

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 Röntgengenerator 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

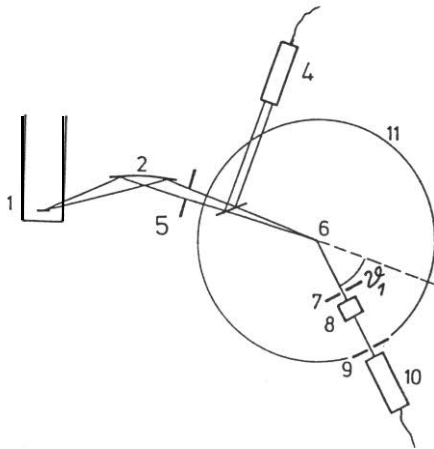
Linearverstellungen. zwei Winkelverstellungen und dem Probenhalter.

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

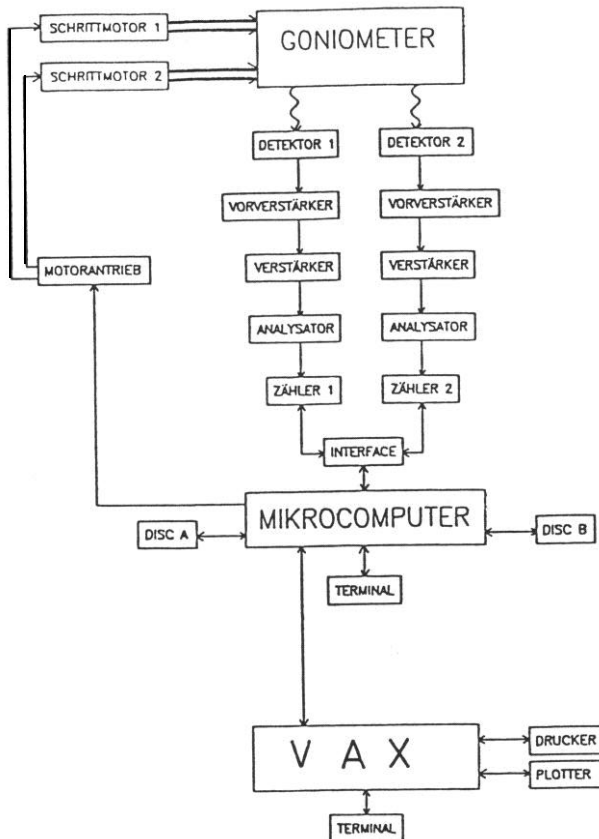


Abb. 3
Aufbau der Steuerung und Datenerfassung

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:

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

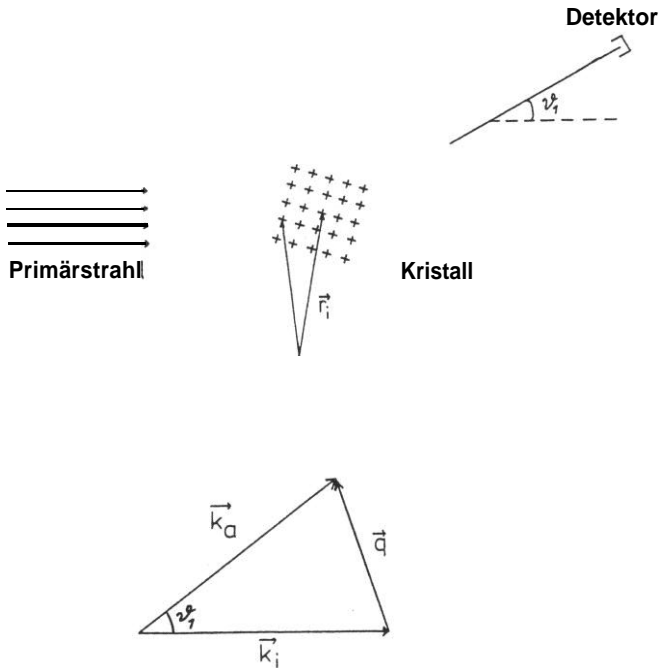


Abb.4

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)):

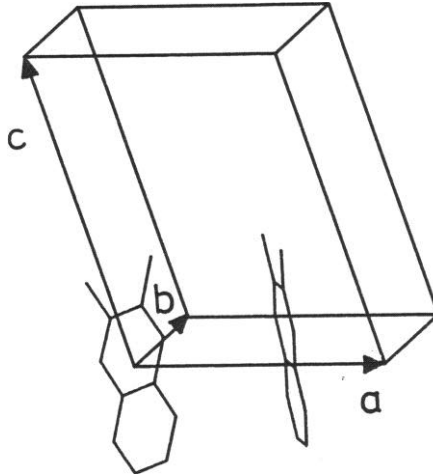


Abb.5

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

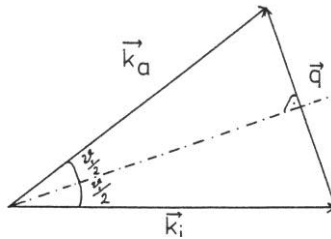


Abb.6

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).

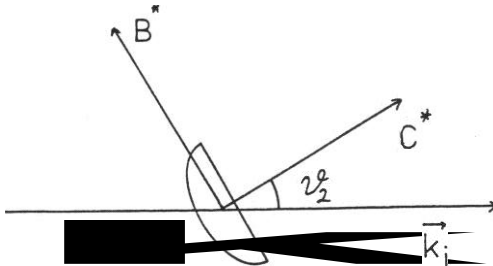


Abb.7 Zur Definition des Probenwinkels ϑ_2 : Beispiel:
 C^*/B^* -Ebene justiert: $V_1=C$, $V_2=B^*$

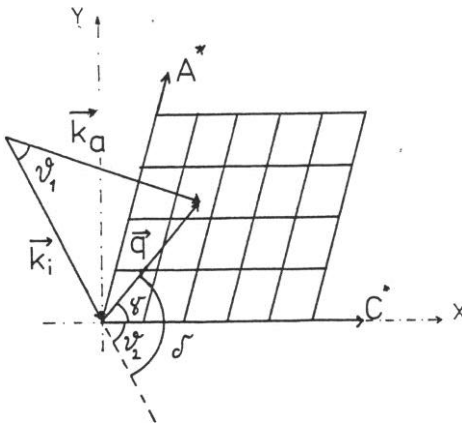


Abb.8 Die Orientierung des reziproken Gitters und damit des
 realen Gitters im Raum. Es gilt:
 $\delta = \vartheta_2 + \gamma$.
 δ : Winkel zwischen \vec{q} und \vec{k}_i
 γ : Winkel zwischen \vec{q} und V_1
 (Für die weiteren Berechnungen wurde das kartesische
 Koordinatensystem (x,y) eingeführt.)

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.

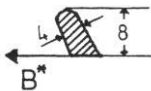
Autojustierprogramm:

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.

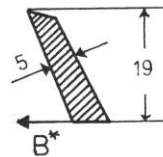
1.3. Justieren der Probe

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

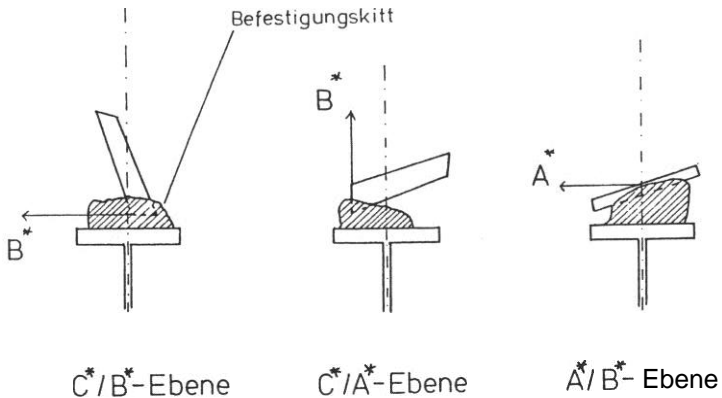


Abb.10

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.

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.