

*Die Neutronenbeugung als Methode zur Kristallstrukturbestimmung ist eine wertvolle Ergänzung der Röntgenbeugungsmethoden. Nach einer Beschreibung ihrer Grundlagen und ihrer Entwicklung wird die weitergehende Aussagefähigkeit von Neutronenbeugungsexperimenten an Beispielen demonstriert: bei der Strukturanalyse von Benzol, Oxalsäuredihydrat, Vitamin B<sub>12</sub>, Ferriten, Metalcyaniden und -carbiden, – bei der Untersuchung von Wasserstoffbrücken, von ferroelektrischen Effekten sowie der thermischen Bewegung in Kristallen. Auch die anomale Dispersion bei der Beugung von Neutronen wird diskutiert.*

## 1. Einleitung

Bei der Untersuchung der Struktur von Kristallen und der Konstitution von Molekülen ist die Neutronenbeugung neben der Röntgenbeugung eine der wichtigsten Methoden. Während Röntgenstrukturanalysen heute in vielen Laboratorien in großer Zahl durchgeführt werden<sup>[1]</sup>, ist die Anwendung der Neutronenbeugung bisher wenig verbreitet. Wesentlicher Grund für diese Entwicklung ist einmal der große Aufwand, der mit Neutronenbeugungsexperimenten verbunden ist, zum anderen aber auch die kleine Zahl geeigneter Kernreaktoren. Mit dem Bau leistungsstarker sogenannter Hochflußreaktoren<sup>[2]</sup> mit Neutronenflüssen der Größenordnung  $10^{15}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>sec und darüber läßt sich eine zunehmende Bedeutung der Neutronenbeugung als Untersuchungsmethode voraussehen. Die Neutronenbeugung ist dabei keine Konkurrenz, sondern eine wertvolle Ergänzung der Röntgenbeugung, und im allgemeinen ist eine Neutronenbeugungsuntersuchung die Fortsetzung einer Röntgenuntersuchung zur Klärung spezieller Fragen, wie sie aus Röntgendaten nicht beantwortet werden können.

Das Neutron ist ein ladungsfreies Elementarteilchen. Seine wichtigsten Kennzeichen sind: Masse:  $m_n = 1,008922$  atomare Masseneinheiten (Dalton), Spin:  $I_n = 1/2$ , magnetisches Moment:  $\mu_n = -1,91319$  Kernmagnetonen ( $\mu_N$ ).

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Will  
Abteilung für Kristallstrukturlehre  
Mineralogisch-Petrologisches Institut und  
Museum der Universität  
53 Bonn, Poppelsdorfer Schloß

[\*\*] Teil I: Neutronenbeugung an Atomkernen. – Teil II: Neutronenbeugung und magnetische Struktur; wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

[1] Die Röntgenstrukturanalyse und ihre Anwendung zur Konstitutionsaufklärung wurden in dieser Zeitschrift wiederholt behandelt, z. B.: W. Hoppe, *Angew. Chem.* 69, 659 (1957); G. Habermehl, *ibid.* 75, 78 (1963); M. F. Perutz, *ibid.* 75, 589 (1963); J. C. Kendrew, *ibid.* 75, 595 (1963); W. Hoppe, *ibid.* 77, 484 (1965); 78, 289 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 508 (1965); 5, 267 (1966).

[2] Der Hochflußreaktor HFBR des Brookhaven National Laboratory (USA) hat eine Flußdichte von  $\approx 6 \cdot 10^{14}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>sec. Ein ähnlicher Hochflußreaktor für  $\approx 5 \cdot 10^{15}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>sec wird zur Zeit als deutsch-französisches Gemeinschaftsprojekt in Grenoble (Frankreich) gebaut. Vergleichsweise beträgt die Flußdichte des Forschungsreaktors FR2 im Kernforschungszentrum Karlsruhe  $4 \cdot 10^{13}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>sec.

## Nach der de-Broglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (1)$$

können einem Neutronenstrahl ähnlich wie einem Elektronenstrahl Welleneigenschaften zugeschrieben werden. Die Wellennatur des Neutrons wurde 1936 von Halban und Preiswerk<sup>[3]</sup> und ebenfalls von Mitchell und Powers<sup>[4]</sup> durch Beugungsversuche an MgO-Kristallen nachgewiesen. Als Neutronenquelle für diese Versuche dienten Ra-Be-Präparate. Erst die Entwicklung von Kernreaktoren seit 1942 schuf jedoch Neutronenquellen hinreichender Intensität, um umgekehrt das Neutron als Sonde zur Untersuchung von Festkörpereigenschaften zu verwenden. Das erste Neutronen-Kristall-Diffraktometer wurde 1946 in Oak Ridge (USA) installiert, und als Untersuchungsmethode wurde die Neutronenbeugung erstmals 1948 von Wollan und Shull<sup>[5]</sup> eingesetzt. Kurz darauf gelang auch der Nachweis einer antiferromagnetischen Spinordnung in MnO<sup>[6]</sup>, wobei zum erstenmal das mit dem Neutron verbundene magnetische Moment als atomare Meßsonde ausgenutzt wurde.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Gewinnung eines Neutronenstrahls

Als Quelle thermischer Neutronen dienen heute ausschließlich Reaktoren, in denen durch Kernspaltung schnelle Neutronen erzeugt und durch Zusammenstöße in den Moderatoren (Wasserstoff, Deuterium oder Graphit) abgebremst werden. Die Neutronenstrahlen in den Reaktorkanälen haben daher eine nahezu Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung mit einem Maximum bei etwa  $2,2 \cdot 10^5$  cm/sec entsprechend  $1,8 \text{ \AA}$ . Für die Umrechnung von Geschwindigkeit  $v$

[3] H. Halban u. P. Preiswerk, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 203, 73 (1936).

[4] D. P. Mitchell u. P. N. Powers, *Physic. Rev.* 50, 486 (1936).

[5] E. O. Wollan u. C. G. Shull, *Physic. Rev.* 73, 830 (1948).

[6] C. G. Shull u. J. S. Smart, *Physic. Rev.* 76, 1256 (1949).

(cm/sec) oder Energie  $E$  (eV) in Wellenlänge  $\lambda$  (Å) gelten die Beziehungen

$$\lambda \triangleq \frac{3,956 \cdot 10^5}{v} \triangleq \frac{0,286}{\sqrt{E}} \quad (2)$$

Für eine atomare Auflösung bei der Neutronenbeugung an Kristallen sind Wellenlängen in der Größenordnung der Atomabstände notwendig; die gebräuchlichen Wellenlängen liegen im Bereich von etwa 1,0 bis 1,1 Å, also nicht im Maximum der Maxwell-Kurve. (Die in der Röntgenstrukturanalyse häufig verwendete Kupferstrahlung der Cu-K $\alpha$ -Linie hat eine Wellenlänge von 1,54 Å.) Den für Beugungsexperimente erforderlichen monochromatischen Neutronenstrahl erhält man im allgemeinen mit Hilfe eines „Monochromatorkristalls“, der durch Bragg-Reflexion an der Ebene (hkl) nach der Braggschen Gleichung  $\lambda = 2d \cdot \sin\Theta$  aus dem kontinuierlichen Neutronenspektrum ein schmales Wellenlängenband ausblendet. Dabei reflektieren allerdings die Ebenen höherer, insbesondere zweiter Ordnung (2h, 2k, 2l) in die gleiche Richtung  $2\Theta$  einen Strahl der Wellenlänge  $\lambda/2$ <sup>[7]</sup>. Um diese störende „Wellenlängenverunreinigung“ klein zu halten, nimmt man einen Intensitätsverlust in Kauf und arbeitet nicht im Maximum der Maxwell-Verteilung, sondern im Bereich der energiereicheren Flanke. Für 1,05 Å, eine häufig verwendete Wellenlänge, beträgt der  $\lambda/2$ -Anteil noch etwa 1 %; 1,05 Å wird deshalb oft bevorzugt, weil <sup>239</sup>Pu bei 0,526 Å eine Resonanzabsorptionslinie hat und somit als  $\lambda/2$ -Filter zur Verfügung steht.

Die gebräuchlichsten Monochromatoren sind Kupfer- und Blei-Einkristalle; sie sind in hinreichender Größe erhältlich und besitzen eine gute Mosaikbreite, die für die Intensitätsausbeute letztlich entscheidend ist. Neuerdings werden auch Germanium-Einkristalle verwendet, deren Struktur es ermöglicht, durch Reflexionsauslöschung einen  $\lambda/2$ -freien Primärstrahl auszublenden. Der Nachteil der heute käuflichen Germaniumkristalle ist jedoch die geringe Mosaikbreite.

## 2.2. Aufbau einer Neutronenbeugungsanlage

Abbildung 1a zeigt eine Zwillingsneutronenbeugungsanlage<sup>[8]</sup>, Abbildung 1b hierzu den schematischen Aufbau, wie er solchen Anlagen allgemein zugrunde liegt.

Aus Sparsamkeitsgründen werden vor einem Reaktorkanal zwei Diffraktometer betrieben, wobei zwei Primärstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge durch zwei gegeneinander versetzte Monochromator-Einkristalle aus dem „weißen“

[7] Vgl. z.B. G. Will, S. J. Pickart, H. A. Alperin u. R. Nathans, J. Physics Chem. Solids 24, 1679 (1963).

[8] In der Bundesrepublik Deutschland wird zur Zeit an drei Orten mit Neutronenbeugung experimentiert: in München (1 Diffraktometer), Karlsruhe (2 Zwillingsdiffraktometer) und Jülich (1 Zwillingsdiffraktometer). Der Aufbau von Neutronendiffraktometern wurde wiederholt beschrieben, z.B. bei G. E. Bacon, J. C. Smith u. C. O. Whitehead, J. sci. Instruments 27, 330 (1950); D. G. Hurst, A. J. Pressesky u. P. R. Tunncliffe, Rev. sci. Instruments 21, 705 (1950); G. Lutz, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 114, 232 (1960); Kerntechnik 2, 391 (1960). Für eine eingehende Darstellung s. auch P. A. Egelstaff: Thermal Neutron Scattering. Academic Press, London 1965, S. 98.

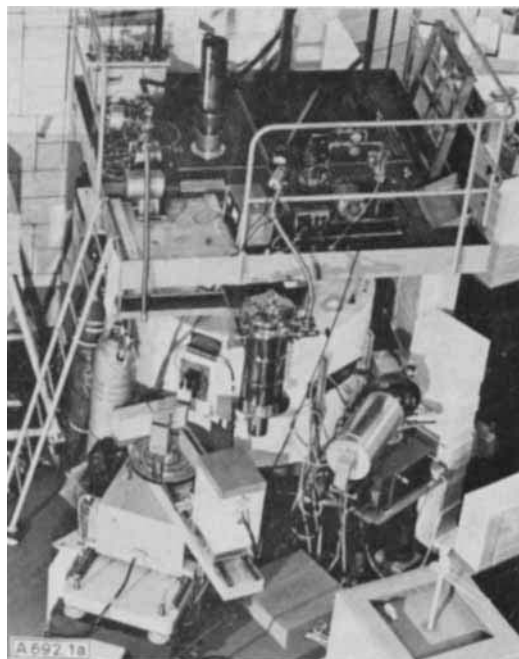


Abb. 1a. Zwillingsneutronenbeugungsanlage der Technischen Hochschule Darmstadt vor dem Forschungsreaktor FR2 im Kernforschungszentrum Karlsruhe (vgl. Abb. 1b). Am Kanalausstritt ist eine <sup>235</sup>U-Spaltkammer zu erkennen, die als Intensitätsmonitor für beide Diffraktometer dient.

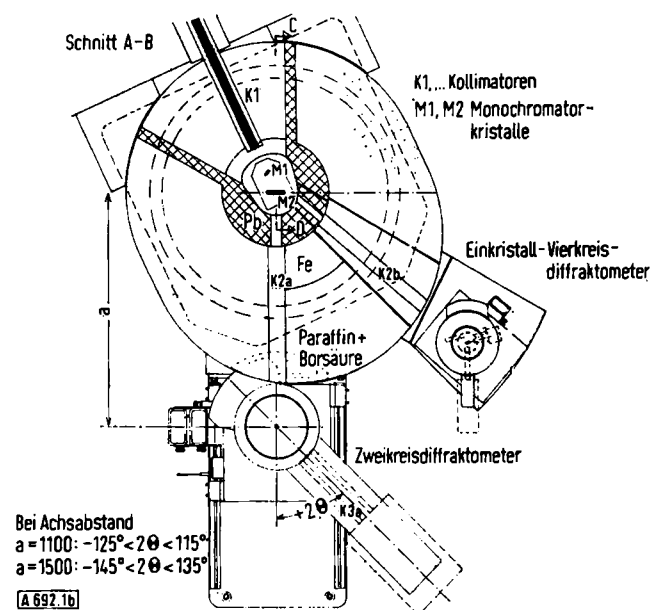


Abb. 1b. Schematische Darstellung des Strahlenganges der in Abb. 1a gezeigten Zwillingsneutronenbeugungsanlage. Der „weiße“ Primärstrahl wird durch einen inneren Kollimator K1 vom Reaktor auf zwei gegeneinander versetzte Monochromator-Einkristalle M1 und M2 geführt, die monoenergetische Neutronenstrahlen auf die beiden Diffraktometer ausblenden [8a].

Neutronenstrahl ausgeblendet werden. Die beiden Strahlen erreichen nach verschiedenen Richtungen die beiden Diffraktometer (in der Abbildung ein Einkristall-Vierkreis- und ein Pulver-Zweikreis-Diffraktometer).

Prinzipielle Schwierigkeiten bereitet die endliche Breite des ausgeblendeten Wellenlängenbandes (Halbwertsbreite  $\approx 0,04$  Å). Dadurch nimmt die Reflexbreite mit großen Streuwinkeln  $2\Theta$  stark zu, und vor allem bei Neutronenbeugungsuntersuchungen an polykristallinem Material wird damit

[8a] U. König, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

das Auflösungsvermögen bei größeren Streuwinkeln beträchtlich herabgesetzt. Der sinnvoll erfaßbare Meßbereich der dargestellten Anordnung endet daher praktisch bei Streuwinkeln von ca. 60 bis 70° (wegen der kleineren Wellenlänge von  $\approx 1,0 \text{ \AA}$  ist dies einem Röntgen(Cu-K $\alpha$ )-Diagramm bis zu einem Streuwinkel von etwa 100 bis 120° vergleichbar). Eine Verbesserung der Auflösung könnte durch große Beugungswinkel (bis zu 90°) zwischen „weißem“ und monochromatischem Strahl erreicht werden<sup>[9]</sup>, doch läßt sich eine solche Anordnung wegen der äußerst begrenzten Platzverhältnisse vor Reaktoren nur selten verwirklichen.

Die Diffraktometer für Neutronenbeugung sind den Geräten für Röntgenstrukturanalysen sehr ähnlich. Entsprechend ihrem Verwendungszweck unterscheidet man Einkristalldiffraktometer und Pulverdiffraktometer.

Das Einkristall-Vierkreis-Diffraktometer in Abbildung 1 unterscheidet sich von einem Röntgengerät nur durch den wegen der notwendigen Abschirmung schweren Neutronenzähler an Stelle eines Röntgenzählers<sup>[10]</sup>. Das dargestellte Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Euler-Wiege, wobei der Kristall um drei Achsen –  $\varphi$ ,  $\chi$  und  $\omega$  – so gedreht werden kann, daß sich jede gewünschte Orientierung im Raum einstellen läßt. Der Zähler kann um eine vierte, die 2 $\Theta$ -Achse gedreht werden, um die Braggsche Reflexionsbedingung zu erfüllen. Die Einstellung der Winkel und die Ausgabe der Meßergebnisse wird über Programmsteuerung (im Beispiel mit Lochstreifen) vorgenommen. Die neueren Entwicklungen gehen bereits dahin, derartige Geräte direkt durch kleine Prozeßrechner zu steuern, oder im „on-line“-Betrieb an große Computer anzuschließen.

Pulverdiffraktometer sind genau genommen Einkreis-Diffraktometer, da nur der 2 $\Theta$ -Kreis gesteuert wird, während der  $\Theta$ -Kreis lediglich im Verhältnis 2:1 mitgeführt werden kann. Diese Geräte sind analog zu Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometern der Röntgentechnik konstruiert und lediglich wesentlich stabiler ausgelegt, um notwendige Zusätze wie Öfen und Kryostaten oder Magnete (zur Ausrichtung der magnetischen Momente in der Probe) aufnehmen zu können.

Wegen des großen Durchdringungsvermögens der Neutronen läßt sich bei Neutronenbeugungsexperimenten der Temperaturbereich von ca. 1,5°K bis ca. 1100°K mühelos erfassen.

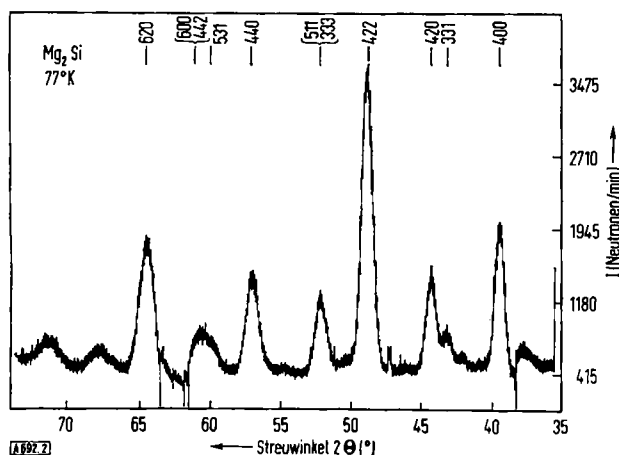


Abb. 2. Debye-Scherrer-Neutronendiagramm von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  bei 77°K.

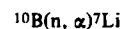
[9] B. T. M. Willis, Acta crystallogr. 13, 763 (1960); H. Dachs u. H. Stehr, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristalchem. 117, 135 (1962); H. Stehr, ibid. 118, 263 (1963).

[10] Zur detaillierten Beschreibung solcher automatischer Vierkreis-Diffraktometer sei auf die umfangreiche Literatur zur Röntgenstrukturanalyse verwiesen. Vgl. z.B. auch W. Hoppe, Angew. Chem. 77, 484 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 508 (1965).

Abbildung 2 gibt als Registrierbeispiel das Debye-Scherrer-Neutronendiagramm von  $\text{Mg}_2\text{Si}$ <sup>[11]</sup> wieder. Parallel zur Lochstreifenausgabe wurde der im Neutronenzähler registrierte Neutronenfluß auf einen Linearschreiber übertragen. Wegen der im Vergleich zu Röntgenröhren sehr geringen Intensität eines Neutronenstrahles sind die Meßzeiten bei der Neutronenbeugung sehr lang, etwa eine Stunde pro Grad.

### 2.3. Neutronen-Nachweis

Das Neutron hat keine Ladung und kann daher nur indirekt über Stoßprozesse oder Kernreaktionen nachgewiesen werden. Die bei der Neutronenbeugung bisher ausschließlich verwendeten Zähler sind  $\text{BF}_3$ -Zählrohre, in denen die Neutronen über den Kernprozeß



registriert werden.  $^3\text{He}$ -Hochdruckzählrohre<sup>[12]</sup> mit etwa 10 atm Fülldruck eignen sich ebenfalls sehr gut als Neutronendetektoren (Vorteil: sehr kurze Bauweise; bereits bei einer Länge von 3 cm hundertprozentige Absorption), doch haben sie sich noch nicht durchgesetzt. Spezielle Bedeutung haben sogenannte Uranspaltkammern als Intensitätsmonitoren im Primärstrahl; diese Zähler arbeiten auf dem Umweg über Kernspaltungsprozesse von  $^{235}\text{U}$  und werden dazu verwendet, Schwankungen im Neutronenfluß aufgrund schwankender Reaktorleistung auszugleichen.

Von Shull stammt ein Verfahren zur Neutronenphotographie, wobei  $^6\text{LiF}$  und  $\text{ZnS}$  als Fluoreszenzschirm benutzt werden<sup>[13]</sup>.  $^6\text{Li}$  erzeugt bei Neutroneneinfang  $\alpha$ -Teilchen, welche ihrerseits im  $\text{ZnS}$  Lichtblitze hervorrufen, die auf hochempfindlichen Polaroidfilmen registriert werden. Im Prinzip können damit auch Laue-Aufnahmen und Debye-Scherrer-Diagramme photographiert werden, doch ist eine quantitative Auswertung solcher Aufnahmen nur über Eichkurven möglich. Das Verfahren wird deshalb ausschließlich für Justierzwecke herangezogen; die Belichtungszeiten für Aufnahmen des direkten Strahles betragen etwa 5 bis 10 sec. (Eine in<sup>[13]</sup> gezeigte Laue-Aufnahme eines Germaniumkristalles wurde 4 min belichtet. Die Entwicklungszeit beträgt ca. 1 min. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 15 Neutronen pro  $\text{mm}^2$ .)

### 2.4. Physikalische Grundlagen der Neutronenbeugung

Die Wechselwirkung der Neutronen mit Materie beim Auftreffen eines Neutronenstrahles auf einen Kristall wird im wesentlichen durch zwei Prozesse annähernd gleicher Größenordnung bestimmt:

a) die Wechselwirkung des Neutrons mit den Atomkernen aufgrund von Kernwechselwirkungskräften,

[11] G. Will, unveröffentlicht.

[12] W. R. Mills, R. L. Caldwell u. I. L. Moragn, Rev. sci. Instruments 33, 126 (1962).

[13] S. P. Wang, C. G. Shull u. W. C. Phillips, Rev. sci. Instruments 33, 126 (1962); S. P. Wang u. C. G. Shull, J. physic. Soc. Japan 17, Suppl. B-II, 340 (1962); H. G. Smith, Rev. sci. Instruments 33, 128 (1962).

b) die magnetische Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Neutrons mit den magnetischen Momenten der ungepaarten Hüllenelektronen (von paramagnetischen Ionen oder Atomen) aufgrund einer klassischen Dipolwechselwirkung.

Diese Wechselwirkungen sind von der Größenordnung  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  cm. Die Kernstreuwechselwirkung von Neutronen mit Materie wird durch die „Kernstreulänge“  $b$  (Einheit Fermi,  $1\text{ f} = 10^{-13}\text{ cm}$ ) ausgedrückt. Für den Streuquerschnitt  $\sigma$ , gemessen in der Einheit barn  $\equiv 10^{-24}\text{ cm}^2$ , gilt  $\sigma = 4\pi b^2$ . Im Vergleich hierzu ist die elektromagnetische Wechselwirkung der Röntgenquanten mit den elektrischen Ladungen der Hüllenelektronen von der Größenordnung  $10^{-11}\text{ cm}$  (Elektronenradius  $r_e = 0,282 \cdot 10^{-12}\text{ cm}$ ).

Während das Streuvermögen für Röntgenstrahlen proportional mit der Ordnungszahl  $Z$  zunimmt, besteht für die Kernstreuung von Neutronen keine solche einfache Abhängigkeit. Zunächst läßt sich die Streuung von Neutronen an Kernen als die Streuung einer ebenen Welle an einer starren Kugel beschreiben – als sogenannte Potentialstreuung, deren Wechselwirkung mit dem Volumen und daher mit  $\sqrt[3]{A}$  ( $A$  = Massenzahl des Kerns; vgl. Abb. 3) zunimmt. Wichtiger als die Potentialstreuung ist die sogenannte Resonanzstreuung über angeregte Kerne durch Neutroneneinfang und Reemission. In Abhängigkeit von den Energieniveaus der Kerne führt dies zu einer regellosen Verteilung der Kernstreuamplituden über das periodische System (Abb. 3). Wegen dieser Resonanzstreuung haben auch verschiedene Isotope des gleichen Elementes ein zum Teil sehr unterschiedliches Streuvermögen (isotopenspezifische Streuamplituden), z. B.:  $^{58}\text{Ni}$ :  $b = 14,4\text{ f}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ :  $b = 3,0\text{ f}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ :  $b = -8,7\text{ f}$ ; oder  $^1\text{H}$ :  $b = -3,78\text{ f}$ ,  $^2\text{H}$ :  $b = 6,5\text{ f}$ .

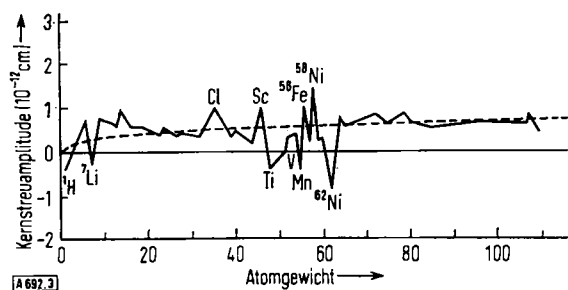


Abb. 3. Kernstreuamplituden als Funktion des Atomgewichtes. Strichliert eingetragen ist der monotone Verlauf der „Potentialstreuung“ der Neutronen an den Kernen.

Unter gewissen Bedingungen, nämlich wenn die Neutronenenergie kleiner ist als die Resonanzenergie des Kerns, kann der Resonanzterm in der Streuformel [14] auch negativ werden, und wenn dann noch der Betrag der Resonanzstreuung den der Potentialstreuung überwiegt, erhält die resultierende Kernstreuamplitude ein negatives Vorzeichen. Dies bedeutet, daß zwischen

[14] Die Streuung eines Neutrons an einem Atomkern wurde zuerst von G. Breit u. E. Wigner, *Physic. Rev.* 49, 519 (1936), behandelt und wird durch die sogenannte Breit-Wigner-Formel beschrieben. – Vgl. G. E. Bacon: *Neutron Diffraction*. At the Clarendon Press, Oxford 1962.

einfallender und gestreuter Welle keine Phasendifferenz besteht (positives Vorzeichen von  $b$  bedeutet einen Phasensprung von  $180^\circ$  in Anlehnung an die Röntgenstreuung). Fouriermaxima solcher Atomkerne werden in den Fourierdiagrammen dann negativ. Wichtige Kerne mit negativer Streulänge sind:  $^1\text{H}$ :  $-3,78$ ,  $\text{Li}$  (natürliches Gemisch):  $-1,8$ ,  $^{55}\text{Mn}$ :  $-3,6$ ,  $^{51}\text{V}$ :  $-0,5\text{ f}$ .

Die Kernstreuamplitude, die zur Auswertung der Diagramme benötigt werden, müssen durch Beugungsexperimente an Kristallen mit einfacher Struktur, bevorzugt NaCl-Struktur, bestimmt werden, da die Energieniveaus der Kerne für eine theoretische Ableitung nicht hinreichend genau bekannt sind. Die Kernstreuamplituden der natürlichen Isotopengemische setzen sich aus den Beiträgen der einzelnen Isotope im Verhältnis ihres Vorkommens zusammen. Die negative Streulänge von Lithium wird so im wesentlichen durch das Isotop  $^7\text{Li}$  mit  $b = -2,1\text{ f}$  bestimmt.

Im Gegensatz zur stark winkelabhängigen Röntgenstreuung (Atomdurchmesser  $\approx 10^{-8}\text{ cm}$ ) ist die Kernstreuung der Neutronen (Kerndurchmesser  $\approx 10^{-13}\text{ cm}$ ) unabhängig vom Streuwinkel. Deshalb ist der in der Röntgenstrukturanalyse gebräuchliche Atomformfaktor bei Neutronenkernstreuuntersuchungen unbekannt. Hingegen ist die magnetische Streuung winkelabhängig und wird durch einen magnetischen Formfaktor beschrieben.

### 3. Auswertung der Meßdaten

Eine Kristallstrukturanalyse mit Neutronen ist einer Röntgenstrukturanalyse sehr ähnlich. Die an einer Netzebene ( $hkl$ ) gestreute Neutronenwelle hat eine Intensität proportional dem Quadrat des kristallographischen Strukturformfaktors  $F_{hkl}$  dieser Ebene, für den die Beziehung gilt:

$$F_{hkl} = \sum_i b_i \cdot e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (3)$$

(Summation über alle Atome  $i$ .) Dieser Ausdruck unterscheidet sich vom Strukturformfaktor der Röntgenbeugung nur durch die winkelunabhängigen Kernstreuamplituden  $b_i$  anstelle der winkelabhängigen Atomformfaktoren  $f_i$ . Man kann also nach dem gleichen Verfahren wie bei der Röntgenbeugung aus den gemessenen Intensitäten der Reflexe die Strukturformfaktorwerte  $F$  ableiten und damit Fourierreihen rechnen.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (4)$$

Die Fourierinversion der gemessenen, phasenrichtigen Strukturformfaktoren führt zu Fourierdiagrammen, die völlig analog sind zu den Elektronendichtediagrammen der Röntgenstrukturanalyse. Die Maxima in diesen Diagrammen stellen natürlich keine Elektronendichten dar, sondern sind repräsentativ für die Kernstreuamplituden; sie geben den Ort von Atomkernen in der Elementarzelle wieder. Da die Atomkerne mit einem

Durchmesser in der Größenordnung von  $10^{-13}$  bis  $10^{-12}$  cm etwa 10000 mal kleiner sind als der Durchmesser der röntgenographisch meßbaren Elektronenhülle der Atome, ist die beobachtete Ausdehnung der Maxima von  $\approx 1 \text{ \AA}$  überraschend. Für diese erhebliche „Verschmierung“ sind zwei Ursachen verantwortlich: Einerseits die thermische Bewegung der Kerne mit einer mittleren Auslenkung von etwa  $0,1 \text{ \AA}$  und andererseits die Reihenabbrucheffekte der Fourierreihen, da die Fouriersumme nur über eine endliche Zahl von Gliedern erfolgt. Die Größe der Maxima in den Fourierdiagrammen ist das Resultat dieser beiden Effekte.

Die Reihenabbrucheffekte stören in Neutronenbeugungsdiagrammen viel stärker als bei der Röntgenbeugung. Ein vorzeitiger Reihenabbruch führt bekanntlich zu kleinen Nebenmaxima. Im Röntgendiagramm streut jeder Punkt der Elektronenwolke mit seinen eigenen Nebenmaxima; zusammengenommen heben diese sich in ihrer Wirkung in den Bereichen sehr kleiner Elektronendichte zwischen den Atomen gegenseitig weitgehend auf. Im Neutronendiagramm dagegen streut nur der punktförmige Kern und eine Verschmierung wird allein durch die thermische Bewegung ausgelöst. Als Folge davon ist der Bereich zwischen den Atomen in Neutronen-Fourierdiagrammen sehr „unruhig“ (vgl. z. B. Abb. 8). Eine Korrektur der Reihenabbrucheffekte ist rechnerisch möglich, allerdings auch sehr aufwendig<sup>[15]</sup>, und der Einfluß dieser Fehler läßt sich einfacher durch Differenzdiagramme ausschalten. Für die Neutronenbeugung sind daher Differenz-Fouriersynthesen von größerer Bedeutung als für die Röntgenstrukturanalyse. Eine Differenzsynthese, die nur noch den Wasserstoff berücksichtigt, wäre dann nur durch die Nebenmaxima der Wasserstoffmaxima gestört, und es hat sich dabei gezeigt<sup>[15]</sup>, daß der vorzeitige Reihenabbruch sich nicht so sehr in Nebenmaxima, sondern vor allem in der räumlichen Ausdehnung der Maxima selbst äußert. Erst Differenzdiagramme informieren also zuverlässig über Einzelheiten der Struktur. Im Idealfall müßte der Fourierraum zwischen den Maxima in Neutronenbeugungsdiagrammen gleich Null sein, und die Maxima selbst müßten kreisförmige Symmetrie besitzen. Abweichungen von der Kugelsymmetrie werden deshalb als direktes Maß für die anisotrope Temperaturbewegung der Kerne gewertet.

Da Neutronenbeugungsanalysen im allgemeinen als Fortsetzung von Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt werden, können die Phasen der Strukturfaktoren für die Berechnung der Fourierreihen aus den röntgenographisch ermittelten Modellen abgeleitet werden. Das Phasenproblem spielt also in der Neutronenbeugung nicht eine so entscheidende Rolle wie in der Röntgenstrukturanalyse. Es gibt zwar Ansätze, auch aus den Neutronenbeugungsdaten direkt auf die Phasen zu schließen<sup>[16]</sup>, doch haben diese Vorschläge bisher keine Anwendung bei der Bestimmung einer

Struktur gefunden. Ebenso wie in der Röntgenstrukturanalyse werden aber auch die Neutronenbeugungsdaten am Ende einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unterworfen und damit die genauen Atomparameter sowie die thermischen Größen erhalten.

#### 4. Anwendung der Neutronenbeugung

Der große Aufwand bei Neutronenbeugungsexperimenten rechtfertigt ihren Einsatz nur dann, wenn andere Methoden, insbesondere Röntgenbeugungsmethoden, nicht mehr zu befriedigenden Ergebnissen führen. Bedeutung gewinnt die Neutronenbeugung bei folgenden Problemen:

1. Bestimmung der Koordinaten leichter Elemente neben schweren Elementen, insbesondere die Bestimmung von Wasserstofflagen:  $Z_1 \gg Z_2$ ;  $b_1 \approx b_2$ .
2. Unterscheidung von Isotopen oder Elementen benachbarter Ordnungszahl:  $Z_1 \approx Z_2$ ;  $b_1 \neq b_2$ .
3. Strukturbestimmung an Kristallen, die Röntgenstrahlen sehr stark absorbieren, wie Blei- und Quecksilberverbindungen oder Kristalle, die Lanthanoide oder Uran enthalten:  $\mu_{\text{Neutron}} \ll \mu_{\text{Röntgen}}$ .
4. Bestimmung des magnetischen Ordnungszustandes, der Momentverteilung im Kristall, der Spinrichtung, der Untergittermagnetisierung und der Ordnungstemperaturen von Kristallen mit magnetischen Ionen.
5. Untersuchung der Temperaturbewegung der Atome (Kerne).

Im folgenden soll an Beispielen ein kurzer Überblick über einige Probleme gegeben werden, die in den letzten Jahren besonders erfolgreich mit Hilfe der Neutronenbeugung bearbeitet worden sind; Untersuchungen an Gläsern, Flüssigkeiten und Gasen sowie das umfangreiche Gebiet der inelastischen Neutronenbeugung werden in dieser Übersicht nicht berücksichtigt.

##### 4.1. Lokalisierung von Wasserstoffatomen und Untersuchung von Wasserstoffbrücken

Die weitaus größte Zahl von Neutronen-Kristallstrukturuntersuchungen (mehr als 50 Arbeiten) befaßt sich mit der Lokalisierung von Wasserstoffatomen, wobei die Neutronen- der Röntgenbeugung klar überlegen ist. Das Streuvermögen von Wasserstoff für Röntgenstrahlen ist bekanntlich so klein, daß der Nachweis von Wasserstoff in den Röntgendiagrammen erhebliche Schwierigkeiten bereitet und mit relativ großen Fehlern behaftet ist. Das Neutronenstreuvermögen von Wasserstoff dagegen ist mit  $b = -3,78 \text{ f}$  dem der übrigen Elemente vergleichbar, und damit wird auch der Nachweis entsprechend einfacher und die Genauigkeit der Parameter größer. Solche Untersuchungen werden nahezu ausschließlich an Einkristallen durchgeführt. Wegen des im Vergleich mit Röntgenröhren sehr kleinen Neutronenflusses müssen allerdings die zu untersuchenden Kristalle relativ groß sein (etwa mehrere  $\text{mm}^3$ ), und die Meßzeiten belaufen sich auf ca. 20 bis

[15] G. E. Bacon u. R. S. Pease, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 220, 397 (1953).

[16] J. Karle, Acta crystallogr. 20, 881 (1966).

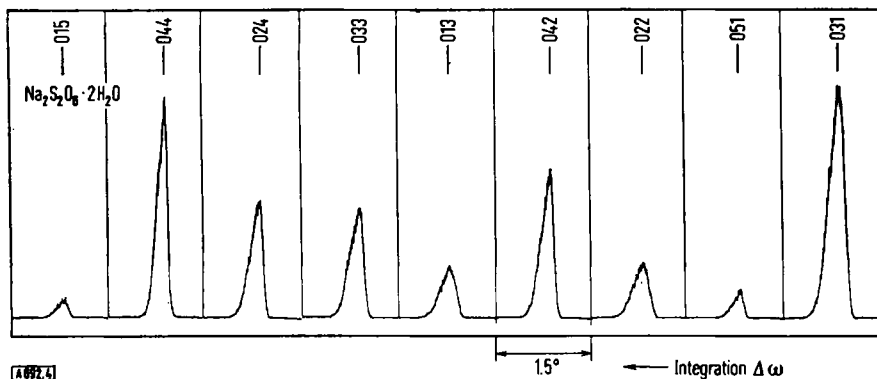


Abb. 4. Registrierbeispiel einer Einkristallmessung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die Meßzeit pro Reflex beträgt etwa 20 min. Dazu kommen noch je 5 min für die Untergrundmessungen rechts und links vom Reflex. (Der untersuchte Kristall wog 0,58 g.)

30 min pro Reflex, das ist etwa zehnmal mehr als bei der Röntgenbeugung (s. Abb. 4).

Bei organischen Verbindungen mit diskreten Molekülen im Kristall interessieren speziell die Molekülstruktur und das thermische Verhalten der Moleküle oder von Molekülgruppen. Da die H-Atome im allgemeinen an der Peripherie eines Moleküls liegen und sehr leicht sind, gibt ihr Verhalten Aufschluß auch über das Molekül als ganzes. Bei einer Oszillationsbewegung des Moleküls z.B., sind die linearen Auslenkungen der H-Atome wegen ihrer großen Abstände vom Drehpunkt besonders groß. Die relativ starke thermische Bewegung der H-Atome bei Raumtemperatur kann unter Umständen erheblich verfälschte Bindungslängen vortäuschen, wenn die H-Atome z.B. Oszillationsschwingungen ausführen<sup>[17]</sup> oder durch die thermische Bewegung der benachbarten schweren Atome zum Teil mitgeführt werden („ride-on“-Bewegungen<sup>[17]</sup>). Um diese Einflüsse bei der Berechnung der Bindungslängen berücksichtigen zu können, ist eine zuverlässige Kenntnis der Temperaturfaktoren notwendig. Da sich die Temperaturbewegung aber in einem Abfall der Intensität bemerkbar macht, der sich im Falle der Röntgenbeugung also zusätzlich dem ohnehin sehr schnell abfallenden Formfaktor überlagert ( $f(\text{H}) = 0,1$  bei  $\sin \Theta/\lambda = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ ), sind für den Nachweis von Wasserstoff Untersuchungen mit Neutronen besonders gut geeignet. Das thermische Verhalten der H-Atome kann überhaupt nur mit Neutronen beobachtet werden. Die physikalischen Bedingungen für die Molekülschwingungen lassen sich dazu noch relativ einfach und sehr grundlegend ändern, wenn der Wasserstoff durch das doppelt so schwere Deuterium ( $b = 6,5 f$ ) ersetzt wird. Eine weitere Verringerung der thermischen Bewegung kann durch Abkühlen erreicht werden. Wegen ihres großen Durchdringungsvermögens bereiten Messungen mit Neutronen bei tiefer Temperatur – z.B.  $77^\circ\text{K}$  (flüssiger Stickstoff) oder  $4,2^\circ\text{K}$  (flüssiges Helium) – keine besonderen Schwierigkeiten. Allerdings gibt es bisher noch keine befriedigende Möglichkeit, den Probenkristall in einem Kryostaten programmgesteuert in die erforderlichen Winkelstellungen  $\varphi$  und  $\chi$  zu drehen,

[17] D. W. J. Cruickshank, *Acta crystallogr.* 9, 754, 757 (1956); 14, 896 (1961); W. R. Busing u. H. A. Levy, *ibid.* 17, 142 (1964).

um die Braggsche Bedingung zu erfüllen; Tieftemperaturuntersuchungen beschränken sich daher heute meist noch auf Projektionen (Zonen).

#### 4.1.1. Benzol

So wurde Benzol im festen Zustand bei  $-55$  und  $-135^\circ\text{C}$  (in Ergänzung zu einer Röntgenstrukturbestimmung bei  $-3^\circ\text{C}$ <sup>[19]</sup>) untersucht<sup>[18]</sup>. Die Benzolmoleküle führen innerhalb der Ringebene um die sechszählige Achse Oszillationsschwingungen aus, die mit sinkender Temperatur rasch abnehmen; Zahlenwerte sind  $7,9$ ,  $4,9$  und  $2,5^\circ$  bei den Temperaturen  $-3$ ,  $-55$  und  $-135^\circ\text{C}$ . Für die C–H–Abstände wurden die Werte  $1,077$  und  $1,09 \text{ \AA}$  bei  $-55$  bzw.  $-135^\circ\text{C}$  bestimmt. Der mittlere, für die thermische Bewegung korrigierte C–C–Abstand beträgt bei beiden Temperaturen  $1,398 \text{ \AA}$  (Abb. 5).

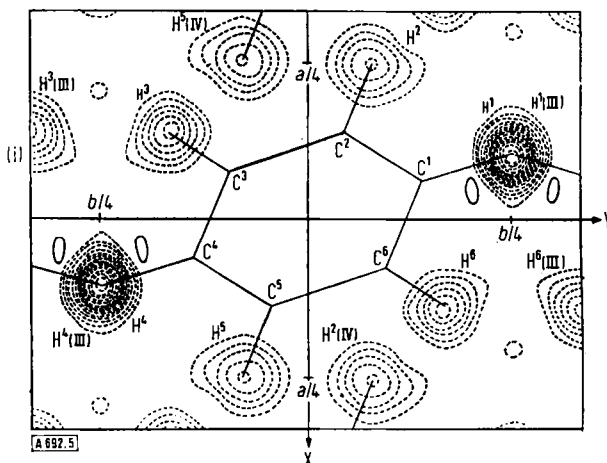


Abb. 5. Differenz-Fourierprojektion ( $F_{\text{beob}} - F_{\text{C}_6}$ ) von Benzol auf die (001)-Ebene bei  $-135^\circ\text{C}$ . Das Diagramm enthält nach Subtraktion des  $\text{C}_6$ -Gerüsts nur noch die H-Atome, die wegen der negativen Kernstreuungslänge von Wasserstoff mit gestrichelten Konturen (negative Bereiche) gezeichnet sind.

#### 4.1.2. Oxalsäuredihydrat

Während die Deuterierung einer Verbindung im allgemeinen keinen Einfluß auf die Kristallstruktur hat, gibt es davon auch Ausnahmen, die als Isotopen-

[18] G. E. Bacon, N. A. Curry u. S. A. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 279, 98 (1964).

[19] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank u. J. A. S. Smith, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 247, 1 (1958).

effekt beschrieben werden. Die bekanntesten Beispiele sind Kaliumdihydrogenphosphat [20], Resorcin [21] und Oxalsäuredihydrat [22]. Oxalsäuredihydrat wurde als  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{COOD})_2 \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$  sowohl mit Röntgen- als auch mit Neutronenstrahlen untersucht, so daß sich eine gute Vergleichsmöglichkeit der Kristalldaten beider Varianten ergibt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Kristallographische Eigenschaften von Oxalsäure-2-Wasser und  $[\text{D}_6]$ -Oxalsäure-2-Wasser.

	$(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [23] ( $\alpha$ -Form)	$(\text{COOD})_2 \cdot 2 \text{D}_2\text{O}$ [24] ( $\beta$ -Form)
a } (Å)	11,88	10,021
b } (Å)	3,60	5,052
c } (Å)	6,12	5,148
$\beta$ (°)	103,5	99,27
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/a$
Z	2	2
V (Å <sup>3</sup> )	254	257

Die Oxalsäuremoleküle sind in beiden Strukturen praktisch gleich und eben (Abstände der D-Atome von der Ebene durch das Kohlenstoff-Sauerstoff-Gerüst 0,02 Å) und haben ein Symmetriezentrum. Der einzige Unterschied findet sich in den Hydroxygruppen, wo der O–D-Abstand (1,042 Å) wesentlich kleiner ist als der O–H-Abstand (1,057 Å). Dagegen sind die Bindungslängen in den Wassermolekülen wiederum gleich: O–D = 0,946 und 0,960 Å, O–H = 0,945 und 0,968 Å; es werden aber verschiedene Winkel beobachtet:  $\angle \text{DOD} = 110,5^\circ$ ,  $\angle \text{HOH} = 105,7^\circ$  ( $\angle \text{DOD}$  in Eis =  $109,5^\circ$ ). Die Wasserstoffbrücken O–H...O sind nicht symmetrisch, das <sup>1</sup>H- bzw. <sup>2</sup>H-Atom gehört in beiden Strukturen eindeutig zur Carboxygruppe. In der perdeuterierten Additionsverbindung scheint die Wasserstoffbrückenbindung schwächer zu sein als in der nichtdeuterierten (O–H...O = 2,491, 2,518; O–D...O = 2,540 Å). Zwischen den beiden Strukturen besteht keine direkte Beziehung; ein Phasenübergang  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  konnte lange Zeit nicht beobachtet werden. Erst vor kurzem ist es gelungen [25], auch die  $\beta$ -Form von  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  darzustellen, und es bleibt abzuwarten, ob die Abstände in beiden Modifikationen identisch sind. Der Isotopeneffekt ist in diesen Kristallen möglicherweise auf die starke Verkürzung der Wasserstoffbindungen beim Deuterieren zurückzuführen. Denn die entscheidende Änderung bei der Deuterierung einer Verbindung ist die damit verbundene Änderung der Nullpunktenergie, und die größere Nullpunktenergie des Protons hat eine Verringerung der Bindungslänge beim Wechsel O–H  $\rightarrow$  O–D zur Folge. Zusammenhängend wird auch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst. Im Fall von Oxalsäuredihydrat ist der Energieunterschied

[20] A. R. Ubbelohde u. I. Woodward, *Nature* (London) 144, 632 (1939).

[21] J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 157, 79 (1936); 167, 122 (1938).

[22] J. M. Robertson u. A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 170, 222, 241 (1939).

[23] F. R. Ahmed u. D. W. J. Cruickshank, *Acta crystallogr.* 6, 385 (1953).

[24] F. F. Iwasaki u. Y. Saito, *Acta crystallogr.* 23, 56 (1967); F. F. Iwasaki, H. Iwasaki u. Y. Saito, *ibid.* 23, 64 (1967).

[25] T. M. Sabine u. P. Coppens, persönliche Mitteilung.

wahrscheinlich so groß, daß er durch eine Dehnung der Wasserstoffbrücken allein nicht kompensiert werden kann und deshalb eine Phasenänderung der Kristallstruktur verursacht.

#### 4.1.3. Vitamin B<sub>12</sub>

Das komplizierteste Molekül, das bisher mit Neutronenbeugung studiert wurde, ist ein Monocarbonsäure-Derivat von Vitamin B<sub>12</sub> der Zusammensetzung  $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{O}_{15}\text{N}_{13}\text{PCo} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  [26]. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$ ; die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 14,915$ ,  $b = 17,486$ ,  $c = 16,409$  Å und  $\beta = 104,11^\circ$ . Ähnlich wie bei der Röntgenstrukturanalyse an Proteinen wurde dieser Vitamin-B<sub>12</sub>-Komplex zuerst mit einer reduzierten Auflösung von 1,3 Å ( $d > 1,3$  Å) vermessen, und das Ergebnis anschließend mit der erweiterten Auflösung von 1,0 Å verfeinert. Die Verbesserung, die durch die gesteigerte Auflösung erreicht wird, ist in Abbildung 6 dargestellt [27].

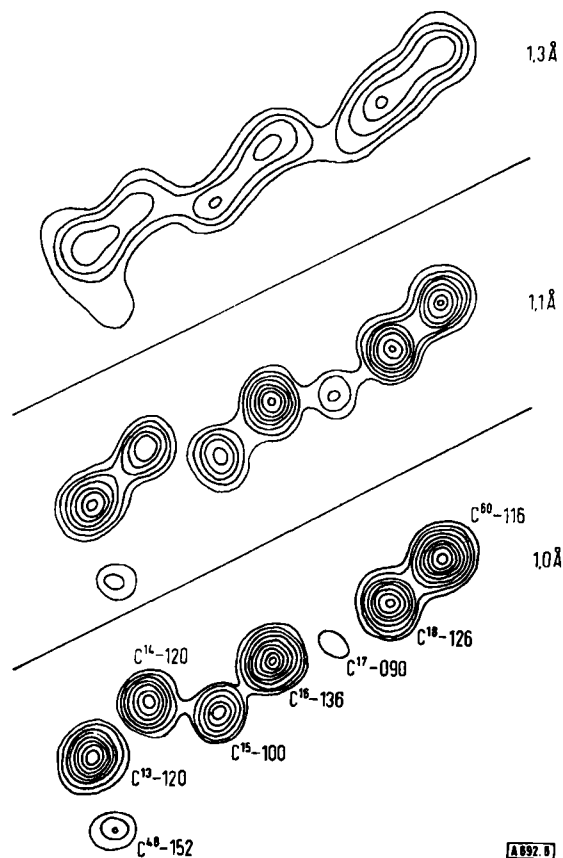


Abb. 6. Verbesserung der Auflösung an einem Fourierschnitt von Vitamin B<sub>12</sub> in der Höhe  $y = 0,120 b$  (Ausschnitt). Bei 1,3 Å Auflösung ist eine Trennung in einzelne Atome noch nicht möglich; bei 1,0 Å Auflösung wird eine vollständige Trennung erreicht, wie an den Konturlinien zu erkennen ist. Die Zahl neben der Atomzuordnung beschreibt die  $y$ -Koordinaten in Einheiten von  $10^3 y/b$  [27].

Dieses Beispiel illustriert auch in eindrucksvoller Weise den Aufwand bei solchen Untersuchungen. Für die 1,3-Å-Auflösung mußten 2000 unabhängige Reflexe gemessen werden, von denen 1531 Reflexe, also drei Viertel, als beobachtbar ( $I \geq \sigma(I)$ ;  $\sigma(I)$  = Standardabweichung der gemessenen Inten-

[26] F. M. Moore, B. T. M. Willis u. D. C. Hodgkin, *Nature* (London) 214, 130 (1967).

[27] D. C. Hodgkin, F. H. Moore u. B. H. O'Connor, persönliche Mitteilung.

sität  $I$ ) klassifiziert wurden. Da in der Struktur 820 Parameter zu bestimmen sind, kann mit 2000 Reflexen jedoch nur eine unvollständige Unterscheidung der Atome erzielt werden (Abb. 6 und 7a). In einem zweiten Schritt wurde deshalb die Auflösung auf 1,0 Å erhöht; hierzu wurden 4400 Reflexe gemessen, von denen 3000 eine Intensität  $I > \sigma(I)$  zeigten. Die Messung dauerte bei einer Meßgeschwindigkeit von ca. 30 min/Reflex etwa 25 Wochen. Der Kristall wog 11 mg.

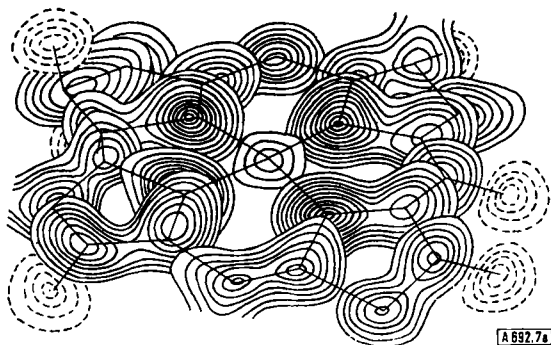


Abb. 7a. Dreidimensionale, überlagerte Neutronenstreuendichte des Corrin-Gerüsts von Vitamin B<sub>12</sub>. Das zentrale Co-Atom erscheint im Neutronen-Fourierdiagramm (Auflösung 1,3 Å) wegen der relativ kleinen Kernstreuungslänge von Kobalt als „leichtes“ Atom. H-Kerne erscheinen negativ (gestrichelte Konturlinien).

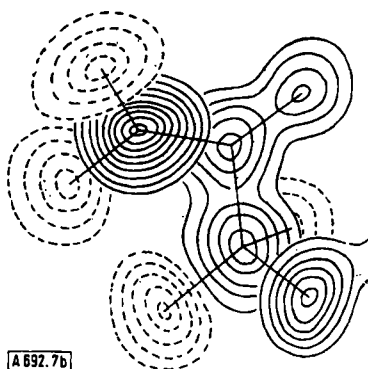


Abb. 7b. Neutronenstreuendichte der Acetamidogruppe an C<sup>7</sup> (vgl. [26]). Es ist eine eindeutige Unterscheidung von C und N aufgrund der unterschiedlichen Streulängen ( $b(C) = 6,61$  f,  $b(N) = 9,40$  f) möglich.

Parallel zu den Neutronenbeugungsmessungen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [28], die mit Hilfe von Bijvoet-Reflexpaaren [29] über die anomale Dispersion des Kobalts die Grundzüge der Kristallstruktur lieferte und deren Befund als Ausgangsmodell für die Analyse der Neutronendaten diente. Das Pattersondiagramm aus den Neutronendaten wurde gerechnet, konnte aber aus verständlichen Gründen nicht interpretiert werden: Für Neutronen ist der Wasserstoff im Vektordiagramm nicht vernachlässigbar, und das Neutronen-Pattersondiagramm dieses Komplexes enthält daher ca. 52000 Maxima pro Formeleinheit gegenüber 11880 Maxima (ohne H) im Röntgen-Pattersondiagramm. Im Röntgendiagramm sind darüberhinaus die 108 Wechselwirkungsvektoren des Co-Atoms mit den C-, N-, O- und P-Atomen etwa fünfmal so groß wie die Vektoren zwischen den C-, N- und O-Atomen, während für Neutronen alle Kerne in der Größenordnung vergleichbares Streuvermögen

haben und ähnliche Pattersonmaxima hervorrufen. Wegen der kleinen Streulänge von Kobalt ( $b = 2,5$  f) ist im Gegenteil der Kobaltkern im Neutronen-Fourierdiagramm ein „leichtes“ Atom (Abb. 7a). Besondere Schwierigkeiten bei Strukturanalysen an wasserstoffhaltigen Verbindungen bereitet die große inkohärente Untergrundstreuung des Wasserstoffs, die im wesentlichen von der Kernspininkohärenz als Folge der verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Neutronenspins ( $I_n = 1/2$ ) zu den Kernspins ( $I_{1H} = 1/2$ ) herrührt und beim Wasserstoff mit ca. 34 barn besonders groß ist. Der kohärente Streuquerschnitt von Wasserstoff beträgt vergleichsweise nur 1,79 barn. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse bei Deuterium ( $I_{2H} = 1$ ), das einen inkohärenten Streuquerschnitt von ca. 2,2 barn hat. Das Verhältnis Signal:Untergrund war dementsprechend bei der Messung am wasserstoffhaltigen Vitamin-B<sub>12</sub>-Komplex im Mittel nur 1,3:1 und damit relativ sehr niedrig.

#### 4.1.4. Wasserstoffbrücken in anorganischen Verbindungen

Salze mit Kristallwasser wurden verschiedentlich mit Neutronenbeugung untersucht, um die Wasserstoffbrücken in solchen Kristallen festzulegen und bestehende Zusammenhänge aufzudecken. Dabei wurden gerade und gewinkelte O-H...O-Brücken gefunden, aber auch Bifurkationen und Wasserstoffatome, die an keiner Brückenbindung teilnehmen – eine strenge Einteilung in verschiedene Typen ist jedoch nicht möglich. In einer Zusammenstellung der Ergebnisse [30] wird gezeigt, daß die Stellung der H<sub>2</sub>O-Moleküle offensichtlich durch die elektrostatischen Felder der umgebenden Ionen bestimmt wird, so daß eine Unterscheidung verschiedener Typen von Wasserstoffbrücken gegenstandslos wird. Andere Übersichtsarbeiten [31, 32] enthalten Korrelationsdiagramme der beobachteten O-H- und O-H...O-Abstände.

Die C-H-Abstände aus der Neutronenbeugung sind ungefähr um eine Größenordnung genauer als die aus der Röntgenbeugung bestimmten Werte. Es ist bemerkenswert, daß im allgemeinen die C-H-Abstände aus NMR- und Neutronenbeugungsmessungen, die die Abstände der Atomkerne registrieren, übereinstimmen (1,06 bis 1,10 Å), während aus Röntgenbeugungsdiagrammen, welche die Schwerpunkte der Elektronenverteilung bestimmen, abgeleitete Abstände systematisch um etwa 0,2 Å kürzer sind (der Einfluß der thermischen Bewegung ist dabei bereits berücksichtigt). Eine mögliche Erklärung wäre eine Polarisierung der H-Atome und eine Verschiebung der H-Elektronendichte zum benachbarten C-Atom. Allerdings könnten diese systematisch kürzeren C-H-Abstände auch durch systematische Fehler bei der Auswertung der Röntgendaten vorgetäuscht werden, worauf wiederholt hingewiesen wurde [32]. Solche Fehler-

[28] C. K. Nockolds, T. N. M. Waters, S. Ramaseshan, J. M. Waters u. D. C. Hodgkin, *Nature* (London) 214, 129 (1967).

[29] J. M. Bijvoet, *Nature* (London) 173, 888 (1964).

[30] W. H. Baur, *Acta crystallogr.* 19, 909 (1965).

[31] G. E. Bacon: *Application of Neutron Diffraction in Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1963, S. 30ff.

[32] W. C. Hamilton, *Annu. Rev. phys. Chem.* 13, 19 (1962).



quellen sind z. B. ungenaue Wasserstoff-Formfaktorkurven oder Abweichungen der Kohlenstoff-Elektronenverteilung von der Kugelsymmetrie.

#### 4.2. Ferroelektrizität

Bei Strukturuntersuchungen an ferroelektrischen Kristallen werden die Vorzüge der Neutronenbeugungsmessung besonders deutlich, und eigentlich liefern nur Neutronenbeugungsuntersuchungen brauchbare Ergebnisse. Bekanntlich zeigen ferroelektrische Kristalle unterhalb einer charakteristischen Temperatur (ferroelektrischer Curie-Punkt) eine spontane elektrische Polarisierung, die mit kleinen Verschiebungen einzelner Atome in der Kristallstruktur einhergeht. Der ferroelektrische Übergang ist daher immer auch mit einem kristallographischen Phasenübergang in eine Kristallklasse mit pyroelektrischer Symmetrie verbunden; die Kenntnis der Strukturänderungen bei diesem Phasenübergang ist eine Voraussetzung für das Verständnis des Phänomens der Ferroelektrizität. Da die Lageverschiebungen sehr klein sind, und da im wesentlichen leichte Atome in der Nachbarschaft von schweren Atomen ihre räumliche Lage ändern, erfordert dies den Nachweis von sehr kleinen Beiträgen zu den Streuintensitäten. Wegen des vergleichbaren Streuvermögens aller Elemente für Neutronen ist der Nachweis dieser Parameteränderungen mit Neutronen leichter und genauer zu führen als mit Röntgenstrahlen. Da das Streuvermögen für Neutronen außerdem auch winkelunabhängig ist, hat eine Untersuchung mit Neutronen den weiteren Vorteil, daß noch ausreichende Reflexintensitäten bei großen Streuwinkeln beobachtet werden können, wo die Strukturparameter und damit die Intensitäten besonders empfindlich auf kleine Parameteränderungen reagieren.

Die wichtigsten ferroelektrischen Kristalle, die mit Neutronen untersucht wurden, sind  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Rochelle-Salz).  $\text{BaTiO}_3$  besitzt drei ferroelektrische Phasen. Oberhalb des Curie-Punktes kristallisiert  $\text{BaTiO}_3$  kubisch in der einfachen Perovskit-Struktur (Ti im Zellenmittelpunkt, Ba in den Würflecken und O in den Flächenzentren). Beim Abkühlen findet zunächst bei 120 °C ein Übergang in eine tetragonale Modifikation mit einer spontanen Polarisierung längs der c-Achse statt. Bei 5 °C tritt ein zweiter Phasenübergang in eine orthorhombische Modifikation auf, in der die Dipole parallel zur (kubischen) [110]-Richtung orientiert sind. Bei -90 °C schließlich wird ein dritter Übergang in eine rhomboedrische Form beobachtet.

Die tetragonale Form wurde zuerst von Evans<sup>[33]</sup> röntgenographisch sehr genau vermessen und bis zu einem R-Faktor von 3,7% verfeinert. Trotz der erstaunlichen Übereinstimmung der Strukturparameter blieb die Struktur jedoch unbestimmt, und zwar – wie später erkannt wurde – aus prinzipiellen Gründen, da zwischen der Temperaturbewegung längs der ferroelektrischen z-Achse und den Koordinatenverschie-

bungen längs dieser Achse eine starke Korrelation besteht. (Die Ionen werden aus den speziellen Lagen längs der c-Achse um 0,05 Å verschoben.) Die Ursache für diese Korrelation wurde von Shirane<sup>[34]</sup> eingehend diskutiert; sie ist einmal auf das überaus große Röntgenstreuvermögen von Barium zurückzuführen, zum anderen aber besonders auf die prinzipielle Schwierigkeit, kleine Koordinatenverschiebungen und die Temperaturbewegung von Atomen in einer pseudo-zentrosymmetrischen Struktur wegen der gleichzeitigen und konkurrierenden Abnahme des Streuvermögens sowohl mit f, dem Röntgenformfaktor, als auch mit  $\exp -2B(\sin \Theta/\lambda)^2$ , dem Temperaturfaktor, zu trennen. Bei der winkelunabhängigen Neutronenstreuung sind die Verhältnisse wesentlich günstiger, und die Struktur der tetragonalen Phase von  $\text{BaTiO}_3$  wurde schließlich mit Neutronen aufgeklärt<sup>[35]</sup>.

Um die erwähnten Schwierigkeiten zu veranschaulichen, kann man z. B. Reflexpaare (h0l) und (l0h) betrachten. Solche Reflexpaare sind in der kubischen Struktur äquivalent:  $I(h0l) = I(l0h)$ , in der tetragonalen Phase dagegen verschieden:  $I(h0l) \neq I(l0h)$ . Bei der Röntgenbeugung beobachtet man wegen des ungleichen Streuvermögens der Elemente nur sehr kleine Intensitätsunterschiede, während mit Neutronen die Differenzen groß und sehr deutlich werden; ein Beispiel ist das Paar (104) und (401) mit 3 bzw. 70% Unterschied.

Eine erste Neutronenbeugungsuntersuchung beschränkte sich auf eine Projektion mit 50 gemessenen Reflexen (h0l) in der Zone (010). Trotz einem ausgezeichneten R-Faktor wurde aber auch in diesem Falle, zunächst eine sehr starke Korrelation zwischen  $z_{\text{Ti}}$  und  $\beta_{33}(\text{Ba})$ , dem anisotropen Temperaturfaktor von Barium, der die Bewegung längs der z-Achse beschreibt, festgestellt. Die beiden Parameter zeigten dabei eine nahezu lineare Abhängigkeit. Daraufhin wurden die Messungen auf die Reflexe (hhl) erweitert; der Einschluß der zusätzlichen Zone hob die Korrelation auf und führte zur eindeutigen Lösung der Struktur. In der endgültigen Analyse wurden 84 Reflexe der beiden Zonen (h0l) und (hhl) verwendet. Die Kristallstruktur der orthorhombischen Modifikation wurde anschließend ebenfalls durch Neutronenbeugung bei 1 °C bestimmt<sup>[36]</sup>.

Die spontane elektrische Polarisierung in  $\text{BaTiO}_3$  ist eine Folge der Verschiebung der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen im Innern der Sauerstoffoktaeder um 0,13 Å entlang der polaren Achse, wobei die Anionen-Oktaeder selbst nur geringfügig verzerrt sind. Im orthorhomb. Gitter betragen die Ti–O-Abstände in Richtung der polaren Achse 1,90 und 2,11 Å, senkrecht dazu hingegen 2,00 Å. In der tetragonalen Phase sind die Ti–O-Abstände längs der polaren Achse 1,86 und 2,17 Å; senkrecht dazu befinden sich vier Sauerstoffionen im Abstand 2,00 Å (Verschiebung der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen um 0,05 Å längs [001]). Das we-

[34] G. Shirane, F. Jona u. R. Pepinsky, Proc. I. R. E. 43, 1738 (1955).

[35] B. C. Frazer, H. Danner u. R. Pepinsky, Physic. Rev. 100, 745 (1955).

[36] G. Shirane, H. Danner u. R. Pepinsky, Physic. Rev. 105, 856 (1957).

sentliche Ergebnis – auch im Fall der orthorhombischen Phase – ist, daß die Sauerstoffoktaeder nahezu unverzerrt bleiben, und daß als Ursache für die ferroelektrischen Eigenschaften die Verschiebung der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen in den Oktaedern angesehen werden muß.

Schwierigkeiten ganz anderer Art traten bei der Röntgenbeugungsuntersuchung von Rochelle-Salz auf, als während der Messung Änderungen der Struktur als Folge der Bestrahlung mit ionisierenden Teilchen festgestellt wurden [37, 38]. Auch hier war eine Strukturauflösung nur mit Neutronen möglich. Rochelle-Salz kristallisiert oberhalb seines Curie-Punktes bei  $24^\circ\text{C}$  orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{P2}_12_12$ . Beim Übergang in den ferroelektrischen Zustand verschwindet die Symmetrieachse  $2_1$  parallel zur b-Achse; die

Kristallsymmetrie wird dadurch monoklin mit der Raumgruppe  $\text{P2}_1$ . Als Folge der Symmetrieänderung werden neue Reflexe der Indizierung  $(0k0)$  mit  $k = \text{ungerade Zahl}$  erlaubt, die jedoch so schwach sind, daß sie mit Röntgenstrahlen nicht beobachtet werden konnten. Als Ursache für das ferroelektrische Verhalten von Rochelle-Salz wurde daher eine geringe Verschiebung von Wasserstoffatomen angenommen. Diese Annahme wurde zunächst durch eine Neutronenbeugungsuntersuchung bestätigt, worin die Reflexe  $(0k0)$  mit  $k = 2n + 1$  beim Phasenübergang gemessen werden konnten [39]. Eine weitere Neutronenbeugungsmessung an einem deuterierten Kristall [37] zeigte dann jedoch, daß zwar einige Wasserstoffatome verschoben werden, daß diese Verschiebungen allein zur Erklärung der Symmetrieänderung und damit der ferroelektrischen Eigenschaften aber nicht ausreichen.

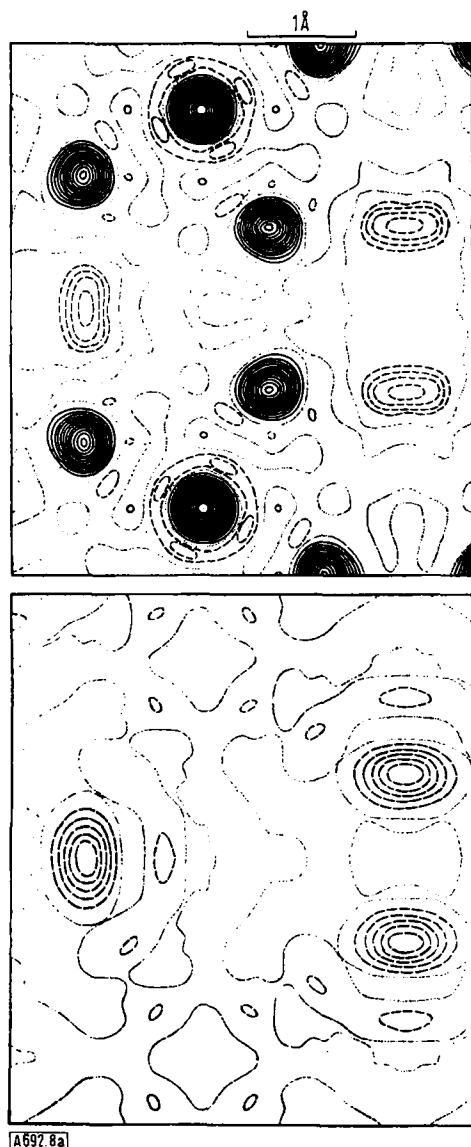


Abb. 8a. Neutronen-Fourierdiagramm ( $F_{\text{beob}}$ ; oben) und Neutronen-Differenzfourierdiagramm ( $F_{\text{beob}} - F_{\text{KPO}_4}$ ; unten) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oberhalb der ferroelektrischen Übergangstemperatur. Projektion auf die  $(001)$ -Ebene, aufgenommen bei  $20^\circ\text{C}$ ; tetragonale Symmetrie. Die Wasserstoffkernsdichte zeigte eine deutliche Verschmierung in Richtung der Sauerstoff-Verbindungslinien.

[37] B. C. Frazer, J. phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-II, 376 (1962).

[38] G. C. Moulton u. W. G. Moulton, J. chem. Physics 35, 208 (1961); K. Toyoda, A. Shimada u. T. Tanaka, J. phys. Soc. Japan 15, 536 (1960); K. Okada, ibid. 16, 414 (1961).

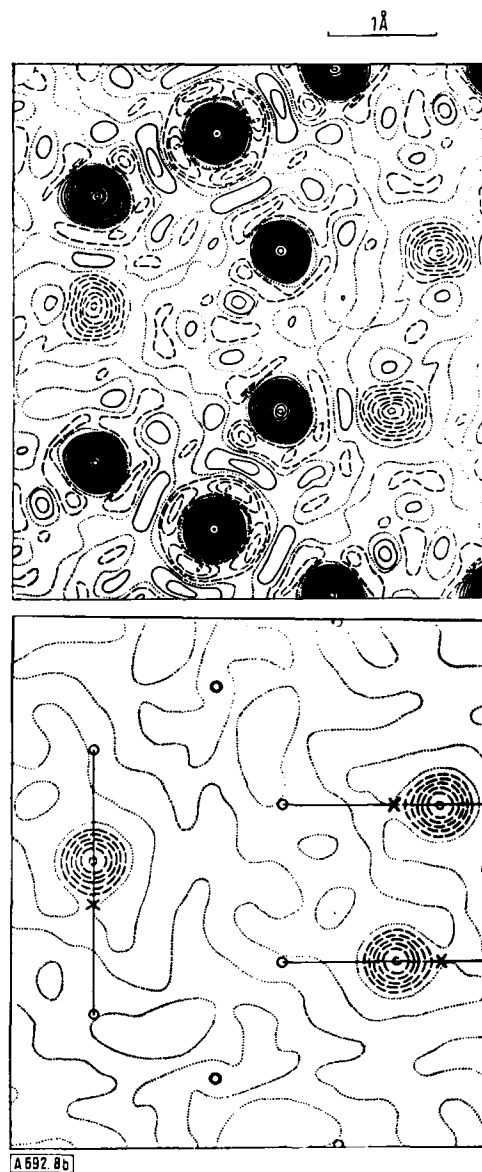


Abb. 8b. Fourier- (oben) und Differenzfourierdiagramm (unten) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  im ferroelektrischen Zustand. Aufgenommen bei  $-180^\circ\text{C}$ , analog Abb. 8a; orthorhombische Symmetrie. Die Wasserstoffkerne sind deutlich in Richtung eines angelegten äußeren elektrischen Feldes zu benachbarten Sauerstoffionen verschoben. Durch Feldumkehr wird eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung bewirkt.

[39] B. C. Frazer, M. McKeown u. R. Pepinsky, Physic. Rev. 94, 1435 (1954).

Kaliumdihydrogenphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , mit einem ferroelektrischen Curie-Punkt bei  $-123^\circ\text{C}$ , war die erste Verbindung, die mit Fouriermethoden analysiert wurde. Die Neutronenbeugung an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Einkristallen wurde oberhalb (bei  $20^\circ\text{C}$ )<sup>[15]</sup> und unterhalb (bei  $-180^\circ\text{C}$ )<sup>[40]</sup> der Übergangstemperatur gemessen. Aufgrund der beobachteten Änderungen der Reflexe und aus den Fourierdiagrammen können die ferroelektrischen Eigenschaften dieses Salzes auf eine Ordnung der H-Atome in den O-H...O-Wasserstoffbrücken senkrecht zur c-Achse zwischen  $\text{PO}_4$ -Tetraedern zurückgeführt werden (Abb. 8).

Die Ordnung der H-Atome ist abhängig von der Richtung des äußeren elektrischen Feldes. Eine Feldumkehr bewirkt eine Umpolung der Wasserstoffbrücken. Dieser Effekt läßt sich direkt an empfindlichen Reflexpaaren verfolgen. Oberhalb der Übergangstemperatur sind beide Gleichgewichtslagen im statistischen Mittel besetzt, die Wasserstoffmaxima erscheinen daher im Fourierdiagramm als stark verschmierte Ellipsoide (Abb. 9).

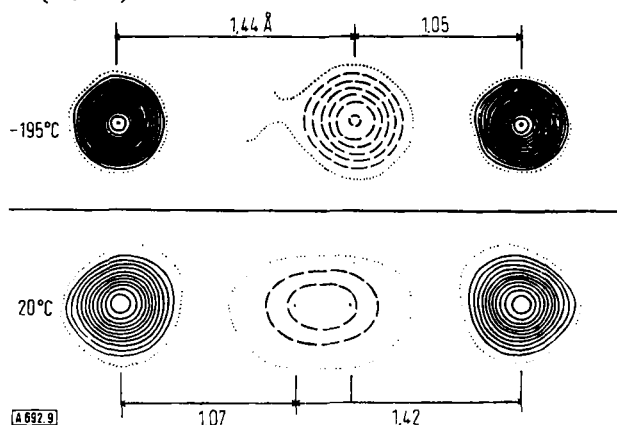


Abb. 9. Vergleich der Wasserstoffverteilung in den Wasserstoffbrücken von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oberhalb und unterhalb des ferroelektrischen Curie-Punktes.

#### 4.3. Unterscheidung von Elementen benachbarter Ordnungszahl

Im Periodensystem benachbarte Elemente unterscheiden sich in ihrem Streuvermögen für Röntgenstrahlen nur sehr wenig oder gar nicht (z. B.  $\text{Mn}^{2+} \triangleq \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+} \triangleq \text{Al}^{3+}$ ), und ihre Verteilung in der Elementarzelle kann daher aus Röntgenbeugungsdiagrammen nicht zuverlässig bestimmt werden. Anderes gilt hingegen für das Streuvermögen für Neutronen. So haben z. B. die Elemente V, Cr, Mn, Fe und Co ( $Z = 23, 24, 25, 26, 27$ ) die Kernstreu­längen  $b = -0,5, 3,5, -3,6, 9,6$  und  $2,5$  f. Allgemein können Elemente ähnlicher Ordnungszahl mit wenigen Ausnahmen mit Hilfe der Neutronenbeugung ohne weiteres unterschieden werden. Nickel mit  $b = 10,3$  f differiert von Eisen mit  $b = 9,6$  f nur wenig, solange die natürlichen Isotopengemische vorliegen. In solchen ungünstigen Fällen besteht jedoch die Möglichkeit, reine oder angereicherte Isotope (z. B.  $^{57}\text{Fe}$  mit  $b = 2,3$  f und  $^{62}\text{Ni}$  mit  $b = -8,7$  f) zu verwenden; durch geschickte Auswahl ist

[40] G. E. Bacon u. R. S. Pease, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 230, 359 (1955); S. W. Peterson, H. A. Levy u. S. H. Simensen, J. Physique 21, 2084 (1953); Physic. Rev. 93, 1120 (1954).

dann immer eine Lokalisierung der Elemente in der Struktur möglich. Diese isotopenspezifische Kernstreuung wurde von Walker und Keating<sup>[41]</sup> beim Studium der Nahordnung in  $\beta\text{-CuZn}$  ( $\beta$ -Messing) ausgenutzt, indem sie einen mit  $^{65}\text{Cu}$  angereicherten Kristall untersuchten, der siebenmal stärkere Differenzreflexe lieferte als der natürliche Kristall.

##### 4.3.1. Ferrite

Ferrite sind wegen ihrer magnetischen Eigenschaften von technischem Interesse. Sie kristallisieren kubisch in der Spinell-Struktur, Raumgruppe  $\text{Fd}3\text{m}$ , mit acht Formeleinheiten  $\text{XY}_2\text{O}_4$  in der Elementarzelle. In der Kristallstruktur unterscheidet man in den Lücken zwischen den Sauerstoffionen sogenannte „A“-Lagen oder Tetraederplätze mit tetraedrischer Sauerstoffumgebung und sogenannte „B“-Lagen oder Oktaederplätze mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung. Diese Tetraeder- und Oktaederplätze können entweder mit 8  $\text{X}^{2+}$ -Ionen in A und 16  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen in B besetzt sein (normaler Spinell) oder mit 8  $\text{Y}^{3+}$  in A und 8  $\text{X}^{2+} + 8 \text{Y}^{3+}$  in B (invertierter Spinell). Dazwischen ist ein kontinuierlicher Übergang möglich. Die Verteilung der zwei- und dreiwertigen Kationen wird durch den Inversionsgrad  $x$  beschrieben, der am zuverlässigsten aus Neutronenbeugungsmessungen bestimmt werden kann. In den Ferriten sind außerdem auch die Sauerstoffionen aus der Ideallage  $u = 3/8$  verschoben, und die genauen Sauerstoffparameter können wegen der vergleichsweise großen Kernstreu­länge des Sauerstoffs ebenfalls aus den Neutronenbeugungsdiagrammen genauer als aus Röntgenbeugungsdiagrammen abgeleitet werden. Die Untersuchung von Ferriten ist also ein Zwei-Parameter-Problem zur Bestimmung von  $x$

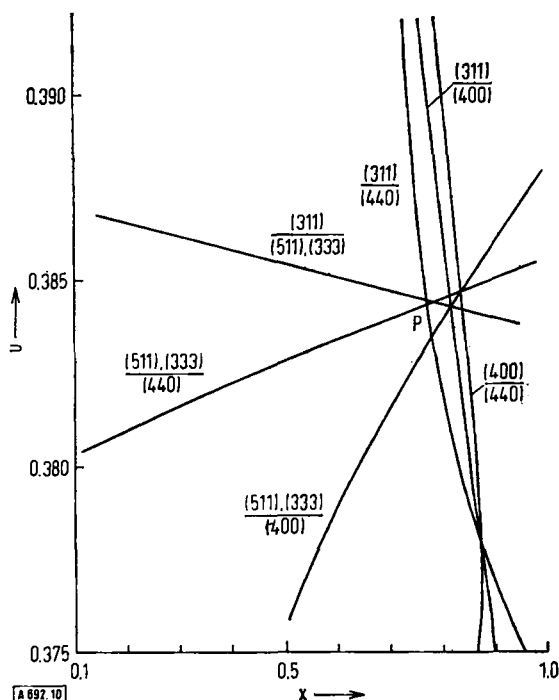


Abb. 10. Intensitätsverhältnisse verschiedener Reflexpaare von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit vom Inversionsgrad  $x$  und vom Sauerstoffparameter  $u$  zur Bestimmung von  $x$  und  $u$  nach Hastings und Corliss<sup>[43]</sup>.

[41] C. B. Walker u. D. T. Keating, Physic. Rev. 130, 1726 (1963).

und  $u$ , zu dessen Lösung von *Hastings* und *Corliss* [42] eine graphische Methode angegeben wurde. Abbildung 10 zeigt hierzu als Beispiel die Ergebnisse für  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [43] mit  $u = 0,3846 \pm 0,0003$  und  $x = 0,81 \pm 0,03$  ( $x = 1$  entspricht einem normalen Spinell).

Bei dieser Darstellung werden für verschiedene Reflexpaare die Intensitätsverhältnisse als Funktion von  $x$  und  $u$  berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen. Die Kurven für einzelne Paare schneiden sich alle in oder nahe an einem Punkt, der die Parameter  $x$  und  $u$  festlegt. Andere wichtige Ferrite, die mit dieser Methode untersucht wurden, sind z.B.  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  [44] mit  $u = 0,3892 \pm 0,0005$  und  $x = 1,00 \pm 0,01$  (normaler Spinell),  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  [45] mit  $u = 0,386 \pm 0,001$  und  $x = 0,91 \pm 0,01$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [42] mit  $u = 0,3817$  und  $x = 0,87$ .

Auch im klassischen Spinell,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ist eine Differenzierung zwischen Mg und Al nur mit Neutronen möglich, da  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  (ebenso wie  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) für Röntgenstrahlen das gleiche Streuvermögen haben und daher nicht unterschieden werden können. Die Neutronenbeugungsuntersuchung [46] zeigte, daß  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  im wesentlichen ein „normaler“ Spinell ist ( $u = 0,387 \pm 0,001$ ). Alle diese Messungen wurden an polykristallinen Proben vorgenommen.

#### 4.3.2. Cyanide

An Cyaniden wurden Neutronenbeugungsmessungen durchgeführt, um die Elemente C und N zu unterscheiden und die genauen Strukturparameter in Anwesenheit schwerer Elemente zu bestimmen. Dabei wurde gefunden, daß in  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  das Kohlenstoffatom die Cyangruppe an das Metall bindet – nicht das Stickstoffatom [47]. Das gleiche Ergebnis wurde für  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  erhalten [48], wo im  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Oktaederkomplex das Kobaltion von sechs Cyanidionen in der Atomfolge Co–C–N umgeben ist. Eine Analyse von KCN, das kubisch mit einer Struktur vom NaCl-Typ kristallisiert, wurde anfänglich so interpretiert, daß die CN-Gruppen im Kristall frei rotieren [49]. Eine neuere Arbeit [50] zeigte jedoch, daß die Meßdaten besser mit einem Modell verträglich sind, worin sich die CN-Gruppen statistisch in  $[111]$ -Richtungen orientieren. Durch eine Einkristall-Neutronenbeugungsuntersuchung von  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ , das ebenfalls kubisch kristallisiert, konnte ein Modell mit frei rotierenden CN-Gruppen mit Sicherheit ausgeschlossen werden [51]. Die Cyanidionen-Koordination hat in

[42] L. M. Corliss, J. M. Hastings u. F. G. Brockman, *Physic. Rev.* 90, 1013 (1953).

[43] J. M. Hastings u. L. M. Corliss, *Physic. Rev.* 104, 328 (1956).

[44] J. M. Hastings u. L. M. Corliss, *Physic. Rev.* 126, 556 (1962).

[45] R. H. Forster u. E. O. Hall, *Acta crystallogr.* 18, 857 (1965).

[46] G. E. Bacon, *Acta crystallogr.* 6, 57 (1953).

[47] J. Hvoslef, *Acta chem. scand.* 12, 1568 (1958).

[48] N. A. Curry u. W. A. Runciman, *Acta crystallogr.* 12, 674 (1959).

[49] N. Elliott u. J. M. Hastings, *Acta crystallogr.* 14, 1018 (1961).

[50] A. Sequeira, *Acta crystallogr.* 18, 291 (1965).

[51] A. Sequeira u. R. Chidambaram, *Acta crystallogr.* 20, 910 (1966).

dieser Verbindung die Folge Zn–C–N–K–N–C–Zn. Die Zn–C–N-Gruppen sind linear mit einem Abstand C–N =  $1,157 \pm 0,009$  Å.

#### 4.3.3. Carbide

In den Schwermetallcarbiden der Zusammensetzung  $\text{MC}_2$  und  $\text{M}_2\text{C}_3$  können die C-Atome neben den schweren M-Atomen durch Röntgenbeugung nur sehr ungenau lokalisiert werden. Typische Beispiele sind  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{LaC}_2$  und  $\text{UC}_2$  [52], die alle tetragonal in der Raumgruppe  $I4/mmm$  mit einer innenzentrierten Struktur kristallisieren;  $\text{M} = (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ,  $\text{C} = (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \pm 00z$  (Strukturtyp C 11a). In dieser Struktur (Abb. 11) sind jeweils zwei C-Atome hantelförmig in Richtung der c-Achse zwischen Paaren von Metallatomen angeordnet. Der freie Lageparameter  $z$  kann aus Neutronenbeugungsdiagrammen sehr genau abgeleitet und damit der C–C-Abstand berechnet werden.

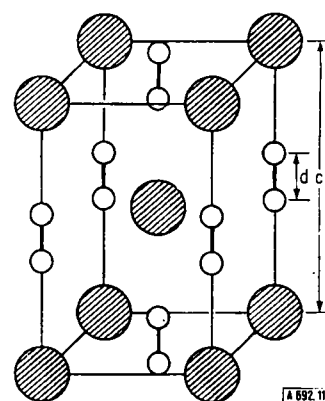


Abb. 11. Tetragonale Struktur von Schwermetallcarbiden der Zusammensetzung  $\text{MC}_2$  (mit CC-Gruppen in Richtung der c-Achse zwischen den Metallatomen). ● = M, ○ = C.

Für  $\text{CaC}_2$  wurde so ein C–C-Abstand von  $1,191 \pm 0,009$  Å gefunden, der dem Dreifachabstands in Acetylen entspricht (die ungenauere Röntgenstrukturanalyse ergab 1,4 Å). In  $\text{UC}_2$  hingegen beträgt der C–C-Abstand  $1,340 \pm 0,007$  Å entsprechend einer C–C-Doppelbindung. Diese Werte sind gut vereinbar mit der Vorstellung, daß  $\text{CaC}_2$  ein Ionenkristall mit diskreten  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{C}_2^{2-}$ -Ionen ist, während  $\text{UC}_2$  metallische Eigenschaften und  $\text{U}^{4+}$ -Ionen in der Kristallstruktur aufweist.  $\text{LaC}_2$  und ebenso zahlreiche Lanthanoidcarbide wie  $\text{CeC}_2$ ,  $\text{TbC}_2$ ,  $\text{YbC}_2$  und  $\text{LuC}_2$  und auch  $\text{YC}_2$  haben einen mittleren C–C-Abstand von  $1,278 \pm 0,002$  Å und ordnen sich somit zwischen die beiden Extremfälle  $\text{CaC}_2$  und  $\text{UC}_2$  ein. Das bedeutet, daß der C–C-Abstand in den Carbiden mit zunehmender Wertigkeit des Metallkations größer wird, und daß sich Carbide verallgemeinert als  $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$ ,  $\text{M}^{\text{III}}\text{C}_2$  und  $\text{M}^{\text{IV}}\text{C}_2$  (entsprechend  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{LaC}_2$  und  $\text{UC}_2$ ) beschreiben lassen. In  $\text{LaC}_2$  und den Carbiden der Seltenerdmetalle befinden sich die Metallionen im  $\text{M}^{3+}$ -Grundzustand, wie eine Analyse der paramagnetischen Streuung ergibt. Demnach wird in diesen Verbindungen ein Elektron in das Leitfähigkeitsband abgegeben (eine Ausnahme ist  $\text{YbC}_2$  mit  $\text{Yb}^{2,8+}$ ). Man

[52] M. Atoji, *J. chem. Physics* 35, 1950 (1961); *J. phys. Soc. Japan* 17, Suppl. B-II, 395 (1962); M. Atoji u. R. C. Medrud, *J. chem. Physics* 31, 332 (1959); M. Atoji, *ibid.* 46, 1891 (1967).

kann Carbide dieses Typs allgemein als  $MC_2$  mit  $M = M^{n+}$ ,  $C_2 = C_2^{2-}$  und  $n-2$  Elektronen im Leitfähigkeitsband formulieren.

Die Sesquicarbide kristallisieren kubisch innenzentriert in der Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  (Strukturtyp  $D5c$ ) mit freien Metall- und Kohlenstoffparametern. In den Verbindungen  $La_2C_3$ ,  $Pr_2C_3$  und  $Tb_2C_3$  [53] wurden C–C-Abstände von 1,238 Å gefunden, für  $Ce_2C_3$  beträgt der C–C-Abstand 1,276 Å. Zusammen mit einer Analyse der paramagnetischen Streuung führt dies zu dem Schluß, daß in  $Ce_2C_3$  nur 65 % der Cerionen als  $Ce^{3+}$  in einem  $^2F_{5/2}$ -Zustand vorliegen, während 35 % als  $Ce^{4+}$  sich im diamagnetischen  $^1S_0$ -Zustand befinden. Daraus folgt für die Sesquicarbide ebenso wie für die Dicarbide ein zunehmender C–C-Abstand mit wachsender Metallwertigkeit.

$UC_2$  wurde auch bei 1700 und 1900 °C mit Neutronen untersucht [54], wobei ein Phasenübergang bei 1820 °C [55] von der tetragonalen in eine kubische Phase bestätigt werden konnte. Oberhalb 1820 °C kristallisiert  $UC_2$  in einer Struktur vom NaCl-Typ, in der die C–C-Gruppen entweder frei rotieren oder statistisch ungeordnet längs der [111]-Richtungen zwischen den Metallionen orientiert sind.

#### 4.4. Untersuchung der thermischen Bewegung im Kristall

Analog zur Röntgenbeugung beobachtet man auch in Neutronenbeugungsdiagrammen einen Abfall der Intensität mit steigendem Streuwinkel  $2\Theta$  als Folge der thermischen Bewegung der Kristallbausteine. Diese Temperaturbewegung wird im Debye-Waller-Faktor  $B$  erfaßt, und für die gemessene Intensität  $I$  gilt die Beziehung

$$I = I_0 K \cdot L \cdot A \cdot F^2 \cdot e^{-2B \left( \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2} \quad (5)$$

$I_0$  = Intensität des Primärstrahls,  $K$  = Apparatekonstante,  $L$  = Lorentzfaktor,  $A$  = Absorptionsfaktor,  $F$  = Strukturfaktor aus Gleichung (3). Für den Temperaturfaktor  $B$  läßt sich eine Abhängigkeit von der mittleren thermischen Auslenkung  $u$  der Atome ableiten:

$$B = \frac{8}{3} \pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (6)$$

Die Kenntnis von  $B$  gestattet somit Rückschlüsse auf die thermische Bewegung der Atome.

Die Bestimmung des Temperaturfaktors  $B$  aus Röntgenbeugungsdiagrammen ist jedoch nicht immer zuverlässig, da sich bei der Röntgenbeugung eine zusätzliche Intensitätsabnahme mit  $2\Theta$  durch den streuwinkelabhängigen Formfaktor  $f$  einstellt. (Der Formfaktor  $f$  ist die Fouriertransformierte der Elektronenwolke um den Kern.) Eine genaue Messung von

$B$  aus Röntgenbeugungsdaten verlangt eine Trennung beider Effekte und setzt die Kenntnis der Elektronenverteilung um die Atome voraus. In Neutronenbeugungsdiagrammen dagegen geht ein Intensitätsabfall, abgesehen vom bekannten Einfluß des Lorentzfaktors (für Einkristallmessungen gilt  $L = 1/\sin 2\Theta$ ), nur auf die thermische Bewegung der Atome oder Ionen zurück mit einer linearen Abhängigkeit von  $2B (\sin \Theta/\lambda)^2$  gegen  $\ln I/I$ .

Eingehende Untersuchungen wurden an  $UO_2$ ,  $ThO_2$  [56] und  $CaF_2$  [57] angestellt, die alle mit Fluorit-Struktur kristallisieren. In  $UO_2$ - und  $ThO_2$ -Einkristallen führen die Anionen zwischen Raumtemperatur und 1100 °C mit steigender Temperatur zunehmend anisotrope Temperaturbewegungen aus und schwingen dabei bevorzugt längs [111] auf benachbarte Kationen zu. Diese anisotrope Temperaturbewegung in einem Kristall mit kubischer Symmetrie überrascht, da die isotropen Temperaturfaktoren, die im allgemeinen ein Schwingungsellipsoid beschreiben, sich im kubischen System auf eine Kugel mit sphärischer Symmetrie reduzieren. Anisotropie-Effekte sind jedoch mit Neutronen eindeutig zu erkennen, wenn man zwei oder mehr Reflexe bei gleichem Streuwinkel  $2\Theta$  studiert, z. B. die Reflexe (755), (771) und (933). Solche Reflexe zeigen deutliche, mit steigender Temperatur zunehmende Intensitätsdifferenzen, die nur durch eine anisotrope Bewegung der Anionen in Richtung der Würfel diagonalen gedeutet werden können. Zur Beschreibung dieses Verhaltens wird eine „tetraedrische Verschmierungsfunktion“ eingeführt, mit der die Ionen im zeitlichen Mittel um kleine Beträge  $\delta$  (etwa 0,08 Å bei 1000 °C) aus der Gleichgewichtslage verschoben werden. Als physikalischer Grund für dieses Verhalten wird eine anharmonische Wechselwirkung zwischen benachbarten Ionen angesehen. (Ähnliche Intensitätsdifferenzen solcher Reflexe in Röntgenbeugungsdiagrammen sind auf die Unterschiede nicht-kugelsymmetrischer Ladungsverteilung der Elektronen besonders entlang der Bindungsrichtungen zurückzuführen [58]. Der Effekt der asymmetrischen Ladungsverteilung ist viel ausgeprägter als die anisotrope Temperaturbewegung.)

Vor kurzem wurden die Messungen an  $UO_2$  bei 20 °C mit größerer Genauigkeit wiederholt [59]. Dabei konnten Reflexe bis zu  $\sin \Theta/\lambda = 1,08 \text{ Å}^{-1}$  registriert werden; die Meßgenauigkeit der Strukturfaktoren betrug 0,5 % (!), der erreichte R-Faktor 0,32 %. Neutronenmessungen dieser Genauigkeit sind langwierig, aber durchaus möglich und nicht übermäßig schwierig.

Auch bei  $CaF_2$ , das zwischen Raumtemperatur und 500 °C untersucht wurde, muß für die Fluorionen eine anisotrope Temperaturbewegung längs [111] angenommen werden, um Übereinstimmung mit den Meßdaten zu erreichen.  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  oder  $Mg_2Si$  lassen analoges Verhalten erwarten; insbesondere  $Mg_2Si$  mit

[56] B. T. M. Willis, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 274, 122, 134 (1963).

[57] B. T. M. Willis, Acta crystallogr. 18, 75 (1965).

[58] Vgl. A. Weiss, H. Witte u. E. Wölfel, Z. physik. Chem. N.F. 10, 98 (1957).

[59] K. D. Rouse, B. T. M. Willis u. A. W. Pryor, Acta crystallogr., Sect. B 24, 117 (1968).

[53] M. Atoji u. D. E. Williams, J. chem. Physics 35, 1960 (1961); M. Atoji, ibid. 46, 4148 (1967).

[54] A. L. Bowman, G. P. Arnold, W. G. Wittemann, T. C. Wallace u. N. G. Nereson, Acta crystallogr. 21, 670 (1966).

[55] W. B. Wilson, J. Amer. ceram. Soc. 43, 77 (1960); A. E. Austin, Acta crystallogr. 12, 159 (1959).

einem Kernstreuungsverhältnis  $b_{\text{Si}}:b_{\text{Mg}} = 0,693$ , das für die Genauigkeit maßgebend ist, stellt ein geeignetes Untersuchungsobjekt dar ( $b_{\text{u}}:b_0 = 1,440$ ).

Von grundsätzlichem Interesse ist die Frage, ob die Elektronenhüllen synchron und mit gleicher Amplitude schwingen wie die Atomkerne. Bei einer Neutronenbeugungsuntersuchung an kubisch flächenzentriertem Kobalt (Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$ )<sup>[60]</sup> wurden Anzeichen dafür gefunden, daß der Atomkern möglicherweise ein anderes thermisches Verhalten zeigt als die äußere 3d-Elektronenwolke. Die Messungen wurden mit polarisierten Neutronen durchgeführt, die es ermöglichen, das Verhältnis der Kernstreuamplitude  $b \cdot e^{-2W_{\text{N}}}$  zur magnetischen Streuamplitude der ungepaarten Elektronen  $p \cdot e^{-2W_{\text{m}}}$ , sehr genau zu bestimmen<sup>[61]</sup>.  $[W = \frac{8}{3} \pi^2 \cdot \langle u^2 \rangle \cdot (\sin \Theta / \lambda)^2]$  Verschiedene Ergebnisse bei Raumtemperatur und bei 600 °C sind entweder auf eine Änderung der Elektronenverteilung (und damit der Formfaktoren) der 3d-Elektronen bei erhöhter Temperatur zurückzuführen oder aber auf ein unterschiedliches Verhalten von  $W_{\text{N}}$  und  $W_{\text{m}}$ . Die numerische Auswertung ergibt für diesen zweiten Fall, daß die mittlere quadratische Auslenkung der 3d-Elektronenwolke bei 600 °C nur 37 % der Auslenkung des Kernes beträgt:  $\langle u^2 \rangle_{\text{m}} = 0,37 \langle u^2 \rangle_{\text{N}}$ . Das würde bedeuten, daß die magnetischen Elektronen bei der thermischen Bewegung dem Kern nicht starr folgen, sondern mit einer kleineren Amplitude schwingen.

#### 4.5. Anomale Dispersion

Kurz erwähnt werden soll noch die Erscheinung der anomalen Dispersion, die bei der Röntgenbeugung bekanntlich zu einer Verletzung der Friedelschen Beziehung führt, indem  $I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  wird. Ähnliche Verhältnisse können auch bei der Beugung von Neutronen beobachtet werden, wenn eine Resonanzlinie des Kernes im Bereich der thermischen Neutronenenergie liegt. In einem solchen Fall vollzieht sich die Streuung mit einem Phasensprung, der wesentlich von 180 ° (+b) oder 0 ° (−b) verschieden ist, und die Kernstreuamplitude erhält eine komplexe Form.

$$b = b_0 + \Delta b' + i\Delta b''$$

$\Delta b'$  und  $\Delta b''$  sind Korrekektionsgrößen für die reelle und imaginäre Komponente. Die imaginäre Größe  $\Delta b''$  steht in direkter Beziehung zum totalen Streuquerschnitt, und der Effekt wird daher besonders groß für Elemente wie  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{149}\text{Sm}$  oder  $^{157}\text{Gd}$ . Für diese Elemente ist  $\Delta b''$  in Resonanz größer als 47 f<sup>[62]</sup>. Da  $\Delta b'$  und  $\Delta b''$  stark energieabhängig sind, werden auch die Kernstreuweiten solcher Elemente generell wellenlängenabhängig. Experimentell konnte die anomale Dispersion mit Neutronen an  $\text{CdS}$ , BP und  $^6\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen werden<sup>[62]</sup>. Diese Verbindungen kristallisieren in Strukturen ohne Symme-

triezentrum, Reflexpaare  $hkl$  und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  streuen daher mit verschiedener Intensität.

Für Cd wurde z. B. bei  $\lambda = 1,075 \text{ \AA}$  die Kernstreuweite zu  $b = (3,8 + 1,2 i) \text{ f}$  bestimmt; bei  $\lambda = 0,68 \text{ \AA}$ , entsprechend der  $^{113}\text{Cd}$ -Resonanzlinie, ist der Effekt noch ausgeprägter:  $b = (7,2 + 6,6 i) \text{ f}$ . (Die  $^{113}\text{Cd}$ -Resonanzenergie beträgt 0,178 eV  $\triangleq$  0,68 Å.) Für eine mit  $^{113}\text{Cd}$  angereicherte Probe wird bei dieser Wellenlänge schließlich der Imaginärteil der Streuamplitude mit  $\Delta b'' = 47 \text{ f}$  größer als der Realteil.

Die Methode der anomalen Dispersion hat ebenso wie in der Röntgenbeugung vor allem Bedeutung für die Bestimmung der absoluten Konfiguration polarer Verbindungen durch Messung von Bijvoet-Reflexpaaren<sup>[29]</sup>. Da die Resonanzlinien der meisten Kerne aber weit unterhalb 1 Å liegen, wird eine praktische Anwendung dieser Methode erst realisierbar, wenn Neutronen im Bereich von 0,1 Å mit ausreichender Intensität zur Verfügung stehen. (Am geplanten Hochflußreaktor in Grenoble ist ein Kanal für solche kurzwelligen Neutronen vorgesehen.)

#### 5. Schlußbemerkung

Neben den für diese Übersicht ausgewählten Anwendungsbereichen der Neutronenbeugung gibt es noch andere von nicht geringerer Bedeutung. Wie Untersuchungen an Legierungen, insbesondere Legierungen von Übergangsmetallen, wo wiederum benachbarte 3d-Elemente die Bestimmung des Ordnungszustandes mit Röntgenmethoden erschweren. Oder Untersuchungen an Hydriden, besonders an Metallhydriden – z. B. von Cu, Hf, Ti, Zr, Pd, Th, U wie  $\text{ThH}_2$ ,  $\text{ThD}_2$ ,  $\text{ZrD}_2$  und  $\text{UD}_3$  – sowie auch an Ammoniumhalogeniden. Auch auf die Strukturbestimmung von Verbindungen von Pb, Hg oder der Lanthanoide, die aufgrund ihrer starken Röntgenabsorption eine Röntgenstrukturanalyse schwierig machen, kann nicht näher eingegangen werden.

Solche Messungen werden fast ausschließlich an Pulverpräparaten durchgeführt. Es hat sich dabei gezeigt, daß Neutronen-Pulverdaten wesentlich mehr Informationen geben als Röntgendaten, da die Kernstreuweiten der Elemente vergleichbar sind und die die Röntgenmessung störenden schweren Elemente sich meist auf speziellen Lagen befinden. Pulveranalysen beschränken sich natürlich auf einfachere Strukturen mit nur wenigen (bis zu zehn) Parametern, z. B. die perovskit-ähnlichen Strukturen der Orthoferrite<sup>[63]</sup>. Um alle meßbaren Maxima auszunutzen, die in Pulverdiagrammen meist mehrere Netzebenen überlagert enthalten, wurden in den letzten Jahren Computerprogramme entwickelt, die es ermöglichen, aus den beobachteten Intensitäten – ähnlich wie in der Einkristallstrukturanalyse aus den Strukturfaktoren – die Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate zu verfeinern, ohne vorher die Maxima in die Einzelkomponenten auflösen zu müssen. Diese Methode wurde z. B. von uns mit Erfolg bei der Untersuchung von  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnSeO}_4$ ,  $\text{NiSeO}_4$ ,  $\text{CoSeO}_4$ ,  $\text{ErPO}_4$ ,  $\text{ErVO}_4$  angewendet.

Eingegangen am 15. März 1968 [A 692]

[63] G. Will u. D. E. Cox, Acta crystallogr., im Druck.

[60] F. Menzinger u. A. Paoletti, Physic. Rev. Letters 10, 290 (1963).

[61] Vgl. G. Will, Z. angew. Physik 24, 260 (1968).

[62] S. W. Peterson u. H. G. Smith, J. physic. Soc. Japan 17, Suppl. B-II, 335 (1962).