

X-ray pattern, as would be expected if the process is one of disordering. Köhler's measurements have, similarly, shown that on heating the low-temperature plagioclases of plutonic and metamorphic rocks their optical properties change to those characteristic of materials of volcanic origin, or prepared synthetically—i.e. cooled rapidly so as to preserve the disordered state characteristic of their high temperature of formation.

A fuller discussion of these points awaits the results of further work now in progress.

We are indebted to Prof. Sir Lawrence Bragg for his interest in this research, and to Prof. R. C. Emmons, Prof. C. E. Tilley, Dr E. Spencer and Dr F. A. Bannister for samples of plagioclases and information on their compositions and optical properties. One of us (H.S.) is indebted to the Norges Tekniske Høgskoles Fond for a grant, and to the British Council for a Scholarship, during the tenure of which this work was done.

References

- CHAO, S. H. & TAYLOR, W. H. (1940). *Proc. Roy. Soc. A.* **176**, 76.
 HUTCHINSON, A. & SMITH, W. C. (1912). *Miner. Mag.* **16**, 267.
 KÖHLER, A. (1949). *J. Geol.* **57**, 592.
 RAAZ, F. (1947). *Anz. Akad. Wiss. Wien.* **84**, 45.
 ROGERS, A. F. & KERR, P. F. (1942). *Optical Mineralogy*. New York: McGraw-Hill.
 SMITH, W. C. (1928). *Miner. Mag.* **21**, 543.
 SPENCER, E. (1937). *Miner. Mag.* **24**, 453.
 TAYLOR, W. H., DARBYSHIRE, J. A. & STRUNZ, H. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 464.
 TSUBOI, S. (1923). *Miner. Mag.* **20**, 101.
 TUTTLE, O. F. & BOWEN, N. L. (1949). Abstracts of papers presented at 30th Annual Meeting of Mineralogical Society of America, 10–12 November 1949, p. 19.
 WEISZ, O., COCHRAN, W. & COLE, W. F. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 83.
 WINCHELL, A. N. (1933). *Elements of Optical Mineralogy*. Part II. *Description of Minerals*, 3rd ed. New York: Wiley.

Acta Cryst. (1951). **4**, 29

Ein modifizierter Lorentzfaktor für Drehkristallverfahren

VON HANS GUNTHER HEIDE

Institut für Medizin und Biologie (Abt. Biophysik) der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch, Deutschland

(Eingegangen am 16. Februar 1950)

The usual expressions for the Lorentz factor of rotation diagrams become infinite for certain angles. This ceases to be the case if a finite region of reflecting power is taken account of in reciprocal space, corresponding to small finite coherent blocks in the crystal. Curves are calculated showing how the reflected intensity depends on the size of these blocks and on the angle of reflexion in the neighbourhood of those angles for which the usual expression is infinite.

Problemstellung

Die gebräuchlichen Ausdrücke für den Lorentzfaktor bei Drehkristallverfahren werden bekanntlich für alle die Streurichtungen unendlich, welche in der durch Primärstrahl und Drehachse gebildeten Ebene liegen. So wächst insbesondere der Faktor $L_3 = 1/(\cos \sigma \sin \tau)$ für $\tau = 0^\circ$ oder 180° (und für $\sigma = 90^\circ$) über alle Grenzen ($\sigma =$ Schichtlinienwinkel, $\tau =$ Azimut des Reflexes). Nun können aber, bei geeignetem Verhältnis von Gitterkonstanten und Wellenlänge, sehr wohl exakt in diesen Raumrichtungen Interferenzmaxima auftreten (deren Intensitäten im Experiment tatsächlich sehr gross werden). Da der Lorentzfaktor multiplikativ in die Intensitätsformel eingeht, ist es klar, dass diese Formeln für ihn an den Punkten, an denen sie Pole besitzen, nicht mehr gültig sein können, was seine Ursache in vereinfachenden Annahmen bei deren

Herleitungen hat. Es erhebt sich nun die Frage: welchen Wert hat der Lorentzfaktor an und dicht neben diesen Punkten wirklich, und wie weit kann der übliche Ausdruck als Näherung gebraucht werden? Die Beantwortung dieser Frage wird praktisch wichtig z. B. bei der Auswertung von Röntgendiagrammen hochmolekularer organischer Kristalle, wo wegen der grossen Translationsperioden praktisch immer einige Reflexe dicht bei solchen Unendlichkeitsstellen des Lorentzfaktors liegen, oder z. B. bei einer experimentellen Nachprüfung des theoretischen Lorentzfaktors durch Aufnahme ein und desselben Interferenzmaximums (hkl) in verschiedenen Schichtlinien oder bei verschiedenem Winkel zwischen Drehachse und Primärstrahl.

Die oben gestellte Frage ist vor längerer Zeit von Ott (1934) behandelt worden, unter Berücksichtigung der Primärstrahldivergenz bei Voraussetzung einer un-

mit $s' = 1 - \frac{1}{2}s(2+s)$, $s'' = 1 + \frac{1}{2}s(2-s)$

und $A = \sqrt{(1 + \cos^2 \sigma - 2 \cos \sigma \cos \tau)}$.

Die Konstante C ist gleich $\frac{1}{2} \times s^{-1}$ zu setzen

Über den Parameter s in Formel (1)

Der gefundene Ausdruck (1) hängt ausser von den Koordinaten der Interferenzmaxima σ und τ nun noch stark von dem Parameter s , dem 'Radius' der reziproken Gitter-'punkte' ab. Die physikalische Ursache dafür, dass s von Null verschieden ist, liegt—wenn wir von Schwankungen der Gitterkonstanten, Verzerrungen von Gitterebenen usw. absehen—darin, dass wir es mit endlich begrenzten Kristallen zu tun haben, und nicht mit unendlich ausgedehnten idealen Kristallgittern. (Dies hat nämlich zur Folge, dass nicht nur die Richtung des abgelenkten Strahls, sondern auch—und das ist wesentlich—die Kristallstellung relativ zum Primärstrahl in gewissen Grenzen um die streng erfüllten Beugungsbedingungen herum schwanken kann, während noch eine merkliche Streuintensität auftritt.) Die Grösse von s ist also bestimmt durch die Grösse der Bereiche, innerhalb derer die Lauesche Interferenzfunktion oder der 'Gitterfaktor'

$$|G|^2 = \prod_{\alpha=1,2,3} \frac{\sin^2 M_{\alpha} \pi A_{\alpha}}{\sin^2 \pi A_{\alpha}} \left(A_{\alpha} = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{a}_{\alpha} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \right)$$

einen merklich von Null verschiedenen Wert hat. Die radiale Ausdehnung dieser Bereiche wollen wir einfach durch den Abstand zwischen einem Maximum von $|G|^2$ und dessen zunächst gelegener Nullstelle messen.† In der Richtung von \mathbf{a}_{α} ist dieser, in der Skala der A_{α} , also in Wellenlängen gemessen, gleich $1/M_{\alpha}$. Dabei ist M_{α} die in Translationsperioden a_{α} gemessene Ausdehnung des Kristalls in der Richtung \mathbf{a}_{α} . Wir müssen also zur Übertragung auf s im normierten, dimensionslosen Raum $1/M_{\alpha}$ noch mit der Wellenlänge multiplizieren und durch die Translationsperiode a_{α} dividieren; d.h. wir setzen

$$s \approx \lambda / M_{\alpha}.$$

Die Indices α sind fortgelassen: wir müssen, solange wir die Intensitätsbereiche im Rahmen unserer Vereinfachung als kugelförmig betrachten, eine Mittelbildung vornehmen. s ist nun jedenfalls unabhängig von der Ordnung der Interferenz. Lässt man die vereinfachende Annahme kugelförmiger Intensitätsbereiche fallen, so bleibt s als Mass für die Ausdehnung der (kongruenten) Intensitätsbereiche unabhängig von hkl . Da s dann jedoch abhängig ist von der betrachteten Richtung im reziproken Raum, bekommt der Parameter s in der Formel für L_e für jedes hkl dann einen gesonderten Wert, je nachdem wie gross die Ausdehnung des In-

tensitätsbereiches beim Durchtritt durch die Oberfläche der Ausbreitungskugel senkrecht zu dieser ist. Dies kann bei ausgesprochenen Schichtengittern von praktischer Bedeutung sein. Zu beachten ist nun, dass wir für die Kristallausdehnung Ma nicht die äusseren Abmessungen des Kristalls einzusetzen haben, sondern dass die Grösse der kohärenten Bereiche, also der Mosaikblöcke bestimmend ist. Da die Blöcke der Mosaikstruktur bei normalen anorganischen Substanzen mit Translationsperioden zwischen 10^{-8} und 10^{-7} etwa eine Kantenlänge von 10^{-5} bis 10^{-6} cm. haben, bzw. meist etwa 10^5 bis 10^6 Moleküle enthalten, und da die gebräuchlichen Wellenlängen alle um 10^{-8} herum liegen, ergibt sich hieraus für die wahrscheinlichsten Werte von s etwa das Intervall zwischen 10^{-2} und 10^{-3} . Dies stimmt auch gut damit überein, dass Teilchengrössenbestimmungen durch Messung der Verbreiterung von Debye-Scherrer-Ringen gerade für Teilchen mit 10^{-5} bis 10^{-7} cm. Kantenlänge möglich sind: für grössere Teilchen wird s (das für kleine θ bei genügend scharfer Ausblendung gleich der im Bogenmass gemessenen halben Ringbreite ist) eben durch die Mosaikstruktur bestimmt. Ein Überschreiten des angegebenen Intervalls für s (1×10^{-2} bis 1×10^{-3}) ist in besonderen Fällen in beiden Richtungen möglich. Jedoch dürften kleinere Werte als etwa 5×10^{-4} ausser beim Diamant nicht vorkommen. Bei hochmolekularen organischen Kristallen werden die s -Werte in der Nähe von 10^{-3} liegen, evtl. herab bis zu 10^{-4} , wie aus der Schärfe der erhaltenen Interferenzen geschlossen werden kann.

Selbstverständlich kann man s experimentell bestimmen und zwar am besten durch Messung der Reflexionsbreite. Es ergaben z.B. Messungen von Wagner & Kulenkampff (1922) für unpoliertes Steinsalz eine Reflexionsbreite von rund $10'$. Daraus folgt $s = 3 \times 10^{-3}$ in guter Übereinstimmung mit der obigen Abschätzung. Ebenso ergab eine Abschätzung der Reflexionsbreite aus Aufnahmen an Virusproteinen etwa $s = 10^{-3}$. Wenn man aus der Reflexionsbreite auf die Mosaikstruktur schliesst, muss man jedoch eine mögliche Fehlerquelle beachten. Nach Renninger (1934) können nämlich Kristalle ausser der wirklichen Mosaikstruktur noch makroskopische 'Kristallite' aufweisen, die gegeneinander etwas verschwenkt sind, also gewissermassen eine doppelte Mosaikstruktur besitzen. Dies lässt sich aber durch Verwendung genügend kleiner Kristalle (etwa 0,1 mm.) ausschalten.

Eine besondere Möglichkeit, zu einer Kenntnis der s -Werte und damit der Grösse der Mosaikblöcke im Kristall zu gelangen, wird gewissermassen durch die Umkehr der in dieser Arbeit angestellten Überlegungen geliefert. Man würde also Wellenlänge und Orientierung des Kristalls so wählen, dass mindestens ein Reflex mit einem τ -Wert auftritt, der nicht im Gültigkeitsbereich des normalen Lorentzfaktors liegt. Sodann brauchte man aber nicht durch Intensitätsmessungen L_e und damit s zu bestimmen, da man leichter und

† Würde man statt dessen den Abstand des Maximums von dem 'Halbwert' von $|G|^2$ nehmen, so würde in der folgenden Formel für s rechts noch ein Faktor nahezu gleich $\frac{1}{2}$ hinzutreten. Genauer lautete der Faktor: $(1/\pi) \sqrt{3(2-\sqrt{2})} = 0,42$.

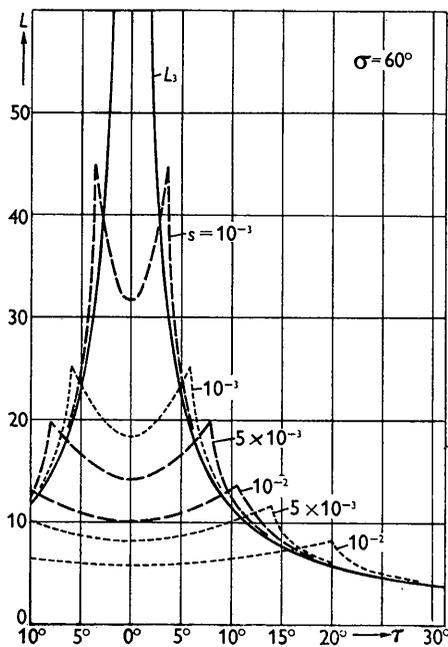


Fig. 2.

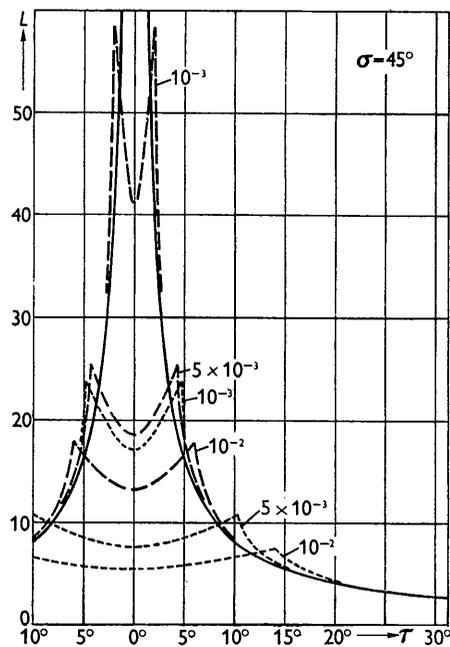


Fig. 3.

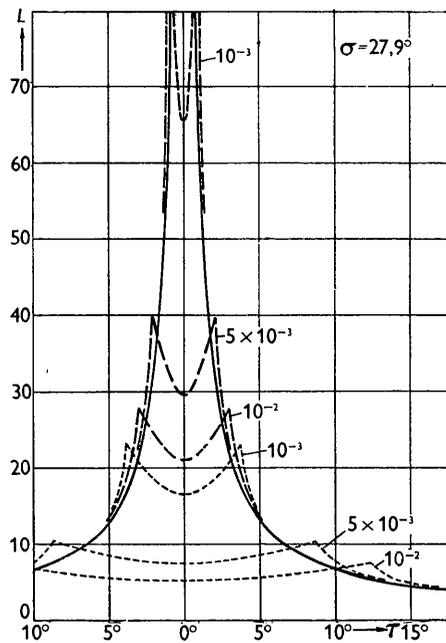


Fig. 4.

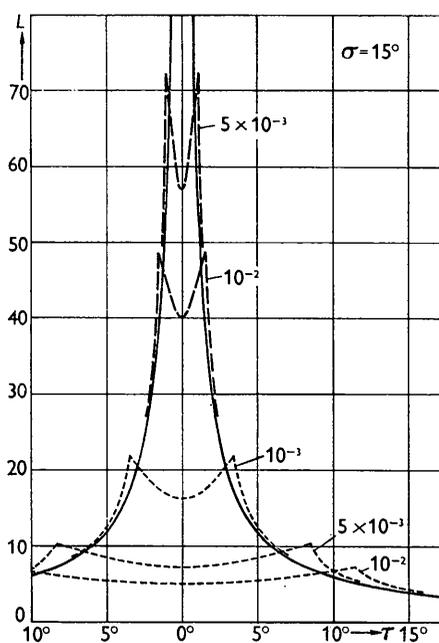


Fig. 5.

Fig. 2–5. Verlauf des Lorentzfaktors L_e nach Formel (1) für verschiedene Schichtlinienwinkel σ , im Vergleich zu L_s (ausgezogene Kurven). Die an die Kurven geschriebenen Parameterwerte sind die Werte von s . Der Abszissenmasstab ist τ für die lang gestrichelten L_e -Kurven, $180^\circ - \tau$ für die kurz gestrichelten. Man beachte eine Masstabverzerrung zwischen den Figuren 2, 3 einerseits und 4, 5 andererseits.

genauer die s -Werte wieder aus der Breite der Reflexe erhält (zumal in diesen Fällen die Primärstrahldivergenz vernachlässigt werden kann). Es folgt nämlich aus den geometrischen Verhältnissen

$$s = |A - \sqrt{\{1 + \cos^2 \sigma - 2 \cos \sigma \cos(\tau \pm \zeta)\}}|. \quad (2)$$

Dabei gibt ζ die Breite des Reflexes von dessen Schwerpunkt (dem exakten, berechneten τ -Wert) aus an und ist als Winkel in der Ebene der Schichtlinie senkrecht zur Drehachse zu messen. Wird ζ vom Reflexschwerpunkt aus in Richtung steigender τ gemessen, so gilt unter der Wurzel das positive Zeichen, andernfalls das negative. Die Gleichung (2) gibt für jeden Reflex den s -Wert in Richtung der senkrechten Verbindung des reziproken Gitterpunktes mit der Drehachse.

Diskussion

Betrachten wir nun den Verlauf von L_e , nach Formel (1) numerisch berechnet, wie er in den Fig. 2-6 für verschiedene Schichtlinienwinkel σ dargestellt ist.

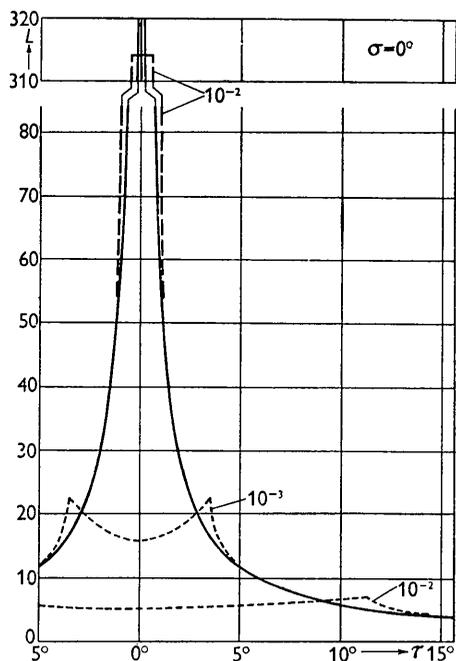


Fig. 6. Wie Fig. 2-5, für die Äquatorschichtlinie.

Ausserhalb einer kleinen Umgebung von $\tau = 0^\circ$ und 180° , also insbesondere in den weiten Gebieten für τ , die in den graphischen Darstellungen nicht enthalten sind, fällt L_e mit $L_3 = 1/(\cos \sigma \sin \tau)$ (ausgezogene Kurven) sehr genau zusammen, wie auch gefordert werden muss. L_e ist aber nicht mehr, wie L_3 , symmetrisch um $\tau = 90^\circ$. Man erkennt, dass die Abweichungen des exakteren Faktors von dem üblichen Lorentzfaktor für $\tau \approx 180^\circ$ (kurz gestrichelte Kurven) also für rückwärts gestrahlte Interferenzen viel beträchtlicher sind als für $\tau \approx 0^\circ$ (lang gestrichelte Kurven). Für Rückwärtsinterferenzen darf man übrigens für $s < 10^{-3}$ nicht mehr ohne weiteres L_e als gültig annehmen, weil dann die natür-

liche Breite der Röntgenlinie nicht mehr vernachlässigt werden darf. Ferner sieht man aus den graphischen Darstellungen, dass die Abweichungen umso kleiner werden, je kleiner σ wird, d.h. je mehr man sich der Äquatorschichtlinie nähert. Die Abhängigkeit von s ist natürlich sehr stark. Je kleiner s , desto länger schmiegt sich L_e bei Annäherung an den kritischen Punkt L_3 an. Die Mulde zwischen den beiden spitzen Maxima von L_e rührt daher, dass in diesem Gebiet der bei unendlich scharfer Interferenzfunktion zweimal (rechts und links) auftretende Reflex bereits (wegen der in Wirklichkeit zu endlicher Breite verschmierten Maxima von $|G|^2$) zu einem einzigen Schwärzungsstreifen zusammenfliesst, und so die integrale Intensität nur noch teilweise ausgenutzt wird, was bei $\tau \approx 180^\circ$ in einem besonders breiten Gebiet stattfindet.

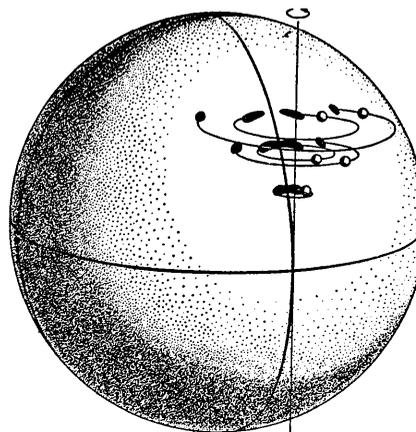


Fig. 7. Die Ausbreitungskugel im reziproken Raum, mit fünf willkürlich herausgegriffenen kugelförmigen Intensitätsbereichen (mässig übertrieben, mit $s = 2 \times 10^{-2}$). Auf der Kugeloberfläche sind an Stelle einfacher Durchstosspunkte die beim Durchdrehen jetzt entstehenden Durchdringungsfächen schwarz eingezeichnet.

Die Entstehung der erhaltenen Kurven kann man sich auf Grund des Vorganges im reziproken Gitter leicht an Hand der Fig. 7 anschaulich verdeutlichen. Die beim Durchdrehen auf der Ausbreitungskugel von den Intensitätsbereichen überstrichenen Flächen sind schwarz eingezeichnet. Das mittlere Reflexpaar auf der obersten gezeichneten Schichtlinie liegt in jenem Gebiet, in dem sich für L_e grössere Werte als bei dem gewöhnlichen Lorentzfaktor ergeben haben. Für die beiden äusseren Reflexpaare wird L_e von L_3 praktisch schon kaum noch verschieden sein, während die beiden auf dem Meridian bereits zusammengeflossenen Reflexpaare in das Gebiet zwischen den Doppelspitzen der L_e -Kurven fallen, wo also der exaktere Lorentzfaktor viel kleiner wird als der gewöhnliche.

Aus dem nun durch (1) bekannten wirklichen Verlauf des Lorentzfaktors kann man also stets entnehmen, in welchen Gebieten in der Nähe des Nullkreises man bei vorgegebener Genauigkeit für die Intensitätsmessungen den Gültigkeitsbereich von L_3 verlässt. Ein Beispiel

zeigt Fig. 8. Will man Intensitäten von Reflexen, die in solchen Gebieten liegen, korrigieren, so muss man mit (1) rechnen. Da dieser Ausdruck jedoch stark von der Mosaikbildung abhängt, und diese bekanntlich schwer zu erfassen und insbesondere von Kristall zu Kristall verschieden ist, kann man dann eine gewisse Genauigkeit der Intensitätsbestimmung nur dadurch erreichen, dass man von demselben Kristall (evtl. auf derselben Aufnahme) gleichzeitig die s -Werte wie oben beschreiben aus der Reflexionsbreite ermittelt. Bei hinreichend isometrischen Intensitätsbereichen kann man sogar aus ein und demselben Reflex mittels der Reflexionsbreite den s -Wert für die Intensitätskorrektur mit (1) des selben Reflexes entnehmen.

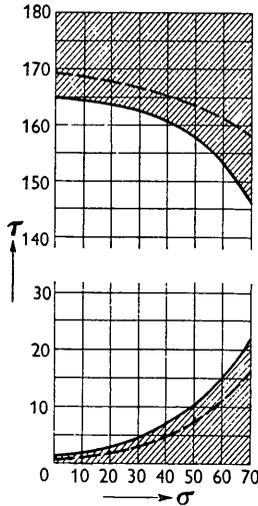


Fig. 8. 'Gültigkeitsbereich' von L_e (nicht schraffiertes Gebiet) bei geforderter 5%iger Genauigkeit und der Annahme $s = 10^{-2}$ (für $s = 5 \times 10^{-3}$ gelten die gestrichelten Kurven).

Der Lorentzfaktor bei schiefer Inzidenz

Für den Fall, dass die Drehachse des Kristalls und der Primärstrahl einen beliebigen spitzen Winkel bilden, der χ genannt werden soll, lässt sich ein Lorentzfaktor L_3^* berechnen, der eine Verallgemeinerung von L_3 darstellt und z.B. in folgender Form geschrieben werden kann:†

$$L_3^* = \frac{2}{\sqrt{[2\{\sin^2(\chi + \psi) + \sin^2 \chi\} A^2 - A^4 - \{\sin^2(\chi + \psi) - \sin^2 \chi\}^2]}}$$

Dabei bedeutet A wieder den Abstand des jeweiligen reziproken Punktes (hkl) von der Drehachse, dividiert durch den Radius der Ausbreitungskugel, und ψ ist der

† Eine Darstellung dieser Funktion als zweiparametrische Kurvenschar kann auf Anfrage vom Verfasser zur Verfügung gestellt werden.

Schichtlinienwinkel zwischen den beiden Kegelmänteln, die die nullte und die betrachtete Schichtlinie bilden (für $\chi = 90^\circ$ identisch mit σ). Auch zu L_3^* lässt sich wieder ein exakterer Lorentzfaktor L_e^* berechnen, der sich L_3^* eng anschmiegt und sich nur in den Umgebungen der Nullstellen der Wurzel im Nenner von L_3^* hiervon löst, um dort den physikalischen Tatbestand genauer wiederzugeben. L_e^* sei ohne Herleitung angegeben:

$$L_e^* = C \left[\arccos \left\{ \frac{A^2 + \sin^2 \chi + \cos^2(\chi + \psi) - (1 + s)^2}{2A \sin \chi} \right\} - \arccos \left\{ \frac{A^2 + \sin^2 \chi + \cos^2(\chi + \psi) - (1 - s)^2}{2A \sin \chi} \right\} \right].$$

Selbstverständlich kann man L_3^* und L_e^* auch in Abhängigkeit von anderen Koordinaten der Reflexe darstellen, also statt in ψ und A z.B. in ψ und θ oder in ψ und einem azimutalen Winkel. Die dem angewandten Aufnahmeverfahren natürlichen Koordinaten liefern jeweils die praktisch günstigste Form. Zur Umrechnung soll noch die Beziehung angegeben werden:

$$A^2 = 2 \cos \chi \cos(\chi + \psi) + \sin^2 \chi + \sin^2(\chi + \psi) - 2 \cos 2\theta.$$

Für $\chi = 90^\circ$ gehen natürlich L_3^* und L_e^* in L_3 und L_e über.

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung einer endlichen Breite der Maxima der Interferenzfunktion wird ein Lorentzfaktor für Drehkristallverfahren hergeleitet und diskutiert, der auch an den Polen der sonst gebräuchlichen Ausdrücke und in deren Umgebungen endliche und physikalisch sinnvolle Werte annimmt. Die Grösse der Abweichung von dem üblichen Faktor, die teilweise für experimentelle Untersuchungen beachtenswert ist, ergibt sich in starker Abhängigkeit von der Mosaikbildung und anderen Gitterunregelmässigkeiten. Andererseits lassen sich aus Reflexen in diesen Streurichtungen, die nicht im Gültigkeitsbereich des gewöhnlichen Lorentzfaktors liegen, die Kantenlängen der Mosaikblöcke mittels der Reflexionsbreite experimentell besonders gut bestimmen. Schliesslich wird auch für eine beliebige spitzwinklige Lage der Drehachse zum Primärstrahl der exaktere Lorentzfaktor angegeben.

Frau Dr K. Dornberger möchte ich für ihr persönliches Interesse, für Förderung und Ratschläge herzlich danken.

Schrifttum

OTT, H. (1934). *Z. Phys.* **88**, 699.
 RENNINGER, M. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 344.
 WAGNER, E. & KULENKAMPFF, H. (1922). *Ann. Phys., Lpz.*, **68**, 369.