

## Reflexprofilanalyse zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung in Kristallen

VON HANS BRADACZEK UND ROLF HOSEMANN

Fritz-Haber-Institut, 1 Berlin 33, Faradayweg 4-6, Deutschland

(Eingegangen am 23. März 1967 und wiedereingereicht am 18. August 1967)

Accurate electron density maps for the study of chemical bonding and thermal motions in crystals can be obtained only if the integral Bragg intensities are corrected for absorption, extinction, thermal diffuse scattering *etc.* This can be done by careful studies of the photographically observed relative course of the line profiles, using a modified oscillation method of James and Bosanquet in combination with a stationary film. The analysis of the profiles by folding integrals simultaneously offers 4 parameters: the amount ( $\beta$ ) of one-phonon scattering in the Bragg reflexion, the absorption coefficient  $\mu$  (including secondary extinction) and the parameters  $n$ ,  $R_0$  of the shape factor of the polydisperse assembly of mosaic blocks. Thus some important correction factors are obtained for the structure factor measured in the Geiger-counter goniometer. The whole extinction coefficient is obtained directly from the one profile analysis without grinding, polishing, etching or using a set of platelets. A small amount ( $\gamma$ ) of crystalline powder can now no longer disturb experimental results. Grinding with  $1 \mu$  carborundum powder,  $\gamma$ -values up to 10% were observed on NaCl single crystals. The amounts  $\beta$  of one-phonon scattering are 10.2% and 16% for the NaCl Bragg reflexions 600 and 800 respectively at 20°C.

### 1. Einleitung

Bekanntlich kann man aus den Röntgeninterferenzen an Kristallen, insbesondere also aus der Intensität der Bragg-Reflexe, direkte Informationen über die Elektronendichteverteilung im Kristallgitter erhalten; siehe z.B. Bragg (1915), Brill (1939), Renninger (1952), Witte & Wölfel (1955), Hosemann & Schoknecht (1957) und Vihinen (1958).

Die Ergebnisse der einzelnen Autoren stimmen oft erstaunlich gut überein und unterscheiden sich nur vor allem bei starken Reflexen, hauptsächlich wegen der Ungewissheit der Korrekturen durch Sekundärestinktion. Um sie zu eliminieren, werden die Kristalloberflächen nach verschiedenen Verfahren bearbeitet. Dadurch entsteht ein systematischer Fehler: Die benutzten Realkristalle weisen einen nicht zu vernachlässigenden Pulveranteil auf, der ebenso wie der Sekundärestinktionskoeffizient stark vom Gefügebau des Realkristalls abhängt, von Individuum zu Individuum also verschieden sein kann und sich beim Schleifen, Nachpolieren usw. ändert.

Es gibt aber auch systematische Fehler, die allen diesen Arbeiten gemeinsam sind. Die Bragg-Reflexe enthalten nämlich vor allen Dingen einen oft recht beachtlichen Anteil an Einphononenstreuung, der nicht eliminiert wird.\*

Weitere systematische Fehler entstehen bei der Fourier-Synthese der Elektronendichte durch den sogenannte Abbrucheffect. Hosemann & Schoknecht (1957) haben ein Verfahren der Gauss-Synthese ent-

wickelt, das vor allem auf einfache Strukturen anwendbar ist und den Abbrucheffect eliminiert. Vor allem besitzt dieses Verfahren aber den Vorteil, statt unübersichtlicher Messdaten und Niveauliniendiagrammen die Elektronendichte der Atome in einer Gauss'schen Approximation mittels weniger Parameter explicite sehr gut wiederzugeben.

Dadurch wird ermöglicht, direkte Informationen auch über den Debye-Faktor bzw. über komplizierte Schwingungsvorgänge innerhalb der Elektronenwolken zu erhalten; vgl. hierzu Hosemann & Voigtlaender-Tetzner (1959).

Nachstehend wird ein Verfahren beschrieben, das folgende Vorteile bietet:

1. Genaue Ermittlung des Schwächungskoeffizienten  $\mu$  (incl. Sekundärestinktionsanteil).  $\mu$  wird an dem zu messenden Kristallexemplar direkt und während der Messung errechnet.

2. Eliminierung der thermo-diffusen Streuung. Erst dadurch erhält man eine unverfälschte Information über den zeitlichen Mittelwert der Elektronendichteverteilung.

3. Berücksichtigung der mittleren Grösse und Polydispersität der Mosaikblöckchen. Diese erhält man bei der Auswertung als Nebenresultat. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass neben der Verwendung extrem feiner, hochmonochromatisierter Primärstrahlen und Zählrohrgoniometeraufnahmen auch fotografisch durch Schwenkaufnahmen registrierte Linienprofile ausgewertet werden. Erst dadurch lässt sich die Häufigkeitsverteilung der Verschwenkungswinkel der Mosaikblöckchen eliminieren, die beim gewöhnlichen Goniometerverfahren störend in die Registrierkurve eingeht. Man kann diese Verteilungskurve gleichfalls als Nebenprodukt gewinnen.

\* Die diesbezüglichen Versuche von Laval (1941, 1954) sind für den vorliegenden Zweck nicht genau genug.

2. Strahlengang

Wir betrachten, wie üblich, einen streng monochromatisierten, durch zwei schmale parallel stehende Blenden begrenzten Röntgen Primärstrahl und legen ein orthogonales Achsenkreuz so, dass die  $r$ -Achse parallel zu der mittleren Strahlrichtung, die  $z$ -Achse parallel zu den Blenden steht. Der Nullpunkt des Achsenkreuzes liegt an der Auftreffstelle des Primärstrahls auf die ebene Kristalloberfläche. Betrachtet werden hier zunächst nur die symmetrischen Fälle von Netzebenen parallel zu dieser Oberfläche.

Der reflektierte Strahl  $r'$  hat also denselben Winkel  $\theta$  mit der Oberfläche des Kristalls wie der Primärstrahl. Weiterhin führen wir noch eine Koordinatenachse  $y$  ein, die durch Spiegelung der  $x$ -Achse an der Kristalloberfläche entsteht. In der Ebene  $r=0$  möge der Primärstrahl bei Vernachlässigung der Absorption die Intensitätsverteilung haben

$$I_0(x, z) = \begin{cases} I_0(x) & \text{für } |z| \leq a/2 \\ 0 & \text{für alle anderen } z. \end{cases} \quad (1)$$

Dabei mag seine Ausdehnung in  $x$ -Richtung klein gegenüber der Kristallgrösse sein, seine Ausdehnung in Richtung  $z$  aber so gross, dass zur Berechnung der 'Spaltverschmierung' des Teilchengrösseneffektes die Spaltlänge  $a$  praktisch als unendlich gross angenommen werden kann. Schliesslich sei die Kristalldicke so gross, dass auf der Rückseite kein Primärstrahl austritt.

Betrachtet werde der symmetrische Fall von Netzebenen parallel zur Kristalloberfläche (Fig. 1). Der im Reflexmaximum auftretende reflektierte Strahl hat also mit der Kristalloberfläche die Richtung  $r'$ . Nennen wir den von der Kristalloberfläche bis zum Integrationspunkt  $P'$  mit den Koordinaten  $\xi, \eta, \zeta$  (Fig. 1) zurückgelegten Strahlweg innerhalb des Kristalls  $d$  ( $\xi, \eta, \zeta$ ), so wird ein sehr dünner Strahl auf diesem Weg um den Betrag

$$e^{-\mu d} \text{ mit } d = \frac{\eta - \xi}{\sin 2\theta} > 0 \quad (2)$$

geschwächt. Die Integrationspunkte mit  $\eta - \xi < 0$  ausserhalb des Kristalls, insbesondere den Aufpunkt in der Filmebene bezeichnen wir mit den Koordinaten  $(y, z, r' = c_0)$ . Die Verteilung der Primärstrahlintensität innerhalb des Kristalls lässt sich in guter Näherung dann beschreiben durch

$$I'_0(\xi, \eta, \zeta) = I_0(x, z) \exp\left(-\mu \frac{\eta - \xi}{\sin 2\theta}\right). \quad (3)$$

Zur Berechnung der reflektierten Strahlung führen wir wie üblich den reziproken Vektor

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}; \quad |\mathbf{b}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

ein ( $\mathbf{s}, \mathbf{s}_0$  Einheitsvektoren parallel  $r', r$ ;  $\lambda$  Wellenlänge,  $2\theta$  Streuwinkel).

Dann ist um den betreffenden der Netzebenenchar zugeordneten Gitterpunkt  $b_h$  eine von der Grösse und Grössenverteilung der Mosaikblöckchen abhängige Intensitätsverteilung  $T(\Delta\mathbf{b})$  zu erwarten, wobei  $\Delta\mathbf{b}$  gegeben ist durch

$$\Delta\mathbf{b} = \mathbf{b} - \mathbf{b}_h \quad (5)$$

und in der Filmebene

$$|\Delta\mathbf{b}| = \frac{\sqrt{y^2 + z^2}}{c_0 \lambda}. \quad (6)$$

Diese Intensitätsverteilung  $T$  wird im einzelnen in § 3 berechnet.\*  $c_0$  ist der Abstand Streupunkt  $P'$ -Filmebene und  $\Delta\mathbf{b}$  die Differenz von  $\mathbf{b}$  und dem Vektor  $\mathbf{b}_h$  zum Mittelpunkt des Reflexes.  $y, z$  sind Koordinaten in der Filmebene (Fig. 1). Falls auf den Punkt 0,0,0 auf der Kristalloberfläche ein Primärstrahl parallel zur  $r$ -Achse auftrifft, erhält man in der Filmebene die Intensitätsverteilung

$$I(y, z) = C^2 I_0(0, 0, 0) T(y, z) \quad (7)$$

wobei  $C^2$  ein hier noch nicht interessierender Proportionalitätsfaktor ist. Sind die Blenden, wie vorausgesetzt, genügend lang, so beobachtet man in der Goniometerebene  $z=0$  auf dem Film infolge der oben beschriebenen Spaltverschmierung

$$I(y) = C^2 a I_0 T^{(-1)}(y), \quad (8)$$

wobei

$$T^{(-1)}(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(y, z) dz. \quad (9)$$

Nun müssen wir auch die übrigen Kristallpunkte in Rechnung stellen. Beispielsweise erzeugt der im Innern

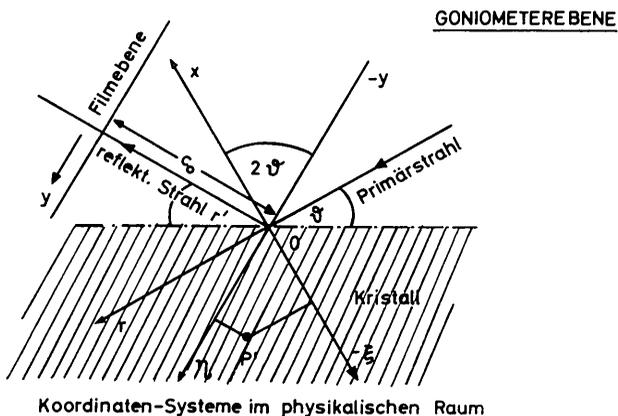


Fig. 1. Die Goniometerebene beim Kristallschwenkverfahren und die verschiedenen benutzten Koordinatensysteme.

\*  $T$  ist proportional zu dem in der Kristallographie bekannten Gestaltfaktor  $|S|^2$ .

des Kristalls liegende Integrationspunkt  $P'$  mit den Koordinaten  $\eta, \zeta$  bei fehlender Spaltverschmierung auf der Filmebene den Beitrag

$$I(y, z) = C^2 I'_0(\xi, \eta, \zeta) T(y - \eta, z - \zeta). \quad (10)$$

Hierbei ist  $I'_0$  durch (3) gegeben. Es ist also nur noch die Schwächung im austretenden Strahl innerhalb des Kristalls nicht berücksichtigt. Wir holen dieses nach durch Einführen der Schwächungsfunktion

$$S(\eta - \xi) = \begin{cases} \exp[-u(\eta - \xi)] & \text{für } (\eta - \xi) \geq 0 \\ 0 & \text{für alle anderen } \xi, \eta, \end{cases} \quad (11)$$

die dann  $x, y,$   
genannt werden,

wobei

$$u = 2\mu / \sin 2\theta \quad (12)$$

ist.

Im symmetrischen, hier behandelten Fall ist ja der Strahlweg innerhalb des Kristalls für den eintretenden Strahl genau so gross, wie für die austretenden. Die Integrationspunkte innerhalb des Kristalls sind weiterhin definiert durch

$$\eta - \xi \geq 0 \quad \text{bzw.} \quad y - x \geq 0,$$

was in der Schwächungsfunktion von Gleichung (11) zum Ausdruck kommt.

Die Intensitätsverteilung auf dem Film in einen Braggreflex erhält man nun durch Integration von (10) über alle Aufpunkte im Kristall bei konstantem  $y, z$ . Dabei benutzen wir statt orthogonaler Komponenten  $r', y, z$  kovariante Komponenten  $x, y, z$ . Für ein Volumenelement gilt die Beziehung

$$dr' dy dz = \frac{dx dy dz}{\sin 2\theta}. \quad (13)$$

Es ergibt sich dann für die insgesamt im Aufpunkt auftretende Streuenergie ohne Berücksichtigung der Spaltverschmierung

$$I(y, z) = \frac{C^2}{\sin 2\theta} \iint \iint I_0(\xi, \zeta) \times S(\eta - \xi) T(y - \eta, z - \zeta) d\xi d\eta d\zeta. \quad (14)$$

Falls  $I_0$  in  $z$ -Richtung wieder ausgedehnt genug ist, so dass  $T(y, z)$  dagegen 'punktförmig' wirkt, bekommt man analog (8) nach  $z$ -Integration als Ausdruck für die 'Spaltverschmierung' in der Goniometerebene  $z=0$ :

$$I(y) = \int I(y, z) dz = \frac{C^2 a}{\sin 2\theta} \iint I_0(\xi) \times S(\eta - \xi) T^{(-1)}(y - \eta) d\eta d\xi.$$

Dies ist nichts weiter als ein eindimensionales Faltungsprodukt der nur von  $y$  abhängigen Funktionen

$$S(y) = \exp\left(-\frac{2uy}{\sin 2\theta}\right); \quad T^{(-1)}(y); \quad I_0(y). \quad (15)$$

Wir erhalten also unter Verwendung der üblichen Schreibweise als Endresultat das zweifache eindimensionale Faltungsprodukt für den Braggreflex

$$\frac{C^2 a}{\sin 2\theta} I_0(y) S(y) T^{(-1)}(y). \quad (16)$$

### 3. Berechnung der Teilchengrössenfunktion $T$ (Gestaltfaktor)

Für ein Mosaikblöckchen, das in allen drei Dimensionen etwa die gleiche Ausdehnung hat, gilt bekanntlich in guter Näherung für die Teilchengrössenfunktion nach Guinier (1939)

$$T_c \sim v^2 \exp\left(\frac{-4\pi b^2 \bar{R}^2}{5}\right). \quad (17)$$

Dabei ist  $\bar{R}^2$  das über alle Richtungen gemittelte Quadrat des Teilchenradius  $R$  und  $v$  sein Volumen. In der Praxis werden die Mosaikblöckchen eine Teilchengrössenverteilung  $H$  aufweisen. Zur weiteren Ausrechnung hat sich hierbei besonders bewährt, eine Maxwell'sche Verteilung anzunehmen (vgl. Hosemann & Bagchi, 1962):

$$H(R) = \frac{1}{R_0} K(m) \left(\frac{R}{R_0}\right)^m \exp\left[-\left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right]. \quad (18)$$

Dabei ist

$$K(m) = \frac{2}{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)} = \frac{2}{\left(\frac{m-1}{2}\right)!}$$

und  $\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)$  die Gammafunktion, für ungeradzahlige  $m$  auch als Fakultät bekannt. Die Massenhäufigkeit ergibt sich hieraus zu

$$M(R) = \frac{1}{R_0} K(m+3) \left(\frac{R}{R_0}\right)^{m+3} \exp\left[-\left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right]. \quad (19)$$

Unter Benutzung der Guinier-Näherung ergibt sich dann für die Funktion  $T$  der Ausdruck

$$T(\mathbf{b}) \sim \int_0^\infty H(R) T_c(R_0 \mathbf{b}) dR. \quad (20)$$

Führt man hier zur Abkürzung

$$k = \frac{2\pi |\mathbf{b}| R_0}{\sqrt{5}}; \quad n = m + 3 \quad (21)$$

ein, so ergibt sich für  $T$  der handliche Ausdruck

$$T(b) \sim (1 + k^2)^{-(n+4)/2}. \quad (22)$$

Liegt eine Spaltverschmierung vor, so hat man  $T$  nach Einführen orthogonaler Komponenten  $b_1, b_2, b_3$  von  $b$  beispielsweise über  $b_1$  zu integrieren. Es ist vor-

teilhaft, diese Integration in Gleichung (20) vor der Integration über die Teilchenradien  $R$  durchzuführen. Dann ergibt sich für die Guinier-Näherung (17)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} T_c(\mathbf{b}) db_1 = v^2 \frac{\sqrt{5}}{2\pi R} \exp \left[ -\frac{4\pi^2 R^2}{5} (b_2^2 + b_3^2) \right]. \quad (23)$$

Es hat sich dann also nach Einführung dieser Grösse in (20) der Exponent von  $(R/R_0)$  einfach um eine Einheit erniedrigt und man erhält aus (20)

$$\int T(\mathbf{b}) db_1 = T^{(-1)}(b_2, b_3) = \left[ 1 + \frac{4\pi^2 R_0^2}{5} (b_2^2 + b_3^2) \right]^{-(n+3/2)}. \quad (24)$$

Der massenstatistische mittlen Teilchenradius ergibt sich nach Hosemann & Bagchi (1962) zu

$$\bar{R} = R_0 \frac{K(n)}{K(n+1)} \simeq R_0 \sqrt{\frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right)}. \quad (25)$$

Für die die Teilchenverteilung kennzeichnende Polydispersität  $g_R$  gilt weiterhin

$$g_R = \sqrt{\frac{\bar{R}^2}{R^2} - 1} = \sqrt{\frac{K^2(n+1)}{K(n)K(n+2)} - 1} \simeq \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}. \quad (26)$$

Bei unseren ersten Versuchen wurde zunächst nur ein monodisperses System berücksichtigt, dort ist also  $g_R=0$  und  $n$  unendlich gross. Es folgt in diesem Fall wegen

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{w}{n} \right)^n = e^w \quad (27)$$

aus (22) wieder die bekannte Gaussfunktion der Guiniernäherung [Gleichung (17)].

Fig. 2 gibt als Beispiel einige Funktionen  $T$  für verschiedene Parameterwerte  $n$  an.

Bei den späteren Versuchen wird sich herausstellen, dass die zur Verfügung stehenden Kochsalzeinkristalle Mosaikblöckchen mit Polydispersitäten in der Gegend von 40% aufwiesen.

#### 4. Profil der thermodiffusen Streuung

Vergleicht man das vermittels Gleichung (22) bzw. (24) zu berechnende theoretische Reflexprofil mit einer

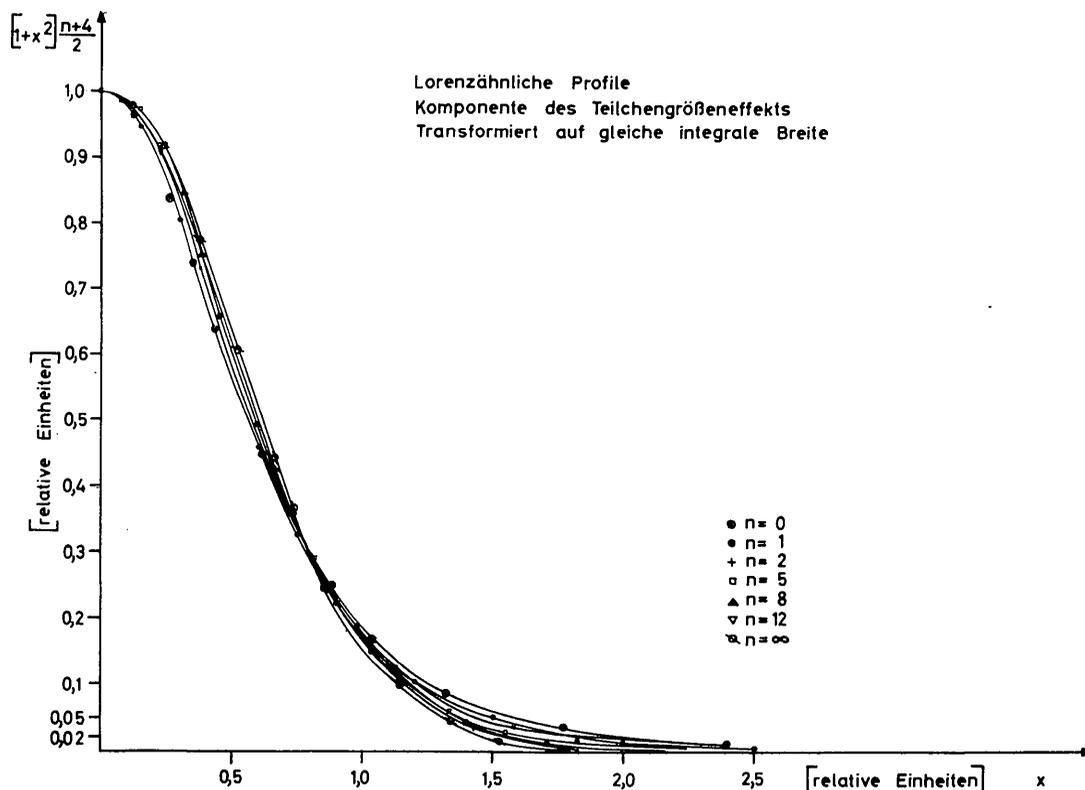


Fig. 2. Gestaltfaktor  $T(b)$  für verschiedene Parameter  $n$ .

Messkurve, so zeigt sich, dass an den Ausläufern der Kurven eine Übereinstimmung nicht zu erzielen ist (Fig.3). Diese Differenz rührt von der sog. thermodiffusen Streuung her. Nach den Theorien von Debye (1914) und Laval (1941, 1954) und Waller (1926) ballt sich der Streuuntergrund zu reflexähnlichen Gebilden zusammen, sobald zwischen den thermischen Gitterschwingungen verschiedener Atome des gleichen Kristallits Korrelationen auftreten.

Diese thermodiffuse Streuung entfaltet sich nach der Theorie von Waller um die reziproken Gitterpunkte und ist für unbegrenzt grosse Kristalle in erster Näherung proportional zu  $1/(\Delta b)^2$  (Einhophononstreuung).

Wir verzichten bei unseren weiteren Berechnungen also auf eine Berücksichtigung der Anisotropie der thermodiffusen Streuung und benutzen bei der späteren Integration mit Waller als gute erste Näherung einen kugelsymmetrischen Abfall ihrer Intensitätsfunktion von den reziproken Gitterpunkten proportional zu  $1/(\Delta b)^2$ .

Weiterhin vernachlässigen wir die Zweiphononenstreuung und alle höheren Komponenten, was für nicht zu hohe Temperaturen erlaubt ist.

Für den aus verschiedenen grossen Mosaikblöckchen bestehenden Einkristall erstreckt sich um den reziproken Gitterpunkt  $b_h$  die in Gleichung (22) abgeleitete Verteilungsfunktion  $T(\Delta b)$ . Das dreidimensionale Faltungsprodukt mit  $1/(\Delta b)^2$  liefert dann im  $b$ -Raum die thermodiffuse Einhophononstreuung. Dreht man nun den Kristall durch die Reflexlage, so erscheint auf der  $(y, z)$ -Filmebene eine Intensitätsverteilung, die proportional ist zu dem Integral dieses dreidimensionalen Faltungsproduktes, integriert in Richtung  $b_1$  senkrecht zu der Ewaldkugel in der Umgebung, wo der reziproke Gitterpunkt  $b_h$  bei Kristallschwenkung durch diese tritt. Es folgt ein zweidimensionales Faltungsprodukt aus  $T^{(-1)}(\Delta b)$  und

$$B \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{db_1}{(\Delta b)^2} = \frac{\pi B}{\sqrt{b_2^2 + b_3^2}} \quad (28)$$

Diese Näherung liefert wie in einer folgenden Untersuchung am Beispiel von Kochsalz gezeigt wird, für den Anteil der thermo-diffusen Streuung einen auf wenige Prozente exakten Wert.

Denn allgemein gilt

$$\int db_1 \iiint T(\xi_1, \xi_2, \xi_3) G(b_1 - \xi_1, b_2 - \xi_2, b_3 - \xi_3) d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \iint T^{(-1)}(\xi_2, \xi_3) G^{(-1)}(b_2 - \xi_2, b_3 - \xi_3) d\xi_2 d\xi_3 \quad (29)$$

$b_1, b_2, b_3$  sind wieder orthogonale Komponenten von  $b_h$ . Da auf dem Film aber durch die Schlitzblenden ein strichförmiger Reflex der Länge  $a$  erzeugt wird, hat man dieses dreidimensionale Faltungsprodukt noch längs  $b_2$  parallel zur  $z$ -Achse von  $-a/2$  bis  $+a/2$  zu

integrieren. Im praktischen Fall bedeutet dies für  $T^{-1}$  eine Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$ , dahingegen muss bei der Funktion der Gleichung (28) diese Integrationsgrenze berücksichtigt werden. Entsprechend (6) läuft  $\lambda b_2$  bei der Integration von  $-a/c_0$  bis  $a/c_0$ .

Da (28) proportional ist zu  $\pi/\sqrt{y^2 + z^2}$ , ergibt sich also in der Goniometerebene  $z=0$  ein eindimensionales Faltungsprodukt von  $T^{(-2)}(y)$  mit

$$L(y) = B\pi \int_{-a/2}^{+a/2} \frac{dz}{\sqrt{y^2 + z^2}} = -B\pi \ln \frac{\sqrt{y^2 + (a/2)^2} - a/2}{\sqrt{y^2 + (a/2)^2} + a/2} \quad (30)$$

In Fig.4 ist  $L(y)$  für verschiedene  $a$ -Werte dargestellt.

Vergisst man schliesslich nicht, dass der Primärstrahl in  $y$ -Richtung eine Divergenz hat, die durch  $I_0(y)$  gegeben ist, und dass eine weitere Reflexverbreiterung durch die in (11) definierte Absorptionsfunktion  $S$  auftritt, so ergibt sich für die thermodiffuse Streuung schliesslich das folgende eindimensionale Faltungsprodukt [vgl. hierzu (16)]:

$$I_L(y) \sim \widehat{I_B(y)} L(y) \quad (31)$$

wobei

$$I_B(y) \simeq \frac{1}{\sin 2\theta} \widehat{I_0(y)} \widehat{S(y)} T^{(-2)}(y) \quad (32)$$

Dabei ist der Gestaltfaktor  $T^{(-2)}$  gewichtsmässig auf 1 normiert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} T^{(-2)}(y) dy = 1 \quad (33)$$

### 5. Anteil $\beta$ der Lavalstreuung an der Gesamtstreuung

Als  $\alpha$  definieren wir das Verhältnis zwischen dem Maximum der Lavalstreuung  $I_L$  und der Gesamtstreuung  $I_L + I_B$ :

$$\alpha = \frac{(I_L)_{\max}}{(I_G)_{\max}} ; I_G = I_L + I_B \quad (34)$$

Dann beträgt der integrale Anteil  $\beta$  der Lavalstreuung und der Anteil  $(1-\beta)$  des Braggreflexes

$$\beta = \alpha \frac{\int I_L dy}{\int I_G dy} ; (1-\beta) = (1-\alpha) \frac{\int I_B dy}{\int I_G dy} \quad (35)$$

Der Querstrich über den Funktionen bedeutet eine Normierung derselben nach dem Maximum:

$$(\widehat{I_G})_{\max} = (\widehat{I_B})_{\max} = (\widehat{I_L})_{\max} = 1 \quad (36)$$

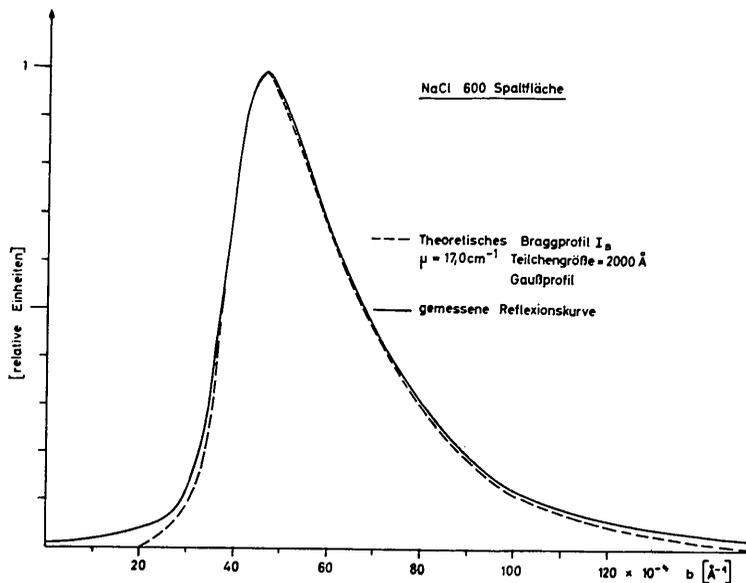
Da uns die Grössen von  $\alpha$  und  $\beta$  zunächst nicht bekannt sind, gehen sie in unsere weiteren Betrachtungen als Parameter ein.

Bei der Filmmethode ist eine Ermittlung der absoluten Intensität der reflektierten Strahlung sehr schwierig. Deshalb verzichten wir hier völlig auf konstante Faktoren bei der Berechnung der Reflexprofile und normieren die Kurven nach den Maxima. Die absolute Messung wird dann später durch Zählrohrmes-

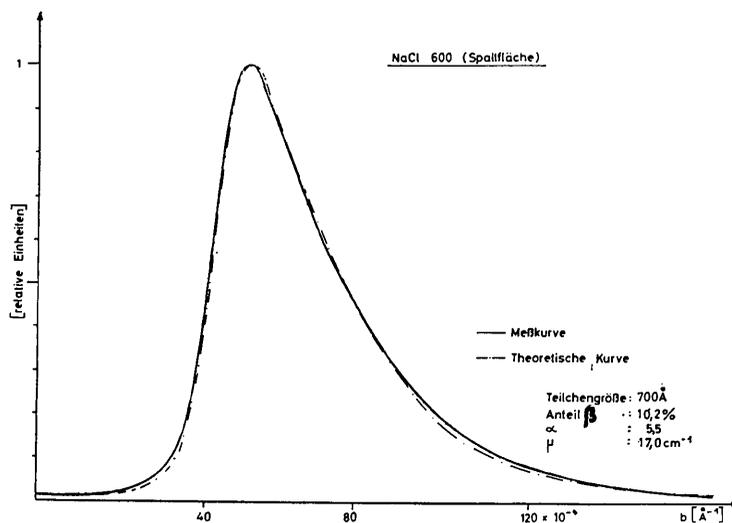
sungen ergänzend hinzugefügt und die dort erhaltene Information über die integrale Reflexintensität bei der Reflexprofilanalyse mitverwertet. Es ergibt sich für das Profil der normierten Gesamtstreuung  $\overline{I_G(y)}$

$$\overline{I_G(y)} = \alpha \overline{I_L(y)} + (1 - \alpha) \overline{I_B(y)}. \quad (37)$$

Dieses durch eine Synthese theoretisch ermittelte Reflexprofil gleichen wir nun bestmöglich an die gleichfalls normierte Messkurve  $I_M(y)$  an.



(a)



(b)

Fig. 3. Versuch einer Synthese eines photographisch gemessenen Reflexprofils (Drehachse [001]) von (600) an einer NaCl-Spaltfläche (a) ohne Hinzufügung der Einphononenkomponente (b) mit Hinzufügung der Einphononenkomponente  $I_L$ .

Dazu sind die oben definierten 4 Parameter

$$u, \beta, \bar{R} \text{ und } g_R \quad (38)$$

so zu variieren, dass

$$\overline{I_G(y)} = I_M(y) \quad (39)$$

für alle  $y$  innerhalb des Reflexprofils mit grösstmöglicher Präzision erfüllt ist.

Die praktische Erfahrung lehrt, dass mit Hilfe von Digitalrechnern eine derartige Integralgleichung unter simultaner Lösung der 4 Unbekannten  $u, \beta, R, g_R$  durchaus möglich ist und dass diese 4 Parameter sogar mit brauchbarer Genauigkeit bestimmbar sind.

Ein Beispiel hierfür ist in Fig. 3(b) gegeben. Der in Gleichung (39) geforderte Angleich der durch das Faltungsintegral 37 dargestellten synthetischen Lösung mit der Messkurve geschieht am besten dadurch, dass die gerechneten Kurven gezeichnet und mit den gemessenen verglichen werden. Da die einzelnen Komponenten des Faltungsintegrals an verschiedenen Stellen des Reflexprofils charakteristische Wirkungen ausüben, lässt sich der Angleich nach einiger Erfahrung recht bequem durchführen, die Lösung ist eindeutig. Denn beispielsweise im Reflex erster Ordnung ist die Intensität des thermischen Anteils  $L$  fast vernachlässigbar, der Anteil der Polydispersität  $T$  bei weitem dominierend, so dass man diesen hier mit besonderer Genauigkeit erhält und seine Parameter  $n$  und  $R_0$  ungeändert in die Reflexe höherer Ordnung übernehmen kann.

### 6. Integrales Reflexionsvermögen für einen Bragg-Reflex

Im Zählrohrgoniometer misst man bekanntlich das Reflexionsvermögen  $R_i$  eines Kristalls für einen bestimmten Bragg-Reflex mittels

$$R_i = \frac{\nu E}{\iint I_0 dx dz} \quad (40)$$

$\nu$  ist die Zahl der Durchläufe durch den Reflex pro sek,  $E$  die dabei im weitgeöffneten Zählrohr je Reflex aufgefangene Strahlungsenergie.

Mit dem Strukturfaktor  $F^2$  besteht dann der Zusammenhang\*

$$|F|^2 = \frac{\nu E}{\iint I_0 dx dz f_e^2 f_\theta^2 f_L^2} \cdot 2\mu \frac{1-\beta}{1-\gamma} \quad (41)$$

Dabei ist der Thomsonfaktor  $f_e^2$ , Polarisationsfaktor  $f_\theta^2$  und Lorentzfaktor  $f_L^2$  gegeben durch

$$f_e^2 = \left( \frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 ; f_\theta^2 = \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_M)} ;$$

$$f_L^2 = \frac{\lambda^3}{v_r^2 \sin 2\theta} \quad (42)$$

$2\theta_M$  ist der Streuwinkel am Kristallmonochromator,  $v_r$  das Volumen einer Gitterzelle des Kristalles.  $\beta$  ist der Anteil an Einphononenstreuung,  $\gamma$  der Gewichtsanteil an unorientiertem (pulverartigem) Material im durchstrahlten Volumen des Realkristalls.

In der üblichen Behandlung ist der Faktor  $(1-\beta)$  in der Literatur nicht berücksichtigt. Es wird nämlich die innerhalb des Schwenkbereiches auftretende, thermodiffuse Streuung  $I_L$  [Gleichung (31)] nur insofern berücksichtigt, als dass von der Grösse (39) ein Untergrundanteil abgezogen wird, indem man die an den Endpunkten des Schwenkbereiches ins Zählrohr eintretenden Intensitäten über dem Schwenkbereich linear interpoliert. Vor allem die Einphononenstreuung lässt sich nach Fig. 4 aber nicht linear interpolieren, wodurch grosse systematische Fehler auftreten können.

Ein weiterer systematischer Fehler entsteht bei dem Zählrohrverfahren dadurch, dass man den Absorptions- und Sekundärestinktionskoeffizienten direkt nicht kennt, sondern durch entsprechende Absorptionmessungen an einer Serie verschieden dicker Kristallplättchen bestimmen muss. Diese Nachteile behebt das eben beschriebene photographische Verfahren durch die Profilanalyse mittels der in (32) angeschriebenen Faltungsintegrale. Man erhält dann nicht nur die Korrekturgrössen  $\mu, \beta$ , sondern als Nebenprodukt auch die Grösse  $\bar{R}$  [Gleichung (25)] und  $g_R$  [Gleichung (26)] die die Grössenverteilung der Mosaikblöckchen kennzeichnet. Auf die Korrekturgrösse  $(1-\gamma)$  kommen wir in § 7 zu sprechen.

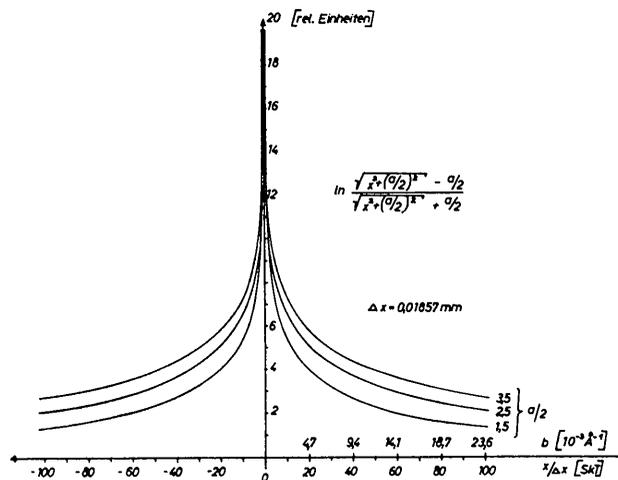


Fig. 4. Die durch Gleichung (30) dargestellte Komponente  $L(y)$  der Einphononenstreuung.

\*  $F^2$  enthält einfacheitshalber den Debye-Faktor mit.

Aus (32) erhält man nach Einsetzen der noch fehlenden Konstanten

$$I_B(y) = \frac{1}{\sin 2\theta} f_e^2 f_\theta^2 f_L^2 |F|^2 \widehat{I_0(y)} \widehat{S(y)} T^{(-2)}(y). \quad (43)$$

Dies über das Reflexprofil integriert, liefert nach (29) das Produkt der Einzelintegrale, also

$$\int I_B(y) dy = f_e^2 f_\theta^2 f_L^2 |F|^2 \int I_0(y) dy \cdot \frac{1}{2\mu} \cdot 1, \quad (44)$$

in völliger Übereinstimmung mit (41), falls dort  $\beta = \gamma = 0$  gesetzt wird. Es ist also

$$\frac{E \cdot v}{\iint I_0 dx dz} = \frac{\int I_B(y) dy}{\int I_0(y) dy} \quad (45)$$

$I_0(y)$  ist also das Profil des Primärstrahls, wie es auf dem Film in Stellung  $\theta = 0$  nach Entfernen des Kristalls beobachtet wird.

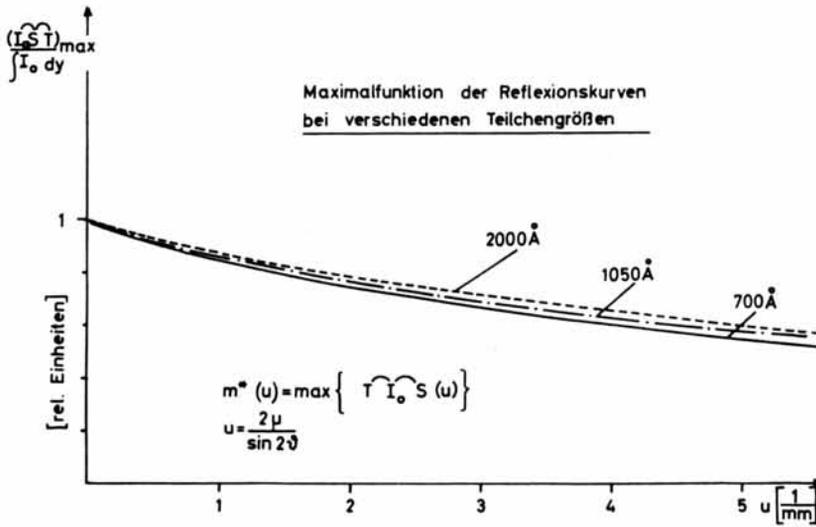


Fig. 5. Der in Gleichung (48) auftretende Faltungsfaktor  $[\widehat{I_0 S T}]_{\max}$  für den NaCl 600 Reflex bei variiert Mosaikblöckchen-größe als Funktion von  $u$ .

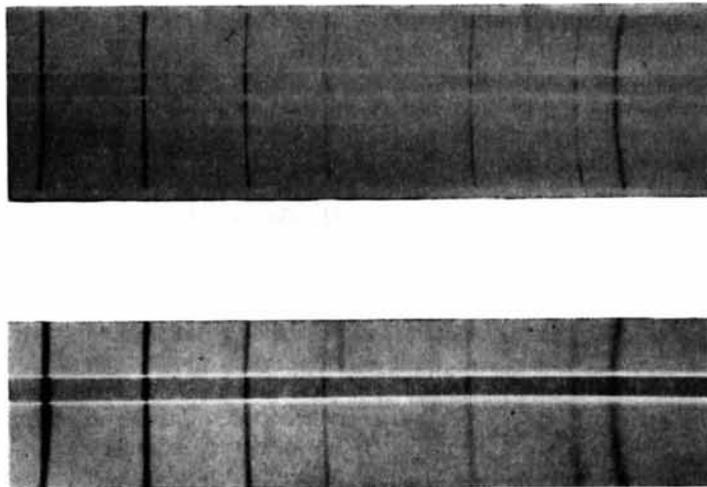


Fig. 6. Rückstrahlaufnahme in einer AEG-Guinierkammer nach Jagodzinski an einem NaCl Einkristall in reflexionsfähiger Lage. Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, Oberfläche ist mit  $1 \mu$  Schleifpulver trocken poliert, 30 Stunden, 50 kV, 7 mA (oben). Vergleichsaufnahme an NaCl Pulver, 3 Stunden, 50 kV, 7 mA (unten).

Um nun die Einphononenstreuung zu eliminieren, führen wir statt  $I_B$  die gesamte Streuung  $I_G$  im Reflex ein [vgl. (37)]. Es folgt also

$$\frac{Ev}{\int I_G dy} = \frac{\iint I_0 dx dz}{\int I_0 dy} = A. \tag{46}$$

Setzt man links aus (37)  $(I_G)_{\max} = (I_B)_{\max}(1-\alpha)^{-1}$  ein und benutzt die Normierung (36), folgt aus (32)

$$A = \frac{Ev(1-\alpha)}{(I_B)_{\max} \int I_G dy} = \frac{Ev(1-\alpha) \sin 2\theta}{f_e^2 f_\theta^2 f_L^2 |F|^2 [\widehat{I_0 S T}^{(-2)}]_{\max} \int I_G dy} \tag{47}$$

Es gilt also für den Strukturfaktor unter Berücksichtigung des Pulveranteils  $\gamma$  [siehe (41)]:

$$|F|^2 = \frac{vE(1-\alpha) \sin 2\theta}{A f_e^2 f_\theta^2 f_L^2 [\widehat{I_0 S T}^{(-2)}]_{\max} \int I_G dy (1-\gamma)}$$

Setzt man hier (46) ein, folgt durch Koeffizientenvergleich mit (41)

$$2\mu(1-\beta) = \frac{(1-\alpha) \sin 2\theta \int I_0 dy}{[\widehat{I_0 S T}^{(-2)}]_{\max} \int I_G dy} \tag{48}$$

Diese Formel enthält die gesuchten Strukturgrößen für Gleichung (41), die lediglich mit relativen Intensitätsmessungen aus der Reflexprofilanalyse gewonnen werden können. Der Rest in Gleichung (41) wird also in bekannter Weise durch sogenannter ‘absolute’ Intensitätsmessung aus Zählrohrgoniometeraufnahmen gewonnen. Man erhält durch Ausrechnung des Faltungintegrals (37) bei Variation der Kenngrößen  $\alpha, \mu, n, R_0$  dann eine bestmögliche Profilkurve und kann mit den daraus abzuleitenden Größen (48) errechnen. Insbesondere erhält man das im Zähler stehende Integral von  $I_0$  dadurch, dass man das rechnerisch ermittelte  $\widehat{I_0 S T}$  als Funktion von  $u$  für die infrage kommenden Teilchengrößen aufträgt und den Grenzwert  $u$  gegen 0 extrapoliert (Fig. 5). Dieser liefert das gesuchte Integral, weil dort  $S$  zu einer Stufenfunktion entartet ist,  $I_0$  also punktförmig gegenüber  $S$  ist, so dass gilt

$$\lim_{u \rightarrow 0} [\widehat{I_0 S T}^{(-2)}]_{\max} = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\eta) d\eta. \tag{49}$$

### 7. Der Pulveranteil

Es verbleibt nur noch die Bestimmung des Korrekturfaktors  $1-\gamma$  in Gleichung (41). Dieser Faktor kann deshalb oft ganz erheblich sein, weil fast generell von anderen Autoren Kristalle mit einer bearbeiteten Oberfläche zur Vermeidung der Sekundärextinktion für die Messung der Integralintensitäten benutzt werden. Da bei dem hier dargestellten Verfahren der Absorptionsfaktor  $\mu$  einschliesslich Extinktionsanteil aber direkt aus dem Reflexprofil erschlossen werden kann, so kommt es hier auf derartige Oberflächenbearbeitungen nicht an. Es wurden in unseren Untersuchungen deshalb schliesslich fast ausschliesslich nur noch gute Spaltflächen verwandt, bei denen  $\gamma$  unmessbar klein ist. Fig. 6 gibt ein Beispiel, wie stark in einem Oberflächenbearbeiteten Kristall noch Pulverlinien auftreten können. Der Kristall war in der Guinierkammer als Plättchen so eingelegt, dass er nicht in reflexionsfähiger Lage stand. Durch Vergleich mit einem reinen Pulverpräparat kann man dann den Pulveranteil bestimmen. Bei der Bearbeitung der Oberflächen mit Schleifmitteln bildet sich offensichtlich vor allem auf der Oberfläche und in den oberflächennahen Schichten des Kristalls ein Pulveranteil, der Werte bis zu 5–10% erreicht. Sogar von unbearbeiteten aber stark gestörten Kristallen ergab sich ein merklicher Pulveranteil. Auch durch Abätzen konnte dieser Anteil nicht völlig beseitigt werden. Nur bei sehr guten und sorgfältig gespaltenen Kristallen konnte kein Anteil an polykristallinem Material bemerkt werden.

### 8. Zusammenfassung

Durch Kombination der bekannten Methode, das Reflexionsvermögen eines Bragg-Reflexes eines Einkristallplättchens im Zählrohrgoniometer nach der Schwenkmethode zu messen, mit der fotografischen Analyse des Profils dieses Reflexes, gelangt man zu einer Gleichung (41), in der die rechts stehenden Faktoren entsprechend Gleichung (48) aus diesem Profil errechnet werden können. Hierzu ist eine Integralgleichung zu lösen, die simultan die interessierenden Parameter  $\alpha$  der Einphononenstreuung,  $\mu$  (des die Extinktion mit enthaltenden Absorptionskoeffizienten) und  $n$  sowie  $R_0$  des Gestaltfaktors eines polydispersen Haufwerkes liefert. Bei Verwendung dieser Methode ist man also unabhängig von Paralleluntersuchungen an Serien von Kristallplättchen zur Messung des Absorptionskoeffizienten. Da weiterhin der Einfluss der Sekundärextinktion direkt in das Linienprofil eingeht, ist es auch nicht mehr erforderlich, die Kristallplättchen durch entsprechende Oberflächenbehandlung zu bearbeiten, damit der Extinktionskoeffizient verschwindet. Es erweist sich im Gegenteil als vorteilhaft, möglichst gute Spaltflächen zu verwenden, da dann der die Auswertung störende Pulveranteil  $\gamma$  in Fortfall kommt. Für den Anteil  $\beta$  an thermodiffuser Streuung wurde z.B. für die Braggreflexe 600 und 800 von

NaCl ein Wert  $\beta = 10,2\%$  und  $16,8\%$  gefunden. Weitere experimentelle Ergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt ebenso weitere Verbesserungen, beispielsweise die Erfassung nicht kugelsymmetrischer Funktionsverläufe der Einphononenstreuung.

Einer von uns dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

#### References

- BRAGG, W. H. (1915). *Phil. Trans.* A215, 253.  
BRILL, R., GRIMM, H. C., HERMAN, C. & PETERS, C. (1939). *Ann. Phys. Lpz.* 24, 393.  
GUINIER, A. (1939). Thesis, Ger. A Nr. 1854 und 2721 (Paris).  
HOSEMANN, R. & SCHOKNECHT, G. (1957). *Z. Naturforschung* 12a, 932.  
HOSEMANN, R. & VOIGTLÄENDER-TETZNER, G. (1959). *Z. Elektrochem.* 63, 902.  
HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*.  
LAVAL, I. (1941). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 64, 1.  
LAVAL, I. (1954). *J. Physique*, 43, 545, 657.  
RENNINGER, M. (1952). *Acta Cryst.* 5, 711.  
VIHINEN, S. (1960). *Ann. Acad. Scient. Fenn.* A6, 52.  
WITTE, H. & WÖLFEL, E. (1955). *Z. phys. Chem. Neue Folge* 3, 296.