

are interesting because an accuracy greater than 1 part in 10^4 has been attained through a simple experimental technique, whereby neither extrapolation procedures nor corrections of values directly measured were applied.

References

- BECHERER, G., BRÜMMER, O. & IFLAND, R. (1955). *Exp. Tech. Phys.* **3**, 145.
 ČERNOHORSKÝ, M. (1952). *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk*, No. 342.
 ČERNOHORSKÝ, M. (1959a). *Acta Acad. Sci. Čech., Basis Brunensis*, **31**, 130.

- ČERNOHORSKÝ, M. (1959b). *Acta Acad. Sci. Čech., Basis Brunensis*, **31**, 77.
 KOCHANOVSKÁ, A. (1943). *Zkoušení jemné struktury materiálu Roentgenovými paprsky*. ESČ, Prague. (Book in Czech.)
 MATĚJKA, M. (1956). *Czech. J. Phys.* **6**, 605.
 ROVINSKIJ, B. M. (1940). *J. Tech. Phys. U.S.S.R.* **10**, 525.
 ROVINSKIJ, B. M. & KOSTJUKOVA, E. P. (1958). *Kristalografija*, **3**, 382.
 WEVER, F. & MÖLLER, H. (1933). *Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforsch.* **15**, 59.

Acta Cryst. (1960). **13**, 826

Zur Brechungskorrektur bei Gitterkonstantenmessungen an Pulverpräparaten. Von MANFRED WILKENS, Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart-N, Deutschland

(Eingegangen am 11. Juni 1959 und wiedereingereicht am 15. Januar 1960)

Bei Gitterkonstantenmessungen ist eine Korrektur der gemessenen Glanzwinkel θ_g erforderlich, durch die die Richtungsänderung der Röntgenstrahlen an den Kristalloberflächen und die Veränderung der auf Vakuum bezogenen Wellenlänge im Kristallinneren berücksichtigt wird.

$$\lambda_v = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta_g - \Delta\theta). \quad (1)$$

λ_v = Wellenlänge im Vakuum;
 d = Netzebenenabstand;
 θ_g = Glanzwinkel gemessen;
 $\Delta\theta$ = Brechungs-Korrektur.

Diese Korrektur, der Kürze halber Brechungskorrektur, B.K., genannt, kann für Messungen an Einkristallen streng abgeleitet werden, wobei in erster Näherung die kinematische Theorie des Interferenzvorganges zum gleichen Ergebnis führt wie die dynamische Theorie. Experimentelle Untersuchungen ergaben weitgehende Übereinstimmung mit der Erwartung (Literaturangaben z.B. bei James (1954)).

Für Pulverpräparate ist die B.K. nicht exakt ableitbar, da keine definierte Lagebeziehung zwischen den Oberflächen der Pulverteilchen und dem Strahlengang besteht. Gelegentlich wird die B.K. des auf Einkristallmessungen bezogenen 'symmetrischen Falles' auch auf Messungen an Pulverpräparaten angewandt, Straumanis (1955).

$$\Delta\theta = 2\delta/\sin 2\theta; n = 1 - \delta = \text{Brechungsindex}; \quad (2)$$

$$\delta = 4,47 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2/a^3 \cdot Z;$$

λ = Wellenlänge in Å;
 a = Elementarkante in Å;
 Z = Zahl der Elektronen pro Elementarzelle.

Frohnmeier & Glockner (1953) haben aber darauf hingewiesen, dass diese Korrekturgleichung für Pulverpräparate eventuell modifiziert werden muss. Nach Wilson (1940) umgeht man die Schwierigkeit der B.K. bei Pulverpräparaten, indem man an der durch Extrapolation gewonnenen Gitterkonstante nur die Veränderung der Wellenlänge im Kristallinneren berücksichtigt.

$$\Delta a/a = \delta. \quad (3)$$

Da es mit neueren Messmethoden (z.B. mit Guinier-Kammern) möglich ist, Präzisionsmessungen, bezogen auf eine Eichsubstanz, schon im vorderen und mittleren Winkelbereich in Θ mit hoher Genauigkeit durchzuführen, scheint es von Interesse, die B.K. für Pulverpräparate und ihre Abhängigkeit von Θ genauer zu diskutieren.

Wegen der Unbestimmtheit von Gestalt und Grösse der Pulverteilchen lassen sich nur Grenzfälle untersuchen, aus denen sich ableiten lässt, welche Messunsicherheit die B.K. bei Gitterkonstantenmessungen verursacht.

D sei ein Mass für die Grösse der Pulverteilchen und μ der Absorptionskoeffizient der Substanz. Dann sollen Teilchen als 'sehr gross' gelten, wenn $D \gg 1/\mu$ ist. In diesem Fall trägt nur eine dünne Oberflächenschicht zur reflektierten Intensität bei. Setzt man zusätzlich voraus, dass die Teilchen von ebenen Flächen begrenzt sind, dann kann man annehmen, dass für einen einzelnen Interferenzvorgang an einem Mosaikbereich der eintretenden und der reflektierte Röntgenstrahl die gleiche Oberfläche schneidet. Für ein idealisiertes Modell lautet also die Frage, welche Abweichungen vom einfachen Bragg'schen Gesetz treten auf, wenn die Oberfläche eines unendlich ausgedehnten, unendlich dicken Kristalles einen beliebigen Winkel mit dem Strahlengang bildet und im Mittel alle Orientierungen gleich wahrscheinlich sind? Entsprechend Fig. 1 ist die Oberflächenorientierung durch die Winkel α und φ gekennzeichnet. Das Snellius'sche Brechungsgesetz ergibt für vorgegebene Winkel α , φ , Θ als 1. Näherung in δ folgenden Ausdruck für die B.K.:

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}\delta \{\cotg(\theta - \varphi) + \cotg(\theta + \varphi)\} + \delta \cdot \tg \theta; \quad (4)$$

Die Gleichung gilt nicht für extreme Oberflächenorientierungen mit $|\varphi|$ nahezu $= \Theta$, da die Entwicklung nach δ nur solange erlaubt ist, als die Winkel zwischen eintretendem oder reflektiertem Strahl und der Oberfläche grösser sind als $\epsilon = \sqrt{(2\delta)}$ = Winkel der Totalreflexion. Um die Divergenz von Gl. (4) für $|\varphi| \rightarrow \Theta$ zu vermeiden, soll deshalb die Lagemöglichkeit der Oberflächennormale 0 auf $|\varphi| \leq \Theta - \eta$ begrenzt werden, wobei für η etwa $\epsilon = \sqrt{(2\delta)}$ angenommen werden kann. Das ist erlaubt, da nachfolgend begründete Gewichtsfunktionen

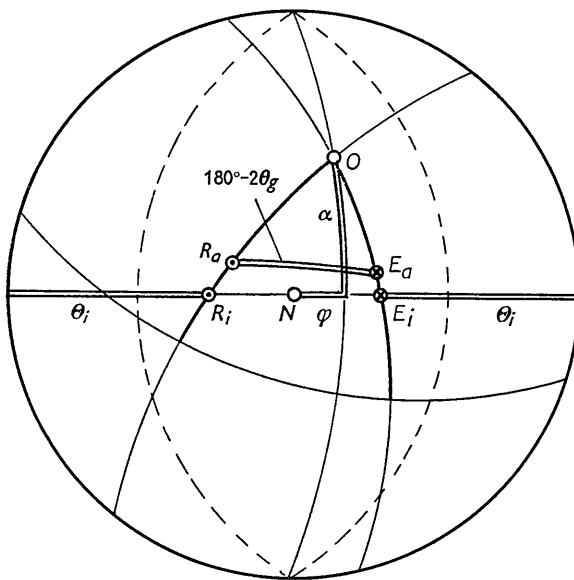


Fig. 1. Polfigur für die Brechungskorrektur bei einem ebenen Kristall (schematisch).

Θ_i = Glanzwinkel im Inneren des Kristalles.

Θ_g = gemessener Glanzwinkel ausserhalb des Kristalles.

$\lambda_i = \lambda_g / (1 - \delta) = 2d \sin \Theta_i$ = Wellenlänge im Inneren des Kristalles.

N = Netzebenennormale.

O = Oberflächennormale.

E_i = einfallender Strahl im Inneren des Kristalles.

E_a = einfallender Strahl ausserhalb des Kristalles.

R_i = reflektierter Strahl im Inneren des Kristalles.

R_a = reflektierter Strahl ausserhalb des Kristalles.

Brechungsgesetz: $\sin(\widehat{OE}_a) = (1 - \delta) \sin(\widehat{OE}_i)$

$$\sin(\widehat{OR}_a) = (1 - \delta) \sin(\widehat{OR}_i).$$

Liegt O innerhalb der gestrichelten Grosskreise um E_i bzw. R_i , sind Braggreflexionen möglich.

zeigen, dass extreme Oberflächenorientierungen keinen wesentlichen Beitrag zur gemittelten B.K. geben.

1) Die eingestrahlte und damit auch die reflektierte Intensität pro Einheitsoberfläche ist proportional dem Richtungscosinus zwischen der Oberflächennormalen und dem eintretendem Strahl. Das ergibt die Gewichtsfunktion G_1 .

$$G_1 = \cos \alpha \sin(\theta + \varphi). \quad (5)$$

2) Das effektive Volumen pro Einheitsoberfläche des Teilchens, das zur reflektierten Intensität beiträgt, ist proportional zur mittleren Eindringtiefe. Diese ist um so kleiner, je flacher der eintretende oder der reflektierte Strahl gegen die Oberfläche geneigt ist. Das ergibt die Gewichtsfunktion G_2 .

$$G_2 = \cos \alpha \cdot \frac{\sin(\theta + \varphi) \cdot \sin(\theta - \varphi)}{\sin(\theta + \varphi) + \sin(\theta - \varphi)}. \quad (6)$$

Die gemittelte B.K. folgt dann aus der Integration

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\Theta} &= \frac{\int \Delta\Theta \cdot G_1 \cdot G_2 \cdot \cos \alpha d\alpha d\varphi}{\int G_1 \cdot G_2 \cdot \cos \alpha d\alpha d\varphi} \\ &= \delta \cdot \frac{2(\theta - \eta)}{1 - 2(\theta - \eta) \cotg 2\theta} + \delta \cdot \operatorname{tg} \theta. \quad (7) \end{aligned}$$

Weil η jedenfalls sehr klein gegen θ ist, kann man in guter Näherung setzen:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\Theta} &= \delta \left\{ \frac{2\theta}{1 - 2\theta \cotg 2\theta} + \operatorname{tg} \theta \right\} \text{ oder} \\ \frac{\Delta a}{a} &= \operatorname{cotg} \theta \cdot \overline{\Delta\Theta} = \delta \frac{\sin 2\theta + 2\theta}{\sin 2\theta - 2\theta \cos 2\theta}. \quad (8) \end{aligned}$$

Ein weiterer Extremfall ist der Fall 'sehr kleiner Teilchen'. Er ist gegeben, wenn $D < 1/\mu$ ist. Man kann dann in 0.Näherung $\mu = 0$ setzen. Für kugelförmige Teilchen hat Wilson (1940) gezeigt, dass nur die Veränderung der Wellenlänge im Kristallinneren berücksichtigt werden muss.

$$\Delta\theta = \delta \cdot \operatorname{tg} \theta \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta a}{a} = \delta. \quad (9)$$

Es lässt sich zeigen, dass dieses Ergebnis weitgehend unabhängig von der Teilchengestalt ist. Insbesondere gilt es auch in guter Näherung für plättchen- oder nadelförmige Teilchen, natürlich nur, sofern sie im Präparat keine Vorzugsorientierung haben.

Fig. 2 zeigt, dass sich Gl. (8) und Gl. (9) im Rückstrahlbereich nur wenig, im mittleren und vorderen Bereich dagegen merklich unterscheiden. Die Zahlenangaben beziehen sich auf Gold und Cu $K\alpha$ -Strahlung.

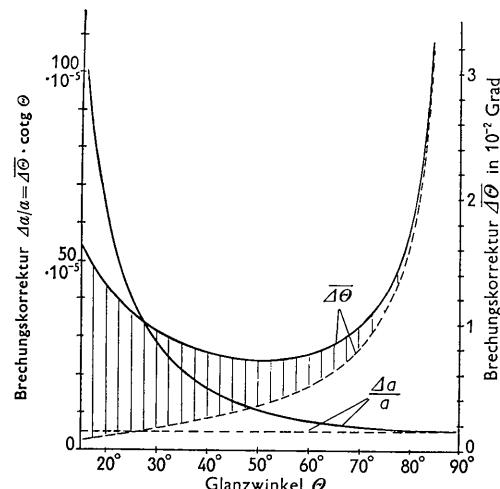


Fig. 2. Die Brechungskorrektur als Funktion von Θ für den Fall $\delta = 5 \cdot 10^{-5}$ (Gold mit Cu $K\alpha$ -Strahlung) für sehr kleine Teilchen -----, für sehr grosse Teilchen mit ebenen Oberflächen ———. Schraffierte Gebiete = Unsicherheit der Brechungskorrektur (in $\overline{\Delta\Theta}$) für Pulverpräparate mit unbekannter Teilchengröße und unbekannter Oberflächenstruktur.

In folgender Weise kann begründet werden, dass in praktischen Fällen die B.K. zwischen den Extremen, Gl. (8) und Gl. (9), liegt. Pulverteilchen mit $D \gg 1/\mu$ und ebenen Oberflächen sind selten verwirklicht. Insbesondere bei duktilen Substanzen muss man mit mehr oder minder aufgerauhten Oberflächen rechnen. Zur einfachen Beschreibung einer solchen Oberfläche kann man zwischen 'Bergen' und 'Tälern' unterscheiden. Der Beitrag der Berge zur B.K. ist geringer als im Falle ebener Oberflächen, weil Berge eine Annäherung an den Fall sehr kleiner Teilchen darstellen. Es lässt sich zeigen, dass für

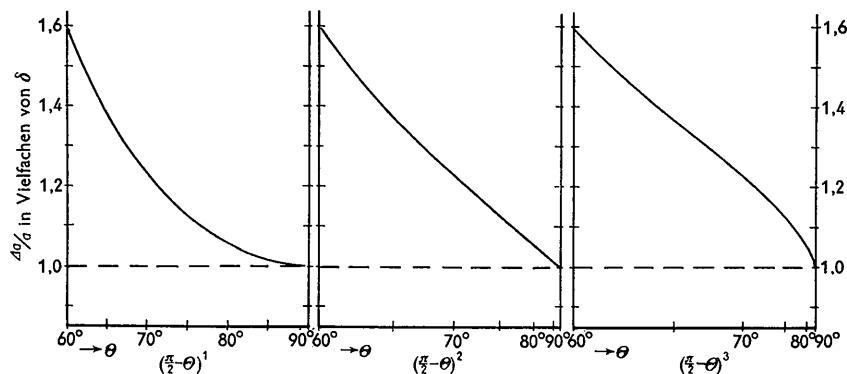


Fig. 3. Die Brechungskorrektur, ausgedrückt in $\Delta a/a$, aufgetragen über einigen hypothetischen Extrapolationsfunktionen, für sehr kleine Teilchen -----, für sehr grosse Teilchen mit ebenen Oberflächen ———.

die Täler gerade das Umgekehrte gilt. Der Beitrag zur reflektierten Intensität ist aber für die Berge höher als für die Täler, da für eine gegebene Eindringtiefe der Strahlenweg innerhalb des Teilchens und damit die Absorption bei den Bergen kleiner ist als bei den Tälern. Im Mittel über die ganze, aufgerauhte Oberfläche erhält man also eine gegenüber Gl. (8) verringerte B.K. Mit ähnlichen Argumenten kann man für sehr kleine Teilchen zeigen, dass eine schwache, aber nicht zu vernachlässigende Absorption zu einer Erhöhung der B.K. gegenüber Gl. (9) führt. Solange über Gestalt und Grösse der Pulverteilchen nichts Näheres bekannt ist, bleibt also die Differenz zwischen Gl. (8) und Gl. (9) als Unsicherheit der B.K.

Bei Anwendung einer Extrapolationsmethode liegen die Verhältnisse günstiger. In Fig. 3 sind die beiden Grenzen der B.K., ausgedrückt in $\Delta a/a$, über verschiedenen, hypothetischen Extrapolationsfunktionen aufgetragen. Bei der Funktion $(\frac{1}{2}\pi - \theta)^2$, die im Rückstrahlbereich etwa proportional $\cos^2 \theta$ ist, extrapoliert sich $\Delta a/a$ mit $\theta \rightarrow 90^\circ$ nahezu streng linear auf den richtigen Wert $\Delta a/a = \delta$ wie es bei dem Korrekturverfahren nach Wilson vorausgesetzt wird. Bei den beiden anderen Abszissenfunktionen kann bei ungünstiger Lage der letz-

ten Interferenzen eventuell ein Fehler entstehen. Dieser ist aber wohl meist zu vernachlässigen, da die B.K., wie weiter vorne begründet, im allgemeinen zwischen den Extremen liegt.

Zusammenfassung

Es wird die Brechungskorrektur für Pulverpräparate untersucht. Die Korrektur liegt zwischen zwei Grenzwerten, deren Differenz bei hohen Winkeln Θ klein ist, mit fallendem Winkel Θ aber zunimmt. Die Korrektur der Gitterkonstanten nach der Extrapolation auf $\Theta = 90^\circ$ ist jedenfalls dann unbedenklich, wenn die Extrapolationsfunktion etwa wie $(\frac{1}{2}\pi - \theta)^2$ gegen Null geht mit $\theta \rightarrow 90^\circ$.

Literatur

- FROHNMEYER, G. & GLOCKER, R. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 19.
JAMES, R. W. (1954). *The optical principles of the diffraction of X-rays*. London: Bell.
STRAUMANIS, M. E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 654.
WILSON, A. J. C. (1940). *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **36**, 485.

(Received 12 June 1959)

The determination of precision lattice parameters was originally coded for the Argonne AVIDAC computer and has now been programmed for the Argonne GEORGE digital computer and for IBM-704. The present program permits the determination of lattice parameters and standard errors for the orthorhombic system and all other crystal systems of higher symmetry using a method of least squares. The angular measurements of lines or spots for several different wave lengths obtained from various types of cameras or a diffractometer may be used.

Provision has been made for using as many as three separate correction terms for eccentricity, absorption, divergence, etc.; however, one, two, three or none at all,

may be used. The exact trigonometric function or functions used in these correction terms may be selected from a number of those previously suggested; for example,

$$\sin^2 2\theta, \varphi \sin 2\varphi, \cos^2 \theta \sin 2\theta, \sin^2 2\theta(1/\sin \theta + 1/\theta), \cos^2 \theta \sin^2 2\theta \text{ or } \cos 2\theta.$$

If desired, a weighting factor (Hess, 1951) may also be used for each reflection, which may include an observation weight and/or a trigonometric function appropriate for the particular instrument, such as $1/\sin^2 2\theta$ for a Debye-Scherrer camera, and in addition a refraction correction may also be used.