

Der Einfluß starker elektrischer Felder auf Intensität und Lage der Bragg-Reflexe

E. CHRPA, H. IHRINGER, H. JAGODZINSKI und A. KNEIFEL

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München
8 München 2, Theresienstraße 41

(Z. Naturforsch. 27 a, 469–477 [1972]; eingegangen am 28. Dezember 1971)

Prof. Dr. K. MOLIÈRE zum 60. Geburtstag gewidmet

The Influence of Strong Electrical Fields on Intensities and Positions of Bragg-Reflections

Die Volumenpolarisation, die man durch die Einwirkung von elektrischen Feldern mit einer Feldstärke bis zu 10^6 V/cm berechnet, sind so klein, daß man nur geringfügige Polarisationen und Verschiebungen der Atome erhält. Sie sind aber mit modernen Meßmethoden der Röntgen-Streuung an Einkristallen nachweisbar. Im Falle des LiF wird gezeigt, daß die gemessene relative Atomverschiebung ca. $4 \cdot 10^{-3}$ Å beträgt und etwa eine Größenordnung höher liegt als der theoretisch berechnete Wert.

Wesentlich stärkere Abweichungen werden an Quarzkristallen beobachtet. Hier gelingt die Deutung der beobachteten Intensitätsänderungen über Atomverschiebungen nicht; wahrscheinlich liegt daher ein Zusammenwirken von Atomverschiebungen und Extinktionsminderung durch elektrisch geladene Gitterstörungen vor. Die Verwendung des Effekts für die Strukturanalyse wird diskutiert.

1. Einleitung

Mit der Beeinflussung der Röntgen-Strahl-Interferenzen an Einkristallen durch starke elektrische Felder haben sich bisher nur wenige Autoren beschäftigt. NÉMET¹ berichtet über Intensitätsänderung an NaCl-Einkristallen, jedoch stehen seine Ergebnisse im Widerspruch zu Messungen von HENGSTENBERG² und NEMEJCOVÁ und BROŽ³. Messungen der gebeugten Integralintensitäten an dauerbeanspruchten Schwingquarzen von FOX und CARR⁴ ergaben Intensitätssteigerungen, die auf mechanische Störungen zurückgeführt wurden (Minderung der Extinktion). Eine quantitative Deutung des Effekts gelang jedoch in keinem Falle, was zweifellos nicht allein durch die Ungenauigkeit der Meßmethoden erklärt werden kann. Aus diesen Gründen erschien uns eine erneute Untersuchung der Effekte mit Hilfe genauer Meßmethoden notwendig, um zu klären, ob reproduzierbare Intensitätsänderungen beobachtet werden können. Ausgelöst wurden unsere Untersuchungen durch die Frage, ob durch Messungen der Integralintensitäten von Einkristallen ein Verfahren für die Phasenbestimmung bei der Strukturanalyse von Kristallen abgeleitet werden kann. Dies erschien zu Beginn der Untersuchungen besonders für Molekülkristalle biologisch interessanter Substanzen aussichtsreich zu sein, da sie fast immer polare Gruppen besitzen, die durch ein elektrisches Feld stark beeinflußt werden können. Aber schon die ersten Untersuchungen an Glimmereinkristallen enthüllten einige grundsätzliche Schwierigkeiten des Verfahrens, über die kurz berichtet werden soll.

2. Meßverfahren

Zur Messung der integralen Reflexintensitäten diente eine Diffraktometeranordnung mit Monochromator nach Abb. 1. Die Reflexabtastung erfolgte schrittweise durch einen $\Theta - 2\Theta$ Scan (doppelte Winkelverstellung des

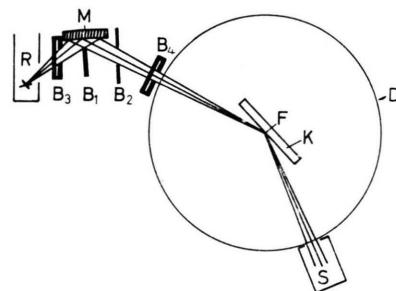


Abb. 1. Schematischer Strahlengang für die Messung der Integralintensitäten. R Röntgen-Röhre, M fokussierender Monochromator, B₁, B₂ Horizontalblendensystem, B₃, B₄ Vertikal blendensystem, F Diffraktometermittelachse, D Diffraktometer, K Kristallplättchen, S Szintillationszähler.

Zählrohrs gegenüber dem Kristall) in der Äquator-ebene der Diffraktometeranordnung. Mittels eines Szintillationszählers mit nachgeschaltetem Diskriminator wurde der monochromatorbedingte $\lambda/2$ -Anteil des Primärstrahls unterdrückt. Durch entsprechende Wahl der Blenden konnte das Auflösungsvermögen der Anordnung dem Problem angepaßt werden.

Als Testkristalle dienten 0,1–0,2 mm dicke Kristallplättchen mit aufgedampften Elektroden von ca. 2000 Å Dicke, die leicht ohne nennenswerte Absorption durchstrahlt werden konnten. Zur Erzeugung der erforderlichen Feldstärken bis zu einigen hundert kV/cm genügten Spannungen von einigen tausend Volt.

Als Maß für den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Reflexintensität diente das Verhältnis von Intensität



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

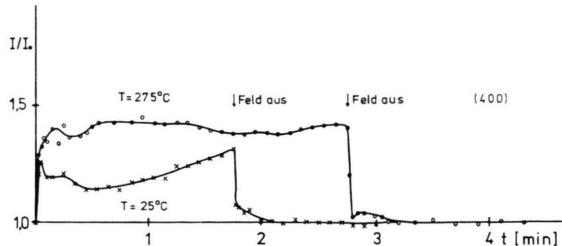
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

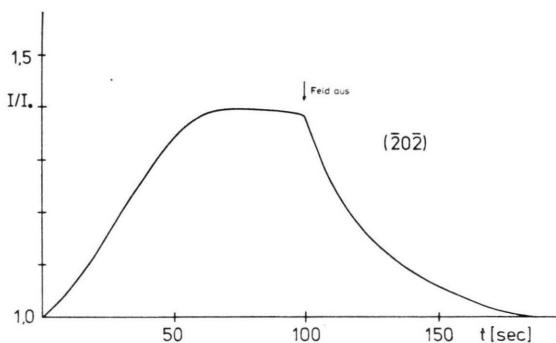
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit Feld zu Intensität ohne Feld. Systematische Fehler konnten so eliminiert werden; außerdem ließen sich die Beobachtungen an verschiedenen Reflexen leichter vergleichen, da Korrekturen der Intensitäten entfallen konnten.

Die Kristalle verhalten sich bei langandauernden Einwirkungen eines starken statischen Feldes unterschiedlich. Kristalle verschiedener Herkunft (Abb. 2) zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede. Andererseits mußten Langzeitschwankungen der Meßapparatur eli-



a) Quarzkristall 1, Reflex (400), $E=48 \text{ kV/cm}$;



b) Quarzkristall 2, Reflex (022), $E=48 \text{ kV/cm}$.

Abb. 2. Zeitliche Änderung der Integralintensität nach dem Ein- und Abschalten des elektrischen Feldes.

minierte werden, um auch kleinste Intensitätsänderungen sicher erfassen zu können. Daher wurde eine Meßroutine angewendet, bei der das zeitliche Mittel des elektrischen Feldes während der Reflexabtastung verschwand und die quasimultane Messungen bei verschiedenen Feldstärken zuließ.

An Stelle eines statischen Feldes wurde ein langsam veränderliches Wechselfeld verwendet, dessen Frequenz durch die differentiellen Einzelmessungen bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß auf diese Weise reproduzierbare Meßwerte über genügend lange Zeiten erreicht werden konnten. Tabelle 1 erläutert das Verfahren.

Beginnend beim Beugungswinkel Θ_1 wurde zunächst eine Messung mit $E_0=0$ durchgeführt. Sodann wurde die Feldstärke auf E_1 erhöht und eine neue Messung durchgeführt. Dieses Verfahren wird nun solange wiederholt, bis das Wechselfeld eine volle Periode durchlaufen hat (Auffüllung der ersten Spalte der Meßdatenmatrix in Tab. 1). Nun wird der nächste Θ -Wert eingestellt und in gleicher Weise die nächste Spalte

Tab. 1. Schema der Meßroutine.

Feldstärke Meßwerte als Funktion von Θ Integralintensität
 $\Theta_1 \quad \Theta_2 \quad \dots \quad \Theta_m$

E_0	$a_{01} \quad a_{02} \quad \dots \quad a_{0m}$	I_0
E_1	$a_{11} \quad a_{12} \quad \dots \quad a_{1m}$	I_1
\vdots	$\vdots \quad \vdots \quad \ddots \quad \vdots$	\vdots
\vdots	$\vdots \quad \vdots \quad \ddots \quad \vdots$	\vdots
E_n	$a_{n1} \quad a_{n2} \quad \dots \quad a_{nm}$	I_n

ausgefüllt, bis schließlich nach erfolgter Reflexabtastung alle Spalten mit Meßwerten versehen sind. Eine zeilenweise Integration der Meßdatenmatrix liefert die Integralintensitäten I_n , woraus sich die relativen Intensitätsänderungen I_n/I_0 berechnen lassen.

Bei diesem Meßverfahren sind die I/I_0 frei von systematischen Fehlern, die auf Langzeitschwankungen der Meßapparatur oder des Verhaltens der Testkristalle beruhen, was eine Kontrollmessung auch bestätigte.

3. Untersuchungen an Lithiumfluorid

Vorausgehend zu den Messungen an LiF wurde an Hand von klassischen Modellen der im Feld zu erwartende Effekt für Ionen- und van der Waals-Kristalle (v.d.W.) berechnet.

Die Berechnung basiert sowohl im Falle der Ionen- als auch der v.d.W.-Kristalle auf einem zweidimensionalen statischen Modell. Für die Wechselwirkung zwischen den Partikeln werden die jeweiligen Potentiale⁵ angesetzt. Im Feld addieren sich zu diesen Potentialen die durch das Feld erzeugten Terme; im Fall der v.d.W.-Kristalle ist es ein Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterm, da die Atome im Feld polarisiert werden. Die potentielle Energie eines Atoms m im Feld des Atoms n ist somit

$$V_{mn} = -\frac{c_1}{r_{mn}^6} + \frac{b_1}{r_{mn}^k} + \frac{(d \cdot E)^2}{r_{mn}^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi_{mn}), \quad (1)$$

C_1 Konstante der v.d.Waalschen Anziehung, b_1 Austauschkonstante, d Polarisierbarkeit der Atome, r_{mn} Abstand der Mitten der polarisierten Atome, E elektrische Feldstärke, φ_{mn} Winkel zwischen r_{mn} und dem elektrischen Feld, k bestimmt das Potenzgesetz der Abstoßung.

Im Fall der Ionenkristalle besteht der Zusatzterm aus der überwiegenden elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen mit dem Feld:

$$V_{mn} = -\frac{z_m z_n c_2}{r_{mn}} + \frac{b_2}{r_{mn}^k} + z_m e E, \quad (2)$$

c_2 Madelung-Konstante, b_2 Austauschkonstante, $z_m e$, $z_n e$ Ladung des m -ten bzw. n -ten Ions.

Die Verschiebungskoordinaten berechnen sich aus der Gleichgewichtsbedingung für den Kristall, die Kräftefreiheit für alle Atome fordert.

Die Anwendung von Gl. (1) auf das kubische flächenzentrierte Gitter des Neons ergibt für die Atomverschiebung bei Feldern von 300 kV/cm Werte von 10^{-7} Å. Wegen der Kleinheit dieses Betrages wurde auf die Messung an v.d.W.-Kristallen verzichtet.

Die analoge Anwendung von Gl. (2) auf Ionenkristalle ergibt den Verschiebungsbetrag des Anionen- gegen das Kationengitter im Fall des Lithiumfluorids bei Feldern von 300 kV/cm von $3,6 \cdot 10^{-4}$ Å.

Die Messungen wurden an LiF-Einkristallplatten parallel (100) durchgeführt. Als Probe diente eine Platte von $10 \times 16 \times 0,2$ mm³. Die untersuchten Reflexe wurden in 20–100 Schritten pro Reflex abgetastet. Das Meßverfahren entsprach dem oben beschriebenen; bei jedem Schritt wurde die Feldstärke auf E_{\max} , 0, E_{\min} und wieder 0 geregelt. Die so erhaltenen Impulsratenätze wurden mittels eines Rechnerprogramms nach Reflexprofilen bezüglich der Feldstärken geordnet.

Das Verfahren erlaubt eine Bestimmung der integralen Intensität mit einem Fehler von 0,2%; die Genauigkeit der Bestimmung der Schwerpunktllage beträgt 0,4% der mittleren Halbwertsbreiten des Reflexes. Es wurde bei allen Reflexen im Feld eine Reflexverschiebung gefunden (Tab. 2, Abb. 3).

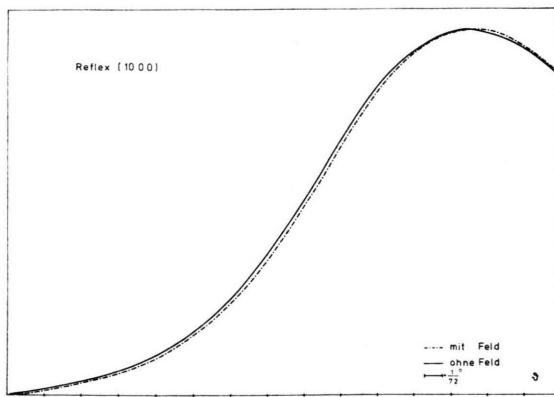


Abb. 3. Profilverschiebung des Reflexes (10.00) von LiF im Feld von 310 kV/cm.

Aus der Reflexverschiebung errechnet sich die Änderung der Gitterkonstanten in Feldrichtung bei einem Feld von 180 kV/cm zu einer Vergrößerung

Tab. 2. Änderung des Netzebenenabstands in 10^{-6} ($\pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ für 10.00 sonst $0,4 \cdot 10^{-6}$) Å für $E \parallel 10.00$.

Reflex	[100]	400	040	004	860	666
180 kV/cm	+0,9	+1,5	-1,8	-1,7	+1,1	+0,6
310 kV/cm	+3,6	—	—	—	—	—

der Gitterkonstanten in Feldrichtung um $7,5 (\pm 2,0) \cdot 10^{-6}$ Å, senkrecht dazu zu einer Verkleinerung um $6,8 (\pm 2,0) \cdot 10^{-6}$ Å.

Ursache für diese Gitterverzerrung ist der reziproke quadratische piezoelektrische Effekt.

Die Intensitätsänderung konnte in der höchsten gemessenen Ordnung (Reflex 10 00) zu 2,5% bestimmt werden; das entspricht einer Verschiebung des Anionen- gegen das Kationengitter von $4 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$ Å. Die Differenz des gemessenen zum berechneten Wert dürfte sich aus der Annahme des starren Kugelmodells erklären. Durch thermische Bewegung und Fehlstellen erhöht sich die Beweglichkeit der Partikel, somit ist gegenüber der Rechnung eine höhere tatsächliche Gitterverschiebung zu erwarten.

Die gute Deutungsmöglichkeit des vorliegenden Effekts zeigt, daß der Photoeffekt auf die Messung ohne Wirkung bleibt. Die mittleren Photoströme liegen bei 10^{-12} Ampère. Die daraus berechenbare Ladungsmenge ist so gering, daß eine Wirkung auf das Gitter mit röntgenographischen Methoden nicht nachweisbar ist.

4. Untersuchungen an α -Quarz

Bringt man an Stelle eines Lithium-Fluorid-Kristalles mit dichtester Kugelpackung der Anionen einen weniger dicht gepackten Quarzkristall in ein starkes elektrisches Feld, so beobachtet man wesentlich stärkere Änderungen der integralen Intensität der Beugungsreflexe. Bei Feldstärken von 48 kV/cm werden die größten relativen Intensitätsänderungen für den (420)-Reflex mit 290% beobachtet. Bei anderen Reflexen dagegen betragen die relativen Intensitätsänderungen nur einige wenige Prozent. In jedem Fall aber sind die beobachteten Intensitätsänderungen größer als man sowohl mit Hilfe von Atomverschiebungen als auch mit Atompolarisationen berechnet (BUCKINGHAM⁶).

Bei einer periodischen Variation der Feldstärke erkennt man, daß die Intensitätsänderungen keine eindeutige Funktion der Feldstärke sind, sondern eine Hysterese auftritt. Abbildung 4 zeigt das typi-

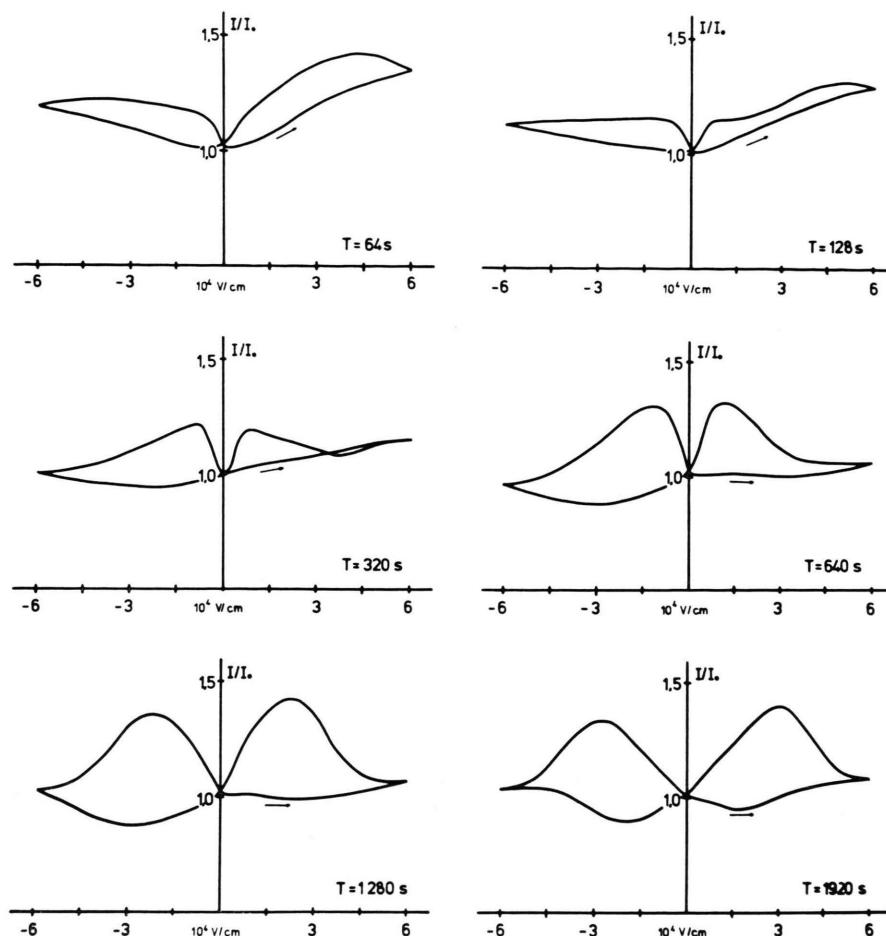


Abb. 4. Integralintensität als Funktion der periodisch veränderlichen Feldstärke mit der Frequenz als Parameter, gemessen am Reflex (040).

sche Meßergebnis eines Reflexes für verschiedene Frequenzen. Man erkennt einen deutlichen Relaxationseffekt, der auf die in Abb. 2 wiedergegebenen zeitabhängigen Effekte zurückzuführen ist. Mit abnehmender Frequenz des Wechselfeldes nimmt die Hysterese immer mehr zu. Besonders bemerkenswert ist, daß bei niedrigen Frequenzen die größten Intensitätsänderungen nicht bei maximaler Feldstärke beobachtet werden. Die Intensitätsänderungen nehmen zunächst mit fallender Feldstärke zu und fallen nach Erreichen eines Maximums wieder rasch ab.

Da es sich hierbei offensichtlich um relaxationsähnliche Effekte handelt, wurde auch die Temperaturabhängigkeit am (400)-Reflex untersucht. Es wurde der zeitliche Verlauf der relativen Intensitätsänderung nach dem Ein- und Ausschalten eines statischen elektrischen Feldes untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 2. Bei höheren Temperaturen ist eine etwas größere relative Intensitätsänderung zu beob-

achten. Außerdem werden die stationären Endwerte sowohl nach dem Einschalten wie auch nach dem Abschalten des Feldes etwas schneller erreicht. Eine Temperaturabhängigkeit besteht sowohl hinsichtlich der Relaxationszeit, wie auch in der Größe der beobachteten Intensitätsänderung. Testkristalle verschiedener Herkunft können sich dabei ganz unterschiedlich verhalten.

Zur genauen Untersuchung der Verhältnisse der Integralintensitäten mit und ohne Feld wurden diese bei maximaler Feldstärke ermittelt (vgl. Abb. 4). Ein quantitativer Zusammenhang zwischen beobachteter Intensitätsänderung und absoluter Intensität besteht nicht, wie man aus Abb. 5 sieht. So ist beispielsweise am (300)- und (400)-Reflex praktisch dieselbe Intensitätsänderung zu beobachten, obwohl sich die Reflexintensitäten etwa wie 1 : 2 verhalten. Die beobachteten Intensitätsänderungen beruhen offensichtlich auf mehreren Faktoren,

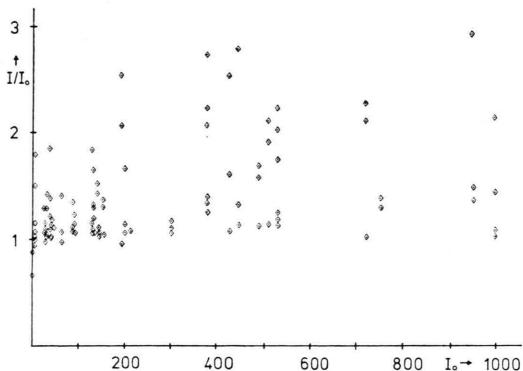


Abb. 5. Beobachtete relative Intensitätsänderungen als Funktion der Reflexintensitäten.

Von weiterem Interesse ist die Isotropie bzw. Anisotropie der beobachteten Intensitätsänderungen, die in einem zweidimensionalen Polardiagramm auf-

getragen sind, dessen Zeichenebene mit der untersuchten reziproken Gitterebene ($hk0$) zusammenfällt. Der Polarwinkel ist der Winkel, den der Gittervektor \mathbf{h} mit der positiven a^* -Achse einschließt. In radialer Richtung wird die relative Intensitätsänderung I/I_0 aufgetragen. Die Feldrichtung ist parallel zur a^* -Achse. Abbildung 6 zeigt die entsprechenden Polardiagramme für die vier Intensitätsbereiche $I < 250$, $250 < I \leq 500$, $500 < I \leq 750$ und $750 < I \leq 1000$, jeweils bezogen auf die Intensität 1000 des stärksten gemessenen Reflexes. Die reziproken Richtungen (010) zeigen im Gegensatz zu den symmetrisch äquivalenten Richtungen (100) und (110) keine großen Intensitätsänderungen. Ferner beobachtet man für gleiche Polarwinkel, d. h. für andere Ordnungen desselben Reflexes verschiedene Intensitätsänderungen.

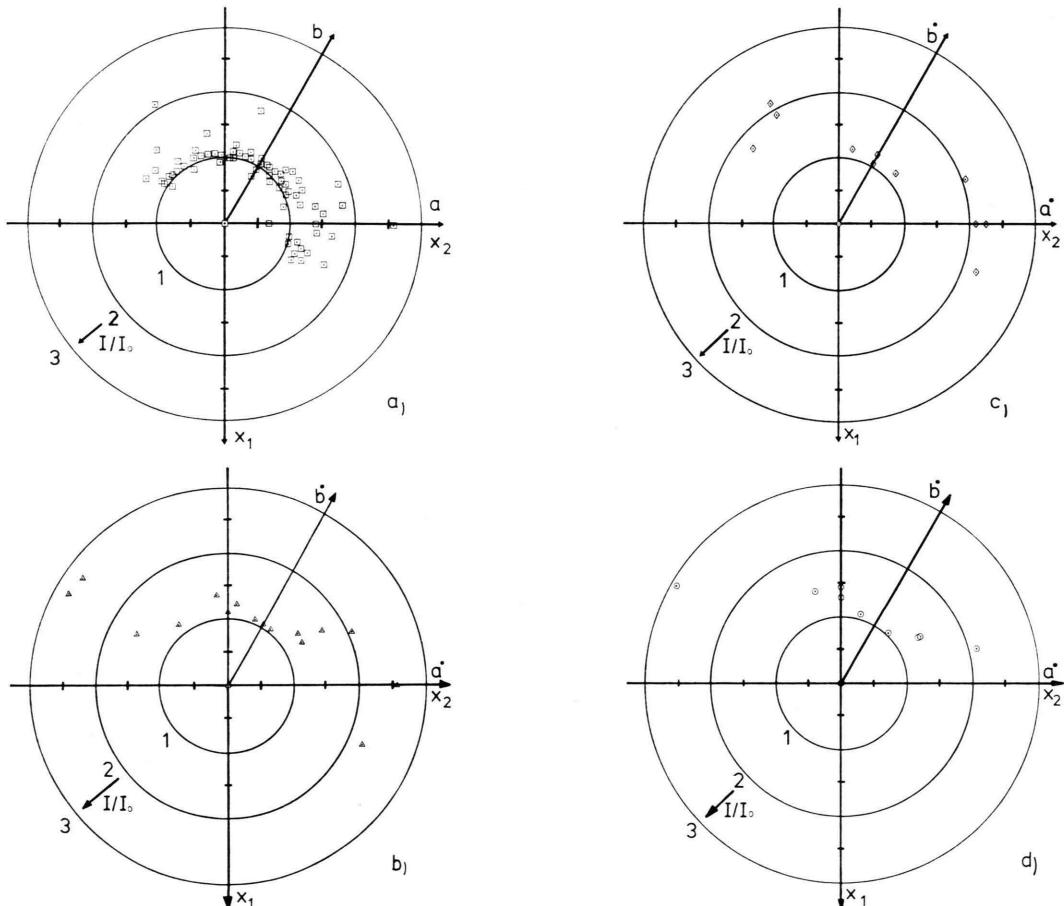


Abb. 6. Beobachtete relative Intensitätsänderungen als Funktion des reziproken Vektors \mathbf{h} mit 4 Intensitätsstufen als Parameter:

a) $0 < I \leq 250$, b) $250 < I \leq 500$, c) $500 < I \leq 750$, d) $750 < I \leq 1000$.

Um dies näher zu untersuchen, wurden über den Gitterpunkten der $(hk0)$ -Ebene die Intensitätsänderungen aufgetragen und Punkte mit gleicher Intensitätsänderung verbunden. Das so entstandene Höhenliniendiagramm ist in Abb. 7 wiedergegeben. Der äußere Kreis grenzt den erfaßten Bereich des reziproken Gitters ab. Seine Schnittpunkte mit der \mathbf{a}^* -Achse bzw. \mathbf{b}^* -Achse fallen mit den Gitterpunkten (1000) bzw. (0100) zusammen. Der Radius des inneren Kreises entspricht $\sin \theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$, der des mittleren Kreises $\sin \theta/\lambda = 0,98 \text{ \AA}^{-1}$. Die Gebiete mit stärkster relativer Intensitätsänderung liegen etwa im Abstand $\sin \theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ vom Ursprung entfernt in Richtung (100) und (420) des reziproken Gitters. Zu diesen Hauptmaxima sind noch Nebenmaxima im Abstand $\sin \theta/\lambda = 0,98 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten, die etwa in den Richtungen (810) , (110) , (290) und (750) liegen.

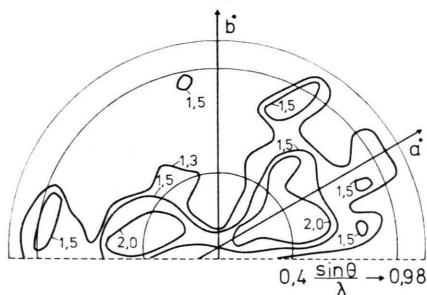


Abb. 7. Höhenschichtliniendiagramm der gemessenen Intensitätsänderungen in der reziproken Ebene $(hk0)$. Das elektrische Feld liegt parallel zu \mathbf{a}^* .

proken Gitters ab. Seine Schnittpunkte mit der \mathbf{a}^* -Achse bzw. \mathbf{b}^* -Achse fallen mit den Gitterpunkten (1000) bzw. (0100) zusammen. Der Radius des inneren Kreises entspricht $\sin \theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$, der des mittleren Kreises $\sin \theta/\lambda = 0,98 \text{ \AA}^{-1}$. Die Gebiete mit stärkster relativer Intensitätsänderung liegen etwa im Abstand $\sin \theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ vom Ursprung entfernt in Richtung (100) und (420) des reziproken Gitters. Zu diesen Hauptmaxima sind noch Nebenmaxima im Abstand $\sin \theta/\lambda = 0,98 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten, die etwa in den Richtungen (810) , (110) , (290) und (750) liegen.

Zur Deutung der Beobachtungsergebnisse sind Atomverschiebungen und Änderungen der Extinktion zu berücksichtigen. Werden die Intensitätsänderungen nur durch Atomverschiebungen hervorgerufen, so bleibt die Gesamtintensität des Röntgen-Beugungsbildes konstant. Daraus folgt für die Verteilungsfunktion der relativen Intensitätsänderungen I/I_0 , daß ihr Erwartungswert bei $I/I_0 = 1$ liegt. Sind dagegen die Intensitätsänderungen durch Extinktionsänderungen bedingt, so sollte der Erwartungswert von 1 verschieden sein.

Wie man Abb. 8 entnimmt, liegt der Erwartungswert der Verteilungsfunktion für die schwachen Reflexe mit $I < 100$ praktisch bei $I/I_0 = 1$.

Mit zunehmender Reflexstärke verschiebt er sich zu größeren Werten hin. Dies bedeutet, daß die relativen Intensitätsänderungen bei den schwachen Reflexen durch Atomverschiebungen bedingt sind, während bei den starken Reflexen noch die Veränderung der Extinktion eine Rolle spielt.

Die Intensität P eines mit Extinktion behafteten Beugungsreflexes sei gegeben durch

$$P = P_k y, \quad (3)$$

wobei P_k die Intensität nach der kinematischen Theorie und y der Extinktionsfaktor ist. Folgt man ZACHARIASEN⁷ und vernachlässigt die Primär-extinktion und nimmt weiterhin an, daß die Mosaikblöcke des Kristalls Kugeln mit dem mittleren Radius r sind, so gilt für den Extinktionsfaktor y

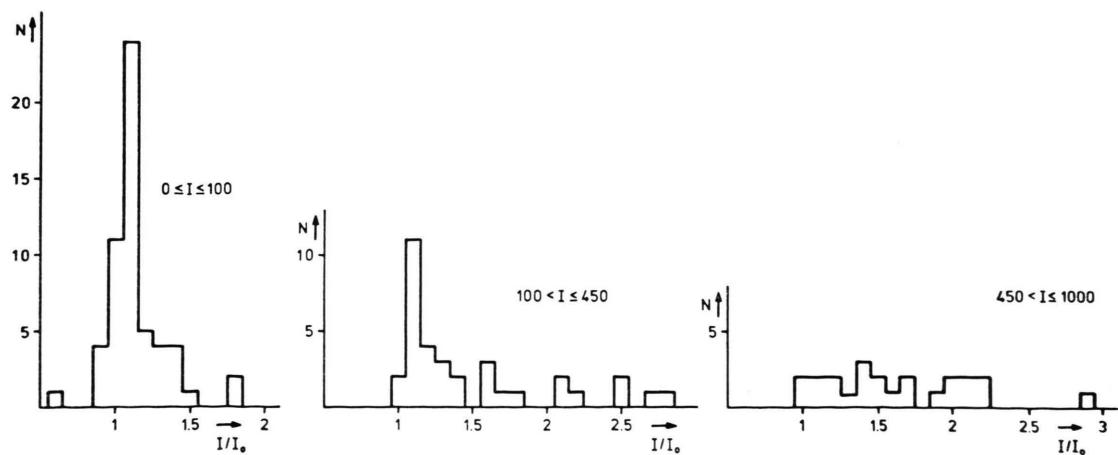


Abb. 8. Verteilungsfunktionen der bei Quarz beobachteten relativen Intensitätsänderungen I/I_0 für die 3 Intensitätsbereiche $0 < I < 100$; $100 \leq I < 450$; $450 \leq I \leq 1000$.

$$y = (1 + 2x)^{1/2},$$

$$x = \frac{r Q T}{\sqrt{\lambda^2 + (r/g)^2}},$$

$$Q = \left| \frac{e^2 F(\mathbf{h})}{m c^2 V} \right|^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\Theta} \quad (4)$$

mit T = mittlere Weglänge im Kristall, λ = Wellenlänge, g = Verkippungsparameter der Mosaikblöcke gegeneinander, $F(\mathbf{h})$ = Strukturfaktor, V = Volumen der Elementarzelle, e = Elementarladung, m = Elektronenmasse und c = Lichtgeschwindigkeit.

Würden die beobachteten Intensitätsänderungen nur durch die Reduzierung der Extinktion hervorgerufen, so wäre $1/y$ gleich der beobachteten Intensitätsänderung. Trägt man demnach analog zu Abb. 8 für die entsprechenden Intensitätsbereiche die Verteilungsfunktion $y \cdot I/I_0$ auf, so sollte deren Erwartungswert sich dem Wert 1 nähern, sofern die Extinktion durch den Extinktionsfaktor nach Zachariasen in erster Näherung richtig beschrieben wird und Intensitätsänderungen insbesonder bei den starken Reflexen weitgehend auf ein Verschwinden der Extinktion zurückzuführen sind.

Unter Berücksichtigung der Geometrie des untersuchten Quarzkristallplättchens wurde der Extinktionsfaktor y mit $r = 5,6 \cdot 10^{-5}$ cm und $g > 7 \cdot 10^3$ berechnet (ZACHARIASEN⁸). Abbildung 9 gibt die Verteilungsfunktion $y \cdot I/I_0$ wieder. Wie man sieht, nehmen die Erwartungswerte der Verteilungsfunktion den Wert 1 an, wenn auch die Halbwertsbreite besonders bei den starken Reflexen noch ziemlich groß ist. Daraus ergibt sich, daß für die Messungen ohne Feld die Zachariasensche Theorie in erster Näherung

gültig ist. Für die Messungen mit maximalem Feld dagegen gilt praktisch die kinematische Theorie.

Wie aus Gl. (4) ersichtlich ist, zeigen nur Reflexe mit großem Strukturfaktor große Extinktionseffekte, schwache Reflexe sind also in erster Näherung extinktionsfrei. Die bei den schwachen Reflexen beobachteten Intensitätsänderungen können daher überwiegend mit Atomverschiebungen erklärt werden, die von der direkten oder indirekten Wirkung des elektrischen Feldes herrühren. Für kleine mittlere Atomverschiebungen $\Delta \mathbf{r}_v$ läßt sich ausgehend von der Amplitude $A(\mathbf{h})$ einer an einem Kristall gestreuten ebenen Welle die relative Intensitätsänderung ableiten zu

$$I/I_0(\mathbf{h}) = 1 + \frac{4\pi}{|F(\mathbf{h})|^2} \left\{ \sum_v \mathbf{h} \Delta \mathbf{r}_v (B \cos X_v - A \sin X_v) \right\},$$

$$X_v = 2\pi \mathbf{h} \mathbf{r}_v,$$

$$A = \sum_v f_v \cos X_v,$$

$$B = \sum_v f_v \sin X_v, \quad (5)$$

mit f_v = atomares Streuvermögen des v -ten Atoms in der Zelle, \mathbf{h} = Beugungsvektor.

Gleichung (5) stellt ein lineares Gleichungssystem mit $3v$ Unbekannten dar entsprechend den v Atomen der Zelle.

Die Bestimmung der Komponenten x_1 und x_2 (die x_3 -Komponente konnte nicht bestimmt werden, da nur Reflexe mit $l = 0$ untersucht wurden) des Atomverschiebungsvektors mittels einer linearen Ausgleichsrechnung ergab mit 54 Meßwerten der schwachen Reflexe mit $I < 100$ bei einem geschätzten Feh-

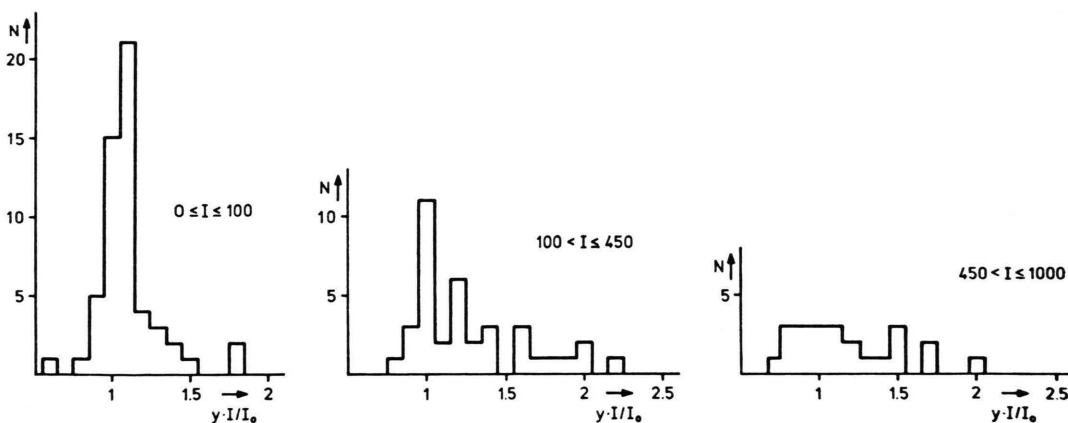


Abb. 9. Wie Abb. 8, es wurde $y \cdot I/I_0$ gemäß Gln. (4) aufgetragen.

ler von 0,01 für alle Atome im Mittel die gleichen Werte, nämlich $x_1 = 0,036$ und $x_2 = 0,009$. Wie man sieht, ist der geschätzte Fehler größer als die sich aus der Ausgleichsrechnung ergebenden Atomverschiebungen. Dieses Ergebnis lässt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

1. Die Verschiebungen genügen einer zentrosymmetrischen Funktion mit der mittleren Verschiebung 0;
2. Gleichung (3) ist ungültig, da hierbei die $\mathbf{h} \Delta \mathbf{r}$, klein gegen 1 sein müssen, was für große \mathbf{h} nicht unbedingt zutreffen muß.

Wahrscheinlich trifft die zweite Deutung zu, weil im ersten Fall das gesamte Beugungsbild mit einem anomal hohen Temperaturfaktor und mit Hilfe der Extinktion allein erklärt werden müßte. Das geht aber, wie oben gezeigt wurde, nicht.

Da die Meßwerte bei verschiedenen Feldstärken und anderen Frequenzen des Wechselfeldes sich nicht im Prinzip unterscheiden, ist ein anderes Ergebnis bei anderen Feldstärken oder Frequenzen nicht zu erwarten. Nach den Meßergebnissen der Abb. 4 treten diese Störungen im Falle des Quarzes offenbar schon bei relativ niedrigen elektrischen Feldstärken auf.

5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß starke elektrische Felder in Kristallen erhebliche strukturelle Änderungen erzeugen können. Wahrscheinlichste Ursache der beobachteten Effekte beim Quarz ist offenbar die Wanderung von Ladungsträgern. Da im vorliegenden Falle die Integralintensitäten von relativ guten Einkristallen gemessen wurden, scheint verständlich, daß in erster Linie Extinktionseffekte auftraten. Daß eine Deutung mit dem Darwinschen Modell des Mosaikkristalls aber fehlschlug, kann wegen der zu erwartenden Anisotropie des Effekts nicht verwundern. Das qualitativ beste Bild der Vorgänge beim Quarz bietet wohl die folgende Modellvorstellung:

Die Ladungsträger (Elektronen, Protonen, Ionen), die sich entweder im Kristall befinden, oder durch die Elektroden in den Kristall einwandern, bleiben an Fehlstellen haften, oder bilden durch elektrische Wechselwirkungen assoziierte Komplexe, die unbeweglich werden. Durch diese Vorgänge wird das Ladungsgleichgewicht gestört und eine Verschiebung aller elektrisch geladenen Atome ist die Folge. We-

gen der Anisotropie des Kristalls und des angelegten elektrischen Feldes wird die statistische Verteilung der Baufehler anisotrop, damit wird auch die Periodizität des Gitters anisotrop gestört. Wegen des entgegengesetzten Verhaltens der positiven und negativen Ladungsträger resultieren Störungen, die nicht als einfache Spannungen des Gitters aufgefaßt werden können. Spannungen, die nur auf kleine Atomverrückungen zurückzuführen sind, erzeugen keine Änderungen der Integralintensitäten; damit wäre der Einfluß auf das Beugungsbild durch die Extinktion allein zu erklären. Das trifft in unserem Falle offensichtlich nicht zu; auch aus diesem Grunde muß man also kompliziertere Störungen als einfache Spannungen fordern.

Da im Falle des Quarzes relativ große Intensitätsänderungen bei allen Beugungswinkeln beobachtet wurden, muß man sogar damit rechnen, daß relativ große Verschiebungen stattfinden. Das Produkt $\mathbf{h} \cdot \Delta \mathbf{r}$, ist also nicht klein gegen 1, wie für die Berechnung von Gl. (5) angenommen wurde.

Da sich auch im elektrischen Wechselfeld ein stationärer Zustand nur langsam einstellt, kann man schließen, daß ständige Änderungen der Verteilungen der erzeugten Gitterstörungen auftreten. Sie sind wahrscheinlich für die beobachteten Ermüdungserscheinungen und auch die Durchschlagsfestigkeiten verantwortlich. Da sowohl die Atomverschiebungen als auch die damit verbundenen Extinktionsänderungen einen verschiedenen Einfluß auf das Beugungsbild haben, ist dessen Deutung außerordentlich schwierig. Die Lösung des Beugungsproblems könnte daher nur über eine Messung der Extinktionseffekte erfolgen. Dazu sind aber sehr genaue Vermessungen der Linienprofile im Röntgen-Doppelkristallspektrometer notwendig. Erst nach der Eliminierung der Extinktion wäre die Interpretation des gestörten Beugungsbildes mit Hilfe der kinematischen Theorie der Röntgen-Interferenzen möglich. Ob die zu erwartenden Ergebnisse einen so großen technischen Aufwand rechtfertigen, kann im Augenblick noch nicht übersehen werden.

Da im Falle des Lithium-Fluorids Ergebnisse erhalten wurden, die fast quantitativ mit Hilfe der klassischen Vorstellung über die Ionengitter erklärt werden konnten, sollte man Experimente anstreben, in denen wie beim LiF die Wanderung von Ladungsträgern vermieden wird. In der Mehrzahl der Fälle kann man das vermutlich durch Experimente bei sehr tiefen Temperaturen erreichen. Durch die Mes-

sung der Atomverschiebungen als Funktion der Feldstärke könnte man Angaben über die Art und Stärke der Bindungskräfte der Atome in der Ruhelage machen. Da bei niedrig symmetrischeren Gittern als das Lithium-Fluorid größere Effekte zu erwarten sind, ist eine Messung dieser Verschiebungen mit ansprechender Genauigkeit durchaus möglich. Um die Methode auf eine breitere Basis zu stellen, wäre allerdings eine verbesserte Präparation notwendig, um die Messungen an kleinen Einkristallen durchführen zu können. Durch Einbettung der Kristalle in einen schwach streuenden Isolator ist das aber ohne weiteres möglich.

Nach diesen Bemerkungen sollte auch die Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Strukturanalyse möglich sein. Besonders geeignete Objekte wären organische Molekülkristalle, deren Moleküle polare Endgruppen besitzen. Mit Hilfe einer Differenz-Patterson-Analyse könnte nämlich die Lage der

polaren Gruppen bestimmt werden. Daran anschließend ist ein Analogverfahren zur Methode des isomorphen Ersatzes anwendbar, wenn man die Amplitudendifferenzen der gemessenen Intensitäten mit und ohne elektrisches Feld heranzieht. Auf die theoretische Begründung dieses Verfahrens soll jedoch verzichtet werden, bis die ersten experimentell verwertbaren Ergebnisse vorliegen. Die Genauigkeit der gegenwärtigen Meßmethoden von Integralintensitäten lässt eine Messung des Effekts auf normale Weise solange zu wie die Extinktion im Kristall sich nicht ändert. Wie die Messungen am Lithium-Fluorid zeigen, kann diese Bedingung in geeigneten Fällen durchaus zutreffen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung eines automatischen Einkristalldiffraktometers und anderer Röntgengeräte zur Durchführung der Messungen.

¹ A. NÉMET, Helv. Phys. Acta **8**, 98 [1935].

² J. HENGSTENBERG, Z. Physik **58**, 345 [1929].

³ A. NEMEJCOVÁ u. J. BROŽ, Phys. Rev. **54**, 379 [1938].

⁴ G. W. FOX u. P. H. CARR, Phys. Rev. **37**, 1622 [1931].

⁵ M. BORN u. K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford 1954.

⁶ A. D. BUCKINGHAM, Acta Cryst. **17**, 960 [1964].

⁷ W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. **23**, 558 [1967].

⁸ W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. A **24**, 212 [1968].