

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum der TU München

Praktikumsversuch

Strukturanalyse mittels elastischer Neutronenbeugung am Einkristalldiffraktometer RESI(FRM II)

Björn Pedersen und Martin Meven

2008

Organisatorisches

Diese Anleitung ist Teil der Vorbereitung zum Praktikumsversuch *elastische Neutronenbeugung*. Eine erschöpfende Darstellung der für die Versuchsdurchführung erforderlichen Vorkenntnisse ist im Rahmen dieser Anleitung nicht möglich. Bitte beachten Sie daher die im Anhang angegebenen Zusatzinformationen.

Der Zeitaufwand für diesen Versuch ist höher als bei anderen im Fortgeschrittenenpraktikum. Für Durchführung und Auswertung des Versuchs sind insgesamt zwei Tage zu veranschlagen. Das Instrument für die Versuchsdurchführung – RESI – wird im 24h-Betrieb für wissenschaftliche Experimente genutzt. Um den Praktikumsversuch in deren Zeitplan zu integrieren, kann es daher erforderlich sein, das Experiment auch in die Nacht hinein oder am Wochenende durchzuführen.

Theoretische Grundlagen

Allgemeines

Viele Materialeigenschaften von Festkörpern - ihr mechanisches, thermisches, elektrisches und magnetisches Verhalten - sind eng an ihren atomaren Aufbau geknüpft. Für ein genaues Verständnis der physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers ist daher neben dem Wissen über die darin enthaltenen Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) auch die Kenntnis über deren relative Anordnung zueinander wichtig. Im Idealfall setzt sich der gesamte Festkörper aus kleinen identischen (gleicher Inhalt, gleiche Größe und Orientierung) strukturellen Einheiten zusammen (man denke etwa an die Würfelzuckerstücke in der Pappschachtel), den Einheitszellen. Ein derart aufgebauter Festkörper wird als (Ein-)Kristall bezeichnet.

Grundlagen Kristallographie

Die Form einer Einheitszelle entspricht einem Parallelepiped, welches durch die Basisvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 aufgespannt und durch die Gitterkonstanten a , b , c ; α , β und γ beschrieben wird (Abb. 1). Typische Kantenlängen solcher Zellen liegen zwischen einigen wenigen und mehreren zehn Angström ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$). Die verschiedenen Möglichkeiten der Restriktionen der Gitterkonstanten von $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ und $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, liefern sieben Kristallsysteme. Die Forderung nach der Wahl des Kristallsystems mit der höchstmöglichen Symmetrie zur Beschreibung einer Kristallstruktur ergibt die vierzehn Bravais-Gitter, deren Gesamtzahl sich aus sieben primitiven und sieben zentrierten Gittern zusammensetzt.

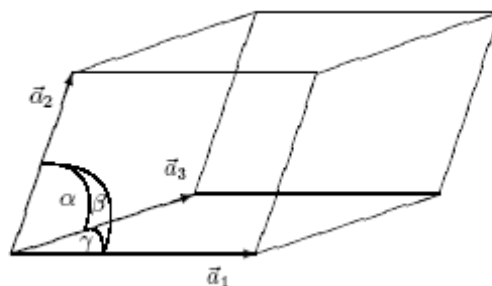


Abb. 1: Einheitszelle mit $|\mathbf{a}_1|=a$, $|\mathbf{a}_2|=b$, $|\mathbf{a}_3|=c$, α , β , γ

Jede Einheitszelle kann ein oder mehrere Teilchen i enthalten. Die zugehörigen Atomlagen $\mathbf{x}_i = x_i \cdot \mathbf{a}_1 + y_i \cdot \mathbf{a}_2 + z_i \cdot \mathbf{a}_3$ werden in Relativkoordinaten $0 < x_i$; y_i ; $z_i < 1$ bezüglich der Einheitszelle dargestellt. Durch Anwendung verschiedener Symmetrieeoperationen

(Spiegelung, Drehung, Gleitspiegelung, Schraubenachsen) auf die Atome in einer Zelle ergeben sich insgesamt 230 verschiedene Raumgruppen (siehe [1]).

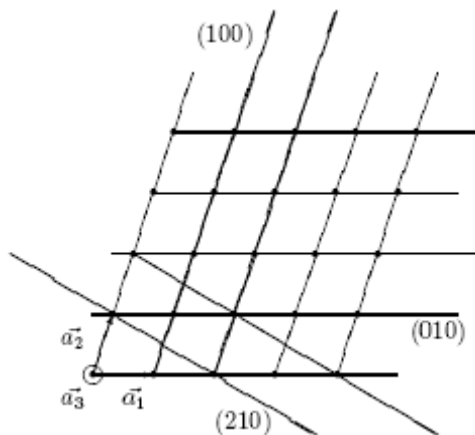


Abb. 2: Verschiedene Netzebenen in einem Kristallgitter, \underline{a}_3 = Blickrichtung

Die Beschreibung eines Kristalls mittels identischer Einheitszellen erlaubt die Darstellung als dreidimensionales Gitternetzwerk. Jeder Gitterpunkt lässt sich durch den Gittervektor $\underline{t} = u*\underline{a}_1 + v*\underline{a}_2 + w*\underline{a}_3$; $u, v, w \in \mathbf{Z}$ darstellen. Aus diesem Bild ergibt sich der für die Beugung am Kristall zentrale Begriff der Netz- bzw. Beugungsebene. Die Lagen dieser Ebenen im Kristall werden durch die Millerschen Indices h, k und l mit $h, k, l \in \mathbf{Z}$ beschrieben (vgl. Abb. 2). Die reziproken Basisvektoren $\underline{a}^*_1, \underline{a}^*_2, \underline{a}^*_3$ spannen den reziproken Raum auf. Dabei gilt: $\underline{a}^*_i \cdot \underline{a}_j = \delta_{ij}$ mit $\delta_{ij}=1$ für $i=j$ und $\delta_{ij}=0$ für $i \neq j$. Jeder Punkt $\underline{k}=h*\underline{a}^*_1 + k*\underline{a}^*_2 + l*\underline{a}^*_3$ repräsentiert den Normalenvektor einer (hkl) -Ebene. Eine solche Ebene schneidet das Kristallgitter in Richtung seiner Basisvektoren $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$ in den Punkten $1/h*\underline{a}_1, 1/k*\underline{a}_2, 1/l*\underline{a}_3$. Enthält ein Millerindex einer Ebene eine Null, so wird die entsprechende Hauptachse des Kristalls im Unendlichen geschnitten, was nichts anderes bedeutet, als dass diese Ebene parallel zu der Hauptachse verläuft.

Die Atome in einer Einheitszelle sind nicht starr an ihre Plätze gebunden, sondern schwingen um ihre Ruhelagen (thermische Anregung). Eine einfache Beschreibung dieses Sachverhalts gelingt mit dem Modell gekoppelter Federn. Bei diesem sind die einzelnen Atome miteinander durch Federn verbunden, deren Kräfte die Bindungskräfte (van der Waals, Coulomb, Valenzbindung, etc.) zwischen den Atomen repräsentieren. Die Rückstellkräfte der Federn sind proportional zur Auslenkung x_i der Atome aus ihren Ruhelagen und zur Kraftkonstante D , d. h. $F = -D*\Delta x$ (harmonische Näherung).

Daher führen die Atome periodische Schwingungen mit $x_i = A_i*\sin(v*t)$ um ihre Ruhelagen aus mit der Schwingungsfrequenz v und der Schwingungsamplitude A_i . Sowohl v als auch A_i werden von den Kraftkonstanten D_j der Federn und den beteiligten Atommassen m_i beeinflusst. Die einzelnen Gitterschwingungen werden Phononen genannt in Anlehnung an die Photonen (Lichtteilchen) aus der Optik, welche ebenfalls in Abhängigkeit von der Frequenz Energie transportieren. Die komplexe Beschreibung der Phononen in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und den atomaren Wechselwirkungen erfolgt in der Gitterdynamik. Die Auslenkungen eines Atoms im Kristall um seine Ruhelage lassen sich in harmonischer Näherung mit einem Schwingungsellipsoid darstellen. Dieses umschreibt den Aufenthaltsraum des Atoms, in dem es sich bevorzugt befindet. Die anisotropen mittleren Auslenkungsquadrate (MAQ) U^i_{jk} geben die unterschiedlichen Ausdehnungen eines solchen Ellipsoids in die verschiedenen Raumrichtungen j, k wieder. Im einfachsten Fall ergibt sich eine Kugel mit dem isotropen MAQ B_i . Im nächsten Abschnitt werden die MAQ aus der Perspektive der Beugungsuntersuchungen betrachtet.

Die vollständige Beschreibung eines Einkristalls setzt sich zusammen aus den Angaben über die Kristallklasse, die Gitterkonstanten der Einheitszelle, die Raumgruppe und die in der Zelle

vorhandenen Atome einschließlich ihrer Lagen und MAQ. Bei nicht hundertprozentiger Besetzung einzelner Atomlagen, z. B. bei einem Mischkristall oder einem Kristall mit Leerstellen, ist außerdem ein Besetzungsfaktor für die entsprechende Atomlage zu berücksichtigen.

Strukturanalyse mit Diffraktion

Diffraktion bedeutet kohärente elastische Streuung einer Welle an einem Kristall. Aufgrund des quantenmechanischen Welle-/Teilchendualismus besitzen sowohl die Röntgen- als auch die Neutronenstrahlung die erforderlichen Welleneigenschaften mit:

Elektron: $E = h \nu; \lambda = c/\nu$

Neutron: $E_{kin} = 1/2 * m_n * v^2 = h \nu = p^2/2m_n; \lambda = h/p; p \sim \sqrt{(m_n k_B T)}$

Dabei sind: h : Plancksches Wirkungsquantum; ν : Schwingfrequenz; λ : Wellenlänge; c : Lichtgeschwindigkeit; p : Impuls m_n : Neutronenmasse; k_B : Boltzmann-Konstante; T : Temperatur

Lediglich der Wechselwirkungspartner ist unterschiedlich (Röntgen: Streuung an der Elektronenhülle der Atome, Neutronen: Kernstreuung, gegebenenfalls auch magn. Streuung), worauf weiter unten eingegangen wird. Im Beugungsexperiment liegen die Informationen über die untersuchte Probe verschlüsselt in den Streuintensitäten I vor.

Im folgenden wird nur die elastische Streuung betrachtet, also nur die abgebeugte Strahlung mit der gleichen Wellenlänge λ wie die einfallende Strahlung. Die Wechselwirkung der Strahlung mit dem Kristallgitter läßt sich wie folgt darstellen:

Die in Form einer ebenen Welle einfallende Strahlung mit konstanter Wellenlänge λ wird von den einzelnen parallel im Abstand d zueinander angeordneten Netzebenen analog zu einem Lichtstrahl auf hintereinander angebrachten Spiegeln reflektiert. Dabei ist der Ausfallswinkel Θ gleich dem Einfallswinkel Θ (vgl. Abb. 3).

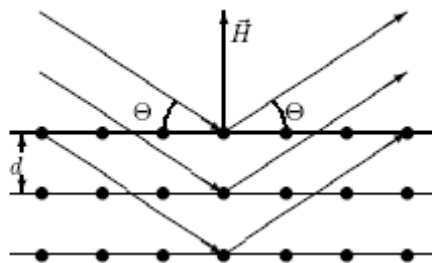


Abb. 3: Beugung an Netzebenen

Die Überlagerung der von den einzelnen Netzebenen reflektierten Strahlung führt nur bei geeigneter Kombination von Einfallswinkel Θ , Netzebenenabstand d und Wellenlänge λ zu konstruktiver Interferenz und damit signifikanter Intensität (einem Beugungsreflex). Dies beschreibt die Bragg-Gleichung:

$$2d \sin\Theta = \lambda$$

Der größtmögliche Abstand $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ benachbarter parallel verlaufender Netzebenen in einem Kristall ist gleich der größten Gitterkonstante ($d_{hkl} \leq \max(a; b; c)$) und beträgt wenige Ångström. Für eine kubische Elementarzelle ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) gilt zum Beispiel:

$$d_{hkl} = a/\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

Mit wachsendem Beugungswinkel werden die Indizes (hkl) größer und die Netzebenenabstände kleiner mit der unteren Schranke $d_{\min} = \lambda/2$. Deshalb sind für Beugungsuntersuchungen am Kristall nur Wellenlängen λ in der Größenordnung der Gitterkonstanten oder darunter geeignet. Dies entspricht Röntgenenergien um 10 keV (Röntgenstrahlung) bzw. Neutronenenergien um 25 meV (thermische Neutronen).

Ewald-Konstruktion

Im reziproken Raum wird jeder Beugungsreflex durch einen Punkt $\mathbf{H} = h^*\mathbf{a}^*_1 + k^*\mathbf{a}^*_2 + l^*\mathbf{a}^*_3$ repräsentiert. Ein abgebeugter Strahl mit dem Wellenvektor \mathbf{k} erfüllt die Bragg-Bedingung, wenn die Beziehung $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{H}$, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$ gilt. Anschaulich ist dies in Abb. 4 zu erkennen. Der im Experiment erfassbare reziproke Raum wird durch die Ewald-Kugel mit dem Durchmesser $2/\lambda$ und dem (000) -Punkt als Schnittpunkt zwischen \mathbf{k}_0 -Richtung und Kugelumfang beschrieben. Die Drehung des Kristallgitters im Beugungsexperiment entspricht einer exakt gleichförmigen Bewegung des reziproken Gitters um den (000) -Punkt. Wird die Bragg-Bedingung erfüllt, so liegt ein Punkt (hkl) des reziproken Gitters auf der Ewald-Kugel. Der Winkel zwischen dem auf den Punkt zeigenden \mathbf{k} -Vektor und dem \mathbf{k}_0 -Vektor beträgt 2Θ . Da der Radius der Ewald-Kugel auf $1/\lambda$ begrenzt ist, sind (hkl) -Reflexe mit $|\mathbf{H}| > 2/\lambda$ nicht mehr meßbar.

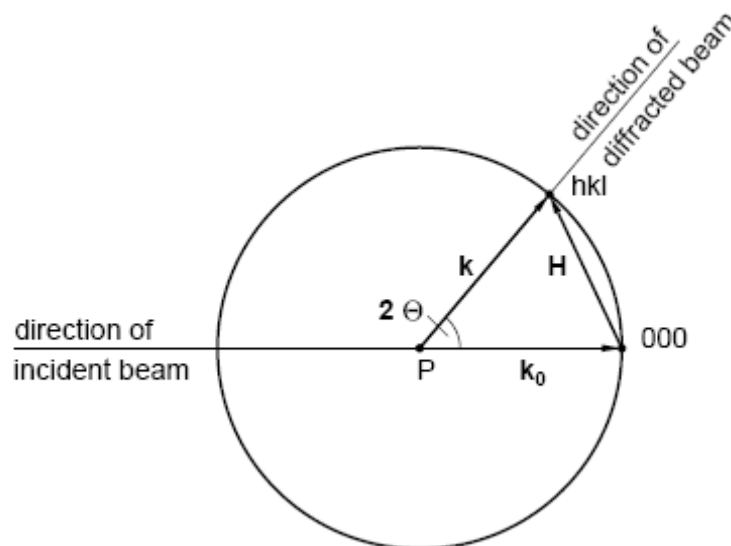


Abb. 4: Ewald-Konstruktion

Bestimmung der Einheitszelle

Gemäß der Bragg-Gleichung variiert mit $\lambda = \text{const.}$ der Beugungswinkel 2Θ mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} . Sind also bei gegebenem λ die Beugungswinkel 2Θ der Braggreflexe bekannt, können die unterschiedlichen d -Werte der Netzebenen eines Kristalls berechnet werden. Hieraus läßt sich (wenn auch nicht immer eindeutig, da gleiche d -Werte unterschiedlichen (hkl) -Reflexen gehören können) das Kristallsystem und die Gitterkonstanten der Einheitszelle bestimmen.

Atomlagen in der Einheitszelle

Die äußere Gestalt einer Einheitszelle sagt noch nichts über die einzelnen Atomlagen $\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$ in dieser Zelle aus. Um diese zu bestimmen, ist die quantitative Bestimmung der einzelnen Reflexintensitäten eines Kristalls erforderlich. Dabei wird ausgenutzt, daß die Intensitätswerte durch den Wechselwirkungscharakter der verwendeten Strahlung mit den

einzelnen Atomen im Kristall bestimmt wird. Für die Intensität I eines Beugungsreflexes (hkl) mit $\underline{\mathbf{H}}$ gilt allgemein (kinetische Streutheorie):

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \text{ mit } F_{hkl} = \sum_{i=1}^n s_i(\underline{\mathbf{H}}) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i))$$

Der Strukturfaktor F ist eine komplexe Funktion und beschreibt die Überlagerung der von den einzelnen Atomen i (insgesamt n pro Einheitszelle) in der Einheitszelle ausgehenden Streuwellen. Dabei gibt $s_i(\underline{\mathbf{H}})$ das Streuvermögen des i -ten Atoms auf der Lage $\underline{\mathbf{x}}_i$ in Abhängigkeit vom Beugungsvektor $\underline{\mathbf{H}}$ an, welches abhängt von der Wechselwirkung der verwendeten Strahlung mit den einzelnen Atomen, die weiter unten beschrieben wird.

Noch ein Wort zur Statistik: Bei Strahlungsmessungen beträgt der rein statistische Fehler σ gerade die Wurzel der aufgenommenen Ereignisse, d. h. der gemessenen Röntgenquanten bzw. Neutronen. Werden also für einen Reflex innerhalb einer Sekunde 100 counts (=Ereignisse) gemessen, so beträgt der statistische Fehler 10%. Bei einer Meßzeit von hundert Sekunden oder einer Verhundertfachung der Intensität für eine Sekunde reduziert sich der Fehler auf 1%!

Mittlere Auslenkungsquadrate (MAQ)

Die thermischen Bewegungen der Atome um ihre Ruhelagen verringern die im Beugungsexperiment meßbaren Bragg-Intensitäten. Ursache sind die reduzierten Aufenthalts- und damit Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten auf den Ruhelagen der Atome. Für höhere Temperaturen gilt, daß die MAQ B_i der Atome im Kristall proportional zur Temperatur T anwachsen, d. h. $B \sim T$. Für Temperaturen nahe 0 K dagegen nehmen die MAQ konstante Werte größer Null an (Nullpunktsschwingung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators).

Das tatsächliche Streuvermögen s_i des i -ten Atoms in einer Struktur wird daher mit einem winkelabhängigen Faktor (dem Debye-Waller-Faktor) wie folgt korrigiert:

$$s_i(\underline{\mathbf{H}}) \rightarrow s_i(\underline{\mathbf{H}}) * \exp(-B_i(\sin \Theta_{\underline{\mathbf{H}}}/\lambda)^2)$$

Der Debye-Waller-Faktor nimmt mit steigender Temperatur ab und bewirkt so eine Schwächung der Beugungsreflexe. Gleichzeitig fällt dieser Faktor mit steigendem $\sin\Theta/\lambda \sim |\underline{\mathbf{H}}|$ deutlich, so daß gerade hoch indizierte Reflexe an Intensität verlieren. Bei anisotropen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelagen ergeben sich die anisotropen MAQ U_{jk} mit:

$$s_i(\underline{\mathbf{H}}) \rightarrow s_i(\underline{\mathbf{H}}) * \exp(-2\pi^2(U_{11}^i h^2 a^{*2} + U_{22}^i k^2 b^{*2} + U_{33}^i l^2 c^{*2} + 2U_{13}^i hl a^*c^* + 2U_{12}^i hk a^*b^* + 2U_{23}^i kl b^*c^*))$$

Für die Umrechnung zwischen B und U_{eq} (aus den U_{ij} für eine volumengleiche Kugel umgerechnetes isotropes MAQ) gilt: $B = 8\pi^2 U_{eq}$

Bei einigen Strukturen sind die experimentell bestimmten MAQ größer als nach der harmonischen Beschreibung der thermischen Bewegungen der Atome um ihre Ruhelagen zulässig wäre. Derartige Abweichungen können verschiedene Ursachen haben, z. B. statische lokale Deformationen in Form von Punktdefekten, Mischkristallen oder andere Realbaueffekte, aber auch anharmonische Schwingungen um die Ruhelagen oder Doppelmuldenpotentiale, bei denen zwei räumlich eng benachbarte, energetisch gleichwertige Atomlagen, auf denen das Atom statistisch mit 50%:50% verteilt ist. In allen diesen Fällen führt ein zusätzlicher Beitrag zusammen mit der rein thermisch bedingten Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu einem vergrößerten Schwingungsellipsoid.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, wird daher im folgenden der Begriff Debye-Waller- oder Temperatur-Faktor vermieden und lediglich von mittleren Auslenkungsquadraten gesprochen.

Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung wechselwirkt als elektromagnetische Strahlung mit der Elektronendichte im Kristall, also den an den Atomen gebundenen Hüllelektronen ebenso wie den Ladungen in der chemischen Bindung. Das Streuvermögen s (hier Atomformfaktor $f(\sin\Theta/\lambda)$ genannt) eines Atoms ist von der Anzahl Z seiner Hüllenelektronen abhängig ($f(\sin(\Theta=0)/\lambda) = Z$). Genau betrachtet ist $f(\sin(\Theta)/\lambda)$ die Fouriertransformierte der radialen Elektronendichteverteilung $n_e(r)$: $f(\sin(\Theta)/\lambda) = s \int_0^\infty 4\pi^2 n_e(r) \sin(\mu r) / \mu r dr$ mit $\mu = 4\pi \sin(\Theta) / \lambda$.

Schwere Atome mit vielen Elektronen leisten daher einen deutlich größeren Beitrag zu Reflexintensitäten ($I \sim Z^2$) als leichte Atome mit wenigen Elektronen. Ursache der $\sin\Theta/\lambda$ -Abhängigkeit von f ist, daß der Durchmesser der Elektronenhüllen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge λ liegt, so daß kein punktförmiges Streuzentrum vorliegt. Zu großen Beugungswinkeln nehmen die Atomformfaktoren stark ab, so daß auch die Reflexintensitäten in diesen Winkelbereichen klein werden. Die Atomformfaktoren werden aus theoretischen kugelsymmetrischen Elektronendichtefunktionen berechnet (z. B. Hartree-Fock-Verfahren). In den Tabellenwerken zur Kristallographie werden die resultierenden $f(\sin\Theta/\lambda)$ -Kurven der einzelnen Elemente (als freie Atome und Ionen) aufgeführt. Die analytische Approximation dieser Kurven für die Auswertung kann allerdings auch durch die Verwendung von sieben Koeffizienten ($c; a_i; b_i; 1 \leq i \leq 3$) erfolgen, vgl. [1]).

Neutronenstrahlung

Neutronenstrahlung wechselwirkt mit den Atomkernen und den magnetischen Momenten der Atome. Das Analogon zum Atomformfaktor (die Streulänge b) ist daher nicht nur vom chemischen Element sondern auch isopenabhängig. Gleichzeitig können sich die b -Werte zwischen im Periodensystem benachbarten Elementen deutlich unterscheiden. Im Vergleich zu den Atomformfaktoren f aus der Röntgenstrahlung variieren die Streulängen b jedoch nicht um mehrere Größenordnungen. Daher dominieren in einer Struktur mit leichten und schweren Atomen nicht notwendigerweise wie im Röntgenfall die schweren Atome die Beugungsintensitäten. Außerdem stellt der Durchmesser des Kernpotentials mit ca. 10^{15} \AA ein im Vergleich zu punktförmiges Streuzentrum dar, so daß die Kernstreulängen b_n vom Beugungswinkel bzw. $\sin\Theta/\lambda$ unabhängig sind, was auch bei hohen Beugungswinkeln starke Intensitäten zuläßt.

Die magnetischen Streulängen b_m können magnetische Reflexintensitäten in der gleichen Größenordnung wie die des Atomgitters erzeugen. Gleichzeitig sind sie wegen der langreichweitigen magnetischen Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Neutronen und lokalen magnetischen Feldern in magnetischen Kristallen nur für kleine $\sin\Theta/\lambda$ wirksam. Dadurch können magnetische Strukturen mit Neutronen leicht gemessen und von der atomaren Struktur separiert werden.

Vergleich

Zusammenfassend erlauben bei ansonsten gleichem Beugungsexperiment die unterschiedlichen Wechselwirkungscharaktere von Röntgen- und Neutronenstrahlung die Gewinnung von verschiedenen und sich zum Teil ergänzenden Informationen. Mit Röntgenbeugung kann die Elektronendichteverteilung in einem Kristall bestimmt werden, während Neutronenbeugung die genaue Bestimmung der (Atom-) bzw. Kernlagen erlaubt.

Diese Unterscheidung ist wichtig, weil z. B. bei polarisierten Atomen die Kernpositionen und die Schwerpunkte der Elektronendichte nicht identisch sind. Außerdem steigt der Beitrag der leichten Atome an den Beugungsintensitäten in einer Struktur mit leichten und schweren Atomen im Vergleich zur Röntgenstrahlung, was z. B. die genaue Bestimmung der

Atomlagen des Wasserstoffs oder die Analyse von strukturellen Phasenübergängen, die sich durch kleine Änderungen in den Atomlagen der leichten Atome auszeichnen, erleichtert. Bei der Messung von Beugungsreflexen mit Röntgenstrahlung sind die Intensitäten in doppelter Weise von $\sin\Theta/\lambda$ abhängig, zum einen durch den Atomformfaktor f , zum anderen durch den temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktor (s. o.). Bei der Neutronenbeugung entfällt wegen $b=\text{const.}$ die erste Abhängigkeit. Diese Entkopplung des Strukturformfaktors vom Einfluß der MAQ erlaubt im allgemeinen eine genauere Bestimmung der U_{ij} insbesondere bei leichten Atomen.

Weitere physikalische Details

Aus der Beziehung $I \sim |F|^2$ folgt, daß die Streuintensität einer homogen ausgeleuchteten Probe mit ihrem Volumen zunimmt. Allerdings zeigt sich schon bei der Diskussion der MAQ, daß es Effekte gibt, die die meßbaren Beträge der Intensitäten verringern. Vier wesentliche Effekte, die die Intensität beeinflussen, sind die *Absorption*, die *Extinktion* sowie die *Röntgenpolarisation* und der *Lorentzfaktor*:

Absorption von Strahlung beschreibt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad \mu/\text{cm}^{-1} = \text{linearer Absorptionskoeffizient, } x/\text{cm} = \text{Strahlweglänge}$$

Der lineare Absorptionskoeffizient ist eine isotrope Materialeigenschaft und hängt von der Wellenlänge und Strahlungsart ab. Im Röntgenfall betragen die Eindringtiefen (definiert als $I(x)=I_0 = 1/100$ (nur wenige Millimeter oder darunter (zum Beispiel für Silizium gilt, daß $\mu_{\text{MoK}\alpha}=1,546 \text{ mm}^{-1}$, $\mu_{\text{CuK}\alpha}=14,84 \text{ mm}^{-1}$, Dies entspricht Eindringtiefen von 3mm bzw. 0,3 mm). Für Experimente, die die durch die Probe gedrungene Strahlung messen, sind daher für ausreichende Beugungsintensitäten die Probendurchmesser meist auf unter 0.3 mm begrenzt. Um Intensitätsverfälschungen durch unterschiedliche Weglängen der Strahlung durch ungleichmäßig geformte Proben zu korrigieren, ist eine genaue Bestimmung der Probenabmessungen erforderlich. Auch bei kugelförmigen Proben sind die Weglängen für unterschiedliche Beugungswinkel 2Θ verschieden. Außerdem dürfen Probenumgebungen, z. B. Kryostaten, nur eine geringe Absorption aufweisen. Bei thermischer Neutronenstrahlung liegt die Eindringtiefe wegen der schwachen Wechselwirkung in der Größenordnung von mehreren Zentimetern. Dies erlaubt Probendurchmesser von mehreren Millimetern und erleichtert gleichzeitig den Aufbau komplexer Probenumgebungen (Ofen, Kryostate, Magneten, etc.). Allerdings ist es oft schwierig, geeignete Kristalle ausreichender Größe für Neutronenbeugung zu erhalten. Häufig ist eine Präparation aus großen gezüchteten Vielkristallproben erforderlich.

Extinktion reduziert ebenfalls Strahlungsintensitäten, besitzt jedoch einen ganz anderen Charakter als die Absorption. Qualitativ ist Extinktion relativ einfach zu verstehen, wenn man bedenkt, daß ein von einer Netzebene abgelenkter Strahl seinerseits als einfallender Strahl für die darüberliegende Netzebene (vgl. Abb. 3) betrachtet werden kann und demzufolge zumindest teilweise auch wieder in Richtung des ersten (=Primär-)Strahls zurückgeworfen wird (Übergang von der kinetischen zur dynamischen Beugungstheorie). Dieser Effekt kann gerade bei eigentlich starken Reflexen zu einer drastischen Verringerung der Intensitäten führen (bis 50% und mehr). Voraussetzung ist jedoch ein nahezu perfekter Kristall.

Theoretische Modellierungen, die eine quantitative Berücksichtigung der Extinktion erlauben, wurden zuerst von Zachariasen (1962) und in den siebziger Jahren von Becker und Coppens durchgeführt [2, 3, 4, 5, 6]. Die Modelle legen üblicherweise einen idealen kugelförmigen Mosaikkristall zugrunde, in dem entweder ein sehr perfekter Einkristall (primäre Extinktion) oder verschiedene Mosaikblöcke mit nahezu exakt gleicher Ausrichtung

(sekundäre Extinktion) den Grad der Extinktion beeinflussen. Für den Fall, daß die Kristallqualität entlang der unterschiedlichen Gitterrichtungen stark variiert, gibt es zudem auch die Möglichkeit, die Extinktion anisotrop zu beschreiben. Heute wird die Extinktion eines Kristalls standardmäßig bei der Strukturbestimmung aus Beugungsdaten durch das Einfügen eines Extinktionsparameters isotrop, z. B. mit ShelX, oder sogar anisotrop, z. B. mit Prometheus [7] oder JANA2000[10], berücksichtigt.

Extinktion ist allgemein ein Problem der Kristallqualität und -größe und spielt daher bei der Neutronendiffraktion aufgrund der hier meist geringen Absorption wesentlich häufiger eine Rolle als bei den vergleichsweise kleinen Proben für die Röntgenbeugung. Bei Proben mit extremer Extinktion wird oft - nicht ganz risikolos - durch Abschrecken des Kristalls in flüssigem Stickstoff ($T=77,3\text{K}$) versucht, dessen Perfektion auf ein für das Experiment günstigeres Maß zu reduzieren.

Polarisation: Röntgenstrahlung ist nichts anderes als kurzwellige elektromagnetische Strahlung. Die von einer Röntgenröhre erzeugte Primärstrahlung ist unpolarisiert. Sie fällt im Beugungs-experiment unter dem Winkel Θ auf die Probe und läßt sich zerlegen in zwei gleich intensive Wellen, einmal mit dem elektrischen Feldvektor parallel E_{\parallel} und einmal senkrecht E_{\perp} zur Θ -Achse. Während die Strahlung mit dem parallelen Feldvektor E_{\parallel} abgesehen von anderen physikalischen Effekten nicht weiter abgeschwächt wird, erfährt die Strahlung mit E_{\perp} eine Abschwächung mit $E_{\perp} \rightarrow \cos(2\Theta) E_{\perp}$. Der Polarisationsfaktor P für die Abschwächung der Intensität sieht wegen $I \sim E^2$ folgendermaßen aus:

$$P = (1 + \cos(2\Theta)^2) / 2$$

Sofern sich zwischen Strahlenquelle und Detektor neben dem Probenkristall noch andere Komponenten befinden, an denen die Strahlung gebeugt wird, z. B. Röntgenoptiken mit einem Monochromatorkristall, so bewirken auch diese eine Polarisierung der Röntgenstrahlung. Der Polarisationsfaktor ist daher an die experimentellen Gegebenheiten anzupassen.

Lorentzfaktor: Der Lorentzfaktor L ist ein rein geometrischer Faktor. Er ergibt sich daraus, daß bei ω - bzw. Θ -Scans (=Rocking-Scans) von Bragg-Reflexen zu höheren 2Θ -Werten hin bei gleicher Winkelgeschwindigkeit $\Delta\omega/\Delta t$ eine effektiv längere Verweildauer um die Reflexpositionen vorliegt:

$$L = 1/\sin(2\Theta)$$

Dies ist daher unabhängig von der Strahlungsart bei der Erfassung von Bragg-Reflexen zu berücksichtigen.

Anwendungsmöglichkeiten

Die unterschiedlichen Wechselwirkungen von Röntgen- und Neutronenstrahlung mit den Atomen im Kristall lassen zunächst die Neutronen als die im allgemeinen bessere Wahl beim Beugungsexperiment erscheinen. Betrachtet man allerdings den Neutronenfluß heutiger Neutronenquellen (z. B. Forschungsreaktoren wie dem FRM II), der sich über ein breites Wellenlängenspektrum verteilt, in einem eng begrenzten Wellenlängenbereich, zum Beispiel $\Delta\lambda/\lambda < 10^{-3}$, so ist der Neutronenfluß um mehrere Größenordnungen kleiner als der Röntgenfluß einer im Labor einsetzbaren Röntgenröhre. Dies kommt nicht zuletzt dadurch zustande, daß sich bei der Röntgenröhre das Strahlungsspektrum, abgesehen von dem Bremsspektrum, auf besonders intensive charakteristische Linien mit besonders scharf definierten Wellenlängen λ konzentriert (K_{α} , K_{β} , etc.). Mit einem auf die Röhre

abgestimmten Metallfilter läßt sich durch "Wegschneiden" von unerwünschten charakteristischen Linien eine einzelne charakteristische Linie nutzen, was quasi-monochromatischer Strahlung (=einer Wellenlänge) entspricht.

Um Neutronen mit eng begrenztem Wellenlängenspektrum für Beugungsuntersuchungen zu erhalten, müssen Monochromatorkristalle verwendet werden. Die mit der Monochromatisierung verbundenen Verluste reduzieren aber erheblich den fürs Experiment verfügbaren Neutronenfluß. Um die aus dem niedrigen Neutronenfluß und der schwachen Wechselwirkung der Neutronen mit Materie resultierenden geringen Beugungsintensitäten zu kompensieren, werden Probendurchmesser im Bereich mehrerer Millimeter benötigt. Aus dem gleichen Grund wird eine eher mäßig gute Monochromatisierung der Neutronenstrahlung durchgeführt (Auflösung $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-2}$ für Neutronen, $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ für Synchrotron).

Datenauswertung

Um von den experimentell bestimmten integralen Intensitäten der Bragg-Reflexe einer Substanz zu einem Strukturmodell zu gelangen, sind zunächst mehrere vorbereitende Schritte erforderlich.

Zunächst ist sicherzustellen, daß alle gemessenen Reflexe korrekt gemessen wurden, d. h. weder durch Abschattungen noch durch $\lambda/2$ -Kontamination oder Umweganregung (Renninger-Effekt) verfälscht sind. Derartig geschädigte Reflexe müssen von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden.

In der späteren Auswertung der Daten gehen sowohl die Relativintensitäten der Einzelreflexe zueinander als auch ihre Einzelfehler ein. Der statistische Gesamtfehler σ der integralen Intensität I_{obs} eines Einzelreflexes wird dabei wie folgt berechnet:

$$\sigma^2 = I_{obs} + I_{Untergrund} + (k I_{total})^2$$

Der Anteil $\sigma_0^2 = I_{total}$, $I_{total} = I_{obs} + I_{Untergrund}$ spiegelt den Fehler aufgrund der Zählstatistik wieder. Dieser Fehler berücksichtigt also sowohl die effektive Intensität I_{obs} eines Reflexes auch die Stärke seines Untergrunds. Die Reproduzierbarkeit einer Messung (und damit ihr Gesamtfehler!) hängt jedoch auch von anderen Effekten ab, z. B. gerätespezifischen Meßfehlern. Diese Effekte gehen als McCandlish-Faktor k ebenfalls in die Gesamtstatistik ein. Dies verhindert, daß der relative Fehler I/σ eines Reflexes unter die meßtechnische Schranke des Experiments sinkt und aufgrund der scheinbar besonders hohen Genauigkeit ein zu großes Gewicht bei der Auswertung der Gesamtdaten erhält. Die Bestimmung von k kann dadurch erfolgen, daß während der Messung eines Datensatzes in regelmäßigen Zeitabständen ein kleiner Satz von starken Reflexen, die sogenannten Standard-Reflexe, wiederholt gemessen werden. Die relative mittlere Schwankung zwischen den einzelnen Standardreflex-Datensätzen entspricht k . Die wiederholte Messung von Standardreflexen bietet außerdem die Möglichkeit, frühzeitig Veränderungen der Probe, z. B. strukturelle Umwandlungen oder ein Ablösen vom Probenhalter zu erkennen.

Um die Vergleichbarkeit der Reflexe untereinander sicherzustellen, werden alle Intensitäten I_{obs} und Standardabweichungen σ auf die gleiche Meßzeit (bzw. Monitorzählrate) normiert und anschließend die Lorentz- und (bei Röntgenstrahlung) die Polarisationskorrektur vorgenommen.

Abschließend wird vor der eigentlichen Strukturauswertung noch eine numerische (z. B. mit dem Programm DataP [8]) oder eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen, um die vom Strahlengang durch die Probe unabhängigen Reflexintensitäten zu erhalten. Die Güte einer Messung wird vor der eigentlichen Strukturanalyse getestet, indem die Reflexintensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe miteinander verglichen und systematische Auslöschungen überprüft werden. Dies stellt die Anwendung der richtigen Laue-Gruppe bzw.

Raumgruppensymmetrie sicher. Das Ergebnis wird dann in Form des internen R -Wertes ausgedrückt:

$$R_{int} = (\sum_{k=1}^m (\sum_{j=1}^{n_k} (<I_k> - I_j)^2)) / (\sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^{n_k} (I_j^2)_k)$$

R_{int} gibt den mittleren Fehler eines Einzelreflexes j aus einer Gruppe k von n_k symmetrieäquivalenten Reflexen, bezogen auf seine Gruppe und auf die Gesamtzahl m aller symmetrisch unabhängigen Gruppen wieder. Daher ist R_{int} auch zur Überprüfung der empirischen Absorptionskorrektur geeignet. Erst nach Abschluß dieser Vorarbeiten kann die eigentliche Strukturauswertung erfolgen.

Für die Auswertung ist zunächst ein Strukturmodell zu entwickeln. Eine Schwierigkeit stellt dabei das Phasenproblem der Strukturbestimmung dar. Experimentell zugänglich ist über die gemessenen Intensitäten lediglich $|F_{hkl}|$ und nicht der vollständige Strukturfaktor $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\phi)$ inklusive seiner Phase ϕ . Aus diesem Grund ist die direkte Fouriertransformation der Reflexinformationen F_{hkl} aus dem reziproken Raum in Dichteinformationen ρ im direkten Raum (Elektronendichte im Röntgenfall, Aufenthaltswahrscheinlichkeits-Dichte der Atomkerne im Neutronenfall) mit

$$\rho(\mathbf{x}) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz))$$

nicht möglich. Daher ist über den Umweg der direkten Methoden, der Patterson-Methode, der Schweratom-Methode oder der anomalen Dispersion im Röntgenfall ein Heranarbeiten an ein geeignetes Strukturmodell erforderlich.

In den sogenannten Verfeinerungs-Programmen (auch Refinement-Programme genannt) wird ein vorgegebener Strukturvorschlag (Raumgruppe, Gitterkonstanten, Atomformfaktoren bzw. Streulängen, Lageparameter der Atome, MAQ, etc.) mit den experimentellen Daten verglichen und angepaßt. In einem *least-squares*-Verfahren versuchen die Programme (meist in mehreren Zyklen, die freigegebenen Strukturparameter so anzupassen, daß die Abweichungen der vom Programm berechneten Strukturfaktoren F_{calc} bzw. Intensitäten $|F_{calc}|^2$ von den experimentell bestimmten Werten F_{obs} bzw. $|F_{obs}|^2$ minimiert werden. Als Maß für die Güte der Anpassung werden verschiedene Werte herangezogen:

1. *ungewichteter R-Wert*: $R_u = \sum_{hkl} |F_{obs}^2 - F_{calc}^2| / \sum_{hkl} F_{obs}^2$

Dieser Wert gibt die Übereinstimmung der Gesamtheit aller Reflexe ohne Berücksichtigung ihrer Fehler wieder.

2. *gewichteter R-Wert*: $R_w = (\sum_{hkl} w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2) / \sum_{hkl} w F_{obs}^4$

Dieser Wert gibt die Übereinstimmung der Gesamtheit aller Reflexe unter Berücksichtigung ihrer Fehler ($w \sim 1/\sigma^2$) an. Oft werden die Gewichte dahingehend angepaßt, daß z. B. eine übermäßige Beeinflussung der Verfeinerungsalgorithmen durch schwache bzw. schlecht definierte Reflexe unterdrückt wird. Allerdings erfordert die Anwendung derartiger Korrekturen eine große Sorgfalt, da ansonsten eine Anpassung der Meßdaten an das Strukturmodell und nicht (wie es sinnvoll ist) umgekehrt erfolgt!

3. *Goodness of Fit S*: $S^2 = (\sum_{hkl} w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2) / (n_{hkl\text{-Reflexe}} - n_{freie\ Parameter})$

S sollte einen Wert nahe bei eins haben, falls sowohl Wichtungsschema als auch Strukturmodell korrekt an den gemessenen Datensatz angepaßt sind. Neben der Anpassung an die gemessenen Intensitäten ist auch die Optimierung gegen die Strukturfaktorbeiträge $|F|$ gebräuchlich.

Versuchsaufbau

Allgemeines zum Aufbau eines Einkristall-Diffraktometers

Im vorherigen Abschnitt wurden die theoretischen Grundlagen der Kristallstrukturanalyse mit Hilfe von Beugungsmethoden vorgestellt. Aus diesen folgt, daß sich grundsätzlich aus der experimentellen Bestimmung der Beugungswinkel und -Intensitäten der Bragg-Reflexe eines Kristalls dessen Struktur bestimmen läßt. Der apparative Aufbau zur Durchführung eines solchen Experiments wird Diffraktometer genannt. Je nachdem, ob als Probe ein Pulver oder ein Einkristall verwendet wird, unterscheidet man zwischen Pulver- und Einkristalldiffraktometern. Die folgende Darstellung beschränkt sich auf den Aufbau von Einkristalldiffraktometern, welcher prinzipbedingt auch die Untersuchung von Pulvern erlaubt.

Abb. 5 zeigt den Aufbau eines typischen Einkristall-Diffraktometers. Ausgehend von der Strahlenquelle wird der Primärstrahl über eine Primäroptik, in diesem Fall das Strahlrohr, auf die Einkristallprobe gelenkt. Erfüllt eine Beugungsebene (hkl) des Kristalls die Bragg-Bedingung, so geht von der Probe ein abgebeugter Strahl aus (auch Sekundärstrahl genannt), und zwar unter dem Winkel 2Θ zum Primärstrahl. Die Beugungsrichtung hängt dabei alleine von der Orientierung des Kristalls zum Primärstrahl ab.

Bei dem hier abgebildeten Diffraktometer ist die Bewegung des Detektors auf eine horizontale Drehung um die 2Θ -Achse beschränkt. Daher werden nur solche Reflexe erfaßt, deren Streuvektor \mathbf{H} winkelhalbierend in der von dem Dreieck Strahlquelle-Probe-Detektor aufgespannten Ebene (Beugungsebene genannt) liegt.

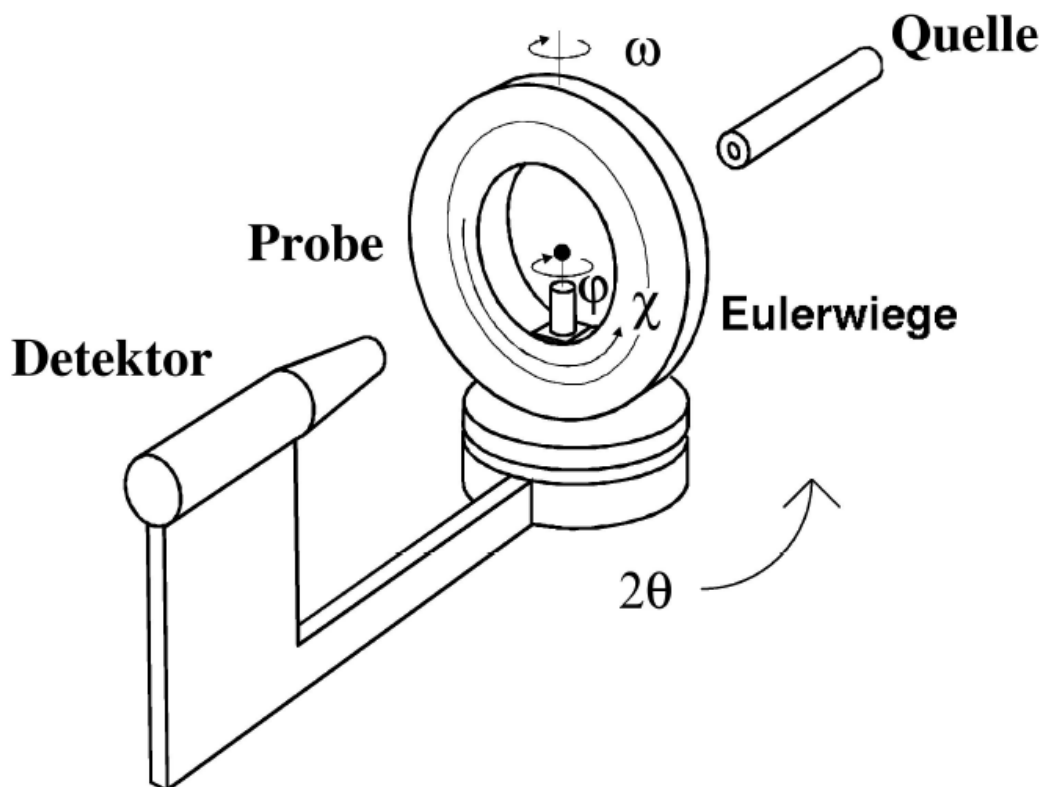


Abb. 5: Schema eines Einkristalldiffraktometers

Um dies zu erreichen, kann die Probe um die ω -Achse sowie (im Fall der hier dargestellten Eulergeometrie (zwei weitere Drehachsen, χ und ϕ gedreht werden. Dies erlaubt eine beliebige Orientierung des Kristalls im Primärstrahl. Im Experiment muß sichergestellt sein, daß die Probenposition unabhängig von der Orientierung der Probe immer im Schnittpunkt von Primärstrahl und 2Θ -Achse bleibt. Daher müssen sich auch die übrigen Achsen ω , χ und ϕ exakt in diesem Punkt schneiden. Darüber hinaus gilt für $2\Theta = \omega = \chi = \phi = 0^\circ$, daß Primärstrahlrichtung und die χ -Achse einerseits und die 2Θ -, ω - und ϕ -Achsen andererseits jeweils zusammenfallen, wobei der Winkel zwischen Primärstrahl und 2Θ -Achse exakt 90° beträgt. Wegen der insgesamt vier Drehachsen ($2\Theta, \omega, \chi, \phi$) wird diese Art von Einkristalldiffraktometer oft auch Vierkreis-Diffraktometer oder kurz Vierkreiser genannt. Eine ebenfalls verbreitete Geometrie zur Orientierung von Proben ist die sogenannte κ -Geometrie, auf die hier aus Platzgründen nicht weiter eingegangen wird.

Im einzelnen gliedert sich der Aufbau in drei Bereiche mit unterschiedlichen Funktionen:

1. Strahlquelle und Primäroptik:

Der von der Quelle (Röntgen: Röntgenröhre, Synchrotron, Neutronen: Kernreaktor, Spallationsquelle) erzeugte Primärstrahl wird über eine Optik, die mittels Blenden den Strahlquerschnitt auf die Probengröße zwecks gleichmäßiger Ausleuchtung anpaßt, auf die Probe bzw. das Zentrum der Eulerwiege (s. u.) gelenkt. Die gleichmäßige Ausleuchtung der Probe ist deswegen so wichtig, weil bei der Strukturanalyse die relativen Intensitätsverhältnisse zwischen den unterschiedlichen Reflexen analysiert werden. Wegen der unterschiedlichen Orientierungen der Probe bei den verschiedenen Reflexen führt eine ungleichmäßige Ausleuchtung der einzelnen Volumenanteile des Kristalls zu einer Verfälschung der Intensitäten sowohl absolut als auch relativ!

Weitere Komponenten im Primärstrahl sind: Kollimatoren, welche die Strahldivergenz definieren sowie Filter und/oder Monochromatoren, welche die Wellenlänge λ der Strahlung festlegen.

2. Probe und Probenumgebung:

Die Probenposition wird für das Beugungsexperiment auf das durch die Drehachsen ω , χ und ϕ definierte Zentrum der Eulerwiege fixiert. Die Wiege selbst hat zusammen mit dem ω -Kreis die Aufgabe, die Probe entsprechend des zu untersuchenden Reflexes im Primärstrahl auszurichten, damit die abgebeugte Strahlung in Richtung des Detektors gelenkt wird. Durch die Ausrichtung des Primärstrahls auf das Zentrum der Wiege bleibt die Ausleuchtung der Probe unabhängig von ihrer Orientierung im Strahl. Sofern einzelne Volumenanteile der Probe nicht aus dem Bereich der homogenen Ausleuchtung herausragen, ist daher die immer gleichmäßige und damit optimale Ausleuchtung der Probe gewährleistet.

Die Befestigung der Probe auf dem ϕ -Kreis erfolgt über einen Goniometerkopf, der auf diesen Kreis geschraubt wird. Dieser Kopf verfügt über die erforderlichen Justiermöglichkeiten der Probenposition in allen drei Raumrichtungen x , y , z um eine optische Zentrierung zu ermöglichen. Die Probe wird zur Befestigung an dem Goniometerkopf meist auf einen dünnen Glasfaden (Röntgen) oder Aluminiumstift (Neutronen) geklebt, damit die vom Primärstrahl getroffenen Bereiche der Probenhalterung nur wenig Streustrahlung und damit Untergrund produzieren. Für Experimente bei hohen oder tiefen Temperaturen werden anstelle eines Goniometerkopfes entsprechend justierbare Heiz- oder Kühleinrichtungen (Kryostaten) in die Eulerwiege eingebaut.

3. Sekundäroptik und Detektor:

Auf dem Ausleger der 2Θ -Achse ist der Detektor untergebracht, welcher die (idealerweise nur) vom Kristall ausgehende Sekundärstrahlung erfaßt und in ein elektrisches Signal umwandelt. Neben Einzeldetektoren, die nur ein kleines Fenster im Raum erfassen, gibt es Flächendetektoren, die eine größere Fläche (ähnlich einer Fotoplatte) aufnehmen, und eine räumliche Zuordnung der aufgenommenen Intensitäten erlauben. Dieser Detektortyp wird auch am Instrument RESI eingesetzt.

Die Aufgabe der Sekundäroptik vor dem Detektor ist es, diesen vor unerwünschter Streustrahlung (Luftstreuung und Streuung an der Probenumgebung, falsche Wellenlängen, Fluoreszenz der Probe) abzuschirmen und nur die vom Kristall abgebeugte Strahlung durchzulassen. Hierzu werden Blenden verwendet, aber auch Sekundärmonochromatoren. z. B. wenn dieser stäbchenförmig ist

Allgemeines zur Durchführung einer Strukturbestimmung

Die Untersuchung einer Kristallprobe auf einem Einkristalldiffraktometer mit Einzeldetektor gliedert sich üblicherweise in die folgenden Abschnitte:

1. Zentrierung

Vor der eigentlichen Strukturuntersuchung (Profilanalyse, Sammlung von Intensitäten der Bragg-Reflexe) ist zunächst die Orientierung der Probe im Koordinatensystem des Diffraktometers zu bestimmen. Zunächst erfolgt eine optische Zentrierung des Kristalls und die Wahl der geeigneten Ausleuchtung. Daran schließt sich eine Reflexsuche an. Hierzu wird in einem begrenzten 2Θ -Bereich und bei eingeschaltetem Detektor die Probe schrittweise um 2Θ und kontinuierlich um die χ - und die ϕ -Achse gedreht. Bei Auffinden von Intensität, die sich signifikant vom Untergrund abhebt, wird durch die Reflexzentrierung versucht, die Intensität des vermuteten (aber noch nicht indizierten) Reflexes zu maximieren und die Lage des Reflexprofilschwerpunkts zu optimieren. Bei erfolgreicher Zentrierung werden die optimalen Winkelpositionen von 2Θ , ω , χ und ϕ gespeichert. Anschließend wird die Suche nach weiteren Reflexen fortgesetzt, bis ca. 25 verschiedene Reflexe gefunden wurden.

Oft liegt aus Voruntersuchungen, z. B. am Pulverdiffraktometer, bereits ein Vorschlag mit Angaben über die Einheitszelle und die hkl -Werte starker Reflexe vor. In diesem Fall beschränkt sich die Reflexsuche meist auf die 2Θ -Werte um diese Reflexe herum, um Zeit zu sparen und von Hand die gefundenen Reflexe mit den richtigen Indizes zu versehen.

2. Orientierungsmatrix- und Gitterkonstantenbestimmung

Durch den Vergleich der Winkel zwischen den \underline{H} -Vektoren der gefundenen und zentrierten Reflexe können meist ein oder mehrere Vorschläge für eine mögliche Einheitszelle generiert werden. Dabei werden in einem least-squares-Verfahren (Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate) anhand des Vergleichs von gerechneten \underline{H} -Vektoren und gemessenen \underline{H} -Vektoren die genaue Orientierung des Kristalls bzgl. des Koordinatensystems des Diffraktometers (ausgedrückt durch die Orientierungsmatrix $\mathbf{M}_0 = (\underline{a}^* \ \underline{b}^* \ \underline{c}^*)^T$) sowie die Gitterkonstanten der Einheitszelle bestimmt. Bei HEiDi sind die Achsen wie folgt definiert:

\underline{x} =Primärstrahlrichtung, $\underline{z} \parallel 2\Theta$ -Achse, $\underline{y}=\underline{z} \times \underline{x}$.

Ein Vorschlag für die Einheitszelle ist nur dann akzeptabel, wenn mit ihm alle zuvor gefundenen Reflexe mit ganzzahligen hkl indiziert werden können, d. h. $\underline{H} = (hkl) \cdot \mathbf{M}_0$. Außerdem erlauben die gefundenen Reflexintensitäten oft schon eine erste Überprüfung, ob systematische Auslöschungen verletzt werden oder die Intensitäten von als symmetrisch äquivalent angenommenen Reflexen voneinander abweichen.

3. Profilanalyse und Scantypen

Bei der Profilanalyse werden die Reflexprofile einer Probe mittels ω -Scans genauer untersucht. Bei diesem Scan wird die Probe n Schritte um eine Mittelposition ω_0 gedreht. Dies ist sinnvoll, weil hierdurch Verwachsungen mehrerer Einkristalle sichtbar gemacht werden können. Außerdem setzt sich auch ein sehr perfekt gezüchteter Kristall aufgrund von Versetzungen an Kleinwinkelkorngrenzen und anderen Defekten aus sogenannten Mosaikblöcken zusammen, welche selber perfekte Einkristalle darstellen, die sich in ihrer Orientierung zueinander nur um Bruchteile von Winkelgrad unterscheiden. Daher wird in diesem Zusammenhang auch von Realkristallen gesprochen. Übrigens wird die Winkelposition $2\Theta/2 = \Theta = \omega$ als bisektische Stellung der Eulerwiege bezeichnet.

Sofern die vertikale Apertur ausreicht, können durch Drehung des Kristalls um ein ω_0 , welches dem idealen Θ_0 -Braggwinkel eines Reflexes entspricht, die Intensitätsanteile aller Mosaikblöcke des Realkristalls vom Detektor erfaßt werden, also auch solcher, die aufgrund einer kleinen Schiefelage erst bei einem geringfügig von ω_0 abweichendem Wert den Θ_0 -Winkel erreichen. Ein Kristall mit großer Mosaizität (s. o.) liefert daher für einen größeren ω -Bereich meßbare Intensitäten als ein sehr perfekter Kristall. Daher zeigt er auch ein breiteres Reflexprofil. Auch das Reißen oder Zerbrechen eines Kristalls ergibt eine Profilverbreiterung. Das resultierende Profil ist jedoch im allgemeinen sehr unregelmäßig bis hin zur Separierung in Einzelpeaks.

Neben der Kristallqualität limitiert auch das Auflösungsvermögen des Diffraktometers selbst die meßbaren Profildreiten. Gemeint ist damit folgendes: Die Divergenz des Primärstrahls im Experiment ist endlich, z. B. $0,2^\circ$. Erfüllt ein Reflex mit Beugungswinkel Θ die Braggbedingung, so überträgt sich die Winkelunschärfe des Primärstrahls in Form einer Faltung auf die Unschärfe des für die Erfüllung der Braggbedingung erforderlichen Θ -Winkels. Das meßbare Reflexprofil wird daher nie schmaler sein als die Strahldivergenz selbst.

Weiterhin ist zu beachten, daß zu größeren Beugungswinkeln aus geometrischen Gründen ein feststehendes Detektorfenster nicht mehr ausreicht, um die Reflexintensitäten während des gesamten Scans zu erfassen. Bei einem gegebenen Wellenlängenspektrum $\Delta\lambda/\lambda$ des Primärstrahls nimmt mit wachsendem Beugungswinkel Θ der Winkelbereich $\Delta\Theta$ mit $\sin(\Delta\Theta/2) = \tan(\Theta) \cdot \Delta\lambda/\lambda$ zu, über den sich die in dem Intervall $\lambda \pm \Delta\lambda/2$ enthaltenen Wellenlängen unter Einhaltung der Braggbedingung verteilen. Folglich besteht aufgrund der endlichen Breite des Detektors die Gefahr, daß zu größeren Beugungswinkeln bei einem ω -Scan nicht mehr alle zur Gesamtintensität beitragenden Wellenlängen erfaßt werden. Um diesen Abschneide-Effekt zu kompensieren, ist es ab eines bestimmten 2Θ -Winkels erforderlich, das Detektorfenster mit dem ω -Winkel mitwandern zu lassen. Dies wird üblicherweise durch einen $\omega/2\Theta$ -Scan erreicht. Der Beginn des 2Θ -Bereichs, ab dem die Umstellung von ω - auf $\omega/2\Theta$ -Scans erfolgen muß, ist stark von der Primärstrahldivergenz, aber auch von dem individuellen Auflösungsvermögen und der Probenqualität abhängig und muß daher im Einzelfall überprüft werden.

4. Sammlung von Bragg-Reflexen

Wurde eine Probe nach den o. g. Voruntersuchungen für gut befunden, so kann die eigentliche Datensammlung stattfinden, bei der die integralen Intensitäten in einem gewählten 2Θ -Intervall anhand einer automatisch oder von Hand generierten Liste gemessen werden. Die allgemein übliche Meßstrategie für die Erfassung der Einzelreflexe folgt dem Motto „So viel wie nötig, so wenig wie möglich“. Damit ist gemeint, daß die gemessenen Reflexe zwar eine hohe Güte (geringe Standardabweichung σ und gut beschriebene Profilform) aufweisen sollen, andererseits aber aufgrund der großen Zahl von Reflexen (bis zu mehreren Tausend, Faustformel: Zehn unabhängige, d. h. nicht-symmetrie-äquivalente Reflexe pro freiem Strukturparameter) so wenig Meßzeit wie nötig pro Reflex verbraucht werden sollte.

Um dies zu erreichen, wird oft ein Algorithmus verwendet, bei dem eine Mindestmeßzeit t_{min} pro Meßpunkt sowie ein größter (z. B. $I/\sigma=2,5$ bzw. 40%) und ein kleinster relativer Fehler (z. B. $I/\sigma=25$ bzw. 4%) je Reflex vorgegeben werden. t_{min} ist so gewählt, daß die starken Reflexe beim ersten Scan bereits die untere Fehlerschranke unterschreiten und somit hinreichend gut definiert sind. Reflexe, die an der oberen Fehlerschranke scheitern, werden als schwach deklariert und im Datensatz behalten, da sie nicht mit vertretbarem Zeitaufwand und ausreichender Standardabweichung meßbar sind. Reflexe, die mit ihrer Standardabweichung zwischen diesen beiden Extremen liegen, werden mit angepaßter Meßzeit erneut gemessen, um die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, längstens jedoch mit t_{max} , um übermäßig lange Meßzeiten für einen einzelnen Reflex zu verhindern.

Eine typische Datenaufnahme mit Flächendetektoren läuft wie folgt ab:

1.) Kristallmontage und optische Zentrierung analog zum Vorgehen an Geräten mit Einzelzählrohr.

2) Pre-Scan zur Zellbestimmung und Meßzeitabschätzung

Die Suche nach Reflexen gestaltet sich mit einem Flächendetektor einfacher als mit einem Einzelzählrohr. Typischerweise führt man ein Drehung des Kristalls durch und nimmt während konstanter Winkelinkremete Beugungsbilder auf. Die Größe des Drehbereichs und des Inkrements ist dabei abhängig von der erwarteten Zellgröße. Man erhält in der Regel zwischen 10 und einigen hundert Reflexen, die anschliessend eine Zellbestimmung erlauben. Anhand dieser Aufnahmen lässt sich auch die nötige Meßzeit abschätzen, wobei die schwächsten interessierenden Reflexe die Meßzeit vorgeben.

3) Datenaufnahme

Bei Messungen mit Flächendetektoren besteht die Datenaufnahme in der Regel aus einer Serie von Drehkristallaufnahmen, um den kompletten reziproken Raum (oder eine asymmetrische Einheit) zu erfassen. Eine typische Messung dauert 1-2 Wochen, daher steht ein fertiger Datensatz bereit.

4) Datenreduktion

Aus den Rohdaten (Bildern) muss nun die integrale Intensität der Reflexe extrahiert werden. An RESI wird hierzu das Programm EVAL eingesetzt, das mit einer Vorhersage der Reflexposition über Ray-Tracing-Methoden arbeitet. Die wesentlichen Parameter sind dabei neben der Einheitszelle die Kristallgröße und die Mosaic-Breite des Kristalls.

Durchführung des Praktikumsversuchs

Aufgrund der hohen Auslastung des Einkristalldiffraktometers RESI können im Praktikum nicht alle physikalischen und methodischen Aspekte der Strukturanalyse mit Neutronen in vollem Umfang beleuchtet werden. Vielmehr soll ein Verständnis für die grundlegenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei der Verwendung von Röntgen- und Neutronenstrahlen für die Strukturanalyse im allgemeinen und die speziellen Vorzüge aber auch Nachteile bei der Analyse von Einkristallen im besonderen geschaffen werden. Die für den Praktikumsversuch bereitgestellte Probe eignet sich hierfür aufgrund ihrer speziellen

kristallographischen Eigenheiten besonders. Grundkenntnisse in Festkörperphysik sind für die Versuchsdurchführung von Vorteil.

Probe

Grundlagen

Bei der hier verwendeten Probe handelt es sich um einen nahezu perfekten NiF_2 -Einkristall von ca. $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ Größe. Durch seine hohe Perfektion lassen sich Extinktions- und Renningereffekte sehr gut beobachten.

NiF_2 ist tetragonal mit $a = 4.6501$ und $c = 3.0835 \text{ \AA}$. [11] Die Raumgruppe ist $P4_2/mnm$. Ni sitzt auf $0,0,0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, Fluor auf $\pm(x,x,0)$ und $\pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2})$.

Bei tiefen Temperaturen ($T_N = 73 \text{ K}$) ordnet Ni antiferromagnetisch, was zu einer leichten Verschiebung der F-Positionen führt. Diese Verschiebung liegt in der Größenordnung von 2×10^{-4} .

Versuchsdurchführung

Die Durchführung des Praktikumsversuches gliedert sich wie folgt:

1. Vorbesprechung

Bei der Vorbesprechung wird geprüft, ob die grundlegenden Kenntnisse für die Durchführung des Experiments vorhanden sind. Außerdem können Fragen zu Theorie und Praxis der Strukturanalyse mit Diffraktion diskutiert werden.

2. Durchführung des Experiments

- a. Optische Justierung der Probe im Neutronenstrahl
Zunächst muß die Probe genau in das Drehzentrum des Instruments eingebaut werden, um eine optimale Ausleuchtung unabhängig von der Orientierung sicher zu stellen. Diese Aufgabe wird mit Hilfe von eines Video-Mikroskops und Stellschrauben am Goniometerkopf, der die Probe im Instrument hält, durchgeführt.
- b. Prescan zur Zellbestimmung
Mit Hilfe einer kurzen Drehkristallmessung wird die Zelle und Orientierung der Probe bestimmt.
- c. Wahl der Meßparameter für eine Datensammlung
Ermittlung geeigneter Meßparameter (im wesentlichen Zeit/Meßpunkt und Scanbreite) wird eine Datensammlung für die Strukturbestimmung vorbereitet
- d. Durchführung einer Datensammlung
Anhand der in Punkt c. festgelegten Parameter wird eine automatische Datensammlung von Reflexen der Probe am Instrument durchgeführt.
- e. Datenreduktion (an einem bereits vorhandenen Datensatz)
Mit Hilfe von EVAL soll aus den gemessenen Bildern die integrale Intensität vieler Reflexe bestimmt werden.
- f. Suche nach Raumgruppen-verbotenen Reflexen
Durch den Renningereffekt können auch verbotene Reflexpositionen signifikante Intensität aufweisen. Dies führt gleichzeitig zu einer Schwächung erlaubter Reflexe.

g. Strukturlösung/ Verfeinerung

Aus den so gewonnenen Daten soll die Struktur bestimmt und verfeinert werden.

Da die Software für die Schritte e-g relativ komplex ist, ist die Einarbeitung in die Bedienung ein wesentlicher Teil des Praktikums.

3. Nachlese/Diskussion

Naturgemäß ergeben sich während der Durchführung des Experiments zahlreiche Fragen, die im Anschluß diskutiert werden sollen. Außerdem können Fragen zur Auswertung geklärt werden.

Auswertung

In der Auswertung sollen die Praktikumssteilnehmer die von ihnen durchgeführten Arbeiten darstellen, um zu zeigen, daß sie sowohl den Sinn und Zweck der Einzelschritte als auch den Bezug zur Strukturbestimmung mittels Diffraktion als ganzem verstanden haben.

Zunächst sollen die theoretischen und methodischen Grundlagen knapp und nur in Bezug auf die Experimentdurchführung diskutiert werden, da sie bereits in der Anleitung dargestellt sind..

Eine sorgfältige Protokollierung aller Schritte während der Versuchsdurchführung ist höchst empfehlenswert, da sich an die Beschreibung der Durchführung die Auswertung bzw. Interpretation der einzelnen Arbeiten als zweiter Teil anschließt. Dieser Teil soll in sich schlüssig und nachvollziehbar gehalten sein. Im einzelnen enthält er folgende Aufgaben:

1. Bestimme die Gitterkonstanten und vergleiche sie mit Literaturwerten
2. Bestimme die Struktur von NiF_2 .
3. Diskutiere die Fehler der experimentell in 1. bis 2. bestimmten Werte.

Im 3. Teil der Auswertung sollen weiterführende Fragen von den Praktikumssteilnehmern diskutiert bzw. rekapituliert werden:

1. Welche Auswirkung hat die Realstruktur der Probe.
2. Welche Fehlerquellen gibt es bei der Durchführung des Experiments als solchem und bei der nachfolgenden Auswertung?

Referenzen

- [1] Th. Hahn (ed.), Space-group symmetry, International Tables for Crystallography Vol. A, Kluwer Academic Publishers (1995).
- [2] W.H. Zachariasen, Acta Cryst. 18 703 (1965).
- [3] W.H. Zachariasen, Acta Cryst. 18 705 (1965).
- [4] P. Coppens and W.C. Hamilton, Acta Cryst. A 26 71-83 (1970).
- [5] P.J. Becker and P. Coppens, Acta Cryst. A 30 129-147 (1974).
- [6] P.J. Becker and P. Coppens, Acta Cryst. A 30 148-153 (1974).
- [7] U.H. Zucker, E. Perrenthaler, W.F. Kuhs, R. Bachmann and H. Schulz J. of Appl. Crystallogr., 16 358 (1983).
- [8] P. Coppens, W.C. Hamilton, S. Wilkins, M.S. Lehmann and Savariault, Datap, http://www.ill.fr/data_treat/diftreat.html#single (1999).
- [9] J. Bednorz and K. Müller, Z. Phys. B 64 189 (1986)
- [10] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2000). Jana2000. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [11] W. Jauch, A. Palmer and A. J. Schultz, Acta Cryst. (1993). B49, 984-987

Weiterführende Literatur

Die nachfolgende Liste soll lediglich einen Überblick geben und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

- N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Festkörperphysik, Oldenbourg 2001.
- H. Ibach and H. Lüth, Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen, 6. Edition Springer 2002.
- C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 10. Edition, Oldenbourg 1993.
- W. Borchardt-Ott, Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler, 6. Auflage Springer 2002.
- W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, Oldenbourg 1998
- H. Dachs, Neutron Diffraction, Springer (1978)
- D.J. Dyson, X-Ray and Electron Diffraction Studies in Material Science, Maney Pub 2004.
- C. Giacovazzo, Fundamental of Crystallography, 2nd Ed., Oxford University Press 2002.
- L.A. Aslanov, Crystallographic Instrumentation, Oxford University Press 1998.
- M.T. Dove, Structure and Dynamics. An Atomic View of Materials, Oxford University Press 2003.
- W. Clegg, Crystal Structure Analysis. Principles and Practice, Oxford University Press 2001.