

Ein Beitrag zum Absorptionsfaktor für Ellipsoide und Zylinder mit elliptischem Querschnitt

VON KURT WEBER

*Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg, Röntgenabteilung, Deutschland**

(Eingegangen am 10. Januar 1961 and wiedereingegangen am 9. Juli 1962)

An approximation method is derived for the calculation of absorption factors of elliptical bodies from those for a sphere or a circular cylinder. Graphical tests show that the deviations are less than 2% for all axial ratios between 1 and 1.8 and for low absorption ($\mu R \leq 1.8$; R = radius of a sphere circumscribing the ellipsoid).—Under special X-ray conditions (rotation about the axis of maximum symmetry, Weissenberg equi-inclination method) the absorption factor of an ellipsoid of rotation becomes that of a sphere.

Eine einwandfreie Korrektur der Absorption ist bekanntlich nur möglich, wenn der Kristall eine geometrisch einfache Form besitzt. Im allgemeinen wird man gezwungen sein, dem Kristall die gewünschte Form (Zylinder, Kugel, planparallele Platte) anzuschleifen. Unterschiede in der Spaltbarkeit, Schleifanisotropie und auch die äussere Form des Ausgangskristalls werden manchmal Abweichungen von der Idealform bedingen (Pepinski, 1953). So wurden mit dem Kugelschleifverfahren nach Bond (1951) vom Verfasser verschiedentlich Ellipsoide erhalten,† welche den Anlass zur vorliegenden Arbeit gaben.

Inzwischen ist die Arbeit von Fitzwater (1961) erschienen, in der das dreiaxige Ellipsoid im allgemeinen, parallelen Strahlengang behandelt ist. Fitzwater benutzt ein Näherungsverfahren, das für alle Ellipsoide zu brauchbaren Transmissionswerten führt (Fehler $\leq 2\%$), solange $\mu R \leq 1$ gilt; dabei ist R der Radius einer dem Ellipsoid umbeschriebenen Kugel. Ausserhalb dieser Bedingung nimmt der Fehler jedoch rasch zu: bei $\mu R = 1.4$ z.B. erhält man Abweichungen zwischen 8 und 15%, je nach Glanzwinkel θ . Das Verfahren erfordert eine elektronische Rechenmaschine.

Hier soll gezeigt werden, dass man mit der, auch von Fitzwater benutzten, affinen Abbildung einige praktisch wichtige Fälle exakt auf die Kugel bzw. den Kreis zurückführen kann. Damit fällt die Beschränkung auf kleine μR fort. In den übrigen Fällen aber lassen sich mit recht guter Näherung korrespondierende Kugel- oder Kreiswerte benutzen.

* Jetzt: EURATOM, Gemeinsames Forschungszentrum *Ispra* (Varese) Italien.

† Zur Verminderung solcher Schleifeffekte muss man darauf achten, dass die Kristalle in dem Bond-Apparat einer turbulenten Strömung ausgesetzt sind (Kern, 1960). Nach Wooster (1962) soll ein anderes Schleifverfahren — bei welchem der Kristall im Innern eines mit Schmirgel ausgelegten Hohlkonus rollt — diese Nachteile des Bond-Apparates nicht besitzen.

1. Das Absorptionsintegral für Kugel und Zylinder mit Kreisquerschnitt

Der Transmissionsfaktor A ist definiert durch die Gleichung

$$A \int dv = \int \exp[-\mu(s_\alpha + s_\beta)] dv.$$

s_α ist die Länge des Primärstrahlweges vom Eintritt in den Kristall bis zum streuenden Volumenelement dv , s_β die Weglänge von dv bis zum Verlassen des Kristalls; μ ist der lineare Schwächungskoeffizient.

Das Volumenintegral kann man in zwei Schritten lösen, wovon der erste unabhängig von der Exponentialfunktion ist, also alle gleichlangen Gesamtwege l erfasst.

$$l = s_\alpha + s_\beta.$$

Die entstehende Funktion $g(l)$, die man zweckmässigerweise durch Division mit dem Kristallvolumen normiert, enthält die gesamte Geometrie des Kristalls, soweit sie für die Absorption benötigt wird.

$$g(l) dl = \left(\int_{l=\text{const.}} df \right) dl \left(\int_{\text{Kristall}} dv \right)^{-1} \text{ mit } df dl = dv.$$

Es ist möglich, dass das Flächenintegral $g(l)$ aus der Summe mehrerer nicht zusammenhängender Integrale besteht.

Die verbleibende Integration

$$A = \int \exp[-\mu l] g(l) dl$$

kann bis $l = \infty$ erstreckt werden, wenn man beachtet, dass

$$g(l) = 0 \text{ für } l > l_{\text{max}}.$$

Der maximale Strahlenweg l_{max} hängt ab von der Geometrie des Kristalls und der der Wege s_α u. s_β ; l_{max} ist daher insbesondere θ -abhängig. Für Kugel und Kreis gilt gleichermassen:

$$l_{\max}/R \begin{cases} = 2/\cos \theta & \text{für } 0^\circ \leq \theta \leq 45^\circ \\ = 4 \sin \theta & \text{für } 45^\circ \leq \theta \leq 90^\circ. \end{cases}$$

Für die folgenden Betrachtungen ist es bequem, $g(l)$ durch ein Polynom $p(l)$ zu approximieren. Das ist mit jeder gewünschten Genauigkeit für Kugel und Kreis bei allen Glanzwinkeln θ möglich.

$$g(l) = p(l) = \sum c_j l^j.$$

$g(l)$ enthält zwar im Innern des Argumentbereiches sicher keine Singularitäten, sodass auch eine Potenzreihendarstellung möglich wäre, wohl können aber an den Rändern singuläre Stellen auftreten (z.B. für $\theta=0^\circ$), die eine Konvergenz an diesen Stellen verhindern könnten und zum Abbruch der Reihe zwingen. Zu beachten ist, dass man die Integration über l jetzt an der Stelle $l=l_{\max}$ abbrechen muss, da $p(l)$ ausserhalb des Argumentbereiches im allgemeinen nicht mehr der Bedingung $p=0$ genügen wird.

Numerische Werte von $\int_{l_k}^{l_{k+1}} g(l) dl$, mit $l_k/R = 0,1 \times k$, k = ganzzahlig, bestimmte Bond (1959) für den Kreis, mit deren Hilfe man A und auch $p(l)$ mit ausreichender Genauigkeit berechnen kann.

2. Übergang zu elliptischen Körpern

Der Bezeichnung von Fitzwater folgend, kann man mit Hilfe einer affinen orthogonalen Transformation eine Kugel mit dem Radius R auf ein Ellipsoid mit den Hauptachsen a_1, a_2, a_3 abbilden.

$$x'_i = x_i a_i / R.$$

Unter Beachtung einiger Eigenschaften dieser Affinität sind die exakt auf die Kugel zurückführbaren Fälle und ein Näherungsverfahren leicht zu finden. Hier und im folgenden sind alle auf das transformierte System bezogenen Grössen mit einem Strich indiziert.

Während alle Volumina um den Betrag der Funktionaldeterminante vergrössert werden

$$dv' = (a_1 a_2 a_3 / R^3) dv,$$

verändern Flächen und Strecken ihre Grösse und Richtung entsprechend ihrer Lage zum Achsenkreuz. Aus der Transformationsgleichung folgt sofort, dass sich ein Vektor \mathbf{s}_α mit den Richtungskosinussen $\cos \alpha_i$

$$\mathbf{s}_\alpha = s_\alpha \{ \cos \alpha_1, \cos \alpha_2, \cos \alpha_3 \}$$

transformiert in

$$\begin{aligned} \mathbf{s}'_\alpha &= \{ a_1 \cos \alpha_1, a_2 \cos \alpha_2, a_3 \cos \alpha_3 \} s_\alpha / R \\ &= s'_\alpha \{ \cos \alpha'_1, \cos \alpha'_2, \cos \alpha'_3 \}. \end{aligned}$$

s'_α ist dem Betrag nach um den Faktor v_α länger als s_α

$$v_\alpha = (\sum a_i^2 \cos^2 \alpha_i)^{1/2} / R \quad (1)$$

und gleichzeitig um $(\alpha'_i - \alpha_i)$ gedreht.

$$\cos \alpha'_i = (a_i / R \cdot v_\alpha) \cos \alpha_i. \quad (2)$$

Zum Absorptionsproblem zurückkehrend betrachte man bei festem Glanzwinkel θ die Absorptionswege s_α und s_β einer Kugel. Alle s_α sind unter sich parallel; sie werden beim Übergang zum Ellipsoid um denselben Faktor v_α gestreckt und in eine gemeinsame, durch (2) gegebene Richtung gedreht. Entsprechendes gilt für die Sekundärstrahlwege s_β , deren Richtungskosinusse gleich $\cos \beta_i$ und deren Verlängerung gleich v_β sind. v_β wird im allgemeinen von v_α verschieden ausfallen. Für die sich entsprechenden Glanzwinkel von Kugel (θ) und Ellipsoid (θ') gelten die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} -\cos 2\theta &= \sum \cos \alpha_i \cos \beta_i \\ -\cos 2\theta' &= (\sum a_i^2 \cos \alpha_i \cos \beta_i) / R^2 v_\alpha v_\beta. \end{aligned} \quad (3)$$

Das Transformationsverhalten der Funktion $g(l)$ soll in den beiden folgenden Paragraphen betrachtet werden.

3. Die exakten Lösungen

Für den speziellen Fall

$$v_\alpha = v_\beta = v \quad (4)$$

ändert sich beim Übergang zum gestrichenen Koordinatensystem auch die Gesamtweglänge l um denselben Faktor v , sodass

$$l' = vl$$

gilt. Damit geht auch die auf die Volumeneinheit bezogene Anzahl der Wege der Länge l in diejenige der Länge l' geschlossen über. Die θ -abhängige Verteilungsfunktion $g(l)dl$ der Kugel ist im Fall (4) daher identisch mit der zu θ' gehörenden entsprechenden Verteilung im Ellipsoid.

$$(dl'/dl)g'_\theta(l') = g_\theta(l).$$

Dem Transmissionsfaktor A_E des Ellipsoids entspricht somit ein Transmissionsfaktor A_K der Kugel wie folgt:

$$\begin{aligned} A_E(\theta', \mu a_1, \mu a_2, \mu a_3) &= \int \exp[-\mu l'] g'_\theta(l') dl' \\ &= \int \exp[-\mu vl] g_\theta(l) dl \\ &= A_K(\theta, \mu v R). \end{aligned} \quad (5)$$

Entsprechende Beziehungen gelten zwischen Ellipse und Kreis. Dreht man die Kugel mit ihren Strahlengängen relativ zum Achsenkreuz, so findet man alle Positionen, welche die Bedingung (4) erfüllen. Mit (1) erhält man unter Beachtung der Nebenbedingung $\sum \cos^2 \alpha_i = \sum \cos^2 \beta_i = 1$ die transzendente Gleichung (6)

$$\begin{aligned} &[\cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \beta_1](a_1^2 - a_3^2) \\ &+ [\cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \beta_2](a_2^2 - a_3^2) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

deren Lösungen die Gesamtheit der unter (4) möglichen Strahlengänge (Winkel α und β) darstellen.

Von diesen Lösungen sollen einige interessante

Fälle betrachtet werden: (6) ist sicher erfüllt, wenn die eckigen Klammern beider Summanden gleichzeitig verschwinden. Für alle i muss dann gleichzeitig gelten:

$$\cos \alpha_i = \pm \cos \beta_i \quad \text{oder} \quad \beta_i = 180^\circ k \pm \alpha_i$$

$$(k = \text{ganzzahlig}). \quad (6a)$$

Das sind für das dreiaxige Ellipsoid acht, für die Ellipse vier Strahlengänge. Unter diesen Lösungen sind die Fälle (6b) enthalten

$$\beta_i = \alpha_i \quad (2\theta = 2\theta' = 180^\circ)$$

und

$$\beta_i = 180^\circ + \alpha_i \quad (2\theta = 2\theta' = 0^\circ), \quad (6b)$$

die daher für beliebige Strahleneinfallswinkel α_i immer zu den exakt lösbaren Fällen zählen.

Ebenfalls wichtig ist der Fall des zweiachsigen Ellipsoids $a_2 = a_3$. Hier fällt die Bedingung (6a) für die Winkel α_2 und β_2 fort, die nun frei wählbar sind. Alle Strahlengänge, die mit der a_1 -Achse den Winkel $\alpha_1 = \beta_1$ bilden, sind daher ebenfalls auf die Kugel zurückführbar; die zugehörigen Nullpunktstrahlen liegen auf einem Doppelkegelmantel mit dem Öffnungswinkel $2\alpha_1$ um die a_1 -Achse. Dieser Fall stellt die Lösung der equi-inclination-Anordnung dar, wenn a_1 die Drehachse des Kristalls ist.

4. Die Näherungslösungen ($v_\alpha \neq v_\beta$)

Die transformierte Gesamtweglänge l' hat die Zusammensetzung

$$l' = v_\alpha s_\alpha + v_\beta s_\beta.$$

Ersichtlich verteilen sich die zu einem festen Gesamtweg $l = s_\alpha + s_\beta$ gehörenden Kombinationen jetzt auf mehrere l' . Durch Einführen eines Parameters x

$$x = (s_\beta - s_\alpha)/2l, \quad -\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$$

der ein Mass für die Verschiedenheit von s_α und s_β ist, folgt

$$s_\alpha = l(\frac{1}{2} - x) \quad \text{bzw.} \quad s_\beta = l(\frac{1}{2} + x)$$

und

$$l' = l(v_\alpha + v_\beta)/2 + xl(v_\beta - v_\alpha).$$

Die hier interessierende Funktion g' setzt sich offenbar aus Kombinationen zusammen, die zu verschiedenen l gehören. g' findet man durch Summieren über alle möglichen Zustände von x unter Konstanthalten von l' . Drückt man die damit verbundene Variation von l durch x aus, so findet man mit den Abkürzungen:

$$l_0 = 2l'/(v_\alpha + v_\beta) \quad \text{und} \quad \gamma = 2(v_\beta - v_\alpha)/(v_\alpha + v_\beta) \quad (7)$$

den Ausdruck

$$l_x = l_0/(1 + \gamma x) \quad \text{mit} \quad |\gamma| < 2, \quad |x| \leq \frac{1}{2}.$$

Es sei $f(x)dx$ die normierte Häufigkeit der zwischen x und $x+dx$ liegenden Kombinationen innerhalb eines festen Gesamtweges l , sodass gilt

$$\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} f(x)dx = 1.$$

Der von g herrührende Transformationsanteil für g' ist dann

$$d[(dl'/dl)g'(l')] = g(l_x)f_{l_x}(x)dx.$$

Ersetzt man jetzt $g(l)$ durch das in § 1 eingeführte Polynom $p(l)$, entwickelt $(1 + \gamma x)^{-j}$ in Reihe und ordnet nach gleichen Potenzen von γx

$$g(l_x) = p(l_x) = p(l_0) - \gamma x l_0 (dp/dl)_{l_0}$$

$$+ (\gamma^2 x^2 / 2!) [2l_0 (dp/dl)_{l_0} + l_0^2 (d^2 p/dl^2)_{l_0}]$$

$$- \gamma^3 x^3 [\quad] + \dots$$

so findet man schliesslich

$$(dl'/dl)g' = \int_{l_x \leq l_{\max}} \left[p(l_0) + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (\gamma x)^k \binom{-j}{k} c_j l_0^j \right] f(x) dx. \quad (8)$$

Bei der Integration sind zwei Fälle (I) und (II) zu unterscheiden. Solange

$$(I) \quad 0 \leq l_0 \leq l_{\max} (1 - |\gamma|/2)$$

gilt, wird für kein $|x| \leq \frac{1}{2}$ die Gültigkeitsgrenze des Polynoms überschritten. Die Integration ist von $x = -\frac{1}{2}$ bis $x = \frac{1}{2}$ zu erstrecken.

$$(II) \quad l_{\max} (1 - |\gamma|/2) \leq l_0 \leq l_{\max}.$$

Ist $\gamma < 0$, was man nötigenfalls durch Vertauschen zweier Ellipsoidachsen a_i immer erreichen kann, so findet man für die obere Integrationsgrenze x_1

$$x_1 = -(1 - l_0/l_{\max})/\gamma.$$

Die Funktion $f(x)$ muss jetzt etwas näher betrachtet werden. $f(x)$ ist sicher eine gerade Funktion

$$f(x) = f(-x),$$

da es wegen der hohen Symmetrie der Kugel zu jeder Wegkombination $s_\alpha + s_\beta$ die Kombination $s_\beta + s_\alpha$ gibt, was natürlich nicht zu verwechseln ist mit der prinzipiellen Umkehrbarkeit des Strahlenganges. Diese Eigenschaft genügt schon, um die mittlere, aus l hervorgehende Weglänge \bar{l}' des Ellipsoids zu berechnen:

$$\bar{l}' = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} [l(v_\alpha + v_\beta)/2 + xl(v_\beta - v_\alpha)] f(x) dx = l(v_\alpha + v_\beta)/2.$$

Rückblickend auf (7) erkennt man, dass der Ellipsoidweg l' der mittlere transformierte Kugelweg l_0 ist.

Den prinzipiellen Verlauf von $f(x)$ zeigt Fig. 1. Für den Glanzwinkel $\theta = 0^\circ$ treten alle Weglängenkombinationen x mit derselben Häufigkeit auf; es gilt daher eine Rechteckverteilung. Für $\theta = 90^\circ$ gibt es offenbar keine ungleich langen Wege s_α und s_β , da der Sekundärstrahl immer den Weg des Primärstrahls zurückläuft. $f(x)$ hat daher den Charakter einer δ -Funktion. Für alle dazwischenliegende θ -Werte

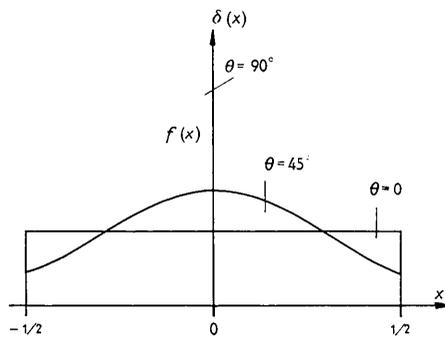


Fig. 1. Häufigkeitsverteilung $f(x)$ der zu einem festen Gesamtweg $l = s_\alpha + s_\beta$ gehörenden Primär- und Sekundärstrahlwege s_α und s_β für Kugel und Kreis. Schematischer Verlauf. Der Glanzwinkel θ ist Parameter. $x = (s_\alpha - s_\beta)/2l$.

zeigt $f(x)$ einen stetigen Übergang zwischen den beiden Grenzfunktionen und besitzt ein einziges Maximum bei $x=0$; $f(x)$ geht mit steigenden Winkeln θ zunächst langsam, bei Annäherung an 90° rasch in die δ -Funktion über. Die Verteilungsfunktion $f(x)$ kann, was bisher stillschweigend vorausgesetzt wurde, als von l unabhängig betrachtet werden, wie graphische Überprüfungen am Kreisquerschnitt ergaben.

Indem man $f(x)$ durch die Rechteckfunktion $f(x) = 1$ abschätzt, erhält man für den Fall (I)

$$(I): \quad (dl'/dl)g' = p(l) - (\gamma^2/24)[2l(dp/dl) + l^2(d^2p/dl^2)] \\ - \text{Glieder beginnend mit } \gamma^4. \quad (8a)$$

Dies führt in erster Näherung zu dem Ergebnis:

$$(I) \quad g'(l')dl' = g(l)dl \quad \text{mit } l' = l(v_\alpha + v_\beta)/2. \quad (9)$$

l' ist gegenüber l vergrößert um das arithmetische Mittel der Wegverlängerungen v_α und v_β . Hier und im folgenden ist abkürzend l_0 durch l ersetzt, auch in den Ableitungen.

Fall (II) liefert auf den ersten Blick weniger günstige Ergebnisse. Hier weicht bereits die nullte Näherung für g' von g ab:

$$(II): \quad (dl'/dl)g' = p(l) - p(l)[\frac{1}{2} + (l_{\max} - l)/\gamma l_{\max}] \\ - (\gamma \frac{1}{2})(dp/dl)[(l_{\max} - l)^2/\gamma^2 l_{\max}^2 - \frac{1}{4}] \\ - \text{Glieder in } \gamma^2.$$

Aus mehreren Gründen ist der Einfluss dieses Bereiches (II) auf das Absorptionsintegral nicht allzu gross: Die eckigen Klammersausdrücke gehen mit γ gegen Null, gleichzeitig geht (II) in (I) auf. Für $\theta = 0^\circ$ muss $\gamma = 0$ sein und die Näherung gilt streng, wie schon in § 3 gezeigt wurde. Mit wachsendem θ steigt γ langsam an, gleichzeitig wächst aber nach § 1 auch l_{\max} , sodass der Anteil (II) weniger rasch ansteigt, als man zunächst vermutet. Ausserdem verlagert sich mit steigendem θ der Schwerpunkt von $g(l)$ nach kleinen l -Werten und die Beiträge von (II) zu A nehmen weiter ab. Dann begünstigt auch der Verlauf von $f(x)$ in zunehmendem Masse die Näherung (9). Für $\theta \rightarrow 90^\circ$

geht $f(x)$ in die δ -Funktion über und alle Glieder in (8), welche x enthalten, müssen verschwinden. Für $\theta = 90^\circ$ gilt Gleichung (9) wieder streng. Endlich verringert auch die Konvergenz der Exponentialfunktion $\exp(-\mu R l)$ selbst den Beitrag grossen l und verringert damit den Einfluss von (II) auf A . Man darf deshalb für wachsende Absorptionen — also steigende μR — eine bessere Approximation durch (9) erwarten.

Diese im wesentlichen qualitativen Überlegungen zeigen, dass alle Einflüsse des Bereiches (II) einsinnig den wachsenden γ entgegenwirken und die Approximation (9) begünstigen. Eine Abschätzung des Fehlers wäre aber nur möglich, wenn man das θ -Verhalten aller Grössen quantitativ in die Betrachtung einschliessen würde. Statt dessen soll im folgenden Paragraphen 5 die Näherung kleiner μR durch Vergleich mit graphisch ermittelten Werten getestet werden.

Der Einfluss wachsender μR auf die Güte der Approximation ist in allgemeiner Form schwer zu überblicken. Nur der Fall grossen μR liefert noch ein übersichtliches Ergebnis; demnach scheint A_E , mindestens für kugelnahen Achsenverhältnisse, gegen A_K zu konvergieren.

Den bisherigen Betrachtungen zufolge genügt für grosse μR eine Integration im Bereich (I). Zur Lösung des Absorptionsintegrals für den Ausdruck (8a) sollen folgende Abkürzungen eingeführt werden:

$$p^{(k)} = d^k p / dl^k, \quad q^{(k)} = d^k (l^2 p^{(1)}) / dl^k.$$

Für das erste Glied von (8a) findet man:

$$A_K = \int p \exp[-\mu v R l] dl \\ = -(\exp[-\mu v R l] / \mu v R) \sum p^{(k)} (\mu v R)^{-k} \Big|_{l=0}^{l=l_{\max}}.$$

Bezeichnet man mit $\Delta^{(2)}$ den Absorptionsbeitrag des quadratischen Gliedes von (8a), dann gilt:

$$\Delta^{(2)} (\gamma^2/24)^{-1} = \int q^{(1)} \exp[-\mu v R l] dl \\ = -(\exp[-\mu v R l] / \mu v R) \sum_{k=0}^n q^{(k+1)} (\mu v R)^{-k} \Big|_{l=0}^{l=l_{\max}}$$

Es genügt hier, die Konvergenz am Glied $\Delta^{(2)}$ aus (8a) zu betrachten, da das folgende Glied mindestens mit γ^4 gegen Null geht. Für grosse μR vereinfacht sich folgendes: alle oberen Grenzwerte des Absorptionsintegrals verschwinden mindestens mit $\exp(-\mu v R l_{\max})$. Beim Einsetzen der unteren Grenze $l=0$ bleiben nur die konstanten Glieder der Polynomfolge übrig. Sind c_0 und c_1 beide $\neq 0$, so kann man weiter alle Glieder mit $(\mu v R)^{-k}$, $k > 1$, vernachlässigen und findet schliesslich

$$\Delta^{(2)} / A_K = (\gamma^2/24)(2c_1/c_0) / \mu v R.$$

Da c_0 mit θ stark anwächst, ist anzunehmen, dass die Approximation für grosse Braggwinkel besser ist als

für kleine; das ist ein durchaus einleuchtendes Ergebnis. Mit $\mu R \rightarrow \infty$ verschwindet $\Delta^{(2)}$ mindestens mit $1/\mu R$; ist $c_1=0$, $c_2 \neq 0$, so verschwindet $\Delta^{(2)}$ sogar mit $(\mu R)^{-2}$.

Dieses Ergebnis zeigt zumindest, dass die Näherung mit wachsenden μR nicht beliebig schlecht werden kann.

5. Abschätzung der Näherungsfehler am Beispiel des Zylinders mit elliptischem Querschnitt, Achsenverhältnis b/a

Die Zylinderachse z sei die Drehachse des Kristalls. Für den Fall der Weissenberg-Äquatormethode enthält die Schnittellipse nach Fig. 2 alle im folgenden benötigten Größen. Mit den Bezeichnungen von § 2 und § 3 gilt

$$\begin{aligned} a_1 &= a, & \psi &= 180^\circ - \alpha'_1 \\ a_2 &= b, & 2\theta' &= 180^\circ - (\alpha'_1 - \beta'_1) = \psi + \beta'_1. \end{aligned}$$

Gegenüber den Kreiswerten treten zusätzlich zwei

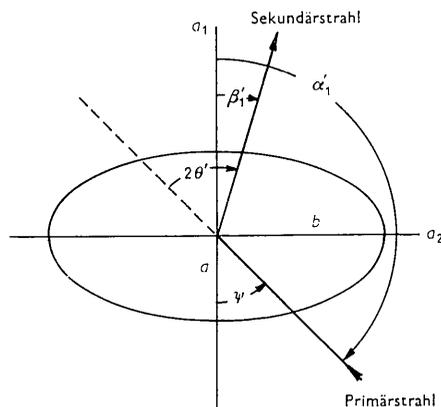


Fig. 2. Strahlengang im Zylinder mit elliptischem Querschnitt. Schnittebene senkrecht zur Zylinderachse. Alle eingezeichneten Winkel und Strecken liegen in der Zeichenebene.

neue Parameter auf: ψ bezeichnet die Lage des Primärstrahls zur a -Achse der Ellipse, b/a ist das Achsenverhältnis. Die Vertauschbarkeit der Durchstrahlungsrichtungen, sowie die Symmetrie der Ellipse verringern die Anzahl notwendiger Bestimmungen. Für ein Winkelpaar (α'_1, β'_1) findet man:

$$\begin{aligned} \psi &= 180^\circ k \pm \alpha'_1 \quad \text{und} \quad 2\theta' = 180^\circ \pm (\alpha'_1 - \beta'_1) \\ \text{sowie} \\ \psi &= 180^\circ k \pm \beta'_1 \quad \text{und} \quad 2\theta' = 180^\circ \mp (\alpha'_1 - \beta'_1) \\ & \quad (k = \text{ganzzahlig}). \end{aligned}$$

Es genügt daher, den folgenden Wertebereich zu betrachten:

$$90^\circ \leq \alpha'_1 \leq 180^\circ, \quad 180^\circ - \alpha'_1 \leq |\beta'_1| \leq \alpha'_1.$$

Beachtet man, dass $\alpha'_2 = \alpha'_1 - 90^\circ$ und $\beta'_2 = \beta'_1 - 90^\circ$ gilt,

so gewinnt man mit Gl. (2) aus § 2 die gewünschten Beziehungen zum Kreis:

$$\begin{aligned} -\cos \psi &= (a/Rv_\alpha) \cos \alpha_1 \\ \sin \psi &= (b/Rv_\alpha) \sin \alpha_1. \end{aligned}$$

Quadrieren und addieren der beiden Gleichungen liefert:

$$Rv_\alpha = a[1 + (b/a)^2 \operatorname{tg}^2 \alpha_1]^{\frac{1}{2}} (1 + \operatorname{tg}^2 \alpha_1)^{-\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

Division derselben Gleichungen ergibt

$$\operatorname{tg} \psi = -(b/a) \operatorname{tg} \alpha_1. \quad (11)$$

Entsprechende Gleichungen gelten für β_1 , sodass man den korrespondierenden Beugungswinkel 2θ für den Kreis berechnen kann.

$$2\theta = 180^\circ \pm (\alpha_1 - \beta_1). \quad (12)$$

Mit (10) bis (12) findet man die Transmissionswerte A_E der Ellipse aus denen des Kreises A_K :

$$\begin{aligned} A_E(\theta', \mu a, b/a, \psi) &\simeq A_K(\theta, \mu vR) \\ vR &= (v_\alpha + v_\beta)R/2. \end{aligned} \quad (13)$$

$R(v_\alpha + v_\beta)/2$ hat die in den vorhergehenden Paragraphen abgeleitete Bedeutung. Insbesondere gilt deshalb die Korrespondenz $A_E \rightarrow A_K$ streng für $v_\alpha = v_\beta$. Die $1/A_K$ können praktisch fehlerfrei aus der Tabelle von Bond (1959) interpoliert werden.

Zur Prüfung der Güte der rechnerischen Näherung von § 4 stehen sorgfältig bestimmte, graphisch ermittelte Absorptionswerte $1/A_E$ für ein Achsenverhältnis $b/a=1,8$ und $\mu R \leq 1,8$ zur Verfügung (Weber (1960)). Die graphischen A_E sind nach der Methode von Albrecht (1939) ermittelt; für die Winkelparameter α'_1 und β'_1 waren zeichnerisch einfache Werte gewählt worden, deren Tangens entweder $0, \frac{1}{2}, 1, 2$ oder ∞ ist. Tabelle 1 enthält die wenigen, zur Durchführung eines Vergleiches notwendigen Rechengrößen.

Der Vergleich mit den 16 genauen Werten $v_\alpha = v_\beta$ erlaubt es, zunächst den Fehlerbereich der graphisch bestimmten Werte festzustellen (Tabelle 2). Der mittlere Fehler — einschliesslich des Interpolationsfehlers der $1/A_K$ — steigt von $\mu a=0,3$ bis $\mu a=1,0$ von $\pm 0,3\%$ auf $\pm 1,1\%$ an. Nur viermal übersteigt der Fehler 2% an graphisch sehr unsicheren Stellen. Solche graphisch unsichere Werte sind die Zeilen

Tabelle 1. Winkel- und Längenänderungen bei der Transformation auf das Achsenverhältnis $b/a=1,8$

α'_1, β'_1	tg'	α_1, β_1	v_α, v_β
0	0	0	1
26,5	0,5	15,53	1,0772
45	1	29,06	1,2362
63,5	2	48,02	1,4958
90	∞	90	1,8
116,5	-2	131,98	1,4958
135	-1	150,94	1,2362
153,5	-0,5	164,47	1,0772
180	0	180	1

Tabelle 2. Vergleich der graphisch ermittelten Werte ($1/A_{gr}$) mit genauen, aus dem Kreis abgeleiteten Werten ($1/A_c$)

Achsenverhältnis $b/a=1,8$

Nr.	α_1'	β_1'	$20'$	2θ	v	$\mu a = 1,0$			$\mu a = 0,8$			$\mu a = 0,6$			$\mu a = 0,3$		
						$1/A_c$	$1/A_{gr}$	Δ (%)									
1	180°	0°	0°	0°	1	5,06	5,11	1,0	3,70	3,70	—	2,69	2,71	0,7	1,65	1,65	—
2	180	180	180	180	1	3,39	3,44	1,5	2,84	2,85	0,4	2,30	2,31	0,4	1,59	1,59	—
3	153,5	-153,5	-127	-148,9	1,077	3,73	3,73	—	3,07	3,04	-1,0	2,46	2,45	-0,4	1,64	1,64	—
4		-26,5	0	0	1,077	5,79	5,75	-0,7	4,08	4,08	—	2,89	2,92	1,0	1,71	1,71	—
5		26,5	53	31,1	1,077	5,50	5,48	-0,4	4,01	3,95	-1,5	2,88	2,87	-0,3	1,71	1,70	-0,6
6		153,5	180	180	1,077	3,62	3,62	—	3,01	2,99	-0,7	2,42	2,42	—	1,63	1,63	—
7	135	-135	-90	-121,9	1,236	4,59	4,64	1,1	4,98	4,99	0,3	3,38	3,41	0,9	1,77	1,77	—
8		-45	0	0	1,236	7,25	7,35	1,4	4,98	4,99	0,2	3,38	3,41	0,9	1,86	1,86	—
9		45	90	58,1	1,236	6,13	6,17	0,7	4,51	4,48	-0,7	3,22	3,21	-0,3	1,84	1,83	-0,5
10		135	180	180	1,236	4,08	4,10	0,5	3,36	3,36	—	2,68	2,68	—	1,74	1,74	—
11		-116,5	-53	-84	1,496	6,97	7,06	1,3	5,20	5,23	0,6	3,71	3,73	0,5	2,03	2,03	—
12		-63,5	0	0	1,496	10,7	11,0	2,8	6,84	6,97	1,9	4,30	4,35	1,2	2,10	2,11	0,5
13		63,5	127	96	1,496	6,49	6,56	1,1	4,93	4,96	0,6	3,58	3,61	0,8	2,02	2,02	—
14		116,5	180	180	1,496	4,85	4,89	0,8	3,97	3,98	0,3	3,10	3,11	0,3	1,93	1,93	—
15	90	-90	0	0	1,8	16,3	15,2	-6,7	9,85	9,80	-0,5	5,70	5,76	1,1	2,45	2,46	0,4
16		90	180	180	1,8	5,79	5,65	-2,4	4,69	4,61	-1,7	3,62	3,60	-0,6	2,15	2,15	—

Mittlere Abweichungen:

$\pm 4,6\%$ *

$\pm 0,9\%$

$\pm 0,7\%$

$\pm 0,3\%$

* Ohne Zeile 15: $\pm 1,6\%$

Tabelle 3. Vergleich der ($1/A_{gr}$) mit den Näherungswerten

Nr.	α_1'	β_1'	$20'$	2θ	v	$\mu a = 1,0$			$\mu a = 0,8$			$\mu a = 0,6$			$\mu a = 0,3$		
						$1/A_c$	$1/A_{gr}$	Δ (%)									
17	180°	$\pm 26,5$	$\pm 26,5$	$\pm 15,5$	1,039	5,33	5,39	1,1	3,87	3,88	0,3	2,80	2,81	0,4	1,68	1,68	—
18		45	45	29,1	1,118	5,87	5,88	0,2	4,22	4,19	-0,7	2,99	3,00	0,3	1,74	1,74	—
19		63,5	63,5	48,0	1,248	6,53	6,52	-0,2	4,70	4,67	-0,6	3,30	3,29	-0,3	1,86	1,85	-0,5
20		90	90	0	1,4	6,17	6,10	-1,1	4,67	4,62	-1,1	3,40	3,39	-0,3	1,94	1,94	—
21		116,5	116,5	132,0	1,248	4,47	4,53	1,3	3,60	3,62	0,6	2,82	2,82	—	1,78	1,77	-0,6
22		135	135	150,9	1,118	3,85	3,88	0,8	3,17	3,17	—	2,52	2,52	—	1,67	1,67	—
23		153,5	153,5	164,5	1,039	3,52	3,56	1,1	2,93	2,94	0,3	2,37	2,37	—	1,62	1,61	-0,6
24		-116,5	-116,5	-135,4	1,157	4,12	4,13	0,2	3,33	3,33	—	2,63	2,63	—	1,71	1,70	-0,6
25	153,5	-135	-90	-116,5	1,287	4,90	4,91	0,2	3,87	3,86	-0,3	2,96	2,96	—	1,81	1,81	—
26		-90	-63,5	-74,5	1,439	7,03	7,05	0,3	5,17	5,13	-0,8	3,65	3,65	—	2,00	2,00	—
27		-63,5	-37	-32,5	1,287	7,33	7,29	-0,5	5,10	5,05	-1,0	3,49	3,48	-0,3	1,90	1,90	—
28		-45	-18,5	-13,5	1,157	6,40	6,39	-0,2	4,50	4,46	-0,9	3,13	3,13	—	1,79	1,78	-0,6
29		45	71,5	44,6	1,157	5,90	5,88	-0,3	4,29	4,24	-1,2	3,04	3,04	—	1,79	1,77	-1,1
30		63,5	90	63,5	1,287	6,36	6,33	-0,5	4,65	4,62	-0,6	3,32	3,30	-0,6	1,88	1,87	-0,5
31		90	116,5	105,5	1,439	5,85	5,79	-1,0	4,53	4,48	-1,1	3,35	3,34	-0,3	1,96	1,95	-0,5
32		116,5	143,5	147,5	1,287	4,40	4,44	0,9	3,58	3,60	0,6	2,82	2,82	—	1,79	1,79	—
33		135	161,5	166,5	1,157	3,87	3,87	—	3,20	3,18	-0,6	2,55	2,55	—	1,69	1,69	—
34	135	-116,5	-71,5	-102,9	1,366	5,59	5,60	0,2	4,32	4,31	-0,2	3,21	3,22	0,3	1,90	1,89	-0,5
35		-90	-45	-60,9	1,518	8,31	8,45	1,7	5,92	5,94	0,3	4,33	4,05	0,5	2,10	2,10	—
36		-63,5	-18,5	-19,0	1,366	8,54	8,56	0,2	5,77	5,74	-0,5	3,79	3,82	0,8	1,98	1,97	-0,5
37		63,5	108,5	77,1	1,366	6,40	6,46	0,9	4,78	4,78	—	3,42	3,44	0,6	1,93	1,93	—
38		90	135	119,1	1,518	5,80	5,82	0,3	4,56	4,57	0,2	3,42	3,43	0,3	2,00	2,00	—
39		116,5	161,5	161,0	1,366	4,53	4,57	0,9	3,70	3,71	0,3	2,90	2,91	0,3	1,84	1,84	—
40	116,5	-90	-26,5	42,0	1,648	11,05	11,4	3,2	7,36	7,50	1,9	4,72	4,78	1,3	2,25	2,26	0,4
41		90	153,5	138,0	1,648	5,80	5,84	0,7	4,63	4,64	0,2	3,52	3,53	0,3	2,07	2,07	—

Mittlere Abweichungen:

$\pm 1,0$

$\pm 0,7\%$

$\pm 0,4\%$

$\pm 0,4\%$

Nr. 26, 35 und 40 der Tabelle 3 der Näherungswerte. Aus den mittleren Abweichungen beider Tabellen ist kein Näherungsfehler unmittelbar erkennbar. Der Näherungsfehler scheint mit steigendem μR auch nicht anzuwachsen in Übereinstimmung mit den Überlegungen von § 4. Paradoxerweise liegen die Abweichungen in Tabelle 3 etwas niedriger; das dürfte aber wohl der besseren Statistik dieser Tabelle und günstigeren graphischen Bedingungen zuzuschreiben sein.

Eine Abschätzung des Näherungsfehlers liefern die Spalten $\mu a = 0,3$; bei kleinem μR ist die graphische Genauigkeit am grössten, während die rechnerische Näherung nach § 4 dort den grössten Fehler haben soll. Ungünstigenfalls liegen die graphischen und rechnerischen Fehler der Tabelle 3 in derselben Richtung. Nimmt man beide Male die grösste Abweichung, so kommt man zu einer oberen Abschätzung des Approximationsfehlers von $(0,6+1,1)\%$ bei einem Achsenverhältnis von $b/a = 1,8$. Für weniger stark von 1 abweichende Achsenverhältnisse sinkt der Fehler natürlich mit b/a ab.

Da in der Verteilungsfunktion $g(l)$ der Kugel die kleinen Wegstrecken höheres Gewicht haben als beim Kreis, ist die vorhergehende Abschätzung gleichzeitig auch eine obere Abschätzung für die Approximationsfehler von Ellipsoiden.

Zusammenfassend kann man sagen: Für alle Achsenverhältnisse zwischen 1 und 1,8 liegt der Approximationsfehler unter 2%. Das ist nach den Tabellen 2 und 3 für den Bereich $\mu R \leq 1,8$ sicher richtig.

Behält man z als Drehachse des elliptischen Zylinders bei, so lässt sich offenbar auch die equi-inclination-Anordnung lösen. Wie für jeden Körper mit konstanter Querschnittsform findet man:

$$A_E(v', \mu a, b/a, \psi, Y'/2) = [A_E(\mu a/\cos v', b/a, \psi, Y'/2)]/\cos v' \quad (14)$$

mit den Bezeichnungen

$$\begin{aligned} v' &= \text{Schichtlinienwinkel.} \\ Y' &= \text{Projektion des Braggwinkels } 2\theta' \text{ auf die} \\ &\quad \text{Ebene senkrecht zur Drehachse.} \end{aligned}$$

6. Das Rotationsellipsoid $a_1 = a_2 = a$ und $a_3 = c$, gedreht um die c -Achse

Wie schon in § 3 angedeutet wurde, sind die Fälle der Äquator- und Pseudo-Äquatormethode streng auf die Kugel zurückführbar. Für die nullte Schichtlinie der Äquatormethode findet man aus Gl. (1) sofort

$$vR = a \quad \text{und} \quad \theta' = \theta.$$

Das führt zu dem zunächst etwas merkwürdig anmutenden Ergebnis, dass der Transmissionsfaktor A_E des Rotationsellipsoids dem einer Kugel entspricht, wenn man nur μR durch μa ersetzt, unabhängig von der Länge der c -Achse des Ellipsoids.

Ist $v' = 90^\circ - \alpha'_3 = 90^\circ - \beta'_3$ der Schichtlinienwinkel für das Ellipsoid in der equi-inclination-Anordnung, $v = 90^\circ - \alpha_3 = 90^\circ - \beta_3$ der entsprechende Winkel an der Kugel, so findet man

$$R \cdot v_v = a[1 + (c/a)^2 \operatorname{tg}^2 v]^{1/2} (1 + \operatorname{tg}^2 v)^{-1/2} \quad (15)$$

und

$$\operatorname{tg} v' = (c/a) \operatorname{tg} v. \quad (16)$$

Die Projektionen der Braggwinkel bleiben unverändert:

$$Y = Y'.$$

Diese Verhältnisse kann man sich anhand der Fig. 2 sofort klar machen, wenn man vorübergehend $Y = Y' = 0$ und c/a für b/a setzt.

Wegen

$$\cos \theta' = \cos(Y'/2) \cos v' \quad \text{und} \quad \cos \theta = \cos(Y/2) \cos v$$

$$\text{gilt} \quad \cos \theta = (a/Rv_v) \cos \theta'. \quad (18)$$

Somit ist die Identität

$$A_E(v', \theta', \mu a, c/a) = A_K(\theta, \mu Rv_v) \quad (19)$$

bewiesen.

7. Ergebnis

Eine Kugel, die einen parallelen Röntgenstrahl unter dem Glanzwinkel 2θ abbeugt, wird mit einer affinen Abbildung in ein Ellipsoid überführt, das einen ebenfalls parallelen Röntgenstrahl um den Winkel $2\theta'$ abbeugt. Alle Primärwege werden um den Faktor v_α alle Sekundärwege um v_β verlängert. Beachtet man die Winkeländerung $\theta \rightarrow \theta'$ und führt das arithmetische Mittel der Wegverlängerungen $(v_\alpha + v_\beta)/2$ ein, so entspricht jedem Transmissionswert A_E eines Ellipsoids (bzw. einer Ellipse) in erster Näherung ein Kugelwert (bzw. ein Kreiswert) A_K .

$$A_E(\theta', \mu a_i, \alpha'_i, \beta'_i) = A_K(\theta, \mu R(v_\alpha + v_\beta)/2). \quad (20)$$

Die Grössen v_α , v_β und θ in A_K hängen von der Lage der Strahlengänge zum Achsenkreuz und von den Achsenverhältnissen des Ellipsoids ab und können im allgemeinen Fall aus den Formeln (1) bis (3) berechnet werden. Zwei Beispiele, der elliptische Zylinder (§ 5) und das zweiachsige Ellipsoid (§ 6), werden für die praktisch wichtige equi-inclination-Anordnung diskutiert; im ersten Beispiel — Gleichungen (10) bis (14) — wird um die Zylinderachse gedreht, im zweiten Beispiel — Gleichungen (15) bis (19) — um die Rotations-symmetrieachse.

Für das zweiachsige Ellipsoid gilt in der betrachteten Anordnung die Beziehung (20) sogar streng, wobei für die nullte Schichtlinie der Transmissionsfaktor von der Länge der c -Achse unabhängig ist. Weitere streng lösbare Fälle, die auch das dreiachsige Ellipsoid einschliessen, findet man mit Gl. (6). Zu diesen Lösungen gehören auch alle Strahleneinfallsrichtungen für die beiden Glanzwinkel $\theta = 0^\circ$ und 90° (Gl. (6b)).

Der Approximationsfehler von (20) lässt sich in den nicht streng lösbaren Fällen an graphisch ermittelten Ellipsenwerten testen (Tabellen 2 und 3). Demnach liegt für das Achsenverhältnis $b/a=1,8$ und für Absorptionswerte $\mu R \leq 1,8$ der Fehler unter $\pm 2\%$. Der Fehler nimmt sicher ab für $b/a \rightarrow 1$. Die gegebene Abschätzung ist auch für dreiaxhsige Ellipsoide gültig, wobei anstelle von b/a jeweils das grösste Achsenverhältnis tritt.

Für $\mu R > 1,8$ kann der Approximationsfehler zunehmen. Bis $\mu R = 2,5$ zeigt sich jedoch noch kein indikativer Fehler, wie probeweise durchgeführte Extrapolationen der Tabellen 2 und 3 zeigen (Genauigkeit $\pm 3\%$). Da bei hohen μR für kreisnahe Achsenverhältnisse die Approximation zunehmend besser wird, ist es wahrscheinlich, dass auch für den mittleren Absorptionsbereich mit (20) brauchbare Werte entstehen. Der Beweis steht jedoch aus. Für alle μR hat man aber immer wieder Strahlengänge $v_\alpha = v_\beta$, die in allen Fällen genaue Werte und damit sichere Tabellenstützpunkte liefern. In dem untersuchten Bereich wird die Näherung (20) auch hohen Genauigkeitsansprüchen gerecht und ermöglicht es jetzt solche Kristalle eingehender zu untersuchen, bei denen es bisher nicht gelang einfachere Schleifkörper zu erhalten. In der Praxis werden die Messung der Achsenverhältnisse und die Bestimmung der Position des Ellipsoids zur Drehachse und zum Primärstrahl

oft grössere Fehlerquellen darstellen, als die Näherung (20). Schliesslich ist bei photographischen Auswertemethoden zu beachten, dass in allen Fällen, in denen die Drehachse des Kristalls keine Rotationssymmetrieachse ist, die Interferenzpunkte auch bei gleichem θ unterschiedliche Form haben.

Die erhebliche Anzahl an Ellipsoidparametern bereitet einer sinnvollen allgemeinen Tabellierung beträchtliche Schwierigkeiten. Die hier gegebene Zurückführung auf die Kugel bzw. den Kreis dürfte daher von Interesse sein. In wenigen Stunden kann für ein gegebenes Problem eine vollständige Tabelle ohne besondere Rechenhilfsmittel aufgestellt werden.

Herrn Prof. Dr. R. Kern (Nancy) danke ich herzlich für Hinweise und für die Durchsicht eines Teils des Manuskriptes.

Literatur

- ALBRECHT, G. (1939). *Rev. Sci. Instrum.* **10**, 221.
 BOND, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344.
 BOND, W. L. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II. Birmingham: The Kynoch Press.
 FITZWATER, D. R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 521.
 KERN, R. (Nancy) (1960). Private Mitteilung.
 PEPINSKY, R. (1953). *Rev. Sci. Instrum.* **24**.
 WEBER, K. (1960). Diss. T. H. München, Inst. f. Techn. Physik.
 WOOSTER, W. A. (Cambridge) (1962). Private Mitteilung.

Acta Cryst. (1963). **16**, 542

On the Regularity of the Tetrahedra in Quartz

BY GORDON S. SMITH

Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pennsylvania, U.S.A.

(Received 20 August 1962)

By an analysis based on symmetry considerations it is possible to specify the conditions under which the SiO_4 tetrahedra in quartz can be strictly regular. For such a configuration the Si-O bond distance in α -quartz must be $(\sqrt{3}a - c)/2$, and c/a must be $< (3/2)(\sqrt{3} - 1)$; in β -quartz the axial ratio must be $(3/2)(\sqrt{3} - 1)$. Comparison of these quantities with published lattice constants shows quite clearly that in the vicinity of room temperature regular SiO_4 tetrahedra are not possible in α -quartz, nor are they possible in β -quartz. Hence, the small deviations from regularity reported in two recent refinements of α -quartz must be regarded as real.

Introduction

On the basis of early structural studies, it has been customary to assume that in quartz as well as in the other pure silica phases the SiO_4 tetrahedra are strictly regular; that any of the small deviations from regularity were simply the result of experimental errors in the diffraction data. Two recent refinements on α -quartz (Young & Post, 1962; Smith & Alexander, 1963) (hereafter designated YP and SA respectively) have yielded bond data which, however, are not entirely clear-cut in this regard; some of the bond

data in Table I are consistent with the regular configuration, whereas for others the deviations from regularity are large enough to be statistically significant. Because of the importance of quartz in relation to the stereochemistry of the silicates, it is therefore of considerable interest to establish unambiguously whether or not the tetrahedra are to be considered regular within experimental error.

We shall show by an analytical approach that the existence of regular tetrahedra in quartz introduces relationships between the size of the tetrahedra and the unit cell dimensions, and that from the temper-