MIKROPARAKRISTALLE,
DIE WELT ZWISCHEN KRISTALLINEM UND AMORPHEN

R. Hosemann

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Ges.,
Teilinstitut für Strukturforschung,
Faradayweg 4-6, 1 Berlin 33, Germany

F.J. Baltá-Calleja,

Instituto de Estructura de la Materia,
Serrano 119, Madrid - 6, Spanien

Parakristall / Gitterkomplex / Kolloidphysik / Katalyse / Polymere

Ein neuartiger Gitterkomplex, mathematisch definiert durch ein dreidimensionales Faltungspolynom, erschließt die Struktur der kondensierten Materie jenseits der Kristalle bis herab zu den Gasen. An Beispielen aus Biophysik, Polymerphysik, Kolloidphysik und an Metallschmelzen wird kurz skizziert, wie einheitlich sich das Erscheinungsbild der Atom- und Kolloidstrukturen mit einigen neuen statistischen Parametern darstellen läßt.

A novel lattice complex which can be mathematically defined by means of a three-dimensional convolution polynom unveils the structure of condensed matter beyond the crystals down to the gaseous state. With the help of examples from Biophysics, Polymerphysics, Colloidphysics and metallic melts it is demonstrated that one can describe - within an unifying approach -, by means of new statistical parameters, the structure of matter in the atomic and colloidal dimensions.

Seit unzähligen Jahren gab es immer wieder Grübler, die sich die Materie aufgebaut dachten aus gittermäßig angeordneten Atomen wie in einem drei-dimensionalen Schachbrett. Kepler [1] zum Beispiel hat Modelle von Schneekristallen veröffentlicht, in denen er ihre bizzaren Formen durch Atome in hexagonal dichtester Kugelpackung zu verstehen suchte. Nach wie vor blieb die Zahl der Zweifler überwiegend, die einen Zusammenhang zwischen Demokrits Vorstellung kleinster unteilbarer Teilchen, der Atome ($\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ = unteilbar) und makroskopischen Formen von Kristallen für unmöglich hielten. Erst als Laue und Mitarbeiter 1912 in München an den Instituten von Sommerfeld und Roentgen [2] mittels Roentgenstrahlinterferenzen an verschiedenen Salzkristallen diesen dreidimensionalen Gitteraufbau aus kleinsten Teilchen direkt beweisen konnten, schwieg die Menge der Zweifler. Einige Jahre später zeigten Bragg (Vater und Sohn) [3] in England, daß derartige Atomgitter auch an Stoffen zu beobachten sind, die in ihrer makroskopischen Formgebung nichts von typischen Kristallbildungen verraten, sondern wie Teig in den Händen des Bäckers gestaltlos, also amorph sind ($\alpha\mu\omicron\rho\phi\omicron\varsigma$ = gestaltlos). Das Wort "kristallin" wurde im Laufe der Jahre im Sprachgebrauch dann folgerichtig nicht mehr auf die visuell erkennbare Gestalt, sondern auf die durch Roentgeninterferenzen feststellbaren Atomgitterstrukturen angewandt. Metalle, Halbmetalle und Übergangsmetalle sind heute als solche als kristallin zu bezeichnen, gleichgültig, ob sie nun makroskopische Einkristalle bilden oder nicht. Die Kristallographen fanden sich in internationalen Unionen zusammen, um diese Strukturtypen in extenso zu erforschen. Die Festkörperphysik widmete sich der Aufgabe, die technologischen Eigenschaften dieser Festkörper aus ihrem atomaren polykristallinen Aufbau zu verstehen.

Schon 13 Jahre nach Laue's Entdeckung begann mit Staudinger und Mitarbeitern in Freiburg das Zeitalter der Kunststoffe [4], deren Weltproduktion heute bereits diejenige der Metalle überflügelt hat. Diese liefern im allgemeinen keine typischen Roentgenreflexe und werden deshalb oftmals als "amorph" bezeichnet, ein Wort, das aus der makroskopischen Welt abgeleitet in atomistischen Dimensionen jeden Sinn verlieren muß. Viele Polymere und Flüssigkeiten werden heute kurzerhand mit dem Wort "amorph" abgetan, zeigen sie Anteile von ausgeprägten Reflexen, nennt man sie einfach "teilkristallin" oder "teilmorph".

Diese Schwarz-Weiss-Malerei der atomistischen Struktur der Materie konnte erstmals 1951 greifbar an Roentgenaufnahmen von Keratin von Haaren und Federn überwunden werden mittels der gerade entstehenden Theorie des Parakristalls. Diese Theorie führt einen neuartigen Gitterkomplex ein mit in der Kristallographie bisher unbekannten statistischen Varianzen. Fig. 1b zeigt ein derartiges parakristallines Punktgitter, Fig. 1c sein mit monochromatischem Licht hergestelltes Beugungsbild und Fig. 1a das mit Roentgenstrahlen von Bear und Rugo am Kiel der Seemöwenfeder, aufgenommen bei relativ kleinen Streuwinkeln entstandene Interferenzbild. Fig. 1a und 1c zeigen in gleicher Weise, wie die Reflexe nach links und rechts senkrecht zur Faserachse immer diffuser werden und schließlich in weit verschmierten Weitwinkelreflexen zu einer unentwirrbaren Einheit wie Gasinterferenzen zusammenlaufen. Der Grund dafür ist, wie Abb. 1a erkennen läßt, im Atomistischen gegeben: Die Gitterlinien in Faserrichtung sind nach links und rechts statistisch verwackelt. Sie manifestieren bereits in atomaren Dimensionen den nichtkristallinen faserartigen Charakter der Keratine.

Laue erkannte schon 1949 spontan die Bedeutung dieses neuen Strukturkonzeptes der Parakristallinität [7]. Ihm ist es zu verdanken, daß in Berlin ein Team in den folgenden 25 Jahren eine Fülle parakristalliner Strukturen von den Schmelzen über Graphite, synthetische und Biopolymere bis hin zu gedopten Metallen, den Katalysatoren und den Metallgläsern strukturell entschlüsseln konnte. Aus der quantitativen Analyse der Roentgendiagramme kann man die Zahl N der Netzebenen in einem Mikroparakristall und die relative statistische Schwankung g ihres gegenseitigen Abstandes d errechnen. In Fig. 2 ist die so ermittelte Wurzel aus N gegen $1/g$ aufgetragen. Die empirisch gefundene Gerade offenbart ein Fundamentalgesetz der Kolloidphysik formuliert durch

$$\sqrt{N} = \alpha^*/g \quad g^2 = (\overline{d^2} - \bar{d}^2)/\bar{d}^2 \quad (1)$$

Nur in der heutigen Kristallographie und statistischen Mechanik der Festkörper) wo $g = 0$, gibt es unter entsprechenden Umständen keine Grenze für die Größe eines Kristalls. Je größer g , desto kleiner die Wachstumsgrenze der Gebilde, die wir nun als "Mikroparakristalle" zu bezeichnen haben, bis herab zu den Schmelzen, wo experimentell gefundene N -Größen von ~ 3 erreicht werden und schließlich herab zu den idealen Gasen, die aus isolierten Atomen bestehen. Die physikalische Begründung dieses völlig neuartigen Phänomens liefert in Fig. 2 die Größe α^* , die für alle bisher untersuchten Stoffe, ob flüssig oder fest, zwischen 10 und 20 % liegt: Wenn die äußersten Netzebenen eines wachsenden Mikroparakristalls diese Abstandsfluktuation relativ zum mittleren Netzebenenabstand erreichen, werden die Scherkräfte so groß, daß eine neue parakristalline Mikrodomäne beginnt.

Die physikalisch-chemischen Ursachen dieser in Fig. 1a dargestellten Unregelmäßigkeiten des atomaren Gitteraufbaues sind mannigfaltiger Art. Auf jeden Fall hat eine gewisse Anzahl von Gitterbausteinen eine von den restlichen Bausteinen abweichende Gestalt und erzeugt, falls statistisch über das Gitter verteilt, deshalb Spannungsfelder, die sich mit wachsender Entfernung nach statistischen Regeln vergrößern, bis die dadurch erzeugten gegenseitigen Abstandsschwankungen sich dem relativen (auf den Netzebenenabstand bezogenen) Wert α^* nähern. Beim Ammoniak-Katalysator [8] sind es z.B. die in das α -Fe-Gitter "endotaktisch" eingebauten FeAl_2O_4 -Motive, bei synthetischen Polymeren sind es Knicke ("Kinken") und Torsionen der Kettenmoleküle [9], bei den Schmelzen sind es platzwechselnde Atome [10], bei den Gläsern Atome auf Zwischengitterplätzen. Die Bedeutung derartigen Unregelmäßigkeiten hat in der Biophysik vor allem Wheeler [11] im Falle des Knochenapatits erkannt und mit den endotaktischen Gruppen im Ammoniak-Katalysator verglichen. Dadurch ist der Knochenapatit erst in der Lage seine biologische Aufgabe bei der Kalzium-Ionen-Kontrolle zu erfüllen. Das in Fig. 2 dargestellte, in jahrelanger Forschungsarbeit zusammengetragene Erfahrungsmaterial macht offenkundig, daß zwischen den Extremfällen Gas und Kristall ein quantitativ durch die Theorie des Parakristalls erfaßbarer kontinuierlicher Übergang besteht, der für das Verständnis der Kolloidwissenschaften von fundamentaler Bedeutung ist. Nicht nur die sie charakterisierenden physikalisch (nicht chemisch !, vgl. Ostwald) begründbaren großen inneren Oberflächen, sondern auch ihre spezifischen, vom kristallinen Zustand abweichenden Eigenschaften eröffnen einen neuen Ansatz, die nichtkristalline Welt besser zu verstehen, als dies bisher geschehen ist. Die Parakristallforschung, im höchsten Maße interdisziplinär, hat bisher keine adäquate Bleibe gefunden. Sie bedarf dringend der Förderung.

Fig. 1 a

Fig. 1b

Fig. 1c

Fig. 2

LITERATUR

- 1 J. Kepler "Seu de Niue Sexangula",
Verlag Godefridum Tampach, Frankfurt a.M. (1611)
- 2 M. Laue, F. Friedrich und P. Knipping,
Sitzungsbericht der Bayer.Akad.Wiss.Math.Phys.
Kl. 303, 363 (1912)
- 3 W.H. Bragg und N.L. Bragg,
Proc.Roy.Soc. A88, 428 (1913)
- 4 H. Staudinger und M. Luthy,
Helv.Chim.Act. 8, 41 (1925)
- 5 R. Hosemann,
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften,
"Die Erforschung der Struktur hochmolekularer
und kolloider Stoffe mittels Kleinwinkelstreuung",
Springer-Verlag (1951)
- 6 R. Hosemann,
Z.Phys. 128, 1 und 465 (1950)
- 7 M.v. Laue,
"Röntgeninterferenzen", Akad.Verl.Ges. Frankfurt a.M.
(1960) 3. Aufl.
- 8 R. Hosemann, A. Preisinger und W. Vogel,
Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem. 70, 796 (1966)
- 9 R. Hosemann, W. Wilke und F.J. Baltá-Calleja,
Acta Cryst. 21, 118 (1966)
- 10 B. Steffen und R. Hosemann,
Phys.Rev. B13, 3232 (1976)
- 11 E.J. Wheeler und D. Lewis,
Calcified Tissue Res. 24, 293 (1977)

FIGUREN

- 1
 - a) Roentgenkleinwinkelstreuung vom Kiel der Seemöwenfeder.
 - b) Zweidimensionales Parakristall-Modell. Die in Faser-
richtung weisenden Gitterzellenkanten schwanken bei
konstanter Länge leicht um ihre Richtung, dadurch den
Fasercharakter schon in Kolloid-Dimensionen verratend.
 - c) Lichtoptisches Fraunhofer-Beugungsbild von Fig. 1b.

- 2 Beispiele für das α^* -Gesetz (Gl. 1), der Grundlage
der Kolloidwissenschaften.