

Weitere Verallgemeinerung :

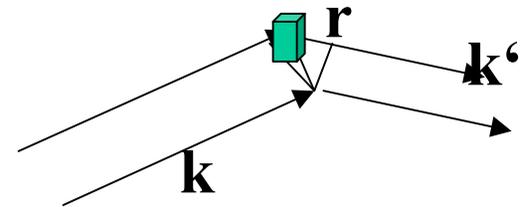
nicht Überlagerung von Punkten sondern von einer Streudichte
z.B. Elektronen-Dichte bei Röntgenstrahlung !

$$S = \int dV \cdot n(\vec{r}) \cdot e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}}$$

Streudichte translationssymmetrisch!

$$n(\vec{r}) = \sum_{G \in RG} n_G \cdot e^{iG \cdot r}$$

$$\Rightarrow S = \sum_{G \in RG} \int dV \cdot n_G \cdot e^{i(\vec{G}-\vec{\Delta k}) \cdot \vec{r}}$$
$$= \begin{cases} V \cdot n_G & \text{für } \Delta k = G \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$



-das heißt : die gemessenen Strukturfaktoren sind die Fourierkoeffizienten der Fourierzerlegung der translationssymmetrischen Streudichte !

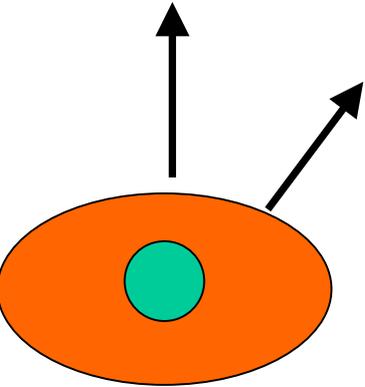
Achtung : hier ist $V \gg V_{\text{zelle}}$ in der Regel $V = N V_{\text{zelle}} \sim 10^{23} V_{\text{zelle}}$

- falls $\Delta k = G$ erfüllt ist, ist der Strukturfaktor S :

$$S(G) = N \cdot \int_{\text{Zelle}} dV \cdot n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

- hierbei lässt sich $n(r)$ als Überlagerung der einzelnen Atome darstellen : $n(r) = \sum n_j(r-r_j)$ mit r_j der Position des Atoms j

Intensitäten der Reflexe → komplette Strukturinformation



$$S_G = \int_{\text{Zelle}} dV n(r) \exp(-iG \cdot r) \quad n(r)\text{-Streudichte; Strukturfaktor}$$

$$= \sum_j f_j \cdot \exp(-iG \cdot r_j)$$

$$f_j = \int dV \cdot n_j(\rho) \exp(-iG \cdot \rho) \quad \text{Atomformfaktor (tabelliert!)}$$

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]$$

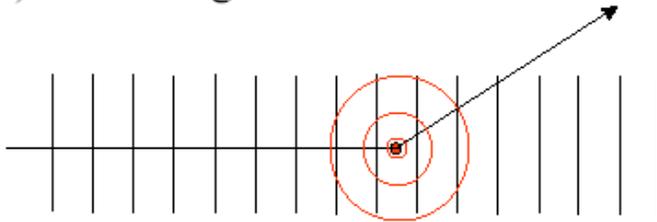
- weitere Verschmierung durch thermische Bewegung oder Unordnung

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] * \exp\left(-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2\right)$$

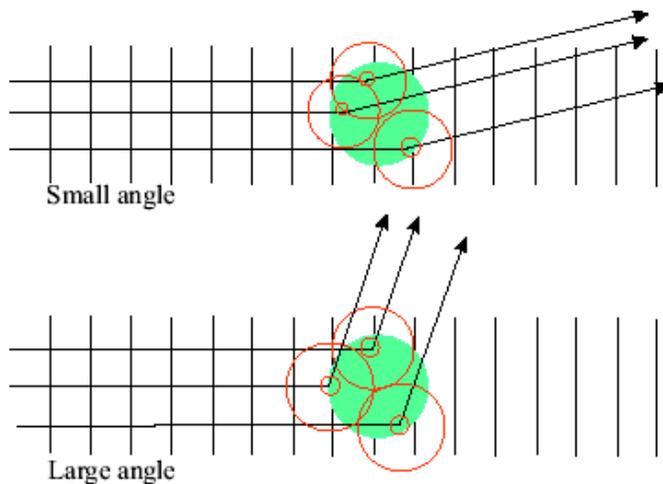
- aber : man misst $F_{(hkl)}^2$ Verlust der Phaseninformation
bei Zentrosymmetrie nur Vorzeichen !!

Formfaktor

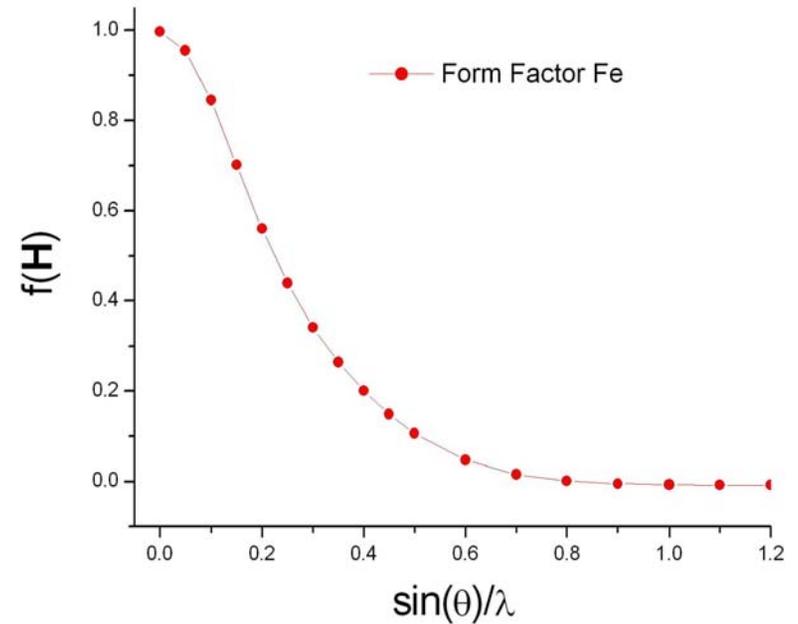
(a) scattering from nucleus



(b) scattering from electrons



Formfaktor : Fe äußere e⁻



- Vorwärtsstreuung : volle Streukraft
- Rückwärtsstreuung : Phasenunterschied der Elektronenhülle

Einfache Beispiele :

a) Bravais-Gitter (Elemente) :

Primitive Gitter mit Atom bei $(x,y,z)=(0,0,0)$

$F=f(hkl)$ Formfaktor des Atoms bei Länge von $G(hkl)$

Raumzentriert : $(x_1,y_1,z_1)=(0,0,0)$ und $(x_2,y_2,z_2)=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

damit $F(hkl)=f(hkl)[1+\cos(2\pi \cdot 0.5 (h+k+l))]$

$= 1$ $(h+k+l)$ gerade

$=0$ $(h+k+l)$ ungerade

damit $F(hkl)=2$ für $(h+k+l)$ gerade und 0 für $(h+k+l)$ ungerade

C-zentriert : $(x_1,y_1,z_1)=(0,0,0)$ und $(x_2,y_2,z_2)=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

damit $F(hkl)=f(hkl)[1+\cos(2\pi \cdot 0.5 (h+k))]$

$=2$ für $(h+k)$ gerade und 0 für $(h+k)$ ungerade

F-zentriert : $(x_1,y_1,z_1)=(0,0,0)$ und $(x_2,y_2,z_2)=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

$(x_3,y_3,z_3)=(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ und $(x_4,y_4,z_4)=(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$

damit $F(hkl)=f(hkl)[1+\cos(2\pi \cdot 0.5 (h+k))] + \dots$

$= 4$ für $(h+k)$ und $(k+l)$ gerade und 0 sonst

III.5 Praktische Strukturbestimmung durch Beugung

Prinzip man beobachtet die Intensität, um die Struktur
(=: Bravais-Gitter plus Basis) bestimmen zu können

Position der Bragg-Reflexe (2θ) \rightarrow a,b,c und α,β,γ entsprechen
der d-Wert-Formel

Intensität der Reflexe $I(hkl) \rightarrow$ Struktur der Basis

ABER : man misst $I(hkl) \sim F^2(hkl)$ Amplitude der gestreuten Strahlung
zum Quadrat

\rightarrow Verlust der Phaseninformation !

\rightarrow Bestimmung der Struktur durch Fourier-Rücktransformation
ist nicht möglich !!!

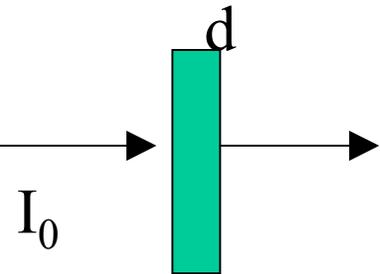
MERKE : fehlende Phaseninformation ist ein zentrales Problem
der Strukturbestimmung mittels Beugungsmethoden !

VORGEHEN : Verfeinern eines Strukturmodells gegen $I(hkl)$ -Daten

III.5.1 Geeignete Wellenarten

Die intra-atomaren Abstände im Gitter sind von der Größenordnung 1-10 Angstrom \rightarrow Wellenlänge der Strahlung muss in dieser Größenordnung liegen, um Beugungsphänomene (Interferenzen) zu beobachten.

Zusatzbedingung : Absorption sollte gering sein



$I = I_0 \exp(-\mu d)$ μ ist der Absorptionskoeffizient
Eindringtiefe $d_0 = 1/\mu \rightarrow I = I_0/e$
im Idealfall sollte $d \ll d_0$ sein

a) Elektromagnetische Strahlung

$\hbar\omega = h\nu = h c/\lambda$ für $\lambda = 10^{-8} \text{cm}$ $h\nu = 12.3 \text{keV}$ also Röntgen-Bereich
aber Absorption ist $\mu \sim 1-100 \text{cm}^{-1}$

das heißt Kristalle sollten im Bereich 0.1mm Durchmesser liegen

Elektro- magnetisches Spektrum

Transversale EM Wellen

Wellenlänge λ

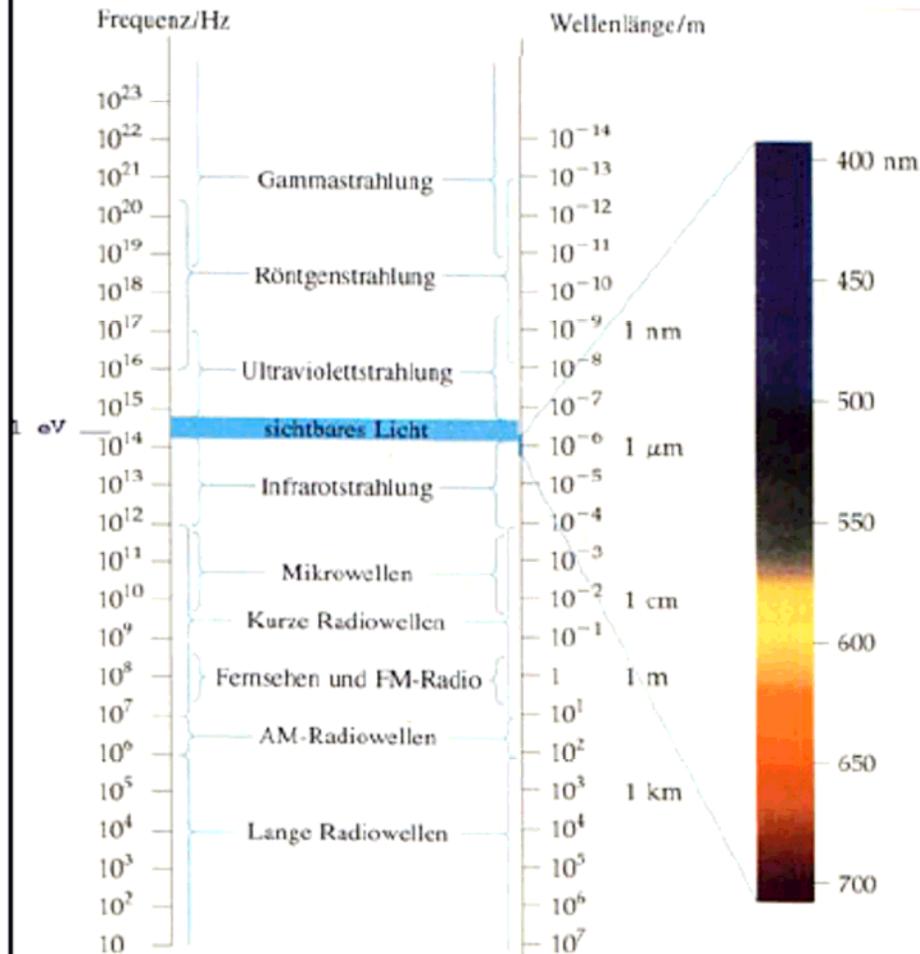
Frequenz f

Lichtgeschwindigkeit c
($2.998 \cdot 10^8$ m/s)

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad \text{Vakuum}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \frac{c}{f}$$

Medium mit Dielektrizitätskonstante ϵ_r
und Permeabilität μ_r



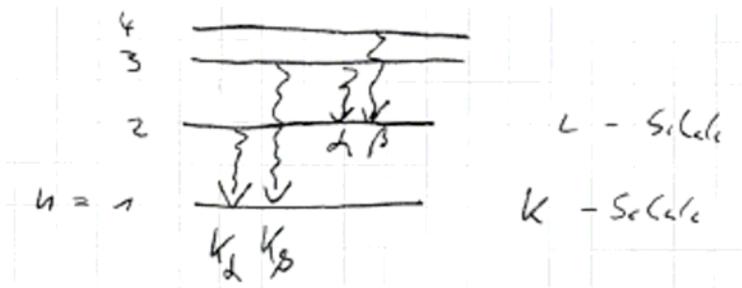
-die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung erfolgt über die Elektronenhülle und ist proportional zur Anzahl der Elektronen Z
 die Wechselwirkung ist nicht lokal →

$f(Q)$ Formfaktor ist zu berücksichtigen.

Erzeugung von Röntgenstrahlung :

konventionell: Elektronen werden beschleunigt und treffen auf die Anode :

- a) durch Abbremsung entsteht ein Kontinuum von Strahlung mit $E_{\max} = eV$ ($V =$ Beschleunigungsspannung)
- b) charakteristische Strahlung des Anodenmaterials

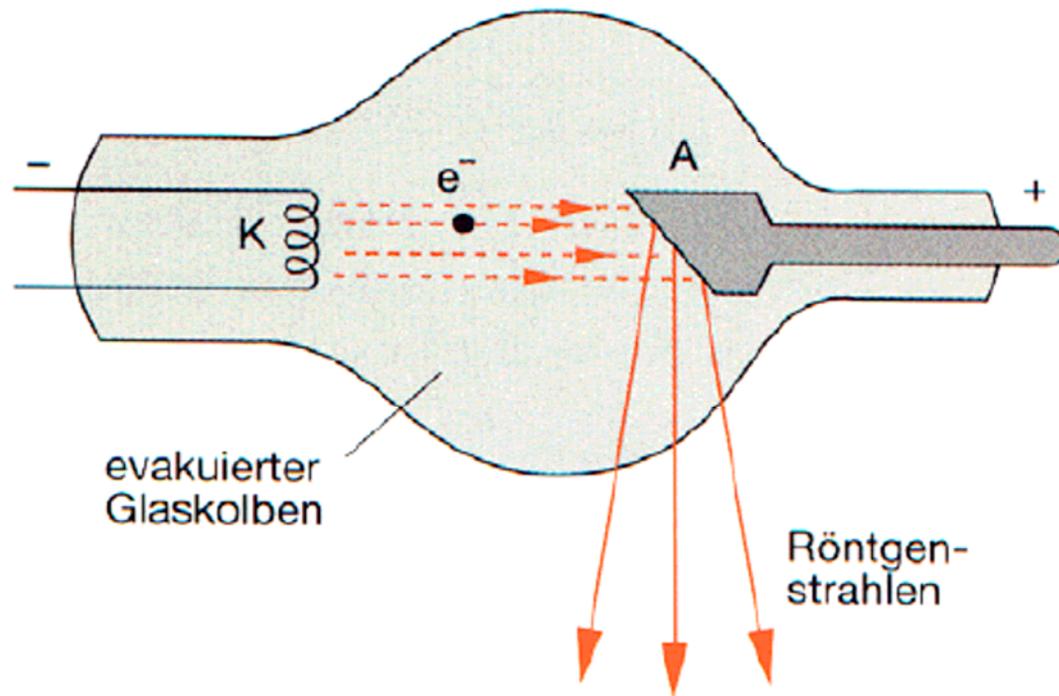


-zusätzliche Aufspaltung durch Feinstruktur

Cu $K\alpha_1$ $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$

Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$

Röntgenröhre



Wilhelm Conrad Röntgen 1845-1923



1895: Discovery of
X-Rays

Bremsstrahlung

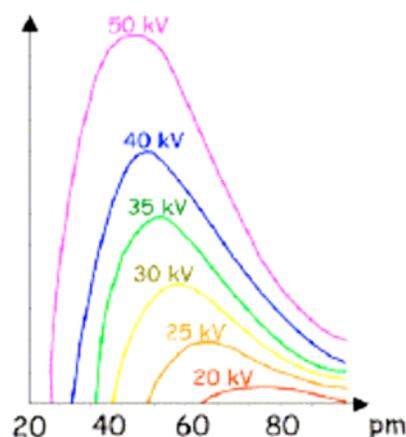
Bremsstrahlung



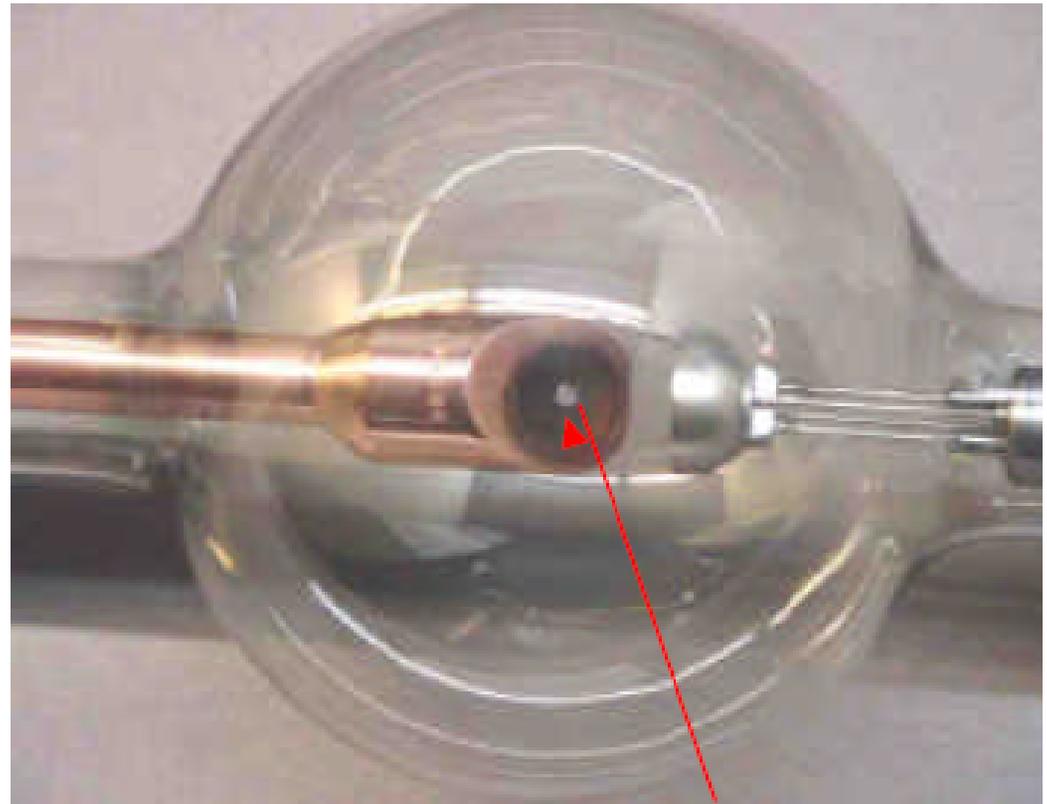
Beschleunigung: $W_{\text{kin}} = eU$
=> Energie pro e- ist max. eU
=> Bei WW wird max. eU frei
=> λ_{\min} entspricht eU

(B) $U = 35 \text{ kV}$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{W} = \frac{hc}{eU} = \frac{4,14 \cdot 10^{-15} \cdot 3,0 \cdot 10^8}{35 \cdot 10^3} \text{ m}$$
$$= \underline{35 \text{ pm}}$$



Leistungs-Röntgenröhren



Wasserkühlung

Brennfleck

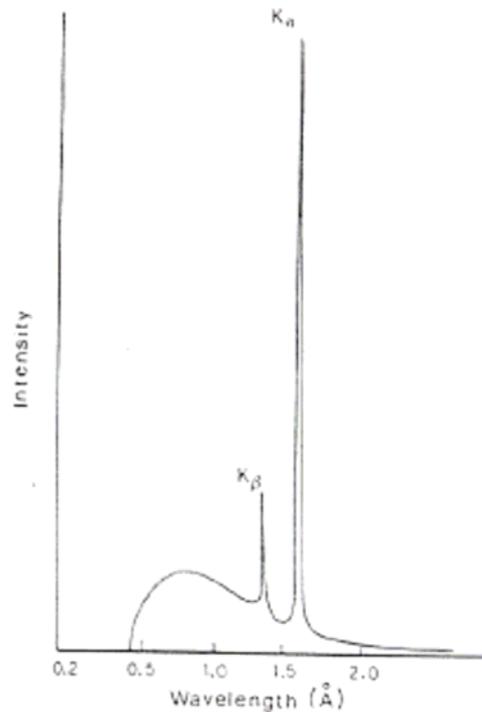
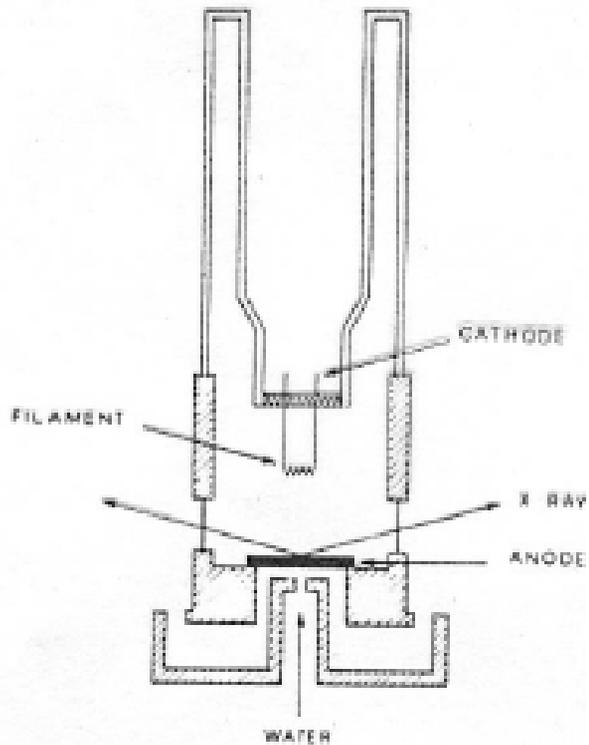
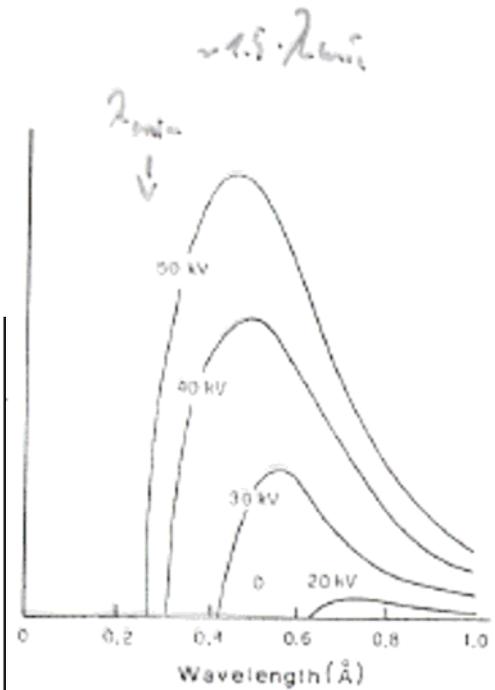
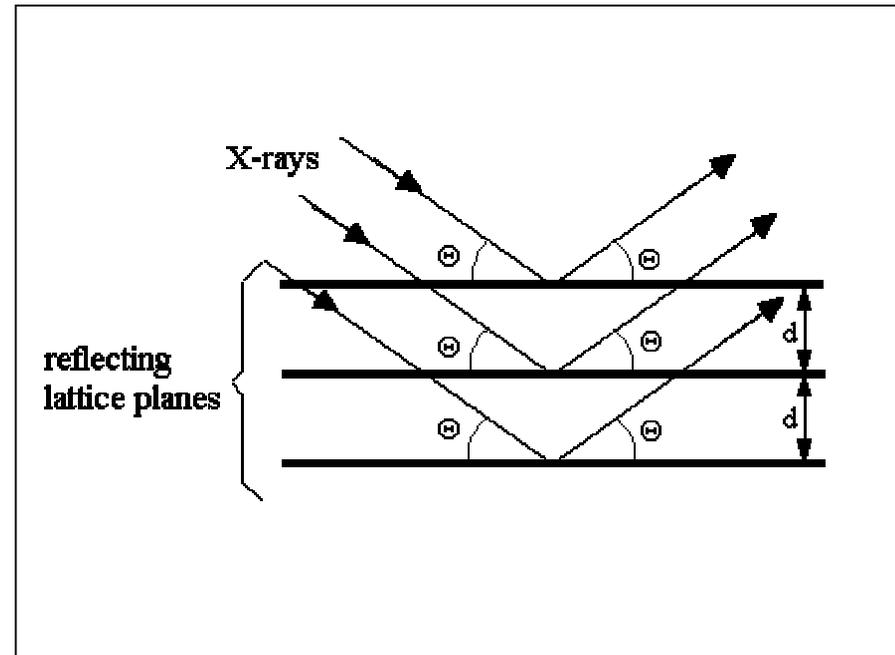


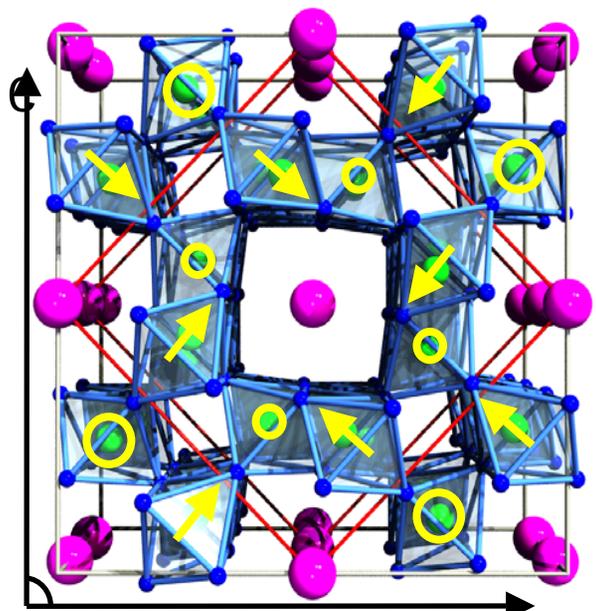
Fig. 4.2. Characteristic spectrum of copper superimposed on the white radiation spectrum. Notice the ratio of the relative intensities of the K_{α} and K_{β} lines.



4.1. X-ray white radiation spectra as a function of the accelerating voltage.

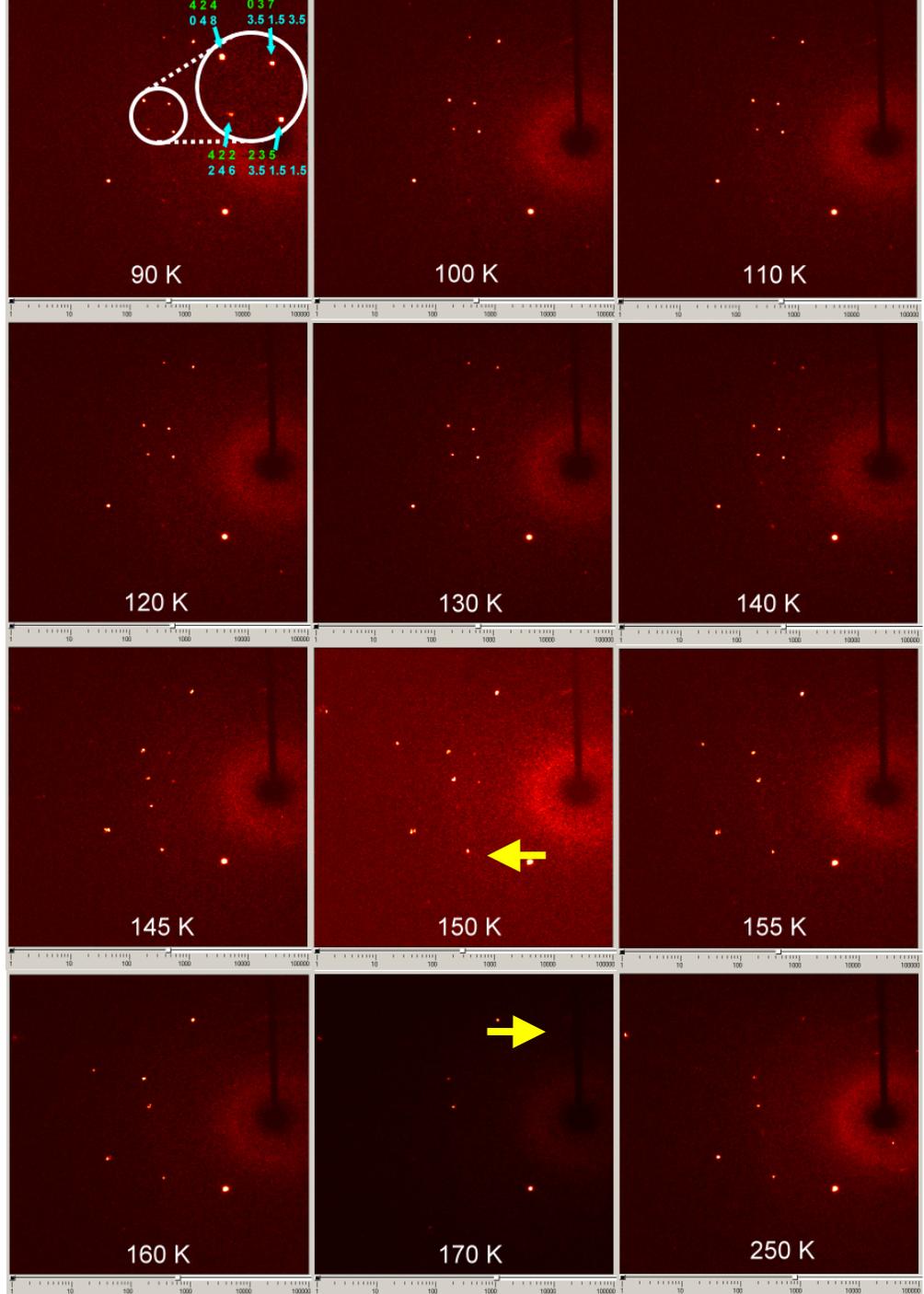
Röntgen-Anlage zur Erforschung von Festkörpern





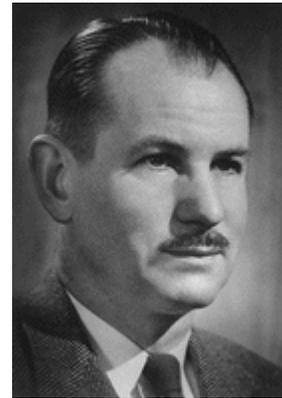
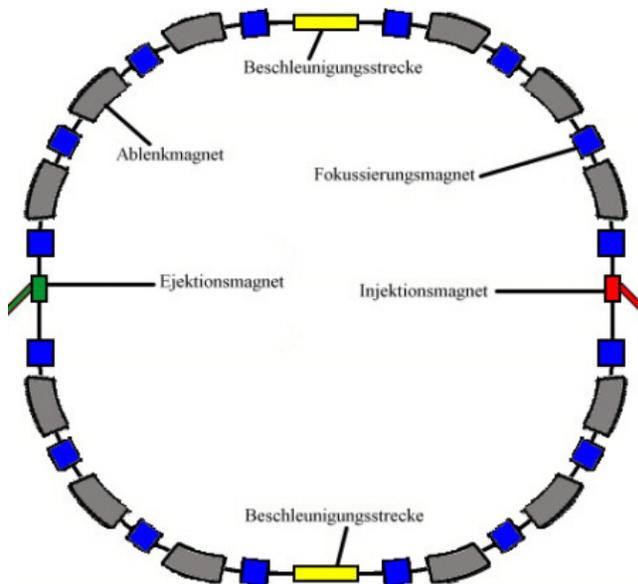
$\beta \sim 90.15^\circ$ (I2/m)

Superstructure reflections for $T < T_C$



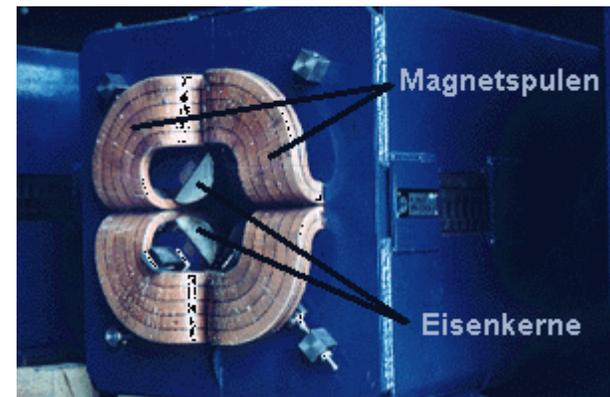
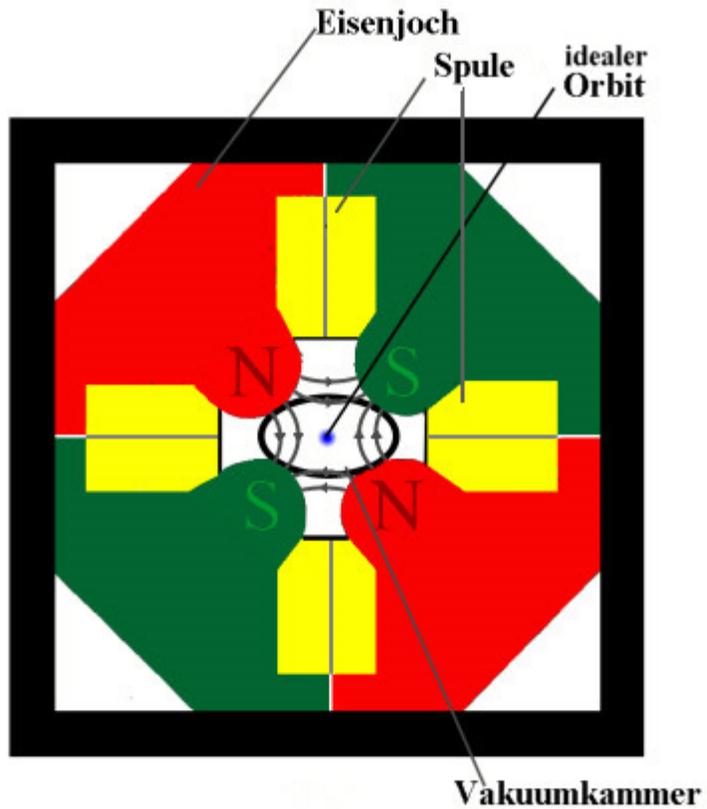
Kreisbeschleuniger : Synchrotron

Ablenkung durch Magnetfelder → Strahlung
Vorteil : deutlich höhere Brillianz



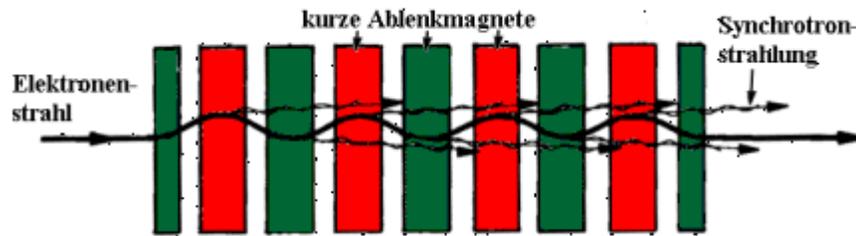
McMillan baute 1945 das erste 320-MeV-Elektronen-Synchrotron an der Universität von Kalifornien. Ab dem Ende der 50er Jahre wurden eine ganze Reihe von Synchrotrons weltweit errichtet.

Quadrupol-Magnete zur Fokussierung des Strahls

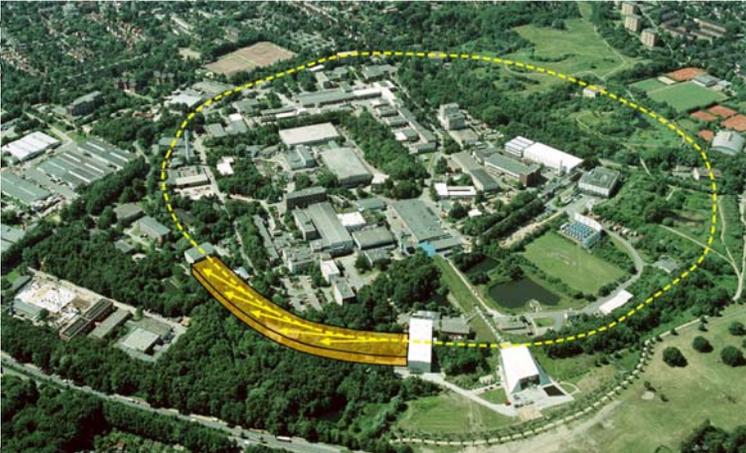
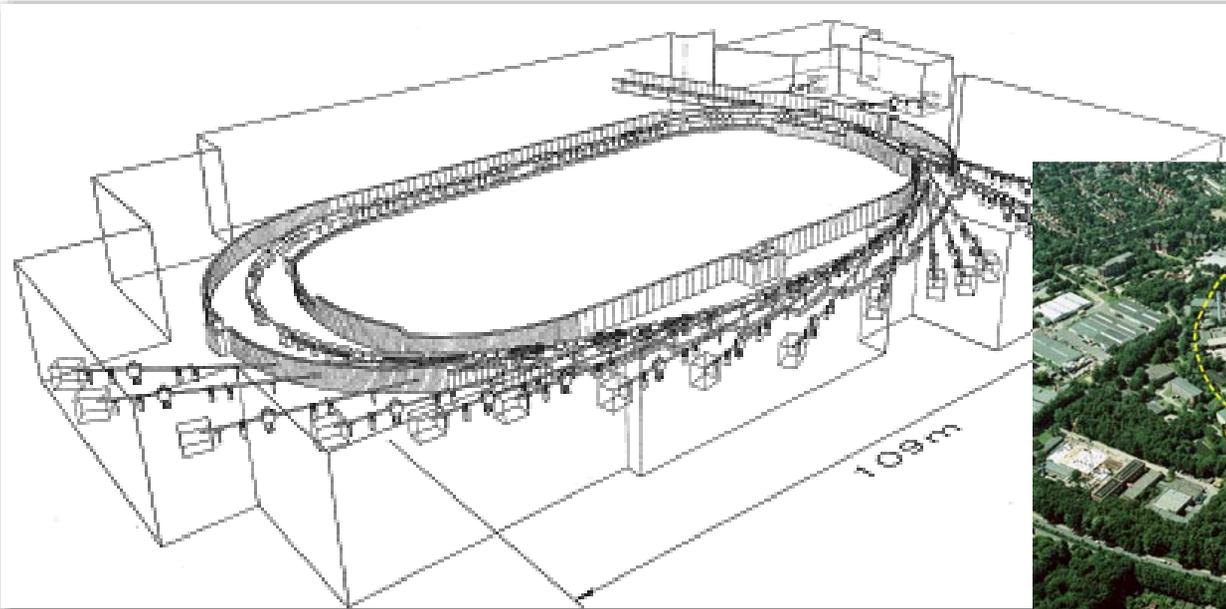


Synchrotron-Strahlung bei Ablenkung

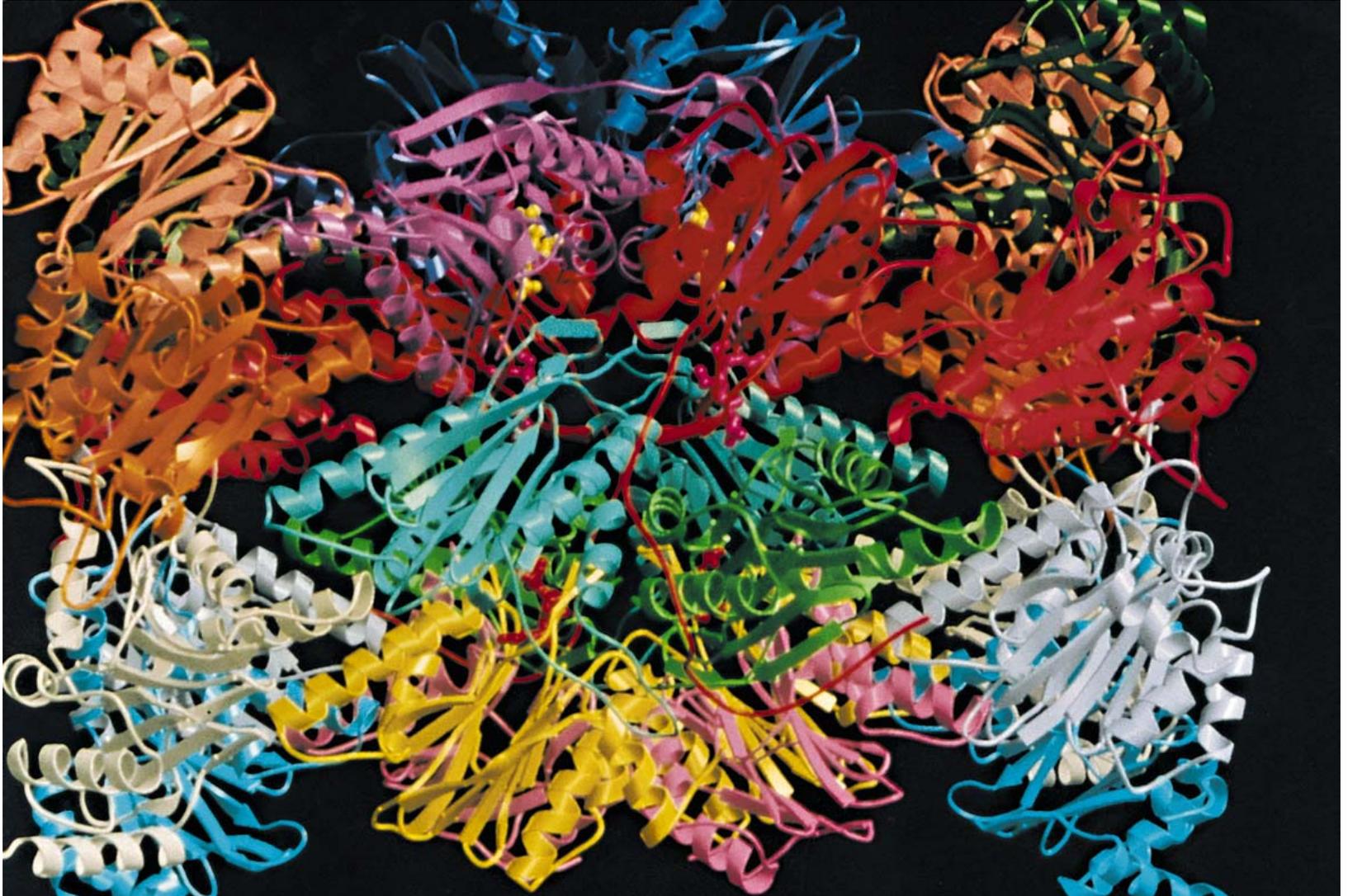
Wiggler-Magnet



HASYLAB Hamburg



Eiweiß-Molekül



b) Materie-Wellen

- **Elektron** $E_{\text{kin}} = eU = 0.5mv^2 = p^2/(2m)$ mit $p = \hbar k = \hbar 2\pi/\lambda$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

$$\lambda = 1 \text{ \AA} \hat{=} e \cdot U = 150 \text{ eV}$$

- Nachteil : Elektronen haben zu hohe Wechselwirkung mit Materie
Proben dürfen nur 10-100 Å dick sein
 - quantitative Auswertung nach wie vor schwierig !
 - aber Elektronen sind sehr gut geeignet für Oberflächen
- Los Energy Electron Diffraction

Neutron : da $m_{\text{neutron}} \sim 1839 m_{\text{Elektron}}$ ist $E(\text{neutron}) = 1/1839 E(\text{Elekt.})$
bei gleicher Wellenlänge

$$\lambda = 1 \text{ \AA} \Leftrightarrow E = 0.085 \text{ eV} \sim 982 \text{ K}$$

thermische Neutronen ($kT = 300 \text{ K} \sim 0.03 \text{ eV} = 30 \text{ meV}$) $\rightarrow \lambda = 1.5 \text{ \AA}$

Nobelpreise Neutronen

The Nobel Prize in Physics 1935



James Chadwick



"for the discovery of the neutron"

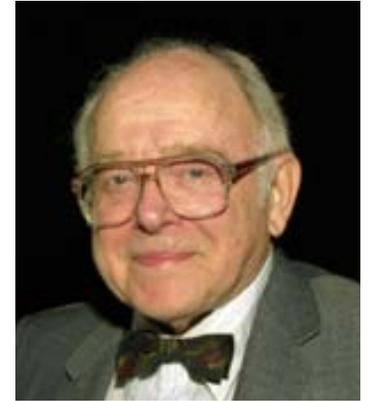
The Nobel Prize in Physics 1994

"In simple terms,
Clifford G. Shull (1915-2001)
has helped answer the question of
where atoms are,

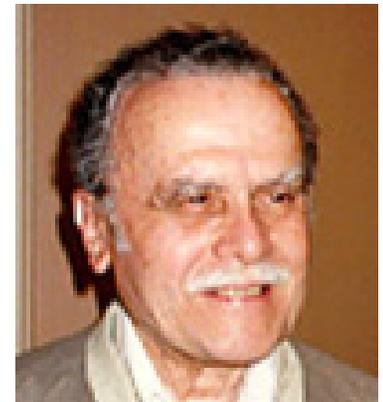
and

Bertram N. Brockhouse
(1918-2003)
the question of **what atoms do**",
(Nobel citation)

"for pioneering contributions to the development of neutron scattering techniques for studies of condensed matter"



"for the development of the neutron diffraction technique"



"for the development of neutron β - γ spectroscopy"

Was sind die Charakteristika von Neutronen ?

- 1) Masse vergleichbar zu Kern-Massen → elastische und inelastische Streuung
- 2) Wellenlänge 1-5Å im Bereich der Gitterabstände
- 3) nukleare und lokale Wechselwirkung : keine Z-Abhängigkeit
→ $V(r) = b \cdot \delta(r)$
- 4) Energie im Bereich 1-100meV vergleichbar zu der von Phononen
(x-ray : Cu-K hat $8 \cdot 10^6 \text{meV}$ → Energieauflösung besser als 10^{-7})
- 5) das Neutron hat einen Spin $\frac{1}{2}$ und ein magnetisches Moment

- Kontrast : leichte & schwere Atome
- Magnetismus
- Experimente bei grossem Streuvektor möglich
- Messungen in der ganzen Brillouin-Zone (inelastisch)

Beispiel : Thermische Neutronen

Energie : 5THz = 20.68meV = 240K = 167cm⁻¹

Wellenlänge : 2.0Å Wellenvektor : 3.14 Å⁻¹

Geschwindigkeit : 1988 m sec⁻¹

ABER : Quellen sind teuer und schlecht !!!

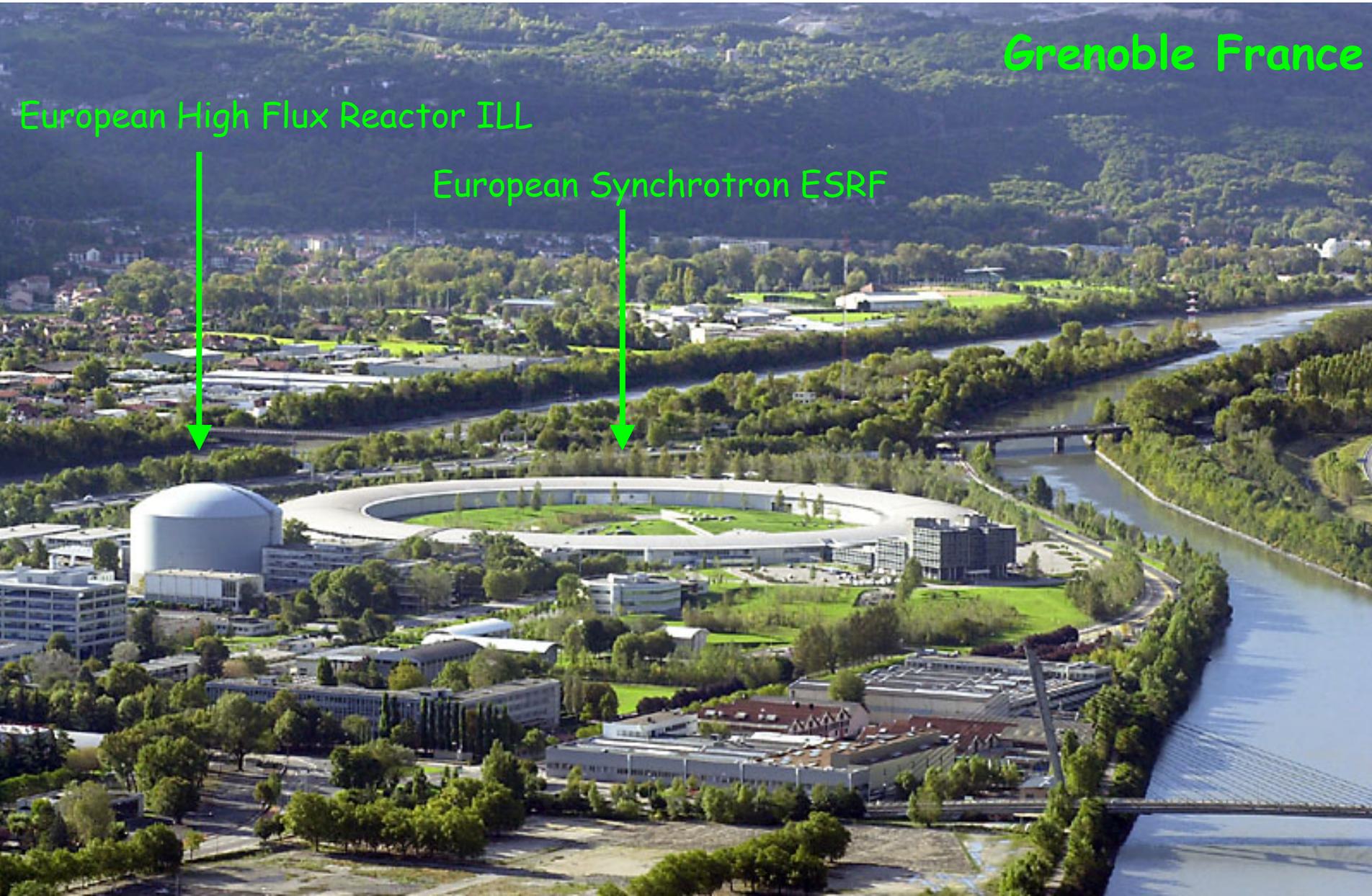
Großanlagen zur Erforschung von Festkörpern

Grenoble France

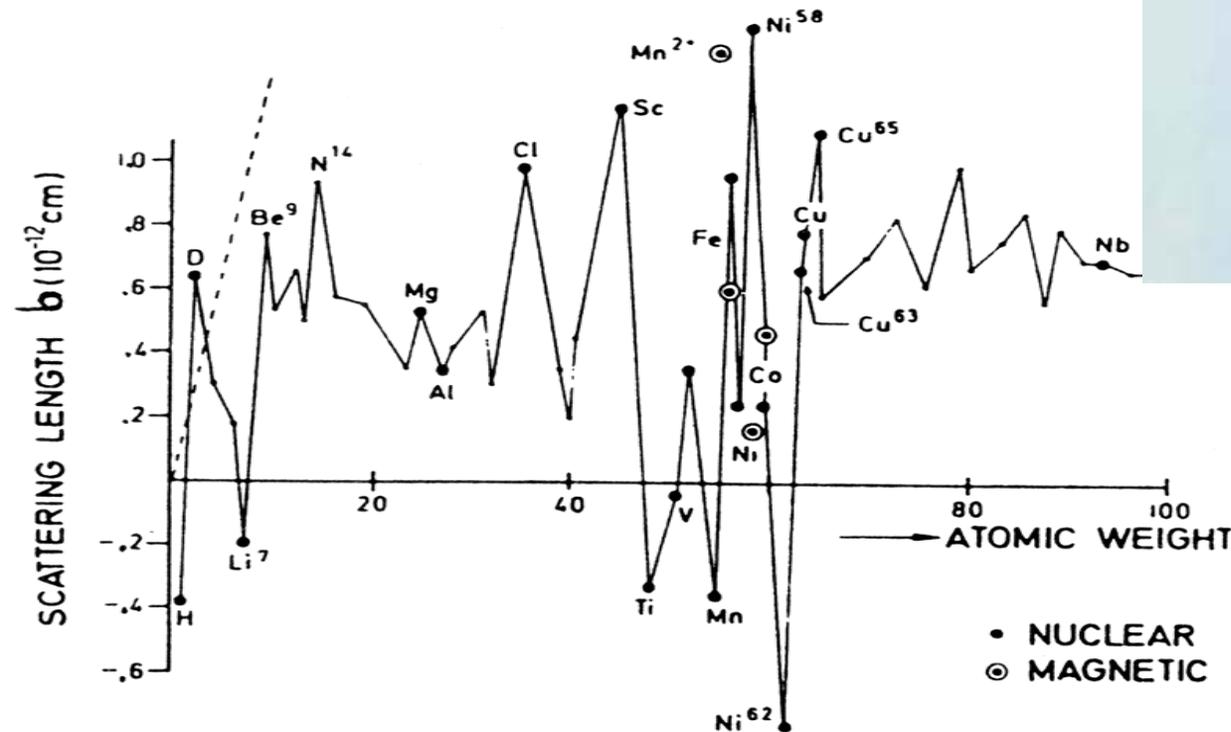
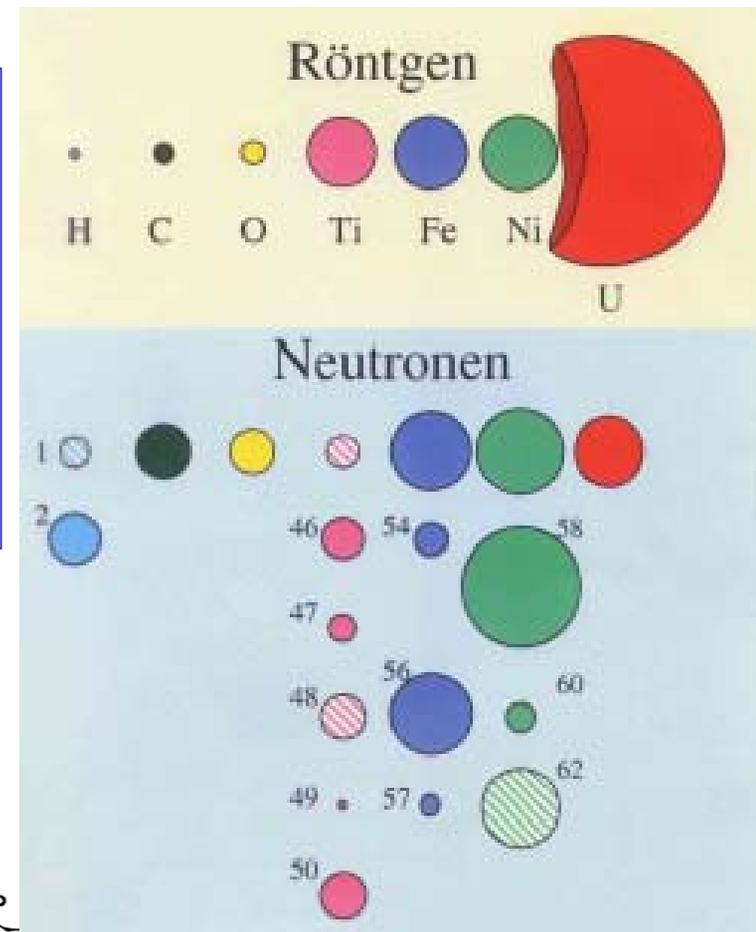
European High Flux Reactor ILL



European Synchrotron ESRF



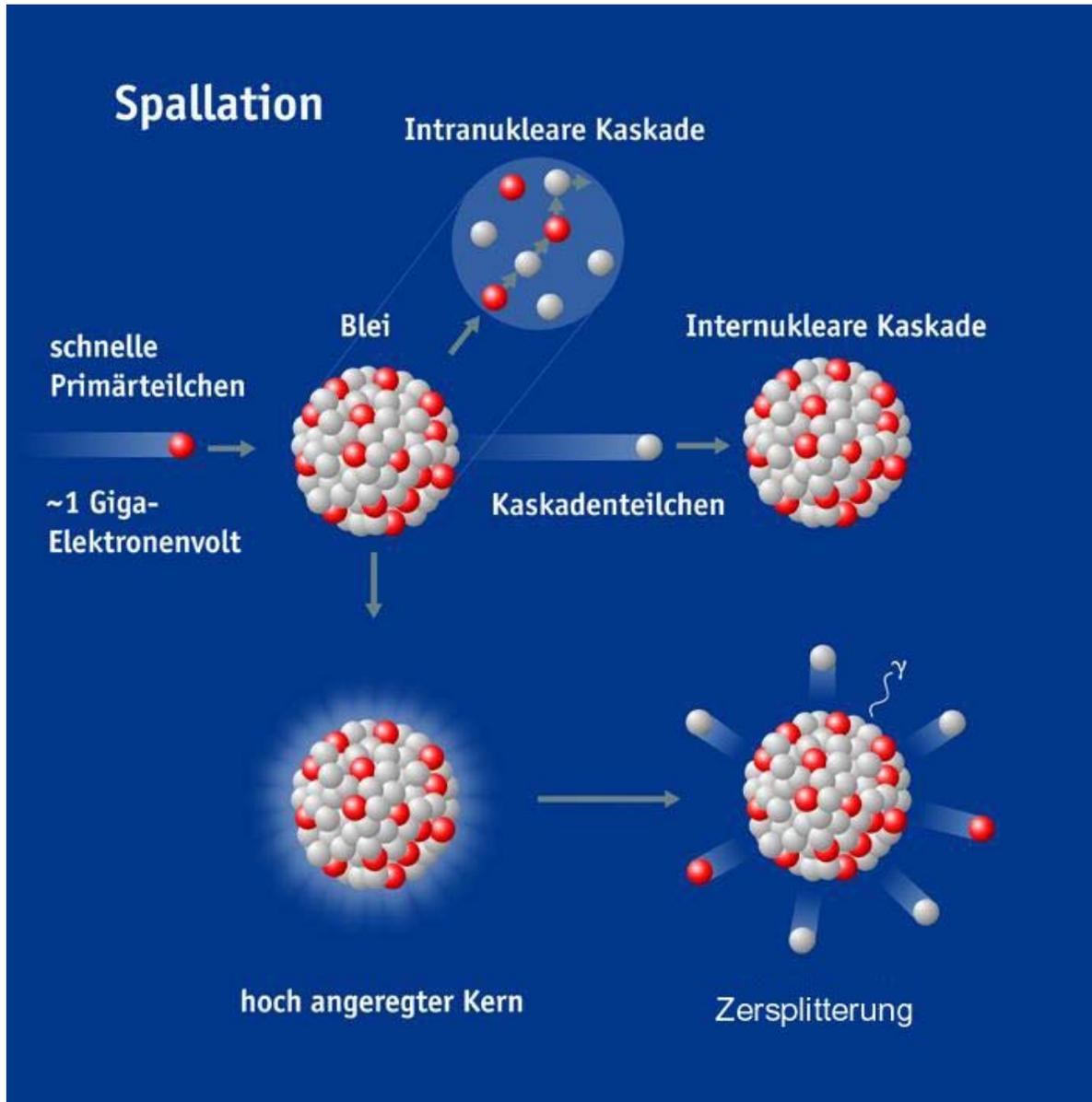
- Neutronen sind neutral ($Q < 10^{-20}e$)
- Wechselwirkung mit den Atomkernen
 - lokal
 - nicht direkt von Z abhängig
- **Bestimmung leichter und schwerer Atome !!!**



Spallation

pro freigesetztem Neutron entsteht bei der Spallation weniger Wärme als bei der Kettenreaktion ... daher sind höhere Flüsse möglich: spitzenwerte thermische Neutronen $2 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ (geplant bei der ESS)

Pb: 20n/p +23MeV
 ^{238}U : 40n/p +50MeV
(vgl ^{235}U : 1n/spaltung + 200MeV)

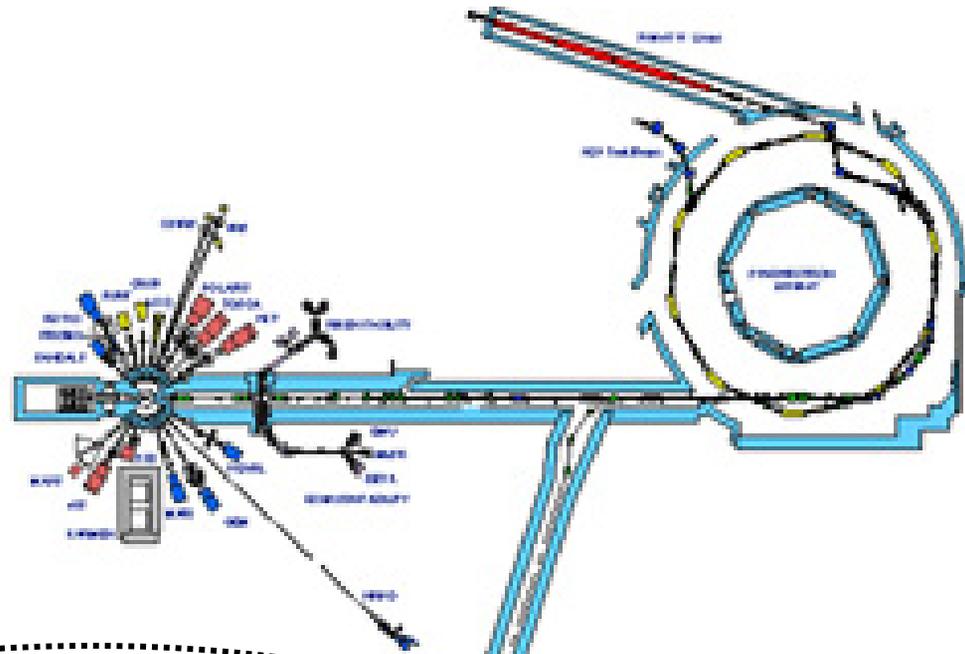


Aber : Pulse – mittlerer Fluss sehr gering!

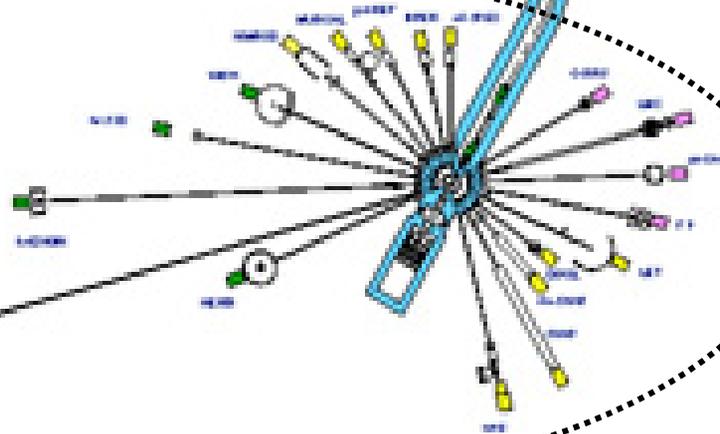
Spallations-Neutronenquellen

Oxford, UK

ISIS
Rutherford Appleton Laboratory



In Bau !!!



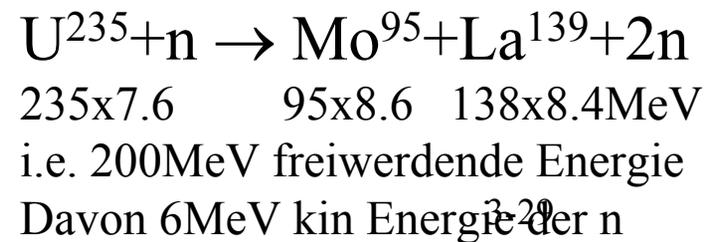
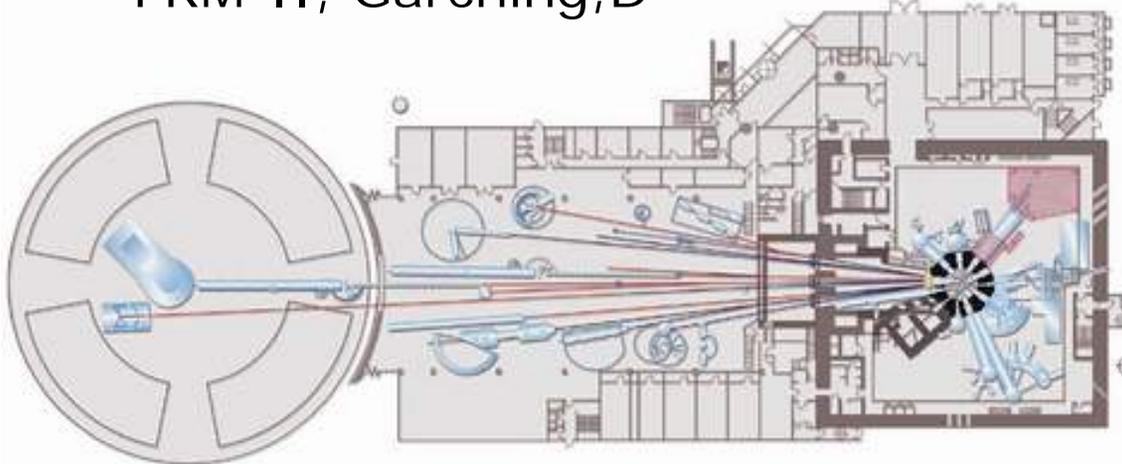
Reaktor-Neutronenquellen



FRM-II, Garching, D



ILL, Grenoble, F



III.5.2 Experimentelle Methoden

A) Einkristallverfahren

Laue-Verfahren : kontinuierliches Spektrum fällt in definierter Richtung auf den Kristall

$$\lambda_{\min} < \lambda < \lambda_{\max}$$

Ewald'sche Konstruktion : λ_{\min} entspricht k_{\max} und umgekehrt !

alle Punkte zwischen den beiden Extremal-Kreisen können beitragen !

- in den meisten Fällen ist eine eindeutige Identifikation des Reflexes möglich
- Technik sehr wichtig in der Strukturbiologie !
- Vorteil : man muss die Orientierung des Kristalls nicht kennen !!!

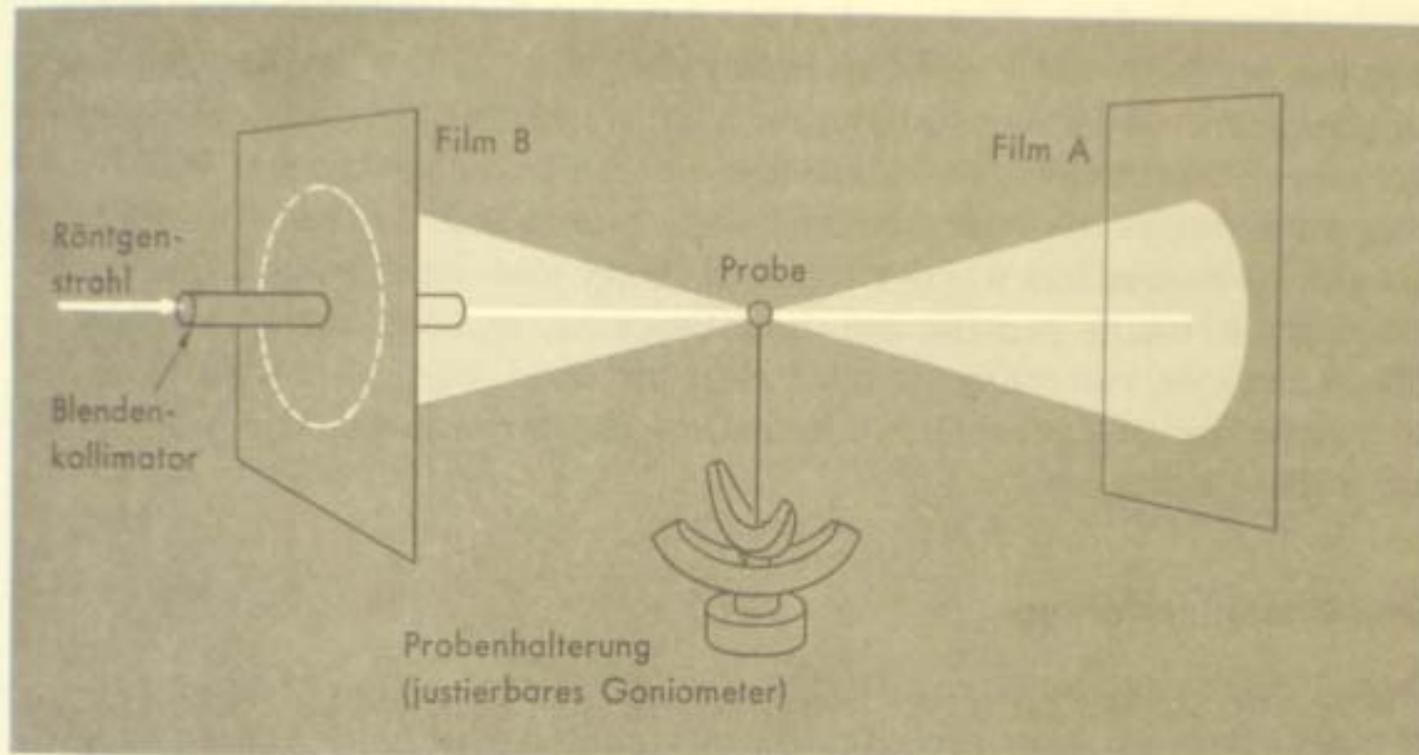
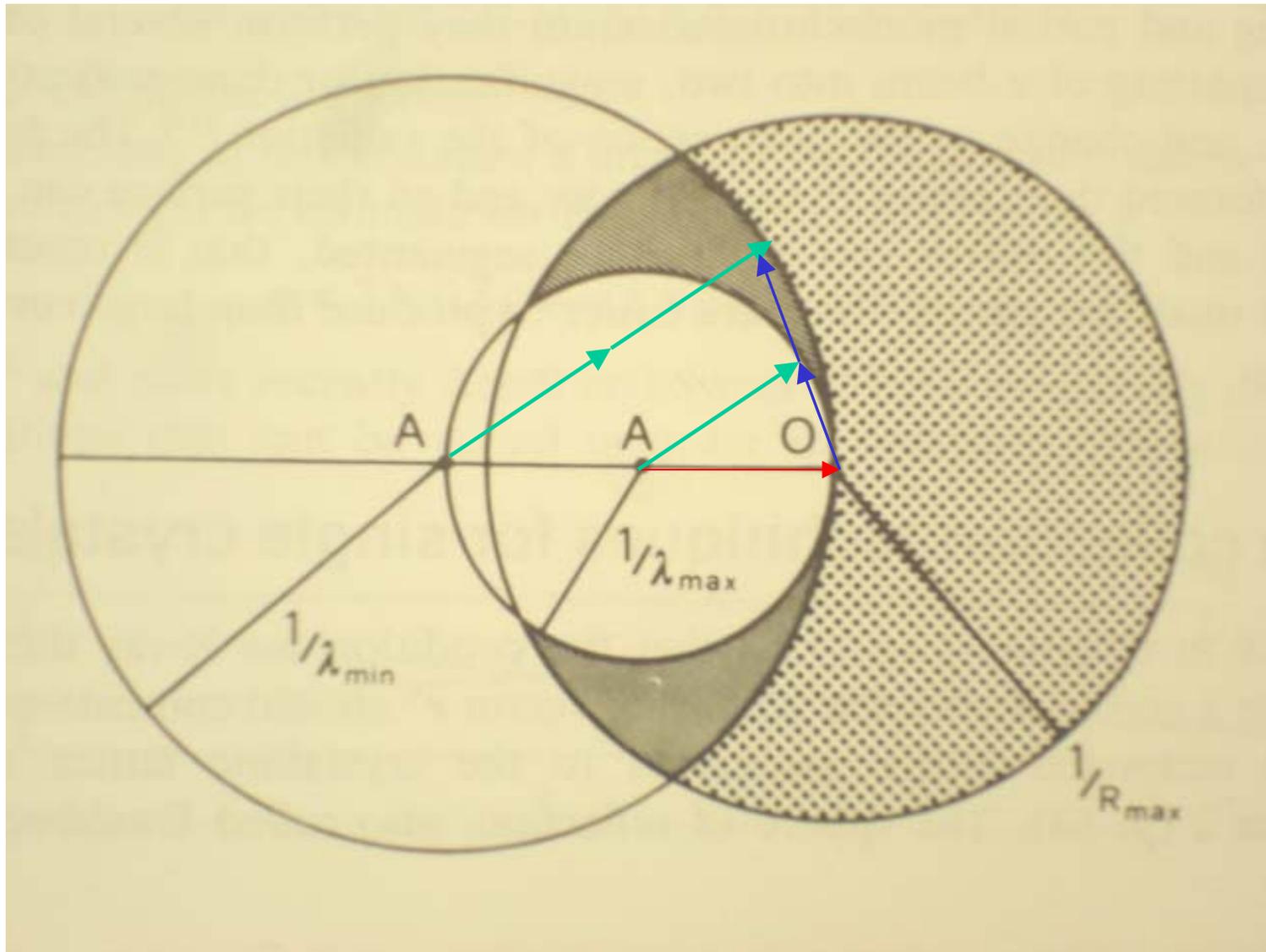


Bild 5 Kamera für Planfilm. Mit Röntgenstrahlung, die ein kontinuierliches Spektrum aufweist, und einem Einkristall als Probe können mit dieser Kamera Laue-Diagramme aufgenommen werden. Die justierbare Halterung erleichtert die Orientierung der Einkristalle, was bei Experimenten in der Festkörperphysik oft nötig ist. Der Film B dient zur Aufnahme der Laue-Diagramme in Rückwärtsreflexion. (Zeichnung: Philips Electronic Instruments.)

- **weisser Strahl \Leftrightarrow Wellenlängenverteilung**

Ewald-Konstruktion



- weisser Strahl \Leftrightarrow Wellenlängenverteilung

Drehkristall-Verfahren : Virekreisdiffraktometer

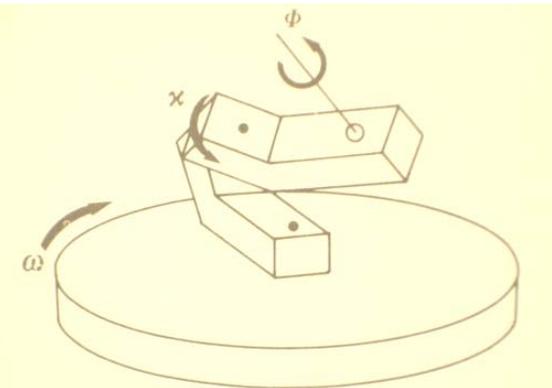
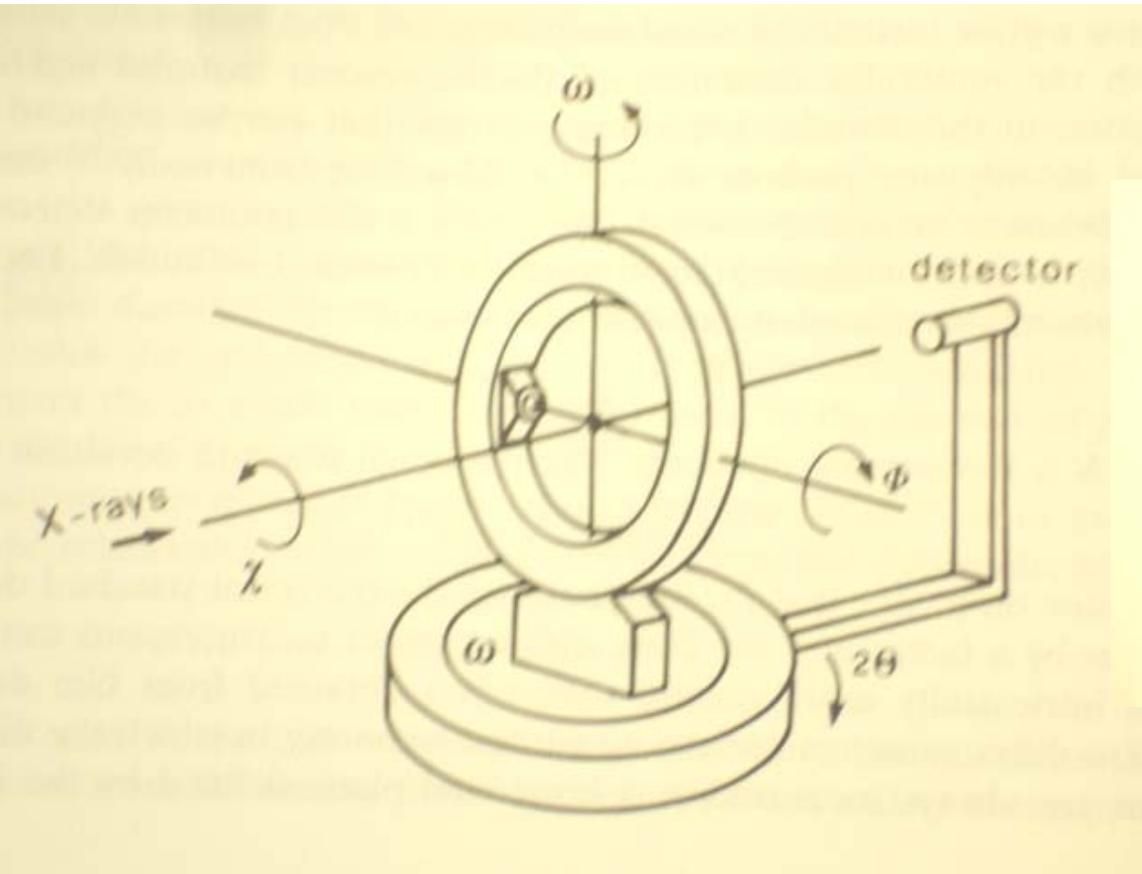
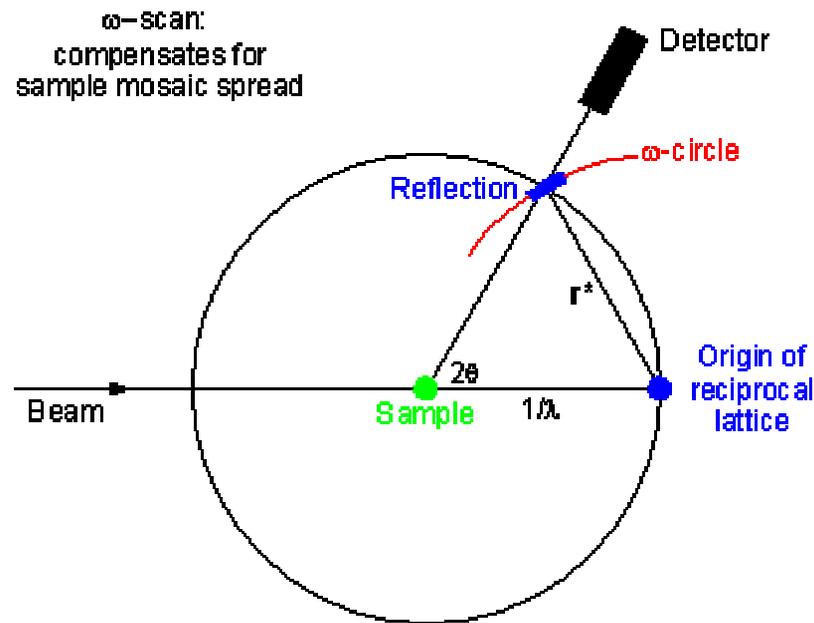


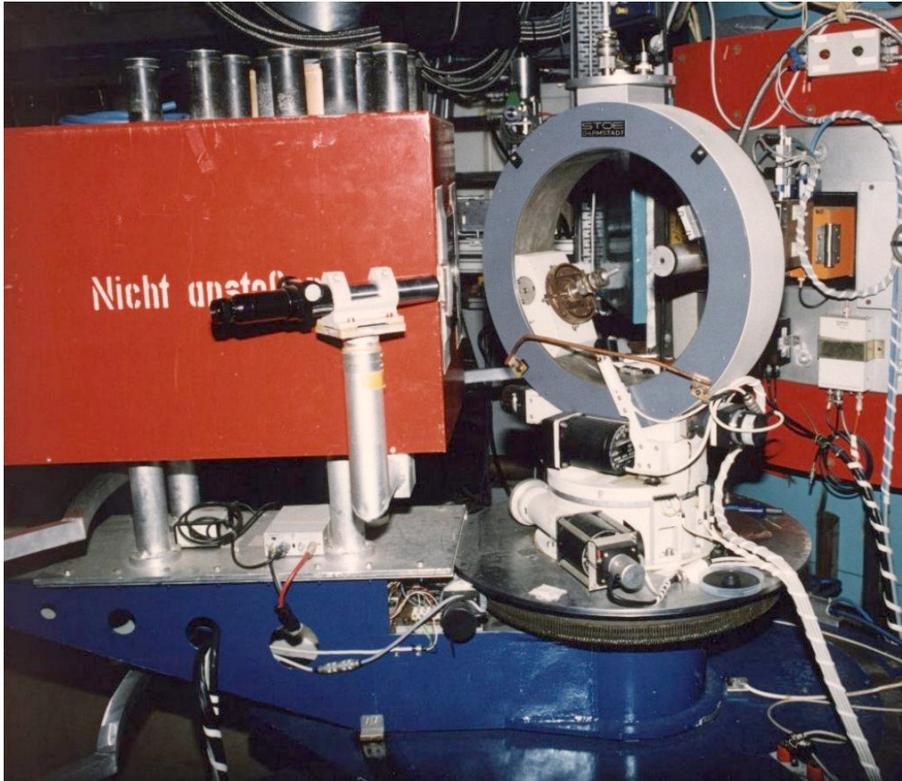
Fig. 4.41. The κ geometry goniostat.

-Idee : Euler-Winkel (oder Euler-Wiege) erlaubt eine beliebige Orientierung des Kristalls

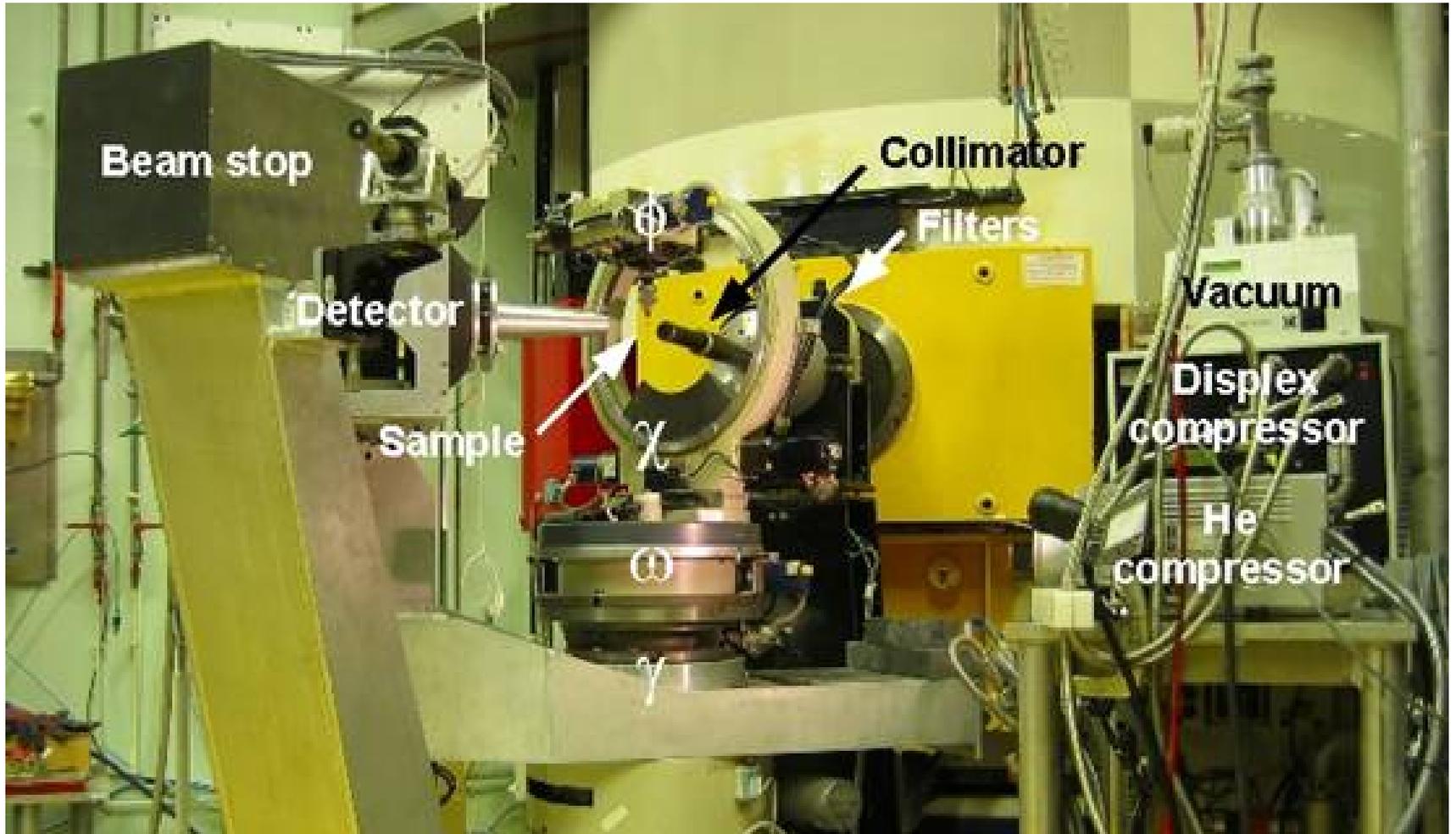
- Drehen des Kristalls durch die Reflektionsbedingung entsprechend der Ewaldkonstruktion
- Aufintegrieren der Intensitäten $I(hkl)$
- ein Datensatz besteht aus 1000 ... 100000 Reflexen



Neutronen-Vierkreisdiffraktometer 5C2 Orphée Reaktor Saclay



Neutronen-Vierkreisdiffraktometer D90 ILL Grenoble



Röntgendiffraktometrie Einkristall : Flächendetektor



Bruker X8-Apex CCD Diffraktometer

- Winkelbereich $2\theta < 130^\circ$
- Stickstoffkühlung:
Messungen von 90K bis 300K
- schnelles Messen weitreichender Datensätze !

Erlaubt Bestimmung von :

- Gitterkonstanten
- alle Atompositionen und atomare Verschiebungsparameter
- Elektronendichten

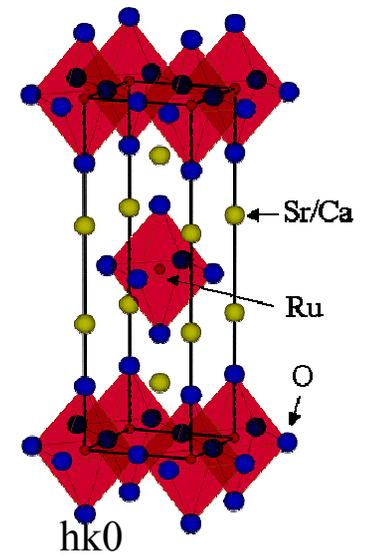
Flächendetektor

- komplette Abdeckung des reziproken Raums
- Suche nach Überstrukturen einfach

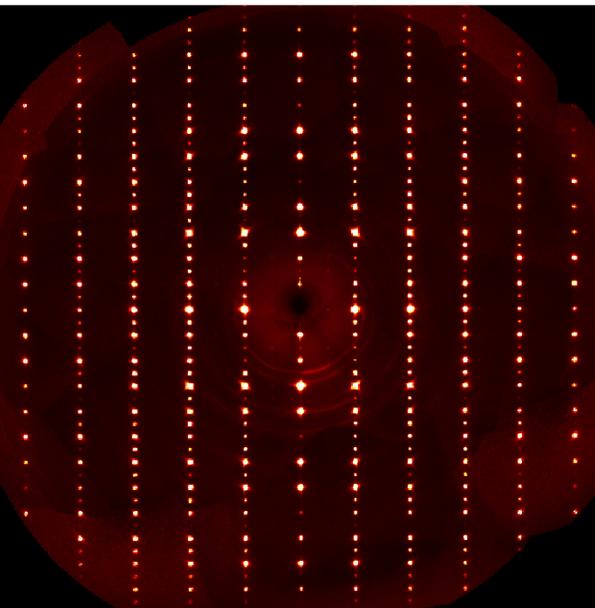
Beispiel : Ca_2RuO_4

Raumgruppe $I4/mmm$: Auslöschungsbedingungen

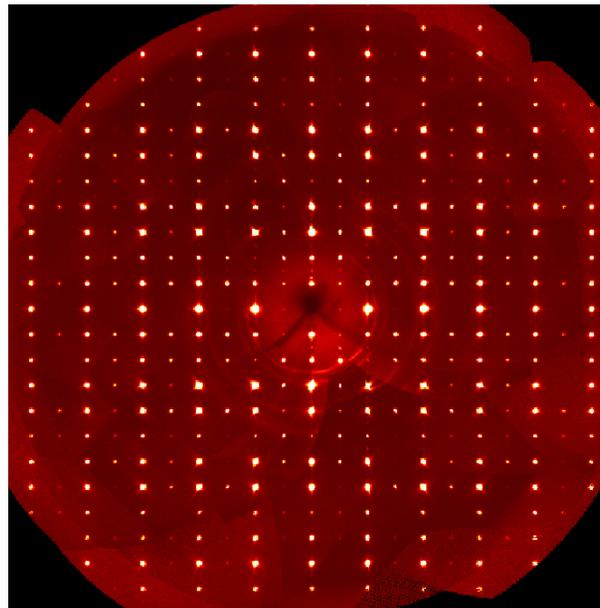
Überstruktur durch Oktaederverkippung



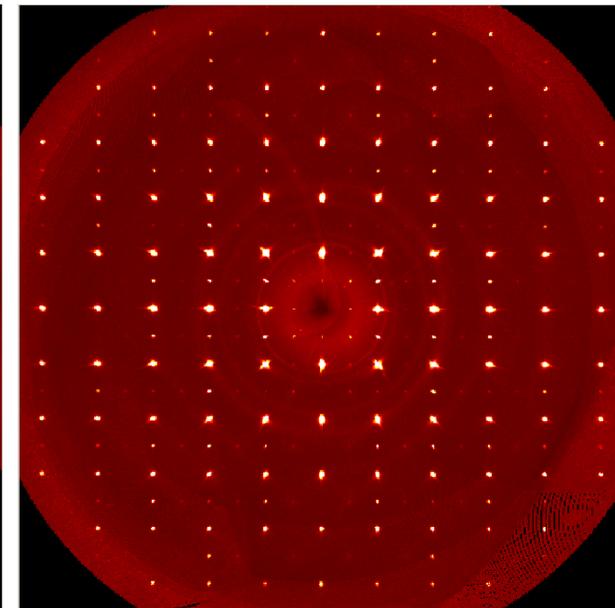
$0kl$



$h0l$



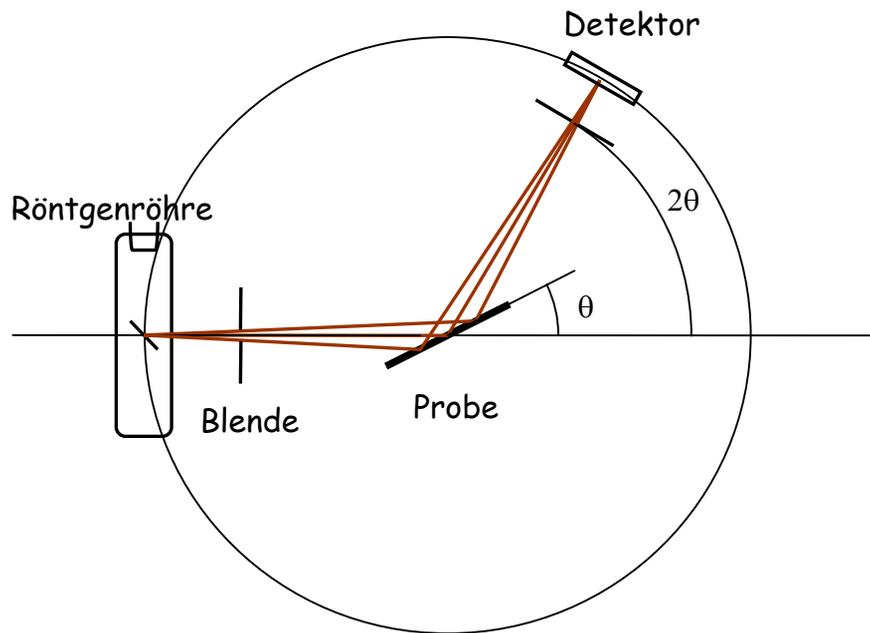
$hk0$



Streukarten entsprechend unterschiedlichen Ebenen im reziproken Raum. Man erkennt starke Fundamental-Reflexe und schwache Überstrukturen aufgrund der strukturellen Verzerrung.

B) Pulvermethoden

Pulver oder polykristalline Proben bestehen aus einer sehr großen Anzahl kleinster Kristalle, deren Orientierung ideal gemittelt ist.
Beachte : Kristallit-Größe muss ausreichend sein, um scharfe Beugung zu erzeugen!
- es muss lediglich die Bragg-Bedingung erfüllt werden !



$$2d \sin \theta = n\lambda$$



Debye-Scherrer Kegel und Kamera

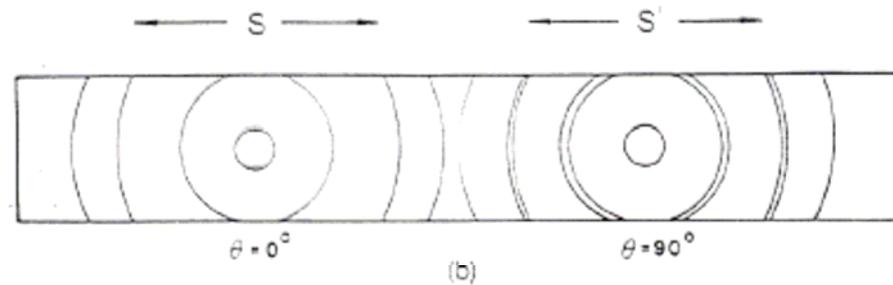
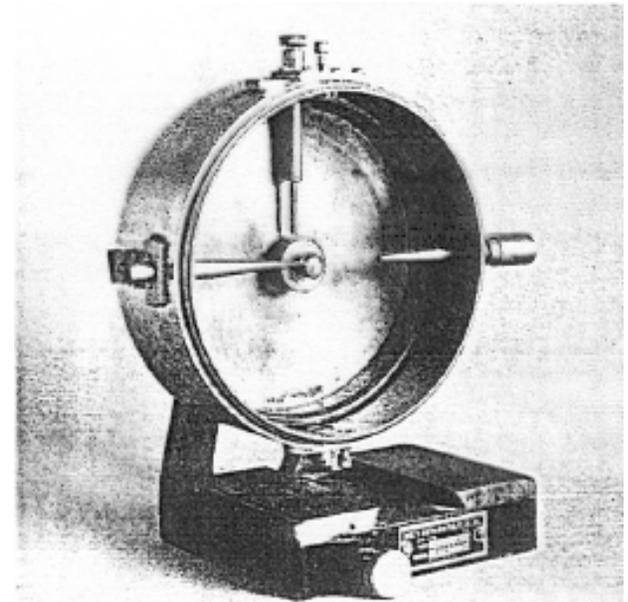
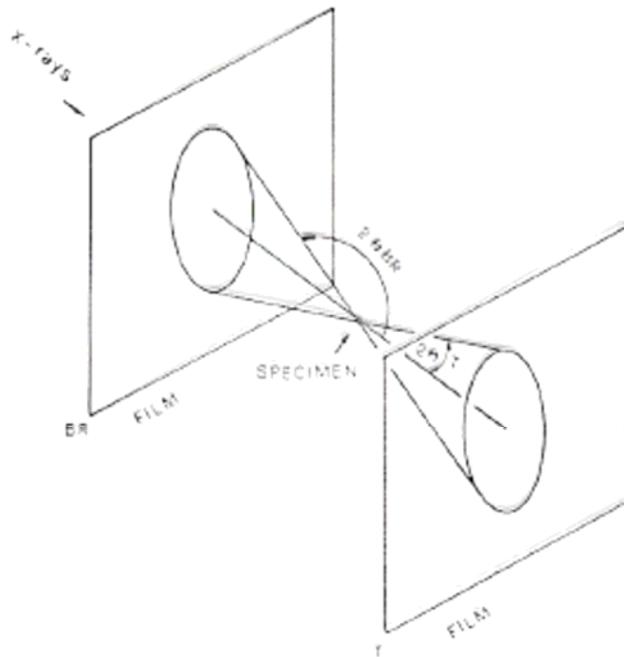
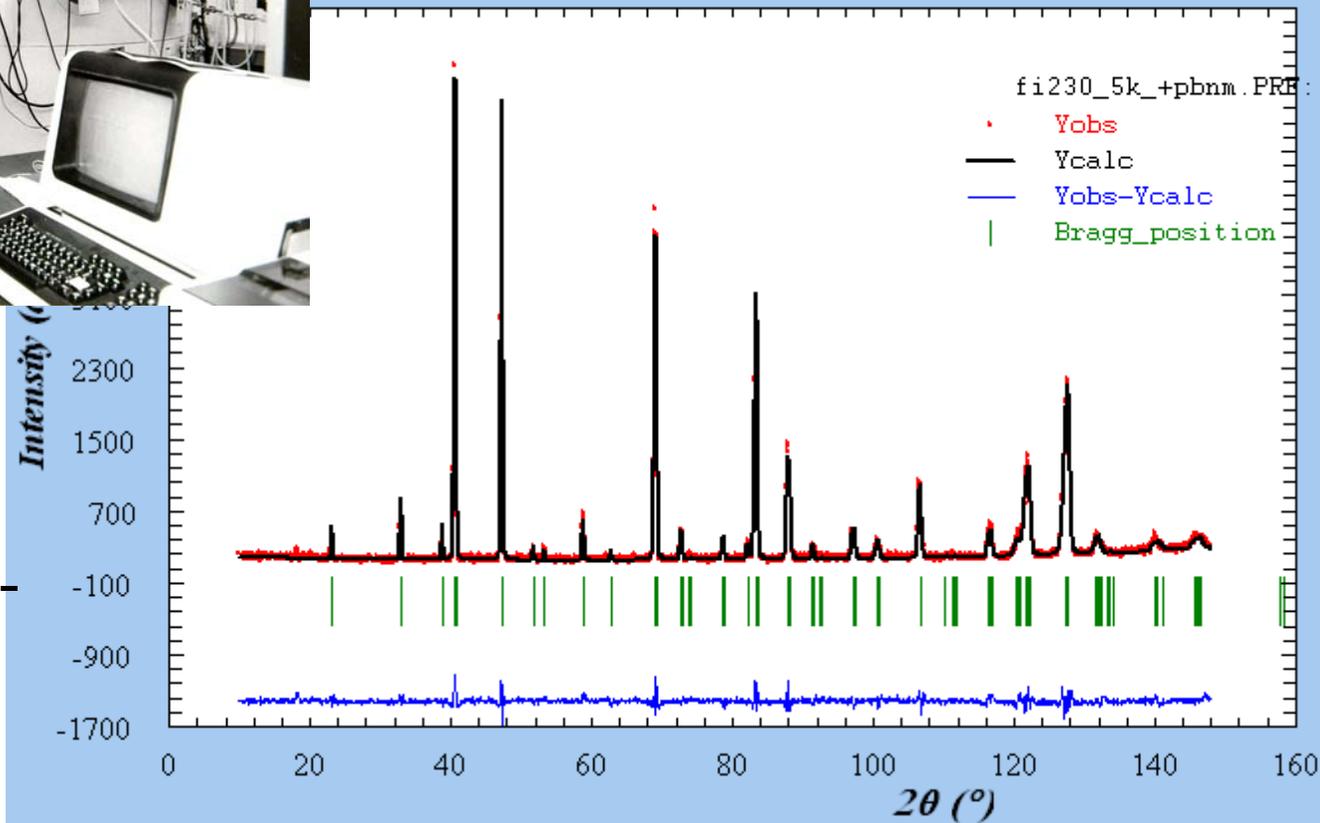


Fig. 4.51. (a) The Debye-Scherrer camera. (b) Sketch of a diffraction pattern recorded with the Debye-Scherrer camera using the Straumanis method of film mounting. Notice the doublets at high diffraction angles.

Idee : komplettes Ausmessen des $I(2\theta)$ → Diffraktogramm



La.70Ba0.30CoO3

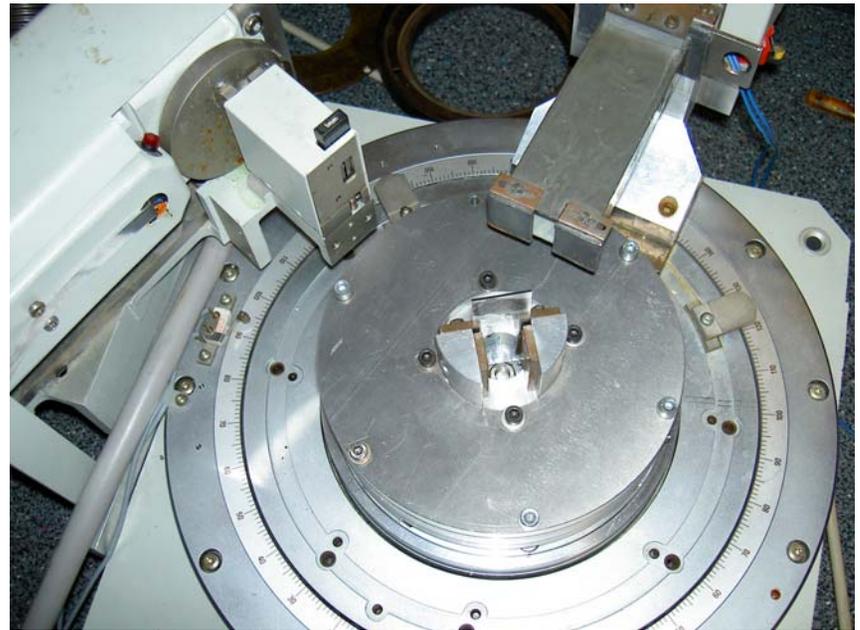


Rietveldmethode
direktes Anfitzen des
kompletten Diffrakto-
gramms !
STANDARD

Röntgendiffraktometrie Pulver

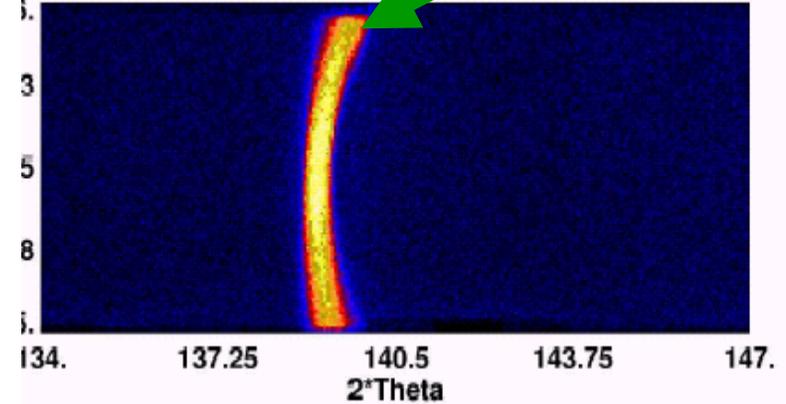
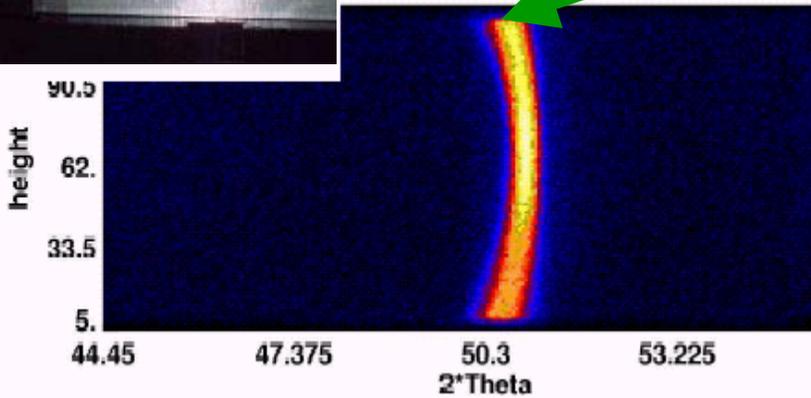
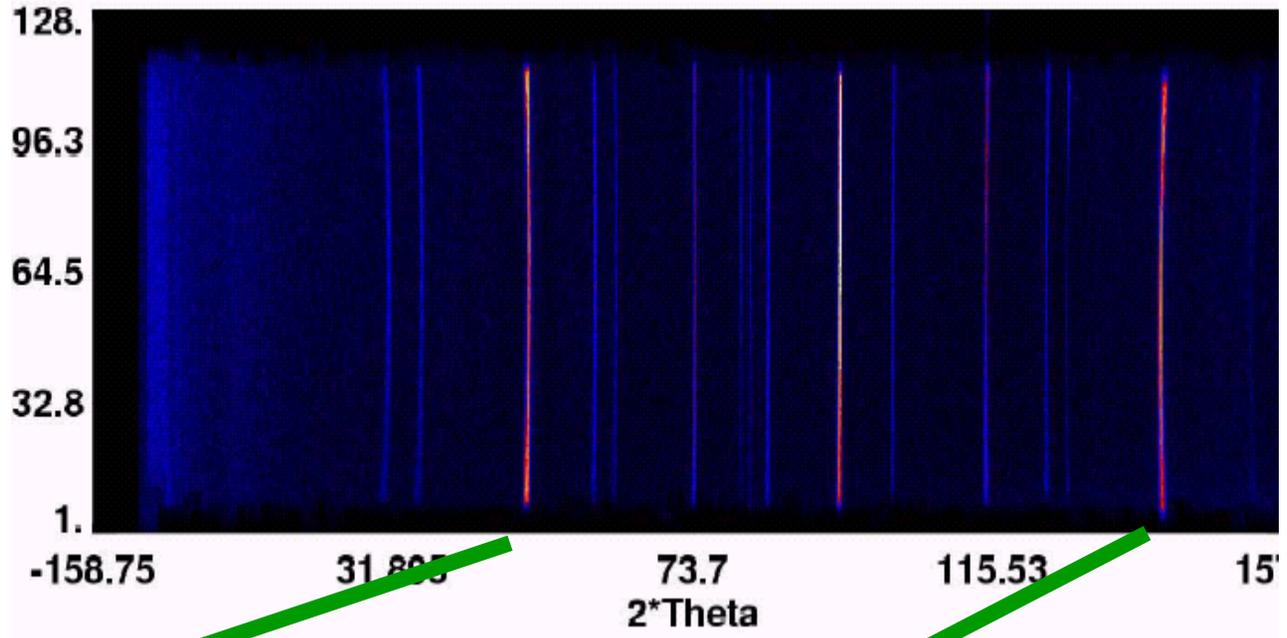


- Winkelbereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 145^\circ$
- Maximale Auflösung 0.01°
- Kryostat- und Hochtemperaturaufsatz:
Messungen von 10K bis 1000K



**-D5000 Pulverdiffraktometer an Cu-Drehanode :
T : 300-1200K automatisch**

D2B high-resolution diffractometer





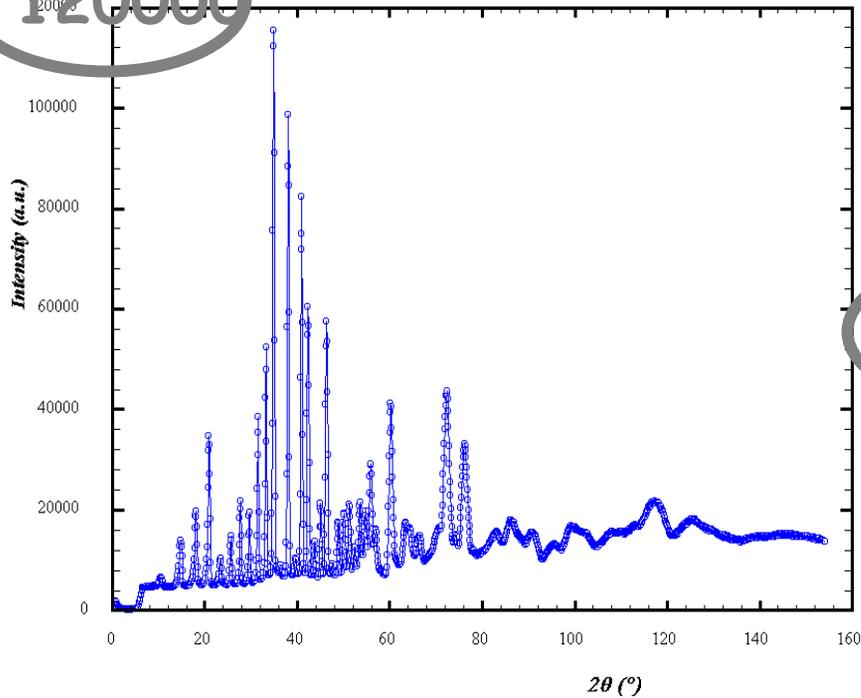
D20 HF/HR diffractometer

$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

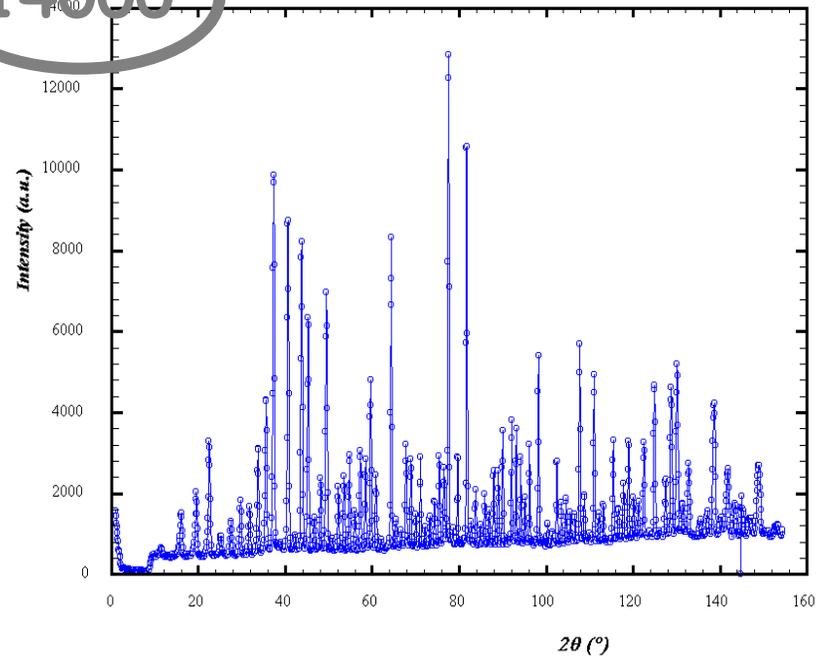
1 cm³

2 min

120000



14000



-Zusammenfassung Pulververfahren :

- Vorteile : Pulverproben leichter herzustellen
sehr einfaches experimentelles Verfahren
keine Vorkenntnisse der Struktur erforderlich
- Nachteile : nur Information $I(2\Theta)$ nicht direkt $I(hkl)$
unterschiedliche Reflexe können überlagern
Beispiel : einfach kubisch (410) und (322)
Trennung von (hkl)-Reflexen bei großen Beugungswinkeln schwierig

Pulververfahren sind in der Regel die ersten Verfahren zur Strukturbestimmung

Neutronen-Pulver-Diffraktion ist wichtig :

- Pulver leichter herzustellen als Einkristalle
- starke Intensität auch bei hohen Streuwinkeln
- leichte Atome stark vergleichbar bei **ABER** große Proben

III.5.3 Beispiel : Ordnung-Unordnung-Phasenübergang

A) FeCo

ungeordnetes FeCo : Fe und Co Atome statistisch verteilt in bcc Struktur

Gitterparameter a konventionell

$F(hkl)$ endlich nur für $(h+k+l)$ gerade

Geordnetes FeCo : Fe hat nur Co als nächste Nachbarn und umgekehrt

Struktur ist primitiv mit Fe auf $(0,0,0)$ und Co auf $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

→ keine Auslöschungsregeln

→ Reflexe erlaubt, die ohne Ordnung verboten sind

Allgemein : höhere Ordnung → neue Reflexe möglich

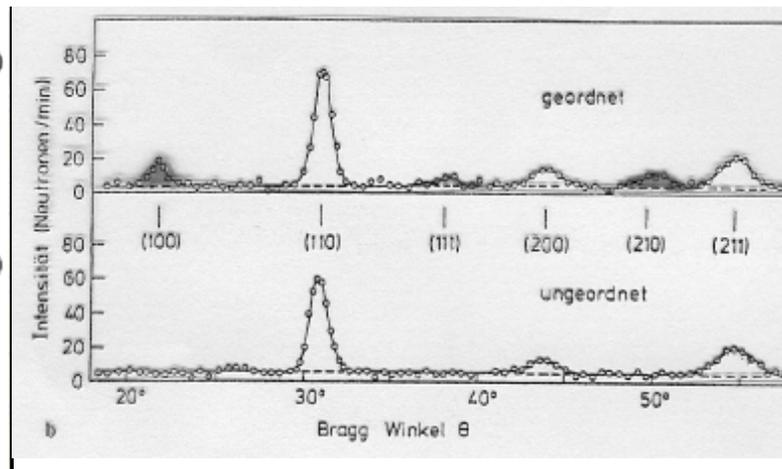
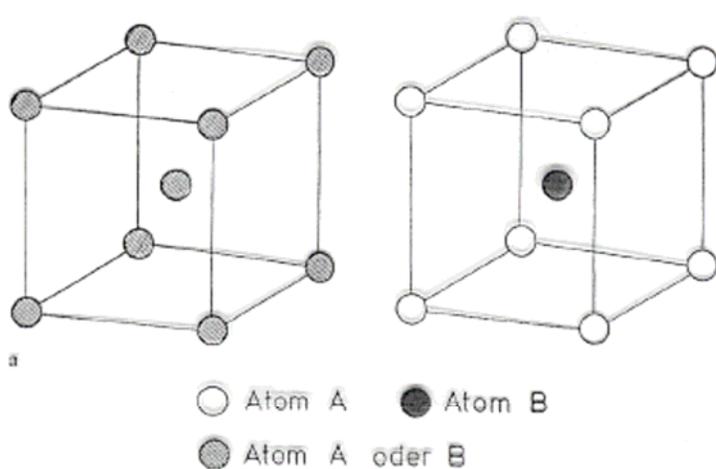


Abb. I.5. (a) Die ungeordnete und geordnete Phase von FeCo. (b) Neutronendiffraktogramm der geordneten und ungeordneten FeCo-Phase nach Shull u. Siegel [I.6]. Man beachte, welche geringe Zählraten in der Neutronenstreuung üblich sind. Für eine gute Statistik sind lange Meßzeiten erforderlich

B) KCl und KBr

beide Strukturen kristallisieren in NaCl (fcc) Struktur

KCl: aber K^+ und Cl^- haben gleiche Elektronenzahl

→ für Photonen (Röntgen) nicht zu unterscheiden

→ Beugungsbild wie primitiv mit $a=0.5a_{NaCl}$

KBr: K^+ und Br^- sind unterscheidbar

damit treten auch ungeradzahlige Reflexe auf

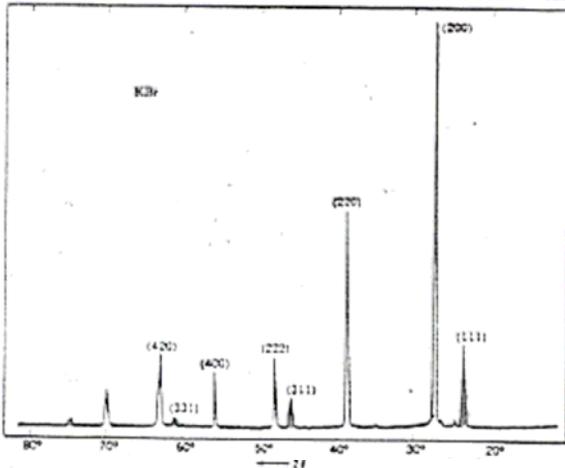
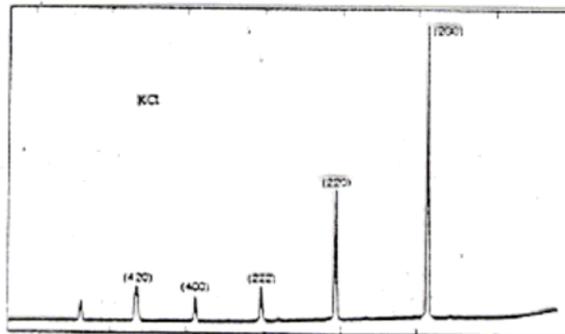


Bild 25 Vergleich der Röntgenreflexionen an KCl- und KBr-Pulver. In KCl ist die Elektronenzahl im K^+ - und im Cl^- -Ion gleich. Die Streuamplituden $f(K^+)$ und $f(Cl^-)$ sind deshalb fast identisch, so daß der Kristall für Röntgenstrahlen wie ein einatomiges, einfach kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten $a/2$ aussieht. Bei den Reflexen erscheinen nur die geradzahligen Indizes, wenn sie auf ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten a bezogen werden. Im KBr sind die Formfaktoren von K^+ und Br^- sehr verschieden, so daß alle Reflexe des fcc-Gitters auftreten. (Mit freundlicher Genehmigung von Robert van Nordstrand.)