

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotron-Röntgen- und Neutronenstrahlen in der Festkörperchemie

Von Anthony Kevin Cheetham* und Angus Paul Wilkinson

Neutronenbeugungsuntersuchungen, insbesondere an Pulvern, sind sehr wichtig in der Festkörperstrukturchemie, da sie die präzise Lokalisierung von leichten Atomen, speziell von Wasserstoffatomen, sowie die Unterscheidung von im Periodensystem benachbarten Elementen ermöglichen, was bei Untersuchungen mit Röntgenstrahlung nur schwer möglich ist. Für die Bestimmung magnetischer Strukturen sind Neutronenbeugungsexperimente ebenfalls unerlässlich. Die Verfügbarkeit von intensiven Synchrotron-Röntgenstrahlungsquellen eröffnet Strukturchemikern darüber hinaus neue Möglichkeiten, denn Untersuchungen mit dieser Strahlung liefern oft die Informationen, die mit den „traditionellen“ Stärken der Neutronenbeugungsmethoden nicht zu erhalten sind. Die Schlüsseleigenschaften der Synchrotronstrahlung im Hinblick auf Strukturuntersuchungen sind die Durchstimmbarkeit der Wellenlänge, die Resonanzbeugungsexperimente zugänglich macht, sowie die hohe Leuchtstärke und exzellente vertikale Kollimation der Strahlung, die die Konstruktion von Diffraktometern mit beispielloser Orts- und Winkelauflösung ermöglicht. Folgende Typen von Experimenten mit Synchrotron-Röntgenstrahlung werden mittlerweile durchgeführt: 1) ab-initio-Strukturbestimmungen aus Pulverdaten; 2) Experimente zur Unterscheidung von verschiedenen Valenzzuständen eines Elements (Valenzkontrastexperimente), denen die Empfindlichkeit der Absorptionskante auf die Oxidationsstufe des betreffenden Elements zugrunde liegt; 3) Experimente zur Unterscheidung von im Periodensystem benachbarten Elementen, was mit Synchrotronstrahlung nun für alle auf Chrom folgenden Elemente möglich ist; 4) lagenselektive Röntgenabsorptionsspektroskopie; 5) Untersuchungen zur Kationen-Verteilung in Verbindungen, in denen mehr als ein Element eine kristallographische Lage, gegebenenfalls nur teilweise, besetzt. (Diese Informationen sind in der Zeolithchemie und bei Hochtemperatur-Supraleitern von Interesse.) 6) Die Strukturbestimmung an Mikrokristallen; 7) in-situ- und schnelle, zeit aufgelöste Beugungsuntersuchungen. Die vorliegende Übersicht versucht die Bedeutung von Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden in der modernen Festkörperchemie zu zeigen und diskutiert einige jüngere Untersuchungen, bei denen Neutronenstrahlen oder Synchrotron-Röntgenstrahlen erfolgreich eingesetzt wurden.

1. Einleitung

Vieles, was wir über die Chemie anorganischer Verbindungen wissen, stützt sich auf Informationen, die aus Röntgenbeugungsuntersuchungen erhalten wurden. Beispielsweise ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm ein leicht zugänglicher und charakteristischer „Fingerabdruck“ einer Substanz, der qualitative Aussagen ermöglicht; die genauen Netzebenenabstände d , die eine Materialeigenschaft und unabhängig von der verwendeten Wellenlänge sind, und gegebenenfalls die geschätzten Linienintensitäten können mit den rund 40 000 Einträgen von anorganischen Verbindungen in den JCPDS-Powder-Diffraction-Files^[1] verglichen werden, so daß Substanzen rasch identifiziert werden können. Beugungsuntersuchungen an Pulvern werden auch für die Präzisionsbestimmung von Gitterparametern und für die Erstellung von Phasendiagrammen als Funktion der Zusammensetzung oder der Temperatur eingesetzt. Wie auch in anderen Gebieten der Chemie spielen Untersuchungen an Einkristallen eine zentrale Rolle, da sie die detaillierten Strukturen der Verbindungen im Kristall liefern, die eine Basis unseres Verständnisses des festen Zustands sind. Die Inorganic-Crystal-Structure-Datenbank (ICSD)^[2] enthält gegenwärtig die Strukturen von etwa 32 000 anorganischen Verbindungen.

Die große Mehrheit aller Kristallstrukturbestimmungen werden mit konventionellen Röntgenquellen, d. h. laborüblichen Röntgenröhren, durchgeführt. Für bestimmte Fragestellungen kann auch die Verwendung der weitaus intensiveren Synchrotron-Röntgenstrahlung vorteilhaft sein oder eine alternative Strahlung wie beispielsweise die Neutronenstrahlung. Die wesentlichen Prinzipien von Beugungsexperimenten mit Neutronenstrahlen und mit Synchrotron-Röntgenstrahlen werden in den Abschnitten 1.1 und 1.2 beschrieben.

1.1. Neutronenbeugung

Die Wellennatur der Neutronen ermöglicht prinzipiell Beugungsexperimente, wobei das erste Experiment dieser Art 1936 mit einer Radium-Beryllium-Strahlungsquelle durchgeführt wurde^[3]. Gegenwärtig ist der Kernreaktor die gängigste Neutronenquelle bei Beugungsexperimenten. Allerdings sind in den letzten Jahren Neutronenquellen hinzugekommen, bei denen die Neutronen durch Kernzertrümmerung (Spallation) beim Beschuß eines Metalls mit hochenergetischen Protonen (ca. 500 MeV) erzeugt werden^[4].

Während Röntgenstrahlen an den Elektronen eines Atoms gestreut werden, sind die Streuzentren für Neutronen die Atomkerne. Daraus folgt, daß Interferenzeffekte, die die gebeugte Röntgenstrahlung mit $\sin \theta/\lambda$ schwächen, bei der

[*] Prof. Dr. A. K. Cheetham, Dr. A. P. Wilkinson
Materials Department, University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

Neutronenbeugung nicht wirksam sind, und somit die gestreute Intensität nicht winkelabhängig ist. Da die Streuamplitude eine Eigenschaft des Atomkerns ist, zeigt diese Größe lediglich eine schwache Abhängigkeit von der Ordnungszahl und kann sich, im Gegensatz zum Atomformfaktor bei der Röntgenbeugung, von einem Element zum nächsten drastisch ändern (Abb. 1)^[5]. Aufgrund des magnetischen Moments des Neutrons wird bei paramagnetischen Ionen zusätzlich zur Kernstreuung auch eine magnetische Streuung

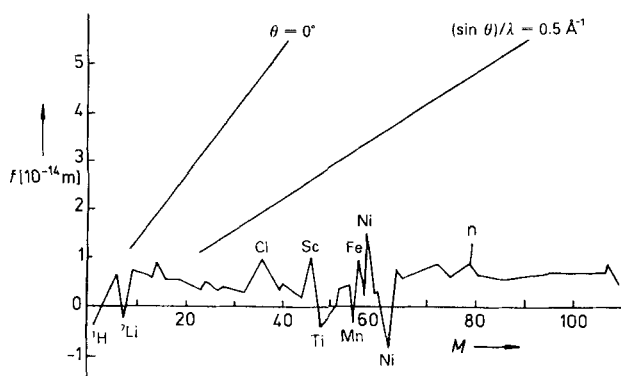


Abb. 1. Veränderung der Streuamplitude f in Abhängigkeit von der Atommasse M bei Neutronenbeugungsexperimenten. Die Atomformfaktoren für die Röntgenbeugung sind zum Vergleich eingezeichnet; diese steigen linear mit der Ordnungszahl an und sinken mit steigendem Beugungswinkel (oder präziser mit steigendem $(\sin \theta)/\lambda$).

beobachtet. Die prinzipiellen Anwendungen der Neutronenbeugung in der Festkörperchemie, nämlich die Lokalisierung von leichten Atomen, insbesondere von Wasserstoffatomen, in Gegenwart schwerer Elemente, die Unterscheidung zwischen im Periodensystem benachbarten Elementen und die Bestimmung von Spinanordnungen in magnetisch geordneten Verbindungen (z.B. Antiferromagnete), basieren auf diesen Eigenschaften.

Wie bereits erwähnt, generiert die jüngere Generation von Neutronenquellen die Strahlung durch Teilchenbeschleuniger und nicht mehr durch Kernreaktoren. Die von einer solchen Quelle emittierten gepulsten Neutronenstrahlen eignen

sich besonders für die Flugzeit(TOF)-Methoden zur Datensammlung. In einem vereinfachten TOF-Experiment wird der Detektor bei einem bestimmten Beugungswinkel positioniert, und die Signale der verschiedenen streuenden Netzebenen werden als Beugungsmuster registriert, indem die Zeit gemessen wird, die die Neutronen unterschiedlicher Wellenlänge (und damit unterschiedlicher Geschwindigkeit) zum Erreichen des Detektors benötigen (Abb. 2). Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Neutronen ist hinreichend

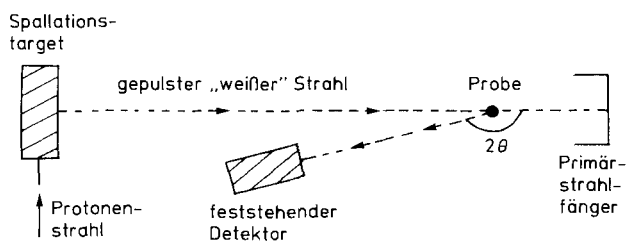


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Flugzeit(TOF)-Neutronenpulverdiffraktometers. Ein hochenergetischer gepulster Protonenstrahl (Energie ca. 500 MeV) trifft auf ein Metall, und durch einen Spallationsprozeß werden Pulse „weißer“ Neutronenstrahlen erzeugt. Beim einfachsten Aufbau des Diffraktometers kann das Beugungsdiagramm in einer einzigen festgehaltenen Stellung des Detektors aufgenommen werden, indem die gestreute Intensität innerhalb eines Pulses in Abhängigkeit von der Flugzeit gemessen wird (siehe Text). Neutronenstrahlen großer Wellenlänge (niedriger Energie) erreichen später den Detektor als solche kleiner Wellenlänge (hoher Energie). Um eine gute Statistik zu erhalten, werden die Daten aus aufeinanderfolgenden Pulsen (typischerweise 10^6) aufsummiert.

klein, um ein solches Verfahren technisch zu realisieren. Beschreibt man dieses Verfahren mit der Bragg-Gleichung (a),

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (a)$$

so bedeutet dies, daß λ variabel und θ konstant ist, während bei einem konventionellen Experiment λ konstant und θ veränderbar ist.

Eine der herausragenden Eigenschaften der TOF-Methode ist, daß sie Pulverdiffraktogramme mit außerordentlich hoher Auflösung liefern kann. Dementsprechend konnte mit Daten vom hochauflösenden Pulverdiffraktometer ISIS,



Anthony K. Cheetham ist Director des Materials Research Laboratory an der University of California, Santa Barbara (UCSB). Er ist dort sowohl am Materials als auch am Chemistry Department Professor. Seit 1986 hat er ebenfalls eine Professur für Festkörperchemie an der Royal Institution of Great Britain inne. Vor seiner Berufung an die UCSB (1991) war er Reader für anorganische Materialien an der University of Oxford. Zu seinen Forschungsinteressen zählen Synthese, Charakterisierung und Erforschung der Eigenschaften von anorganischen Materialien. 1982 bekam Cheetham die Corday Morgan Medal und den Preis der Royal Society of Chemistry sowie 1988 die Medal for Solid State Chemistry verliehen.

Angus P. Wilkinson (ohne Bild) promovierte 1991 an der University of Oxford. Momentan ist er Postdoktorand an der University of California at Santa Barbara und hat gleichzeitig ein Junior Research Fellowship at Christ Church, Oxford. In der Forschung beschäftigt er sich mit der Nutzung von Synchrotron-Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden bei der Strukturanalyse von anorganischen Festkörpern.

Rutherford Appleton Laboratory, erstmals eine Struktur im Kristall allein aus Pulverdaten bestimmt werden^[6]. Mit Daten von ebendiesem Instrument wurde kürzlich die Struktur von Buckminsterfulleren bei tiefer Temperatur mit guter Genauigkeit verfeinert^[7].

1.2. Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung

Synchrotron-Röntgenstrahlung wird von einem Synchrotron emittiert, wenn Elektronen oder Positronen mit relativistischen Geschwindigkeiten durch Magnetfelder auf einer Kreisbahn gehalten werden^[8]. In bezug auf Anwendungen in der Anorganischen Chemie sind die wesentlichen Unterschiede der Synchrotron-Röntgenstrahlung gegenüber der Strahlung konventioneller Röntgenröhren die hohe Intensität, die exzellente vertikale Kollimation und die weiße Spektralamplitudenverteilung^[9]. Die hervorragende instrumentelle Auflösung, die sich aus den ersten beiden Faktoren ergibt, ist mit derjenigen eines TOF-Neutronenpulverdiffraktometers (siehe Abschnitt 1.1) vergleichbar. Damit werden verschiedene Arten von Experimenten sehr erleichtert. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die routinemäßige Bestimmung von Strukturen im Kristall aus Pulverdaten, was später anhand einiger jüngerer Beispiele aus der Anorganischen Festkörperchemie illustriert werden soll. Des weiteren können Übergänge zwischen Phasen, die sich nur sehr geringfügig unterscheiden und beispielsweise bei Ferroelektrika und anderen Verbindungen auftreten, mit hochauflösenden Messungen verfolgt werden.

Die weiße Spektralamplitudenverteilung der Röntgenstrahlung bietet einerseits die Möglichkeit energiedispersiver Beugungsexperimente (EDXD, siehe Abschnitt 3.4), andererseits kann für ein Experiment mit monochromatischer Strahlung die Wellenlänge frei abgestimmt werden. Letzteres eröffnet die Möglichkeiten 1) zur Bestimmung von Oxidationsstufen in gemischtvalenten Verbindungen, 2) zur Unterscheidung von im Periodensystem benachbarten Elementen und 3) zur Lokalisierung austauschbarer Kationen in Ionenaustauschten Zeolithen und anderen komplexen Verbindungen. Alle diese Methoden nutzen die anomale Streuung (siehe Abschnitt 3.2) und sind bislang im wesentlichen bei Untersuchungen an Pulvern eingesetzt worden. Auf dem Gebiet der Einkristalluntersuchungen sind zwei aktuelle Entwicklungen von besonderem Interesse: die Strukturuntersuchungen an extrem kleinen, wenige Mikrometer messenden Kristallen und der Einsatz von Bildplatten (Imaging Plates) als Detektoren für die außerordentlich schnelle Sammlung von Meßdaten hoher Qualität.

Einige der charakteristischen Eigenschaften der Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung und der Neutronenbeugung sind in Abbildung 3 gezeigt, in der die mit beiden Methoden erhaltenen Diffraktogramme von Rutil (TiO_2) einander gegenübergestellt sind. Die Winkelabhängigkeit der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen führt zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis bei großen Beugungswinkeln, und die unterschiedlichen Streuamplituden für Neutronen- und Röntgenstrahlung machen sich in den unterschiedlichen relativen Intensitäten der Peaks in den beiden Diffraktogrammen bemerkbar. Die Auflösung ist jedoch nicht direkt vergleichbar, da die Neutronenbeugungs-

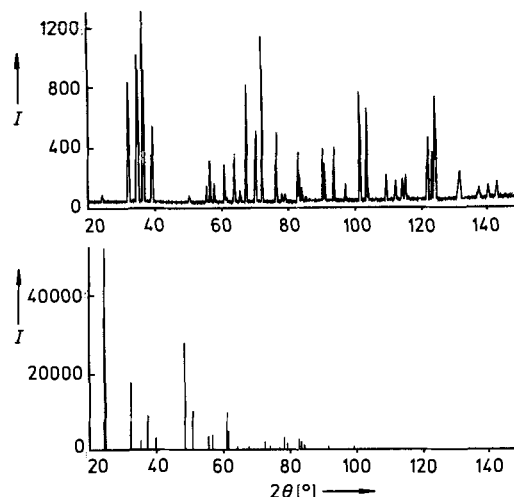


Abb. 3. Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Rutil (TiO_2) mit Neutronen- (oben) und Röntgenstrahlung (unten). Die Röntgenbeugungsdaten wurden am Daresbury Laboratory (Großbritannien) mit einer mittleren Wellenlänge von 1.37725 \AA , die Neutronenbeugungsdaten in Lucas Heights (Australien) mit einer mittleren Wellenlänge von 1.377 \AA aufgenommen. Die Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren bei der Röntgenbeugung (in Abbildung 1 dargestellt) kann hier im unteren Abbildungsteil deutlich wiedererkannt werden.

daten lediglich auf einem Instrument mittlerer Auflösung gemessen wurden.

In beträchtlichem Maß sind die Fragestellungen in der Festkörperchemie, die mit Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung oder mit Neutronenbeugung untersucht werden können, komplementär. Dies wird in den Abschnitten 2 und 3 anhand ausgewählter Beispiele ausgeführt. Allerdings werden Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung bereits auf manchen Gebieten in den „traditionellen Domänen“ der Neutronenbeugung eingesetzt. Dieser Aspekt soll am Beispiel der Lokalisierung leichter Atome und der Differenzierung von Nachbar-elementen im Periodensystem beleuchtet werden. Des weiteren werden wir aufzeigen, inwieweit sich die individuellen Stärken beider Methoden zur Lösung komplexer Fragestellungen der Festkörperchemie erfolgreich kombinieren lassen.

2. Anwendungen der Neutronenbeugung

2.1. Lokalisierung leichter Atome

Viele wichtige Anwendungen der Neutronenbeugung basieren auf der Abhängigkeit des Neutronenstreuquerschnitts (oft auch als Streuamplitude bezeichnet) von der Ordnungszahl (siehe Abb. 1). Die mittlere Streukraft nimmt nur langsam mit der Ordnungszahl zu, was bewirkt, daß leichte Elemente – die Röntgenstrahlen nur schwach streuen – zum Neutronendiffraktogramm einen signifikanteren Beitrag liefern können. Dieses führt zu einer größeren Genauigkeit bei der Lokalisierung leichter Atome durch Neutronenbeugungsexperimente, ein Vorteil, der insbesondere bei Untersuchungen von wasserstoffhaltigen Verbindungen zum Tragen kommt. So sind auch bereits viele Studien an Metallhydriden, Verbindungen mit Wasserstoffbrücken und biologisch relevanten Makromolekülen durchgeführt worden. Abbildung 4^[10] zeigt das Neutronenbeugungsdiagramm einer pulverförmigen Probe von Cerhydrid oder genauer Cerdeuterid, denn

Deuteriumatome haben gegenüber Wasserstoffatomen wesentlich bessere Streueigenschaften für ein konventionelles Beugungsexperiment. Die Kernaussage dieses Beispiels ist, daß das Diffraktogramm spezifische Informationen über die Anordnung der Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome enthält. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm könnte dagegen derartige Informationen nicht liefern. Bei einem geringfügig veränderten Experiment an CeD_{2+x} nutzten Somenkov et al. die unterschiedlichen Streulängen von H- und D-Atomen, um anhand der Verbindung CeD_2H zu zeigen, daß Wasserstoffatome bevorzugt die Oktaederlücken und Deuteriumatome die Tetraederlücken besetzen^[11]. Nur mit Hilfe der Neutronenbeugung können derartige Isotopeneffekte detektiert werden.

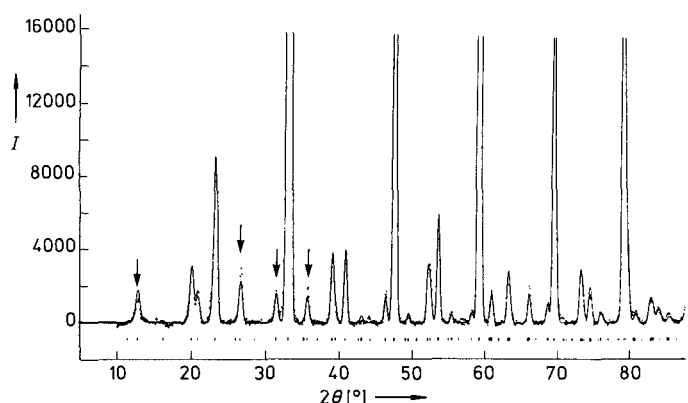


Abb. 4. Das Neutronenpulverdiffraktogramm von $\text{CeD}_{2.5}$. Die Pfeile markieren einige der Reflexe, die durch die Fernordnung der interstitiellen Deuteriumatome hervorgerufen wurden. Das entsprechende Röntgenpulverdiffraktogramm weist lediglich die starken Reflexe der kubisch-flächenzentrierten Substruktur der Ceratome auf; es liefert jedoch keine Informationen über die Verteilung der Deuteriumatome.

Ein weiteres Beispiel, das die Leistungsfähigkeit der Neutronenbeugung bei der Lokalisierung leichter Atome zeigt, ist der Nachweis eines eingelagerten Pyridinmoleküls in einem Zeolithkatalysator^[12] (Abb. 5). Das Adsorbat bildet einen Lewis-Säure-Base-Komplex mit dem K^+ -Ion sowie kurze, nichtbindende Wechselwirkungen mit dem Alumosilicatgerüst des Zeoliths. Sowohl diese als auch jüngere Unter-

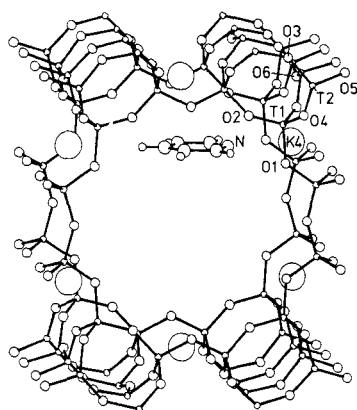


Abb. 5. Die mit Neutronenbeugung bestimmte Anordnung von Pyridin im Katalysator Kalium-Zeolith-L. Das Pyridin-Stickstoffatom bildet einen Lewis-Säure-Base-Komplex mit dem Kalium-Ion, während der aromatische Ring kurzreichweitig mit dem Alumosilicatgerüst wechselwirkt.

suchungen^[13–15] belegen eindeutig, daß sich adsorbierte Moleküle bevorzugt nahe den Zeolithkäfigwänden befinden. Dies ist eine wertvolle Information in bezug auf das Verhalten organischer Verbindungen in diesen wichtigen Katalysatoren.

2.2. Unterscheidung von im Periodensystem benachbarten Elementen

Eine zweite wichtige Anwendung der Neutronenbeugung basiert auf dem differierenden Streuvermögen von im Periodensystem benachbarten Elementen. Abbildung 1 zeigt, daß die Elemente der ersten Übergangsreihe, z.B. Mangan, Eisen und Cobalt, recht unterschiedliche Streulängen aufweisen, und die Neutronenbeugung kann daher zwischen diesen Elementen differenzieren. Im Gegensatz dazu ist das Streuvermögen dieser Elemente bei der Röntgenbeugung praktisch identisch, weil diese ähnlich viele Elektronen haben. Es ist daher sehr schwierig, sie durch konventionelle Röntgenbeugungsmethoden zu unterscheiden. Die Vorteile der Neutronenbeugung auf diesem Gebiet können aus den umfangreichen Arbeiten über Magnete des Ferrittyps abgelesen werden. Diese Verbindungen kristallisieren in der MgAl_2O_4 -Spinellstruktur, und ihre magnetischen Eigenschaften hängen entscheidend von der Verteilung der Übergangsmetall-Ionen auf den verfügbaren Kationen-Gitterplätzen ab. Bis vor kurzem konnten Informationen darüber nur durch Neutronenbeugungsexperimente erhalten werden. Ein typisches Beispiel dafür ist eine Studie am Spinell NiCo_2O_4 , bei dem überraschenderweise die Cobalt-Ionen zu 92% die Tetraederplätze besetzen, was der Struktur eines nahezu vollständig invertierten Spinells entspricht^[16].

2.3. Bestimmung magnetischer Strukturen

Eine dritte wichtige Klasse von Experimenten hat ebenfalls mit magnetischen Verbindungen zu tun, sie nutzt jedoch die magnetische Streuung von Neutronen. Wenn sich die magnetischen Momente oder Spins in einer Verbindung geordnet ausrichten, was ein Laie als Magnet bezeichnen würde, enthält das Neutronendiffraktogramm zusätzliche Peaks, die Informationen über die Art und Weise der Spinanordnung liefern. Abbildung 6 zeigt die Diffraktogramme einer Probe von nichtstöchiometrischem Eisenoxid^[17], Fe_{1-x}O , sowohl oberhalb als auch unterhalb der Néel-Temperatur, bei der sich die Spins antiferromagnetisch ordnen (200 K). Es sei besonders auf das Auftreten dieser zusätzlichen aus der magnetischen Struktur resultierenden Reflexe im bei tiefer Temperatur gemessenen Diffraktogramm hingewiesen. Für diese und viele andere magnetische Verbindungen gewähren Neutronenbeugungsexperimente einen einzigartigen Einblick in deren Verhalten auf atomarer Ebene.

Die Aussagekraft solcher Experimente kann wesentlich gesteigert werden, wenn man den Neutronenstrahl vor dem eigentlichen Beugungsvorgang polarisiert (z.B. kann ein solcher Strahl ausschließlich Spin-up-Neutronen enthalten) und anschließend die Polarisation der gebeugten Neutronen bestimmt^[5]. Im Falle von Fe_{1-x}O zeigten derartige Messungen, daß die Spins der Eisenatome sich in der kristallographischen (111)-Ebene im Innern des Kristalls ausrichten. In der

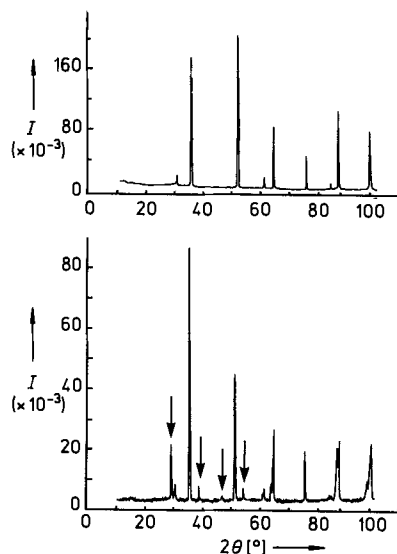


Abb. 6. Neutronenpulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_{0.943}\text{O}$; oben: oberhalb (293 K) und unten: unterhalb (4.2 K) der Néel-Temperatur von 200 K. Es sei besonders auf die durch die magnetische Ordnung resultierenden Reflexe (markiert mit Pfeilen) im bei tieferer Temperatur gemessenen Diffraktogramm hingewiesen sowie auf die Aufspaltung der Reflexe bei hohen Winkeln, die auf eine Symmetrierniedrigung (kubisch \rightarrow rhomboedrisch) bei T_N zurückzuführen ist.

Nähe von Defektstellen, bestehend aus leeren Fe^{2+} -Oktaederplätzen und interstitiellen, tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen, ordnen sich die Spins dagegen senkrecht zu dieser Ebene an^[18].

Mit magnetischen Beugungsexperimenten kann auch die Ladungsverteilung in gemischtvalenten Verbindungen bestimmt werden. In $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_5$ besetzen die Eisen-Ionen beispielsweise zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen. Magnetische Beugungsuntersuchungen ergaben magnetische Momente von $M_1 = 3.89(3) \mu_B$ und $M_2 = 4.22(3) \mu_B$, was mit einer Separierung von Fe^{2+} -Ionen auf Fe1- und Fe^{3+} -Ionen auf Fe2-Plätze erklärt werden kann^[19] (siehe auch Abschnitt 3.2.1).

2.4. Die Rietveld-Profilanalyse

Da die Flußdichte eines Neutronenstrahls verglichen mit der einer Röntgenquelle relativ gering ist, werden für Neutronenbeugungsexperimente an Einkristallen relativ große Probenmengen, d.h. -volumina, benötigt. Beispielsweise sollte ein Einkristall zumindest 1 mm^3 groß sein; eine Aufgabe, die präparativ zuweilen außerordentlich schwierig sein kann. Dies förderte die Weiterentwicklung der Pulvermethoden, mit denen heute komplexe, niedersymmetrische Strukturen verfeinert werden können. Eine konventionelle Verfeinerungstechnik, die auf Strukturparametern aus integrierten Intensitäten einzelner Reflexe des Pulverdiffraktogramms basiert, kann für hochsymmetrische Strukturen geeignet sein. Für niedersymmetrische Strukturen ist dieses Verfahren aufgrund der häufigen Überlagerung benachbarter Bragg-Reflexe (Abb. 7) offensichtlich nicht praktikabel.

Rietveld^[20] hat eine Kurvenanpassungsmethode zur Analyse komplizierterer Diffraktogramme entwickelt, bei der die Differenz zwischen dem gesamten beobachteten und dem berechneten Profil nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren minimiert wird. Es werden nicht die Intensitäten einzelner

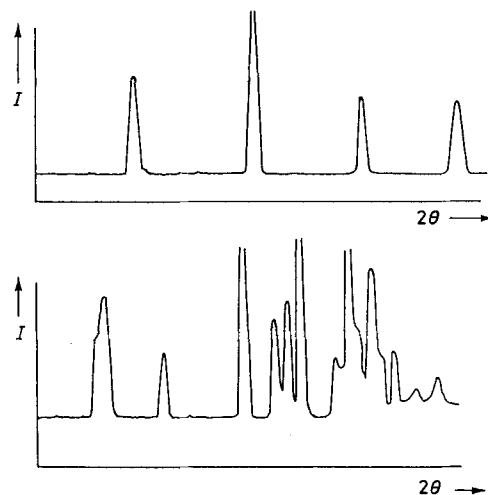


Abb. 7. Schematische Darstellung der Diffraktogramme einer pulverförmigen Probe mit hoher Symmetrie (oben) und niedriger Symmetrie (unten). Im letzteren Fall kann es aufgrund von Reflexüberlagerungen schwierig oder unmöglich sein, die Intensitäten von einzelnen Bragg-Reflexen zu bestimmen.

Reflexe verglichen. Für die Anwendung dieses Verfahrens auf Neutronenbeugungsdaten reicht es normalerweise aus anzunehmen, daß die einzelnen nicht aufgelösten Reflexe Profile mit Gauss-Verteilung haben und daß sich die berechnete Intensität an jedem Punkt des Diffraktogramms (üblicherweise in Schritten von 0.05° in 2θ) additiv aus den sich an diesem Punkt überlagernden Gauss-Funktionen zusammensetzt. Zusätzlich zu den konventionellen Strukturparametern beim Kleinste-Quadrate-Verfahren (Lageparameter und Temperaturfaktoren der einzelnen Atome) werden einige zusätzliche Parameter bei der Rietveld-Methode benötigt: die Gitterkonstanten, die die Lage der Reflexe bestimmen, ein linearer Korrekturfaktor für die Nullpunktverschiebung des Detektors sowie drei Parameter, die die Variation der Halbwertsbreite der Gauss-Verteilung der Reflexe als Funktion des Beugungswinkels beschreiben. Die Rietveld-Methode wurde ursprünglich für die Analyse von konventionellen Neutronendiffraktogrammen entwickelt, da in diesem Fall die mathematische Beschreibung der Peakform einfach ist. Dieses Verfahren hat für eine große Anzahl von Problemen in der Festkörperchemie Anwendung gefunden^[21–23]; ein typisches Beispiel zeigt Abbildung 8^[24].

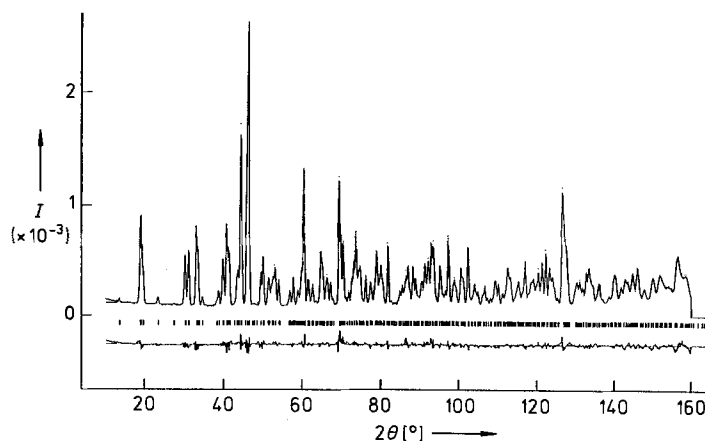


Abb. 8. Das beobachtete, berechnete und Differenzprofil (untere Kurve) aus der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ anhand von Neutronenbeugungspulverdaten. Der Strichcode markiert die berechneten Positionen von möglichen Reflexen. $\lambda = 1.5940 \text{ \AA}$.

Algorithmen zur Profilanalyse sind auch für die Auswertung von TOF-Pulverdiffraktogrammen entwickelt worden. Die Vorgehensweise entspricht im wesentlichen dem Verfahren bei Experimenten mit konstanter Wellenlänge, lediglich ist die Funktion zur Beschreibung der Peakform komplexer, und es müssen zusätzlich einige wellenlängenabhängige Faktoren berücksichtigt werden^[25]. Ein Vorteil der TOF-Methode bei Pulverproben ist, daß das gesamte Diffraktogramm simultan gemessen wird, da der Detektor stationär bleibt. Daher ist diese Methode attraktiv beim Verfolgen von strukturellen Veränderungen in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur oder dem äußeren Druck. Weil der einfallende und der gestreute Strahl nur einen kleinen Spalt passieren müssen, ist die Einstellung definierter Meßbedingungen durch spezielle Probenumgebungen, beispielsweise einer Hochdruckzelle, für derartige Experimente wesentlich einfacher als für Experimente mit konstanter Wellenlänge^[26] (siehe auch Abschnitt 2.5).

Die gleichen Faktoren, die die Pulvermethoden generell nachteilig beeinflussen, gelten auch für die Profilanalyse. Da das gesamte Beugungsbild von drei Dimensionen auf eine Dimension komprimiert wird, verliert man bei Pulvermessungen einen Teil der Information. Abgesehen von den einfachsten Fällen kann man aus dem Diffraktogramm von Pulvern Einzelreflexen keine separaten Intensitätswerte zuordnen, so daß es zu Schwierigkeiten bei der Strukturlösung kommt. Beispielsweise können mit der Patterson-Methode die nötigen Informationen zur Lokalisierung von Schweratomen und der Lösung des Phasenproblems nicht erhalten werden. Auch Direkte Methoden sind schwer anzuwenden. Dies soll verdeutlichen, daß die Profilanalyse, so wertvoll sie für die *Verfeinerung* von Strukturen ist, ein gutes Ausgangsmodell benötigt und *nicht* zur *Lösung* von Strukturen im Kristall geeignet ist. Allerdings scheint es, daß solche Probleme mit zunehmender Auflösung der Diffraktometer (was eine zunehmende Anzahl unabhängiger Reflexintensitäten liefert) und einer Weiterentwicklung der Computerprogramme allmählich überwunden werden können (siehe Abschnitt 3.1).

2.5. In-situ-Messungen an Pulvern

Gegenwärtig benötigt man mit den meisten Neutronenpulverdiffraktometern mehrere Stunden, um ein einzelnes Diffraktogramm für eine Strukturverfeinerung aufzunehmen. Wenn jedoch eine Neutronenquelle mit hohem Fluß zur Verfügung steht, effiziente Detektoren eingesetzt werden und eine hohe Auflösung der Signale des Diffraktogramms nicht notwendig ist, kann diese Zeit auf wenige Minuten verkürzt werden. Diese verkürzte Meßzeit ermöglicht, chemische Reaktionen simultan zu verfolgen oder schnell umfangreiche Datensätze als Funktion einer äußeren Variablen wie Druck oder Temperatur zu erhalten. Die Neutronenbeugung ist in vielerlei Hinsicht für Experimente dieser Art vorzüglich geeignet: 1) Viele Materialien absorbieren kaum Neutronen, wodurch die Konstruktion der erforderlichen Probenumgebung vereinfacht wird (z.B. Reaktionsgefäße, elektrochemische Zellen, Öfen, Druckzellen etc.); 2) Prozesse unter Beteiligung leichter Atome, etwa eine Dehydratisierung, können verfolgt werden; 3) der Detektor kann bei TOF-Methoden in einem festen Beugungswinkel angeordnet

sein (siehe Abb. 2), was wiederum die Konstruktion bestimmter Typen von Probenumgebung, z.B. Hochdruckzellen, vereinfacht.

Allerdings ist sogar bei den effizientesten Neutronenquellen die Flußdichte wesentlich geringer als bei modernen Röntgenquellen, insbesondere gegenüber Synchrotron-Speicherringen. Daher können mit entsprechenden Diffraktometern mit Synchrotronstrahlung schnellere Prozesse verfolgt werden (siehe Abschnitt 3.4).

2.5.1. Echtzeit-Neutronenbeugungsuntersuchungen

Über einige Anwendungen der Echtzeit-Neutronenbeugung an Pulvern ist bereits berichtet worden^[27–29]. So beispielsweise über Untersuchungen von Hydratisierungs/Dehydratisierungsreaktionen, wie die industriell relevante Dehydratisierung von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei der Herstellung von gebranntem Gips^[30]. Hierbei ist die inkohärente Untergrundstreuung ein empfindlicher Indikator für den Restwassergehalt (Protonengehalt) des Materials, während aus dem Diffraktogramm selbst die bei der Reaktion gebildeten kristallinen Phasen ermittelt werden können.

Auch Reaktionen zwischen einem Gas und einem Feststoff, wie beispielsweise die Absorption von Deuterium von den Legierungen $\text{LaNi}_{2.18}$ und $\text{CeNi}_{2.16}$ wurden mit dieser Methode untersucht^[31]. Die dabei beobachtete Verschiebung der Reflexlagen und die Veränderung der relativen Intensitäten der Signale wurde dahingehend interpretiert, daß Deuteriumatome zunächst in die kristalline Phase eingebaut werden. Im weiteren Verlauf der Reaktion wurde eine stetige Zunahme des Untergrundes, verbunden mit einer Intensitätsabnahme der Bragg-Reflexe, beobachtet, was auf die Bildung einer amorphen Hydridphase zurückgeführt wurde.

Darüber hinaus wurde über die Prozesse berichtet, die in elektrochemischen Zellen ablaufen, z.B. über die Reversibilität der Wasserstoffabsorption von TiNi-Elektroden^[32]. Die Pulverdiffraktogramme zeigen, daß beim Aufladen der Probenzelle die TiNi-Elektrode in eine neue kristalline Phase (TiNiD_x) überführt wurde, während beim Entladen die ursprüngliche kristalline Legierung nicht zurückgebildet und nur ein kleiner Teil des elektrochemisch eingebrachten Wasserstoffs wieder freigesetzt wurde.

Mit Echtzeit-Neutronenbeugungsexperimenten wurden auch Intercalationsprozesse wie die Einlagerung von Tetrahydrofuran in CsC_{24} studiert^[33]. Die zeitaufgelösten Diffraktogramme zeigten deutlich die Bildung von $\text{Cs}(\text{THF})_{1.74}\text{C}_{24}$ über eine Zwischenstufe. Das Beobachten von auf diffuse Streuung zurückzuführenden „Flüssigkeitsringen“ im Beugungsbild des Produkts, aber nicht in dem der Zwischenstufe, deutet darauf hin, daß die eingelagerten Solvensmoleküle in ersterem hochgradig fehlgeordnet sind, während sie in zweiterem geordnet vorliegen.

2.5.2. Hochdruck-Neutronenbeugungsuntersuchungen

Der Einfluß von Druck auf Strukturen im Kristall wurde mit Neutronenbeugung bereits über eine Reihe von Jahren untersucht^[34, 35], z.B. in Hinblick auf Phasenumwandlungen und zur Bestimmung der Kompressibilität. Wegen der hohen Durchdringungskraft von Neutronen und der von

($\sin \theta/\lambda$ unabhängigen Streuamplituden können mit dieser Methode Daten hinreichender Qualität für die quantitative Analyse durch eine Rietveld-Profilanalyse oder durch andere Methoden erhalten werden. Daraus haben sich Anwendungsmöglichkeiten auf verschiedenen Gebieten entwickelt, unter anderem bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Strukturen von Hochtemperatur-Supraleitern im Kristall und die Korrelation dieser Daten mit der Druckabhängigkeit der Sprungtemperaturen^[36]. Bei röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern unter hohem Druck können die erhaltenen Diffraktogramme aufgrund von Mittelungsproblemen (nicht genügend Kristallite) meist nicht zur Strukturlösung genutzt werden.

Leider erfordert die niedrige Neutronenflußdichte der gegenwärtigen Neutronenquellen relativ große Probenvolumina. Dies schränkt die Konzeption eines Hochdruckexperiments stark ein, da im allgemeinen das Probenvolumen und der erreichbare Druck umgekehrt proportional zueinander sind. Als Folge davon ist bislang die Mehrzahl der Neutronenbeugungs-Hochdruckexperimente in Zylinderzellen bei Drücken unterhalb von 50 kbar durchgeführt worden. Im Gegensatz dazu sind bei Beugungsexperimenten mit Synchrotron-Röntgenstrahlung sehr hohe Drücke (über 1 Mbar) in dem sehr viel kleineren Probenvolumen einer Diamant-Stempelzelle (DAC) erreichbar.

3. Anwendungen von Synchrotron-Röntgenstrahlung

3.1. Strukturbestimmung aus Pulverdaten

Auf dem Gebiet der Strukturbestimmung aus Pulverdaten ging der Großteil der bisherigen Entwicklungsarbeiten vom Einsatz konventioneller, laborüblicher Röntgenröhren als Strahlungsquellen aus, und es sind dabei auch einige wichtige Erfolge erzielt worden^[37, 38]. Synchrotron-Röntgenstrahlung hat jedoch einige gewichtige Vorteile gegenüber der konventionellen Röntgenstrahlung. Insbesondere kann die Kombination der hohen Leuchtstärke und der exzellenten vertikalen Kollimation zur Konstruktion von Diffraktometern mit einem bislang nicht gekannten Auflösungsvermögen genutzt werden. So hat beispielsweise das Gerät von Cox (National Synchrotron Light Source (NSLS), Brookhaven National Laboratory^[39]) eine Auflösung in Höhe des Fokus von mehr als 0.02° in 2θ . Dies wurde zum Teil durch die vertikale Konstruktion des Geräts erreicht, da die vertikale Divergenz θ_v der Synchrotron-Röntgenstrahlung nur ca. 0.01° bei 2.5 GeV Beschleunigungsspannung beträgt.

Bei einer hohen Auflösung wird die Strukturbestimmung aus Pulverdaten wesentlich erleichtert, und etliche Strukturen sind in jüngerer Zeit erfolgreich gelöst und verfeinert worden (Tabelle 1)^[40]. Dagegen sind nur sehr wenige Strukturen anhand von Neutronenbeugungsdaten von Pulvern gelöst worden. Zum Teil ist dies auf das geringere Auflösungsvermögen der meisten Neutronenpulverdiffraktometer zurückzuführen, aber der Hauptgrund hierfür dürfte die Tatsache sein, daß die Streuamplituden für alle Elemente bei der Neutronenbeugung in der gleichen Größenordnung liegen und damit das Phasenproblem nicht über die Lokalisierung einiger dominanter Streuzentren gelöst werden kann.

Tabelle 1. Einige Beispiele für ab-initio-Strukturbestimmungen mit Synchrotron-Pulverdaten.

Verbindung	Raumgruppe	Atomzahl [a]	Lit.
α -CrPO ₄	<i>Imma</i>	8	[41]
I ₂ O ₄	<i>P2₁/c</i>	6	[42]
Al ₂ Y ₂ O ₉	<i>P2₁/c</i>	15	[42]
MnPO ₄ · H ₂ O	<i>C2/c</i>	6	[43]
PbC ₂ O ₄	<i>P1</i>	7	[44]
Clathrasil, Sigma-2	<i>I4₁/amd</i>	17	[45]
LaMo ₅ O ₈	<i>P2₁/a</i>	14	[46]
BcH ₂	<i>Ibam</i>	4	[47, 48]
UPd ₂ Sn	<i>Pnma</i>	4	[49]
C ₃ H ₁₁ NO ₂	<i>Pna2₁</i>	19	[50]
NaCD ₃	<i>I222</i>	10	[51, 52]
C ₁₀ N ₆ SH ₁₆	<i>P2₁/n</i>	33	[53]
BaBiO _{2.5}	<i>P2₁/c</i>	5	[54]
(VO) ₃ (PO ₄) ₂ · 9H ₂ O	<i>P2₁/n</i>	13 (ohne H)	[55]
CuPt ₃ O ₆	<i>Pn2₁m</i>	10	[56]
Ga ₂ (HPO ₃) ₃ · 4H ₂ O	<i>P2₁</i>	29	[57]

[a] Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit.

Wurden die Röntgendaten von Einkristallen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer gesammelt, bereitet die Lösung der entsprechenden Strukturen in der Regel keine großen Schwierigkeiten. Die Elementarzelle wird durch eine automatische Reflexsuche ermittelt, die Raumgruppe anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen bestimmt und das Phasenproblem entweder mit Patterson- oder Direkten Methoden gelöst. Patterson-Methoden werden normalerweise beim Vorhandensein eines oder mehrerer dominanter Streuzentren eingesetzt, z.B. bei metallorganischen oder Koordinationsverbindungen, und Direkte Methoden besonders bei organischen Verbindungen, Mineralen und anderen regelmäßig aufgebauten Festkörpern. Die Struktur kann anschließend mit einer Kombination von Kleinste-Quadrate- und Differenz-Fourier-Methode verfeinert werden.

Stehen jedoch nur pulverförmige Proben zur Verfügung, kann es ernste Schwierigkeiten geben, die größtenteils darauf zurückzuführen sind, daß die dreidimensionale Intensitätsverteilung bei Pulvermessungen in eine Dimension komprimiert wird. Die sich daraus ergebende Überlagerung von Reflexen macht sich in jedem Stadium der Strukturbestimmung und -verfeinerung störend bemerkbar.

Die Indizierung des Diffraktogramms und die Bestimmung der Elementarzelle sind die erste, keineswegs triviale Hürde, die es zu überwinden gilt. Allerdings zeigt die Erfahrung, daß heutzutage nur wenige Strukturbestimmungen bereits an dieser Stelle scheitern, denn es stehen mittlerweile ausgezeichnete automatische Indizierungsprogramme zur Verfügung^[58–61]. Diese benötigen sehr genaue Netzebenenwerte d , die normalerweise durch Peakpassung individueller Reflexe erhalten, sofern alle systematischen Fehler zuvor ausgeschlossen werden können. Natürlich wird die automatische Indizierung wesentlich erleichtert, wenn Daten hochaufgelöster Diffraktogramme zur Verfügung stehen.

Nachdem die Elementarzelle bestimmt ist, kann in Einzelfällen die Struktur durch Vergleich der Daten von bereits bekannten Verbindungen bestimmt werden, z.B. durch eine Suche in einer geeigneten Datenbank. In den vielen Fällen, in denen das nicht möglich ist, können sich bei der Aufklärung der Struktur enorme Hindernisse in den Weg stellen. Insbesondere wird die Lösung des Phasenproblems sehr wahrscheinlich Schwierigkeiten bereiten, denn die Überlagerung

von benachbarten Reflexen führt dazu, daß die Zuordnung von Intensitätswerten zu bestimmten *hkl*-Werten nicht eindeutig ist. Dieses Problem stellt sich sowohl bei niedersymmetrischen Strukturen, bei denen die Reflexdichte sehr hoch sein kann, als auch bei hochsymmetrischen Strukturen, bei denen es zu einer unvermeidlichen Überlagerung von nicht-äquivalenten Reflexen kommen kann. Im Idealfall werden jedoch für Patterson- und auch für Direkte Methoden eindeutige Intensitätsdaten benötigt.

Im nächsten Schritt müssen so viele integrierte Intensitätsdaten I_{hkl} wie möglich aus dem Pulverdiffraktogramm ermittelt werden. Diese Profilanalyse ist vielleicht der schwierigste Schritt des gesamten Verfahrens, denn es werden sich Unsicherheiten in den I_{hkl} -Werten für benachbarte oder vollständig überlagerte Bragg-Reflexe ergeben. Sowohl Pawley^[62] als auch Le Bail et al.^[63] haben Algorithmen zur Profilanalyse entwickelt, mit denen das beobachtete Pulverdiffraktogramm in einzelne I_{hkl} -Werte zerlegt werden kann. Es soll betont werden, daß für keine der genannten Methoden ein Strukturmodell nötig ist und daß dieser entscheidende Schritt mit Daten von hochaufgelösten Diffraktogrammen wesentlich effektiver durchgeführt werden kann, was erneut die Vorteile der Synchrotron-Röntgenstrahlung unterstreicht.

Nach dieser Phase ähnelt die Strukturanalyse an Pulvern dem Vorgehen bei Einkristallbeugungsdaten. Die möglichen Raumgruppen der entsprechenden Verbindung können anhand der systematischen Auslöschungen eingegrenzt werden, wobei es in unsicheren Fällen ratsam ist, die Profilanalyse in den möglichen Raumgruppen durchzuführen oder einen Satz Elektronenbeugungsaufnahmen heranzuziehen. Das Phasenproblem kann mit konventionellen kristallographischen Methoden gelöst werden. Dabei bestehen die prinzipiellen Schwierigkeiten darin, daß der zur Verfügung stehende Datensatz kleiner ist als ein solcher von einem Einkristall und daß einige der Daten aus den oben genannten Gründen nicht eindeutig sind. Der Qualität der modernen Strukturlösungstechniken ist es zuzuschreiben, daß eine Strukturbestimmung unter diesen Umständen durchgeführt werden kann.

Als erste Struktur, die mit Pulverdaten einer Synchrotron-Röntgenstrahlungsuntersuchung gelöst wurde, beschrieben 1986 Attfield et al.^[41] das orthorhombische α -CrPO₄ mit acht Atomen in der asymmetrischen Einheit, wobei Patterson-Methoden mit einer Vektor-Suchtechnik anhand von 68 gut aufgelösten Reflexen eingesetzt wurden. Für die Rietveld-Verfeinerung der Synchrotron-Pulverdaten wurde nur ein relativ schlechter R_{pr} -Wert von 19,3% erzielt, was unzweifelhaft auf Probleme in bezug auf Vorzugsorientierungen und *hkl*-abhängige Peakverbreiterungen zurückgeführt werden kann. Eine anschließend durchgeführte Neutronenbeugungsuntersuchung mit Daten mittlerer Auflösung (vom Instrument D1a am ILL, Grenoble) ergab eine gute Übereinstimmung ($R_{pr} = 8,3\%$) und bestätigte damit die Richtigkeit des aus den Synchrotrondaten abgeleiteten Modells. Ein Vergleich^[64] der Atomkoordinaten dieser beiden Verfeinerungen sowie die einer später durchgeführten Einkristall-Strukturuntersuchung^[65] veranschaulicht sehr schön die relativen Stärken der unterschiedlichen Methoden (Tabelle 2). Es ist festzuhalten, daß das Neutronenbeugungsexperiment für die Parameter nahezu aller Atome, ungeachtet der schlechteren Auflösung der Daten, präziser ist. Der Grad der

Tabelle 2. Strukturparameter von α -CrPO₄ aus der Verfeinerung mit Synchrotron- (X) und Neutronenbeugungsdaten (N); Raumgruppe *Imma* (Nr. 74), Standardabweichungen in Klammern [64]. Die Parameter der Röntgenstrukturbestimmung am Einkristall (S) sind zum Vergleich angeführt [65].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso} [Å ²]
Cr1	1/2	1/2	0	0.3(2) N 0.283(6) S
Cr2	1/4	0.3660(3) X 0.3650(4) N 0.36611(3) S	1/4	0.0(1) N 0.316(4) S
P1	1/2	1/4	0.0819(12) X 0.0790(8) N 0.0825(2) S	0.0(1) N 0.30(1) S
P2	1/4	0.5738(4) X 0.5739(2) N 0.57358(5) S	1/4	0.47(8) N 0.345(7) S
O1	0.3790(10) X 0.3766(3) N 0.3773(2) S	1/4	0.2269(17) X 0.2280(5) N 0.2268(3) S	0.53(8) N 0.42(2) S
O2	0.3603(6) X 0.3610(2) N 0.3611(1) S	0.4914(5) X 0.4907(1) N 0.4902(1) S	0.2145(11) X 0.2142(3) N 0.2146(2) S	0.62(6) N 0.42(1) S
O3	0.2263(6) X 0.2240(1) N 0.2238(1) S	0.6352(5) X 0.6368(2) N 0.6363(1) S	0.0576(10) X 0.0546(3) N 0.0552(2) S	0.68(5) N 0.56(1) S
O4	1/2	0.3509(8) X 0.3486(2) N 0.3496(2) S	-0.0457(15) X -0.0422(4) N -0.0432(3) S	0.31(7) N 0.50(2) S

[a] Bei der Verfeinerung der Röntgenbeugungspulverdaten war der gemeinsame isotrope Temperaturfaktor aller Atome $B_{iso} = 0.24(7) \text{ Å}^2$.

Übereinstimmung der Ergebnisse aus Pulver- und Einkristallmethoden deutet darauf hin, daß die Standardabweichungen der Parameter von der Rietveld-Methode unterschätzt werden; dies ist ein Befund, der bei anderen Vergleichen dieser Art ebenfalls zutage tritt^[66].

3.2. Nutzung des Resonanzeffekts

Die Durchstimmbarekeit der Synchrotronstrahlung ermöglicht es, die Streuamplitude f eines gegebenen Elementes zu modifizieren, indem eine nahe bei einer Absorptionskante gelegene Wellenlänge eingestrahlt wird. Die dabei auftretenden Resonanzeffekte modifizieren die Streuamplitude gemäß Gleichung (b), wobei f' der Realteil und f'' der Imaginärteil des Korrekturterms ist; beide sind nahezu unabhängig von $(\sin\theta)/\lambda$.

$$f = f^0 + f' + if'' \quad (b)$$

f' und f'' können relativ große Werte annehmen. Beispielsweise erreichen f' und f'' für Eisen an der K-Absorptionskante die Minimal- und Maximalwerte -8 bzw. $+4$ Elektronen^[67], was mit der Größe von $f^0 = 26$ bei $(\sin\theta)/\lambda = 0 \text{ Å}^{-1}$ zu vergleichen ist. Solche Resonanzeffekte, auch anomale Dispersion genannt, können einen merklichen Einfluß auf die gemessenen Intensitäten haben und eröffnen einige aufregende Perspektiven für die Festkörperforschung, wie noch ausgeführt werden wird. Leider sind Pulverdiffraktogramme auf Änderungen von f'' wenig empfindlich^[68], so daß sich die meisten Experimente an pulverförmigen Proben auf den Einfluß von f' beziehen müssen.

Die beiden Komponenten des Korrekturterms der anomalen Dispersion, f' und f'' , sind über das sogenannte Kramers-Kronig-Integral miteinander verknüpft, wobei ω_i die Kreisfrequenz der Strahlung bezeichnet [Gl. (c)]. f'' und der

$$f'(\omega_i) = (2/\pi) \int_0^{\infty} \omega f''(\omega)/(\omega^2 - \omega_i^2) d\omega \quad (c)$$

Röntgen-Absorptionsquerschnitt $\sigma(\omega)$ stehen über das optische Theorem miteinander in Beziehung [Gl. (d)]. Dabei ist

$$f''(\omega) = (\omega/4\pi r_e c) \sigma(\omega) \quad (d)$$

r_e der klassische Radius des Elektrons. Diese enge Beziehung zwischen der anomalen Streuung und der Röntgenabsorption ist für verschiedene Typen von Experimenten von Bedeutung. So kann man bei geschickter Wahl der Wellenlänge die unterschiedlichen Oxidationsstufen eines Elements in einer Verbindung lokalisieren (Valenzkontrastexperimente), da die Energie der Absorptionskante eines Elements bei jeder Erhöhung der Oxidationsstufe um eine Einheit um einige eV zunimmt. Des weiteren beeinflusst die lokale Koordinationssphäre eines Atoms dessen Absorptionsspektrum in der Nähe der Absorptionskanten und damit wiederum die anomale Dispersion (Anwendungen bei XANES und EXAFS).

3.2.1. Experimente zur Unterscheidung eines Elements in verschiedenen Valenzzuständen und von benachbarten Elementen

Die Möglichkeiten, mit Synchrotronstrahlung zwischen verschiedenen Oxidationsstufen eines Elements und auch zwischen benachbarten Elementen im Periodensystem zu unterscheiden, sind bereits in einigen Arbeiten beschrieben worden (Tabelle 3). Die kürzlich an α -Fe₂PO₅ durchgeführte Studie^[19] ist reizvoll, da diese Substanz ebenfalls mit magnetischer Neutronenbeugung untersucht worden ist (siehe Abschnitt 2.3). Die Grundlagen eines derartigen Experiments zur Unterscheidung verschiedener Oxidationsstufen eines

Tabelle 3. Einige Beispiele für Valenzkontrastexperimente (V) und Untersuchungen zur Differenzierung von im Periodensystem benachbarten Elementen (NE) durch Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung.

Verbindung	Exp.	Lit.	Verbindung	Exp.	Lit.
Y-dotiertes ZrO ₂	NE	[69]	Eu ₃ O ₄	V	[76]
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	V	[70, 71]	FeNi ₃ BO ₅	NE	[77]
La _{0.9} Gd _{0.1} Sr _{0.2} CuO ₄	NE	[72]	GaCl ₂	V	[78]
Fe _{0.5} Co _{0.48} V _{0.02}	NE	[73]	FeCo ₂ (PO ₄) ₂	NE	[79]
Cr _{0.48} Fe _{0.52}	NE	[74]	α -Fe ₂ PO ₅	V	[19]
Fe _{0.52} Cr _{0.31} Ni _{0.08} Mo _{0.07} Mn _{0.02}	NE	[75]	PbBi ₂ S ₄	NE	[80]
EuSm ₂ O ₄	NE, V	[76]			

Elements zeigt schematisch Abbildung 9 für eine Galliumverbindung. Bei drei unterschiedlichen Wellenlängen wurden von α -Fe₂PO₅ Datensätze aufgenommen; der erste deutlich unterhalb der Fe-K-Absorptionskante, der zweite in der Nähe der Fe²⁺-Kante (die zuvor aus Röntgen-Absorptionsmessungen bestimmt wurde) und der dritte nahe der Fe³⁺-Kante. Da sich die Absorptionskante mit zunehmender Oxidationsstufe zu höheren Energien verschiebt, sollte der Realteil f' des Korrekturterms der anomalen Dispersion im zweiten Experiment für die Fe²⁺-Lage einen negativeren Wert haben als für die Fe³⁺-Lage, im dritten Experiment dagegen sollte der f' -Wert für die Fe³⁺-Lage der negativere sein. Dagegen sollten im ersten Experiment (unterhalb

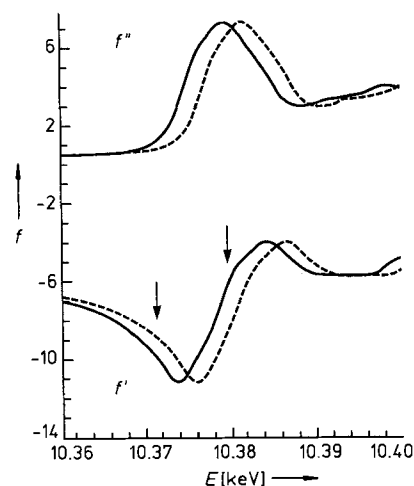


Abb. 9. Schematische Darstellung der den Valenzkontrastexperimenten zugrundeliegenden Prinzipien. Die Änderungen von f' und f'' [Elektronen] in der Nähe einer Absorptionskante sind für eine niedere (durchgezogene Linie) und eine hohe (gestrichelte Linie) Oxidationsstufe dargestellt. Bei der im Text beschriebenen Vorgehensweise werden Datensätze bei zwei Energien nahe der Absorptionskante (Pfeile) sowie einer bei einer darunterliegenden Energie gemessen.

K-Absorptionskante) die Korrekturen für beide Eisenpositionen M1 und M2 sehr ähnlich sein. Die Ergebnisse, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind, weisen einen negativeren Beitrag der M1-Lage im zweiten und für M2 im dritten Experiment auf, was mit einer Besetzung der Positionen M1 mit

Tabelle 4. Verfeinerte Werte von f' für die M1- und M2-Positionen in α -Fe₂PO₅ (Daten gemessen an verschiedenen Diffraktometern des SRS, Daresbury Laboratory) [19].

Diffraktometer	8.3	8.3	9.1
Wellenlänge [Å]	1.78316(4)	1.74179(1)	1.74018(6)
Energie [eV]	6953.1(1)	7118.3(1)	7124.8(3)
ΔE von der Fe ²⁺ -K-Kante [eV]	-165.2(5)	-2.6(5)	3.9(5)
Geschätzte Bandbreite [eV]	3.0(2)	3.0(2)	1.6(2)
f' (M1) [Elektronen]	-3.57(4)	-9.74(5)	-6.75(11)
f' (M2) [Elektronen]	-3.56(5)	-8.04(7)	-10.01(17)
f'' (M1) [Elektronen]	0.472	1.8	4.0
f'' (M2) [Elektronen]	0.472	1.7	3.2

Fe²⁺-Ionen und von M2 mit Fe³⁺-Ionen erklärt werden kann und mit den Ergebnissen aus dem Neutronenbeugungsexperiment (siehe Abschnitt 2.3) in Einklang steht. Paradoxerweise können diese ausgeklügelten Experimente keine so eindeutige Antwort wie einfache Valenz-Bindungs-Rechnungen liefern^[81], die $\Sigma\sigma_{M1} = 2.077(3)$ und $\Sigma\sigma_{M2} = 2.997(7)$ auf der Basis der bei Raumtemperatur gemessenen Strukturdaten ergeben.

Die Differenzierung zwischen im Periodensystem benachbarten Elementen, die bislang nur mit Neutronenbeugungsuntersuchungen möglich war und auch dann nur, wenn sich ihre Neutronenstreuamplituden hinreichend unterscheiden, ist nun durch Resonanzexperimente an Pulvern für viele Elementkombinationen eine gangbare Methode geworden. Warner et al.^[79] haben kürzlich gezeigt, daß die Verteilung von Fe- und Co-Atomen in [Fe₂Co(PO₄)₂] mit einer Präzision bestimmt werden kann, die mit derjenigen eines Neutronenbeugungsexperiments vergleichbar ist (Tabelle 5). Beide Methoden zeigen, daß die Fe-Atome bevorzugt die Positio-

nen M2 mit oktaedrischer Umgebung besetzen. Die Unterscheidung von Fe- und Co-Atomen ist eines der klassischen Anwendungsbeispiele für die Neutronenbeugung (siehe Abschnitt 2.2), denn die relativen Streuamplituden betragen für Fe-Atome $+0.95 \times 10^{-14}$ und für Co-Atome $+0.25 \times 10^{-14}$ m^[5]. Jedoch kann der Kontrast zwischen Fe- und Co-Atomen in einem Röntgenbeugungsexperiment von

Tabelle 5. Besetzung der Positionen M1 und M2 in $[\text{FeCo}_2(\text{PO}_4)_2]$ durch Fe-Atome, ermittelt aus Neutronenbeugungs- und resonanten Röntgenbeugungsexperimenten [79].

Lage	M1	M2
Multiplizität	4	2
Koordinationszahl	5	6
Besetzung bei statistischer Verteilung	1/3	1/3
Besetzung der Neutronendaten	0.246(5)	0.508(9)
Besetzung aus Röntgendaten	0.243(5)	0.514(10)

ca. 1 auf über 6 Elektronen gesteigert werden, wenn eine Wellenlänge nahe an der Fe-K-Absorptionskante eingestrahlt wird. Da die Korrekturen für die anomale Dispersion nahezu unabhängig vom Beugungswinkel sind, kann sich ein Unterschied von -6 Elektronen massiv auf die Intensitäten der Hochwinkelreflexe auswirken. Schon jetzt kann man sagen, daß diese Experimente mit Synchrotron-Röntgenstrahlen die Lösung vieler struktureller Probleme ermöglichen werden, die bislang weder durch Untersuchungen mit konventioneller Röntgenstrahlung noch durch solche mit Neutronenstrahlen zu lösen waren. Die anomale Streuung von Röntgenstrahlen kann für alle Elemente genutzt werden, deren Absorptionskanten in einem für Beugungsuntersuchungen geeigneten Wellenlängenbereich liegen (d.h. die Wellenlänge darf nicht allzu groß oder allzu klein sein). Mit der nächsten Generation von Synchrotron-Strahlungsquellen, die einen hohen Fluß von kurzwelligen Röntgenstrahlen haben, werden derartige Experimente für alle im Periodensystem auf Titan folgenden Elemente durchführbar sein.

3.2.2. Der Einfluß der Koordinationsgeometrie auf die anomale Streuung

Eine Folge der engen Beziehung zwischen den Korrekturtermen der anomalen Dispersion und der Absorption von Röntgenstrahlung ist, daß sich alle Effekte, die das Absorptionsspektrum beeinflussen, auch auf die Korrekturterme f' und f'' auswirken. Daraus ergibt sich, daß die Korrekturterme auch in Beziehung mit der Koordinationsgeometrie stehen, denn letztere beeinflusst sowohl die EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)- als auch die XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)-Regionen der Absorptionsspektren. In der Praxis ist der Effekt der EXAFS auf f' und f'' recht klein und kann vernachlässigt werden; dagegen ist in vielen Fällen der Einfluß von XANES auf f' und f'' signifikant. Dies konnte kürzlich am Granat $\text{Y}_3\text{Ga}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Ga^1 = tetraedrische, Ga^2 = oktaedrische Umgebung) mit einer Reihe von Resonanzbeugungsexperimenten gezeigt werden^[82]. Die tetraedrische oder oktaedrische Umgebung der Ga^{3+} -Ionen in dieser Verbindung bedingt bei Wellenlängen nahe der Absorptionskante ein deutlich unterschiedliches Beugungsverhalten, wobei f' für

die beiden Lagen über einen Bereich von ca. 4 Elektronen variiert.

Der Einfluß solcher Effekte ist hinreichend groß, um für Experimente von Bedeutung zu sein, bei denen die genaue Kenntnis der Korrekturterme der anomalen Dispersion für eine exakte Analyse der Daten unerlässlich ist, also beispielsweise für die Unterscheidung von im Periodensystem benachbarten Elementen oder von verschiedenen Oxidationsstufen eines Elements sowie bei Problemen bei der Strukturlösung. Darüber hinaus könnte man sich auf der Basis von Koordinationsgeometrie-Effekten einen neuen Typ von Experimenten vorstellen: die Bestimmung der Koordinationsgeometrie eines bestimmten Atoms durch die kristallographische Ermittlung von f' oder f'' (lagenselektive XANES). Dieser Ansatz liefert also Informationen über die Umgebung eines Atoms in elementarer und lagenselektiver Weise, was weder konventionelle kristallographische Methoden noch die Röntgenabsorptionsspektroskopie vermögen. Leider muß man hierfür eine große Anzahl von Resonanzbeugungsexperimenten durchführen und auswerten, um verwertbare Informationen zu erhalten. Dies wird sehr wahrscheinlich den Anwendungsbereich dieser Methode erheblich einschränken.

3.2.3. Schwierigkeiten durch multiple Lagenbesetzung in fehlgeordneten Verbindungen

Bei vielen kristallinen Verbindungen, die für den Festkörperchemiker von Interesse sind, besetzen mehr als zwei unterschiedliche Ionen eine gemeinsame kristallographische Lage. Ein Beispiel einer solchen Verbindung ist der Supraleiter $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, der potentiell drei verschiedene Kationen auf derselben Lage haben kann. Die genaue Verteilung der Ionen auf einer Lage kann nicht auf der Basis eines einzigen Datensatzes ermittelt werden^[72]. Für eine eindeutige Lösung dieses Problems werden so viele Datensätze wie unabhängige unbekannte Besetzungsfaktoren benötigt, wobei jedes Beugungsexperiment so durchgeführt werden muß, daß sich die Atomformfaktoren jedes fehlgeordneten Elements bei den Datensätzen unterscheiden. Dies kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden: Man kann Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten kombinieren, Neutronenbeugungsdaten an Proben unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung sammeln oder die anomale Streuung nutzen, um das Streuvermögen eines Elements unter Röntgenstrahlung zu modifizieren.

Im Falle des obengenannten Supraleiters würden also mindestens zwei Datensätze benötigt, da drei Kationen fehlgeordnet sind und jede kristallographische Lage vollständig besetzt ist. Auch für den teilweise mit Zink substituierten Natrium-Zeolith ($\text{Na}_{0.07}\text{Zn}_{0.11}\text{Al}_{0.28}\text{Si}_{0.72}\text{O}_2$) werden zwei Datensätze benötigt, obwohl bei diesem nur zwei Kationen (Na,Zn) möglicherweise auf den Zwischengitterplätzen fehlgeordnet sind, was daran liegt, daß diese Lagen nicht notwendigerweise voll besetzt sind. Das letztere Problem konnte mit zwei Röntgenbeugungsdatensätzen gelöst werden, von denen der eine mit einer Wellenlänge nahe der Zn-K-Absorptionskante (1.284 Å), der andere mit einer wesentlich kürzeren Wellenlänge (0.8 Å)^[82] gemessen wurde. Das Streuvermögen von Zink ist bei diesen beiden Wellenlängen

unterschiedlich genug, um die Bestimmung der Kationen-Verteilung auf den Zwischengitterplätzen zu ermöglichen.

3.2.4. Strukturlösung mit Hilfe der anomalen Streuung

Die anomale Streuung spielt eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Lösung des Phasenproblems bei Makromolekülen^[83]. Dieser Effekt wurde jedoch bislang wenig bei der Lösung anorganischer Strukturen mit Einkristall- oder Pulverdaten genutzt. Im Falle von Einkristalldaten ist es fast immer möglich, die Struktur auch ohne Zuhilfenahme eines so aufwendigen und teuren Verfahrens zu lösen, sofern die Qualität des verwendeten Kristalls hinreichend gut ist. Die wenigen bislang beschriebenen Fälle sollen eher die Anwendungsbreite der Methode zeigen als die Struktur einer unbekannten anorganischen Verbindung zu lösen^[84, 85]. Während es noch kein aktuelles Beispiel für eine Strukturlösung auf der Basis von Pulverdaten und unter Ausnutzung der anomalen Dispersion gibt, ist bereits diskutiert worden, wie man dabei vorgehen könnte^[40, 86]. Hier wäre es vorteilhaft, anstatt eines einzigen Diffraktogramms bei einer Wellenlänge mehrere bei unterschiedlichen Wellenlängen aufzunehmen und die anomale Dispersion zur Strukturlösung zu nutzen. Der dabei erzielte Informationsgewinn könnte den Verlust an Information bei Pulverdiffraktogrammen aufgrund von Reflexüberlagerungen teilweise kompensieren.

3.3. Rietveld-Profilanalyse mit Synchrotron-Röntgenbeugungsdaten

Die Erweiterung der Anwendung der Rietveld-Methode zur Profilanalyse von konventionellen Röntgenbeugungsdaten ist mittlerweile weitgehend etabliert, obwohl sie hierbei im allgemeinen nicht so exakte Ergebnisse zu liefern scheint wie bei Neutronenbeugungsexperimenten. Ein Nachteil der Röntgenbeugung ist, daß der Abfall der Beugungsintensitäten mit zunehmendem $(\sin \theta)/\lambda$ -Wert die Zahl der signifikant meßbaren Daten reduziert. Dies ist ein gravierender Nachteil für eine Methode, die ohnehin im Vergleich zu einer Einkristallmessung an einer intrinsisch geringeren Anzahl von Daten leidet. Wendet man nun die Rietveld-Methode auf Synchrotronbeugungsdaten an, so führt die bessere Qualität der Meßdaten zu einer höheren Präzision der Ergebnisse. Die Strukturlösung kann bei einer hohen Auflösung aber auch erschwert werden, wenn probenspezifische Einflüsse wie anisotrope Verzerrungen oder die teilchengrößenbedingte Reflexverbreiterung komplizierte Peakformen bewirken. Trotz diesen Einschränkungen haben Cox et al.^[87] und auch andere Autoren bewiesen, daß die Profilanalyse routinemäßig auf Synchrotronbeugungsdaten angewendet werden kann; ein Beispiel ist in Abbildung 10 dargestellt^[88].

3.4. In-situ-Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung

Zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung haben einen entscheidenden Vorteil gegenüber solchen der Neutronenbeugung: Synchrotronstrahlung ist um viele Größenordnungen intensiver als die

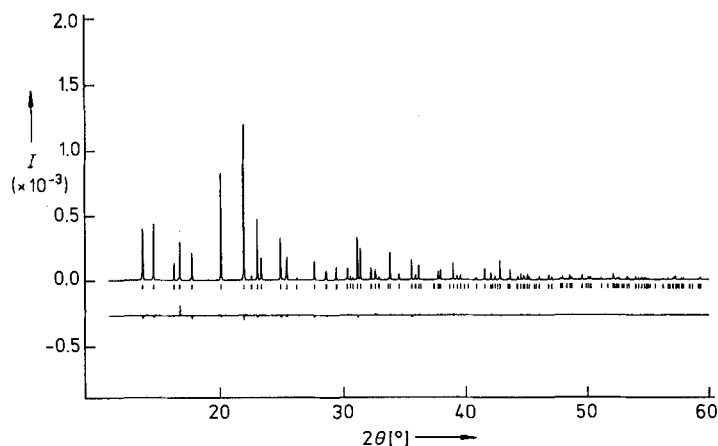


Abb. 10. Das beobachtete, berechnete und Differenzprofil (untere Kurve) aus der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von LiNbO_3 anhand von Synchrotron-Röntgenbeugungsdaten. Der Strichcode markiert die berechneten Positionen von möglichen Reflexen. Die Daten wurden am Strahlrohr X7A am NSLS, Brookhaven National Laboratory, gemessen.

Strahlung der derzeit verfügbaren Neutronenquellen. Daher kann man schnellere Prozesse untersuchen, und Messungen mit wesentlich kleineren Probenvolumina durchführen. Letzteres ist besonders dann von Bedeutung, wenn die Konstruktion der Probenzelle die nutzbare Probenmenge, beispielsweise bei Hochdruck-Untersuchungen mit Diamant-Stempelzellen (DACs), einschränkt.

Es gibt für zeitaufgelöste Untersuchungen mehrere mögliche Ansätze. 1) Mit einem konventionellen Diffraktometer mit Einkanal-detektor werden kurze Scans abgefahren. Obwohl dieses Verfahren bereits bei einigen Experimenten im Labormaßstab angewandt wurde, beispielsweise bei der Untersuchung der Bildung von Synthesegas aus Methan über $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ^[89], ist es jedoch aufgrund des Zeitraums zwischen Beginn und Ende der Messung nur für die Untersuchung von langsamen Prozessen geeignet.

2) Ein ortsempfindlicher Detektor wird verwendet, um simultan entweder das vollständige Beugungsbild oder zumindest einen großen Teil davon bei einer Wellenlänge aufzunehmen. Diese Methode liefert in der Regel, aber nicht notwendigerweise, Beugungsdaten, die im Vergleich mit einer konventionellen Messung eine etwas schlechtere Winkelauflösung haben. Die Meßelektronik, die üblicherweise bei derartigen Detektoren verwendet wird, schränkt in gewissem Maße die Zeitskala ein, innerhalb der Prozesse verfolgt werden können. Diese beträgt in der Regel einige Sekunden, ein Wert, der aber noch wesentlich verringert werden könnte. Diese Technik wurde bei einer In-situ-Untersuchung von Elektrodenoberflächen^[90] eingesetzt. Andere Studien kombinierten diese Methode mit der zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie, womit die Zersetzung von Carbonatvorstufen zu Oxidkatalysatoren und die Reduktion von Oxidgemischen untersucht wurden^[91].

3) Bei energiedispersiven Röntgenbeugungsmethoden (EDXD) werden die Daten in einem der TOF-Methoden bei der Neutronenbeugung ähnlichen Verfahren mit „weißer“ Synchrotronstrahlung gesammelt. Wieder wird der Detektor bei einem konstanten Beugungswinkel 2θ positioniert, doch die verschiedenen Wellenlängen werden nicht wie bei der Neutronenbeugung nach der Flugzeit, sondern mit einem energiedispersiven Detektor aufgelöst (z.B. ein Lithium-dotierter Siliciumdetektor). In Analogie zu einem Neutronen-

beugungsexperiment hat diese Vorgehensweise den Vorteil, daß das gesamte Diffraktogramm gleichzeitig gemessen wird. Wegen der schlechteren Energieauflösung der verwendeten Detektoren liefert diese Methode zwar generell ein Diffraktogramm niedriger Auflösung, doch sie hat auch einige Vorteile gegenüber winkeldispersiven Techniken. EDXD ermöglicht die Nutzung eines großen Teils der harten kurzwelligen Röntgenstrahlung der Synchrotronquelle und damit das schnelle Sammeln der Daten. Auch hier wird die zur Verfügung stehende Zeitskala zuweilen von der Meßelektronik begrenzt, aber diese Probleme können umgangen werden, wenn man lediglich ausgewählte Bereiche des Diffraktogramms untersucht^[92]. Auf diese Weise konnte die effektive Meßzeit auf 20 ms reduziert werden^[93]. Da EDXD-Messungen nur bei einem festen Beugungswinkel durchgeführt werden, ist diese Technik sehr attraktiv für Experimente mit stark begrenzten Probenumgebungen, z. B. mit DACs. Aufgrund der untersuchbaren kleinen Proben und der hohen Intensität der Synchrotronstrahlung ist diese Technik von verschiedenen Gruppen^[93, 94] zur Untersuchung von Phasenbeziehungen unter hohen Drücken oder der Kinetik von Phasenumwandlungen bereits intensiv genutzt worden. Beispiele dafür sind unter anderem die Umwandlung von CsI von einer orthorhombischen zu einer hexagonalen Phase bei ca. 2 Mbar^[95] und die Umwandlung der Olivinform von Mg_2GeO_4 in die Spinellstruktur^[96]. Des weiteren ist diese Technik zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von metallischen Gläsern^[97, 98], des Hydratisierungsverhaltens von Zementen^[97] und der Bildung von kristallinem Zirkonium(IV)-oxid aus Hydroxidgelen^[98] eingesetzt worden. Die Bildung eines Katalysators aus einem Pyrochlor-Precursor^[99] ist in Abbildung 11 wiedergegeben.

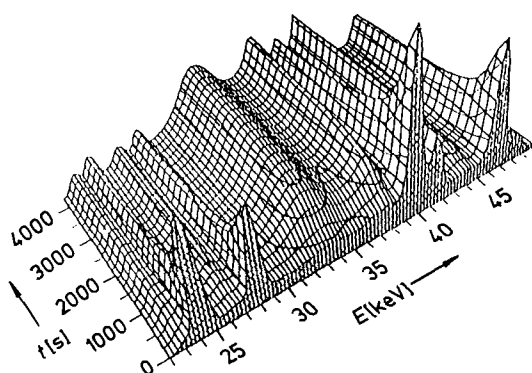


Abb. 11. Die zeitabhängige Veränderung des EDXD-Diffraktogramms von $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, während der Zersetzung zu Ir und Eu_2O_3 in einem CH_4/CO_2 -Strom bei 888 K. Die Bildung kleiner Partikel von metallischem Ir (mit einem Durchmesser von ca. 40 Å) wird durch das Auftreten des breiten Peaks bei 35 keV angezeigt. Die Messung wurde am Daresbury Laboratory durchgeführt.

3.5. Untersuchungen an Einkristallen

3.5.1. Untersuchungen an Mikrokristallen

Der Einsatz der intensiven Synchrotron-Strahlungsquellen zur Messung von Beugungsdaten an sehr kleinen Kristallen verspricht Fortschritte in dreierlei Hinsicht: 1) in bezug auf Strukturuntersuchungen an Verbindungen, von denen keine hinreichend großen Kristalle für ein konventionelles

Beugungsexperiment erhalten werden können, 2) in bezug auf die Messung extinktionsfreier Daten (bei kurzen Wellenlängen) für sehr präzise Strukturanalysen und 3) in bezug auf die Untersuchung von Verbindungen in speziellen Probenumgebungen, insbesondere unter hohen Drücken, wobei die Probe so klein wie möglich sein sollte, um die Konstruktion der Druckzelle zu vereinfachen und um Druckgradienten innerhalb der Probe zu minimieren.

Es gibt einige Übersichtsartikel, die sich mit Beugungsexperimenten an Mikrokristallen befassen^[100–103]. Die bislang veröffentlichten Arbeiten untersuchten Testkristalle wie CaF_2 mit einer minimalen Größe von $2.2 \mu\text{m}^3$ ^[104–106], den Zeolith Cancrinit ($800 \mu\text{m}^3$)^[107], Molybdän ($0.3 \mu\text{m}^3$)^[108] und Bismut ($0.4 \mu\text{m}^3$)^[109] sowie einige wenige Verbindungen, deren Struktur zuvor nicht besonders gut bestimmt war, wie Piperazinsilicat ($25\,200 \mu\text{m}^3$)^[110] und den Zeolith-Theta-1 ($4000 \mu\text{m}^3$)^[111].

Die Mehrzahl der ersten Studien auf diesem Gebiet wurden mit konventionellen Diffraktometern und Detektoren durchgeführt^[104–107]. Während dieses Verfahren Daten hoher Qualität liefern kann, sind die Meßzeiten leider recht lang, da nicht nur jeder Bragg-Reflex separat gemessen, sondern der Kristall auch zuvor in die Reflektionsstellung gebracht werden muß. Zwei andere Techniken sind daher eingesetzt worden, um die zur Datensammlung benötigte Zeit zu verkürzen. Zum einen war dies bei monochromatischer Strahlung der Einsatz von Flächendetektoren wie der CCD (charged coupled device)-Kamera^[110, 111] oder Bildplatten (Imaging Plates), zum anderen wurde die Laue-Methode mit polychromatischer Strahlung angewandt, wobei zur Detektion entweder Filmmaterial^[112], Bildplatten^[109] oder, in einem Fall, ein Festkörperdetektor^[108] verwendet wurde. Die Laue-Methode ist zweifellos die schnellste Art der Datensammlung, doch leider stellt sie auch die höchsten Ansprüche an die Kristallqualität, denn von Kristallen mit einer ausgeprägten Mosaikstruktur werden nur schwer auswertbare Daten erhalten.

Obwohl die Zahl der bislang an Mikrokristallen gelösten und verfeinerten Strukturen noch klein ist, scheint es doch wahrscheinlich, daß diese Methode bald eine weite Verbreitung finden wird. Viele Verbindungen, die heute noch als nur in Pulverform herstellbar gelten, sind potentiell in mikrokristalliner Form charakterisierbar, was die Aufklärung ihrer Strukturen im Kristall wesentlich vereinfachen wird.

3.5.2. Datensammlung mit Bildplatten

Bildplatten (Imaging Plates, IPs) sind ursprünglich als eine Alternative zu Filmen für die medizinische Radiographie entwickelt worden^[113]. Ihre Vorteile sind die geringere Strahlenbelastung des Patienten und eine signifikante Materialeinsparung. Jede IP besteht aus einer Kunststoffplatte, die mit einem organischen Trägermaterial überzogen ist, das einen Leuchtstoff enthält (z. B. Eu-dotiertes BaFBr). Die Röntgenstrahlung erzeugt im Leuchtstoff Farbzentren, die anschließend durch Bestrahlung mit Laserlicht und Registrieren der dadurch stimulierten Photolumineszenz (PSL) „ausgezählt“ werden können. IPs wurden auch als Flächendetektoren für die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen, sowohl bei konventionellen als auch bei Synchrotron-Strahlungsquellen, eingesetzt^[114–117].

Der Einsatz von IPs bei der Messung von Röntgendiffraktogrammen wurde dadurch gefördert, daß ein bestimmtes Signal-Rausch-Verhältnis im gemessenen Diffraktogramm erzielt werden soll, wobei die Strahlenbelastung der Probe minimal sein soll. Andere Vorteile haben IPs als Flächendetektoren: 1) IPs haben einen großen dynamischen Bereich, der die gemeinsame Messung von sehr starken und sehr schwachen Reflexen auf einer Platte ermöglicht; dagegen müssen bei röntgenographischen Filmen oft mehrere Lagen übereinandergelegt werden. 2) Bei IPs ist im Gegensatz zu Pulszählmethoden (z.B. mit Proportionalzählrohren) die Zählrate nicht begrenzt. 3) Das von einer IP gelieferte Bild ist weitgehend verzerrungsfrei. Dies ist eine signifikante Verbesserung gegenüber Videodetektoren. 4) IPs haben eine gute räumliche Auflösung.

Insgesamt charakterisieren diese Eigenschaften ein Detektorsystem, das die schnelle Messung vieler Beugungsdaten von hoher Qualität in einem großen Ausschnitt des reziproken Raumes ermöglicht. Während dies im Falle von Proteinkristallen von ausschlaggebender Bedeutung ist, da diese sehr leicht von der Röntgenstrahlung beschädigt werden^[118–121], ist es für zeitaufgelöste Studien^[122, 123], die Detektion von diffuser Streuung und für Untersuchungen an sehr kleinen Probevolumina zumindest sehr nützlich. Darüber hinaus haben Studien mit IPs bei sehr kurzen Wellenlängen gezeigt, daß die Empfindlichkeit bei der Lokalisierung von Wasserstoffatomen, z.B. in organischen Clathraten^[124], erheblich gesteigert werden kann.

Bei anorganischen Substanzen, die normalerweise nicht so leicht Strahlenschäden erleiden, ist die Verkürzung der für die Aufnahme eines Datensatzes benötigte Meßzeit klar von Vorteil, wenn z.B. für eine zeitaufgelöste Studie mehrere Messungen in Folge gemacht werden müssen. Ein Beispiel dafür ist die Untersuchung der bei der Phasenumwandlung eines AgZn-Einkristalls auftretenden diffusen Streuung^[125]. Es scheint jedoch, daß diese Methode vor allem bei Studien unter hohem Druck eingesetzt werden wird. Bislang wurden beispielsweise Ag, Mn, Cs, BN, Br, I^[126] sowie InSb und La₂CuO₄^[127] in Diamant-Stempelzellen untersucht. In derartigen Fällen erleichtern die zweidimensionalen IPs in Kombination mit einem geeigneten Integrationsverfahren für die Debye-Scherrer-Ringe auf der Bildplatte die Messung von Daten mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis und führen gleichzeitig auch zu einer signifikanten Verminderung der Mittelungsprobleme bei Pulvermessungen. Letzteres ist von Bedeutung, wenn eine quantitative Analyse der Intensitätsdaten angestrebt wird.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß der Einsatz von Neutronen- und Synchrotronstrahlung bereits grundlegende und weitreichende Beiträge für das Verständnis der Festkörperchemie geliefert hat, und auch in der Zukunft werden sicherlich neue und aufregende Anwendungen dieser leistungsfähigen Methoden gefunden. Darüber hinaus wird, nicht zuletzt durch die ständige Weiterentwicklung der Auswertungs-Software, der kombinierte Einsatz von Neutronen- und Synchrotron-Beugungsdaten immer mehr ins Blickfeld rücken. Das GSAS-Programmpaket^[128] ermöglicht die simultane Rietveld-Verfeinerung von Rönt-

gen- und Neutronen-Pulverdaten, und beispielsweise wurde mit dieser Methode kürzlich die Struktur von K_{0.5}Na_{0.5}TiOPO₄ (mit nichtlinearen optischen Eigenschaften) analysiert^[129]. Die Neutronenbeugungsdaten lieferten im Vergleich zu den Röntgenbeugungsdaten eine höhere Präzision für die Sauerstofflagen, während sie keine Aussagen über die Verteilung von K⁺- und Na⁺-Ionen über die beiden zur Verfügung stehenden Kationen-Lagen ermöglichten, da die Neutronen-Streuamplituden für Kalium und Natrium nahezu gleich sind^[5]. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Röntgenbeugungsdaten in der Verfeinerung ergab sich jedoch eindeutig, daß die Kationen-Lagen in geordneter Weise von K⁺ bzw. Na⁺ besetzt sind. Ein anderes Gebiet, in dem traditionell Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten kombiniert werden, ist die experimentelle Bestimmung der Deformationselektronendichte. So zeigen z.B. X-N-Synthesen, wie die Gesamtelektronendichte umverteilt wird, wenn aus Atomen Moleküle gebildet werden^[130]. Bei solchen Experimenten liefern die Neutronenbeugungsdaten die Positionen der Atomkerne, während aus den Röntgenbeugungsdaten die Verteilung der Elektronendichte hervorgeht. In einigen Fällen kann das zu kleinen Verschiebungen der Atomkoordinaten zwischen diesen beiden Experimenten führen, insbesondere bei leichten Elementen. Während uns noch kein Fall bekannt ist, in dem X-N-Synthesen anhand von Synchrotron-Beugungsdaten berechnet worden sind, gibt es Untersuchungen, bei denen diese Daten für die Berechnung von sogenannten X-X-Synthesen eingesetzt wurden^[131]. Dabei werden die bei hohen Beugungswinkeln gemessenen Daten zur Bestimmung der genauen Atomlagen genutzt, die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln dagegen Informationen zur Elektronendichteverteilung (in bezug auf die Bindungen) liefern. Synchrotron-Beugungsdaten können hierfür den konventionellen Röntgenbeugungsdaten überlegen sein, da bei diesen Extinktions- und Absorptionseffekte bei der Verwendung kleiner Kristalle und kurzer Wellenlänge reduziert werden. Jedoch gibt es noch einige technische Schwierigkeiten bei der Durchführung derartiger Experimente^[131], und daher sind noch weitere Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet erforderlich.

Die in den Abschnitten 2 und 3 beschriebenen Beispiele verdeutlichen viele der Stärken und Schwächen der Strukturbestimmung von Festkörpern mit Neutronenstrahlung und Synchrotron-Röntgenstrahlung. Die Neutronenbeugungsanalyse ist eine ausgereifte Methode, die in den letzten drei Jahrzehnten von der Entwicklung von Hochflußreaktoren und gepulsten Neutronenquellen profitiert hat und auch weiterhin eine wichtige Rolle, zum Beispiel bei der Erforschung von Hochtemperatur-Supraleitern oder der Katalyse mit Zeolithen, spielen wird. Im Gegensatz dazu sind die Untersuchungsmethoden mit Synchrotron-Röntgenstrahlung weniger weit entwickelt, da die meisten Strahlungsquellen erst seit den achtziger Jahren zur Verfügung stehen. Sowohl in Europa (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) als auch in den USA (Advanced Photon Source, APS) sind leistungsfähige Synchrotron-Speicherringe, die bei höheren Energien arbeiten und damit noch kurzwelligere Röntgenstrahlung liefern können, in einem fortgeschrittenen Baustadium. Diese können sicherlich neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, die über die in diesem Beitrag diskutierten Ideen hinausgehen werden. Auf einigen Gebieten, z.B. der Detektion von leichten Elementen oder

der Unterscheidung von im Periodensystem benachbarten Elementen, wird die Sonderstellung der Neutronenbeugung bereits von Experimenten mit Synchrotronstrahlung angegriffen, und zukünftige Entwicklungen werden diesen Trend verstärken. Dennoch verbleiben viele experimentelle Fragestellungen, die nicht ohne den Einsatz der Neutronenbeugung gelöst werden können. Dazu zählen die wichtigen Untersuchungen an magnetischen Verbindungen (ohne die jüngeren Fortschritte der magnetischen Beugung von Röntgenstrahlen, insbesondere der Resonanzverstärkung, dabei zu unterschätzen^[132, 133]), die Unterscheidung von benachbarten Elementen im Falle von leichten Elementen oder auch die höhere Präzision der Rietveld-Methode bei der Strukturverfeinerung für fast alle Elemente^[68]. Röntgen- und Neutronenbeugung werden in der Kristallographie immer ihre jeweiligen Fürsprecher haben, doch jede Methode wird sicherlich auch weiterhin eine wichtige Rolle in der Festkörperchemie spielen.

APW dankt Christ Church, Oxford, für die Beurlaubung von einem Junior Research Fellowship. Wir danken weiterhin der Shell AG für finanzielle Unterstützung sowie Dr. R. J. Cernik und Dr. C. J. Howard für die freundliche Überlassung der in Abbildung 3 verwendeten Daten.

Eingegangen am 23. März 1992 [A 886]
Übersetzt von Dr. Thomas Kellersohn, Bonn

- [1] JCPDS, Powder diffraction file, International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081-2389, USA.
- [2] ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn.
- [3] D. P. Mitchell, P. N. Powers, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 486–487.
- [4] C. G. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering*, Taylor and Francis, London, 1981.
- [5] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 3. Aufl., Oxford, 1975.
- [6] A. K. Cheetham, W. I. F. David, M. M. Eddy, R. J. B. Jakeman, M. W. Johnson, C. C. Torardi, *Nature (London)* **1986**, *320*, 46–48.
- [7] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1991**, *353*, 147–149.
- [8] *Synchrotron Radiation Research* (Hrsg.: H. Winich, S. Doniach), Plenum, New York, 1980.
- [9] Å. Kvik, *Chemical Crystallography with Pulsed Neutrons and Synchrotron X-Rays* (Hrsg.: M. A. Carrondo, G. A. Jeffrey) (*NATO Ad. Study Inst. Ser. C* **1988**, *221*, 187–203).
- [10] C. G. Titcome, A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1974**, *7*, 2409–2416.
- [11] V. A. Somenkov, I. R. Entin, M. E. Kost, S. Sh. Shil'shtein, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **1975**, *17(8)*, 2368–2373.
- [12] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, A. K. Nowak, *Nature (London)* **1985**, *318*, 611–613.
- [13] A. N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1311–1318.
- [14] R. Goyal, A. N. Fitch, H. Jobic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1152–1153.
- [15] M. Czjzek, H. Fuess, T. Vogt, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5255–5261.
- [16] P. D. Battle, A. K. Cheetham, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 1013–1024.
- [17] P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 337–345.
- [18] C. Wilkinson, A. K. Cheetham, G. J. Long, P. D. Battle, D. A. O. Hope, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3136–3141.
- [19] J. K. Warner, A. K. Cheetham, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6074–6080.
- [20] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [21] A. K. Cheetham, J. C. Taylor, *J. Solid State Chem.* **1977**, *21*, 253–275.
- [22] A. Albinatti, B. T. M. Willis, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 361–374.
- [23] A. W. Hewat, *Chem. Scr.* **1986**, *26A*, 119–130.
- [24] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, W. Kunnman, Å. Kvik, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 453–459.
- [25] R. B. Von Dreele, J. D. Jorgensen, C. G. Windsor, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 581–589.
- [26] J. D. Jorgensen in *Chemical Crystallography with Pulsed Neutrons and Synchrotron X-Rays* (Hrsg.: M. A. Carrondo, G. A. Jeffrey), (*NATO Ad. Study Inst. Ser. C* **1988**, *221*, 159–185).
- [27] C. Riekel, *Prog. Solid State Chem.* **1980**, *13*, 89–117.
- [28] J. Pannetier, *Chem. Scr.* **1986**, *26A*, 131–139.
- [29] J. Pannetier, *Real-Time Neutron Powder Diffraction: New opportunities for Solid State Chemistry*, 1980, bei der Galerne-Konferenz verteilt.
- [30] W. Abriel, K. Reisdorf, J. Pannetier, *J. Solid State Chem.* **1990**, *85*, 23–30.
- [31] V. Paul-Boncour, C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J. C. Achard, J. Pannetier, *J. Less-Common Met.* **1988**, *143*, 301–313.
- [32] C. Poinson, M. Forestier, M. Anne, D. Fruchart, S. Miraglia, A. Rouault, J. Pannetier, *Z. Phys. Chem. (München)* **1989**, *164*, 1515–1520.
- [33] M. Goldmann, J. Pannetier, F. Beguin, B. Gonzalez, *Synth. Met.* **1988**, *23*, 133–138.
- [34] C. J. Carlile, D. C. Salter, *High Temp.-High Pressures* **1978**, *10*, 1–27.
- [35] D. B. McWhan, *Rev. Phys. Appl.* **1984**, *19*, 715–718.
- [36] A. W. Hewat, *Phys. Scr.* **1991**, *44*, 38–50.
- [37] J. Plévert, M. Louër, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 470–475, zit. Lit.
- [38] A. Le Bail, G. Ferey, P. Amoros, D. Beltran-Porter, *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **1989**, *26*, 419–434, zit. Lit.
- [39] D. E. Cox, J. B. Hastings, L. P. Cardoso, L. W. Finger, *Mater. Sci. Forum* **1986**, *9*, 1–20.
- [40] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1199–1208.
- [41] J. P. Attfield, A. W. Sleight, A. K. Cheetham, *Nature (London)* **1986**, *322*, 620–622.
- [42] M. S. Lehmann, A. N. Christensen, H. Fjellvag, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 123–129.
- [43] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3544–3547.
- [44] A. N. Christensen, D. E. Cox, M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 19–25.
- [45] L. B. McCusker, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 305–310.
- [46] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerley, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3295–3296.
- [47] G. S. Smith, Q. C. Johnson, D. E. Cox, R. L. Snyder, D. K. Smith, A. Zalkin, *Adv. X-ray Anal.* **1987**, *30*, 383–388.
- [48] G. S. Smith, Q. C. Johnson, D. K. Smith, D. E. Cox, R. L. Snyder, R.-S. Zhou, A. Zalkin, *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 491–494.
- [49] M. Marezio, D. E. Cox, C. Rossel, M. B. Maple, *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 831–835.
- [50] M. Kurahashi, K. Honda, M. Goto, *Photon factory activity report* **1989**, *7*, 170.
- [51] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 650–652.
- [52] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629–1634.
- [53] R. J. Cernik, A. K. Cheetham, C. K. Prout, D. J. Watkin, A. P. Wilkinson, B. T. M. Willis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 222–226.
- [54] P. Lightfoot, J. A. Hriljac, S. Pei, Y. Zheng, A. W. Mitchell, D. R. Richards, D. Dabrowski, J. D. Jorgenson, D. G. Hinks, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 473–479.
- [55] R. G. Teller, P. Blum, E. Kostiner, J. A. Hriljac, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 10–18.
- [56] J. A. Hriljac, J. B. Parise, G. H. Kwei, K. B. Schwartz, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1273–1279.
- [57] R. E. Morris, W. T. A. Harrison, J. M. Nicol, A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, *Nature (London)* **1992**, *359*, 519–522.
- [58] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89–95.
- [59] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. J. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [60] D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 271–275.
- [61] D. Louër, R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 542–545.
- [62] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357–361.
- [63] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- [64] J. P. Attfield, A. K. Cheetham, D. E. Cox, A. W. Sleight, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 452–457.
- [65] R. Glaum, R. Gruehn, M. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 111–116.
- [66] J. Köhler, A. Simon, S. J. Hibble, A. K. Cheetham, *J. Less-Common Met.* **1988**, *142*, 123–133.
- [67] R. Begum, M. Hart, K. R. Lea, D. P. Siddons, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1986**, *42*, 456–464.
- [68] A. P. Wilkinson, D. E. Cox, A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1257–1266.
- [69] L. M. Moroney, P. Thompson, D. E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 206–208.
- [70] R. S. Howland, T. H. Geballe, S. S. Laderman, A. Fischer-Colbrie, M. Scott, J. M. Tarascon, P. Barboux, *Phys. Rev. Sect. B* **1989**, *39*, 9017–9027.
- [71] J. P. Attfield, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1243–1249.
- [72] G. H. Kwei, R. B. Von Dreele, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J. D. Thompson, *Phys. Rev. Sect. B* **1990**, *41*, 1889–1893.
- [73] A. Williams, G. H. Kwei, A. T. Ortiz, M. Karnowski, W. K. Warburton, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 1197–1200.

- [74] H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 20–28.
- [75] H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 28–33.
- [76] J. P. Attfield, *Nature (London)* **1990**, *343*, 46–49.
- [77] D. A. Perkins, J. P. Attfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 229–230.
- [78] A. P. Wilkinson, D. E. Cox, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 155–161.
- [79] J. K. Warner, A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, D. E. Cox, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1251–1256.
- [80] R. Wulf, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 681–688.
- [81] I. D. Brown, D. Altermatt et al., STRUMO – Ein Programm zur Modellierung anorganischer Strukturen, Version 1991.3.12, Institute for Materials Research, McMaster University, Hamilton, Ontario L8S 4M1, Kanada.
- [82] a) A. P. Wilkinson, Dissertation, University of Oxford, **1991**; b) A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, S. C. Tang, W. J. Reppart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1485–1487.
- [83] I. D. Glover, J. R. Helliwell, M. Z. Papiz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *147*, 32–55.
- [84] G. Chapuis, D. H. Templeton, L. K. Templeton, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 274–278.
- [85] K. F. Fischer, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 77–95.
- [86] W. Prandl, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 988–992.
- [87] D. E. Cox, J. B. Hastings, W. Thomlinson, C. Prewitt, *Nucl. Instrum. Methods* **1983**, *208*, 573–578.
- [88] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, D. E. Cox, R. H. Jarman, unveröffentlicht.
- [89] R. H. Jones, A. T. Ashcroft, D. Waller, A. K. Cheetham, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 159–174.
- [90] M. E. Heron, S. E. Doyle, K. J. Roberts, J. Robinson, F. C. Walsh, *Daresbury Laboratory preprint*, September **1991**, DL/SCI/P780E.
- [91] A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, C. A. Ramsdale, J. W. Couves, R. Jones, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Daresbury Laboratory preprint*, August **1991**, DL/SCI/P774E.
- [92] S. M. Clark, M. C. Miller, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*(8), 2253–2255.
- [93] E. F. Skelton, S. B. Qadri, W. T. Elam, A. W. Webb in *Solid State Physics Under Pressure* (Hrsg.: S. Minomura), KTK scientific publishers, Tokio, **1985**, 329–334.
- [94] W. A. Basset, G. E. Brown, Jr., *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **1990**, *18*, 387–447.
- [95] H. K. Mao, Y. Wu, R. J. Hemley, L. C. Chen, J. F. Shu, L. W. Finger, *Science* **1989**, *246*, 649–651.
- [96] J. Lauterjung, G. Will, *Physica B* **1986**, *139/140*, 343–346.
- [97] W. Minor, B. Schönfeld, B. Lebeck, B. Buras, W. Dmowski, *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 4144–4152.
- [98] P. Barnes, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1299–1306.
- [99] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, S. M. Clark, R. H. Jones, S. Natarajan, J. M. Thomas, D. Waller, unveröffentlicht.
- [100] J. M. Newsam, K. S. Liang, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *8*, 289–338.
- [101] J. M. Newsam, C. Z. Yang, H. E. King, Jr., R. H. Jones, D. Xie, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1281–1288.
- [102] M. M. Harding, *Chem. Br.* **1990**, 956–958.
- [103] M. M. Harding, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1293–1298.
- [104] R. Bachmann, H. Köhler, H. Schulz, H.-P. Weber, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 35–40.
- [105] W. Rieck, H. Euler, H. Schulz, W. Schildkamp, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, *44*, 1099–1101.
- [106] W. Rieck, H. Schulz, M. Siedel, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1289–1291.
- [107] P. Eisenberger, J. M. Newsam, M. E. Leonowicz, D. E. W. Vaughan, *Nature (London)* **1984**, *309*, 45–47.
- [108] E. F. Skelton, J. D. Ayers, S. B. Qadri, N. E. Moulton, K. P. Cooper, L. W. Finger, H. K. Mao, Z. Hou, *Science* **1991**, *253*, 1123–1125.
- [109] K. Ohsumi, K. Hagiya, M. Ohmasa, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 340–348.
- [110] S. J. Andrews, M. Z. Papiz, R. McMeeking, A. J. Blake, B. M. Lowe, K. R. Franklin, J. R. Helliwell, M. M. Harding, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 73–77.
- [111] M. Z. Papiz, S. J. Andrews, A. M. Damas, M. M. Harding, R. Highcock, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 172–173.
- [112] M. M. Harding, S. J. Maginn, J. W. Campbell, I. Clifton, P. Machin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 142–146.
- [113] M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, H. Kato, *Radiology* **1983**, *148*, 833–838.
- [114] J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya, Y. Satow, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sect. A* **1986**, *246*, 572–653.
- [115] Y. Amemiya, Y. Satow, T. Matsushita, J. Chikawa, K. Wakabayashi, J. Miyahara, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *147*, 121–144.
- [116] Y. Amemiya, T. Matsushita, A. Nakagawa, Y. Satow, J. Miyahara, J. Chikawa, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sect. A* **1988**, *266*, 645–653.
- [117] I. Tanaka, M. Yao, M. Suzuki, K. Hikichi, T. Matsumoto, M. Kozasa, C. Katayama, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 334–339.
- [118] N. Watanabe, K. Sakabe, N. Sakabe, T. Higashi, K. Sasaki, S. Aibara, Y. Morita, K. Yonaha, S. Toyama, H. Fukutani, *J. Biochem.* **1989**, *105*, 1–3.
- [119] Z. Dauter, H. Terry, H. Witzel, K. S. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, *46*, 833–841.
- [120] I. Fujii, Y. Morimoto, Y. Higuchi, N. Yasuoka, C. Katayama, K. Miki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 137–144.
- [121] N. Sakabe, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sect. A* **1991**, *303*, 448–463.
- [122] K. Wakabayashi, Y. Amemiya, H. Tanaka, H. Sugi, T. Mitsui, *J. Muscle Res. Cell Motil.* **1986**, *7*, 277–278.
- [123] Y. Amemiya, S. Kishimoto, T. Matsushita, Y. Satow, M. Ando, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 1552–1556.
- [124] Z. Dauter, K. S. Wilson, European Molecular Biology Laboratory, Hamburg, persönliche Mitteilung.
- [125] H. Iwasaki, Y. Matsuo, K. Ohshima, S. Hashimoto, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 509–514.
- [126] O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikagawa, Y. Amemiya, T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 967–973, zit. Lit.
- [127] R. J. Nemes, P. D. Hatton, M. I. McMahon, R. O. Piltz, J. Crain, R. J. Cernik, G. Bushnell-Wye, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 1039–1042.
- [128] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS – General Structure Analysis System. Tech. Report LA-UR-86-748*, Los Alamos Laboratory, **1987**.
- [129] S. J. Crennell, J. J. Owen, C. P. Grey, A. K. Cheetham, J. A. Kaduk, R. H. Jarman, *J. Mater. Chemistry* **1991**, *1*, 113–119.
- [130] *Electron Distributions and the Chemical Bond* (Hrsg.: P. Coppens, M. B. Hall), Plenum, New York, **1982**.
- [131] F. S. Nielsen, P. Lee, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 359–364.
- [132] D. E. Moncton, D. Gibbs, J. Bohr, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sect. A* **1986**, *246*, 839–844.
- [133] J. Bohr, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *83*, 530–534.