

Diffuse Röntgenstreuung an
Molekülkristallen

Diplomarbeit

vorgelegt von

Richard Schubert

Universität Bayreuth

Lehrstuhl für Experimentalphysik I

Tag der Einreichung 12.10.87

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Kalus

Zweitgutachter: Prof. Dr. E. Dormann

Inhaltsverzeichnis	1
Einleitung	3
1. Beschreibung des experimentellen Aufbaus	7
1.1. Verwendete Meßapparatur	7
1.1.1. Strahlengang	7
1.1.2. Diffraktometer	8
a) Aufbau	8
b) Strahlengang	9
1.1.3. Justierung der Apparatur	11
1.1.4. Meßelektronik	12
a) Steuerung und Datenerfassung	13
b) Signalverarbeitung	13
1.2. Ansteuerungssoftware	15
1.2.1. Kristall im Röntgenstrahl - Reziprokes Gitter	15
1.2.2. Geometrie im reziproken Gitter	19
1.2.3. Erstellte Meßprogramme	23
1.3. Justiere" der Probe	25
1.3.1. Grundlegende Überlegungen	25
1.3.2. Durchführung der Probenjustierung	26
2. Meßergebnisse	29
2.1. Oberblicksmessungen	29
2.2. Messung der a-Bereiche (Unkorrelierte diffuse Streuung)	34
2.3. Messung der n-Bereiche (Korrelierte diffuse Streuung)	37
2.4. Überprüfung der Meßergebnisse	41
2.4.1. Konsistenz der Röntgenmessungen an versch. Kristallen	41
2.4.2. Vergleich mit Neutronenmessungen	42

3.	Korrektur der Meßwerte	44
3.1	Ideale und nichtideale Streubedingungen	44
3.2.	Korrekturmöglichkeiten bei nichtideale" Streubedingungen	46
3.2.1.	Korrektur an den Peaks	46
3.2.2.	Geometrisches Modell	47
4.	Analyse der Meßergebnisse	51
4.1.	Ziel dieser Betrachtungen	51
4.2.	Interpretation der γ -Bereiche	54
4.3.	Interpretation der κ -Bereiche	67
4.3.1.	Allgemeines	67
4.3.2.	Intensitätsbetrachtungen über die x-Bereiche	68
4.3.3.	Genauer untersuchte n-Bereiche	70
4.3.4.	Modell der Dipolstörung	76
	Literatur	79
	Zusammenfassung	82

Einleitung

Seit vielen Jahren werden kristalline Festkörper mit einer Vielzahl von spektroskopischen Methoden untersucht. Ihr regelmäßiger Aufbau (Kristallgitter) erleichtert die theoretische Beschreibung ganz wesentlich. Aufgrund des sehr guten theoretischen Verständnisses konnten Viele neue Anwendungsgebiete wie z.B. integrierte Schaltungen. Solarzellen USW. verbessert werden. Als jüngster Erfolg ist in diesem Rahmen natürlich auch die Hochtemperatursupraleitung zu nennen. Man hat. auch aufgrund der schwierigeren theoretischen Modelle. lange Zeit Festkörpern, die nicht kristallin aufgebaut sind, sehr wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Andererseits haben gerade diese amorphen Substanzen oft Eigenschaften, die sie für eine industrielle Anwendung wesentlich attraktiver machen als entsprechende Kristalle. SO ist es z.B. möglich, Solarzellen aus amorphen Silizium zu fertigen. die wesentlich billiger sind als ihre kristallinen Gegenstücke. Auch haben viele Kunststoffe, die heute zum Einsatz kommen. amorphe Struktur Es gibt viele Versuche. Theorien über amorphe oder allenfalls teilkristalline Substanzen aufzustellen. Alle sind aber bisher nur ansatzweise Lösungen. Von einem so geschlossen Bild wie bei den kristallinen Festkörpern ist man noch weit entfernt.

Es sollte nun sehr interessant sein, Stoffe zu untersuchen, die gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen amorph "nd kristallin einnehmen. Das in dieser Arbeit näher betrachtete 2.3-Dimethylnaphthalin (2,3-DMN) bildet Kristalle, die analog dem Naphthalin (Mottenpulver) aufgebaut sind. Es existiert hier aber eine sogenannte dipolare Unordnung. Der Ort jedes Moleküls ist fest vorgegeben, seine Orientierung ist aber in gewissen Grenzen noch offen. Die Methylgruppen können entweder im Kristall nach "oben" oder nach "unten" zeigen.

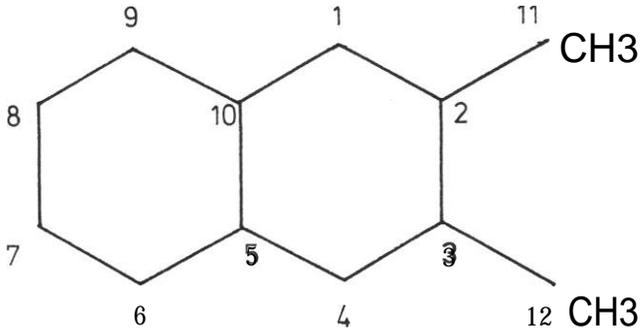


Abb.1

Das untersuchte 2.3-Dimethylnaphthalin geht durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch Methylgruppen aus dem Naphthalin (zwei Benzolringel hervor).

Die Theorie der Röntgenstreuung besagt nun, daß ein Kristall mit perfekter Translationssymmetrie aufgrund der periodischen Anordnung seiner Grundbausteine die Röntgenstrahlen nur unter ganz bestimmten Winkeln streut (Bragg-Winkel) Es zeigt sich, daß ein Abweichen von der völligen Ordnung zum Auftreten von diffuser Streuung zwischen den scharfen Reflexen führt. Ziel dieser Arbeit ist es nun, durch das Vermessen dieser diffusen Streuung Rückschlüsse auf die Art der Unordnung zu ziehen. Eine Erleichterung bestand darin, daß die Gitterparameter und die mittleren Moleküllagen dieses Kristalls bereits gut untersucht waren, und hier sofort mit dem Vermessen der diffusen Streuung begonnen werden konnte.

Ein Sm Lehrstuhl vorhandenes Zweikreisdiffraktometer, das für Pulvermessungen ausgelegt war, wurde so ergänzt, daß mit ihm auch Einkristalle vermessen werden können. Es mußte hierzu ein umfangreiches Meßprogrammpaket erstellt werden, das die notwendige Ansteuerung der Apparatur für die Justierung und die darauf folgenden Messungen ermöglicht. Mit der so erweiterten Apparatur wurden Messungen in den drei Hauptstreuungsebenen des Kristalls bei Raumtemperatur und unter Normaldruck durchgeführt. Ein anderer Mitarbeiter des Lehrstuhls führte mit demselben Kristall diffus-elastisch Neutronenstreuungen durch, wodurch die Möglichkeit bestand, die gewonnenen Ergebnisse zu vergleichen. Die graphische Darstellung und Auswertung der Meßdaten wurde auf einer VAX 8600 am Rechenzentrum der Universität Bayreuth vorgenommen. Hier wurden auch zahlreiche Simulationsrechnungen durchgeführt, deren Vergleich mit den Meßergebnissen Rückschlüsse auf die innere Struktur des untersuchten Kristalls zuließen. Es wurden im wesentlichen zwei Arten der diffusen Streuung gefunden und untersucht. Zum einen gibt es ausgedehnte diffuse Bereiche im reziproken Raum mit relativ wenig Struktur (im weiteren als g-Bereiche bezeichnet). Diese konnten durch die unkorrelierte Streuung der im Sinne von "up" und "down" statistisch angeordneten Moleküle gedeutet werden. Auf diese Weise konnte die Größenordnung der mittleren statischen Verkippung der Moleküle ermittelt werden. Zum anderen gibt es aber auch diffuse Streuung, die um gewisse Peaks konzentriert ist (im weiteren als r-Streuung bezeichnet). Auch diese Bereiche wurden näher untersucht. Ihre Ursache ist in einer lokalen korrelierten Gitterverzerrung zu sehen, die durch den statistischen Einbau der Moleküle (up/down) verursacht wird. Die Reichweite dieser Gitterverzerrungen dürfte nur wenige Gitterperioden betragen. In einem ersten Schritt wurden die Messungen qualitativ ausgewertet.

Die durchgeführten Messungen können nur als ein Beginn auf dem Weg zum Verständnis des inneren Aufbaus vom 2,3-DMN-Kristall gesehen werden. Eine konsequente Weiterführung würde

sowohl in quantitativ gut auswertbaren Röntgenmessungen bei anderen Temperaturen als auch in weiteren Neutronenmessungen bestehen.

1. Beschreibung des experimentellen Aufbaus

1.1. Verwendete Meßapparatur

Die gesamte Meßapparatur wurde im wesentlichen in der Form übernommen, wie sie in der Arbeit von Ludwig Herbst (1) beschrieben wird. **Auf** die Möglichkeit der Temperaturregelung (Kryostat) und Druckausübung wurde verzichtet. Es mußte **aber** eine andere Probenhalterung geschaffen werden und die Ansteuerungssoftware mußte wesentlich ergänzt werden.

1.1.1. Strahlerzeugung

Als Strahlenquelle kommt eine Molybdänröhre (Typ F60-04, Fa. Seifert), die von einem Röntgengenerator (Typ "Iso-Debyeflex 2002, Fa. Seifert) mit Strom versorgt wird, zum Einsatz. Die Größe **des** Brennflecks auf dem Molybdäntarget beträgt $0.4 \times 8 \text{ mm}^2$, der Abstrahlwinkel ist 6 Grad. Die Leistung, deren Maximum **für** die betreffende Röhre bei 2000 W liegt, kann in Mindestschritten von 1 kV **und** 1 mA variiert werden. Die Röntgenanlage ist mit einer Überlastungsabschaltautomatik und einem sehr empfindlichen Kühlwasserdurchflußwächter ausgerüstet. Eigentlich ist eine Kühlung über den Kühlwasserkreislauf der Universität vorgesehen. Es hat sich aber gezeigt, daß man mit diesem Kühlwasserkreislauf nur sehr bedingt arbeiten kann. Aufgrund der sehr starken Verschmutzung des Kühlwassers kommt es sehr schnell zu einem Verstopfen des Filters, worauf die Kühlwasserautomatik abschaltet. Für Langzeitmessungen, besonders während Wochenenden, wurde deshalb eine Kühlung mit Leitungswasser durchgeführt. Der Röntgen generator arbeitete i.a. sehr zuverlässig. Kleinere **Probleme** in der Elektronik konnten im Hause selbst behoben werden. Nur einmal war eine größere Reparatur nötig. Es mußte der Kondensator **im** Hochspannungsteil ausgewechselt werden, was für eine **Anlage**, die zehn Jahre alt ist, durchaus als normal zu betrachten ist.

Um einen exakt monochromatischen Primärstrahl zu erhalten wird ein Silizium-Einkristall-Monochromator (Si 111, Fa. Huber) verwendet. Das Prinzip eines solchen Monochromators besteht darin, mit Hilfe eines Kristalls (Bragg-Bedingung) eine bestimmte Wellenlänge aus den, von der Röhre kommenden, Röntgenstrahlen herauszufiltern. Um eine ausreichende Intensität zu erhalten, wird hier mit einer besonderen Geometrie gearbeitet, die es erlaubt, die Röntgenstrahlen mit der gewünschten Wellenlänge, die die Röhre in einem gewissen Winkelbereich verlassen, am Ort der Probe zu fokussieren. Der Kristall wird hierzu **auf** 2R angeschliffen (R = Krümmungsradius). und dann auf R elastisch gebogen (sog. Johansson-Geometrie). Da man bestrebt ist, möglichst hohe Intensitäten zu haben, wird nicht ein Teil des Bremskontinuums herausgefiltert, sondern die $K_{\alpha 1}$ -Linie des Molybdäns verwendet.

Dieser Monochromator wird mit Hilfe eines Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Diese Temperaturregelung, die in (1) näher beschrieben wurde, dient dazu, die Primärstrahlintensität konstant zu halten. Schon kleinere Lageveränderungen des Monochromators, verursacht durch die thermische Ausdehnung des Monochromatorgehäuses, führen sonst zu einer Defokussierung.

1.1.2. Diffraktometer

a) Aufbau

Das Zweikreisdiffraktometer, (Fa. Siemens) besteht im wesentlichen aus dem Präparatträgereiter mit Probenhalter und dem konzentrisch dazu umlaufenden Detektorträgereiter. Diese beiden Teile sind spielfrei gelagert und erlauben es einerseits die Probe um beliebige Winkel um die Vertikalachse ZU verdrehen (Probenwinkel = ϑ_2), andererseits den Detektor in einem gewissen Winkelbereich um die Probe herumzufahren (Detektorwinkel = ϑ_1). Der Antrieb erfolgt über zwei Schrittmotoren (Typ SS50-1009, Fa. sec, Bristol). Auf dem Präparatträgereiter ist ein Aufsatz befestigt. Er besteht aus zwei

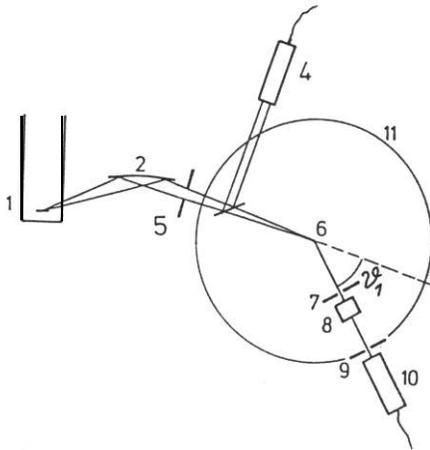
Linearverstellungen. zwei Winkelverstellungen und dem Probenhalter.

Das gesamte Diffraktometer ruht auf drei Füßen die es erlauben eine genaue Horizontallage einzustellen. Als Unterbau dafür dient ein Drehteller, der es gestattet, das gesamte Diffraktometer einschließlich einem Monitorzähler, der auch darauf befestigt ist. um eine Vertikalachse zu drehen. Dieser Drehteller wiederum ruht auf einem Kreuztisch. mit dem das Diffraktometer in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen verschoben werden kann. Mit Hilfe dieser beiden Horizontalverstellungen ist es möglich die Diffraktometerachse immer genau in den Primärstrahl zu setzten.

b) Strahlengang

Der gesamte Strahlengang von der Röhre bis zu den Detektoren ist schematisch in Abb.2 zu sehen. Die im Brennfleck (1) der Röhre entstehende Röntgenstrahlung gelangt auf den Monochromatorkristall (2) (Fa. Huber. Präzisionsmonochromator 611), wo entsprechend der Bragg-Beziehung die gewünschte Wellenlänge herausgefiltert wird. Nach dem Monochromator ist ein Aperturspalt (5) angebracht, der den Strahlengang einengt. Danach **folgt im** Strahlengang eine Streufolie. an der ein Teil der Primärstrahlintensität. in den Monitordetektor (4) gelangt. Dies erlaubt es, die tatsächliche Primärstrahlintensität zu messen. Man ist somit bei der Datenauswertung weitgehend unabhängig von eventuellen Schwankungen der Röntgenleistung wie siedurch Schwankungen in der Stromversorgung verursacht werden können. Ale Maß für die Streuintensität wird der Quotient aus Zählrate des Detekors (10) und der des Monitors (4) gebildet. Der durch die Streufolie hindurchgetretene Strahl wird aufgrund der besonderen Geometrie des Monochromatorkristalls am Orte der Probe fokussiert. Die von der Probe gebrochenen Röntgenstrahlen werden mit dem Detektor (10) gemessen. Die fest mit diesem Detektor verbundenen Spelte (7) und (9) erlauben es, den Winkelbereich der Streustrahlung, der gemessen werden soll, einzuschränken

und damit die Auflösung des Apparates zu beeinflussen. Diese beiden Spalte können, je nach den Meßbedingungen, ausgetauscht werden. Um den Kristall in eine möglichst gut definierte Lage zu bringen, werden z.B. schmale Spalte eingesetzt. Beim Vermessen der diffusen Streuung hingegen werden breite Spalte bevorzugt, da es hier nicht so sehr auf eine hohe Auflösung, sondern auf eine hohe Intensität ankommt. Zwischen diesen beiden Spalten kann man noch einen sogenannten Sollerspalt (8) anbringen, der die Vertikaldivergenz einschränkt. Auch hier hängt es von der gegebenen Aufgabenstellung ab, ob man diesen Sollerspalt verwendet oder nicht.



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1 Röntgenröhre | 7 Detektorvorspalt |
| 2 Monochromator | 8 Sollerspalt |
| 3 Streufolie | 9 Detektorspalt |
| 4 Szintillationszähler | 10 Szintillationszähler |
| 5 Aperturspalt | 11 Meßkreis |
| 6 Probe | |

Abb.2 Strahlengang

1.1.3. Justieren der Apparatur

Die gesamte Apparatur muß genau justiert werden. Es hat sich gezeigt, daß die Anlage so stabil ist, daß sie im Laufe der Zeit praktisch nicht nachjustiert werden muß. Ein Nachjustieren war nur dann nötig, wenn größere Veränderungen, wie z.B. ein Auswechseln der Röhre, vorgenommen worden waren. Das Justieren wird hier nach anderen Gesichtspunkten vorgenommen als bei meinen Vorgängern. Für sie waren die absolute Genauigkeit und eng kollimierter Strahlengang sehr wichtig, da sie sehr kleine Veränderungen in den Reflexionswinkeln untersuchen wollten. Für die Messung der diffusen Streuung hingegen ist es wichtiger einen relativ intensiven Primärstrahl zu haben, der es erlaubt, die Messungen in einer sinnvollen Zeit mit guter Zahlstatistik durchzuführen. Das Justieren des Monochromators auf die $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Wellenlänge ($\lambda = 0.713543 \text{ \AA}$ entsprechend 17.375 keV) ist eine problematische Sache. Es wurde nach der vom Hersteller mitgelieferten Betriebsanleitung (3) vorgegangen. Hier ist ein Kompromiß einzugehen, zwischen erreichbarer Monochromasie und Intensität. Die Güte des Primärstrahls wurde durch die Messung des Strahlprofils mit Hilfe des Detektors (10) überprüft. Um ein Überlasten des Zählers, es handelt sich um einen NaJ-Zähler, zu vermeiden, wurde vor diesem ein Kupferplättchen, als Absorber angebracht. War der Monochromator schlecht justiert, so konnte man das auch sehr leicht beim Vermessen der Bragg-Peaks des **2,3-DMN**-Kristalls erkennen. War z.B. aufgrund einer schlechten Einstellung des Monochromatorkristalles neben der $\text{K}_{\alpha 1}$ auch noch die $\text{K}_{\alpha 2}$ stark vertreten, so zeigte der Peak **(0,0,8)** eine Aufspaltung. Dieser hochindizierte Reflex wurde gewählt, weil er zum einen sehr stark ist, zum anderen reit außen im reziproken Gitter liegt und somit eine hohe Auflösung erlaubt.

Man muß jetzt noch dafür sorgen, daß der Fokus des ausreichend monochromatischen Primärstrahls genau auf der Achse des Diffraktometers liegt. Man vermißt hierzu den Primärstrahl mit sehr schmalen Detektorspalten. Hierzu wurden ent-

sprechende Programme geschrieben. die das Maximum automatisch suchen. Die Diffraktometerachse kann bezüglich des Primärstrahls durch die beiden Parallelverstellungen des Kreuztisches, auf dem das gesamte Diffraktometer ruht, verstellt werden. Aufgrund der Monochromatorgeometrie kennt man die Entfernung des Fokus vom Monochromator. Diese Entfernung wird mit einer Verschiebung parallel zum Primärstrahl eingestellt.

1.1.4. Meßelektronik

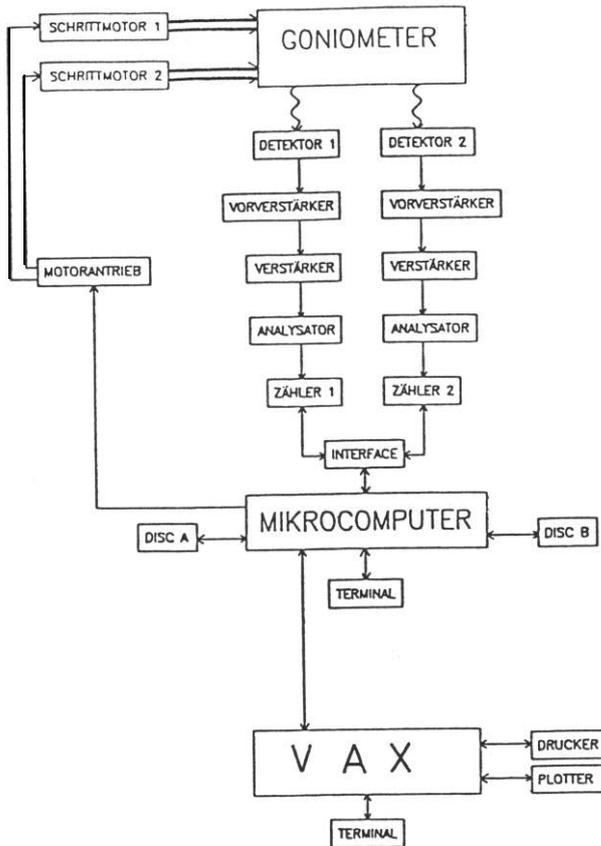


Abb. 3
Aufbau der Steuerung und Datenerfassung

Die gesamte Meßelektronik ist identisch mit der in (1) beschrieben. Die Grundaufgabe ist ja auch bei Kristallmessungen gleichgeblieben, nämlich Streuintensitäten in Abhängigkeit von gewisse" Winkel" zu messe". Erhebliche Erweiterungen waren hingegen bei der Software nötig (s.u.).

a) Signalverarbeitung

Die Registrierung der in die Szintillationszähler gestreuten Röntgenquanten geschieht über zwei identische Meßkette" (s. Abb.3). Jedes einfallende Photo" induziert ein Ausgangssignal, das unmittelbar am Detektor zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses in eine" Vorverstärker (Typ 142, Fa. Ortec) weitergeleitet wird. Anschließend folgt der Hauptverstärker (Typ 471), der gleichzeitig eine Signalformung vornimmt. Im Analysator (Typ 550) wird ein Fenster für die entsprechende Impulshöhe soweit eingeengt. daß alle Anteile, die deutlich erkennbar vom Rauschuntergrund und der natürliche" Untergrundstrahlung herrühre". eliminiert werden. Diese Signale werde" da"" auf die Zählerplatten des Mikrocomputers geleitet und von dort aus weiterverarbeitet. Parallel dazu sind zwei Universal-Ratemeter angeschlossen (Fa. Wenzel Elektronik, Typ N-LR-108). Mit ihnen kann die aktuelle Röntgenintensität, wie sie von den Detektoren registriert wird, überwacht werde". Auch die Justierung der Elektronik (d.h. Hochspannungsregelung an den Zählern und Fenstereinstellung an den Einkanal-Analysatoren) ist so stabil, daß sie nur einmal vorgenommen werde" mußte.

b) Steuerung und Datenerfassung

Kernstück der Steuerung ist ein Z80-Mikrocomputer, der mit zwei Acht-Zoll-Laufwerke" ausgerüstet ist. Er steuert programmiert die beide" Schrittmotoren. ~~Er~~ ist weiter mit zwei Zählerkarten ausgestattet, die die Zählimpulse der beiden Detektoren registrieren. Ein angeschlossenes zweites Sichtgerät erlaubt es, Messungen in Abhängigkeit einer der

beiden Winkel bereits online darzustellen. Mit Hilfe der neu entwickelten Software kann man z.B. die Streuintensität in Abhängigkeit des Probenwinkels darstellen. somit kann man sich direkt ein Bild von der Güte der Justierung machen. Man kann aber auch das Primärstrahlprofil darstellen (Die unabhängige Variable ist hier der Detektorwinkel.), was bei der Justierung der gesamten Apparatur sehr nützlich ist. Das Meßprogramm wird von der Disk A geladen, anschließend werden die gemessenen Rohdaten auf der Disk B abgespeichert. Für einen Meßpunkt sind sechs Realzahlen abzuspeichern: Detektorwinkel Probenwinkel, Meßzeit des Hauptdetektors, Meßzeit des Monitor-detektors. Zahl der registrierten Impulse des Hauptdetektors. Zahl der registrierten Impulse des Monitor-detektors. Diese Rohdaten werden dann an den Großrechner (VAX 8600) am Rechenzentrum der Universität übertragen und dort weiter ausgewertet. Für den Meßvorgang wäre es wünschenswert die Ergebnisse bereits dreidimensional auf einem Sichtgerät darzustellen. Allerdings ist dafür der vorhandene Mikrocomputer nicht leistungsfähig genug. An dieser Stelle ist zu überlegen, ob es nicht sinnvoll wäre, für spätere Messungen einen leistungsfähigeren Prozessrechner zu verwenden. Dies ist besonders auch deshalb zu bedenken, da der vorhandene Z80-Mikrocomputer und seine Diskettenlaufwerke des öfteren fehlerhaft gearbeitet haben, wodurch es nötig war ganze Meßreihen zu wiederholen.

1.2. Ansteuerungssoftware

Die vorhandene Software erlaubt es, die beiden Winkel ϑ_1, ϑ_2 vorzugeben und eine gewisse Meßzeit einzustellen. Dies kann sowohl interaktiv am Prozessrechner geschehen (Justierbetrieb) oder aber von einem File aus (Meßbetrieb). Wie oben bereits beschrieben, wird dann das Meßergebnis auf einer der beiden Disketten abgespeichert. Die eigentlich unabhängigen Meßvariablen bei Kristallvermessungen sind nun aber nicht die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 , sondern die Koordinaten des reziproken Raumes. Dies sei nun im folgenden näher erklärt.

1.2.1. Kristall im Röntgenstrahl - Reziprokes Gitter (Ausführliche Erklärung hierzu s. z.B. in (4))

Hat man eine unendlich ausgedehnte regelmäßige Anordnung von Streuzentren (Bravaisgitter), so wird es nur unter ganz bestimmten Bedingungen zur Streuung von Röntgenstrahlen kommen. Die gestreute Intensität I wird durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$\text{Gl.1a} \quad I \propto \frac{d\sigma}{N \, d\Omega} \propto \left(\sum_i f_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right)^2$$

Hierbei sind:

$d\sigma/d\Omega$: Differentieller Wirkungsquerschnitt
 N : Zahl der Streuzentren, die zur Streuung beitragen
 f_i : Atomformfaktor des i -ten Atoms
 \vec{q} : Streuvektor = Differenz von Wellenvektor der gestreuten Welle \vec{k}_a und der einlaufenden Welle \vec{k}_i
 \vec{r}_i : Ortsvektor der Streuzentren
(s.a. Abb.41)

Man kann leicht zeigen, daß die Wellen, die von den einzelnen Streuzentren (e. tomen) kommen, nur dann konstruktiv zu Bragg-Reflexen interferieren. wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\text{Gl.1b} \quad e^{i\vec{q}_j \cdot \vec{r}_k} = 1 \quad \left| \quad \text{für alle } \vec{r}_k \text{ auf Bravaisgitter} \right.$$

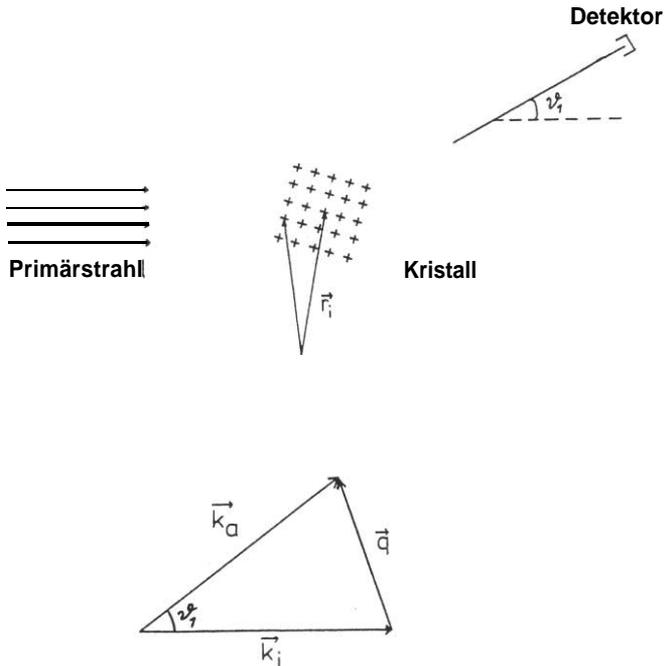


Abb.4

Zur Definition von \vec{r}_i und \vec{q} in Gl.1:

\vec{q} : Streuvektor = Differenz von Wellenvektor der gestreuten Welle \vec{k}_a und der einlaufenden Welle \vec{k}_i

\vec{r}_i : Ortsvektor der Streuzentren

θ_1 : Detektorwinkel

Der Satz von \vec{a}_j , für die es zur konstruktiven Interferenz kommt, bildet wiederum ein Bravaisgitter im Wellenvektorraum (reziprokes Gitter). Dieses reziproke Gitter ist fest mit dem Kristall, also dem realen Gitter, verbunden. Es läßt sich weiter zeigen, daß sich die Basisvektoren des reziproken Gitters aus den Basisvektoren des Kristallgitters wie folgt ergeben (s. z.B. (4)):

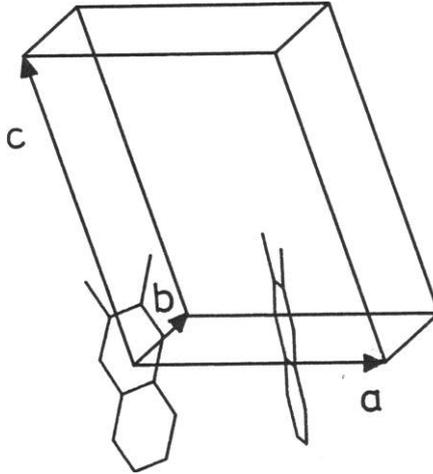


Abb.5

Die Elementarzelle des 2,3-DMN-Kristalls, aufgespannt von den Basisvektoren (a,b,c). Gezeichnet ist eine der möglichen vier Konfigurationen. (Jedes Molekül kann auch mit den Methylgruppen nach unten eingebaut werden.)

$$A^* = 2\pi \frac{b \times c}{a (b \times c)}$$

$$B^* = 2\pi \frac{c \times a}{a (b \times c)}$$

$$C^* = 2\pi \frac{a \times b}{a (b \times c)}$$

Gl.2

Zusammenhang zwischen den Basisvektoren des Kristallgitters (a, b, c) und den Basisvektoren des reziproken Gitters (A*, B*, C*) *)

Die Aufgabe eines Streuexperimentes ist es $d\sigma/(Nd\Omega)$ zu messen. Beim Vermessen der diffusen Streuung interessieren wir uns speziell für Gebiete im reziproken Raum, die zwischen den scharfen Bragg-Reflexen liegen. Eine vollständige Messung bestünde also darin, $d\sigma/(Nd\Omega)$ für alle \vec{q} im reziproken Raum zu messen. Dies ist in der Praxis kaum möglich. Man muß sich vielmehr auf besonders interessante Bereiche beschränken.

*)

Zum Sprachgebrauch: -Reziprokes Gitter: Menge aller Wellenvektoren \vec{q}_j mit Eigenschaft nach Gl.1b
 -Reziproker Raum: Menge aller möglichen Streuvektoren, also auch die Punkte zwischen den Gitterpunkten

1.2.2. Geometrische Überlegungen im reziproken Raum

Durch einige wenige geometrische Überlegungen gelingt es nun, einen Zusammenhang zwischen den Vektoren im reziproken Raum und den Diffraktometerwinkeln aufzustellen. Das Diffraktometer hat im Prinzip vier Freiheitsgrade. Zwei davon sind durch den Computer ansteuerbar (die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 s. Abb.8) und somit als unabhängige Meßvariablen verwendbar. Die anderen beiden hingegen sind nur von Hand an den Spindeln der Eulerwiege, die zum Justieren des 2,3-Dm-Kristalls dient, einzustellen. Man kann sich leicht klarmachen, daß mit den beiden computergesteuerten Winkeln ϑ_1 und ϑ_2 (ϑ_1 = Detektorwinkel, ϑ_2 = Probenwinkel) Punkte auf einer Ebene durch den Ursprung des reziproken Raums angefahren werden können. Diese, durch die Eulerwiege justierte Ebene, wird eindeutig durch zwei Vektoren im reziproken Raum (V_1 und V_2) festgelegt. Jeder Punkt in dieser Ebene kann nun durch eine Linearkombination dieser beiden Vektoren beschrieben werden. Es wurde ein Programm entwickelt, das zu jedem, aufgrund der endlichen Werte $|\vec{k}_i|$ und $|\vec{k}_a|$ erreichbaren, Punkt in dieser Streuebene die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 berechnet.

ES ist leicht einzusehen, daß die Länge des Streuvektors nicht vom Probenwinkel abhängt. Es gilt (s. Abb.6):

61.3

$$\frac{|\vec{q}|}{2} = |\vec{k}_i| \cdot \sin \frac{\vartheta_1}{2}$$

mit $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_a|$ für elastische Streuung

$|\vec{k}_i|$: Betrag des Wellenvektors des Primärstrahls

$|\vec{k}_a|$: Betrag des Wellenvektors der gestreuten Welle

$|\vec{q}|$: Betrag des Streuvektors

ϑ_1 : Detektorwinkel

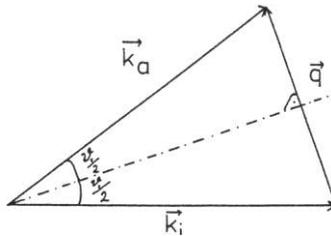


Abb.6

Geometrische Darstellung des Impulsübertrags der Röntgenstrahlen \vec{q} bei der Streuung; \vec{k}_i und \vec{k}_a sind die Impulse der einfallenden und ausfallenden Strahlen; ϑ_1 ist der Streuwinkel. Bei elastischer Streuung ist $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_a|$.

Es gilt jetzt noch den Probenwinkel (s. Abb.7) zu berechnen, der zu einem gegebenen Punkt im reziproken Raum gehört. Man muß die Probe so drehen, daß der gewünschte Streuvektor, der ja im Koordinatensystem, das mit dem Kristall fest verbunden ist, gegeben ist, mit dem Vektor zusammenfällt, der sich aus Differenz von \vec{k}_i und \vec{k}_a ergibt. Die Lage dieses Vektors wiederum ist eine Funktion von ϑ_1 .

Aus Gründen der Eindeutigkeit ist es nötig die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 in einem äußeren Bezugssystem zu definieren. Es bietet sich hier an. dieses Bezugssystem bezüglich des Primärstrahls zu orientieren. Bei dieser Definition ist der Detektorwinkel gleich dem Winkel zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_a . Für den Probenwinkel braucht man noch eine Richtung in der Probe. die man als Bezug wählt. Wie weiter oben ausgeführt, ist die Streuebene eindeutig durch die Angabe von zwei Vektoren (\vec{v}_1 und \vec{v}_2) im reziproken Raum festgelegt. In der von mir gewählten übereinkunft ist somit der Probenwinkel ϑ_2 definiert als der Winkel zwischen \vec{v}_1 und \vec{k}_i (s. Abb.7).

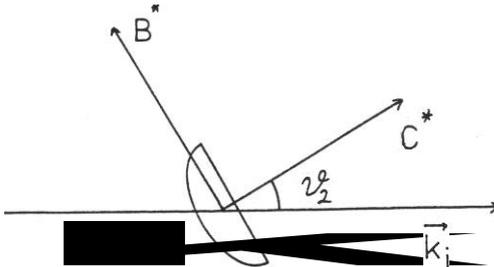


Abb.7 Zur Definition des Probenwinkels ϑ_2 : Beispiel:
 C^*/B^* -Ebene justiert: $V_1=C$, $V_2=B^*$

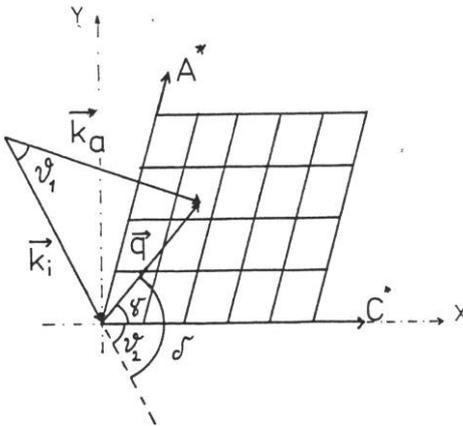


Abb.8 Die Orientierung des reziproken Gitters und damit des
 realen Gitters im Raum. Es gilt:
 $\delta = \vartheta_2 + \gamma$.
 δ : Winkel zwischen \vec{q} und \vec{k}_i
 γ : Winkel zwischen \vec{q} und V_1
 (Für die weiteren Berechnungen wurde das kartesische
 Koordinatensystem (x,y) eingeführt.)

Aus Abb.6 ergibt sich:

$$G1.4 \quad \vartheta_2 = \vartheta_1 + 90^\circ - \gamma$$

$|\vec{q}|$ und γ ergeben sich aus den Koordinaten des reziproken Raums, indem man ein kartesisches Koordinatensystem (X,Y) (s. Abb.8) in der Streuebene definiert.

G1.5

$$|\vec{q}| = \sqrt{x^2 + y^2}$$

G1.6

$$\gamma = \arctan \left(\frac{y}{x} \right)$$

Diese geometrischen Überlegungen erlauben es, Steuerprogramme zu schreiben, mit denen man jeden, aufgrund der endlichen Werte $|\vec{k}_i|$ und $|\vec{k}_a|$ erreichbaren, Punkt in jeder justierten Streuebene anfahren kann.

1.2.3. Erstellte Meßprogramme

Es mußte nun nach einer praktischen Lösung gesucht werden, diese Anteuerungssoftware in die bereits vorhandene Software einzubetten.

Der von mir ~~eingeschlagene~~ Weg bestand darin, das komplette vorhandene Meßprogramm zu übernehmen. Wie bereits auf Seite 14 erwähnt, arbeitet das Programm nach folgendem Prinzip: Es liest von Diskette die Meßanweisungen ein, führt diese aus und speichert die Meßergebnisse wieder auf Diskette ab. Die von mir entwickelten Zusatzprogramme berechnen aus den Daten der gewünschten Streuvektoren die zugehörigen Winkel und erstellen damit ein Inputfile für das bereits vorhandene Meßprogramm. Diese ganze Vorgehensweise hat zu Folge, daß das Anfahren der Punkte relativ lange dauert, denn es muß zuerst das 'Kristallprogramm' geladen werden. Dies speichert die errechneten Werte ab, danach wird das eigentliche Meßprogramm geladen, dies liest diese Werte wieder ein und führt die Messung aus.

Das von mir erstellte 'Kristallprogramm' arbeitet auf folgende Weise: In einem File auf der Diskette werden die Gitterparameter, der Wellenvektor und die Vektoren, die die justierte Ebene bestimmen (v_1 , v_2), abgespeichert. Das aufgerufene 'Kristallprogramm' liest diese Werte ein und fragt nach den Koordinaten des gewünschten Punktes (im System v_1 , v_2) in der Streuebene. Aus all diesen Daten werden dann die beiden Winkel ϑ_1 und ϑ_2 berechnet und in das Inputfile für das vorhandene Meßprogramm geschrieben.

Ausgehend von dieser Grundversion konnten nun für die verschiedenen Spezialfälle weitere Meßprogramme entwickelt werden.

Rechteckmessung:

Hier kann ein rechteckiges Gebiet im reziproken Raum mit vorgegebener Zeilen- und Spaltenzahl abgescannt werden (s. **Abb.25/26**). Zum Vermessen von Geraden im reziproken Raum wurde in diesem Programm einfach die Zeilenzahl gleich eins gesetzt (s. Abb.16 - 24,).

Peakprogramme

Es wurden auch Varianten erstellt, mit denen die Bragg-Peaks in einem vorgegebenen Raster vermessen werden können.

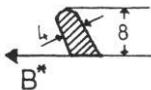
Autojustierprogramm:

Beim Justieren (s.u.) geht es darum, den Kristall mit Hilfe der scharfen Bragg-Reflexe zu orientieren. Eine Grundaufgabe besteht darin, bei festgehaltener Detektorposition den Kristall solange zu verdrehen, bis in den Detektor maximale Intensität fällt. Das gesamte Pakprofil wird automatisch vermessen, anschließend wird ϑ_2 auf den Schwerpunkt der gemessenen Kurve eingestellt. Es wurde so vorgegangen, daß nicht nur ϑ_2 , sondern auch ϑ_1 auf diese Weise justiert werden kann. So wurde z.B. um den Peak (0.0.81) ein Raster mit 10 x 10 Meßpunkten gewählt. Dieses Programm erlaubt es, den Kristall sehr schnell zu justieren. Es erwies sich auch als besonders gut, die bei Langzeitmessungen auftretenden Schrittverluste des zweiten Motors auszugleichen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der zweite Schrittmotor (ϑ_2) auch bei bester Justierung der Stromversorgung immer wieder Schritte verliert. Diese Schrittverluste sind zwar sehr gering, sie können sich aber bei Langzeitmessungen aufsummieren und dann ins Gewicht fallen. Bei wichtigen Langzeitmessungen wurde deshalb immer wieder das Autojustierprogramm aufgerufen. Die Messungen konnten somit mit der nötigen Genauigkeit durchgeführt werden.

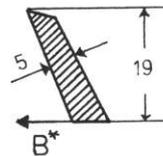
1.3. Justieren der Probe

1.3.1 Grundlegende Überlegungen

In Kapitel 1.1.3. wurde beschrieben wie das gesamte Diffraktometer und der Monochromator justiert werden muß. Dies ist ein Vorgang, der nur einmal durchzuführen ist. Die Probe hingegen muß vor jeder Messung justiert werden. Man ist hier in der glücklichen Lage, daß bei der Messung der diffusen Streuung die Genauigkeitsanforderung wesentlich geringer ist als dies durch das Justieren an den Bragg-Peaks erreichbar ist. Aufgrund der Probengeometrie (Der 2,3-DMN Kristall ist plättchenförmig s. Abb.9, Abb.10) sind die verschiedenen Streuebene unterschiedlich gut zu justieren. Dies sieht man auch sehr deutlich an der Qualität (Symmetrie) der gewonnen Streubilder (s.u.). Man muß versuchen, ein möglichst großes Probenvolumen in den Strahlengang zu bringen, um hohe Streuintensitäten zu bekommen; auf der anderen Seite sollte man vermeiden, daß Streuung am Strukturmaterial der Probenhalterung auftreten kann.



'kleiner' Kristall



'großer' Kristall

Abb.9

Die beiden verwendeten Probenkristalle in Originalgröße (Dicke etwa 1.8 mm); C^* senkrecht auf der Zeichenebene; (Aufgrund von Sublimation haben die Kristallstücke abgerundete Kanten. Ihre gesamte Form kann durch die Draufsicht daher nur angenähert wiedergegeben werden.1

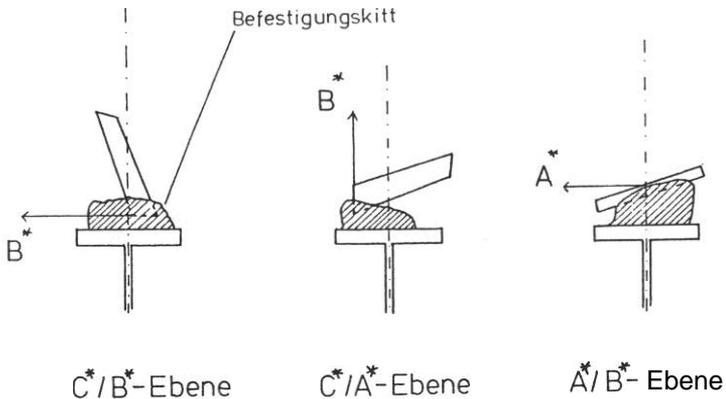


Abb.10

Lage des Einkristalls bei den verschiedenen Justierungen. Man sieht, daß ein "ermessen der A*/B*-Ebene besonders problematisch ist.

Es stellte sich heraus, daß die C*/B*-Ebene am einfachsten zu justieren ist. Auch die C*/A*-Ebene kann noch gut justiert werden.

1.3.2. Durchführung der Probenjustierung

Als Beispiel wählen wir die Justierung der C*/A*-Ebene. Zum groben Vorjustieren wurden relativ große Detektorspalte verwendet, beim Verbessern der Justierung wurden dann immer schmalere Spalte eingesetzt. Begonnen wurde eine Justierung immer mit den Reflexen auf der C*-Achse. Je nachdem, wie gut es gelungen ist den Kristall optisch vorzujustieren, konnten entweder die drei sehr starken Reflexe (0,0,1), (0,0,2) und (0,0,3) oder aber auch bereits der Reflex (0,0,8) gefunden

werden. Die Reflexe auf der C*-Achse haben den großen Vorteil, daß sie optisch sehr leicht zu erkennen sind. Die Spaltebene (d.h. die eindeutig zu erkennende relativ planare Oberfläche des Kristalls) steht senkrecht auf dieser Achse. ES wurde daher folgendermaßen vorgegangen: Es wurden die beiden Kreise auf $\vartheta_1=30$ Grad und $\vartheta_2=120$ Grad (d.h. $\vartheta_2-\vartheta_1=90$ Grad) eingestellt, danach wurde der Kristall mit Plastilin so befestigt, daß die Spaltebene in der aus Goniometerachse und Detektor gebildeten Ebene lag. Diese Voreinstellung bedeutet, daß die C*-Achse bei $\vartheta_2=0$ mit der Richtung des Primärstrahls zusammenfällt (s. Definition des Probenwinkels Abb.7). Es mußte nun sichergestellt werden, daß der Kristall auch zentral im Strahl lag. Durch das vorher bereits vorgenommene Justieren der Goniometerposition relativ zum Primärstrahl (s.o.) war sichergestellt, daß die Achse des Goniometers zentral durch den Primärstrahl verlief. Um den Kristall so zu justieren, daß er bei allen ϑ_2 -Werten zentral im Primärstrahl liegt, genügt es, daß die Mitte des Kristalls auf der Goniometerachse liegt. Hierzu wurde der Detektor entfernt und an seine Stelle eine Taschenlampe gesetzt. Es wurden Spalte von 0.2 mm oder noch schmaler verwendet. Der Kristall wurde so lange senkrecht zur Ebene aus Detektorposition (=Taschenlampenposition) und Goniometerachse verschoben, bis er in der Mitte des Taschenlampenstrahls lag. ,Daraufhin wurde er um 90 Grad verdreht und dieselbe Prozedur nochmals durchgeführt. Nun ist der Kristall mittig im Primärstrahl und auch bereits grob vorjustiert, sodaß die ersten Reflexe auf der C*-Achse angefahren werden können. Beim Einsetzen des Kristalls ins Plastilin ist darauf zu achten, daß die C*-Achse parallel zu einer der Achsen der Eulerwiege steht.

Dies ist nötig, damit später bei der Justierung durch die Eulerwiegen jeweils nur die gewünschte Achse verstellt wird, die andere aber praktisch nicht. Ist diese Bedingung erfüllt, so kann, nachdem eine grobe Vorjustierung gegeben ist, die C*-Achse mit Hilfe der Eulerwiege feinjustiert werden. Ist dies geschehen, kann man entweder versuchen, einen Reflex zu suchen, der in etwa senkrecht dazu liegt oder aber man kann

62 nachjustieren. Ist der Reflex $(0,0,8)$ einigermaßen eingestellt, so kann man die Reflexe $(2,0,0)$ oder $(2,0,-1)$ anfahren. Diese eignen sich auch deshalb sehr gut, weil sie von einem diffusen Bereich umgeben sind, dessen Intensität in ihrer Nähe stark zunimmt (s. Meßergebnisse Abb.25/26). Diese Eigenschaft erleichtert es, sich diesen Reflexen sukzessive zu nähern. Sind diese Reflexe gefunden, so geht man zu denen auf der C^* -Achse zurück und justiert sie nach. In dem Maße, in dem sich die Justierung verbessert, sollte es möglich sein auch Reflexe zu erfassen, die weiter außen im reziproken Gitter liegen. Hier stößt man dann an die Grenzen der erreichbaren Genauigkeit. So ist es in der C^*/A^* -Ebene zwar noch gelungen die Reflexe $(6,0,-1)$ und $(6,0,-2)$ zu finden, die ihnen punktsymmetrisch zum Ursprung gegenüberliegenden Reflexe $(-6,0,1)$ und $(-6,0,2)$ konnten aber nie gleichzeitig mit diesen gut justiert werden. Waren sie gut justiert, so konnte man $(6,0,-1)$ und $(6,0,-2)$ nicht mehr finden. Neben verschiedenen anderen Erklärungsversuchen, wie z.B. einer geringfügigen elastischen **Verformung** der Probe durch die Befestigung im Plastilin, ist hier der Mosaikwinkel des Kristalls zu nennen. Der Kristall besteht aus mehreren Körnern, die um einige zehntel Grad gegeneinander verdreht sind, und je nach Lage der Kristallbereiche im Primärstrahl trägt vornehmlich eines dieser Körner zur Streuung bei. Für die Vermessung der diffusen Streuung spielt dies kaum eine Rolle. Bei den Versuchen, eine Eichung der diffusen Streuung an den Peaks vorzunehmen, stellt dies aber ein kaum zu umgehendes Problem dar.

2. Meßergebnisse der diffusen Streuung

2.1. Oberblicksmessungen

Es wurden Messungen an zwei Kristallstückchen ('großer' und 'kleiner' Kristall) durchgeführt (s. Abb.9). Wie aus den theoretischen Überlegungen hervorgeht, sollte bei diesem Kristall eine merkliche Streuintensität zwischen den Peaks auftreten. ES mußte nun vorab erst einmal festgestellt werden, an welchen Stellen des reziproken Raumes überhaupt diffuse Streuung auftritt, und welche Teile davon für die Lösung der oben gestellten theoretischen Fragen als geeignet erscheinen. Es wurden daher in den ersten Messungen die drei Hauptebenen ($C^*/B^* - C^*/A - A^*/B^*$) in einem relativ groben Raster vermessen, um einen Überblick über die diffuse Streuung zu bekommen. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Nachdem der Kristall justiert war, wurde ein Abtastmodus gewählt, bei dem der Innenkreis (Probenwinkel = ϑ_2) einen festen Wert hatte. Jetzt wurde der Detektorkreis (ϑ_1) in Schritten von etwa 1.5 Grad von etwa $\vartheta_2 = 4$ Grad bis etwas über 50 Grad verdreht. Danach wurde der Detektor auf 4 Grad zurückgestellt und der Kristall um 2 Grad verdreht, danach wurde wieder mit dem Detektorkreis in 1.5 Grad-Schritten abgetastet. Auf die Weise wurde jede Ebene mit etwa 6000 Meßpunkten abgescannt. Um zu vernünftigen Zählraten zu kommen, benötigte ein solcher 'Vollscan' mehrere Tage. Die Meßdaten wurden anschließend mit dem Computer (VAX) interpoliert, und in eine 100 x 100 Matrix eingelesen, damit die graphische Darstellung leichter durchgeführt werden konnte. Aufgetragen wurde immer der Quotient aus Zählrate des Hauptdetektors und der Monitorzählrate. Bei der Höhenschichtliniendarstellung ist zur Verdeutlichung der Intensitätsbereich unterhalb der untersten Höhenschichtlinie und innerhalb des gemessenen Gebietes (**Kreis** mit Radius $\approx A^{-1}$) schraffiert gezeichnet.

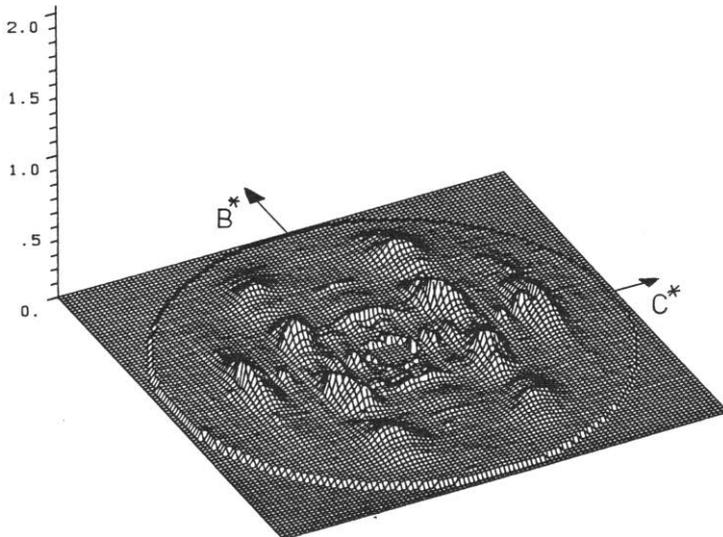
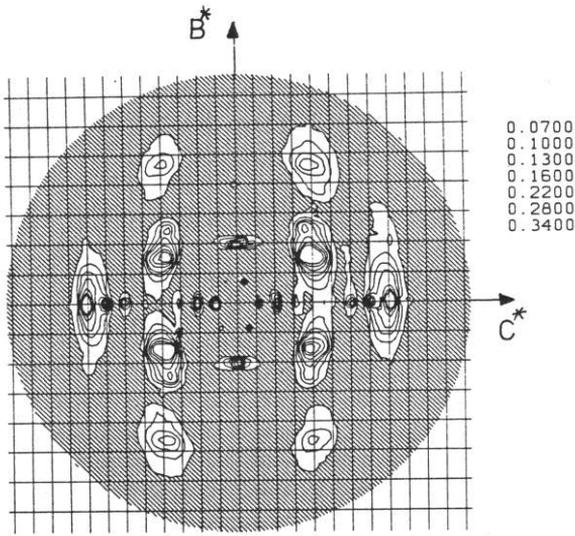


Abb.11, Abb.12
Oberblick über die Intensität in der C^*/B^* -Ebene:
Großer Kristall, Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm,
5940 Meßpunkte 32 Sekunden/Meßpunkt
(s.a. Abb.40 mit anderen Höhenschichtlinien)

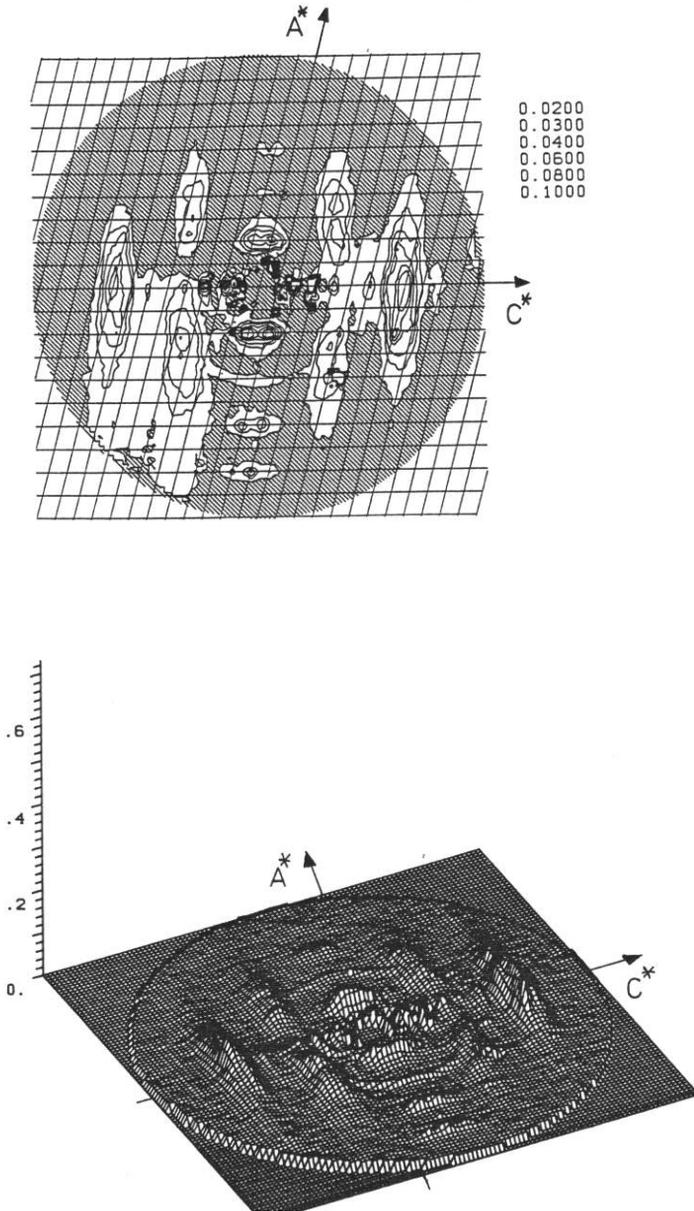


Abb.13. Abb.14
Oberblick über die Intensität in der C^*/A^* -Ebene:
Kleiner Kristall. Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm,
6120 Meßpunkte, 48 Sekunden/Meßpunkt

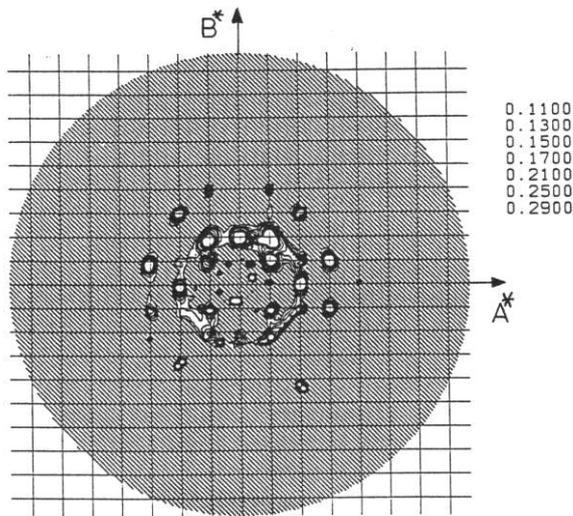


Abb.15
Überblick über die Intensität in der A^*/B^* -Ebene:
Kleiner Kristall, Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm,
8640 Meßpunkte, 31 Sekunden/Meßpunkt
(s.a. Abb.45 mit anderen Höhenschichtlinien)

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die bei den überblicksmessungen eventuell miterfaßten Bragg-Peaks weggelassen. Messungen in der A^*/B^* -Ebene sind sehr problematisch. Hier liegt der scheibenförmige Kristall fast flach in der Streuebene (s. Abb.10). Dies führt zu mehreren Problemen: Erstens trägt nur ein relativ kleiner Teil des Probenvolumens zur Streuung bei, zweitens wird ein relativ großer Teil des Kristalls von Primär- und Sekundärstrahl durchstrahlt, was zu großen Unsicherheiten bezüglich absoluter Intensitäten wegen der Absorption im Kristall führt. Außerdem ließ es sich bei der von uns gewählten Befestigung des Kristalls mit Hilfe von Plastilin nicht vermeiden, daß auch das Plastilin mit vom Primärstrahl bestrahlt wurde (Pulverring im Streubild).

Mit Hilfe dieser Pilotmessungen war es nun möglich zu entscheiden, welche Gebiete im reziproken Raum näher zu untersuchen waren. Zum einen mußte man solche Gebiete wählen, die für eine Auswertung als besonders interessant erschienen, zum anderen muß man aber auch berücksichtigen, daß Messungen durchgeführt werden, die in der vorgegebenen Zeit relativ leicht zu interpretieren sind. In diesem Sinne wurde auf eine weitere Untersuchung der Streuung in der A^*/B^* -Ebene verzichtet. Es scheinen zwar interessante Gebiete vorzuliegen. Eine quantitative Auswertung würde sich **aber** wegen der oben geschilderten Probleme sicher schwieriger gestalten als in den anderen Ebenen. Bei späteren Messungen sollte aber nach "Wege" gesucht werden, auch in dieser Ebene quantitativ auswertbare Messungen durchzuführen.

Man erkennt zwei Arten der diffusen Streuung, die im folgenden näher analysiert wurden:

1. Grobe diffuse Strukturen, die sich über **große Teile** des reziproken Raumes erstrecken (im folgenden als S-Bereiche bezeichnet). Man erkennt solche Strukturen sowohl in der C^*/B^* -Ebene als auch in der **C^*/A^* -Ebene**. **Wie aus** den theoretischen Überlegungen hierzu hervorgeht, rührt dieser Teil der diffusen Streuung von Streuung an den näherungsweise unkorreliert statistisch angeordneten Molekülen her (s.U.).

2. An den Bragg-Peaks konzentrierte diffuse Bereiche (im folgenden als x-Bereiche bezeichnet). solche Bereiche sind eindeutig in der C^*/A^* -Ebene zu erkennen. Besonders deutlich sieht man sie um die Bragg-Peaks, die entlang eines Bandes senkrecht zur C^* -Achse durch den Ursprung angeordnet sind. Man erhofft so durch eine Untersuchung dieser Bereiche einen Aufschluß über gewisse Nahordnungsparameter d.h. auftretende Korrelationen zwischen den Nachbarmolekülen des Kristalls zu erhalten.

2.2. Näher Untersuchung der γ -Bereiche

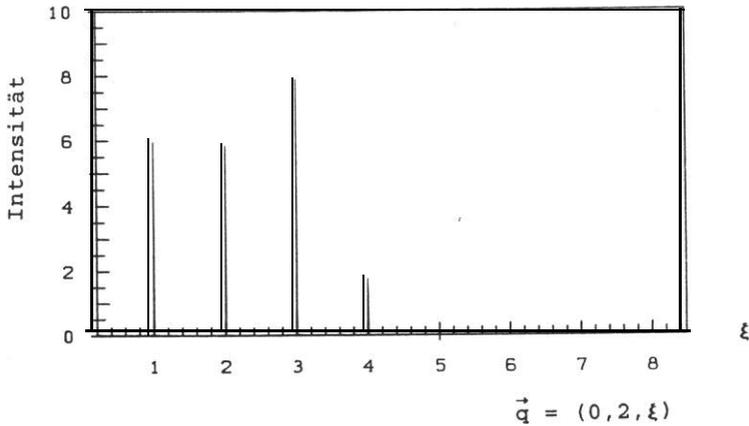
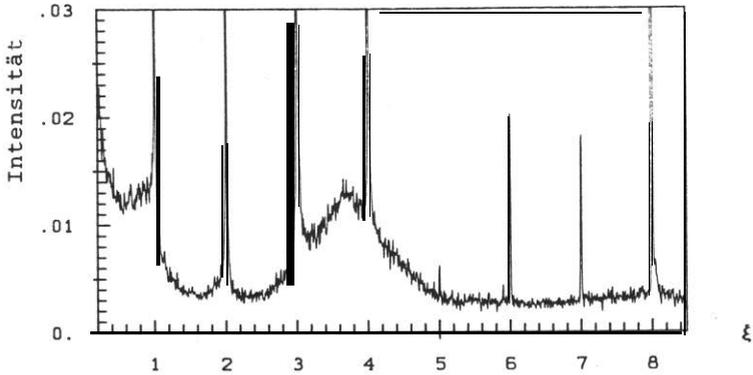


Abb.16, Abb.17

Streuintensität auf der Geraden $(0,2,0.2) \rightarrow (0,2,8.5)$

in der C^*/B^* -Ebene; Großer Kristall

Spalte: vorn 0.2 mm hinten 0.2 mm

1000 Meßpunkte 52 Sekunden/Meßpunkt

Dieselbe Messung ist mit zwei verschiedenen Maßstäben wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die Intensität der diffusen Streuung um Größenordnungen kleiner ist als die der Bragg-Peaks.

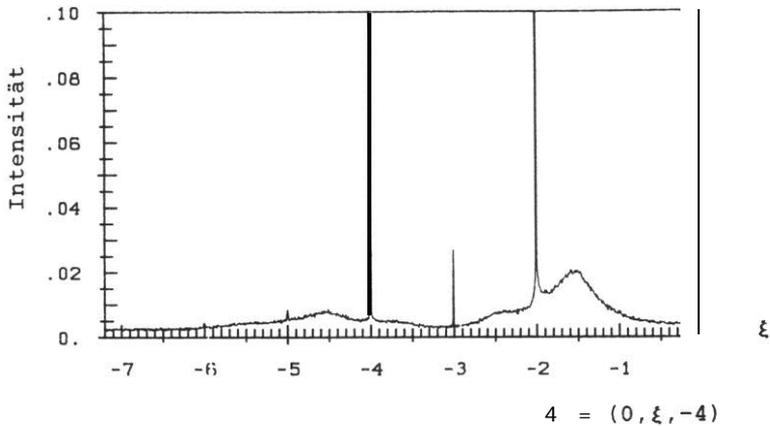


Abb.18
Streuintensität auf der Geraden $(0, -7.2, -4) \rightarrow (0, 0, -4)$
in der C^*/B^* -Ebene; Großer Kristall
Spalte: vorn 0.2 mm hinten 0.2 mm
999 Meßpunkte, 160 Sekunden/Meßpunkt

Es wurden noch weitere Messungen der γ -Bereiche vorgenommen. Es würde aber zu weit führen, wollte man all diese Messungen hier wiedergeben. Außerdem werden bei den im folgenden beschriebenen Messungen der diffusen Streuung in der Nähe der Bragg-Peaks (n -Bereiche) oft auch die X -Bereiche nochmals mit erfaßt. Entlang der C^* -Achse wurden solche genauen Messungen durchgeführt. Es kann in der Regel erst durch eine nähere Analyse entschieden werden, um welche Art der diffusen Streuung es sich in einzelnen handelt.

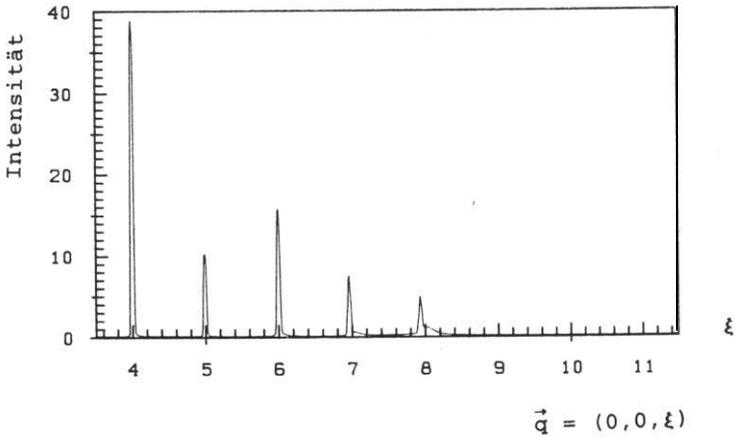
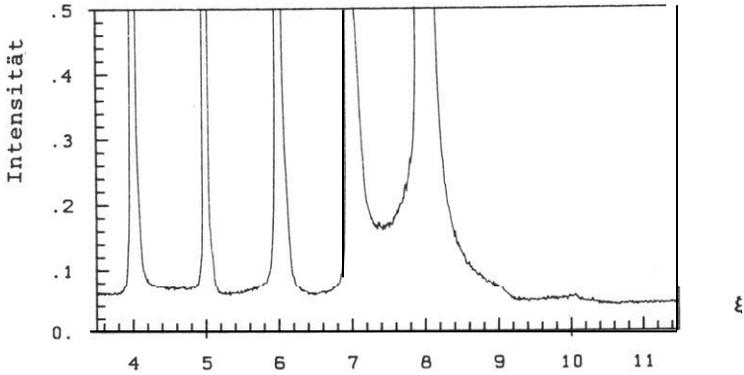


Abb.19, Abb.20
Streuintensität entlang der C*-Achse von (0,0,3.5) \rightarrow
(0,0,11.5) in der C*/B -Ebene: Großer Kristall
Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm,
800 Meßpunkte, 62 Sekunden/Meßpunkt
Gleiche Messung. unterschiedlicher Maßstab

2.3. Messung der n-Bereiche

Für eine spätere Interpretation sollten die x -Bereiche (s. 5.60) besonders interessant sein, bei denen die γ -Streuung schwach ist. Wie weiter oben ausgeführt, ist dies bei den Peaks entlang eines Bandes senkrecht zur C^* -Achse der Fall. Es wurden nun sowohl die Bereiche um die Peaks $(2,0,-1)$ und $(2,0,0)$ als auch die Bereiche um die Peaks $(6,0,-2)$ und $(6,0,-1)$ näher untersucht.

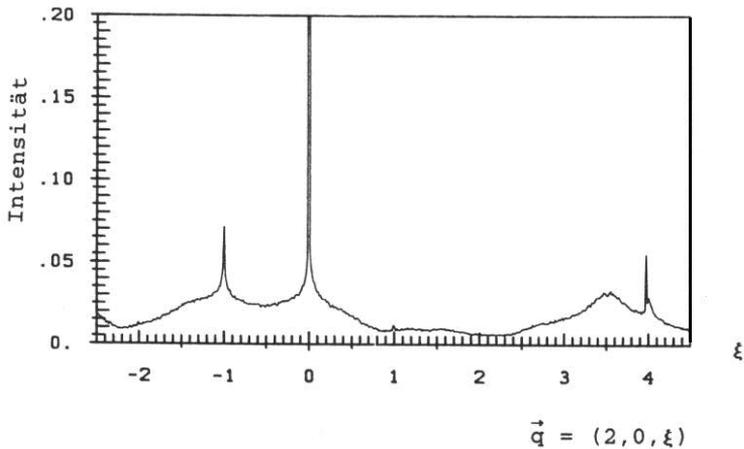


Abb.21
Streuintensität **auf** der Geraden $(2,0,-2.5) \rightarrow (2,0,4.5)$
in der C^*/A^* -Ebene; Kleiner Kristall
Spalte: vorn 0.4 mm hinten 0.35 mm
500 Meßpunkte, 341 Sekunden/Meßpunkt

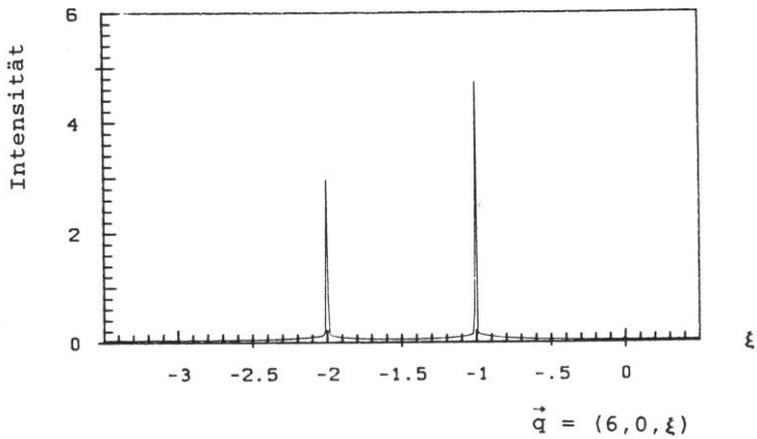
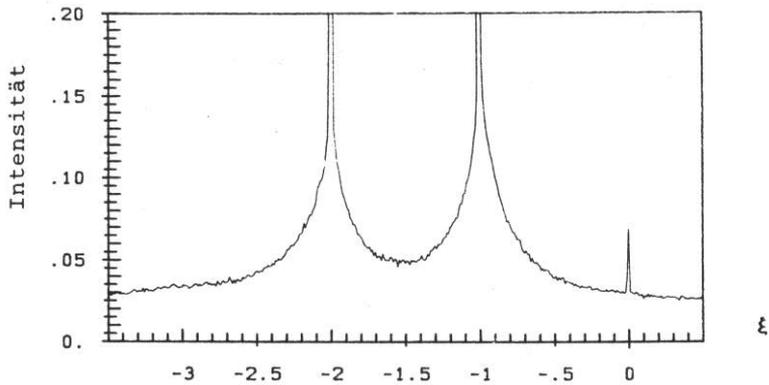


Abb.22, Abb.23
 Messung auf der Geraden $(6,0,-3.5) \rightarrow (6,0,.5)$
 in der C^*/A^* -Ebene: Kleiner **Kristall**
 Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm,
 400 Meßpunkte 160, Sekunden/Meßpunkt
 Gleiche Messung, unterschiedlicher Maßstab

Ein Problem bei den Messungen der diffusen Streuung stellte der große Intensitätsunterschied zwischen den Bragg-Peaks und der diffusen Streuung dar. Um ein Überlasten des Detektors zu verhindern, mußte man oft auf eine hohe Primärstrahlintensität verzichten. Dies hatte aber wiederum eine schlechtere Zählstatistik zur Folge. Ein anderer Ausweg war der, daß man entlang von Linien abschnitt, auf denen keine Bragg-Peaks liegen. Die so gewonnenen Meßdaten haben eine bessere Zählstatistik, sind aber für die Auswertung etwas ungünstiger, da man mit ihnen die Parameter in einer noch aufzustellenden Theorie möglicherweise nicht so gut anfassen kann. Sie enthalten aber genauso wie Messungen, die durch die Bragg-Peaks verlaufen, wertvolle Informationen über den inneren Aufbau des Kristalls. Das Resultat einer Messung auf einer Linie im reziproken Raum, die keine Bragg-Reflexe enthält, zeigt die **Abb.24**. Man erkennt sehr schön die diffuse Streuung um die Bragg-Peaks $(2,0,-1)$ und $(2,0,0)$ (v.-Streuung, markiert durch Pfeile in Abb.241 und die unkorrelierte Hintergrundstreuung (γ -Streuung)).

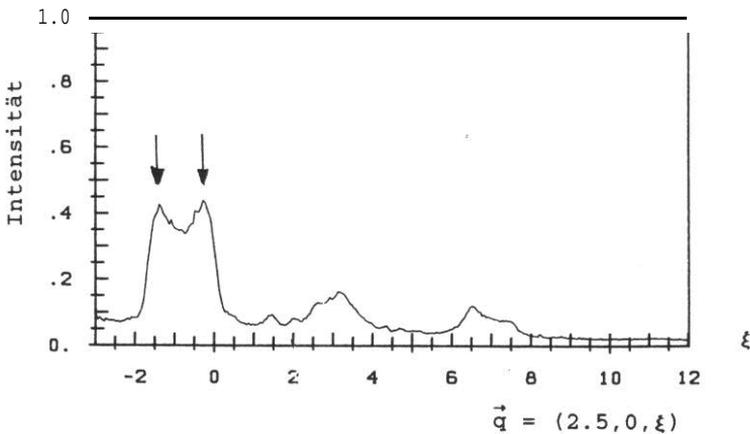


Abb.24
Messung auf der Geraden $(2.5,0,-3) \rightarrow (2.5,0,12)$
in der C^*/A^* -Ebene; Kleiner Kristall
Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm,
300 Meßpunkte, 72 Sekunden/Meßpunkt
(Die Pfeile geben an, daß ein Bragg-Peak in der Nähe ist.)

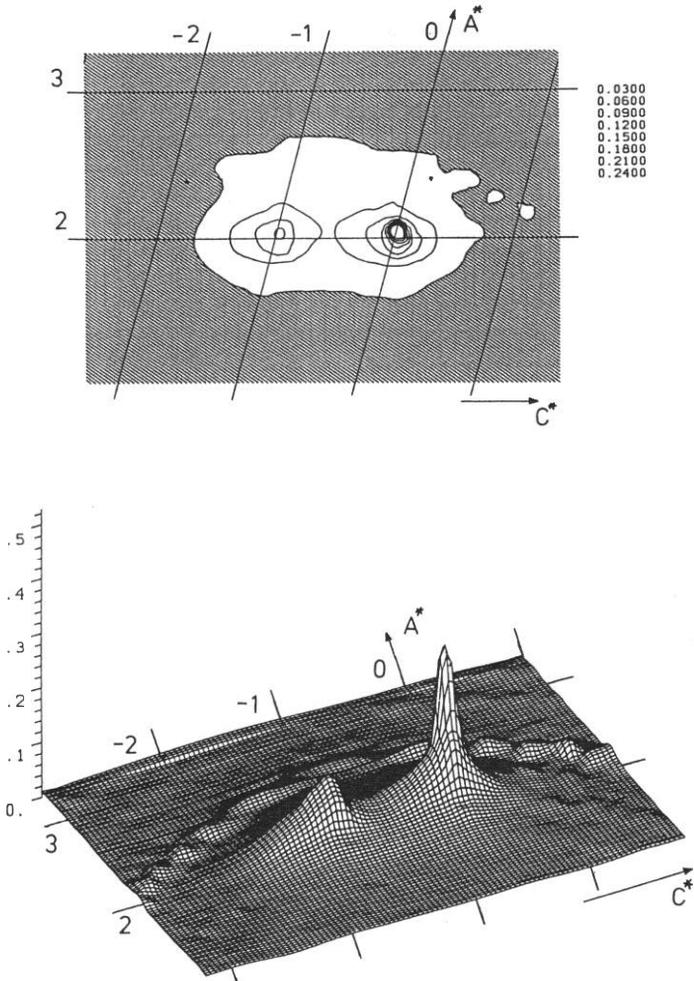


Abb.25, Abb.26
Rastermessung in der Umgebung der
Bragg-Reflexe $(2,0,-1)$ und $(2,0,0)$
Spalte: vorn 1 mm hinten 1.4 mm
20 Zeilen, 30 Meßpunkte/Zeile, 269 Sekunden/Meßpunkt

2.4. Überprüfung der Meßergebnisse

2.4.1. Konsistenz der Röntgenmessungen an verschiedenen Kristallen

Es wurden Messungen an zwei Kristallstückchen vorgenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Probengeometrie (s. Abb.9) wird man gemäß den Betrachtungen auf S.45 ($I = F * d\sigma/d\Omega$) etwas unterschiedliche Ergebnisse erhalten, es ist aber dieselbe Grobstruktur zu erwarten. In der Tat erkennt man diese gute Übereinstimmung bei den Messungen in der C^*/B^* -Ebene (Abb.27 und Abb.11 (bzw. Abb.40)).

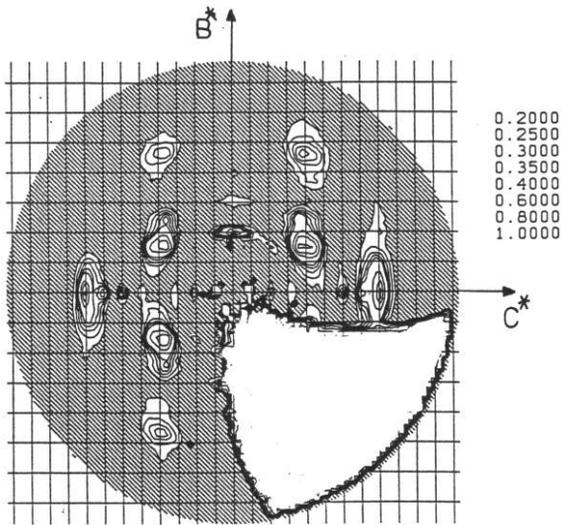


Abb.27

Oberblick über die Intensität in der C^*/B^* -Ebene:

Kleiner Kristall. Spalte vorn 1 mm hinten 1.4 mm

5940 Meßpunkte 36 Sekunden/Meßpunkt

(Vgl. gleiche Messung am großen Kristall Abb.11; Die niedrigeren Intensitäten in Abb.11 sind durch den dort verwendeten Sollterspalt der die Vertikaldivergenz einengt, bedingt.)

Die Messungen an den beiden Proben (kleiner und großer Kristall) liefern nahezu dieselben Ergebnisse. Die Unterschiede sind auf die etwas verschiedene Probengeometrie und den Sollerspalt der nur bei der Messung am großen Kristall verwendet wurde. zurückzuführen (Messung an kleinen Kristall wegen zeitweisen **Ausfalls** der Anlage unvollständig). Weiterhin kann man aus der guten Symmetrie (Achsensymmetrie der C^*/B^* -Ebene) der Einzelmessungen auf eine innere Konsistenz der Meßergebnisse schließen.

2.4.2. Vergleich mit Neutronenmessungen

Eine sehr gute Ergänzung zu den Röntgenmessungen stellen die Neutronenmessungen dar, die an einem anderen 2.3-DMN-Kristall in Grenoble durchgeführt wurden. Die verwendeten thermischen Neutronen erlauben es nicht, bei großen Streuvektoren zu messen. Ein weiterer Nachteil der Neutronenmessungen liegt in der geringen Zählrate und der damit verbundenen langen Meßzeit. Ein entscheidender Vorteil der Neutronenmessungen ist aber die Möglichkeit mit sehr hoher Energieauflösung zu arbeiten. Man hat mit Hilfe der Time-of-flight-Methode (TOF) die rein elastische von der nichtelastischen Streuung getrennt, was mit Röntgenstrahlen nicht möglich ist. Man kann also bei den Messungen mit Neutronen eindeutig feststellen, ob es sich um diffus-elastische oder um diffus-inelastische Streuung, die mit der Bewegung der Moleküle korreliert ist, handelt. Bei der Röntgenmethode messen wir die Summe aus beiden Teilen, also ein Summensignal zusammengesetzt aus permanenter Verzerrung und zeitlich veränderlicher Auslenkung (Phononen u.s.w.). Die weiter oben beschriebene Verkipfung der Moleküle könnte, wenn man nur von den Röntgenmessungen ausgeht, auch thermischen Ursprungs sein. Da aber die Neutronenmessungen ganz analoge Ergebnisse liefern, ist davon auszugehen, daß es sich zum größten Teil um statische Verkipfung handelt.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse betrifft sowohl die κ -Bereiche als auch die B-Bereiche. Ein völlig gleiches Ergebnis kann man aber nicht erwarten, da die Neutronen mit den Atomkernen wechselwirken, die Röntgenquanten hingegen mit den Elektronen, und deshalb die Strukturaktoren etwas verschieden voneinander sind.

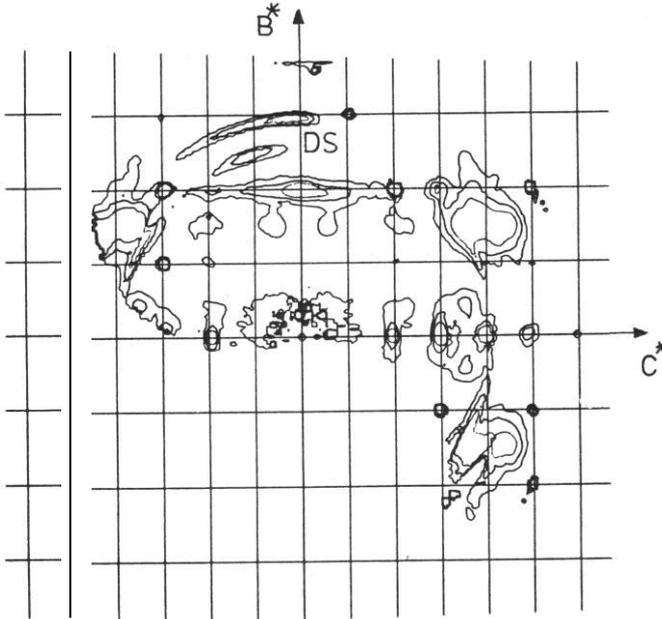


Abb.28
Diffuse Intensität in der C^*/B^* -Ebene mit Neutronen vermessen. (Das Bild wurde mir freundlicherweise von Herrn Wörten überlassen)

Man erkennt eindeutig dieselben Strukturen wie bei den Röntgenmessungen. Oberlagert sind diese Messungen durch Debye-Scherrer-Ringe DS, die von der Aluminiumhalterung herrühren.

3. Korrektur der **Meßergebnisse** der diffusen Streuung

3.1. Ideale und nichtideale Streubedingungen

In der Theorie geht man von idealen Streubedingungen aus:

- Probe klein
- Probe vollständig im Strahl
- Detektor sehr weit von der Probe entfernt
- homogenes, paralleles, einfallendes Strahlenbündel

Unter diesen idealen Bedingungen läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ohne Korrekturen bestimmen.

Nichtideale Streubedingungen:

Da man von diesen idealen Streubedingungen in der Praxis abweichen muß, ist es nicht möglich, ohne Korrekturen den differentiellen Wirkungsquerschnitt anzugeben. Für die Vermessung der Bragg-Peaks gelingt es noch relativ einfach, sich diesen idealen Bedingungen zu nähern: Da es sich um intensive Strukturen von $d\sigma/d\Omega$ handelt, ist man weder auf große bestrahlte Probenvolumina noch auf große Detektorspalte angewiesen. Auch kann man den Primärstrahl auf Kosten der Intensität soweit einengen, daß er genügend homogen und parallel ist. Durch den sehr kleinen **Kristall**, den man verwenden **kann**, ist auch der Winkel ϑ_1 **genau bestimmt**. **Um aber** die relativ geringe Intensität der diffusen Streuung (s. z.B. Abb.16/17, dort erkennt man deutlich, daß die diffuse Streuung viel schwächer ist als die Bragg-Peaks.) mit sinnvoller Genauigkeit messen zu können, muß man von diesen idealen Bedingungen abweichen.

Wie wird das Meßergebnis durch die. in der Praxis vorliegende", nichtideale" Streubedingungen **gestört**?

- Große Probe -> a) Absorption in der Probe ist nicht mehr vernachlässigbar: Schwächung des Primär- und Sekundärstrahls in Abhängigkeit von Proben- und Detektorwinkel

b) Mehrfachstreuung: Schwächung bzw. Verstärkung der gestreute" Intensität in schwer überschaubarer Art und Weise

- Nicht das gesamte Probenvolumen im Strahl -> N, die Zahl der zur Streuung beitragenden Elementarzelle" ist nicht genau bekannt.

- Detektor nahe an der **Probe** ->

a) ϑ_1 nicht eindeutig festgelegt

b) $d\Omega$ relativ groß und damit ϑ_1 -Auflösung relativ gering

- Kein exakt homogener und paralleler Primärstrahl ->

ϑ_1 und ϑ_2 nicht eindeutig festgelegt

Die beiden letzten Punkte stören bei den Messungen der diffusen Streuung wenig, da sie nur die Auflösung der **Apparatur** beschränken. Dies ist aber bei der diffusen Streuung unwesentlich, da es sich um Strukturen handelt, die im reziproken Raum wenig variieren. Die beide" erste" Punkte hingegen bedingen, daß man nicht direkt $d\sigma/d\Omega$ messe" kann, sondern nur

$$G_{1.7} \quad I = F * d\sigma/d\Omega$$

Mit F: eine noch zu bestimmende Gerätefunktion

3.2. Korrekturmöglichkeiten bei nichtidealen Streubedingungen

3.2.1. Korrektur an den Bragg-Peaks

Da die theoretische Intensität der Peaks bekannt ist, ist es möglich durch Vermessen der integralen Peakintensität auf die Gerätefunktion F rückzuschließen. In der C^*/B^* -Ebene wurden solche Peakvermessungen durchgeführt. Es wurde dabei immer über ein 10×10 Raster um die Peaks die Intensität gemessen und aufsummiert. Auch die sorgfältigste Durchführung der Messungen führte zu keinen zuverlässigen Resultaten. Man muß feststellen, daß die aufgetauchten Schwierigkeiten nicht in der zur Verfügung stehenden Zeit in den Griff zu bekommen sind. Die Messungen der diffusen Streuung in der C^*/B^* -Ebene (s. z.B. Abb.11) zeigen eine gute Punktsymmetrie bezüglich des Ursprungs des reziproken Raums. Es müßte daher auch F , gewonnen aus Eichmessungen an den Peaks, diese Punktsymmetrie aufweisen. Dies ist aber nicht der Fall. Als mögliche Gründe für diese Inkonsistenz sind zu nennen:

- Beim Vermessen der Peaks läßt es sich nicht vermeiden, daß ein Teil der diffusen Strahlung mit in den Detektor gelangt.
- Die Peaks sind sehr scharf und bedürfen einer sehr guten Justierung der Probe. Es ist fraglich, ob dies bei der Befestigung der Probe im Plastilin immer der Fall war. (Andere, stabilere Befestigungsmethoden sind bei dem sehr empfindlichen Kristall äußerst problematisch.)
- Theoretisches Problem: Ist der Kristall so im Strahl, daß ein scharfer Reflex auftritt, so wird der Primärstrahl im Kristall zugunsten des Sekundärstrahls abgeschwächt, und verliert daher im Kristall viel schneller an Intensität, als dies bei der diffusen Steuung der Fall ist. Es tritt das Problem der primären Extinktion auf, was z.B. bedeuten kann, daß an der Vorderseite des Einkristalls nahezu die gesamte einfallende Intensität gestreut wird, und die hinteren Teile des Kristalls gar nicht mehr bestrahlt werden.

3.2.2. Geometrisches Modell

Neben dem Versuch, die diffuse Streuung an den Peaks zu korrigieren, wurde auch mit geometrischen Modellen gearbeitet. In Abb.29 und Abb.30 sind zwei mögliche geometrische Fälle gezeichnet. Abb.29 zeigt den Fall A, bei dem das Überlappungsgebiet von Primärstrahl und dem Bereich, der vom Detektor erfaßt wird, vollständig in der Probe liegt. A, die zur Streuung beitragende Fläche (schraffiert), ist somit nur eine Funktion von ϑ_1 (Detektorwinkel). Abb.30 zeigt den Fall B, bei dem der Primärstrahl im Vergleich zur Probe sehr schmal ist. Der Detektor erfaßt einen Bereich, der die Probe vollständig einschließt. Die zur Streuung beitragende Fläche A hängt nur von ϑ_2 (Probenwinkel) ab. Die Geometrie der verwendeten Probenstückchen und die Apparateaflösung ergeben einen Fall, der zwischen A und B liegt. Eine exakte geometrische Korrektur ist daher schwierig. Aus diesen geometrischen Modellen kann man das zur Streuung beitragende Volumen und die Länge der Absorptionswege im Kristall ablesen. Durch eine relativ einfache Formel kann man so eine Abschätzung über die Gerätefunktion F bekommen:

G1.8

$$F = \exp(-\alpha x_1) * \exp(-\alpha x_2) * A(\vartheta_1, \vartheta_2)$$

mit: F : Gerätefunktion entsprechend 61.7
 $x_1 = x_1(\vartheta_1)$: Absorptionsweg des Primärstrahls
 $x_2 = x_1(\vartheta_1, \vartheta_2)$: Absorptionsweg des Streustrahls
A = A(ϑ_1, ϑ_2) : Die zur Streuung beitragende Fläche
 ϑ_2 : Probenwinkel
 ϑ_1 : Detektorwinkel
 α : Absorptionskoeffizient des Kristalls

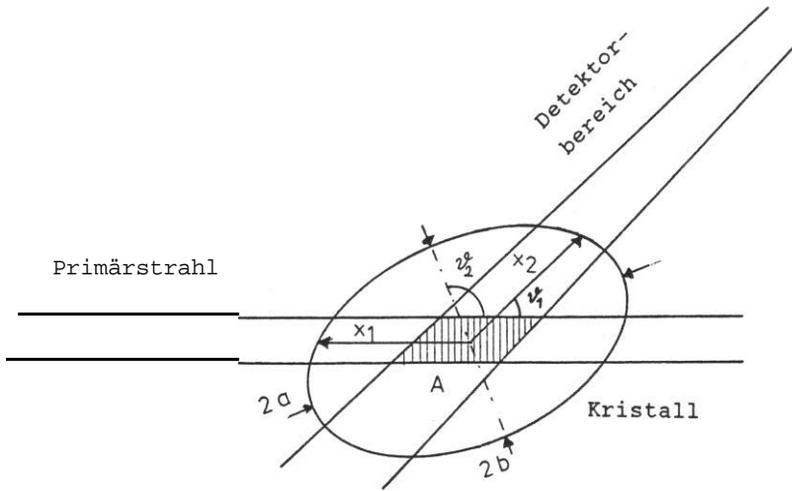


Abb.29
Geometrisches Modell A zur Berechnung der Gerätefunktion F. Die Draufsicht des Probenkristalls wird vereinfachend als Ellipse angenommen (a, b große und kleine Halbachse). x_1, x_2 : Absorptionswege in der Probe: A (schraffiert): die zur Streuung beitragende Probenfläche.

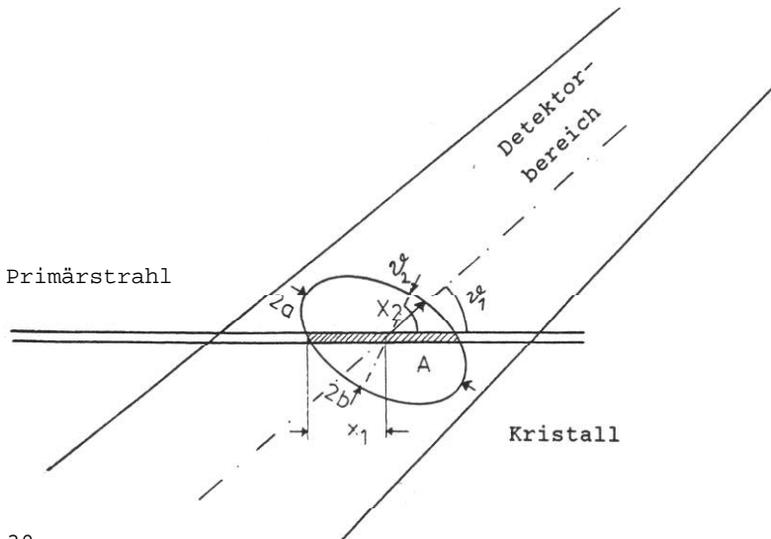


Abb.30
Geometrisches Modell B zur Berechnung der Gerätefunktion F. Die Draufsicht des Probenkristalls wird vereinfachend als Ellipse angenommen (a, b große und kleine Halbachse). x_1, x_2 : Absorptionswege in der Probe: A (schraffiert): die zur Streuung beitragende Probenfläche.

Auch diese geometrischen **Überlegungen** ließen keine eindeutige Möglichkeit der Korrektur erkennen. Man müßte bereits bei der Durchführung der Messungen darauf achten, daß sehr gut definierte geometrische Verhältnisse vorliegen. Die besten Ergebnisse konnten noch mit Modell **B** (Abb.30) erzielt werden. Ein Schnitt durch die **C*/B*-Ebene** zeigt eine Asymmetrie der gemessenen Intensitäten (Abb.31). Multipliziert man die gemessenen Werte mit **F** aus Modell **B**, so kommt man **zu** einer symmetrischen **Kurve** (Abb.32).

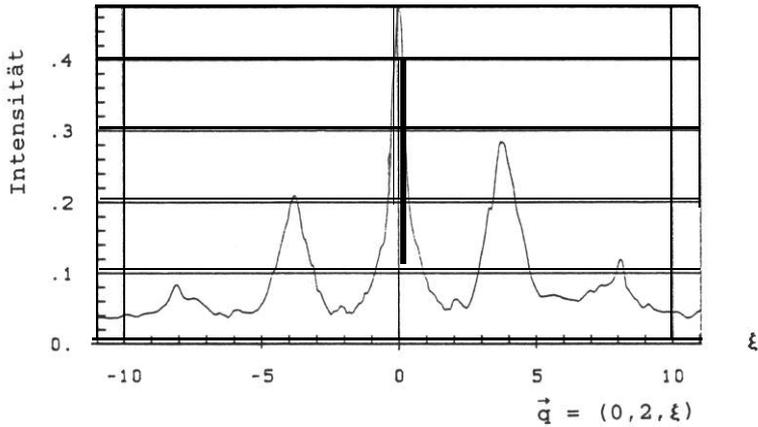


Abb. 31
Schnitt durch die Messung nach Abb.11 (ohne Korrektur). Die Kurve ist nicht symmetrisch. Dies ist durch die Gerätefunktion F bedingt. (Vergl. Abb.32)

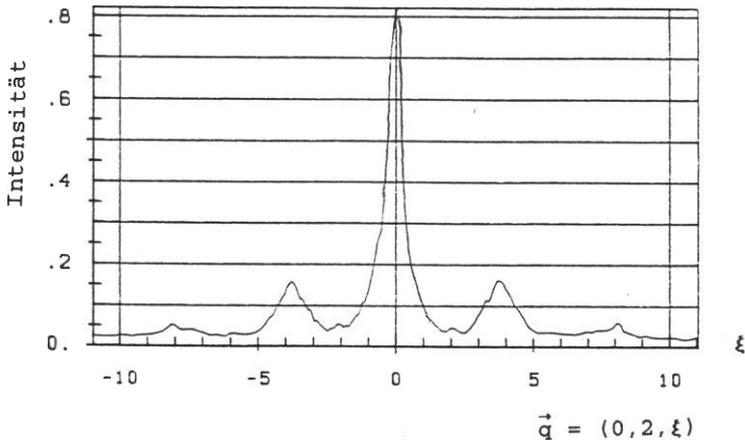


Abb.32
Schnitt durch die Messung nach Abb.11 (mit Korrektur). Aufgetragen ist der mit der Gerätefunktion F, wie sie aus dem geometrischen Modell B (Abb.30: mit $a/b=4$) gewonnen wurde, multiplizierte Meßwert. Man erkennt, daß die Kurve symmetrisch ist.

4. Analyse der Meßergebnisse

0.1. Ziel dieser Betrachtungen

Wie aus dem vorigen Kapitel hervorgeht, ist eine eindeutige Korrektur der Meßergebnisse sehr problematisch. Ziel der Überlegungen in diesem Kapitel ist daher Folgendes: Unter der Annahme, daß die oben erwähnte Gerätefunktion F eine Funktion ist, die wenig variiert und daher nur eine geringe Eigenstruktur hat, sollen aus den wesentlichen Merkmalen des so angenäherten differentiellen Wirkungsquerschnittes erste Modellvorstellungen entwickelt werden.

Wie im Kapitel 2. bei der Wiedergabe der Meßergebnisse bereits angedeutet, sind zwei Anteile der diffusen Streuung eindeutig zu unterscheiden. Zum einen sind dies die groben diffusen Strukturen, die sich fast über den gesamten betrachteten Bereich des reziproken Raums erstrecken (γ -Bereiche) und zum anderen diffuse Bereiche, die um Bragg-Reflexe konzentriert sind (n -Bereiche). Es liegt nahe, diese beiden Teile der diffusen Streuung auch verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Eine Struktur, die im reziproken Raum sehr stark lokalisiert ist, kann nur durch Effekte hervorgerufen werden, die sich über mehrere Gitterperioden erstrecken. Eine Struktur hingegen, die im reziproken Raum weit ausgedehnt ist, hat ihren Ursprung in stark lokalisierten Erscheinungen im Kristall. Eine erste Vermutung über die Ursachen der γ -Bereiche ist die, daß es sich um die Streubilder von einzelnen Molekülen handelt, deren Lage und Orientierung in mehr oder weniger statistischer Art und Weise vom perfekten Kristall abweichen, und daß für diese Abweichungen keine Korrelationen zwischen den Molekülen vorhanden sein sollen. Die n -Bereiche sollten hingegen ihren Ursprung in korrelierten Phänomenen haben, bei denen eine größere Zahl von Molekülen beteiligt ist. Durch die Röntgenmessungen in Arbeit (5) wissen wir, daß man den 2,3-DMN-Kristall im Mittel als regelmäßige Anordnung von Molekülen beschreiben kann, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach

oben oder unten zeigen.

Lokal ist dieses Bild aber zu modifizieren. Zeigt z.B. ein bestimmtes herausgegriffenes Molekül nach oben, so können die ersten Nachbarn im Mittel mit ungleicher Wahrscheinlichkeit nach oben oder unten zeigen und darüber hinaus noch individuelle Abweichungen in den Positionen (gegenüber den mittleren Positionen) und den Orientierungen (gegenüber den mittleren Orientierungen) zeigen. Wird hingegen vorausgesetzt, daß bei den individuellen Positionen und Orientierungen keine Korrelation zwischen den verschiedenen Molekülen besteht, wird die dafür zuständige Theorie besonders einfach.

Man kann verschiedene analytische Ansätze machen, um Ausdrücke für die Streuung eines solchen Kristalls zu gewinnen (s. Z.B. (9)). Allen gemeinsam sind im wesentlichen drei Terme:

1) Bragg-Peaks:

G1.9

$$I_1 \propto |F|^2 \sum_i \delta(\vec{q} - \tau_i)$$

mit: τ_i : Punkt im reziproken Gitter

F : gemittelter Formfaktor der Elementarzelle

2) unkorrelierte diffuse Streuung:

G1.10

$$I_2 \propto \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$$

mit: F: Molekülformfaktor

3) korrelierte diffuse Streuung:

G1.11

$$I_3 \propto \langle F \rangle^2 \cdot \langle \text{'Korrelationsterme'} \rangle$$

mit: F: gemittelter Formfaktor der Elementarzelle

Die Ausdrücke für die Terme 1) und 2) ergeben sich relativ einfach. Die exakte Form des dritten Terms hingegen hängt stark von den gemachten Vernachlässigungen und Näherungen ab. Ein möglicher Ausdruck hierfür ist in G1.15 wiedergegeben.

4.2. Interpretation der δ -Streuung

Es wurde ein Simulationsprogramm geschrieben, mit dem $\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$ näher analysiert werden kann. Es sollte überprüft werden, ob dieser Term verantwortlich ist für die S-Bereiche wie sie in Kapitel 2.1. und 2.2. beschrieben werden. Mit diesem Programm können für verschiedene Molekülkonfigurationen die theoretischen Streubilder berechnet werden. Man variiert die Molekülkonfigurationen so lange, bis die berechneten Streubilder in den verschiedenen Ebenen am besten mit den Messungen übereinstimmen. Das Verfahren, die Bilder mit dem Auge zu vergleichen, und nicht mit dem Rechner eine Parameteranpassung durchzuführen, ist sicher subjektiv, ist aber wegen der nicht vorhandenen Korrektur der Meßergebnisse unumgänglich. Es liefert aber erste brauchbare Abschätzungen. Je nach Anzahl der betrachteten Konfigurationen und der Anzahl der berechneten Punkte pro Streuebene dauert ein Programmlauf auf der VAR 8600 am Rechenzentrum der Universität Bayreuth einige Sekunden bis einige Minuten. Somit war es möglich, diese Arbeiten interaktiv durchzuführen.

Aufbau des Programms:

Der Molekülformfaktor hat folgendes Aussehen:

(s. Z.B. (4))

$$\text{Gl.12} \quad F(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

\vec{r}_i : Lage des Atoms im Molekül

\vec{q} : Streuvektor

$f_i(\vec{q})$: Atomformfaktor

$F(\vec{q})$: Molekülformfaktor

Die unkorrelierte Streuintensität ist gegeben durch die Summe aus den Termen für die beiden Moleküle (a), (b) pro Elementarzelle (s. Abb.33 | nach Gl.10.

$$\text{Gl.13 } I_2 = I_2^a + I_2^b$$

mit $I_2^a = \langle F_a^2 \rangle - \langle F_a \rangle^2$

$$I_2^b = \langle F_b^2 \rangle - \langle F_b \rangle^2$$

wobei: I_2^a :unkorrelierte Streuung vom Molekül (a)
 I_2^b :unkorrelierte Streuung vom Molekül (b)
 I_2 :Summe der unkorrelierten Streuungen von beiden Molekülen
 F_a :Molekülformfaktor **von Molekül (a)**
 F_b :Molekülformfaktor von Molekül (b)

Das entwickelte Programm berechnet I_2 nach obiger Formel für eine vorgegebene Anzahl von Konfigurationen. **Mit** den berechneten Werten wird dann ein Höhenschichtbild und eine 3D-Darstellung geplottet. In den Darstellungen wird immer nur der Bereich erfaßt, der auch gemessen werden konnte (Kreis mit Radius $R = 8 \text{ \AA}^{-1}$). **Beim** Höhenschichtbild wird der Teil der Streuebene schraffiert, der innerhalb des gemessenen Bereiches und unterhalb der niedrigsten Höhenschicht liegt. Ausgegangen wird von den Lagen der 12 C-Atome pro Molekül, wie sie in der Arbeit (5) gefunden wurden. Auf die Berücksichtigung der H-Atome wurde in einem ersten Schritt verzichtet, da diese wesentlich weniger zur Streuung beitragen als die C-Atome und somit die numerischen Berechnungen nur unnötig erschweren würden. Schon bei den ersten Probeläufen des Programms wurde erkannt, daß die gewonnen Bilder den der gemessenen Grobstrukturen (**γ -Bereiche**) sehr ähnlich waren. Somit war klar, daß ein Großteil der gemessenen diffusen Streuung bereits auf diesen Term zurückgeführt werden kann.

Das Programm ist weiter mit einer Routine ausgestattet. die es erlaubt, die zur Streuung beitragenden Molekülkonfigurationen in einem Stereobild in der Elementarzelle darzustellen (Abb.33/38). Unsere Vorgehensweise besteht darin, daß wir von einem ungestörten. idealen Kristall ausgehen und schrittweise Abweichungen vom Idealfall zulassen So bestätigen die Ergebnisse in (5) das Modell des 'gemittelten' Moleküls. Mit diesem Modell kann man nur die Intenstität der Bragg-Peaks erklären. Bestünde der Kristall tatsächlich aus lauter identischen 'gemittelten' Molekülen. so wäre überhaupt keine diffuse Streuung zu beobachten. Ein nächster Schritt weg vom Idealfall ist die Annahme, der Kristall bestehe aus 2,3-DMN-Molekülen mit fest vorgegebenen Plätzen im Gitter. aber der Möglichkeit, daß die Methylgruppen nach 'oben' oder nach 'unten' zeigen. Die Möglichkeit von statischer Verkipfung und Translation wird hier noch nicht berücksichtigt.

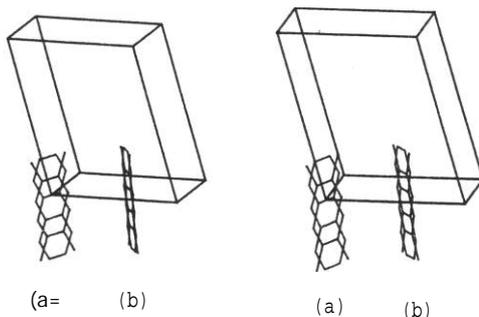


Abb.33
Stereobild der Elementarzelle (Kreuzprojektion: linkes Bild für rechtes Auge und umgekehrt): Es sind an den beiden möglichen Gitterplätzen in der Elementarzelle je zwei Moleküle (up/down) übereinander gezeichnet. Dies ist die Ausgangskonfiguration für weitere Verfeinerungen (s. Abb.38).

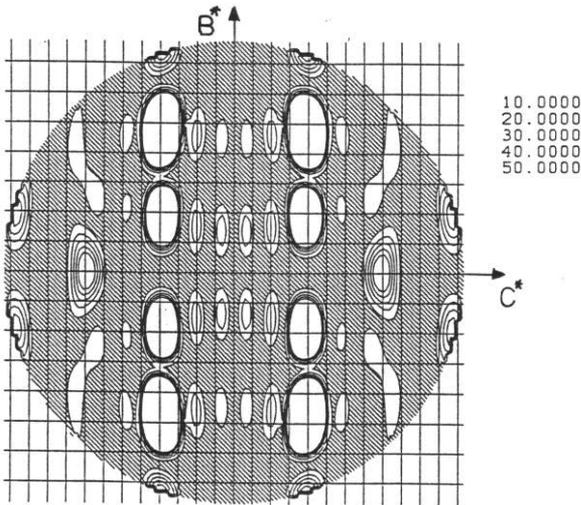
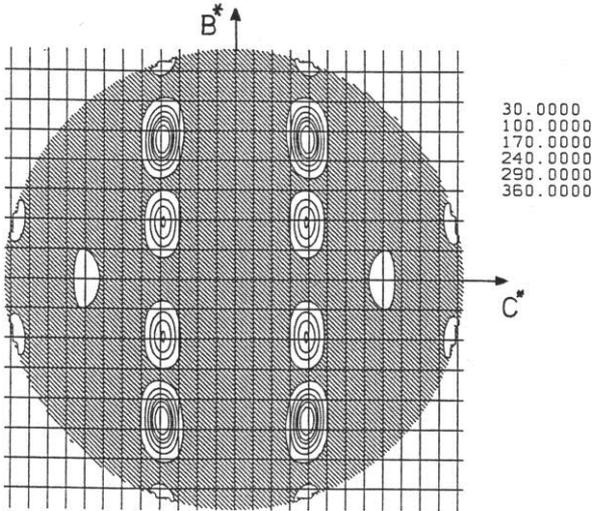


Abb.34
Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der C^*/B^* -Ebene für zwei Konfigurationen (up/down) pro Molekülposition (entspr. Abb.33). Ein Vergleich mit Abb.11 zeigt erste Ähnlichkeiten (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Höhenschichtlinien in einem einzigen Bild dargestellt.)

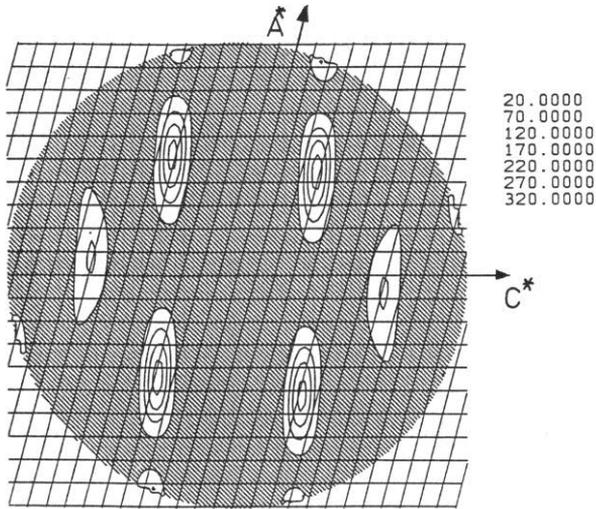


Abb.35

Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der C^*/A^* -Ebene für zwei Konfigurationen (up/down) pro Molekülposition (entspr. Abb.33). Ein Vergleich mit Abb.13 zeigt erste Ähnlichkeiten.

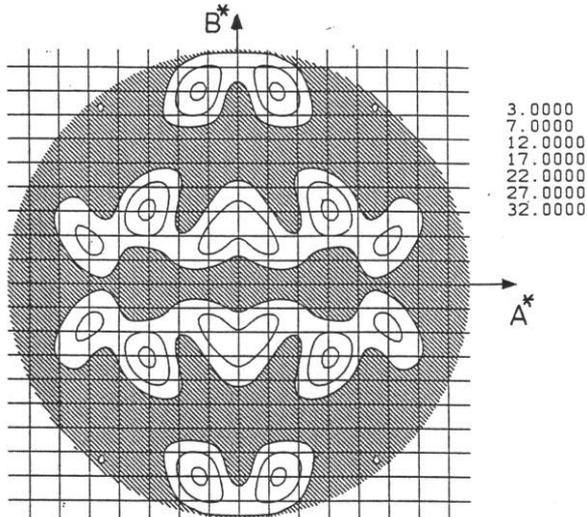


Abb.36

Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der A^*/B^* -Ebene für zwei Konfigurationen (up/down) pro Molekülposition (entspr. Abb.33). Ähnlichkeiten mit Abb.15 sind praktisch nicht zu erkennen.

Man erkennt, daß die berechneten Streubilder in den Ebenen C^*/B^* und C^*/A^* schon sehr viel Ähnlichkeit mit den Messungen aufweisen. Aus dieser Übereinstimmung läßt sich bereits ein wichtiger Schluß ableiten:

Es besteht keine starke Korrelation zwischen Nachbarmolekülen bezüglich up/down Stellung.

Würde nämlich eine ausgeprägte Korrelation bestehen, sodaß Nachbarmoleküle vornehmlich parallel oder antiparallel angeordnet wären, so wäre als Grundbaustein der statistisch angeordnet ist, nicht das einzelne Molekül zu nehmen, sondern z.B. eher das parallele oder antiparallele Paar. Nach den Ausführungen in (6) würde man dann aber eine diffuse Streuung bekommen, die zusätzlich noch eine merkliche Aufspaltung oder Modulation entsprechend einer Doppelspaltfunktion aufweisen würde. Betrachtet man die Messungen in der C^*/A^* -Ebene genau (Abb.13), so kann man feststellen, daß die diffusen Bereiche um (3,0,4.5) und die entsprechend symmetrisch dazu liegenden Bereiche je zwei Maxima besitzen, was bei den theoretischen Bildern (Abb.35, Abb.34) nicht der Fall ist. Auch in der C^*/B^* -Ebene (Abb.11) ist eine solche Aufspaltung zu erkennen. Es wäre nun näher zu untersuchen, wodurch diese geringfügige Aufspaltung bedingt ist. Ihr Ursprung könnte in einer sehr geringen Orientierungskorrelation bestehen. In diesem Fall dürfte diese Aufspaltung aber nicht auf die erwähnten Bereiche beschränkt sein, sondern müßte auch die weiter außen im reziproken Raum liegenden Bereiche betreffen. In der C^*/B^* -Ebene ist aber bei den weiter außen liegenden Bereichen eine solche Aufspaltung nicht zu erkennen.

Man kann somit festhalten: In erster Näherung ist eine Orientierungskorrelation nicht wesentlich. Es ist nicht auszuschließen, daß eine nähere Analyse eine geringe Korrelation ergeben würde.

In der A^*/B^* -Ebene. für die ja nur eine grobe Überblicksmessung vorliegt (Justierprobleme), besteht fast keine Übereinstimmung der gemessenen Intensitäten mit I_2 (Abb.36/15). Betrachtet man die Absolutwerte, so erkennt man, daß in der A^*/B^* -Ebene eine Streuintensität erwartet wird, die in etwa um den Faktor 10-20 kleiner ist als in den anderen Ebenen. Dies ist auch völlig verständlich. Die Streubilder entsprechen den Projektionen der Moleküle in der betrachteten Ebene. Da die A^*/B^* -Ebene fast senkrecht auf der Molekülachse steht, ist die Projektion der Moleküle für beide Konfigurationen fast identisch. Der Term I_2 gibt aber gerade die Unterschiede in den betrachteten Konfigurationen wieder, und diese sind hier sehr klein. Die? geht auch klar aus den berechneten Streubildern der beiden anderen Ebenen hervor. Entlang einer Linie senkrecht zu den Molekülachsen ist I_2 null. Diese Tatsache wird später bei der Auswertung der κ -Streuung noch nützlich sein. Denn an den Stellen, an denen keine S-Streuung vorliegt, kann man die n-Streuung (s.u.) viel besser analysieren (so z.B. um die Peaks (6,0,-1) und (6,0,-2)). Bei den oben angeführten Simulationen wurden nur die beiden Grundkonfigurationen berücksichtigt.

In einem weiteren Schritt wird nun in Betracht gezogen, daß die Moleküle auch statisch verkippt bzw. verschoben sein können. In einem mit dem Molekül fest verbundenen Koordinatensystem wurden drei Rotationen und drei Translationen definiert. Als Ursprung dieses Koordinatensystems wurde der Mittelpunkt der Verbindungsachse von C_5 und C_{10} gewählt (s. Abb.1). Die Achsen sind senkrecht auf dem Molekül, längs der Verbindungsachse $C_5 - C_{10}$ und in Richtung der Längsachse des Moleküls. Für diese sechs Freiheitsgrade kann eine Verteilungsfunktion für die verschiedenen Konfigurationen angegeben werden. In der hier verwendeten Version wurde mit einer Rechteckfunktion (s. Abb.371) gearbeitet. Dies ist für Überblicksberechnungen sicher ausreichend. Andere Verteilungen wie Gaußverteilung etc., könnten bei späteren

Berechnungen getestet werden. Durch die Berücksichtigung der Verkippungen konnten die theoretischen Streubilder in noch wesentlich bessere Obereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten gebracht werden.

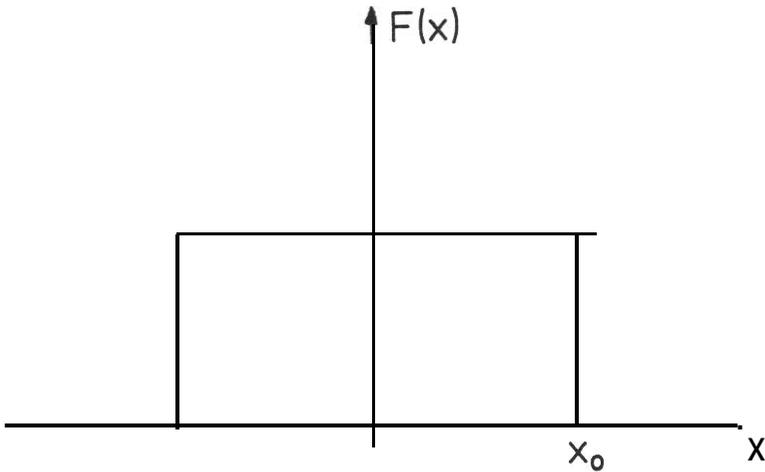


Abb.31

Die Verteilungsfunktion für statische Verkippungen oder Verschiebungen. x sei 2.8. die Auslenkung des Moleküls entlang seiner Längsachse, $F(x)$ ist dann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der betrachteten Konfiguration in einem Intervall dx .

Bei Berücksichtigung der Verkippungen konnte dann auch in der A*/B*-Ebene eine Ähnlichkeit mit der Messung festgestellt werden (s. Abb.44/45). Eine besonders gute Obereinstimmung ergab sich bei Einführung einer Auslenkung um die Achse senkrecht **auf** der Molekülebene um etwa sechs Grad ($x_0 = 6$ Grad entspr. Abb.37, s. hierzu auch. Abb.38-45). Die statische Verkippung um die anderen Achsen dürfte kleiner als zwei Grad sein. Weiterhin wurde mit Translationen ex-

perimentiert. Allerdings konnte mit diesen Translationen die Obereinstimmung der berechneten Streubilder mit den Messungen kaum verbessert werden. Daraus kann man schließen, daß man mit diesen einfachen Modellen nicht sehr viel über mögliche statische Translationen aussagen kann.

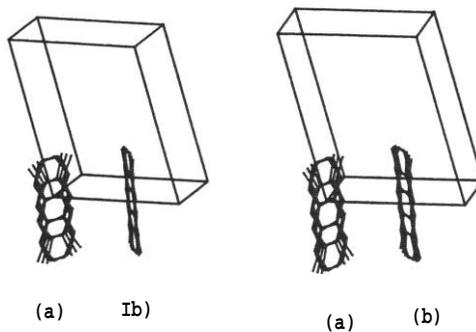


Abb.38 *)

Stereobild der Elementarzelle (Kreuzprojektion: linkes Bild für rechtes Auge und umgekehrt., Es sind ~~pro~~ Molekülposition die beiden Orientierungen up/down und drei Rotationskonfigurationen berücksichtigt. Dieses Bild geht aus Abb.33 hervor, indem man zu jedem Molekül dort noch zwei hinzufügt, die um je sechs Grad nach links bzw. rechts um eine Achse senkrecht auf dem Molekül verdreht sind.

*) In Abb.38 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur drei Rotationskonfigurationen eingezeichnet, gerechnet wurde aber mit sieben.

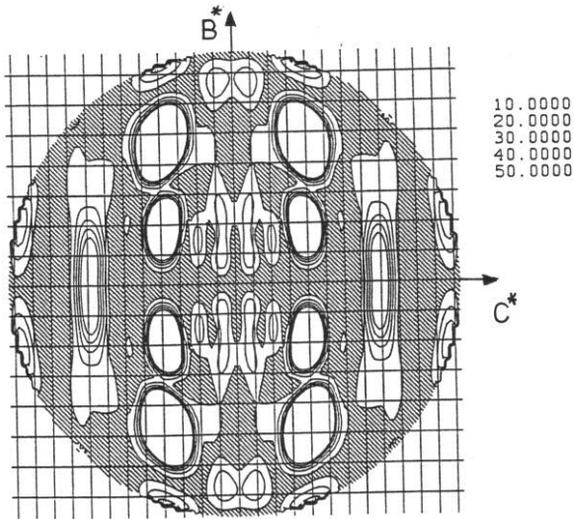


Abb. 39
Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der C^*/B^* -Ebene für 14 Konfigurationen: up/down und jeweils sieben Rotationskonfigurationen (Verdrehung um eine Achse senkrecht auf dem Molekül). (s. Abb.38: dort sind der besseren Übersicht wegen nur 3 Rotationskonfigurationen gezeichnet.) (3D-Darstellung dazu Abb.41)

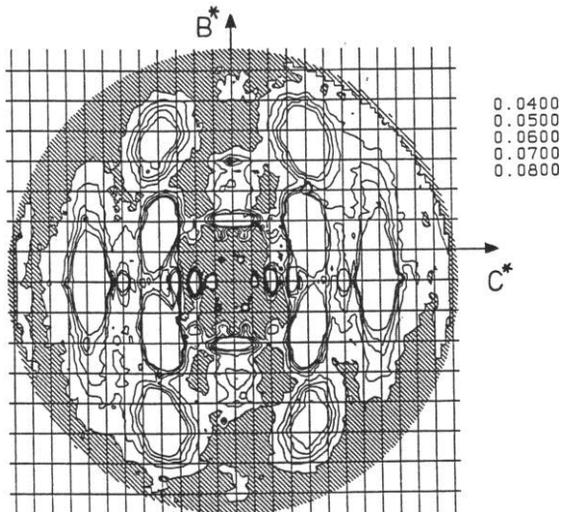


Abb.40
Gemessene Streuintensität in der C^*/B^* -Ebene entsprechend Abb.11. Die niedriger gewählten Höhenschichtlinien erlauben es, auch Details mit der Simulation (Abb.39) zu vergleichen.

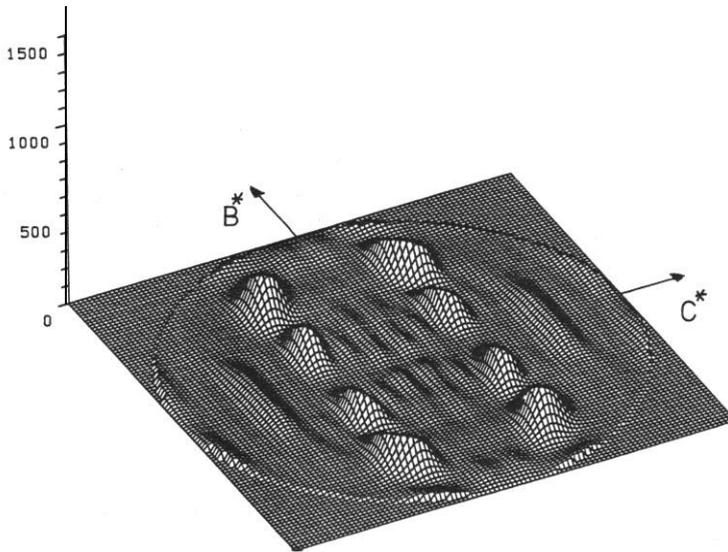


Abb. 41
Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der C^*/B^* -Ebene für 14 Konfigurationen: up/down und jeweils sieben Rotationskonfigurationen (Verdrehung um eine Achse senkrecht auf dem Molekül). Man vergleiche mit den gemessenen Werten in Abb.12. (Höhenschichtlinien dazu s. Abb.39)

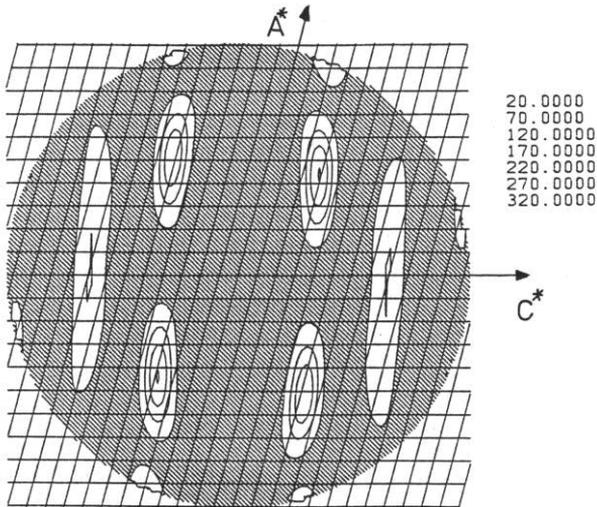


Abb. 42

Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der C^*/A^* -Ebene für 14 Konfigurationen: up/down und jeweils sieben Rotationskonfigurationen (Verdrehung um eine Achse senkrecht auf dem Molekül). Vergl. mit den gemessenen Werten in Abb.13. (Abb.43 entspr. Abb.42 in anderer Darstellung.)

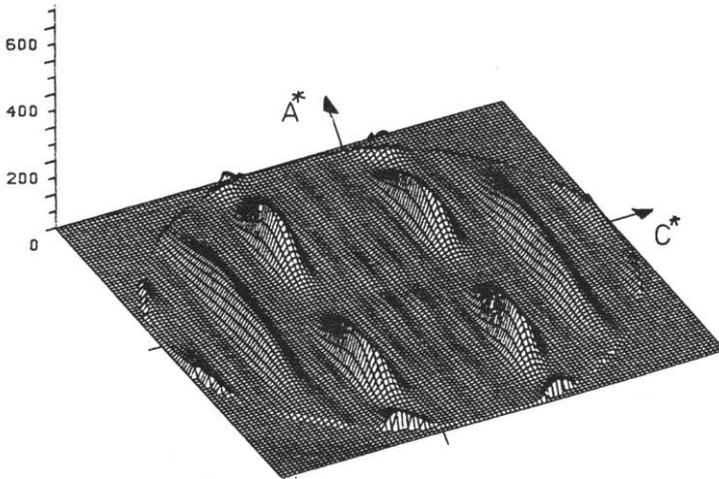


Abb. 43

Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der C^*/A^* -Ebene für 14 Konfigurationen: up/down und jeweils sieben Rotationskonfigurationen (Verdrehung um eine Achse senkrecht auf dem Molekül). Man vergleiche mit den gemessenen Werten in Abb.14. (Abb.42 entspr. Abb.43 in anderer Darstellung.)

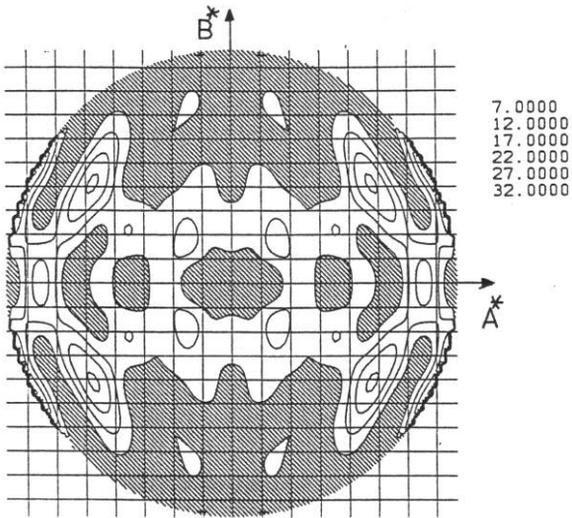


Abb.44 Die berechnete diffuse Streuung $I_2 = I_2^a + I_2^b$ in der A^*/B^* -Ebene für 14 Konfigurationen: up/down und jeweils sieben Rotationskonfigurationen (Verdrehung um eine Achse senkrecht auf dem Molekül). Vergl. mit Abb.45.

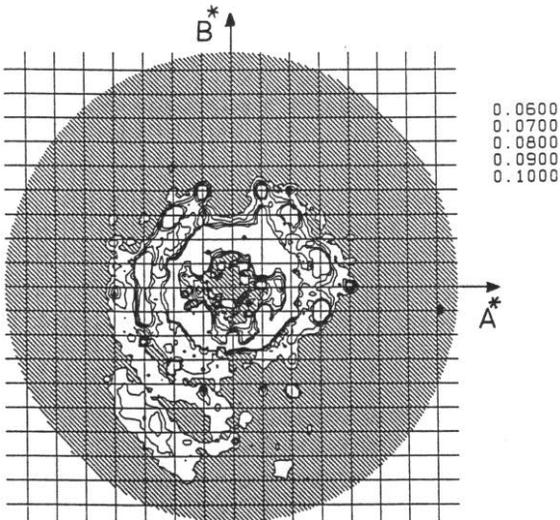


Abb.45 Gemessene Streuintensität in der A^*/B^* -Ebene entsprechend Abb.15. Die niedrigeren Höhenschichtlinien zeigen Ähnlichkeiten mit den theoretischen Werten für die unkorrelierte Streuung, wie sie in Abb.44 wiedergegeben sind.

4.3. κ -Streuung

4.3.1. Allgemeines

Im vorigen Kapitel wurden die X-Bereiche betrachtet. Als ihren Ursprung nehmen wir die näherungsweise unkorrelierte statische Abweichung vom idealen Kristall an. Wir sind davon ausgegangen, daß jedes Molekül zwei mögliche Grundorientierungen (up/down) hat. Und daß es weiterhin um gewisse Werte statisch aus der mittleren Lage ausgelenkt ist. Es wurde argumentiert, daß die verschiedenen möglichen Orientierungen eines Moleküls zu Auslenkungen der Nachbarmoleküle bezüglich der mittleren Lage führen. Wir haben aber nicht berücksichtigt, daß es bei diesen Auslenkungen eine Korrelation unter den Nachbarmolekülen geben kann. In dieser Korrelation ist aber gerade die Ursache für die diffusen Bereiche um die Bragg-Peaks (κ -Streuung) zu sehen. So kann man die diffuse Streuung in der Nähe der Bragg-Peaks (Huang-Streuung) bei anderen Kristallen durch Verunreinigungen, die langreichweitige Verzerrungen hervorrufen, erklären (7). In ähnlicher Weise kann man annehmen, daß jedes Molekül, das eine konkrete Orientierung (up/down) einnimmt, ein Verzerrungsfeld aufbaut, das für die korrelierte diffuse Streuung verantwortlich ist.

Bei den weiteren Überlegungen hilft die in 4.2. aufgestellte Vermutung, daß es keine Nachbarkorrelation bezüglich der Up-down-Stellung der einzelnen Moleküle gibt. Man wird also das einzelne Molekül als statistische Störung im Kristall auffassen können. Die gesamten Überlegungen wären sicher komplizierter, wenn es domaineartige "Orientierungscluster". d.h. Gebiete mit vorzugsweise paralleler oder antiparalleler Anordnung der Moleküle, gäbe, die dann als Ganzes als Ursache für die Verzerrung ihrer Umgebung aufgefaßt werden müßten. Eine exakte Theorie wird sich sehr schwierig gestalten. Die Nachbarbausteine haben ja nicht nur drei Translationsfreiheitsgrade, wie das bei Atomkristallen der Fall ist, sondern auch drei Librationsfreiheitsgrade (zur Definition dieser

Freiheitsgrade siehe (S.60). Man wird sich in einer ersten Näherung mit einem sehr qualitativen Modell zufriedengeben müssen. ES wird allenfalls möglich sein eine Abschätzung darüber zu geben wie weit sich das Verzerrungsfeld um ein Molekül ausdehnt, genauere Analysen gehen über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und bedürfen tiefergehender Überlegungen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß man es hier mit sehr vielen Störstellen zu tun hat, und man somit nicht mehr davon ausgehen kann, daß diese entkoppelt sind. Jedes Molekül erzeugt ein solches Feld um sich, und somit gibt es genau soviele Störstellen wie Moleküle im Kristall.

4.3.2. Intensitätsbetrachtungen über die κ -Bereiche

Vielen Ansätzen zur Berechnung der korrelierten Streuung ist gemein, daß die Intensität proportional zu $\langle F \rangle^2$ ist (Gl.11); mit F: Formfaktor der Basis bestehend aus den beiden 'gemittelten' Molekülen pro Elementarzelle. D.h. die diffuse Streuung um die Bragg-Peaks ist proportional zur Intensität der Peaks selbst. Man sollte diese diffuse Streuung also besonders dort erwarten, wo $\langle F \rangle^2$ groß ist. Die durchgeführten Messungen bestätigen dies. Immer dort, wo $\langle F \rangle^2$ groß ist, findet sich auch hohe diffuse Streuung in der Umgebung der Peaks (vergl. jeweils Abb.46/Abb.13; Abb.47/Abb.11 und Abb.48/Abb.15).

Bei den schwächeren Bragg-Peaks wurde keine solche diffuse Streuung gemessen. Man kann hier leicht nachrechnen, daß man aufgrund der Strukturaktoren dieser Bragg-Peaks eine Intensität erwarten würde, die unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Auch an den Stellen, wo starke n-Streuung vorliegt und $\langle F \rangle^2$ groß ist, wie z.B. bei den Bragg-Peaks auf der C^* -Achse, kann man bei genauerer Analyse erkennen, daß in der Nähe der Peaks verstärkte diffuse Streuung vorhanden ist (s. Z.B. Abb.19). Somit sind die Ansätze, die den Proportionalitätsfaktor $\langle F \rangle^2$ enthalten, sicher für eine weitere Analyse geeignet.

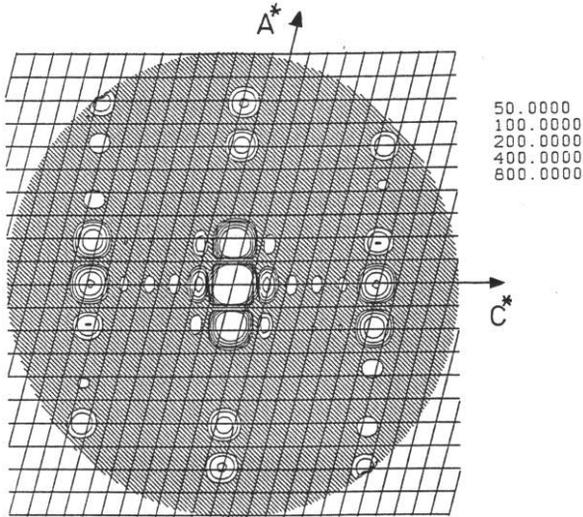


Abb. 46
 $\langle F \rangle^2$ in der C^*/A^* -Ebene. Ein Vergleich mit Abb. 13 zeigt eindeutig, daß die diffuse Streuung bei den Peaks immer dort gemessen wird, wo der Strukturfaktor der Elementarzelle groß ist. Man beachte besonders $(-2,0,0)$, $(-2,0,1)$ - $(-6,0,1)$, $(-6,0,+2)$ und $(-8,0,1)$, $(-8,0,2)$, $(-8,0,3)$.

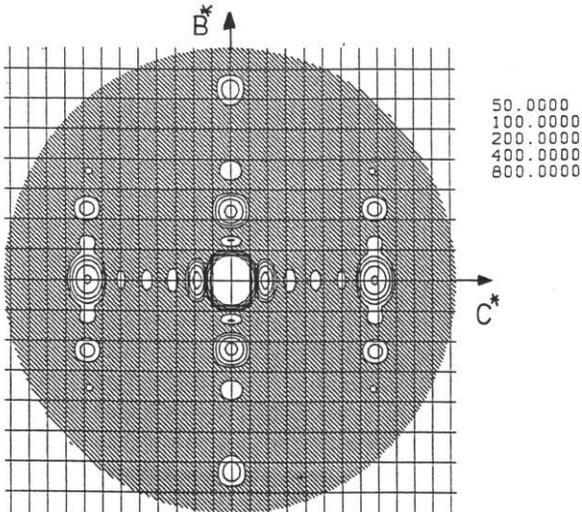


Abb. 47
 $\langle F \rangle^2$ in der C'/B^* -Ebene. Man vergleiche dies mit den Messungen aus Abb. 11 (bzw. Abb. 40). Auch in dieser Ebene sind die diffusen Bereiche bei den Peaks, für die der Strukturfaktor groß ist, eindeutig zu erkennen.

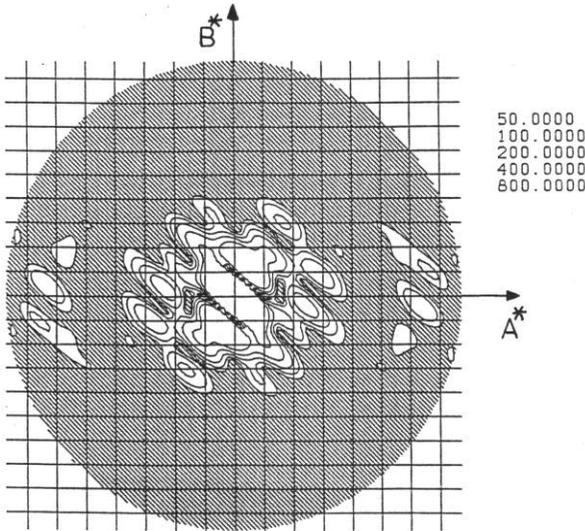


Abb.48
 $\langle F \rangle^2$ in der A^*/B^* -Ebene. In dieser Ebene ist im mittleren Bereich dieser Term besonders groß. In voller Übereinstimmung mit der Theorie hat man auch in diesem Bereich diffuse Streuung bei den Bragg-Peaks (Abb.15).

4.3.3. Genauer untersuchte r-Bereiche

ES wurden sowohl die Bereiche um die Bragg-Peaks $(2,0,-1)$, $(2,0,0)$ als auch die Bereiche um $(6,0,-1)$ und $(6,0,-2)$ näher untersucht. Es wurde auf einer Linie von $(2,0,-2.5)$ nach $(2,0,4.5)$ abgescannt (Abb.21). Die beiden letzten Bragg-Peaks wurden dann auch in einem Raster von 20×30 Meßpunkten genauer erfaßt (Abb.25, Abb.26). Ein besonders eindrucksvolles Ergebnis lieferte aber der Scan von $(6,0,-3.5)$ nach $(6,0,-0.5)$ (Abb.22). Dieser Scan erscheint für eine nähere Untersuchung auch deshalb als sehr gut geeignet, weil die Gerätefunktion $F(\mathbf{s})$ (S.45) hier nicht sehr stark schwankt. Der Kristall muß bei diesem Scan nur sehr wenig verdreht werden. (z.B. entspricht der Übergang von $(6,0,-1)$ nach $(6,0,-2)$ einer Verdrehung des Kristalls von etwa acht Grad, wogegen der Übergang von $(2,0,0)$ nach $(2,0,-1)$ eine Verdrehung des Kristalls um etwa 23 Grad erfordert. Die Detektorposition verändert sich in beiden Fällen um weniger als 0.5 Grad., Das zur Streuung beitragende Volumen und die

Absorptionswege im Kristall sind somit relativ konstant. In diesem Zusammenhang wäre sicher auch eine Messung durch die Peaks $(8,0,-3)$, $(8,0,-2)$ und $(8,0,-1)$ sehr nützlich. Allerdings konnte zum Zeitpunkt der Messung nicht erkannt werden, daß gerade diese Bereiche interessante Ergebnisse liefern würden. Bei weiteren Untersuchungen sollte dies aber unbedingt nachgeholt werden. Unter der Annahme, daß die Gerätefunktion im Bereich der Peaks $(6,0,-1)$ und $(6,0,-2)$ nur wenig variiert, sind mit Hilfe des Scans über diese Punkte bereits halbquantitative Aussagen möglich. Auch ohne ein exaktes Modell zu haben, kann eine Abschätzung über die Reichweite des Verzerrungsfeldes gemacht werden.

Wäre das Verzerrungsfeld analog dem bei Kristallen mit Verunreinigungsstellen, so sollte man einen Abfall der Streuintensität proportional zu $1/q^2$ erwarten (mit: q Abstand des Streuvektors vom jeweiligen Peak) (7). Dies ist aber nicht der Fall.

In einem ersten Fitversuch wurde an obige Messung für alle Punkte, die nicht zu nahe an den Peaks lagen, Hyperbeln mit variablem Exponenten angefitet. ES wurde ein linearer Untergrund zugelassen. (Gl.14)

Fitfunktion:

G1.14

$$Y = a + \frac{b}{(-2-x)^z} + \frac{c}{(-1-x)^z} + d x$$

Y: Intensität

a,b,c,d: Fitvariablen im Programm

x: Komponente des Streuvektors in C^* -Richtung

z: Exponent der Hyperbel

Es wurden Programmläufe für verschiedene z-werte durchgeführt. Je nachdem wie nahe die Punkte an den Peaks mitgenommen wurden, erhielt man etwas verschiedene Werte für das beste z. **Für z-werte** in der Nähe von 1 ergaben sich die geringsten Fehlerquadratsummen (s. Abb.49).

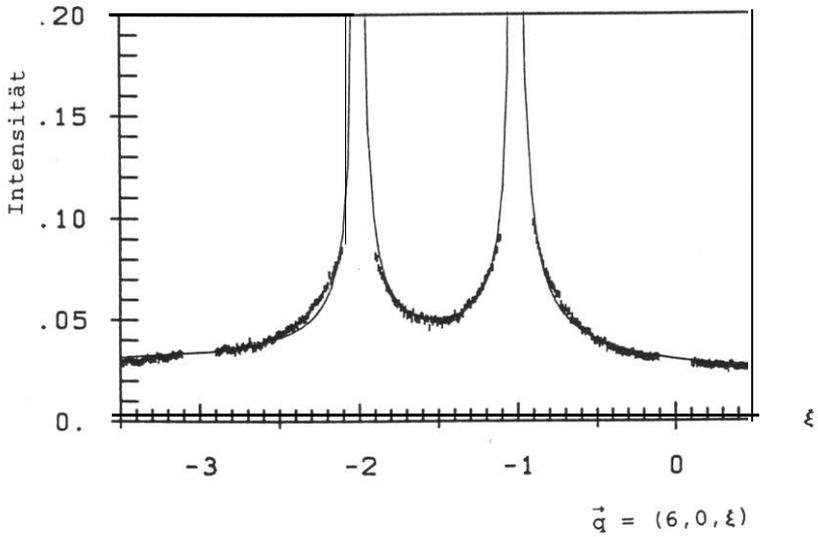


Abb.49
Versuch, die gemessene diffuse Intensität bei den Peaks $(6,0,-1)$, $(6,0,-2)$ (s.Abb.22) durch Hyperbeln $y=1/x^2$ anzufitten. Bei etwa $z=1$ ergibt sich die beste Übereinstimmung. Für die klassische Huang-Streuung (8) würde man $z=2$ erwarten.

Da der Exponent z für die diffuse Streuung (s. Abb. 49) deutlich kleiner als zwei ist, dem Exponent für die "klassische" Huangstreuung für Punktfehler (das Verzerrungsfeld geht dort übrigens mit r^{-2} wobei r der Abstand vom Punktfehler ist), ist anzunehmen, daß die zugrundeliegende Gitterstörung eine wesentlich kürzere Reichweite hat als dies dort der Fall ist.

Ein anderer Weg, dies nachzuprüfen, ist der, daß man den Term für die korrelierte diffuse Streuung I_3 (Gl. 15) über eine Modellvorstellung berechnet und das Ergebnis mit der Messung vergleicht.

Ein möglicher Ausdruck für diese korrelierte Streuung hat die Form:

$$\text{Gl. 15} \quad I_3 = \left| \sum_i F_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \cdot 1/|\vec{r}_i|^{\alpha}$$

F_i : Formfaktor des i -ten Moleküls

\vec{q} : Streuvektor

\vec{r}_i : Ortsvektor des i -ten Moleküls

α : Maß für die Reichweite der Gitterverzerrung

Dieser Ausdruck wurde in ein Programm gefaßt, wobei α variiert wurde. Bei der Huang-Streuung wäre $\alpha=2$ zu setzen. Man erkennt, daß sich eine besonders gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen bei $\alpha=4$ ergibt. d.h.: Auch auf diesem Weg erhält man das Ergebnis einer wesentlich kürzeren Reichweite als bei der Huang-Streuung. Wie ist nun zu erklären, daß die Gitterstörungen von sehr kurzer Reichweite sind?

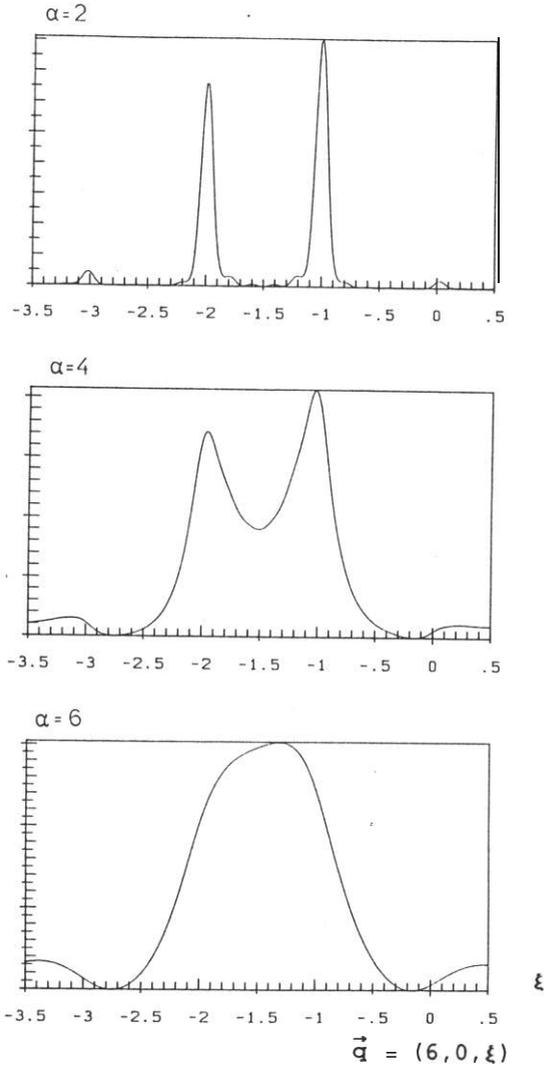


Abb.50
Die theoretische Intensität auf der Geraden $(6, 0, -3.5) \rightarrow (6, 0, 0.5)$ in der C^*/A^* -Ebene für die korrelierte Streuung nach Gl.15 für verschiedene α -werte. Diese Kurven sind abgesehen vom Untergrund mit den experimentellen Resultaten in Abb.22 zu vergleichen.

4.3.4. Modell der Dipolstörung

ES war bisher unsere Vorgehensweise von einem idealen Kristall auszugehen und dann stufenweise Abweichungen davon zuzulassen. Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen ist auch hier wieder der Modellkristall aus den 'gemittelten' Molekülen. Als Ursache der Gitterverzerrung wurde die konkrete Orientierung (up/down) eines Moleküls angenommen, wodurch auf die Umgebung natürlich eine andere Kraft ausgeübt wird als durch das hypothetisch angenommene 'gemittelte' Molekül. Sei $F_{\uparrow\downarrow}$ das Kraftfeld, das ein 'gemitteltes' Molekül auf seine 'gemittelte' Umgebung ausübt. Diese Kraft sei gegeben durch den Mittelwert der Kräfte von zwei entgegengesetzt orientierten Molekülen:

$$G1.16 \quad F_{\uparrow\downarrow} = 1/2 \cdot (F_{\uparrow} + F_{\downarrow})$$

Wir nehmen an, daß $F_{\uparrow\downarrow}$ auf die 'gemittelten' Moleküle in seiner Umgebung eine solche Wirkung hat, daß sich gerade ein regelmäßiges, ungestörtes Gitter ergibt. Ersetzen wir nun eines der 'gemittelten' Moleküle durch ein reales Molekül, so wird auf die Umgebung die Kraft F_{\uparrow} ausgeübt, dies ist aber identisch mit:

$$G1.17 \quad F_{\uparrow} = F_{\uparrow\downarrow} + 1/2 \cdot (F_{\uparrow} - F_{\downarrow})$$

D.h., der Ersatz eines der 'gemittelten' Moleküle durch ein reales entspricht der Oberlagerung mit einem Differenzfeld:

$$G1.18 \quad F_{\text{diff}} = 1/2 \cdot (F_{\uparrow} - F_{\downarrow})$$

Als Modell betrachten wir "Monopolfelder" (s. Betrachtung weiter unten) :

$$\text{Gl.19} \quad F_{\uparrow} \propto 1/r^2 \quad , \quad F_{\downarrow} \propto 1/r^2$$

Die Zentren der beiden Kräfte F_{\uparrow} und F_{\downarrow} seien etwas gegeneinander verschoben. (Dieser Ansatz ist durch die Ausführungen in (8) begründet.)

Das Störungsfeld F_{diff} hat dann Dipolcharakter. In Analogie zum elektrischen Dipol wissen wir, daß seine Wirkung nach außen hin viel schneller abnimmt, als die eines Monopols. Ein Fremdatom im Kristall, das zur mang-Streuung führt, wäre in diesem Modell als Monopolstörung zu betrachten. (Dafür ist das Verschiebungsfeld der Atome übrigens $\propto 1/r^2$. Das gibt nahe der Bragg-Peaks eine Intensität $\propto 1/q^2$; q Abstand des betrachteten Punktes im reziproken Raum vom Bragg-Peak. (8))

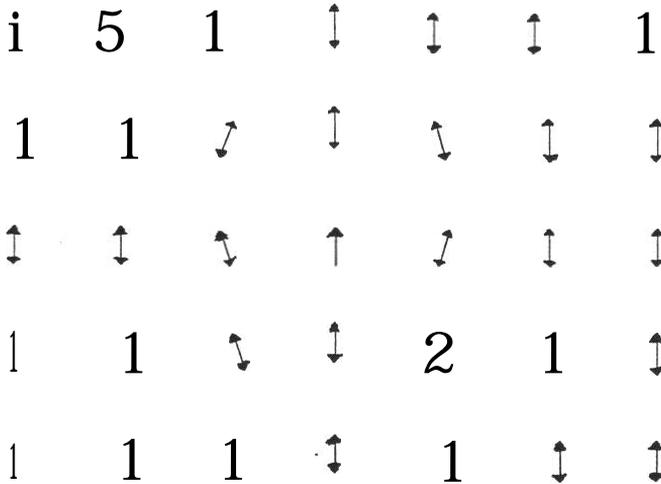


Abb.51
Der Ersatz eines gedachten 'gemittelten' Moleküls durch ein reales Molekül erzeugt lokale Gitterverzerrungen.

Ein Monopol hat eine wesentlich **größere** Reichweite als ein Dipol und somit fällt die diffuse Streuung im reziproken Raum bei Monopolstörung schneller ab als bei Dipolstörung. Das oben kurz angedeutete Modell, bei dem man ein 'gemitteltes' Molekül durch ein reales ersetzt, könnte auch die Grundlage von numerischen Berechnungen darstellen. Man könnte z.E. versuchen, **zu** ermitteln wie die 'gemittelten' Moleküle in der Umgebung eines realen Moleküls verkippt und verschoben werden. Man könnte dann weiter berechnen, welche diffuse **Streuung** ein solcher Modellkristall liefern würde und die Ergebnisse mit der Messung vergleichen.

Zitierte Literatur

- (1) L. Herbst, Bestimmung d. Lageänderung v. Molekülen durch Röntgendaten, Diplomarbeit, Inst. Prof. Kalus Uni Bayreuth 1982
- (2) R. Zallen. The Physics of Amorphous Solids, New York 1983, John Wiley & Sons
- (3) Betriebsanleitung: **Precision** Monochromator 611, Fa. Huber Diffraktometertechnik. Rimsting
- (4) Ashcroft Mermin, Solid State Physics. 1981 Tokyo, Holt-Saunders International, LDT
- (5) H. Heym, Herstellung u. Charakterisierung höchstreiner Mischkristalle für die Untersuchung von Energie- und Ladungstransport, Phys. Inst. Teil 3, Uni Stuttgart Prof. Karl 1980
- (6) L. & M. Amaoros Molecular Crystals: Their Transform? and Diffuse Stattering, 1968 New York, John Wiley & Sons
- (7) P. H. Dederichs. Diffuse Stattering from Defect Clusters near Bragg Reflections, Aug. 1971, Phys. Rev. B Vol. 4. No. 4 P. 1041
- (8) W. Sehmartz, Vacancies and Interstitials in Metals, North-Holland. Amsterdam 1969, P. 589
- (9) K. Kobashi, R. D. Etters, Theory of diffuse X-ray scattering due to orientational correlation in plastic molecular crystals. **Molecular** Physics, 1982, Vol. 46. No. 5. 1077-1083

weitere Literatur

- H.C. Alt, Röntgenpulverdiffraction an Naphthalin unter hydrostat. Druck bis 0.5 Gpa, Inst. Prof. Kalus Uni. Bayreuth, 1981
- A. Meresse, N.B. Chanh. J.R. Housty, H.&Y. Haget, Polymorphism of Beta-R-Substituted Naphthalene Derivates, J. Phys. Chem. Solids Vol. 47. No, 11. pp. 1019-1036, 1986
- Y. Takaki, K. Nakata, T. Taniguchi, K. Sakurai, Disordered crystal Structure of the gamma Form and Reversible Solid-Phase Transformations of P-Chlorobenzaraid, Acta Cryst. (1978). B34, 2579-2586
- M. A. Krivoglaz, Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals. New York 1969, Plenum Press
- B. E. Warren, X-Ray Diffraction. Reading 1969. Addison-Wesley Publishing Company
- c. B. Walker, X-Ray Study of Lattice Vibrations in Aluminium, Physikal Review Vol.103 No 3, Aug. 1956
- Johann Peisl Lattice Distortion, Elastic Interaction, and Phase Transitions of Hydrogen in Metals, Festkörperprobleme XXIV (1984)
- N.H. Andersen, K.N. Clausen, J.K. Kjems, J. Schoonman, A study of the disorder in heavily doped Ba(1-x)La(x)F(2+x) by neutron scattering, ionic conductivity and specific heat measurements J. Phys. C: solid State Phys. 19 (1986) 2377-2389
- G. H. W. Milburn, X-ray Crystallography, An Introduction to the Theory and Practice of Single-crystal Structure Analyse, London 1973, Butterworth & Co Ltd
- M.F.C. Ladd, R.A. Palmer, Structure Determination by X-Ray Crystallography, New York 1977, Plenum Press
- B. K. Vainshtein, Modern Crystallography I, Symmetry of Crystals Methods of Structural Crystallography, Heidelberg - New York 1981, Springer Verlag

- R. Becker, F. Sauter. Theorie der Elektrizität, Stuttgart 1973, B. G. Teubner
- B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Reading 1967, Addison-Wesley Publishing Company
- H. Jagodzinski, Allgemeine Gesichtspunkte **für** die Deutung diffuser Interferenzen von fehlgeordneten Kristallen, Advances in Structure Research by Diffraction Methods Vol. 1, Braunschweig Vieweg & Sohn, New York John Wiley & Sons
- P. H. Dederichs, The theory of diffuse x-ray scattering and its applications to the study of Point defects and their clusters, J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 3. Feb, 1973
- J. Epstein, T.R. Welberry, R.D.G. Jones, Analysis of the Diffuse x-ray Scattering from Substitutionally Disordered **Molecular Crystals:** Monoclinic 9-Bromo-10-methylanthracene, Acta Cryst. (1982). A 38. 611-618
- G. Bauer, E. Seitz, w. Just, Elastic Diffuse Scattering of Neutrons as a Tool for Investigation of Non-magnetic Point Defects, J. Appl. Cryst. (1975). 8, 162

Zusammenfassung

ES wurde die diffuse Röntgenstreuung von 2,3-Dimethylnaphthalin in allen drei Hauptstrebeneben vermessend. Überblicksmessungen lassen zwei eindeutig zu unterscheidende Arten der diffusen Streuung erkennen. Zum einen handelt es sich um diffuse Streuung, die sich über weite Teile des reziproken Raums erstreckt. Sie hat ihren Ursprung im näherungsweise statistischen Einbau der Moleküle im Sinne von up/down. Durch Vergleich der Meßdaten mit umfangreichen gerechneten Streubildern wurde die mittlere statische Verkipfung der Moleküle ermittelt.

Zum anderen handelt es sich um diffuse Bereiche, die bei den Bragg-Peaks konzentriert sind. Durch eine Analyse dieser Bereiche war es möglich erste Aussagen über die Reichweite von lokalen Gitterverzerrungen zu erhalten. Die Ursache dieser lokalen Gitterverzerrungen ist der statistische Einbau der Moleküle. Messungen mit Röntgenstrahlen lassen keine Aussage darüber zu, ob die Strahlen elastisch oder inelastisch gebrochen werden. Elastische Streuung hängt mit statischen Auslenkungen, inelastische mit dynamischen Auslenkungen (Phononen), zusammen. Durch Vergleich mit diffus-elastischen Neutronenstreudaten, wie sie ein anderer Mitarbeiter des Instituts gewonnen hat, konnte die statische Natur der gemessenen Gitterverzerrungen und damit die wesentlichen Modellannahmen bestätigt werden.

Danksagung

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. J. Kalus für das interessante Thema und die sehr gute Betreuung meiner Diplomarbeit. Ein ganz besonderer Dank ergeht auch für die Möglichkeit, an Neutronenmessungen am Versuchsreaktor in Grenoble teilnehmen zu können.

Herrn Wörlen möchte ich ganz herzlich für die gute Zusammenarbeit danken. und dafür, daß er sich stets Zeit genommen hat mich bei meinen Fragen zu unterstützen.

Für die Einweisung in die Apparatur und für die Hilfe bei den Problemen, die zu Beginn der Arbeit aufgetreten sind, sei Herrn Ludwig Herbst sehr herzlich gedankt.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Hurych. der stets mit viel Humor und Sachverstand bei der Behebung von auftretenden Problemen zur Seite stand.

Auch allen anderen Institutskollegen, die mich bei der Durchführung meiner Diplomarbeit unterstützt haben, sei an dieser Stelle sehr herzlich gedankt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich eidestattlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Diffuse X-ray scattering on molecular crystals

Richard Schubert, diploma work, 84 pages, 51 figures, University of Bayreuth / Germany, Oct. 1987

Abstract

The diffuse X-ray scattering of 2,3-dimethyl-naphtalene has been measured in all three scattering planes. Overview measurements show two distinct kinds of diffuse scattering. First, there is a diffuse scattering which is observed over wide areas of the reciprocal lattice. It is caused by the practically statistical orientation of the molecules in the lattice (up/down). Comparing the measurement results with many calculated scattering diagrams an average statistical tilt of the molecules could be derived. The second kind of diffuse scattering is concentrated near the Bragg peaks. Analyzing these areas, it was possible to derive first values of the scale length of local lattice distortions. These local lattice distortions are caused by the statistical orientation of the molecules. X-ray measurements do not allow to determine, whether the scattering is elastic or inelastic. Elastic scattering is linked to static distortions, inelastic scattering to dynamic distortions (phonons). Comparing the results with diffuse-elastic neutron scattering measurements, which have been performed by another collaborator of the institute, the static nature of the lattice distortions could be verified. Thus, an essential assumption of the used model could be confirmed.

whole text, in German:

This PDF-file has been created by OCR. If you have any doubts about the correct conversions of indices etc. you might want to consult the original scanned paper also provided online in the publication list indicated below.

R. Schubert has started up his own business in Berlin in January 2002 and can currently be contacted at:

fon: +49 30 / 6120 1336

mobile: +49 172 / 3235121

www.schubertconsulting.de

rs@schubertconsulting.de

Further material relating to non-contact sensing and microwave measurement can be found in the publication list (papers: 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18):

http://www.stereoscopicsscanning.de/Portrait/portrait_links.html

Some of the papers are available online others are available upon request.