

# Streuung von Röntgenstrahlen

Autor(en): **Staub, Hans H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft [5]: **Supplementum 5. Beiträge zur Entwicklung der Physik**

PDF erstellt am: **18.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-513238>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Streuung von Röntgenstrahlen

Von HANS H. STAUB, Universität Zürich

### Einleitung

Als P. SCHERRER 1920 an die ETH berufen wurde, waren erst vier Jahre seit der Entdeckung des nach ihm und DEBYE benannten Interferenzverfahrens für Röntgenstrahlen an kristallinen Substanzen verfloßen, und nur zwei Jahre zuvor hatte SCHERRER seine Untersuchung über Struktur- und Grössenbestimmung kolloidaler Teilchen veröffentlicht. Es war daher naheliegend, dass SCHERRER in den ersten Jahren am Institut der ETH vor allem die mannigfachen Möglichkeiten untersuchte, die durch das Debye-Scherrer-Verfahren der Röntgeninterferenzen an regellos orientierten Gittern oder Streusystemen eröffnet wurden.

Zunächst galt es natürlich vor allem, die Strukturen solcher kristalliner Substanzen zu bestimmen, die wegen der Schwierigkeit bei der Herstellung grosser, wohlausgebildeter Kristalle weder durch das Lauesche noch durch das Braggsche Verfahren untersucht werden konnten. Dabei fällt auf, dass SCHERRER und seine Mitarbeiter nicht einfach eine routinemässige Untersuchung aller möglichen kristallinen Substanzen vornahmen, sondern einige wenige auswählten, an denen eine bestimmte theoretische Vorstellung über den Gitterbau besonders klar ersichtlich werden konnte.

Wenige Jahre später erfolgte der Siegeszug der Quantenmechanik mit ihren umwälzenden Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Elektronen im Atom. Da die Elektronen die Streuzentren für Röntgenstrahlung darstellen, so müssen auch bei Streuung am Einzelatom oder auch in räumlich geordnet oder ungeordnet verteilten Atomen zusätzliche Interferenzeffekte entstehen, die Aufschluss über die räumliche Elektronenverteilung im Atom geben können und damit geradezu einen Prüfstein quantenmechanischer Voraussagen darstellen. Eine grosse Zahl solcher Untersuchungen über Atomformfaktoren sind denn auch zwischen 1928 und 1933 im Scherrerschen Institut ausgeführt worden. Eng verwandt mit den vorgenannten Problemen sind bereits Fragen der Physik des festen Körpers. Die Intensität von Röntgeninterferenzen an Kristallen hängt unter anderem stark von der Art und Grösse der thermischen Gitterschwingungen ab, die ihrerseits wiederum den Temperatur-

verlauf der spezifischen Wärme bestimmen, so dass die Untersuchung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen eine unabhängige Methode zur Bestimmung der charakteristischen Temperatur eines Kristallgitters darstellt. Untersuchungen dieser Art stellen die Vorläufer der zahlreichen Arbeiten dar, die vom Scherrerschen Institut über Gitterdeformationen ausgeführt wurden und über die in einem anderen Kapitel berichtet wird.

Schliesslich sind im Anschluss an die Arbeiten über Atomformfaktoren Untersuchungen über den nicht interferenzfähigen (inkohärenten) Anteil der gestreuten Röntgenstrahlen ausgeführt worden, bei denen aus der Form der sogenannten Compton-Linie Aufschluss, nun nicht über die räumliche Anordnung der Elektronen im Atom, sondern über deren Geschwindigkeitsverteilung erhalten wurde. Diese schönen Experimente stellen ebenfalls eine überaus wichtige Bestätigung quantenelektrodynamischer Rechnungen dar.

### 1. Arbeiten über Kristallstruktur und kristalline Teilchengrösse

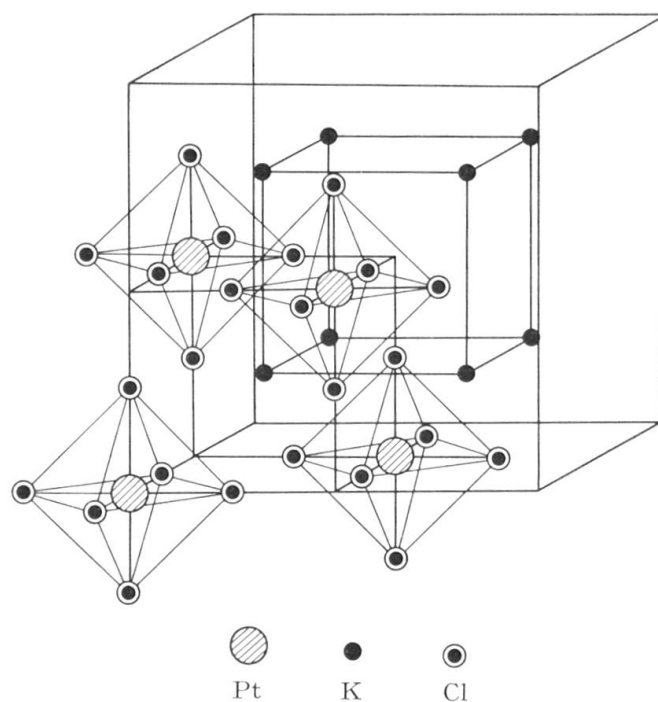
Neben einer Arbeit über die Struktur des CdO [1]<sup>1)</sup>, in der die Identität dieses aus bivalenten Komponenten gebauten Gitters mit dem aus monovalenten Komponenten bestehenden des NaCl nachgewiesen wurde, soll vor allem auf die Arbeit von KOHLSCHÜTTER und SCHERRER [2] hingewiesen werden, in welcher die wichtige Frage der Polymorphie des Bleioxyds in seinen verschiedenen Formen röntgenographisch entschieden wurde. Bleioxyd tritt in zwei verschiedenen, rot und gelb gefärbten Formen auf, von denen vermutet wurde, dass die optischen Unterschiede nur vom Dispersionsgrad herrührten. KOHLSCHÜTTER und SCHERRER zeigten indessen, dass die beiden Typen sehr verschiedene Pulverdiagramme liefern und es sich daher tatsächlich um zwei verschiedene Modifikationen des Kristallgitters handelt.

Von ganz besonderem Interesse ist die Gruppe von Arbeiten [3] von SCHERRER und STOLL über die Struktur der Raumgitter der Komplexsalze  $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ ,  $[\text{PdBr}_6]\text{Rb}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ . Es sind dies Komplexsalze, die ja ursprünglich die allzu einfache Vorstellung von der Konstanz der Valenz widerlegt und damit Anstoss zur Wernerschen Stereochemie und Koordinationslehre gegeben hatten. Die durch das neue Untersuchungsverfahren von DEBYE und SCHERRER ermöglichte Strukturbestimmung an polykristallinen Pulvern konnte geradezu den Beweis der strukturellen Vorstellungen der Koordinationstheorie liefern, nach der das Auftreten von Komplexionen viel eher durch die Koordinationszahlen räumlicher Anordnungen als durch die konventionellen Valenzen einfacher Verbindungen erklärt

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 36.

wird. Nach WERNER hatte man sich die häufigst auftretenden Koordinationszahlen 3, 4, 6 und 8 als stereochemische Anordnungen des ebenen Dreiecks, des Tetraeders, des Oktaeders und des Würfels vorzustellen.

In der Tat haben die für den damaligen Stand schwierigen Strukturbestimmungen in jedem Fall eine glänzende Bestätigung der Wernerschen Hypothese gebracht. Insbesondere ergab sich in allen Fällen die von der Koordinationstheorie geforderte Koordinationszahl 6 des Metallions, das heisst die oktaedrische Anordnung der 6 Ammoniakmoleküle bzw. der 6 Halogenatome um die ein flächenzentriertes kubisches Gitter bildenden Metallionen. Mit diesem zweiwertigen Komplexion ordnen sich die 2 Alkali- oder Halogenionen in einem kubischen Gitter von Flußspat-typus an (Figur 1). Aus den Intensitäten der Beugungsringe konnten SCHERRER und STOLL bei  $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$  auch die Lage der Cl-Atome bestimmen. Für die Eckatome des Pt liegen die Cl jeweils auf den 3 Kantenrichtungen um  $p = 1/4$  der Kantenlänge vom Pt-Ion, während für die Lage der  $\text{NH}_3$ -Gruppen in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  ein Wert  $p = 0,2$  gefunden wurde. Die Werte  $p = 0,25$  treten dagegen wiederum bei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$  auf.

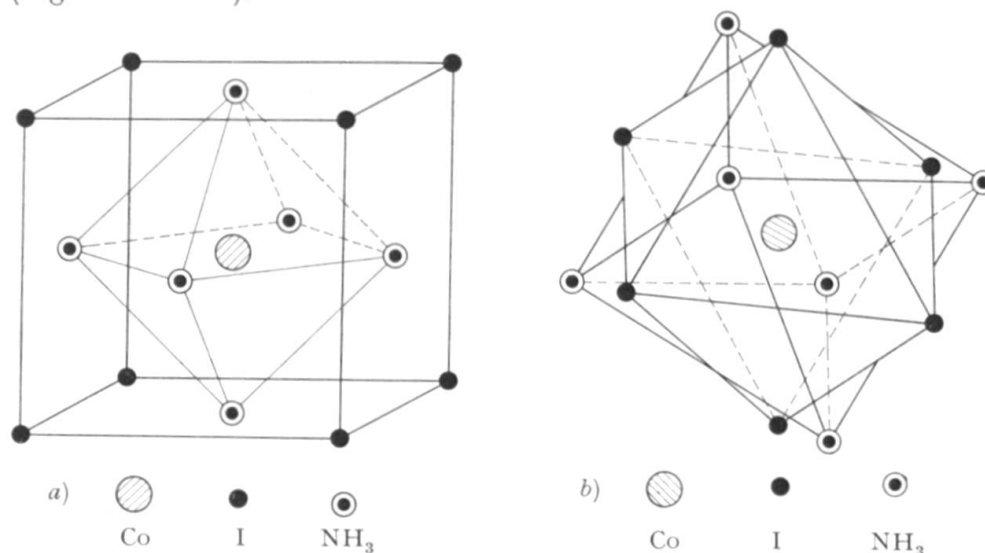


Figur 1

Struktur des  $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$  nach SCHERRER und STOLL [3]

Interessant ist schliesslich noch der Vergleich des Kobalto- und Kobalt-Komplexes in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ . In beiden Salzen bilden die Co die Eckpunkte eines Tetraeders, jedes Co ist oktaedrisch mit den 6  $\text{NH}_3$ -Molekülen umgeben. Im Kobaltosalz bilden die Iodionen einen das

Ammoniakoktaeder umschliessenden Würfel, während im Kobaltisalz die Iodionen im gleichen Abstand das Co ebenfalls oktaedrisch umgeben (Figur 2a und b).



Figur 2

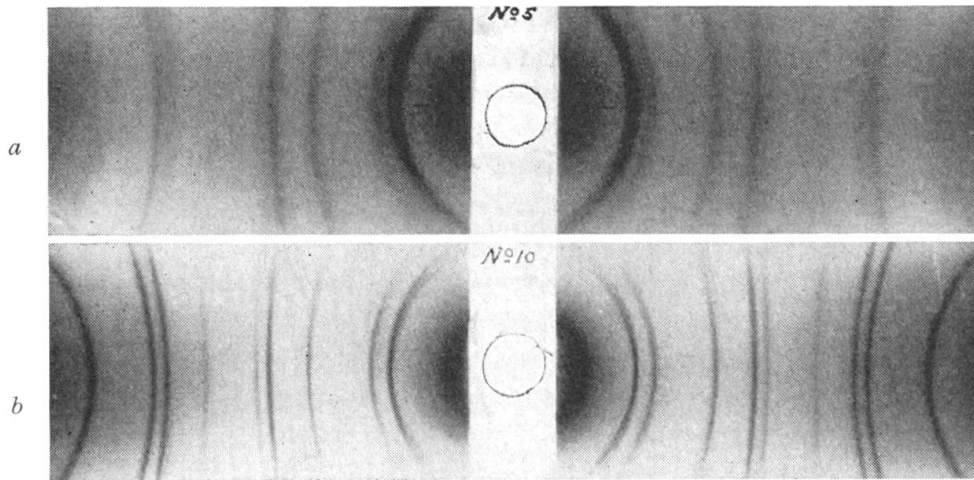
a Struktur des Kobaltokomplexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ;

b Struktur des Kobaltikomplexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$

Nach SCHERRER und STOLL [3]

Die Resultate dieser Untersuchungen stellten zu einer Zeit, da weder Quantenmechanik noch das Pauli-Prinzip bekannt waren, eine glänzende Bestätigung der Wernerschen Koordinationslehre dar.

In diesem Zusammenhang sei noch auf zwei Arbeiten über strukturelle Probleme verwiesen. Die eine von SCHERRER und PALACIOS [4] befasst sich mit der Struktur des Praseodymoxyds, für das der Flußspattypus gefunden wurde. In der anderen Arbeit von SCHERRER und STAUB [5] wird die Kristallbildung bei der Koagulation kolloidaler, hochdisperser Goldsole untersucht. In dieser Arbeit wurde die von SCHERRER 1918 aufgezeigte Beziehung zwischen Interferenzlinienbreite und Kristallgröße benützt (Figur 3). Diese Beziehung ist ja für den eindimensionalen Gittertyp wohl bekannt: Die Breite der Interferenzlinien und damit das reziproke Auflösungsvermögen eines Strichgitters ist umgekehrt proportional zur Anzahl der interferierenden Gitterlinien, das heisst zur Größe des Gitters. In der Arbeit von SCHERRER und STAUB wurde insbesondere durch röntgenographische Messungen gezeigt, dass die makroskopischen Koagulationspartikel unmittelbar nach der Koagulation polykristallin sind und Mikrokristalle enthalten, die kaum grösser sind als diejenigen im ursprünglichen Sol. Das Wachstum der Einzelkristalle im Koagulat erfolgt nachträglich durch Sammelkristallisation relativ langsam. Die Geschwindigkeit hängt ab von der Temperatur, dem Trocknungsgrad und der Azidität der Koagulatflüssigkeit.



Figur 3

*a* Linienverbreiterung durch submikroskopische Kristalle eines koagulierten Soles unmittelbar nach der Koagulation. Primärteilchengrösse  $3,72 \mu\mu$ ; *b* Koagulat desselben Soles nach 24stündiger Verweilzeit im Elektrolyten, Primärteilchengrösse  $13,75 \mu\mu$ .  
Nach SCHERRER UND STAUB [5]

## 2. Die Arbeiten über Atomfaktoren

Fallen Röntgenstrahlen auf ein Atom, so werden sie von dessen gebundenen Elektronen teilweise kohärent gestreut, vorausgesetzt, dass die Wellenlänge nicht sehr klein, verglichen mit dem Atomdurchmesser, ist. Infolge der endlichen Ausdehnung der Elektronenhülle muss die kohärente Streustrahlung relativ zum einfallenden Strahl eine für die räumliche Elektronenanordnung charakteristische Intensitätsverteilung zeigen, die nichts anderes als das Beugungsbild der Elektronenverteilung darstellt. Ist die Ladungsverteilung der  $Z$ -Elektronen eines Atoms eine kugelsymmetrische mit der radialen Ladungsverteilung  $\varrho(r)$ , so ergibt sich für das atomare Streuvermögen, das heisst das Verhältnis der unter dem Winkel  $\vartheta$  im Abstand  $R$  gestreuten, zur einfallenden Intensität unter Annahme vollständig unpolarisierter Primärstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\left. \begin{aligned} I(\vartheta)/I_0 &= \frac{1}{R^2} \left( \frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} |F|^2, \\ \text{wobei} \quad F &= \frac{1}{e} \int_0^\infty \varrho(r) \frac{\sin(4 \pi r x)}{x} r dr; \quad x = \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$F$  ist der Atomfaktor, eine reine Funktion von  $(\sin \vartheta/2)/\lambda$ , und wird vollständig durch die atomare Ladungsverteilung bestimmt. In der Tat ergibt sich ja die Dichteverteilung  $\varrho(r)$  als die Fouriertransform von  $F$

$$\varrho(r) = \frac{8e}{r} \int_0^\infty x F(x) \sin(4 \pi x r) dx.$$

Für  $\vartheta = 0$  nähert sich der Wert von  $F$  der Elektronenzahl  $Z$ . Wird in der Beziehung (1) über die wirkliche Ladungsverteilung summiert, so ist damit angenommen, dass alle Elektronen gleiche Streuung bewirken, unabhängig von ihrer Bindung. Dies ist natürlich nur der Fall, wenn die Frequenz  $\nu$  der Primärstrahlung gross ist gegenüber der Frequenz der charakteristischen Absorptionskanten, also insbesondere derjenigen der  $K$ -Kante  $\nu_k$ . Nähert sich  $\nu$  dem Werte  $\nu_k$ , so wird  $F$  selbst noch wellenlängenabhängig. Ist  $\nu \ll \nu_k$ , so wird  $F$  um einen konstanten Wert, das Streuvermögen der  $K$ -Elektronen vermindert, da ja infolge der Kleinheit der  $K$ -Schale das Streuvermögen der  $K$ -Elektronen winkelunabhängig ist und ihr  $F$ -Wert ungefähr der Zahl der  $K$ -Elektronen gleich ist.

Die experimentelle Bestimmung von  $F$  aus der Intensität der an Gasen oder Kristallgittern gestreuten Strahlung ermöglicht daher direkt einen Vergleich mit den quantenmechanisch berechneten atomaren Ladungsverteilungen. Solche Berechnungen sind vor allem für leichtere Atome nach der Hartree-Methode des «self consistent field» und für schwere Atome nach dem statistischen Modell von THOMAS und FERMI durchgeführt worden.

Bei Streuversuchen ist die Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität immer von einer Reihe von Faktoren abhängig. Insbesondere ist die Integralintensität einer Interferenzlinie bei monochromatischen Pulver (Debye-Scherrer)-Aufnahmen kubischer Kristalle, abgesehen von Faktoren, die weder die Wellenlänge noch den Streuwinkel  $\vartheta$  enthalten, gegeben durch:

$$I(\vartheta) = \text{const} (1 + \cos^2 \vartheta) |F|^2 \frac{1}{\sin \vartheta \sin \vartheta/2} e^{-c} \rho |S|^2. \quad (2)$$

Die ersten 3 Faktoren sind wie in (1) durch die völlige Nichtpolarisation der Primärstrahlung und die räumliche Verteilung der streuenden Elektronen gegeben; der vierte Faktor (Lorentz-Faktor) rührt von der Integration der Laueschen Gleichung über die Winkelbreite der Interferenzlinie her;  $e^{-c}$  ist der sogenannte Temperaturfaktor, der der Tatsache Rechnung trägt, dass durch die Temperaturschwingungen des Gitters ein Teil der in den Interferenzlinien konzentrierten Energie inkohärent in den diffusen Untergrund gestreut wird;  $\rho$ , der Flächenhäufigkeitsfaktor, berücksichtigt die Anzahl der verschiedenen Netzebenenscharen, die in ein und dieselbe Interferenzlinie streuen, und  $|S|^2$  ist der Strukturfaktor, der den Effekt der verschiedenen ineinandergestellten einfachen Translationsgitter wiedergibt. Bei der Streuung an kristallinen (kubischen) Substanzen ist der Formfaktor  $F$  ( $[\sin \vartheta/2]/\lambda$ ) wegen der Bragg'schen Beziehung:

$$\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$$

für jede Interferenzlinie, unabhängig von  $\lambda$ , eine Funktion der Miller-Indices  $h_1, h_2, h_3$ .

Der Temperaturfaktor hat nach WALLER für die kubischen Elementargitter die Form

$$C = \frac{6 h^2}{M k \Theta} \cdot \frac{\sin^2 \vartheta/2}{\lambda^2} \left\{ \frac{1}{4} + \frac{\Phi(\Theta/T)}{\Theta/T} \right\}; \quad \Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}. \quad (3)$$

wobei  $M$  die Atommasse,  $h$  und  $k$  die Plancksche bzw. die Boltzmannsche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\Theta$  die sogenannte Debyesche charakteristische Temperatur bedeutet. Der erste Term  $1/4$  der Klammer ist durch die Nullpunktsenergie bedingt. Die charakteristische Temperatur ist bekanntlich ein Mass für die Stärke der elastischen Bindung der Atome im Kristallgitter. Anschaulich geht sie in  $C$  ein, da ja der inkohärente Streuanteil mit wachsender mittlerer Amplitude der Gitterschwingungen zunimmt. Die charakteristische Temperatur lässt sich zum Beispiel aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme oder den elastischen Konstanten des Materials bestimmen. Damit sind sämtliche Faktoren des Intensitätsausdruckes (2) berechenbar, und der Formfaktor kann aus der Messung der Intensitäten bestimmt werden.

Für die Messung der Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen wirkt vor allem der Umstand erschwerend, dass die kohärente Streustrahlung nicht mehr in relativ scharfen Interferenzlinien konzentriert ist, sondern ebenfalls diffus der inkohärenten Streuung der Compton-Strahlung überlagert ist. Bei mehratomigen Gasen treten natürlich Interferenzeffekte infolge der korrelierten Lagebeziehungen der Einzelatome hinzu. Für ein einatomiges Gas wird daher bei unpolarisierter Primärstrahlung die Streuintensität gemäss (1)

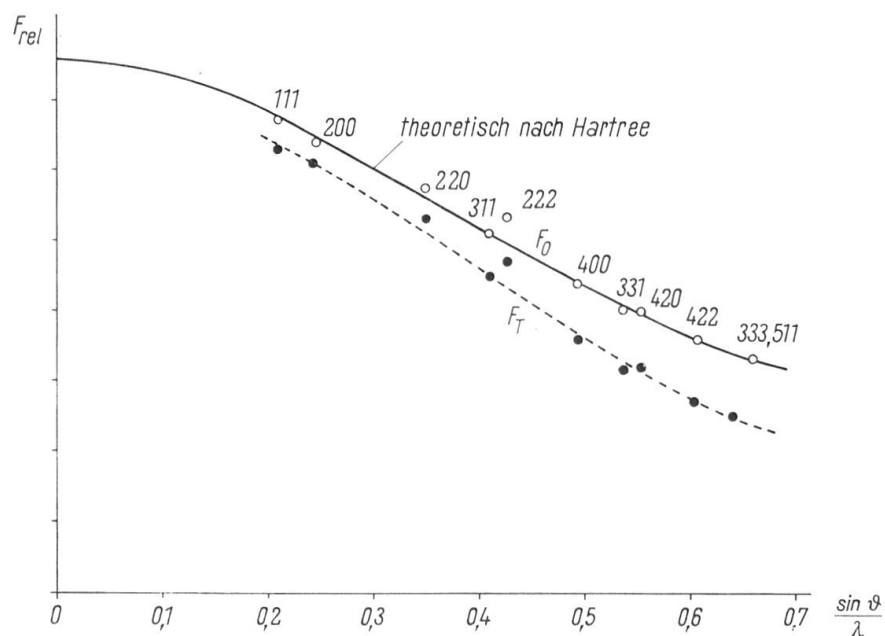
$$I(\vartheta) \approx (1 + \cos^2 \vartheta) |F|^2.$$

Zur experimentellen Bestimmung der Atomformfaktoren sind im Institut von SCHERRER zahlreiche Messungen an kristallinen und gasförmigen Streukörpern durchgeführt worden. Eine erste Arbeit von GOOD [6] befasst sich mit der Streuung am Wasser und wässrigen Ionenlösung, wo diffuse Interferenzeffekte durch Assoziation von Molekülen entstehen. Bereits 1928 erschien sodann eine Arbeit von SCHERRER und STÄGER [7] über den Formfaktor des Quecksilbers. Die Streuung an der gasförmigen Phase zeigte die erwartete Winkelabhängigkeit. Quantitative Übereinstimmung des experimentell bestimmten Formfaktors von Lithium mit dem nach der Wellenmechanik berechneten zeigte die Untersuchung von ARAKATZU und SCHERRER [8]. Hier wurde die Streuung an metallischem Lithium gemessen, und die sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem berechneten Verlauf des Formfaktors erforderte sogar die Berücksichtigung des ersten Termes,  $1/4$ , in der Beziehung (3) für den Temperaturfaktor und ergab damit einen unmittelbaren Nachweis der Nullpunktsenergie eines Kristallgitters.



ARAKATZU und SCHERRER hatten in ihrer Arbeit für die charakteristische Temperatur des Li den von SIMON angegebenen Wert  $\Theta = 510^\circ\text{K}$  benützt. Allerdings lässt sich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei Li in keiner Weise durch eine Debye-Funktion darstellen, und SIMON nahm daher an, dass sich die spezifische Wärme aus zwei Anteilen, den üblichen Gitterschwingungen mit einer charakteristischen Temperatur von  $510^\circ\text{K}$  und dem Beitrag, der durch das Auftreten eines Quantensprunges verursacht wird, zusammensetzt. GRÜNEISEN zeigte jedoch, dass die aus der Blochschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit ermittelte charakteristische Temperatur  $363^\circ\text{K}$  beträgt und also sehr viel niedriger ist als der Simonsche Wert. Es war daher äusserst wichtig, eine weitere unabhängige Messung dieser Grösse vorzunehmen. Wie aus den Beziehungen (2) und (3) ersichtlich ist, ergibt sich  $\Theta$  aus den Intensitätsverhältnissen von Debye-Scherrer-Linien bei zwei verschiedenen Temperaturen. Solche Messungen an Li bei  $90^\circ\text{K}$  und  $293^\circ\text{K}$  wurden von PANKOW [9] durchgeführt, und in Übereinstimmung mit GRÜNEISEN wurde der Wert  $\Theta = 352 \pm 12^\circ\text{K}$  gefunden.

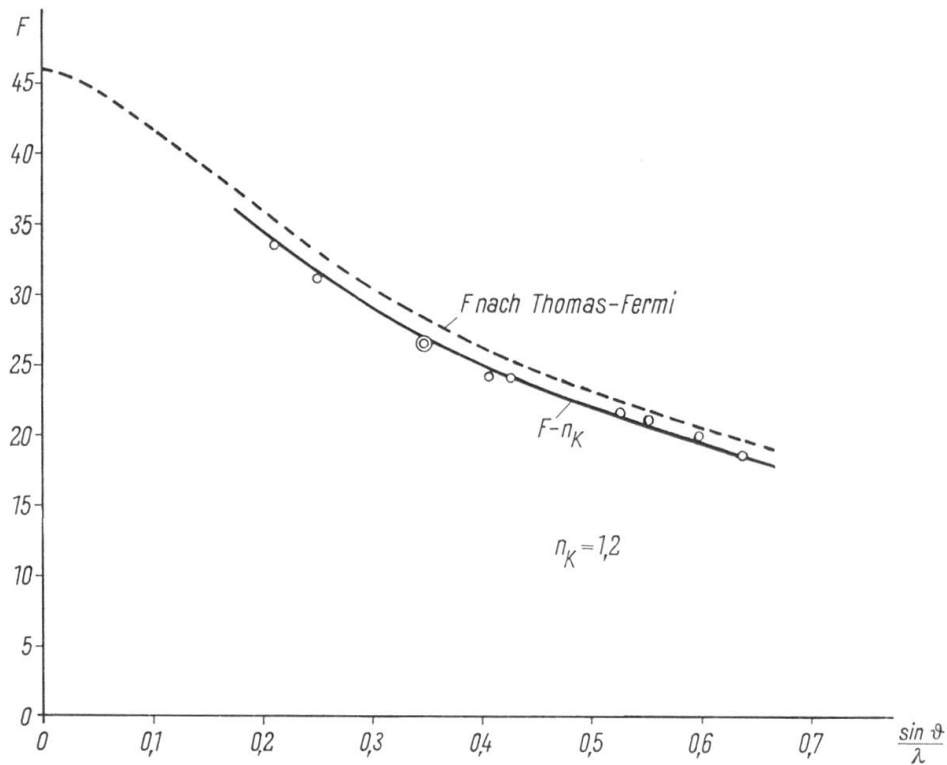
Die Formfaktoren von Al, Cu, Ag, Pt und Au wurden von RUSTERHOLZ [10, 11] mit der  $K\alpha$ -Strahlung des Kupfers untersucht. Die Messungen sind natürlich nur relativ und wurden daher jeweils für einen Messpunkt dem theoretischen Wert gleichgesetzt. Für Al wurde der Formfaktor aus der nach der Hartree-Methode ermittelten Dichtefunktion bestimmt, während für die schweren Elemente die Berechnungen auf Grund des Thomas-Fermischen Modells erfolgten. Die ausserordentlich gute Über-



Figur 4  
Formfaktor des Aluminiums nach RUSTERHOLZ [11]

einstimmung zeigt Figur 4 für den Fall des Aluminiums. Bemerkenswert ist vor allem auch die Tatsache, dass sowohl der Atomformfaktor  $F_0$  wie auch die Temperaturkorrektur, die durch  $F_T = e^{-c} F_0$  dargestellt ist, die richtige Winkelabhängigkeit zeigen.

In späteren Arbeiten wurde sodann von RUSTERHOLZ [12] versucht, die absoluten  $F$ -Werte relativ zu denjenigen einer Standardsubstanz, Al, zu bestimmen, für die die Bedingung  $\nu_k \ll \nu$  für Kupfer  $K\alpha$ -Strahlung sicher richtig ist. In der Tat haben diese Messungen ergeben, dass im Falle von Silber ( $\nu_k \gg \nu$ ) die nach der Thomas-Fermischen Elektronenverteilung ermittelten  $F$ -Werte um den konstanten Anteil 1,2, der Anzahl der  $K$ -Dispersionselektronen, zu vermindern sind. Die so erhaltenen  $F$ -Werte von Ag sind in Figur 5 dargestellt.

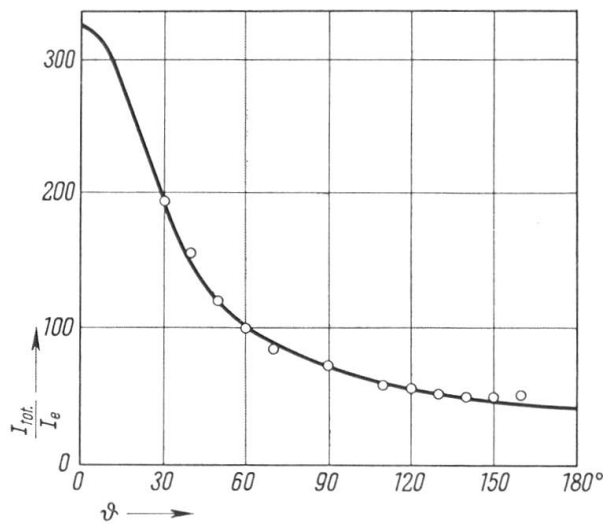


Figur 5

Absolutwert des Formfaktors von Silber nach RUSTERHOLZ [12]

In einer weiteren Arbeit von RUSTERHOLZ [13] wurde schliesslich das Verhalten von  $F$  für Frequenzen in der Nähe der  $K$ -Absorptionskante an Cu untersucht und die durch die Dispersionstheorie geforderte starke Verkleinerung des Formfaktors in unmittelbarer Nähe der Kante bestätigt. In diesem Zusammenhang sei auch noch eine Arbeit von FORSTER [14] über die Dispersion der Röntgenstrahlen erwähnt, in welcher insbesondere nach der anomalen Dispersion in der Nähe einer Absorptionskante bei Kupfer gesucht wurde.

Atomformfaktoren durch Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen wurden ausser von SCHERRER und STÄGER auch von HERZOG [15] gemessen, und zwar durch die Winkelabhängigkeit der totalen Streustrahlung, die nunmehr neben der kohärenten auch die inkohärente, Compton-verschobene Komponente enthält. Ein zweiter inkohärenter Anteil, die Fluoreszenzstrahlung, lässt sich durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen vermeiden. Der Beitrag der inkohärenten Komponente muss natürlich quantenmechanisch, zum Beispiel nach WALLER, ebenfalls berechnet werden und enthält im Gegensatz zur kohärenten Komponente nicht nur den totalen Formfaktor, sondern die Formfaktoren der einzelnen Elektronen. Für Argon wurden solche Rechnungen von WALLER und HARTREE durchgeführt. In Figur 6 sind die Resultate der relativen Streumessungen von HERZOG mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung mit der nach WALLER-HARTREE berechneten totalen Streuung wiedergegeben, wobei der experimentelle Wert bei  $\vartheta = 90^\circ$  angepasst wurde. Wiederum zeigen auch diese Messungen die geradezu frappante Übereinstimmung der mit den quantenmechanischen Verteilungsfunktionen berechneten Werte mit den Experimenten, die mit der photographischen Methode durchgeführt wurden.



Figur 6

— theor. Kurve nach WALLER-HARTREE    ○ Messpunkte von HERZOG  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$   
 Streufaktor des Argons nach HERZOG [15]

In einer späteren Arbeit wurde von HERZOG [16] durch Messung mit der Ionisationskammer der absolute Wert des Streuvermögens des Argons bestimmt. Der nach WALLER und HARTREE berechnete Wert war fast exakt gleich dem experimentellen, der immerhin nur eine Unsicherheit von 6% aufwies.

So ergaben denn diese recht schwierigen und nur mit äusserster Sorgfalt ausführbaren Bestimmungen der Formfaktoren durchwegs eine glän-

zende Bestätigung der mit den quantenmechanischen Näherungsmethoden berechneten Werte.

### 3. Arbeiten über Form und Breite der Compton-Linie

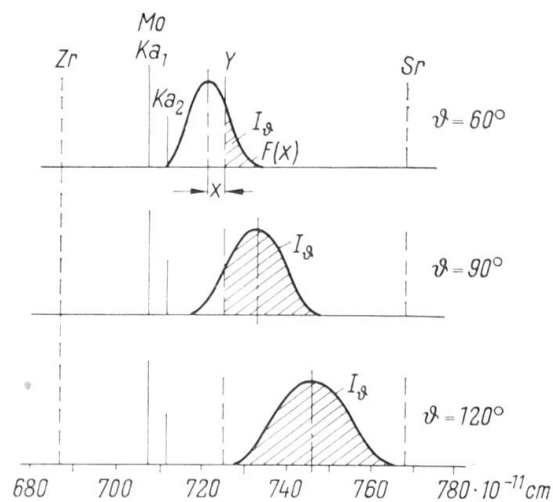
Während die Winkelabhängigkeit der kohärent gestreuten Strahlung, wie in Abschnitt 2 dargelegt wurde, durch den Formfaktor Aufschluss über die räumliche Verteilung der Elektronen in der Atomhülle gibt, so kann aus der spektralen Verteilung der Compton-gestreuten Strahlung die Geschwindigkeitsverteilung der streuenden Elektronen ermittelt werden. Fällt monochromatische Strahlung auf ein freies, ursprünglich ruhendes Elektron, so ist die gestreute Strahlung vollständig inkohärent und ihre Wellenlänge um einen vom Streuwinkel  $\vartheta$  abhängigen Betrag  $\Delta\lambda$  gegen die ursprüngliche Wellenlänge  $\lambda$  verschoben:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \vartheta) ; \frac{h}{m_0 c} = \text{Compton-Wellenlänge} = 0,0242 \text{ \AA} .$$

Diese Verschiebung ist bekanntlich die Folge der Quantennatur des Lichtes. Der Impuls des einfallenden Quants  $h c/\lambda$  wird zum Teil gemäss den Erhaltungssätzen auf das Elektron übertragen. Hieraus ergibt sich sofort, dass bei Streuung an einem freien, aber relativ zur Lichtquelle bewegten Elektron durch die Änderung der Impuls- und Energiebilanz die Wellenlängenverschiebung ausser vom Streuwinkel auch von der Grösse und der Richtung der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Erfolgt nun die Streuung durch ein in einem Atom gebundenes Elektron, so wird durch die Bindung eine kleine zusätzliche Verschiebung erzeugt. Vor allem wird aber, da die Elektronen auch nach den quantenmechanischen Vorstellungen eine gewisse Impulsverteilung besitzen, die unter einem bestimmten Winkel Compton-gestreute Strahlung einer exakt monochromatischen Primärstrahlung eine gewisse Verteilung der Wellenlängenverschiebung aufweisen. Die Compton-Linie besitzt also eine gewisse Form und endliche Breite, die charakteristisch ist für die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Atom. Daneben tritt natürlich die für das folgende unwesentliche kohärente, unverschobene Streustrahlung auf.

Die Bestimmung der spektralen Verteilung der Compton-Linie bot namentlich für die damalige Zeit sehr grosse Schwierigkeiten. Im Röntgengebiet ist im allgemeinen die Intensität der Compton-Linie klein gegenüber der kohärenten Streuung, und die direkte Messung der Streustrahlung mit Kristallspektrographen ist aus Intensitätsgründen schon bei festen Streukörpern sehr mühsam, bei gasförmigen Streuern fast unmöglich. Eine ausserordentlich elegante Methode, um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde 1933 von WOLLAN [17, 18] am Scherrerschen Institut entwickelt. Sie vermeidet sowohl die Monochromatisierung der Primär-

strahlung als auch vor allem die spektrale Zerlegung der Streustrahlung durch eine Dreifiltermethode. Das eine der drei Filter ist aus einem Material hergestellt, dessen  $K$ -Absorptionskantenwellenlänge gerade unterhalb der Wellenlänge der prädominanten monochromatischen Komponente der Primärstrahlung, also zum Beispiel der  $K\alpha$ -Linie des verwendeten Anodenmaterials liegt. Die  $K$ -Absorptionskanten der beiden anderen Filter liegen unmittelbar über der  $\alpha$ -Linie der Primärstrahlung. Ferner sind die Filter so gebaut, dass sie ausserhalb der Absorptionskanten bei gleicher Wellenlänge dieselbe Absorption besitzen. Ist die primäre Strahlung, zum Beispiel die  $K\alpha$ -Strahlung des Mo ( $\lambda_{\alpha_1} = 0,70759 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_{\alpha_2} = 0,71196 \text{ \AA}$ ), so stellen die Elemente Zr, Y, Sr mit den Kantenwellenlängen  $0,6872 \text{ \AA}$ ;  $0,7255 \text{ \AA}$  und  $0,7693 \text{ \AA}$  ein geeignetes Tripel dar. Die Compton-Strahlung besitzt eine breite Linie, bestehend aus den verschobenen  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Linien; ihr Schwerpunkt verschiebt sich mit dem Streuwinkel  $\vartheta$  von  $\lambda = 0,7088 \text{ \AA}$  bei  $\vartheta = 0^\circ$  bis zu  $0,7451 \text{ \AA}$  bei  $\vartheta = 120^\circ$  und läuft in diesem Winkelbereich daher über die Kante des Yttriumfilters, bleibt aber dauernd zwischen den Kanten des Zirkons und Strontium, wie es in Figur 7 schematisch dargestellt ist. Gemessen werden die Intensitäten der durchgelassenen Strahlung für jedes der drei abwechselnd in die Streustrahlung gestellten Filter. Bezeichnet man diese Intensitäten mit  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  für die drei Filter Zr, Y und Sr, so stellt  $I_1 - I_3$  die Summe der kohärenten und Compton-verschobenen  $K\alpha$ -Strahlung dar,  $I_1 - I_2$  repräsentiert die Summe der kohärenten Strahlung und desjenigen Teiles der Compton-Linie, der sich auf der kurzwelligen Seite der  $K$ -Kante des Y befindet.  $I_2 - I_3$  schliesslich repräsentiert den Teil der Compton-Linie, der sich über der  $K$ -Kante des Y befindet. Lässt man daher durch Änderung des Streuwinkels die Compton-Linie über die



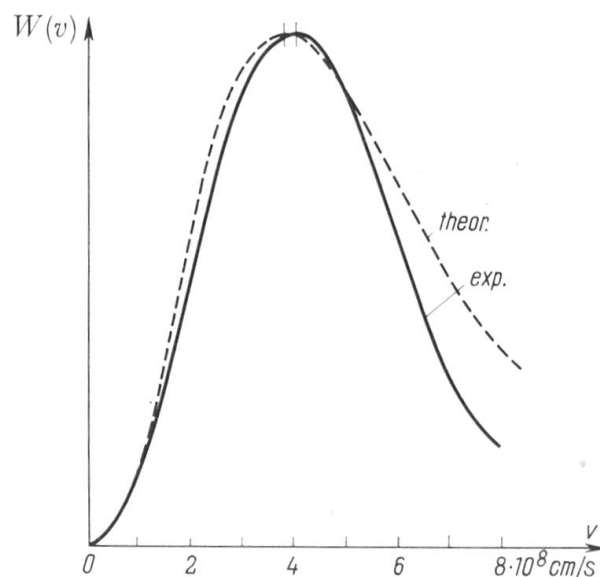
Figur 7

Die Dreifiltermethode von WOLLAN [18] (nach KAPPELER [19])

Kante des zweiten Filters hinwegstreichen, so stellen die Werte  $I_2 - I_3$  die integrierte Compton-Linie dar. Da sich die Intensität der Compton-Linie mit dem Streuwinkel ändert, so muss aus der gemessenen Differenz  $I_1 - I_2$  die totale Streuintensität und aus dieser mit Hilfe der theoretischen Beziehung zwischen den Intensitäten der inkohärenten zur totalen Strahlung die Gesamtintensität der Compton-Linie ermittelt werden.

Messungen nach dieser Methode wurden von WOLLAN an  $N_2$ ,  $O_2$  und A bei  $\vartheta = 120^\circ$  mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt, wobei das Verhältnis der gesamten Compton-Strahlung zur kohärenten Strahlung erhalten wurde. Dieses Verhältnis lässt sich wiederum mit Benützung der nach HARTREE ermittelten Formfaktoren theoretisch berechnen. Die Resultate zeigten befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurde von KAPPELER [19] nach der oben beschriebenen Methode die Form der Compton-Linie für Ne,  $O_2$ ,  $N_2$  und für die festen Stoffe Li, C und NaF bestimmt. Die Gase befanden sich dabei in einer Streukammer unter 20 Ata. Die Intensität der durch die Filter durchtretenden Strahlung wurde mit Ionisationskammer und Elektrometer gemessen. Aus der Form der Compton-Linie lässt sich, wie oben dargelegt, die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen des streuenden Atoms bestimmen. Figur 8 zeigt die von KAPPELER für Neon bestimmte Verteilung  $W(v)$  zusammen mit der von BURCKHARDT berechneten Verteilung unter Benützung Hartreescher Eigenfunktionen. Wenn auch die Übereinstimmung im Falle der Impulsverteilung nicht ganz so gut ist wie im Falle der Dichteverteilung, das heisst der Ortskoordinatenvertei-



Figur 8

Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in Neon nach KAPPELER [19]

lung, so kann, besonders in Anbetracht der Schwierigkeiten sowohl beim Experiment wie bei den theoretischen Berechnungen, auch hier die glänzende Bestätigung der quantenmechanischen Vorstellungen über die Dynamik der Elektronen im Atom festgestellt werden.

#### 4. Ausblick

Die Arbeiten über Formfaktoren hatten in eindrucklicher Weise gezeigt, dass die Quantenmechanik den Bau der Atome bis in das letzte Detail beschreiben kann und dass die verfeinerte röntgenspektroskopische Untersuchung insbesondere die quantitative Intensitätsmessung solche Details nachzuweisen gestattete. Damit wurde die Grundlage geschaffen, um röntgenographisch kleinere Störungen des Kristallgitters zu untersuchen. Dieses Gebiet, insbesondere die Einflüsse elektrischer Felder auf das Gitter oder die Effekte der Turbulenz auf die Interferenzbilder einer strömenden Flüssigkeit, bildeten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in der nachfolgenden Zeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. SCHERRER, *Das Raumgitter des CdO*, Z. Kristallogr. 57, 186 (1922).
- [2] V. KOHLSCHÜTTER und P. SCHERRER, *Die Entscheidung der Polymorphiefrage bei den Formen des PbO*, Helv. chim. Acta 7, 337 (1924).
- [3] P. SCHERRER und P. STOLL, *Confirmation de la théorie de Werner à l'aide d'analyse de rayons Röntgen*. Arch. Sci. nat. phys. 232 (1922); ferner: Z. anorg. Chemie 121, 219 (1922); P. STOLL, Dissertation ETH (Zürich 1926).
- [4] P. SCHERRER und J. PALACIOS, *La estructura cristalina del PrO<sub>2</sub>*, Anales Soc. Espanola Fis. Quim. 26, 309 (1928).
- [5] P. SCHERRER und H. STAUB, *Röntgenographische Untersuchung des Koagulationsvorganges bei kolloidalem Gold*, Z. phys. Chem. [A] 154, 309 (1931); ferner: Helv. phys. Acta 3, 457 (1930).  
Vergleiche ferner: H. MÜLLER, *Zur Theorie der elektrischen Ladung und der Koagulation der Kolloide*, Dissertation ETH (1928).
- [6] P. GOOD, *Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser und an wässrigen Salzlösungen*. Helv. phys. Acta 3, 205 (1930).
- [7] P. SCHERRER und A. STÄGER, *Zerstreuung von Röntgenstrahlen an Hg-Dampf*, Helv. phys. Acta 1, 289 (1928); ebenda: 1, 518 (1928); ferner: Annales Soc. Espanola Fis. Quim. 26, 348 (1928).
- [8] B. ARAKATZU und P. SCHERRER, *Bestimmung der Elektrizitätsverteilung im Li-Atom*. Helv. phys. Acta 3, 428 (1930).
- [9] G. PANKOW, *Über die Anomalie der spezifischen Wärme bei Li*, Helv. phys. Acta 9, 87 (1936).
- [10] A. RUSTERHOLZ, *Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Cu und Ag*, Z. Physik 65, 226 (1930).
- [11] A. RUSTERHOLZ, *Die Streuung von Röntgenstrahlen an Metallen*, Helv. phys. Acta 4, 68 (1931).
- [12] A. RUSTERHOLZ, *Zur Streuung von Röntgenstrahlen an Ag*, Helv. phys. Acta 6, 565 (1933).

- [13] A. RUSTERHOLZ, *Anomale Streuung von Röntgenstrahlen an Cu*, Z. Physik. 82, 538 (1933).
- [14] F. FORSTER, *Anomale Dispersion im Röntgengebiet*, Helv. phys. Acta 1, 18 (1928).
- [15] G. HERZOG, *Die Zerstreung von Röntgenstrahlen an Gasen*, Helv. phys. Acta 2, 169, 217 (1929);  
ferner: Z. Physik 69, 207 (1931); ebenda 70, 583, 590 (1931).
- [16] G. HERZOG, *Absolutmessung der Streuintensität von  $CuK\alpha$ -Strahlung an Argon*, Helv. phys. Acta 6, 508 (1933).
- [17] E. O. WOLLAN, *Eine neue Methode zur Messung der Intensität der Comptonstrahlung*, Helv. phys. Acta 6, 270 (1933).
- [18] E. O. WOLLAN, *Eine Filtermethode zur Bestimmung der Breite der Comptonlinie bei festen und gasförmigen Streukörpern*, Phys. Zeitschrift 35, 353 (1934).
- [19] H. KAPPELER, *Messung der Form und Breite der Comptonlinie für die Gase Ne,  $O_2$ ,  $N_2$  und für die festen Stoffe Li, C und NaF*, Ann. Phys. [5. Folge] 27, 129 (1936).