) wiedergibt. In Tabelle 4 sind die Mittelpunkte zusammengehöriger Maxima und Minima nach der Theorie und dem Experiment in Volt eingetragen, wobei $h^2/8\mu d^2$ mit der Gitterkonstante $3,86 \text{ \AA}$ den Wert 4,60 hat, während zu den von der Hauptkante aus gemessenen Abständen der Maxima und Minima 11 Volt addiert wurde.

Zusammenfassend können wir sagen, daß eine Zuordnung der Maxima und Minima in den experimentellen Kurven zu einzelnen Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$